



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

FLÁVIO DE SOUSA SANTOS

**REVESTIMENTOS INTELIGENTES SUSTENTÁVEIS DE QUITOSANA E LDH  
CARREGADOS COM INIBIDORES NATURAIS PARA PROTEÇÃO CONTRA  
CORROSÃO DA LIGA de Mg AZ31**

Florianópolis

2024

Flávio de Sousa Santos

**REVESTIMENTOS INTELIGENTES SUSTENTÁVEIS DE QUITOSANA E LDH  
CARREGADOS COM INIBIDORES NATURAIS PARA PROTEÇÃO CONTRA  
CORROSÃO DA LIGA DE Mg AZ31**

Tese submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção  
do título de Doutor em Química  
Orientador: Dr. Prof. Thiago Ferreira da  
Conceição

Florianópolis

2024

Santos, Flávio de Sousa

REVESTIMENTOS INTELIGENTES SUSTENTÁVEIS DE QUITOSANA E  
LDH CARREGADOS COM INIBIDORES NATURAIS PARA PROTEÇÃO  
CONTRA CORROSÃO DA LIGA de MG AZ31 / Flávio de Sousa  
Santos ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2024.

131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

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

Flávio de Sousa Santos

**REVESTIMENTOS INTELIGENTES SUSTENTÁVEIS DE QUITOSANA E LDH  
CARREGADOS COM INIBIDORES NATURAIS PARA PROTEÇÃO CONTRA  
CORROSÃO DA LIGA Mg AZ31**

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

Professor Doutor Tiago Facalde  
Universidade Federal de Santa Catarina

Professor Doutora Cristiane Reis Martins  
Universidade Federal de Santa Catarina

Professor Doutor João Batista Floriano  
Universidade Federal de Santa Catarina

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

---

Professor Doutor Daniel Lázaro Gallindo Borges  
Coordenador do Programa

---

Professor Doutor Thiago F. da Conceição  
Orientador

Florianópolis  
2024

## RESUMO

O magnésio é um metal altamente atrativo para diversas áreas, com aplicações que vão desde a indústria automobilística até o campo biomédico. O maior desafio para o uso de ligas de magnésio está na sua baixa resistência à corrosão. Na indústria, é fundamental que essas ligas não corroam significativamente no ambiente de aplicação, enquanto em aplicações biomédicas é importante que a corrosão ocorra de forma controlada. Existem vários métodos comerciais que conseguem controlar a corrosão de ligas de magnésio de forma eficiente, mas é escassa a utilização de produtos sustentáveis que não causem prejuízo ao meio ambiente. Nesta tese foram desenvolvidos revestimentos inteligentes sustentáveis à base de quitosana e hidróxidos duplos lamelares (LDH), carregados com ácidos naturais, para aumentar a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31. O LDH foi sintetizado pelo método de co-precipitação, carregado com inibidores naturais (ânions vanilato, galato e citrato) por um processo de troca aniônica e caracterizado por várias técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica. A cinética de liberação do inibidor foi investigada em diferentes pHs, e os resultados mostraram taxas de liberação maiores à medida que o pH aumentava. A resistência à corrosão oferecida pelos revestimentos inteligentes sustentáveis foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de desprendimento de hidrogênio em ambiente marinho simulado e em urina artificial, enquanto a morfologia do revestimento antes e após os ensaios de corrosão foi analisada por MEV e microscopia óptica, respectivamente. Os resultados de impedância, em ambos os ambientes, demonstraram que a presença do LDH na matriz polimérica da quitosana aumentou a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31 e que a liberação controlada dos íons galato teve influência positiva no comportamento anticorrosivo do revestimento. Foi observado também que o revestimento possui maior eficiência em ambiente marinho simulado, com impedâncias iniciais chegando a  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , comparado com as amostras em urina simulada, que tiveram valores iniciais de impedância de  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ .

**Palavras-chave:** Ligas de magnésio, Revestimentos anticorrosivos, Revestimentos sustentáveis

## ABSTRACT

Magnesium is a highly attractive metal for various fields, with applications ranging from the automotive industry to biomedical uses. The main challenge for the use of magnesium alloys lies in their low corrosion resistance. In industry, it is essential that these alloys do not corrode significantly in the application environment, while in biomedical applications it is important that the corrosion occurs in a controlled manner. There are several commercial methods that efficiently control the corrosion of magnesium alloys, but the use of sustainable products that do not harm the environment is scarce. In this thesis, sustainable intelligent coatings based on chitosan and layered double hydroxides (LDH), loaded with natural acids, were developed to enhance the corrosion resistance of the AZ31 magnesium alloy. The LDH was synthesized by the co-precipitation method, loaded with natural inhibitors (vanillate, gallate, and citrate anions) through an anion exchange process, and characterized by various techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis. The inhibitor release kinetics were investigated at different pH levels, and the results showed higher release rates as the pH increased. The corrosion resistance provided by the sustainable intelligent coatings was determined by electrochemical impedance spectroscopy and hydrogen evolution tests in simulated marine environment and artificial urine, while the coating morphology before and after corrosion tests was analyzed by SEM and optical microscopy, respectively. The impedance results in both environments demonstrated that the presence of LDH in the chitosan polymer matrix increased the corrosion resistance of the AZ31 magnesium alloy and that the controlled release of gallate ions had a positive influence on the anticorrosive behavior of the coating. It was also observed that the coating has higher efficiency in a simulated marine environment, with initial impedances reaching  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , compared to samples in simulated urine, which had initial impedance values of  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ .

**Keywords:** Magnesium Alloys, Anti-Corrosion Coatings, Sustainable Coatings

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações entre 2011 e 2024 encontrado na plataforma ScienceDirect para as palavras-chave <i>magnesium e corrosion</i> . (Pesquisa realizada em Janeiro de 2022). .....	14
Figura 2 – Representação esquemática dos revestimentos inteligentes sustentáveis preparados. Onde "Inh" representa a base conjugada dos ácidos vanílico, cítrico e gálico.....	18
Figura 3 – linha de montagem do bombardeiro B-36 na década de 1950, que chegou a usar 6500 kg de componentes de magnésio.....	22
Figura 4 – Aplicações modernas do magnésio em veículos automotivos. ....	24
Figura 5 – Equipamentos elétricos eletrônicos que utilizam ligas de magnésio.....	25
Figura 6 – (A) <i>Stents</i> metálicos MAS® (B) Parafuso de interferência MAGNEXIZ®.	27
Figura 7 – Classificação genérica de revestimentos para ligas de Mg biodegradáveis .....	34
Figura 8 – Esquema representativo do modo de atuação dos revestimentos carregados com inibidores .....	49
Figura 9 – Estrutura das unidades de repetição da cadeia macromolecular da quitosana, um polissacarídeo bastante estudado como revestimento anticorrosivo, em que x e y denotam a forma desacetilada e acetilada, respectivamente. ....	45
Figura 10 – Representação esquemática das estruturas: (a) brucita (Mg(OH) <sub>2</sub> ) e (b) <i>layered double hydroxide</i> LDH .....	50
Figura 11 – Representação do mecanismo responsivo dos nanorreservatórios de LDH .....	51

Figura 12 – Esquema do arranjo composto por um béquer, um funil e uma bureta para a medição do volume de hidrogênio liberado.....	60
Figura 13 – Espectros FTIR para LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C.....	62
Figura 14 – Padrão de DRX para partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C. ...	63
Figura 15 – Curvas termogravimétricas obtidas por TGA. ....	65
Figura 16 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura de partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C. ....	66
Figura 17 – Perfil de liberação dos íons vanilato (LDH-V), galato (LDH-G) e citrato (LDH-C) durante um período total de 24 horas de exposição das partículas de LDHs em soluções de diferentes pHs. ....	68
Figura 18 – Micrografia de superfície dos revestimentos CHI (a), CLDH-V (b), CLDH-G (c), CLDH-C (d) e micrografia de seção transversal de revestimento de CHI (e).....	71
Figura 19 – Valores de inchamento dos revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G em diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 3,5%.....	73
Figura 20 – Valores de inchamento dos revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G em diferentes tempos de imersão em urina simulada.....	75
Figura 21 – Diagramas de Bode para a amostra AZ31 (A) e para a amostra AZ31-Mg(OH) <sub>2</sub> (B) depois de 0,5 horas e 7 dias de imersão em uma solução corrosiva de NaCl 3,5%.....	78
Figura 22 – Diagramas de Bode para as amostras após 30 min, 3 dias, 7 dias, 14 dias e 28 dias de exposição a uma solução aquosa de NaCl 3,5%.....	79
Figura 23 – Diagrama esquemático do circuito equivalente usado para ajustar os dados EIE.....	84



Figura 24 – Valores do parâmetro $R_c$ dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em NaCl 3,5%, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE.....	85
Figura 25 – Valores do parâmetro $R_{CT}$ dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em NaCl 3,5%, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE.....	86
Figura 26 – Volume de desprendimento de hidrogênio para CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C imersas em uma solução de NaCl 3,5% .....	89
Figura 27 – Aspecto dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C após vinte dias de exposição à solução de NaCl .....	90
Figura 28 - Diagramas de Bode para as amostras após 30 min, 3 dias e 7 dias de exposição em urina artificial .....	91
Figura 29 – Valores do parâmetro $R_c$ dos revestimentos CHI, CLDH-0, e CLDH-G em urina simulada, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE.....	95
Figura 30 – Valores do parâmetro $R_{CT}$ dos revestimentos CHI, CLDH-0, e CLDH-G em urina simulada, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE.....	96
Figura 31 – Volume de desprendimento de hidrogênio para CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C imersas em urina artificial .....	98
Figura 32 – Aspecto dos revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G após vinte dias de exposição à solução de urina artificial.....	99
Figura 33 – Curva de calibração do perfil de liberação de vanilato (A), galato (B) e citrato (C) .....	123

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Códigos ASTM para os elementos componentes da liga de magnésio. ....	21
Tabela 2 – Valores de potencial padrão de redução dos principais metais de engenharia. ....	29
Tabela 3 – Composição da urina artificial de acordo com DIN EM 1616:1999 .....	59
Tabela 4 – Valores de potencial zeta para as partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C em mV.....	69
Tabela 5 – Valores dos parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos pelo ajuste da data EIE .....	124

## SUMÁRIO

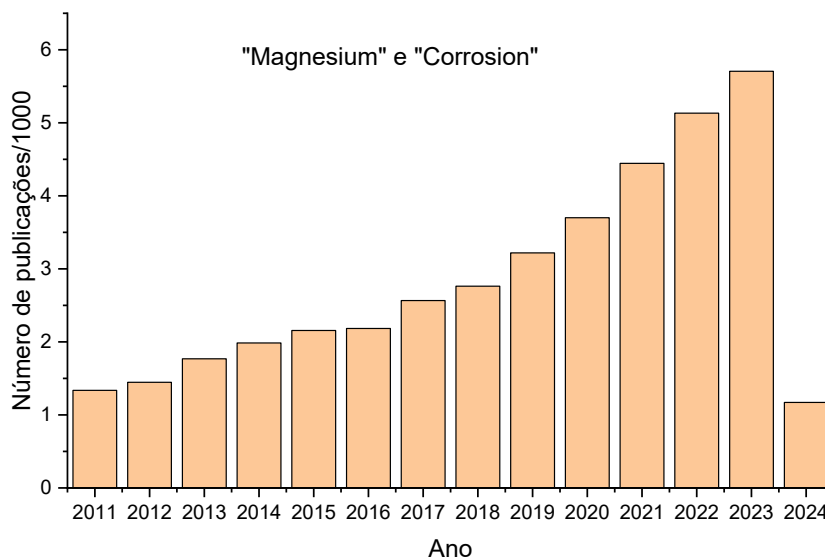
SUMÁRIO.....	24
1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS .....	19
2.1 Objetivo Geral .....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3 IREVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Magnésio e suas ligas.....	20
3.1.1 Aplicações das ligas de magnésio .....	21
3.1.2 Corrosão das ligas de magnésio .....	28
3.2 Inibidores de corrosão.....	30
3.3 Revestimentos protetores .....	34
3.3.1 Camadas de conversão.....	35
3.3.2 <i>Micro-Arc Oxidation (MAO)</i> .....	39
3.3.3 Revestimentos poliméricos.....	40
3.3.4 Revestimentos baseados em polissacarídeos.....	44
3.3.5 Revestimentos responsivos sustentáveis .....	47
4 METODOLOGIA.....	54
4.1 Materiais .....	54
4.2 Síntese do <i>layered double hydroxide (LDH)</i> .....	55
4.3 Processo de troca iônica .....	55
4.4 Preparação de revestimentos .....	56
4.5 Caracterização dos revestimentos e nanorreservatórios .....	56
4.6 Ensaio de inchamento.....	57
4.7 Teste de liberação do inibidor .....	58
4.8 Ensaio de corrosão .....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Caracterização das partículas de LDH.....	61
5.1.1 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ....	61
5.1.2 <i>Difração de raios X</i> .....	62
5.1.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	64
5.1.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	66

5.1.5	<i>Teste de liberação do inibidor</i> .....	67
5.2	Caracterização dos revestimentos .....	70
	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	70
5.2.1	Ensaio de inchamento .....	72
	Ensaio de corrosão em NaCl 3,5%.....	77
5.3	Ensaio de corrosão em urina artificial .....	91
6	CONCLUSÕES .....	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102

## 1 INTRODUÇÃO

O controle da corrosão em ligas de Mg ainda representa um desafio mesmo após décadas de pesquisa intensiva (FERRANDO, 1989; HE et al., 2023; SAJI, 2019b; ZAN et al., 2023). O interesse global em ligas de magnésio é evidente pelo aumento constante na publicação de artigos, livros e patentes sobre o assunto (Figura 1). Essas ligas, sendo os materiais de engenharia mais leves, oferecem várias propriedades desejáveis para a fabricação de veículos mais leves, menos poluentes e mais eficientes (LI et al., 2023). Contudo, sua baixa resistência à corrosão em muitos ambientes representa um obstáculo significativo para sua aplicação generalizada na indústria automotiva, especialmente considerando a proibição de métodos anticorrosivos tradicionais, como os baseados em Cr VI (WU; ZHANG, 2023).

Figura 1 – Número de publicações entre 2011 e 2024 encontrado na plataforma ScienceDirect para as palavras-chave *magnesium* e *corrosion*. (Pesquisa realizada em Janeiro de 2024).



Além disso, as ligas de magnésio têm sido cada vez mais utilizadas, na área biomédica, como implantes absorvíveis. Esses implantes fornecem suporte mecânico temporário até a cura de tecidos lesados. Um exemplo são os parafusos ortopédicos que são absorvidos pelo corpo após a cicatrização do tecido danificado. Nos últimos anos, houve um aumento na pesquisa relacionada ao uso de ligas de magnésio como *stents*, dispositivos médicos em forma de tubo inseridos em artérias ou ductos para manter a passagem aberta, aplicáveis em urologia, ginecologia e cardiologia (TIAN et al., 2019a; TIE et al., 2020; ZHANG et al., 2021). O controle da corrosão dos implantes de Mg no organismo é essencial para garantir a integridade mecânica do implante pelo tempo necessário e evitar inflamações relacionadas ao aumento excessivo do pH e ao desprendimento do hidrogênio (NIRANJAN et al., 2023).

Existem diversas estratégias para o controle da corrosão em ligas de Mg, como o desenvolvimento de novas ligas, tratamentos superficiais para remoção de impurezas metálicas e desenvolvimento de revestimentos. Atualmente, o uso de revestimentos poliméricos se destaca devido à variedade de polímeros que apresentam boa aderência na superfície do Mg, boas propriedades de barreira e propriedades mecânicas adequadas (GUTIÉRREZ PÚA et al., 2023; NIRANJAN et al., 2023). O foco está na produção de revestimentos a partir de compostos naturais para reduzir ou eliminar problemas ambientais associados aos revestimentos tradicionais.

Nos últimos anos, o interesse na utilização de polissacarídeos tem crescido devido à sua aplicação segura e potencial anticorrosivo. Polissacarídeos como quitosana e pectina têm sido estudados como alternativas sustentáveis e biodegradáveis às resinas sintéticas tradicionais. Por exemplo, Pozzo et al. (2018) prepararam revestimentos de quitosana reticulada com genipina em ligas de magnésio AZ31 e investigaram sua resistência à corrosão em solução de NaCl a 3,5% em massa e em fluido corporal simulado (Y. POZZO et al., 2018, 2019). De Sousa et al. (2023) desenvolveram revestimentos de pectina reticulados com cátions bivalentes em ligas de magnésio AZ31 e testaram sua proteção contra corrosão em solução de NaCl a 3,5% em massa (DE SOUSA et al., 2023). Beraldo et al. (2022) prepararam revestimentos de derivados de quitosana com aldeídos, também em ligas de Mg AZ31,

e investigaram seu comportamento corrosivo em solução de NaCl a 3,5% em massa e em solução de Hank (BERALDO et al., 2022).

Segundo a literatura, a proteção oferecida por esses revestimentos à base de polissacarídeos é moderada (HEISE; VIRTANEN; BOCCACCINI, 2016). Uma estratégia interessante para aumentar o caráter protetor desses revestimentos é desenvolver revestimentos inteligentes que respondam a estímulos do ambiente para minimizar danos no revestimento e/ou no substrato. Esses revestimentos também são chamados de responsivos (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015; HU et al., 2020). Vários sistemas de revestimentos responsivos foram desenvolvidos e suas aplicações vão além do campo anticorrosivo. Estudos recentes abordaram sistemas antimicrobianos (TALLET et al., 2021), anti-incrustação (LIU et al., 2022b; TONG et al., 2022) e condutores (CHEN et al., 2020). Em revestimentos anticorrosivos responsivos, os inibidores de corrosão são liberados seletivamente durante o dano para inibir a progressão da corrosão (NAZEER; MADKOUR, 2018). Estruturalmente, esse tipo de revestimento inteligente consiste em três partes: uma matriz (polímero), recipientes responsivos (sílica mesoporosa, argila, microesferas orgânicas, zeólita e nanotubos) e inibidores (PENGPENG et al., 2023; SONG et al., 2020; YANG et al., 2021). Quando todas essas três partes são ecologicamente corretas, obtidas a partir de recursos naturais ou sintetizadas sem produtos químicos tóxicos, tem-se um revestimento inteligente sustentável.

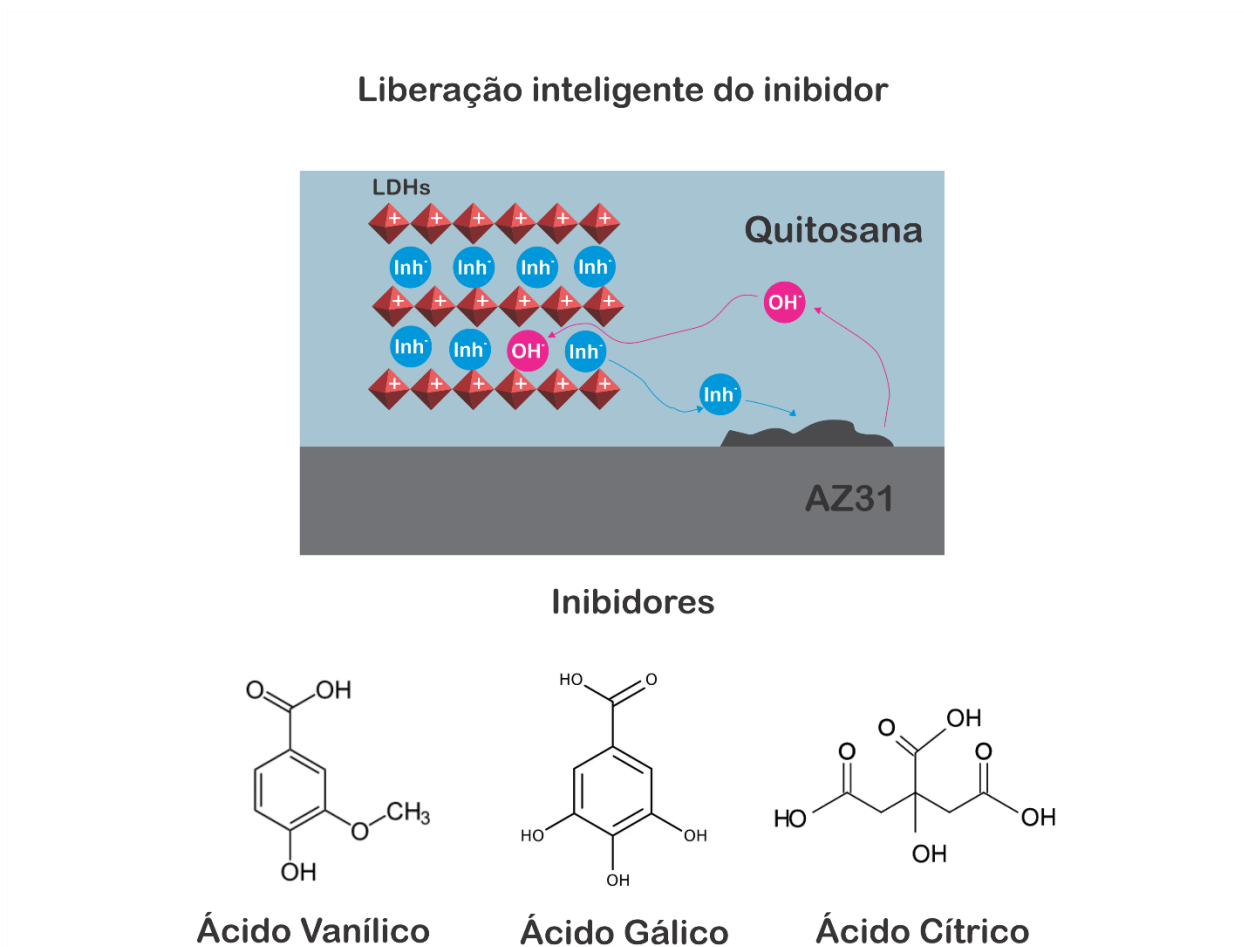
Uma matriz interessante para a preparação de revestimentos inteligentes sustentáveis é a quitosana, devido às suas excelentes propriedades de formação de filmes, boa adesão a substratos metálicos e a proteção contra corrosão observada para diferentes metais, como alumínio, aço e magnésio (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020a; KOZINA et al., 2021). A quitosana é um biopolímero obtido pela N-desacetilação da quitina, que é o segundo polissacarídeo natural mais abundante na natureza (UMOREN et al., 2020). Com relação a um reservatório responsivo para revestimentos inteligentes aplicados em ligas de Mg, uma escolha interessante são os hidróxidos duplos lamelares (LDHs). O LDH é um sólido constituído de camadas catiônicas empilhadas, separadas por camadas aniônicas compensadoras de carga (JAGTAP et al., 2022). Os inibidores de corrosão aniônicos podem ser carregados no

LDH para serem liberados em condições alcalinas (BENDINELLI et al., 2019). Além disso, o LDH também pode capturar ânions agressivos (como íons cloreto) enquanto libera inibidores (NOVELL LERUTH et al., 2022). Além dessas características, o LDH tem alta capacidade de carga, é biocompatível e pode ser sintetizado a partir de compostos ecologicamente corretos (KASEEM et al., 2021).

Uma classe de compostos que tem atraído a atenção como inibidores de corrosão naturais para ligas de Mg é a classe dos ácidos naturais. Por exemplo, a literatura relata que o ácido esteárico, o ácido vanílico, o ácido gálico, o ácido cítrico e muitos outros apresentam propriedades de inibição da corrosão para uma variedade de ligas de Mg (DA CONCEIÇÃO; ABATTI; BERALDO, 2022; POPOOLA, 2019). A base conjugada destes ácidos pode ser facilmente carregada no LDH, sendo liberada conforme o aumento do pH, consistindo em um sistema inteligente sustentável para controle da corrosão. Assim, neste trabalho é descrita a preparação e caracterização de revestimentos inteligentes sustentáveis inovadores, compostos por quitosana como matriz polimérica, LDH como nanorreservatórios e ácidos naturais como inibidores de corrosão. Os ácidos vanílico, gálico e cítrico, compostos naturais encontrados em várias plantas, foram selecionados com base em seus potenciais como inibidores de corrosão para diferentes substratos metálicos (ABATTI et al., 2018; KWOLEK et al., 2022; OBOT; MADHANKUMAR, 2015; SOLMAZ et al., 2013; YE et al., 2020). Uma representação esquemática dos revestimentos inteligentes preparados é mostrada na Figura 2.



Figura 2 – Representação esquemática dos revestimentos inteligentes sustentáveis preparados. Na figura "Inh-" representa a base conjugada dos ácidos vanílico, cítrico e gálico.



Para avaliar o potencial de aplicação dos revestimentos produzidos nesse trabalho em diferentes áreas de aplicação, os testes de corrosão foram realizados em dois meios corrosivos diferentes. No primeiro deles, voltado para aplicações industriais, os testes foram realizados em uma solução de NaCl 3,5% que simula o ambiente marinho. Para o segundo meio corrosivo foi escolhida uma solução que simula fluidos biológicos. Nesse trabalho foi utilizada urina artificial, devido ao crescente potencial de utilização de ligas de magnésio na área urológica (PENGPENG et al., 2023; TIAN et al., 2016, 2019b; XU et al., 2022a).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver revestimentos responsivos e sustentáveis de quitosana contendo nanorreservatórios de LDH carregados com inibidores de corrosão biodegradáveis e biocompatíveis para proteção corrosiva da liga de magnésio AZ31 em ambiente marinho simulado e em urina artificial.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar as partículas de LDH capazes de realizar trocas aniônicas em soluções;
- Encapsular as bases conjugadas dos ácidos vanílico, gálico e cítrico em nano reservatórios de LDH;
- Confirmar a capacidade dos nanorreservatórios de liberar os agentes ativos de maneira controlada;
- Introduzir os nanorreservatórios de LDH desenvolvidos em uma matriz de polimérica de quitosana;
- Avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos desenvolvidos em ambiente marinho simulado e em urina artificial;
- Avaliar o efeito do carregamento do LDH com inibidores naturais na proteção anticorrosiva em ambiente marinho simulado e em urina artificial;
- Caracterizar os revestimentos em ordem de explicar os resultados obtidos;
- Comparar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos desenvolvidos com resultados da literatura e avaliar o potencial de aplicações industriais e/ou biomédicas;

### 3 IREVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Magnésio e suas ligas

O magnésio se destaca entre os outros metais estruturais por ser o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre e o terceiro mais dissolvido na água do mar. Isso possibilita sua extração tanto da hidrosfera quanto da litosfera. Na natureza, o magnésio não é encontrado na forma elementar, mas sim como constituinte de compostos químicos, assim como a maioria dos outros metais. O magnésio metálico foi isolado pela primeira vez em 1808, quando Humphrey Davy adicionou sulfato de magnésio úmido a um cátodo de mercúrio para eletrólise (FRIEDRICH; MORDIKE, 2006). A produção comercial em larga escala teve início em 1886, quando a empresa alemã *Aluminium und Magnesium Fabrik* começou a eletrolisar a carnalita desidratada fundida ( $KCl \cdot MgCl_2$ ) em magnésio metálico, um processo ainda utilizado no século XXI com várias melhorias feitas no século XX (NEELAMEGGHAM, 2013).

Assim como outros metais, o magnésio puro raramente é utilizado em aplicações estruturais, sendo mais comum o uso de ligas de magnésio, uma vez que as propriedades mecânicas de uma liga podem ser melhoradas por meio da modificação microestrutural (PEKGULERYUZ, 2013)

A norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) classifica as ligas de magnésio de forma que cada liga é marcada com letras identificando os principais elementos da liga (Tabela 1), e com números indicando a fração em massa arredondada desses elementos (KAINER, 2003). Por exemplo, a liga AZ31, utilizada neste trabalho, é composta por aproximadamente 3% de alumínio (A) e 1% de zinco (Z). Devido às suas boas propriedades mecânicas, a liga AZ31 oferece um potencial considerável para a indústria de fabricação de veículos e aeronaves.

Tabela 1 – Códigos ASTM para os elementos componentes da liga de magnésio.

Sigla	Elemento	Sigla	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	Manganês		

### 3.1.1 Aplicações das ligas de magnésio

De acordo com a *Market Research Company – Mordor Intelligence*, em 2023, o consumo mundial de magnésio atingiu aproximadamente 1.065.000 toneladas, com a China sendo responsável pela maior parte desse total. Em 2010, cerca de 32% do consumo do metal primário foi destinado a usos estruturais. A pandemia COVID-19 teve um impacto negativo no mercado em 2020; no entanto, a demanda aumentou em 2021 devido ao aumento do consumo em vários setores. Isso resultou em um crescimento constante do mercado na era pós-pandemia, que deve continuar no mesmo ritmo nos próximos anos.

O magnésio se destaca como o metal estrutural mais leve e o terceiro mais utilizado, apresentando uma densidade inferior a um quarto das ligas ferrosas e propriedades mecânicas semelhantes às ligas de alumínio (LUO, 2013). Suas principais aplicações estão nas indústrias automobilística, aeroespacial, de eletrônicos e biomédica. A redução de peso dos veículos com a utilização do magnésio melhora o desempenho, aumentando a aceleração/desaceleração e reduzindo o consumo de combustível. Além disso, a diminuição do peso na frente do veículo permite mover o centro de gravidade para trás, melhorando a resposta na direção/curva (COLE, 2016).

Na indústria aeroespacial, o magnésio foi usado desde a Primeira Guerra Mundial e foi extensivamente utilizado em aeronaves alemãs durante a Segunda Guerra Mundial (Figura 3). No entanto, muitas dessas aplicações foram reduzidas na aviação moderna devido aos perigos percebidos com peças de magnésio em caso de incêndio e às regulamentações da *International Air Transport Association (IATA)*, que limitam as ligas de magnésio a peças não estruturais devido a problemas de corrosão. Na indústria automobilística, as primeiras aplicações do magnésio foram nos pistões de motores de corrida para o *Indy 500* em 1918 e no cárter fundido em areia no *Chevrolet* de 1931. No entanto, após a década de 1970, vários fatores contribuíram para a redução do uso do magnésio como componente estrutural em automóveis, incluindo maiores requisitos de potência para o motor, resultando na conversão do motor de refrigeração a ar para refrigeração a água. O uso de refrigeração a água coloca o magnésio em desvantagem em comparação com outros materiais devido à sua baixa resistência à corrosão (LUO, 2013) .

Figura 3 – Linha de montagem do bombardeiro B-36 na década de 1950, que chegou a usar 6500 kg de componentes de magnésio.



Fonte: (LUO, 2013)

Com o desenvolvimento de métodos de proteção, as ligas de magnésio estão voltando a ser cada vez mais utilizadas por grandes empresas automotivas. Uma das

aplicações mais comuns é nas rodas, onde oferecem uma redução significativa de peso em comparação com as rodas de aço ou alumínio, resultando em melhorias na eficiência de combustível, na resposta da direção e na aceleração do veículo (LIU et al., 2023) (Figura 4).

Figura 4 – Aplicação de ligas de magnésio em rodas: (a) *Chevrolet Corvette*; (b) *Cadillac CT4-V*; (c) *AMG One*



Fonte: LIU et al., 2023b

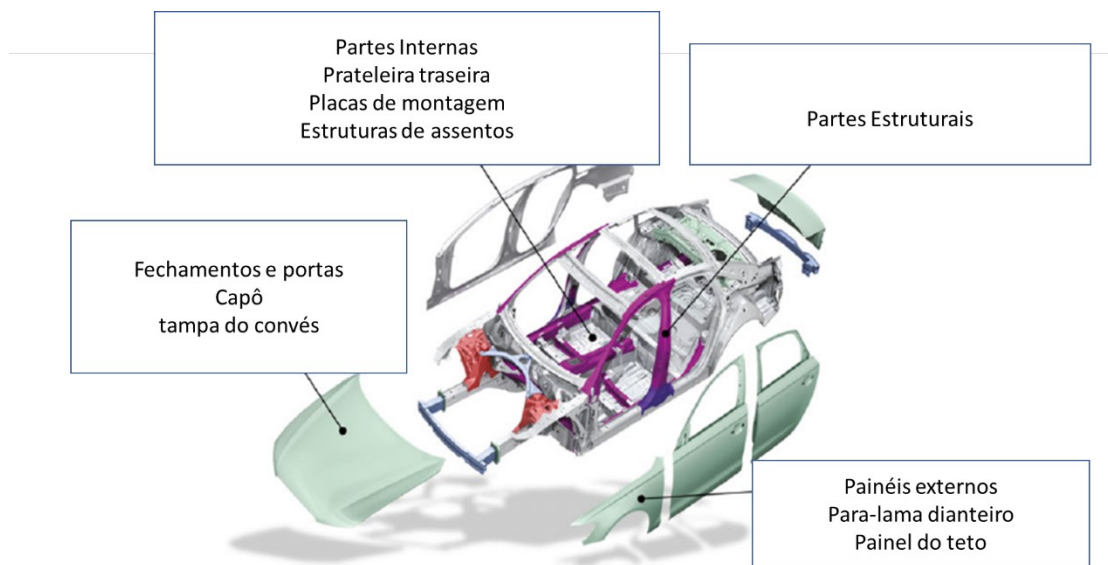
Além disso, as ligas de magnésio são frequentemente utilizadas em caixas de transmissão e diferenciais, proporcionando uma alternativa mais leve às versões de aço, o que contribui para a redução do peso total do veículo e melhora o desempenho geral. Em alguns modelos, essas ligas também são empregadas em componentes estruturais, como subestruturas e suportes, onde a combinação de resistência e leveza é crucial para otimizar tanto a eficiência quanto a segurança do carro (Figura 5) (LIU et al., 2023).

Embora menos comuns, as ligas de magnésio também podem ser encontradas em painéis de carroceria, ajudando a reduzir o peso do veículo sem comprometer a sua segurança. Além disso, em carros de luxo, essas ligas são utilizadas em componentes internos, como volantes, alavancas de câmbio, pedais e painéis de instrumentos, reduzindo o peso total do veículo. Como a corrosão é menos preocupante no interior do veículo, esta área tem visto a maioria das aplicações de magnésio. Mas, apesar dos desafios, o uso do magnésio na parte estrutural também está se expandindo e pode oferecer até 61% de economia de massa (LIU et al., 2023).

Entre os modelos que utilizam ligas de magnésio estão o Audi A8, a BMW Série 7, o Porsche 911, a Mercedes-Benz Classe S e a Tesla, conhecida por sua abordagem

inovadora na fabricação de veículos elétricos. Esses exemplos destacam a diversidade de aplicações das ligas de magnésio na indústria automobilística atual, mostrando como elas são utilizadas em diferentes modelos de veículos para melhorar o desempenho, a eficiência e a sustentabilidade (LIU et al., 2023).

Figura 5 – Aplicações modernas do magnésio em veículos automotivos.



Fonte: KLAUMÜNZER et al., 2019

Além de sua baixa densidade, o magnésio oferece uma dissipação de calor 100 vezes melhor do que os plásticos, o melhor amortecimento de vibração de qualquer metal, facilidade de usinagem, blindagem eletromagnética e a grande vantagem ambiental de ser reciclável, o que atraiu muitas outras aplicações além das indústrias de transporte, como a indústria eletrônica e de ferramentas elétricas (Figura 6) (TAN et al., 2021). A principal aplicação das ligas de magnésio na indústria eletrônica é na parte estrutural dos equipamentos, reduzindo seu peso. A redução do peso de equipamentos, como serras elétricas, facilita o manuseio e diminui o cansaço do operador durante trabalhos prolongados.

Figura 6 – Equipamentos elétricos eletrônicos que utilizam ligas de magnésio.



Chromebook 9 Pen (2018) da Samsung  
pesa apenas 997 gramas



SKILSAW® SHD77M

Outra área em que a aplicação do magnésio vem crescendo é na biomédica, chegando a ser o elemento mais amplamente investigado em implantes biodegradáveis. O magnésio é essencial para o metabolismo humano e é o quarto cátion mais abundante no corpo humano. Além disso, o magnésio pode ser eliminado do corpo muito rapidamente através da urina. Adicionalmente, a tenacidade à fratura do magnésio é maior do que a dos biomateriais cerâmicos, como a hidroxiapatita, enquanto o módulo de Young e a resistência à compressão do magnésio são mais próximos daqueles do osso natural do que outros materiais de osteossíntese metálicos comumente usados, como o aço e o titânio (MAIER; HORT, 2020).

Os implantes biodegradáveis oferecem um suporte mecânico temporário até que o tecido lesionado seja completamente curado. Idealmente, os materiais do implante devem se degradar gradualmente e desaparecer por completo, deixando o tecido totalmente recuperado (ALIZADEH-OSGOUEI; LI; WEN, 2019). Ao contrário de alguns implantes, como os de ferro, a corrosão dos implantes de magnésio ocorre geralmente de forma bastante rápida *in vivo*. Uma estratégia para lidar com isso é projetar ligas de magnésio adequadas que retardem a corrosão inicial do implante, além de aplicar revestimentos adicionais.

Os implantes de ligas de magnésio são comumente empregados na ortopedia para a fixação de fraturas ósseas, podendo ser utilizados em placas, parafusos e pinos para estabilizar ossos fraturados durante o processo de cicatrização (KIM et al., 2018). Uma vez que a fratura esteja consolidada, o implante de magnésio se degrada



gradualmente, eliminando assim a necessidade de uma segunda cirurgia para removê-lo.

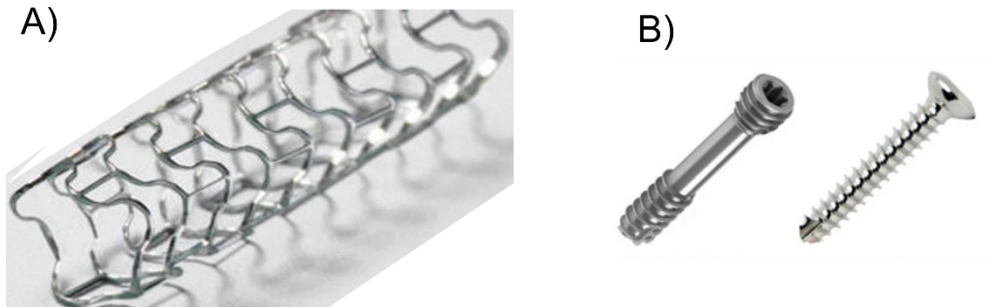
Na odontologia, as ligas de magnésio são empregadas em implantes dentários, os quais substituem dentes ausentes e podem ser utilizados para sustentar coroas, pontes ou próteses dentárias. A capacidade de biodegradação das ligas de magnésio é vantajosa nesse contexto, pois possibilita a regeneração óssea ao redor do implante, resultando em uma fixação mais estável (HERBER et al., 2021; LIU et al., 2021).

As ligas de magnésio também são exploradas na medicina cardiovascular, especialmente para dispositivos como *stents* vasculares. Esses *stents* de magnésio podem ser implantados em artérias para prevenir o estreitamento causado pela aterosclerose. Conforme o vaso sanguíneo se cura, o implante de magnésio se degrada, permitindo que o vaso recupere sua função normal (DRYNDA et al., 2010; HERBER et al., 2021; ZHAO; ZHU, 2014).

Na neurocirurgia, ligas de magnésio podem ser empregadas em implantes para reparar defeitos cranianos, como após a remoção de tumores ou lesões traumáticas. Esses implantes auxiliam na restauração da forma e integridade do crânio, fornecendo suporte estrutural temporário até que o osso se regenere completamente (HENDERSON et al., 2014; NAUJOKAT et al., 2017; RAHMAN; DUTTA; ROY CHOUDHURY, 2020).

Na cirurgia musculoesquelética, o magnésio puro foi utilizado pela primeira vez por Lambotte em 1906 para placas de fixação de fraturas. Mais recentemente, o magnésio tem sido objeto de intensa investigação como um material biodegradável em aplicações cardiovasculares e dispositivos fixadores musculoesqueléticos. A empresa alemã Biotronik desenvolveu um *stent* de magnésio absorvível (AMS-1), que já foi utilizado em diversos ensaios clínicos abrangendo indicações periféricas e coronarianas (WITTE, 2013). Na Figura 7, são mostrados alguns exemplos comerciais mais recentes, como os *stents* absorvíveis da marca AMS® e os parafusos da marca MAGNEZIX®.

Figura 7 – (A) *Stents* metálicos MAS® (B) Parafuso de interferência MAGNEXIZ®



Fonte: (HERMAWAN, 2018)

Possíveis *stents* de magnésio aplicados em urologia e ginecologia estão sendo objeto de estudo. Quando o ducto urinário é obstruído por cálculos renais ou tumores, um stent é implantado para facilitar o fluxo de urina do rim para a bexiga. Os *stents* ureterais disponíveis comercialmente, feitos de poliuretano (PU), tendem a causar infecções devido ao acúmulo bacteriano. O magnésio puro e as ligas AZ31 e Mg–4Y foram testados *in vitro* utilizando urina artificial (UA) para investigar seu comportamento de degradação (JIN et al., 2021; MEI et al., 2021; PACHECO et al., 2023; WU et al., 2023). Todas as ligas de magnésio demonstraram uma natureza mais antibacteriana em comparação com o PU. Assim, o magnésio tem o potencial de superar os problemas associados à formação de colônias bacterianas e eliminar a necessidade de cirurgia secundária para remoção do implante.

Um dos desafios na utilização de implantes de magnésio é a liberação de gás hidrogênio, resultante da degradação do implante, que, dependendo da taxa de liberação, pode causar o bloqueio das vias sanguíneas e resultar em necrose tecidual devido ao acúmulo de  $H_2$  (ERİŞEN et al., 2022) (LI et al., 2021). Além disso, os revestimentos devem ser biocompatíveis, não desencadear resposta autoimune, possuir coesão e força de adesão adequadas para suportar as tensões associadas à locomoção do corpo humano. Por fim, esses revestimentos devem ter propriedades antimicrobianas para reduzir o risco de infecções bacterianas no local cirúrgico, as

quais podem levar à falha da cirurgia ou até mesmo à morte do paciente em casos graves (SHEN et al., 2019).

### 3.1.2 Corrosão das ligas de magnésio

A corrosão é um fenômeno natural que leva à deterioração de materiais metálicos devido à reação química com o ambiente ao seu redor. Pode ocorrer de várias formas, seja pela exposição à umidade, produtos químicos ou mesmo pela ação do ar. Esse processo insidioso afeta uma variedade de indústrias e setores, resultando em prejuízos significativos em escala mundial.

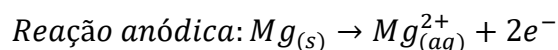
Segundo a *Nace International*, uma organização globalmente reconhecida como líder em soluções para o controle da corrosão, o custo global da corrosão é estimado em 2,5 trilhões de dólares, o que equivale a 3,4% do PIB global (em 2013). Ao utilizar práticas disponíveis de controle de corrosão, estima-se que poderiam ser realizadas economias entre 15 e 35% do custo total da corrosão; ou seja, entre 375 e 875 bilhões de dólares anuais em escala global. Além disso, não podemos ignorar os prejuízos decorrentes das paradas forçadas para substituição de peças ou acidentes que podem ocorrer devido à presença de peças corroídas, muitas vezes não visíveis. Normalmente, esses custos não incluem as consequências ambientais ou de segurança individual. Pontes, oleodutos, plataformas petrolíferas e edifícios podem sofrer colapsos inesperados se não forem adequadamente protegidos contra a corrosão.

A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para prevenir e mitigar a corrosão de ligas de magnésio é fundamental para ajudar a combater esse problema global. O magnésio, em especial, em relação a outros metais estruturais, possui o potencial padrão mais negativo, sendo, portanto, o metal estrutural com maior tendência a sofrer o processo de corrosão (conforme mostrado na Tabela 2). Essa tendência, além de causar prejuízos, limita as aplicações das ligas de magnésio, tornando imperioso o desenvolvimento de métodos que inibam a degradação do magnésio.

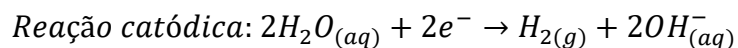
Tabela 2 – Valores de potencial padrão dos principais metais de engenharia.

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

Compreender o comportamento de corrosão das ligas de magnésio é importante para criar métodos que aumentam seu potencial de aplicação. No processo de corrosão dessas ligas o magnésio é oxidado, deixando elétrons livres na superfície do metal:

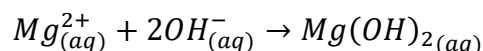


Onde os elétrons são consumidos na redução de outros compostos, geralmente a água. A redução da água resulta na formação de molecular:



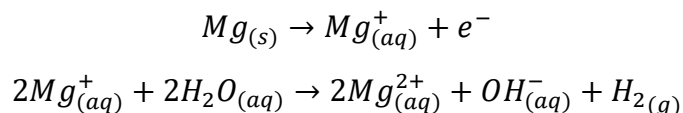
A quantidade de hidrogênio liberada é diretamente proporcional à quantidade de magnésio corroído, portanto, é possível determinar a velocidade de corrosão medindo-se o volume de hidrogênio liberado durante o processo. Como essa reação também produz íons  $\text{OH}^-$  o processo de corrosão é acelerado com a diminuição dos valores de pH.

A reação entre os íons  $Mg^{2+}$  e os íons  $OH^-$  forma uma camada de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), que adere na superfície do metal e ajuda a proteger o substrato de futuras degradações (BENDER et al., 2013):



Essa camada é geralmente porosa e é facilmente dissolvida na presença de íons cloretos, sendo necessário a formação de revestimentos adicionais que protejam o magnésio.

O magnésio exibe um estranho fenômeno eletroquímico conhecido como *Negative Difference Effect* (NDE). Para a maioria dos metais, o desprendimento de hidrogênio diminui com o aumento do potencial aplicado. Entretanto, para o magnésio, é observado experimentalmente que, com o aumento do potencial, o desprendimento de hidrogênio aumenta. Um dos modelos mais antigos que tentam explicar esse fenômeno é baseado na quebra da camada de passivação ou formação de hidreto de magnésio (BØRRESEN; HAARBERG; TUNOLD, 1997). Outros modelos tentam explicar através da presença de partículas inseridas na liga metálica, que formam uma segunda fase (WEBER; KNÖRNSCHILD; DICK, 2003). O modelo mais aceito atualmente considera que íons monovalentes de magnésio, que são produtos intermediários durante a corrosão em meio aquoso, reagem quimicamente com a água para liberar hidrogênio (SONG; ATRENS, 2023) segundo o seguinte mecanismo.



### 3.2 Inibidores de corrosão

No contexto da corrosão, inibidores são substâncias que previnem ou reduzem a corrosão em ambientes corrosivos quando presentes em concentrações limitadas. Esses inibidores podem ser naturais ou sintéticos, mas devido às atuais pressões ambientais, os inibidores naturais têm ganhado destaque e importância, especialmente nas últimas décadas (AL-AMIERY; ISAHAK; AL-AZZAWI, 2023).

A ação do inibidor pode ocorrer através da neutralização do meio agressivo ou da remoção de íons corrosivos, como os íons  $\text{Cl}^-$ , no caso das ligas de magnésio. Reduzir a velocidade das reações catódicas e anódicas diminui a taxa de corrosão; portanto, o inibidor pode atuar tanto inibindo a formação de gás hidrogênio nas reações catódicas quanto impedindo a dissolução do metal nas reações anódicas. A ação de alguns inibidores, especialmente os orgânicos, deve-se à presença de heteroátomos que permitem a adsorção desses compostos na superfície metálica. Isso forma uma barreira que impede o avanço da corrosão (CHAUHAN; VERMA; QURAIISHI, 2021; PYUN, 2021; TANG, 2019).

Os inibidores de corrosão orgânicos sintéticos e os inibidores de corrosão inorgânicos tradicionais, como cromatos e chumbo, são conhecidos por terem regulamentações ambientais restritivas devido aos seus efeitos perigosos (BASKAR et al., 2023; CHEN et al., 2019b). Muitos desses inibidores não são biodegradáveis e se acumulam no ambiente, constituindo um incômodo para a saúde humana e os ecossistemas, cuja remoção é complicada e cara. Essas questões ambientais têm exigido a substituição dos inibidores tradicionais por compostos orgânicos naturais provenientes de especiarias, ervas aromáticas naturalmente existentes e plantas medicinais que podem impedir a corrosão de materiais em meios corrosivos. Esses compostos são chamados de inibidores de corrosão verdes, que são baratos, inofensivos, prontamente disponíveis e ecologicamente sustentáveis (ALVAREZ et al., 2023; CHAUBEY et al., 2021).

Muito trabalho experimental ainda precisa ser realizado para o completo entendimento do papel dos componentes individuais dos extratos de plantas no mecanismo de corrosão, mas a literatura mostra que componentes como o ácido gálico possuem grande potencial anticorrosivo em diversas ligas metálicas, incluindo ligas de alumínio (KWOLEK et al., 2022), aço (ELSHARIF, 2023) e ligas de magnésio (SAJI; NARAYANAN; CHEN, 2022). Yaxu (2020) conseguiu demonstrar que a presença do ácido ascórbico, naringina e neoesperidina são os principais responsáveis pela ação anticorrosiva de extratos da casca de laranja. Esse estudo foi realizado em ligas de magnésio (WU et al., 2020), enquanto outros estudos já mostraram a ação inibidora

desses extratos em ligas de ferro, atribuindo a inibição à ação antioxidante do material (M'HIRI et al., 2016).

Outros ácidos naturais como o ácido vanílico e fítico, bastante utilizados na indústria alimentícia, também apresentam grande potencial anticorrosivo. Abatti (2018) mostrou que o tratamento com ácido vanílico aumenta a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31 e melhora a adesão de revestimentos poliméricos (ABATTI et al., 2018). Além de atuar como inibidor, estudos mostram que o ácido fítico e íons de zinco possuem efeito anticorrosivo sinérgico em amostras de aço (KAGHAZCHI; NADERI; RAMEZANZADEH, 2021).

Ácidos carboxílicos alifáticos, como os ácidos cítrico e oxálico, também são investigados. O ácido cítrico é um inibidor natural bastante utilizado em ligas de alumínio e que possui grande potencial em ligas de magnésio (KAMARSKA, 2023). Uma classe de ácidos orgânicos que também são bastante utilizados como inibidores são os ácidos graxos. Yuanqiang (2022) mostrou em seus estudos que o ácido oleico, em combinação com l-cisteína, possui efeito sinérgico na proteção de ligas de alumínio (SAJI; NARAYANAN; CHEN, 2022). Shaoyan (2022) estudou a performance de líquidos iônicos baseados em ácidos graxos com cadeias de diferentes tamanhos para averiguar o potencial efeito das cadeias na propriedade anticorrosiva desses materiais em aço doce. Foi observado que os ácidos orgânicos podem adsorver na superfície do metal para formar uma camada protetora e efetivamente inibir a corrosão (SAJI; NARAYANAN; CHEN, 2022).

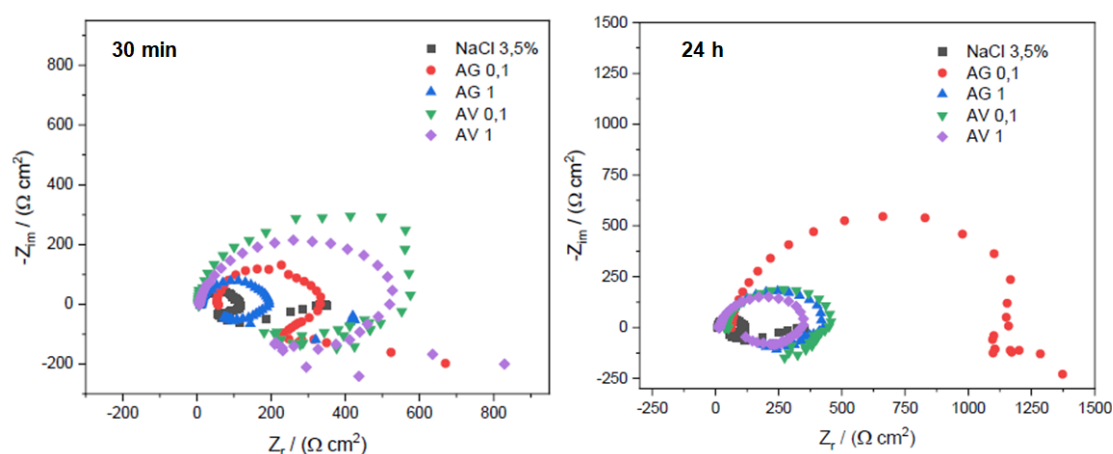
Esses ácidos, além de serem compostos químicos sustentáveis amplamente utilizados na indústria alimentícia, também são candidatos promissores para substituir inibidores tóxicos, como os cromatos, em aplicações industriais. A substituição desses inibidores por moléculas "verdes", como os ácidos naturais, é essencial devido à necessidade de reduzir o impacto ambiental.

Estudos computacionais mostram que os ácidos naturais, como o ácido gálico, formam camadas auto-organizadas (SAMs) densas em superfícies metálicas, criando uma barreira eficaz contra a transferência de elétrons e, portanto, inibindo a reação catódica. No estudo realizado por Costa et al. o ácido gálico formou uma camada auto-

organizada com uma densidade de 3,6 moléculas/nm<sup>2</sup>, que estabiliza significativamente os níveis de energia da superfície oxidada (COSTA et al., 2016).

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa em que foi desenvolvida esta tese, foram realizadas análises de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a eficácia do ácido gálico e do ácido vanílico como inibidores de corrosão. Observou-se que os gráficos de Nyquist resultantes (Figura 8) revelam que, em uma concentração de 0,1 mmol/L, o ácido gálico apresentou o maior raio de semicírculo entre os ácidos testados, indicando uma resistência superior à corrosão. Notavelmente, após 24 horas de imersão na solução corrosiva, o semicírculo correspondente ao ácido gálico aumentou, sugerindo uma melhora contínua na sua eficiência anticorrosiva ao longo do tempo. Estes dados reforçam o potencial do ácido gálico como um inibidor de corrosão mais eficaz e durável (Scharmann, 2022).

Figura 8 – Diagramas de Nyquist de uma amostra de AZ31 exposta a uma solução 3,5% de NaCl sem inibidores, e em soluções de 3,5% de NaCl contendo ácido gálico ou vanílico nas concentrações de 1 mmol L<sup>-1</sup> (AG1 e AV 1) e 0,1 mmol L<sup>-1</sup> (Ag 0,1 e AV 0,1) após um período de 30 min e 24 horas de exposição.

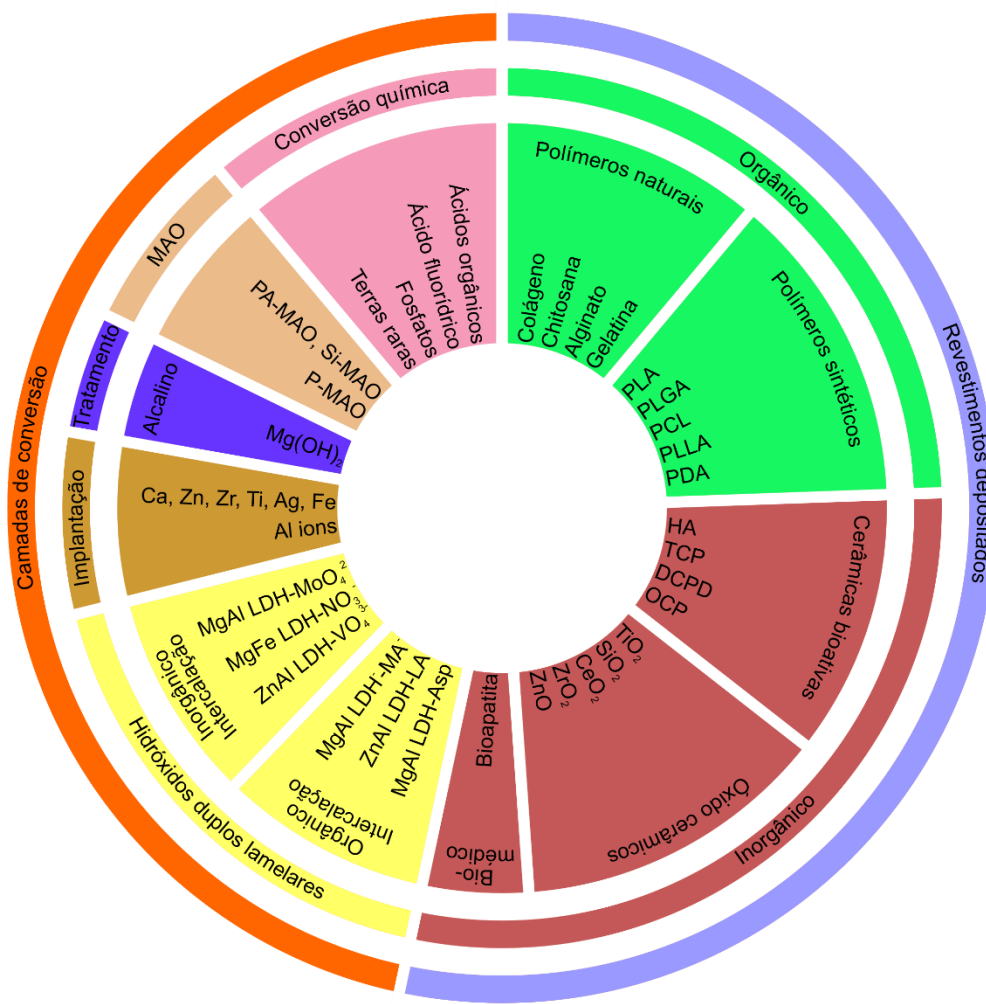




### 3.3 Revestimentos protetores

O recobrimento superficial de ligas de magnésio é um dos métodos mais utilizados para combater a corrosão. Esses revestimentos formam uma barreira física que impede o metal de entrar em contato com o ambiente corrosivo. Os revestimentos em ligas de magnésio podem ser obtidos por métodos mecânicos, térmicos, biológicos e químicos. A seguir, serão discutidos em detalhes os principais métodos de recobrimento superficial de ligas de magnésio utilizados em diversas aplicações. Mais especificamente, o esquema a seguir (Figura 9) mostra a classificação detalhada de camadas de conversão e revestimentos depositados para aplicações biomédicas em ligas de magnésio.

Figura 9 – Classificação genérica de revestimentos para ligas de Mg biodegradáveis



### 3.3.1 Camadas de conversão

Um dos métodos de revestimento consiste em converter o metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal, formando a chamada camada de conversão. Para atuar como revestimento anticorrosivo, a camada de conversão deve agir como uma barreira insolúvel, impedindo o contato do substrato com o meio corrosivo. Diversos procedimentos são relatados na literatura, dentre os quais se destacam aqueles que utilizam compostos como ácido fluorídrico (DA CONCEICAO et al., 2011), cromo (POMMIERS et al., 2014) e fosfatos (HAFEEZ et al., 2020). A grande desvantagem da utilização desses compostos é que ou eles não são suficientemente eficientes ou são extremamente tóxicos ao meio ambiente.

Os procedimentos convencionais são baseados na cromatização, onde a liga de magnésio é exposta em uma solução contendo íons dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), ocorrendo a oxidação do magnésio e a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  simultaneamente, resultando na formação de hidróxido de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) e óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que previne o prosseguimento da corrosão. No passado, por conta de sua alta resistência a corrosão, a cromatização foi bastante utilizada na indústria. Entretanto,  $\text{Cr}^{6+}$  é extremamente tóxico e sua poluição ambiental é particularmente séria, por isso esse método está banido na maioria dos países (WIERZBICKA et al., 2021)

Dentre as tentativas mais promissoras de substituir os compostos de cromo na indústria, está a fosfatização, onde a superfície da liga de magnésio é convertida em uma camada de fosfato, sem produzir substâncias tóxicas. Entretanto, ainda existem muitos desafios para esse processo, como a fragilidade dos filmes formados e o uso de metais pesados nas soluções de fosfatos, que podem causar sérios problemas ambientais (HAFEEZ et al., 2020). Os fosfatos também podem causar suplementação de nutrientes na água, aumentando os riscos ambientais.

Outra alternativa de significativa importância na substituição do cromo é o uso de compostos de molibdênio. O molibdênio possui propriedades químicas semelhantes às do cromo e serve como inibidor de corrosão. Devido à sua baixa toxicidade, o molibdênio tem pouco impacto na contaminação do ambiente. Estudos mostram que a aplicação do molibdênio aumenta significativamente a resistência à corrosão das ligas

de magnésio AZ31 (YAO; ZHOU; HE, 2013). No entanto, assim como a fosfatização, o uso do molibdênio ainda não supera a cromatização.

Mais recentemente, estudos mostram a eficiência anticorrosiva de camadas de conversão preparadas com elementos de terras raras, como o cério (PEREIRA et al., 2022), ítrio (ZHOU et al., 2021) e o praseodímio (SAKET et al., 2021). As principais vantagens de revestimentos de conversão baseados em elementos de terra rara são o baixo custo, baixa toxicidade, boa resistência a corrosão e efeito sinérgico com aditivos inorgânicos e orgânicos, possibilitando o desenvolvimento de revestimentos mais complexos e efetivos. A camada de conversão é feita com a imersão das ligas de magnésio na solução de óxidos, hidróxidos e sais desses elementos. Dentre os elementos de terra rara o cério possui o maior potencial e o maior número de estudos reportados na literatura, com exemplos mostrando que sua eficiência depende de vários parâmetros como a concentração dos íons cério (ESLAMI et al., 2017a), contra íons (ESLAMI et al., 2017b), pH (LIU et al., 2020), temperatura (MAJDI; DANAE; AFGHAHI, 2017) e condições de deposição (SAINIS; ZANELLA, 2022).

Existe um crescente interesse em camadas de conversão baseadas em titânio e/ou zircônio como solução para os problemas ambientais dos processos tradicionais. No final dos anos 1980 e 1990, várias patentes foram publicadas descrevendo a deposição de camadas de conversão baseadas em Ti e Zr, e disso surgiram alguns produtos comerciais (KARMASCHEK, 1994; DOLAN, 1995; MATSUKAWA, 2003). O processo de conversão e deposição desses elementos é rápido, contendo nenhuma ou pequena quantidade de fosfatos ou metais pesados, e seus revestimentos são finos (MILOŠEV; FRANKEL, 2018).

Outro processo importante a ser destacado na obtenção de camadas de conversão que substituam os revestimentos tradicionais é a anodização. A anodização é um processo eletrolítico que produz um filme de óxido espesso e estável sobre a superfície das ligas de magnésio. Além de servir como barreira, a camada de óxido formada na anodização também pode melhorar a adesão de revestimentos orgânicos adicionais. Esses filmes possuem uma fina camada na interface metal-revestimento seguido de uma camada que possui uma estrutura celular, onde cada célula contém poros cujo tamanho é determinado pelo tipo e concentração do eletrólito, temperatura,

densidade de corrente e tensão aplicadas durante o processo de anodização. O tamanho e a densidade dos poros determinam a extensão e a qualidade do recobrimento do filme anodizado. O preenchimento dos poros é necessário para que o filme anodizado alcance uma resistência à abrasão adequada.

Apesar do potencial da anodização, os filmes formados por essa técnica são difíceis de serem formados adequadamente, o que torna a anodização uma técnica não muito utilizada industrialmente (GRAY; LUAN, 2002). Existem estudos que usam a anodização para otimizar as propriedades anticorrosivas e mecânicas de ligas de magnésio para implantes biodegradáveis, realizando o processo de anodização com baixa tensão; nesses estudos voltados para aplicações biomédicas, a liga AZ91 é frequentemente utilizada (MORENO et al., 2023).

Entre os processos comerciais que empregam a anodização, destaca-se o *Dow 17*, desenvolvido pela *Dow Chemicals*, que pode ser aplicado a todas as ligas de magnésio. Esse processo consiste em uma anodização em um banho fortemente alcalino, que contém um hidróxido de metal alcalino e um sal de flúor ou cromo ou uma mistura dos dois. Testes de corrosão em exposição atmosférica de até 3 anos têm sido realizados em ligas AZ31D tratadas com essa técnica. Apesar de sua eficiência, essa técnica utiliza compostos de cromo e está sendo cada vez mais limitada (ZHANG; WU, 2010).

Como visto até aqui, a maioria das camadas de conversão em desenvolvimento e as aplicadas industrialmente são baseadas em compostos inorgânicos que, em alguma extensão, possuem impactos negativos no meio ambiente. Mais recentemente, a química verde vem se tornando cada vez mais presente no cotidiano das pessoas e nas indústrias, e com ela, a utilização de produtos orgânicos. Várias camadas de conversão que podem substituir a cromatização são baseadas na reação de produtos orgânicos na superfície da liga de magnésio como o ácido fítico (ZOU; LIU; LI, 2023), ácido gálico (SAJI; NARAYANAN; CHEN, 2022), ácido cítrico (WANG et al., 2023a), ácido vanílico (ABATTI et al., 2018) entre outros. Muitos desses ácidos são amplamente utilizados na indústria alimentícia, mostrando o grande potencial de biocompatibilidade desses compostos.

Os ácidos orgânicos produzem revestimentos totalmente sustentáveis, com boa aderência sobre o metal, boas propriedades anticorrosivas e podem ser facilmente modificados, possibilitando a interação com outros compostos anticorrosivos. Em aplicações biológicas, as camadas de conversão orgânicas possuem grande potencial de aplicação devido a sua biocompatibilidade, podendo ser utilizadas em implantes biodegradáveis (SAJI, 2019a).

As OCCs (*organic conversion coatings*) normalmente são baseadas em ácidos orgânicos fracos que podem formar sais insolúveis na superfície do metal. A adsorção do sal orgânico depende da hidrofiliabilidade dos ânions que forma a fina camada de revestimentos. Alguns estudos mostram que as OCCs podem até mesmo ser mais efetivas do que as camadas de conversão convencionais de cromo para ligas de magnésio (SAJI, 2019a).

Entre os estudos reportados sobre diferentes OCCs, os baseados em ácido fítico (AF) possuem a maior contribuição. A literatura mostra a eficiência das camadas de conversão de AF tanto para a resistência anticorrosiva como para a adesão às ligas de magnésio. O AF é um éster fosfato contendo doze grupos hidroxilas e seis grupos carboxílica fosfato, é um composto não tóxico, de baixo custo e biocompatível, comumente utilizado na indústria alimentícia. A peculiar estrutura do AF com os átomos ligantes de oxigênio permite que ele forme quelatos bastante estáveis com íons metálicos (XU et al., 2022b).

O segundo composto mais investigado para OCCs é o ácido tânico (AT). Os taninos são polifenólicos com alta massa molecular e podem quelar íons metálicos através dos grupos orto -OH no anel aromático. O ácido gálico (GA) é um ácido fenólico que ocorre como molécula livre ou como parte das moléculas de tanino. É uma substância amplamente utilizada na indústria alimentícia e, similarmente aos taninos, pode formar quelados com íons metálicos de ferro, magnésio e zinco. Sendo ácidos fracos, eles podem participar de reações do tipo ácido-base com o  $Mg(OH)_2$  para produzir galato de magnésio (SAJI, 2019a).

Outros ácidos importantes na literatura são os ácidos vanílico e cítrico. Estudos mais recentes reportam o uso do ácido vanílico (AV) sobre ligas de magnésio AZ31. Esse ácido produz uma camada insolúvel de vanilato de magnésio sobre o substrato

metálico. Os grupos hidroxila e metoxila podem agir como pontos de interação com revestimentos poliméricos adicionais, melhorando as propriedades de barreira do polímero (ABATTI et al., 2018). Ânions de ácidos carboxílicos podem se ligar facilmente a uma superfície de óxido/hidróxido através de interações de ácido/base, portanto, outro composto bastante estudado é o ácido cítrico, por possuir três grupos carboxílicos (LEHR; SAIDMAN, 2018)

### **3.3.2 *Micro-Arc Oxidation (MAO)***

O processo de *Micro-Arc Oxidation* (MAO) em ligas de magnésio é uma técnica de revestimento superficial que tem recebido crescente atenção devido às suas propriedades melhoradas e diversas aplicações potenciais. Este método, também conhecido como anodização por plasma ou *spark discharge*, envolve a formação de uma camada cerâmica densa e resistente à corrosão na superfície do magnésio por meio da oxidação eletroquímica em uma solução alcalina sob a aplicação de pulsos de alta tensão (YAO et al., 2022).

O processo MAO oferece várias vantagens em comparação com outras técnicas de revestimento. Uma dessas vantagens é a capacidade de formar revestimentos de espessura variável com propriedades ajustáveis, como dureza, resistência ao desgaste, adesão e biocompatibilidade (CHEN et al., 2015). Além disso, a formação da camada cerâmica durante o processo MAO pode incorporar aditivos, como partículas de cerâmica ou compostos de elementos de liga, para melhorar ainda mais as propriedades do revestimento (LI et al., 2019).

Estudos recentes têm se concentrado em otimizar os parâmetros do processo MAO, incluindo a composição da solução eletrolítica (DURDU; USTA, 2012; LIANG et al., 2005), a tensão aplicada e a duração dos pulsos elétricos (CHEN et al., 2023a), a fim de melhorar a uniformidade e a qualidade do revestimento obtido. Por exemplo, pesquisas têm demonstrado que a adição de diferentes tipos de aditivos à solução eletrolítica pode modular as propriedades do revestimento, como resistência à corrosão, resistência mecânica e biocompatibilidade, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações (LEE; DO, 2016).

Exemplos de aditivos à solução eletrolítica abundam na literatura, tais como o uso do hexametilenotetramina, que diminui a rugosidade das superfícies tratadas pelo processo MAO, reduz as fissuras do filme e diminui o estresse térmico (BAI; CHEN, 2009). Também são encontrados estudos que analisam o uso de íons metálicos, como o  $\text{Cu}^{2+}$ . Esses estudos mostram que a presença de tais íons aumentam a espessura e diminuem a porosidade dos revestimentos (LEE; DO, 2016).

Embora o processo MAO em ligas de magnésio ofereça diversas vantagens, como mencionado anteriormente, também apresenta algumas desvantagens que precisam ser consideradas. O equipamento necessário para realizar o processo MAO é relativamente caro e é mais adequado para peças de geometria simples ou com superfícies acessíveis, devido às limitações do processo de revestimento eletroquímico. Peças com formas complexas ou áreas de difícil acesso podem não ser facilmente revestidas usando esta técnica. Embora os revestimentos obtidos pelo processo MAO sejam geralmente duros e resistentes, eles são propensos à fragilização devido à presença de microfissuras e porosidades na camada cerâmica. Isso pode comprometer a durabilidade e a integridade do revestimento em aplicações sujeitas a altas cargas mecânicas ou deformações (LIN et al., 2021; LIU et al., 2013).

Outra desvantagem é que o processo MAO normalmente exige tempos de processamento relativamente longos, especialmente para a formação de revestimentos espessos. Isso pode limitar a viabilidade do processo em algumas aplicações industriais onde a produção em massa ou o tempo de ciclo curto são essenciais.

### **3.3.3 Revestimentos poliméricos**

Revestimentos orgânicos têm sido amplamente utilizados para fornecer proteção duradoura contra corrosão, oferecendo excelentes propriedades de proteção. Dentro dessa categoria, os revestimentos poliméricos se destacam devido à sua superior adesão, maior resistência ao desgaste e propriedades hidrofóbicas, que impedem a penetração de eletrólitos corrosivos até o substrato (ZHAO et al., 2018).

Sistemas poliméricos, incluindo polímeros à base de acrilatos, polipirrols, polianilinas e vários tipos de poliésteres, comumente usados para outros metais como alumínio ou aço, não tiveram sucesso para ligas de magnésio (ULAETO et al., 2023).

Isto é provavelmente devido à baixa estabilidade em ambiente alcalino, fragilidade e baixa adesão destes revestimentos na superfície de magnésio.

Na indústria de proteção anticorrosiva para ligas de magnésio, diversos polímeros têm sido explorados como revestimentos. Um dos mais comuns é o epóxi, conhecido por sua excelente aderência a uma variedade de substratos, incluindo ligas de magnésio (JOHARI et al., 2022). Recentemente, pesquisas têm investigado a influência de diferentes aditivos na formulação de revestimentos de epóxi para proteção de ligas de magnésio. Por exemplo, a adição de partículas de óxido de ferro para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do revestimento epóxi. Os resultados mostraram que a incorporação do óxido de ferro até certa concentração levou a uma melhoria significativa na adesão do revestimento à superfície da liga de magnésio e reduziu a taxa de corrosão em ambientes corrosivos simulado de NaCl 3,5% (JIN et al., 2016).

Outro estudo recente concentrou-se na avaliação da eficácia de revestimentos de epóxi contendo nanopartículas de óxido de grafeno como inibidores de corrosão para ligas de magnésio. Essas nanopartículas foram incorporadas na matriz de epóxi para formar um revestimento híbrido com propriedades melhoradas de barreira e proteção contra corrosão. Os resultados indicaram que os revestimentos com nanopartículas de óxido de grafeno apresentaram uma redução significativa na taxa de corrosão e melhor adesão à superfície da liga de magnésio em comparação com revestimentos convencionais de epóxi (GAO et al., 2021).

Os polímeros orgânicos condutores (COPs), como a polianilina (PANI), estão ganhando destaque devido à sua capacidade única de proporcionar proteção anticorrosiva combinada com propriedades elétricas condutivas (HU et al., 2012). A PANI, em particular, tem sido amplamente estudada devido à sua facilidade de preparo, boa estabilidade térmica e mecânica, baixo custo e interessantes propriedades elétricas (ZHANG et al., 2013).

Vários estudos têm demonstrado que a PANI pode melhorar a resistência à corrosão de metais como aço (GOSWAMI et al., 2022; KRALJIĆ; MANDIĆ; DUIĆ, 2003; LEI et al., 2020), alumínio (GUNGORMUS; ALSOY ALTINKAYA, 2020; KADRI et al., 2021; LIU et al., 2022a) e cobre (MA et al., 2020; SU; YAO, 2014; SUN et al., 2020).



Os mecanismos de proteção propostos incluem a inibição de reações anódicas, formação de sal insolúvel na superfície ou a ação de contra íons (MURUGESAN; PERUMAL, 2022; YIN et al., 2022). Para aumentar a eficiência da PANI como revestimento anticorrosivo para ligas de magnésio, estratégias como o uso de compósitos de polímero/argila têm recebido considerável atenção. Esses compósitos têm a capacidade de impedir a passagem de gases, melhorar a estabilidade térmica e apresentar propriedades anti-incêndio (AL JABRI; DEVI; AL-SHUKAILI, 2023; ZHU et al., 2022).

Além dos polímeros mencionados, em aplicações comerciais e biomédicas, também são explorados revestimentos baseados em policaprolactona (GNEDENKOV et al., 2023), polianilina (ZHANG et al., 2013), poliuretano (JOTHI et al., 2020), entre outros. Diferentemente das aplicações comerciais, os revestimentos para aplicações biomédicas devem ser controladamente biodegradáveis e não podem gerar nenhuma resposta do sistema imunológico do organismo. Alguns dos polímeros sintéticos biodegradáveis estudados na literatura para as ligas de magnésio são o poli (ácido láctico) (PLA) (DAI et al., 2023), (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) (MOHANTA et al., 2024), policaprolactona (PCL) (ADHIKARI et al., 2019) e polidopamina (PDA) (ZHANG et al., 2022). Já os polímeros naturais podem possuir atividade biológica, servindo como molde para a fixação e crescimento celular. Devido a sua biocompatibilidade e bioatividade, os polímeros naturais já vêm sendo utilizados nos revestimentos de implantes metálicos há algum tempo. Tais materiais incluem a quitosana (KALAIYARASAN; PUGALMANI; RAJENDRAN, 2023), colágeno (GUO et al., 2020), alginato (DU et al., 2020) e gelatina (TRAN et al., 2023a).

Para a aplicação dos polímeros como revestimentos anticorrosivos, seja em aplicações industriais ou biomédicas, é necessária uma metodologia bem definida de como esses revestimentos são formados. Existem diversas metodologias para a formação de revestimentos à base de polímeros, sendo algumas das mais utilizadas a eletrodeposição, pulverização (*spray-coating*), imersão (*dip-coating*) e *spin coating*.

A eletrodeposição envolve a imersão da peça de magnésio em uma solução contendo partículas de polímero carregadas eletricamente. Quando uma corrente elétrica é aplicada, as partículas são depositadas na superfície do magnésio, formando

um revestimento uniforme (LUO; CUI, 2011). Essa técnica consegue formar revestimentos bastante uniformes, mas tem a desvantagem de usar apenas polímeros condutores e depender da carga superficial do substrato (TEFASHE et al., 2015). Alguns exemplos de polímeros que já foram estudados usando a eletrodeposição são o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (SEBAA; DHILLON; LIU, 2013), a polianilina (MURUGESAN; PERUMAL, 2022) e a quitosana (ORDIKHANI; TAMJID; SIMCHI, 2014).

O *spray coating* é um método de deposição de revestimento que envolve a pulverização de uma solução ou dispersão contendo polímeros sobre uma superfície metálica. A técnica oferece vantagens significativas em termos de simplicidade, escalabilidade e uniformidade do revestimento, tornando-a atraente para uma variedade de aplicações industriais. Os revestimentos poliméricos aplicados por *spray coating* podem proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de resistência à corrosão dos substratos metálicos, ampliando assim seu potencial de uso em diversos setores, como aeroespacial, automotivo, eletrônico e médico (SRIKANTH; MOHAMMED THALIB BASHA; VENKATESHWARLU, 2020).

Apesar dos benefícios oferecidos pelo método de *spray coating* na aplicação de revestimentos poliméricos em metais, existem desafios significativos a serem superados. A otimização dos parâmetros de processo, a seleção de materiais adequados e a garantia de adesão e durabilidade do revestimento são áreas de pesquisa em constante evolução. Além disso, a integração de novas tecnologias, como a nanotecnologia e a biotecnologia, pode abrir novas oportunidades para o desenvolvimento de revestimentos poliméricos com propriedades aprimoradas e funcionalidades adicionais (FOTOVVATI; NAMDARI; DEHGhanghadikolaei, 2019).

Outra técnica utilizada é o revestimento por imersão ou *dip-coating*. Neste método a peça de magnésio é imersa em uma solução contendo um polímero que forma um revestimento protetor ao ser depositado na superfície do metal. Após a imersão, a peça é retirada e o revestimento é seco para formar o filme. As principais vantagens dessa técnica são que pode ser aplicada em grandes áreas e que a espessura do revestimento pode ser facilmente e precisamente controlada variando a

viscosidade da solução polimérica e a velocidade de imersão do substrato (FERNÁNDEZ-HERNÁN et al., 2021; PUETZ; AEGERTER, 2004).

Uma técnica de revestimentos mais recente é o *spin-coating*, um procedimento que envolve depositar uma pequena quantidade de uma solução do polímero sobre o centro de um substrato metálico e depois girar esse substrato em alta velocidade (tipicamente em cerca de 3000 rpm). A força centrífuga causa o espalhamento e a remoção da solução deixando uma fina camada do polímero. A espessura do revestimento e outras propriedades dependem da natureza do polímero e dos parâmetros escolhidos para o processo, como velocidade rotacional, aceleração etc. O solvente aplicado geralmente é volátil e simultaneamente evapora. O *spin coating* é usado onde é necessário a formação de filmes muito finos conseguindo formar revestimentos na ordem de 10 nm (TRAN et al., 2023b; TYONA; TYONA, 2013).

### **3.3.4 Revestimentos baseados em polissacarídeos**

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse na busca por alternativas sustentáveis e ambientalmente amigáveis em diversos setores industriais. Uma área que tem recebido atenção significativa é a substituição de revestimentos anticorrosivos tradicionais por materiais mais seguros e menos prejudiciais ao meio ambiente. Nesse contexto, os polissacarídeos emergem como uma opção promissora para revestimentos anticorrosivos, oferecendo uma série de vantagens sobre os métodos convencionais.

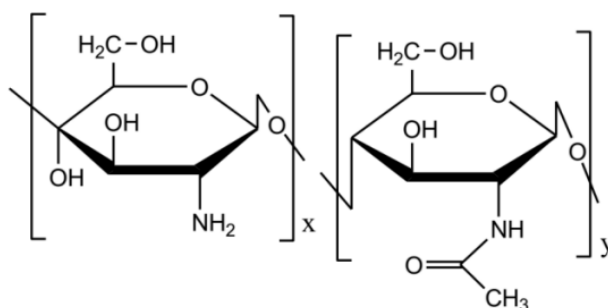
Os revestimentos anticorrosivos convencionais frequentemente empregam solventes orgânicos e compostos tóxicos em sua formulação. Além disso, muitos desses revestimentos são baseados em materiais sintéticos derivados de recursos não renováveis, o que contribui para a poluição ambiental e para a emissão de gases de efeito estufa. A aplicação e a remoção desses revestimentos também podem representar riscos à saúde humana e ao meio ambiente (SWARUPA; THAREJA, 2024).

Os polissacarídeos são carboidratos associados através de ligações glicosídicas encontrados em abundância na natureza, principalmente em plantas, algas e alguns microrganismos. Esses compostos oferecem uma série de vantagens quando utilizados como revestimentos anticorrosivos. São biodegradáveis, o que significa que podem ser decompostos por organismos vivos, reduzindo o impacto ambiental após o descarte.

Ao contrário dos materiais sintéticos, são derivados de fontes renováveis, como celulose, amido e quitina, tornando-os uma opção mais sustentável a longo prazo. Os polissacarídeos são geralmente não tóxicos e seguros para uso em aplicações industriais, minimizando os riscos para a saúde humana e o meio ambiente (SWARUPA; THAREJA, 2024).

Além de atuarem como barreira física contra a corrosão, os polissacarídeos possuem pares de elétrons isolados em seus heteroátomos, permitindo a transferência de elétrons metal-polímero e formando ligações que aumentam a aderência dos polissacarídeos ao substrato metálico (DEWANGAN; DEWANGAN; VERMA, 2021), aumentando a eficiência anticorrosiva (Figura 10). Os polissacarídeos também podem ser funcionalizados com agentes inibidores de corrosão, tornando-os revestimentos ativos que fornecem proteção adicional contra a degradação do metal.

Figura 10 – Estrutura das unidades de repetição da cadeia macromolecular da quitosana, um polissacarídeo bastante estudado como revestimento anticorrosivo, em que x e y denotam a forma desacetilada e acetilada, respectivamente.



Fonte: Dhawan et al. (2004)

Vários estudos destacam o potencial de revestimentos protetores baseados em polissacarídeos, como o aerogel de xantana (HORVAT et al., 2017), o alginato (FARDIOUI et al., 2021), a pectina (SANTOS et al., 2023), o acetato de celulose (ALVA et al., 2018) e a quitosana (Y. POZZO et al., 2018), na proteção de diversas ligas metálicas contra a corrosão. O principal desafio ao utilizar polissacarídeos na produção de revestimentos é sua solubilidade em soluções aquosas, que pode levar à dissolução dos revestimentos dependendo do meio corrosivo. No entanto, estudos, como o

conduzido por Santos et al. (2023), demonstram que é viável empregar polissacarídeos altamente solúveis, como a pectina, na fabricação de revestimentos anticorrosivos por meio de técnicas como a reticulação iônica das cadeias do polissacarídeo (SANTOS et al., 2023).

Entre os polissacarídeos aplicados às ligas de magnésio, a quitosana tem se destacado como um revestimento anticorrosivo, abunda na literatura estudos que demonstram o potencial de barreira desse polissacarídeo (CUI et al., 2017; HASSAN; KHULIEF, 2023; MENA-MORCILLO et al., 2021). A quitosana também é especialmente interessante devido à sua excelente biocompatibilidade e solubilidade seletiva em relação ao pH do meio, além da possibilidade de reabsorção de seus produtos de degradação pelo organismo humano em aplicações biomédicas.

A quitosana (Figura 10) é um polímero de  $\beta$ -1,4-D-glicosamina obtido pela N-desacetilação da quitina, que por sua vez é um biopolímero de N-acetil-D-glicosamina. A fração molar das unidades repetitivas N-acetiladas é definida como grau de acetilação (GA), enquanto a fração molar das unidades repetitivas de  $\beta$ -1,4-D-glicosamina nos polissacarídeos é definida como grau de desacetilação (GD). A quitina é o segundo biopolímero natural mais abundante, ficando atrás apenas da celulose, e é naturalmente encontrada em exoesqueletos de crustáceos marinhos e insetos. A capacidade anticorrosiva da quitosana pode ser explicada por sua estrutura molecular, que contém grupos hidroxila e amino ricos em elétrons capazes de se ligarem à superfície do metal, diminuindo o processo de corrosão.

A modificação dos grupos da quitosana pode melhorar o efeito de barreira da quitosana, auxiliando na proteção do metal. (UMOREN; EDUOK, 2016). Uma estratégia interessante é reticular covalentemente as cadeias da quitosana usando compostos bifuncionais, normalmente aldeídos como o glutaraldeído (ELDESOUKY et al., 2023). No entanto, poucos agentes de reticulação não tóxicos são conhecidos para a quitosana e uma outra estratégia interessante para diminuir o inchaço dos revestimentos de quitosana é a sua funcionalização. As Bases de Schiff de quitosana são derivados obtidos a partir da condensação dos grupos amino da quitosana com um aldeído, e são discutidas na literatura por proporcionar boas propriedades anticorrosivas e facilitar a formação de filmes (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR,

2020b). Do ponto de vista da biocompatibilidade e da sustentabilidade ambiental, é interessante usar aldeídos naturalmente ocorrentes, como o benzaldeído (presente na amêndoa), cinamaldeído (óleo essencial de canela) e vanilina (componente principal da baunilha). Em estudos conduzidos por Beraldo (2022), foi demonstrada uma relação direta entre o grau de modificação da quitosana utilizando esses derivados, o inchamento do revestimento quando imerso em solução aquosa e a impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que, à medida que o grau de modificação aumenta, a densidade de corrente diminui e o grau de inchamento diminui, enquanto a impedância aumenta. Esse estudo foi pioneiro ao relacionar essas três propriedades (BERALDO et al., 2022).

O processo de reticulação também tem sido explorado para melhorar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos de quitosana, uma vez que a reticulação das cadeias da quitosana diminuem a absorção de água pelo revestimento, diminuindo assim o contato do substrato metálico com o meio corrosivo. Publicações anteriores do nosso grupo relataram as propriedades anticorrosivas de revestimentos de quitosana reticulados com um composto natural (genipina) na liga de magnésio AZ31, tanto em solução de NaCl a 3,5% em massa (Y. POZZO et al., 2018) quanto em solução de Hank (Y. POZZO et al., 2019).

Devido às suas propriedades antibacterianas e antifúngicas, a quitosana também é usada como carregador de drogas no tratamento de algumas doenças (LI et al., 2022b; ZHAO et al., 2022). Isso amplia o potencial de aplicação da quitosana como revestimento anticorrosivo em aplicações biomédicas, onde pode não apenas reduzir a corrosão de ligas de magnésio, mas também entregar fármacos que contribuem para a recuperação do tecido danificado, diminuição do estresse causado por procedimentos cirúrgicos e redução dos riscos de infecção ou outros problemas relacionados à inserção de implantes metálicos.

### **3.3.5 Revestimentos responsivos sustentáveis**

Revestimentos de barreira física baseados em polímeros atendem a alguns requisitos de resistência à corrosão de ligas metálicas. No entanto, em ambientes complexos, esses revestimentos inevitavelmente seriam invadidos pelo meio corrosivo

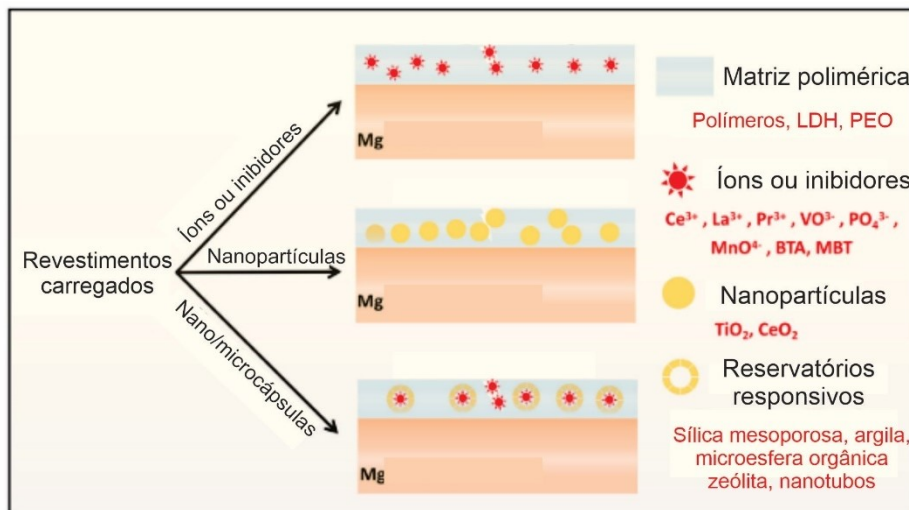
durante o uso. Nessas circunstâncias, a corrosão teria início na área infiltrada, reduzindo a vida útil e limitando as aplicações dos revestimentos. Portanto, é crucial desenvolver revestimentos protetores avançados que não apenas atuem como barreira, mas também inibam ativamente a corrosão, proporcionando proteção a longo prazo (NAZEER; MADKOUR, 2018).

A tendência atual em tecnologia de revestimentos é de gerar revestimentos capazes de sentir seu ambiente e apresentar uma resposta apropriada a mudanças do meio. O termo *smart coating* é frequentemente utilizado para se referir a esses materiais (NÓVOA; PÉREZ, 2023a). As propriedades físicas dessa classe de materiais podem ser dinamicamente modificadas como resposta a estímulos externos, como temperatura, pH ou composição química, esses sistemas são chamados também de revestimentos responsivos, por sua capacidade de responder às mudanças ambientais (ROSSI; SIMEONI; QUARANTA, 2021).

Os revestimentos responsivos anticorrosivos podem ser desenvolvidos pela incorporação intrínseca de inibidores anticorrosivos na matriz do revestimento (NAZEER; MADKOUR, 2018). Entretanto, diversos estudos recentes (MOHAMED et al., 2023; NÓVOA; PÉREZ, 2023b; SUN et al., 2023) têm demonstrado que é possível diminuir a degradação e melhorar a propriedade anticorrosiva dos inibidores ao armazená-los em nanorreservatórios, os quais podem liberá-los após o início do processo de corrosão, tornando o revestimento mais eficaz. A presença dos nanorreservatórios pode também melhorar as propriedades mecânicas e a proteção por barreira da matriz polimérica (ZHANG; PENG; LIU, 2021). Além disso, essas formulações de revestimento têm a vantagem de reduzir a liberação espontânea, que pode tornar o revestimento ineficaz com o tempo ou prejudicar o meio ambiente e a saúde humana, já que muitos inibidores são potencialmente tóxicos (GALVÃO et al., 2019). Estruturalmente esses revestimentos consistem em três partes: matriz (principalmente polímeros), recipientes responsivos (sílica mesoporosa, argila, microesferas orgânicas, zeólita, nanotubos, ciclodextrina e óxidos trocadores de íons) e inibidores (KARTSONAKIS et al., 2013). Em geral, esses revestimentos apresentam um processo de preparação mais complexo, porém proporcionam uma eficiência e

controle de proteção contra corrosão maior. Um resumo das formas de encapsulamento é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema representativo do modo de atuação dos revestimentos carregados com inibidores



Fonte: (ZHANG; PENG; LIU, 2021)

Os nanorreservatórios responsivos, carregados com inibidores, são geralmente incorporados uniformemente na matriz polimérica. Quando o processo de corrosão é iniciado devido à infiltração de eletrólito ou defeitos no revestimento, os inibidores são liberados dos recipientes por um estímulo específico e agem precisamente no local e momento do início da corrosão. Esses nanorreservatórios podem ser classificados de acordo com o mecanismo de liberação dos inibidores, incluindo pressão mecânica, pH, radiação e troca iônica (GALVÃO et al., 2019).

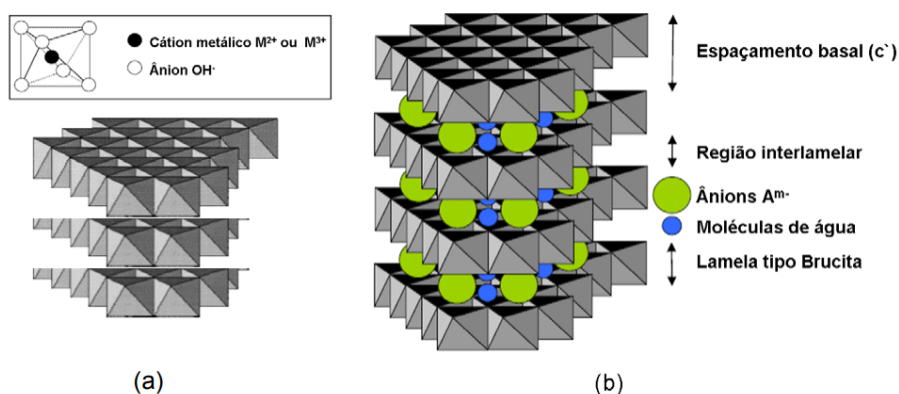
Os nanotubos de haloisita são compostos semelhantes à argila, com uma estrutura tubular que possui um espaço interno capaz de armazenar diversos tipos de moléculas. Devido às suas propriedades, a haloisita é amplamente utilizada como nanorreservatório em revestimentos inteligentes. Estudos demonstram o comportamento anticorrosivo dessas estruturas em diversas matrizes, como epóxi (RAN et al., 2023) e em polissacarídeos, como a quitosana (VERSTEG et al., 2024).

A utilização de hidróxidos duplos lamelares (*layered double hydroxide* - LDH) como nanorreservatórios de inibidores apresenta um grande potencial para aprimorar as



propriedades anticorrosivas de revestimentos poliméricos. Os LDHs são materiais lamelares iônicos pertencentes ao grupo das argilas aniônicas, com uma estrutura geral baseada em camadas semelhantes à brucita ( $Mg(OH)_2$ ). Na brucita, as camadas são eletricamente neutras, com cátions de magnésio localizados no centro de um octaedro, rodeados por seis grupos hidroxila nos vértices (Figura 12a). No LDH, a substituição isomórfica do magnésio por cátions trivalentes forma camadas carregadas positivamente, estabilizadas pela presença de ânions no espaço interlamelar ou galerias. Os LDHs sintetizados nesse trabalho são representados pela fórmula  $[(Zn^{2+}Mg^{2+})_{1-x}Al_x^{3+}(OH)_2]A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$ , sendo que  $A^{m-}$  representa um ânion com carga -m (Figura 12b) (RAMOS et al., 2014). Essa estrutura pode hospedar vários compostos, como  $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^-$ , e até moléculas orgânicas complexas, como drogas e biomoléculas, intercaladas no grande espaço interlamelar (SUN; DEY, 2015).

Figura 12 – Representação esquemática das estruturas: (a) brucita ( $Mg(OH)_2$ ) e (b) layered double hydroxide (LDH)

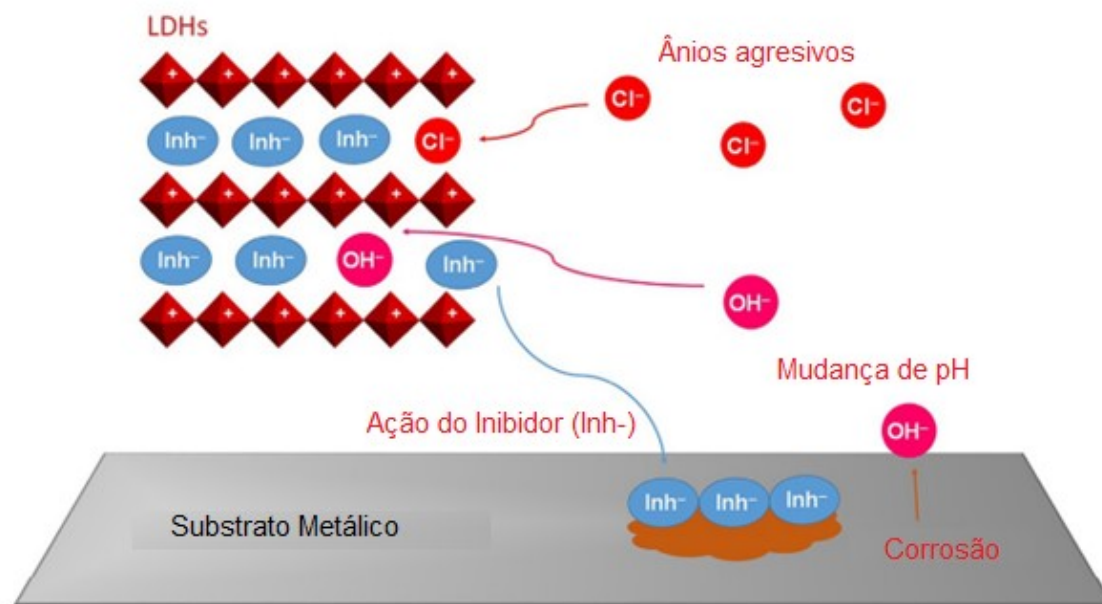


Fonte: KASEEM et al., 2021

A propriedade anticorrosiva do LDH está relacionada à capacidade desses compostos de intercalar inibidores de corrosão em uma estrutura lamelar, liberando o inibidor por meio de troca iônica sob condições alcalinas (CHEN et al., 2019a). Com o foco nas ligas de magnésio, os revestimentos responsivos anticorrosivos, contendo LDH, podem liberar, de forma controlada, inibidores que reagem com íons  $OH^-$  ou  $Mg^{2+}$  em caso de corrosão localizada, formando um precipitado insolúvel que inibe o processo de corrosão (NAZEER; MADKOUR, 2018).

Nanorreservatórios de LDH também podem capturar ânions agressivos, como íons cloreto, enquanto liberam inibidores. Além disso, esses materiais podem ser facilmente modificados. Os filmes protetores contendo nanorreservatórios de LDH dispersos no revestimento podem ser considerados responsivos, uma vez que os íons  $\text{OH}^-$  produzidos no processo de corrosão substituem os íons inibidores nas lamelas do LDH, resultando na liberação do inibidor no local e no momento do início da corrosão, melhorando o desempenho e a vida útil do revestimento (Figura 13) (KASEEM et al., 2021).

Figura 13 – Representação do mecanismo responsivo dos nanorreservatórios de LDH.



Fonte: (GALVÃO et al., 2019)

O LDH também pode ser produzido diretamente sobre o substrato metálico, possuindo propriedades significativas de barreira e sendo ambientalmente amigável. Isso o torna uma alternativa promissora para substituir métodos de conversão que utilizam compostos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (HUANG et al., 2021; IMANIEH; AFSHAR, 2019a; LI et al., 2022c). Entretanto, seu uso como nanorreservatórios dispersos em uma matriz polimérica apresenta maior possibilidade

de modificação e facilidade de uso. Além disso, essa abordagem pode melhorar as propriedades mecânicas de polímeros já empregados como revestimentos anticorrosivos.

Revestimentos que utilizam polímeros associados com LDH representam uma nova e promissora classe de revestimentos anticorrosivos. Chetan et al. (2021) investigaram o comportamento anticorrosivo de revestimentos baseados em polímeros condutores, como a polianilina (PANI), carregados com LDH. Foi demonstrado que essa combinação apresenta um desempenho anticorrosivo superior aos revestimentos clássicos, como a resina epóxi, e grande parte desse efeito é atribuída à modificação das propriedades mecânicas do revestimento polimérico com a introdução de partículas de LDH (PAWAR et al., 2023).

A quitosana é uma escolha apropriada para aplicação como matriz polimérica em revestimentos responsivos contendo LDH. Além das propriedades descritas anteriormente, diversos estudos destacam o potencial da quitosana como matriz polimérica para a introdução de nanopartículas que ajudam a proteger diversas ligas metálicas. John e colaboradores desenvolveram um novo revestimento baseado em quitosana e nanopartículas de dióxido de titânio para a proteção de ligas de aço. Os resultados indicaram que, em comparação com a utilização da quitosana pura, a adição das nanopartículas de óxido de titânio melhorou a capacidade anticorrosiva do aço (JOHN et al., 2019). Santos e colaboradores desenvolveram revestimentos responsivos com base em partículas de sílica carregadas com o inibidor benzotriazol (BZT) e quitosana como matriz. Os resultados demonstraram que a liberação controlada do inibidor é sensível ao pH, permitindo a seleção da faixa de pH desejada através do método de produção das nanopartículas (SANTOS; MARINO; RIEGEL-VIDOTTI, 2019). Liu e colaboradores relataram o desenvolvimento de um revestimento anticorrosivo que responde a mudanças de pH, baseado em quitosana e microrreservatórios de carbonato de cálcio revestido de alginato, contendo 1,10-fenantrolina-amina (APhen). Os microrreservatórios podem responder ao pH para liberar APhen, que não só atua como um indicador de corrosão, mas também como um inibidor (LIU et al., 2022b).

Seguindo o que foi discutido até aqui, a encapsulação de inibidores em nanorreservatórios de LDH utilizando a quitosana como matriz polimérica demonstra um grande potencial de aplicação no campo da proteção contra corrosão. Diversos inibidores naturais podem ser incorporados nos nanorreservatórios de LDH, sendo os ácidos orgânicos os mais promissores devido às suas propriedades sustentáveis. Neste trabalho, será desenvolvido um novo tipo de revestimento responsivo baseado nessa combinação de compostos e aplicado sobre a superfície de ligas de magnésio AZ31. Esses revestimentos terão a capacidade de liberar inibidores sustentáveis em uma taxa apropriada, respondendo às variações de pH causadas pelo processo de corrosão.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

- Chapas da liga de magnésio AZ31 (contendo 2,97% de Al, 0,85% de Zn, 0,24% de Mn, 0,02% de Si, <0,01% de Ca, <0,01% de Ni, 0,03% de Fe e o restante constituído de Mg) com dimensões aproximadas de 5,0 x 2,0 x 0,2 cm.

Reagentes utilizados para a síntese de LDH:

- Hidróxido de sódio (Neon Ltda)
- Nitrato de magnésio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda)
- Nitrato de zinco (Dinâmica Química Contemporânea Ltda)
- Nitrato de alumínio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda)
- Nitrato de sódio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda)

Matriz polimérica:

- Quitosana (Sigma-Aldrich) - com massa molar média de 161.000 Da e grau de desacetilação de 70,8%.

Inibidores orgânicos:

- Bases conjugadas dos ácidos vanílico (Sigma-Aldrich), gálico (Sigma-Aldrich) e cítrico (Sigma-Aldrich).

Todos os reagentes apresentaram grau de pureza igual ou superior a 98% e foram utilizados conforme recebidos.

## 4.2 Síntese do *layered double hydroxide* (LDH)

LDH contendo ânions nitrato (referido como LDH-0) foi sintetizado utilizando o método de co-precipitação. Segundo a literatura, para ser classificado como LDH, o composto precisa ter uma proporção de cátions bivalentes para trivalentes entre 4 e 2, embora haja exceções (LEE et al., 2016). Devido à quantidade de estudos que utilizam a proporção 2:1, essa foi a proporção adotada para a síntese do LDH-0 nesta tese. Para isso, 50 mL de uma solução contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  foram adicionados lentamente, aproximadamente ao longo de 1,5 horas, a 100 mL de uma solução de  $\text{NaNO}_3$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação vigorosa em temperatura ambiente. Durante essa reação, o pH da solução foi mantido em um valor constante igual a 10 pela adição simultânea de uma solução de  $\text{NaOH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, a suspensão resultante foi aquecida a  $65^\circ\text{C}$  por 24 horas para permitir a cristalização dos LDHs. O produto obtido foi centrifugado e lavado quatro vezes com água destilada fervente. O LDH precursor produzido por esse método contém íons nitrato em suas galerias, que serão posteriormente substituídos por inibidores orgânicos por meio do processo de troca iônica.

## 4.3 Processo de troca iônica

O processo de troca iônica foi realizado adicionando-se as partículas de LDH-0 em solução aquosa ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) de um dos seguintes ânions orgânicos: vanilato, galato ou citrato. Previamente, os sais de sódio desses ânions foram preparados neutralizando soluções aquosas dos respectivos ácidos com quantidades estequiométricas de  $\text{NaOH}$ . A mistura do LDH com cada solução salina foi feita sob atmosfera de nitrogênio e agitada por 2 horas. Em seguida, as dispersões foram centrifugadas e o sobrenadante de LDH foi lavado quatro vezes com água destilada fervente. Posteriormente, os LDHs foram congelados em nitrogênio líquido e secos por liofilização, resultando em um pó fino. As partículas de LDH carregadas com as bases conjugadas dos ácido vanílico, ácido gálico e ácido cítrico foram denominadas como LDH-V, LDH-G e LDH-C, respectivamente.

#### 4.4 Preparação de revestimentos

As chapas da liga de magnésio AZ31 foram previamente lixadas usando uma politriz, utilizando lixa d'água com granulometria 1200. Posteriormente, os substratos lixados foram imersos em uma solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup>, sob agitação constante, a 90 °C, por 24 horas. Após esse período, os substratos foram lavados com água e secos sob vácuo a 100 °C por 2 horas. Esse pré-tratamento foi essencial para prevenir a corrosão do metal durante o processo de revestimento, formando uma camada de hidróxido de magnésio que separa a superfície do metal da solução ácida de quitosana.

Os revestimentos foram depositados sobre o substrato metálico por *dip-coating*, utilizando-se uma solução de quitosana 0,5% (m/v) acidificada com ácido acético até um pH de 5,4. Para cada amostra, foram aplicadas duas camadas de revestimento. Os nanorreservatórios de LDH foram dispersos na solução de quitosana com o auxílio de um misturador Ultraturrax, operando a 16000 rpm, formando uma dispersão de 0,1% em massa. Por fim, as amostras foram secas à temperatura ambiente por 24 horas e, em seguida, sob vácuo a 100 °C por 3 horas.

Neste estudo, os substratos revestidos apenas com quitosana, sem LDH, são denominados CHI, enquanto as amostras revestidas com quitosana contendo LDH carregado com os ânions nitrato, vanilato, galato e citrato são denominadas CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C, respectivamente.

#### 4.5 Caracterização dos revestimentos e nanorreservatórios

O corte transversal e a superfície das amostras revestidas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio eletrônico JEOL JSM-6390LV, com uma tensão de aceleração de 8 kV. Para a análise dos cortes transversais, os corpos de prova foram montados com resina epóxi, polidos transversalmente e posicionados perpendicularmente ao suporte da amostra.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar o LDH preparado. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IRPrestige SHIMADZU em disco KBr, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 50 varreduras.

A estrutura cristalina do LDH preparado foi estudada por difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro de raios X D2 Phaser (Bruker), com radiação de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando a uma corrente de 10 mA e tensão de 30 kV, equipado com um detector de cintilação unidimensional LINXEYE.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50. As medições foram conduzidas na faixa de temperatura de 25–800 °C a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  sob uma atmosfera de nitrogênio.

Foram realizadas também medições do potencial zeta das partículas de LDH sintetizadas. Para isso utilizou-se o equipamento ZetaSizer. Inicialmente, as amostras de LDH foram preparadas dispersando-se uma quantidade adequada de partículas em água destilada para formar uma suspensão estável. A concentração da suspensão foi ajustada para garantir que a densidade das partículas estivesse dentro da faixa ideal para a medição do potencial zeta. A suspensão preparada foi cuidadosamente transferida para a célula de medição do ZetaSizer, evitando a introdução de bolhas de ar que pudessem interferir nos resultados. O equipamento foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante, garantindo a precisão das medições. Uma vez configurado, o ZetaSizer foi utilizado para medir o potencial zeta das partículas de LDH na suspensão.

#### **4.6 Ensaio de inchamento**

As amostras do filme de revestimento foram preparadas cortando-se em tamanhos padronizados, 2 cm x 2 cm. As dimensões iniciais de cada amostra (comprimento, largura e espessura) foram medidas e registradas usando uma régua. A massa inicial de cada amostra foi medida e registrada usando uma balança analítica.

Em seguida, as amostras foram colocadas em um recipiente contendo a solução de teste, certificando-se de que todas as amostras estavam completamente submersas. O cronômetro foi iniciado para marcar o tempo de imersão, deixando as amostras submersas na solução por um período total de 14 dias.

Após os períodos de imersão de 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h e 168 h, cada amostra foi cuidadosamente removida do recipiente. Utilizou-se papel absorvente para secar suavemente a superfície da amostra, removendo o



excesso de líquido sem pressionar ou deformar o filme. Posteriormente a massa da amostra foi medida e registrada. No final da pesagem a amostra voltou para solução de imersão até o final do experimento.

Para calcular o inchamento, utilizou-se a equação:

$$\text{Inchamento}(\%) = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa inicial}}{\text{Massa inicial}} \times 100\%$$

#### 4.7 Teste de liberação do inibidor

A responsividade dos nanorreservatórios de LDH ao pH foi avaliada por meio de um teste de liberação de inibidores em diferentes níveis de pH. Para isso, amostras de LDH-V, LDH-G e LDH-C (1% em massa) foram adicionadas a soluções de NaOH com pH variando entre 9 e 12. Durante todo o procedimento, o pH foi monitorado continuamente por um pH-metro. As suspensões foram agitadas magneticamente e, a cada 20 minutos ao longo de um período de 185 minutos, uma alíquota foi retirada para análise. Após esse tempo, uma última alíquota foi retirada após 24 horas. Cada alíquota foi centrifugada para remover as partículas de LDH não solúveis. A concentração do inibidor na solução sobrenadante foi determinada por espectrofotometria UV-Vis utilizando um espectrofotômetro MODELO NOVA 1800UV. As absorbâncias foram registrados em comprimentos de onda específicos para cada inibidor (260 nm, 270 nm e 288 nm para os ácidos vanílico, gálico e cítrico, respectivamente).

#### 4.8 Ensaio de corrosão

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi conduzida utilizando o potenciostato PalmSens 3. A célula eletroquímica empregada consistia em três eletrodos: um eletrodo Ag/AgCl (com KCl saturado) como referência, um bastão de grafite (com uma área imersa de 28.7 cm<sup>2</sup>) como eletrodo auxiliar e a amostra como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi posicionado no fundo de uma célula eletroquímica, em contato com a solução corrosiva por uma área de 1 cm<sup>2</sup>. Dois meios

corrosivos foram utilizados: um simulando o ambiente marinho, contendo NaCl a 3,5% a 25 °C, e outro simulando urina humana conforme a DIN EN 1616:1999 para aplicações biológicas a 37 °C, com composição descrita na Tabela 3.

Para evitar a proliferação de microrganismos, uma pequena quantidade de NaN<sub>3</sub> foi adicionada. As amostras imersas em urina artificial foram mantidas a 37 °C em uma estufa com regulação de temperatura, sendo retiradas apenas durante as medições de impedância, que duraram aproximadamente 15 minutos cada. Foram realizadas cinco análises EIE ao longo de um intervalo de 28 dias, com a primeira medição obtida após 30 minutos de estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Uma perturbação senoidal de 10 mV em relação à OCP foi aplicada em todas as medições, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz. Após cada medição, o sistema foi coberto com um filme de PVC para evitar a mudança na concentração da solução corrosiva devido à evaporação do solvente.

Tabela 3 – Composição da urina artificial de acordo com DIN EM 1616:1999

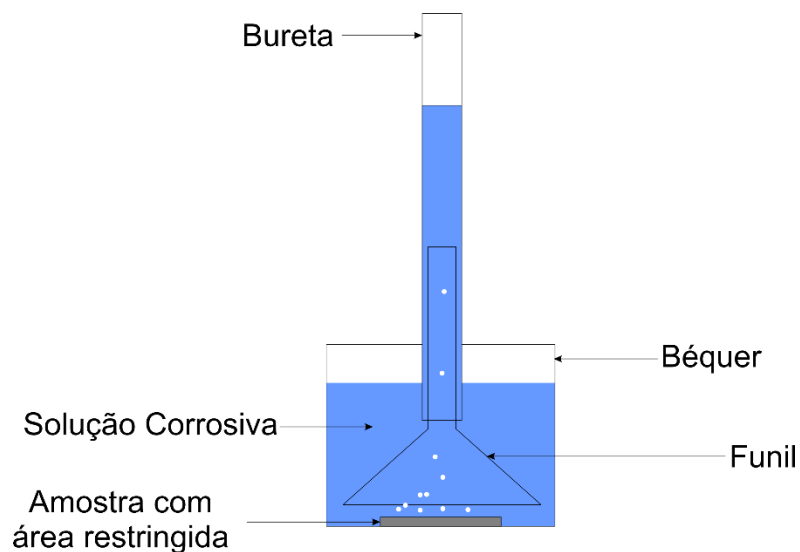
Componente	Concentração / mmol L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	56
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	18
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	18
NaCl	154
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	21
Cratinina	18
Ureia	416
NaN <sub>3</sub>	2,366 x 10 <sup>-1</sup>

Tradicionalmente, não se utiliza a triplicata nesse tipo de análise devido à complexidade e aos recursos necessários. Foi realizada apenas uma duplicata para confirmar a tendência dos resultados. Os resultados mostraram consistência entre as amostras. Para uma melhor compreensão física dos dados de impedância, eles foram ajustados utilizando um circuito equivalente que se adequa aos dados obtidos. O

programa EISSA1 foi utilizado, e optou-se pelo algoritmo Levenberg-Marquardt para ajustar os parâmetros em modelos não lineares.

Além das análises de impedância, foram conduzidos testes de desprendimento de gás hidrogênio. O volume de desprendimento de hidrogênio foi medida utilizando um arranjo composto por um béquer, um funil e uma bureta, conforme descrito por Zhang Chun-Yan et al. (2010) (CHUN-YAN et al., 2010) (Figura 14). As amostras foram montadas em resina epóxi para controle da área de exposição ( $1 \text{ cm}^2$ ), e o volume de gás desprendido foi medido diariamente. Três amostras foram medidas para cada condição de exposição.

Figura 14 – Esquema do arranjo composto por um béquer, um funil e uma bureta para a medição do volume de hidrogênio liberado



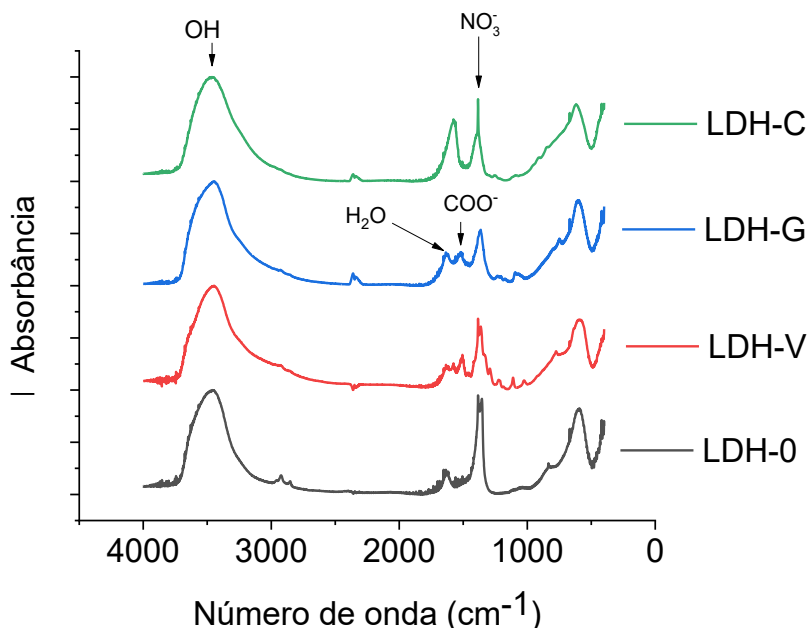
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das partículas de LDH

#### 5.1.1 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros no infravermelho para LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C estão apresentados na Figura 15. Todas as amostras apresentam bandas na faixa de 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento OH dos grupos hidroxilas livres nos interstícios do LDH. Uma banda em 1640  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de distorção das moléculas de água presente entre as camadas catiônicas de LDH. Na faixa de 1750  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros mostram bandas convolutas relacionadas a hidróxidos e óxidos. Além disso, a banda intensa em 1350  $\text{cm}^{-1}$ , com um ombro próximo a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde aos modos de estiramento simétrico e assimétrico dos ânions nitrato. Os picos amplos abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos modos de estiramento  $\text{Zn}^{2+}\text{-OH}^-$  e  $\text{Al}^{3+}\text{-OH}^-$ , que são característicos de sistemas LDH (BOTAN; DE BONA SARTOR, 2020a; DAS; PARIDA, 2021; MOSTAFA et al., 2022).

Figura 15 – Espectros FTIR para LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C.



As duas bandas de absorção relacionadas ao estiramento assimétrico ( $1508\text{ cm}^{-1}$ ) e simétrico ( $1364\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo  $\text{COO}^-$  estão presentes nos espectros das amostras carregadas com inibidores. A banda vibracional C-C ( $1598\text{ cm}^{-1}$ ), associada ao anel aromático, é observada apenas nos espectros de LDH-V e LDH-G, o que está em consonância com a estrutura química dos ácidos orgânicos presentes nos nanorreservatórios de LDHs. Além disso, os espectros também exibem a banda assimétrica do grupo  $\text{CH}_3$  ( $1029\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular do CH aromático ( $1112\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento do  $\text{O-CH}_3$  ( $1185\text{ cm}^{-1}$ ).

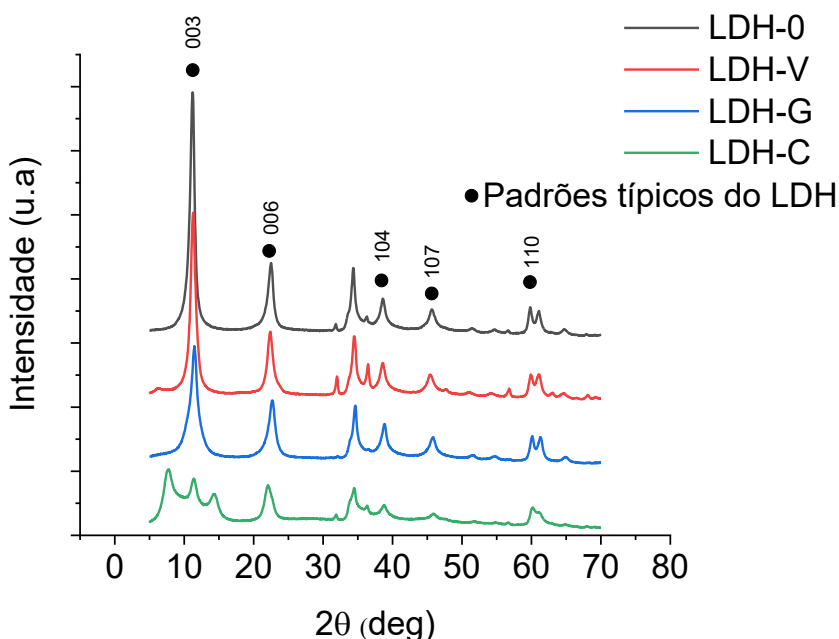
### 5.1.2 Difração de raios X

A análise por difração de raios X (DRX) é fundamental para compreender a estrutura dos LDHs. Essa técnica envolve a emissão de um feixe de raios X na amostra, com variação do ângulo de incidência, e gera um padrão de difração que revela informações estruturais cruciais (BOTAN; DE BONA SARTOR, 2020b).

Os padrões de DRX confirmaram a formação dos LDHs, exibindo os típicos padrões de difração da estrutura hexagonal desses materiais (Figura 16). A interpretação da estrutura do LDH é baseada na posição e intensidade dos picos

presentes no padrão de DRX. As reflexões basais (00l) estão diretamente relacionadas ao empilhamento das camadas, permitindo a determinação do espaçamento basal (d) (BOTAN; DE BONA SARTOR, 2020b).

Figura 16 – Padrão de DRX para partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C.



Uma reflexão basal (003) proeminente em torno de  $10^\circ$  determina o espaçamento basal, que corresponde à espessura da camada catiônica de hidróxidos mais a espessura da camada aniônica das galerias de LDH (SUN; DEY, 2015). O valor calculado do espaçamento do plano (003) pela equação de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ) é  $d = 0,79$  nm, consistente com resultados anteriores (SHULHA et al., 2022). As reflexões (110) em torno de  $60^\circ$  permitem avaliar a distância entre dois cátions metálicos, com valor de 0,154 nm, refletindo o raio dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que constituem a camada hidróxida.

A ausência de linhas de difração relacionadas aos ácidos orgânicos em LDH-V, LDH-G e LDH-C sugere que todos os inibidores estão dentro das galerias de LDH. Para LDH-V e LDH-G, a presença de moléculas de água e nitrato dentro das galerias resulta em um espaçamento (003) superior ao das moléculas inibidoras, mantendo o espaçamento basal inalterado (SUN; DEY, 2015). No entanto, para LDH-C, a presença

de fases com espaçamentos maiores entre as lamelas catiônicas sugere que o ânion citrato tem um raio de hidratação maior, levando a uma maior quantidade de moléculas de água nas galerias do LDH (ROJAS et al., 2014).

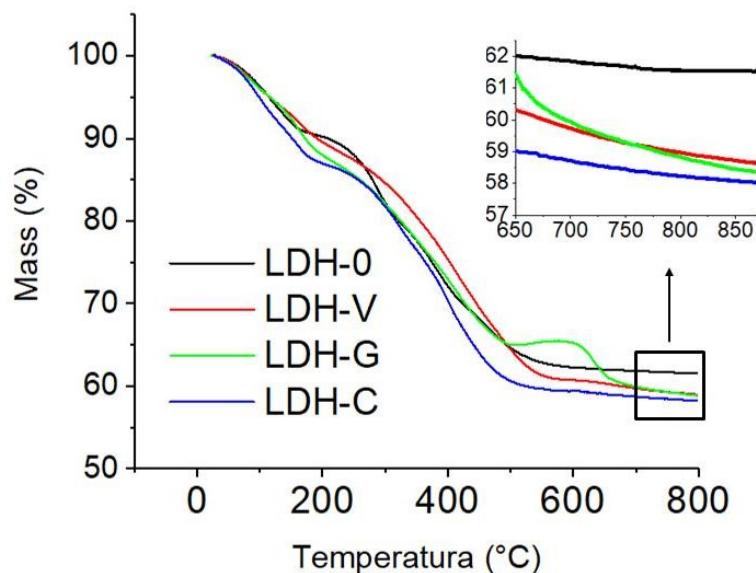
Uma análise detalhada dos padrões de DRX de LDH-C revelou a presença de duas fases de LDH indicadas pela separação de picos fundamentais das reflexões do tipo 00l. A formação de duas fases é comum nesse sistema, com exemplos bem documentados na literatura (POZNYAK et al., 2009).

Durante as reações de troca iônica, as partículas de LDH formaram aglomerados, resultando na entrada seletiva dos íons inibidores nas galerias dos LDHs superficiais. Isso gerou duas fases de LDH, uma superficial carregada com íons inibidores e outra mais interna sem esses íons, devido à dificuldade dos íons inibidores alcançarem essa região. Para os íons vanilato e galato, essa diferenciação não foi observada, uma vez que ambas as fases possuem galerias do mesmo tamanho. No entanto, para os íons citrato, foi identificada a formação de duas fases distintas, relacionadas à entrada do inibidor nas galerias dos LDHs superficiais e ao LDH dentro dos aglomerados, com galerias do mesmo tamanho que as fases carregadas com os outros inibidores. Utilizando novamente a equação de Bragg, a fase contendo os íons citrato possui uma distância  $d$  de 1,54 nm.

### **5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

A decomposição térmica do LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C foi analisada por meio de termogravimetria (TGA), resultando em curvas características para o LDH (OLYA et al., 2020; YADAV; DASGUPTA, 2022). O primeiro estágio de perda de massa, ilustrado na Figura 17, está associado à evaporação da água (100-200 °C), enquanto o segundo estágio está ligado à eliminação de água da decomposição dos grupos OH<sup>-</sup> das camadas de brucita do LDH, à decomposição de íons nitrato e à decomposição de compostos orgânicos carregados no LDH (200-500 °C).

Figura 17 – Curvas termogravimétricas obtidas por TGA.



Observa-se que a quantidade de água contida nas galerias das partículas LDH-0, LDH-V e LDH-G é de aproximadamente 9,6%, 12,2% e 13,0%, respectivamente. No caso do LDH-C, essa região exibiu uma liberação de água mais significativa, indicando uma maior quantidade de moléculas de água nas galerias de LDH, cerca de 14,0%, o que está em concordância com os dados de DRX, que sugerem a presença de uma fase com maior distância entre as camadas de hidróxido do LDH. Essa maior quantidade de água pode estar associada ao maior raio de hidratação da base conjugada do ácido cítrico, pois se trata de ânions com maior densidade de carga (ROJAS et al., 2014).

No contexto desta pesquisa, a informação mais relevante obtida dos resultados de TGA é a quantidade de inibidor carregado nas galerias dos LDHs, que pode ser deduzida pelo excesso de perda de massa observada para os LDHs carregados em comparação com o LDH-0. Os excessos de perda de massa observados para LDH-V, LDH-G e LDH-C são de 3,0%, 3,3% e 3,5%, respectivamente. Esses valores são consistentes com outros LDHs carregados com inibidores mencionados na literatura (FANG et al., 2023; WANG et al., 2022). Consequentemente, a quantidade de ácidos

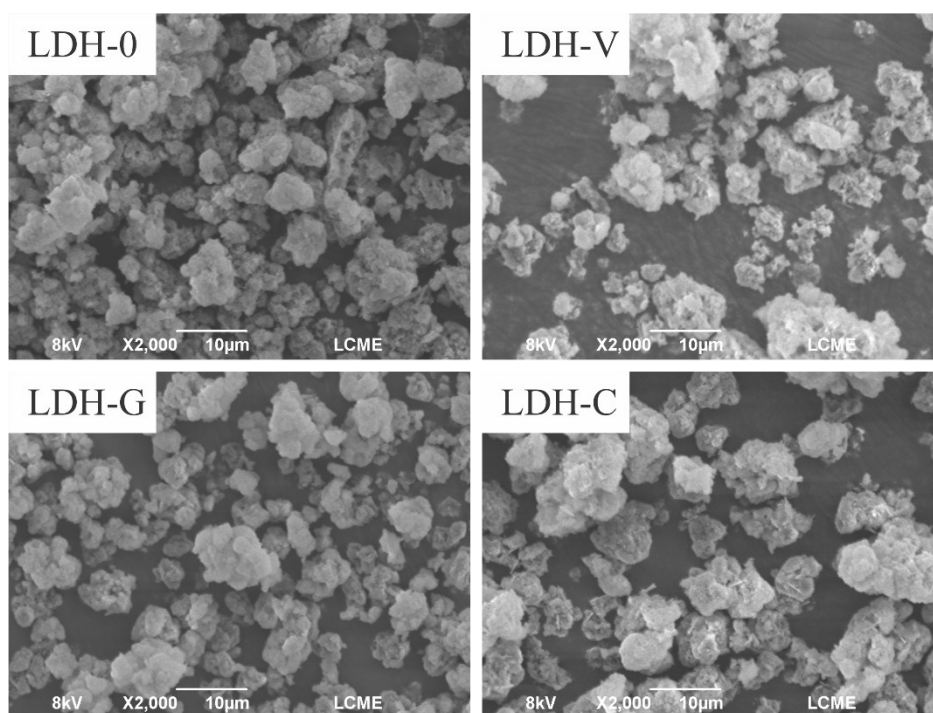


orgânicos por unidade de massa de partículas de LDHs carregadas foi de 0,18 mmol g<sup>-1</sup>, 0,20 mmol g<sup>-1</sup> e 0,18 mmol g<sup>-1</sup> para LDH-V, LDH-G e LDH-C, respectivamente.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C são apresentados na Figura 18. Conforme evidenciado na literatura, o LDH geralmente exibe uma morfologia que consiste em placas com uma notável tendência à aglomeração, com tamanhos variando de 50 nm a 10 µm (CHEN et al., 2021; MEI et al., 2019; ZHELUDKEVICH et al., 2010). Notavelmente, a morfologia observada para a amostra LDH-0 se assemelha à descrição anterior.

Figura 18 – Micrografias por microscopia eletrônica de varredura de partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C.



É interessante notar que a carga do inibidor não parece alterar significativamente a morfologia do LDH, porém, é possível observar a presença de agregados menores. Este comportamento está em consonância com descobertas anteriores na literatura,

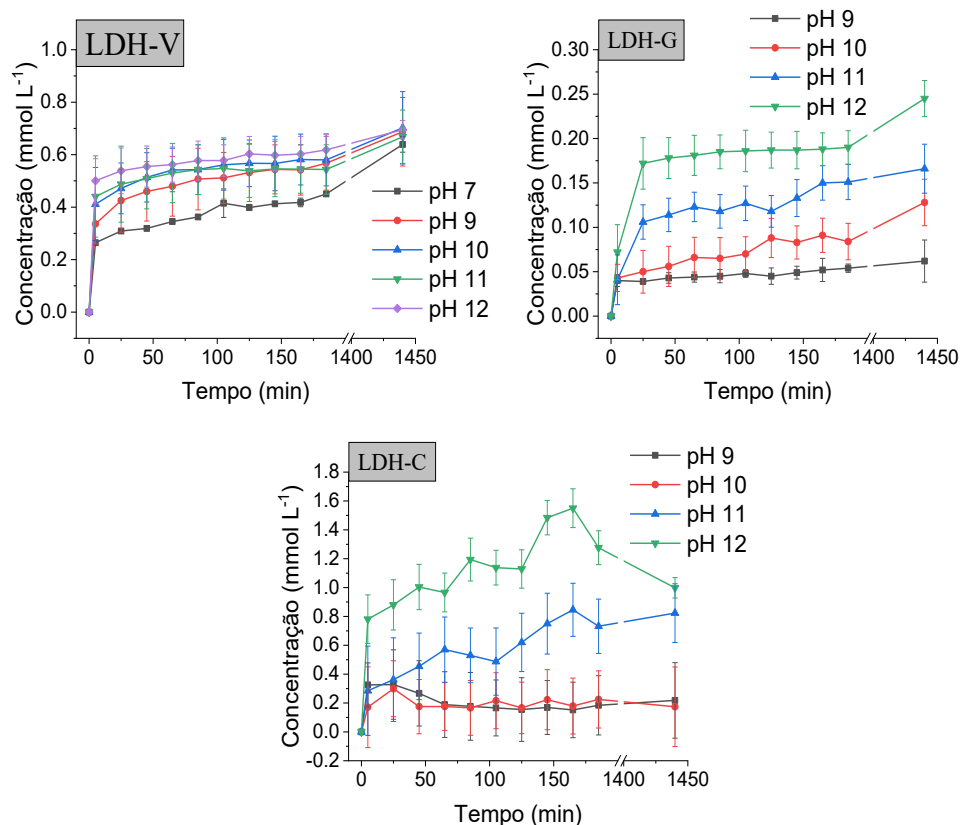
especialmente em estudos envolvendo partículas de LDH carregadas com 2-mercaptobenzotiazolato (MBT) (POZNYAK et al., 2009). Essa consistência reforça a estabilidade da estrutura morfológica do LDH frente à introdução de diferentes agentes ou compostos.

Os resultados sugerem a eficácia do processo de síntese dos LDH, garantindo uma distribuição homogênea do tamanho das partículas. Outra observação relevante é a possível correlação entre a morfologia das partículas de LDH e suas propriedades funcionais. A presença de agregados menores após a carga do inibidor indica uma maior área superficial das partículas, potencialmente influenciando na capacidade de liberação do inibidor pelas partículas de LDH.

#### ***5.1.5 Teste de liberação do inibidor***

Os LDHs são compostos argilosos que podem trocar ânions inibidores por íons  $\text{OH}^-$ . Assim, o pH pode atuar como um gatilho para a liberação sob demanda de inibidores (HAKEEM et al., 2018). A responsividade dos nanorreservatórios de LDH ao aumento do pH foi avaliada por meio de testes de liberação de inibidores em diferentes pHs. Os resultados são apresentados na Figura 19. Pode-se observar que a taxa de liberação dos inibidores aumenta com o pH.

Figura 19 – Perfil de liberação dos íons vanilato (LDH-V), galato (LDH-G) e citrato (LDH-C) durante um período total de 24 horas de exposição das partículas de LDHs em soluções de diferentes pHs.



De acordo com a literatura, quanto mais intensa for a interação do inibidor com a estrutura do LDH, menor será sua taxa de liberação, especialmente para ânions com polaridade similar (ROJAS et al., 2014). Essa tendência é observada para LDH-V e LDH-G, onde LDH-G apresenta uma taxa de liberação mais baixa, possivelmente devido a uma interação mais forte das hidroxilas do íon galato com a estrutura do LDH. Estudos anteriores mostram que a taxa de liberação dos ácidos orgânicos é principalmente determinada pela densidade de carga e polaridade das bases conjugadas, o que também influencia a interação das partículas de LDH com a água e, conseqüentemente, a capacidade de difusão dos íons OH<sup>-</sup> (ROJAS et al., 2014). Portanto, a taxa de liberação mais rápida observada para LDH-C pode estar relacionada à maior densidade de carga do ânion citrato. A maior interação das partículas de LDH-C com a água está associada ao aumento do espaço das galerias do LDH, o que é consistente com os resultados de DRX e TGA.

A cinética de liberação dos ânions orgânicos seguiu um mecanismo controlado por difusão, como evidenciado pelos perfis de liberação observados ao longo do tempo. Esse comportamento também foi encontrado em outros sistemas de LDH descritos na literatura (MISHRA; DASH; PANDEY, 2019; ROJAS et al., 2014; WANG; ZHANG, 2011; WOO et al., 2011). Pode-se observar que o perfil de liberação do LDH-G é mais controlado e regular, um comportamento interessante para aplicações anticorrosivas, pois pode aumentar o tempo de vida útil do revestimento, atuando quando e onde for necessário.

### $\Omega$

A introdução das bases conjugadas dos ácidos orgânicos desempenha um papel significativo na modificação das propriedades de superfície das partículas de LDH. Os resultados experimentais do potencial zeta revelaram uma alteração marcante nesses parâmetros, evidenciando uma mudança substancial na carga superficial dos LDHs. Notavelmente, a introdução dos ácidos orgânicos resultou em uma redução significativa do potencial zeta, que passou de 22-24 mV para valores na faixa de (-13)-(-24) mV (conforme detalhado na Tabela 4).

Tabela 4 – Valores de potencial zeta para as partículas de LDH-0, LDH-V, LDH-G e LDH-C em mV.

	LDH-0	LDH-V	LDH-G	LDH-C
Replicata 1	22,5	-13,4	-13	-19,7
Replicata 2	22,4	-12,9	-11,2	-22,8
Replicata 3	24	-12,9	-12,1	-24,9

Destaca-se que a diminuição mais expressiva do potencial zeta foi observada com a introdução dos íons citrato, indicando uma influência considerável da densidade de carga desses ânions. A presença dos íons citrato, com sua carga densa, parece ter um efeito particularmente pronunciado na mudança da carga superficial dos LDHs.

É interessante observar que essa alteração na carga superficial está em consonância com descobertas anteriores na literatura. Vários estudos indicam que a introdução de uma quantidade suficiente de ânions nas partículas de LDH pode levar a uma inversão de carga na superfície, passando de positiva para negativa (KENTJONO et al., 2010; WEI; WEI; GAO, 2011). Esse fenômeno é relevante não apenas para compreender a estabilidade coloidal das partículas, mas também para avaliar as interações com outros íons em solução e, conseqüentemente, estudar formas de controlar a liberação dos inibidores.

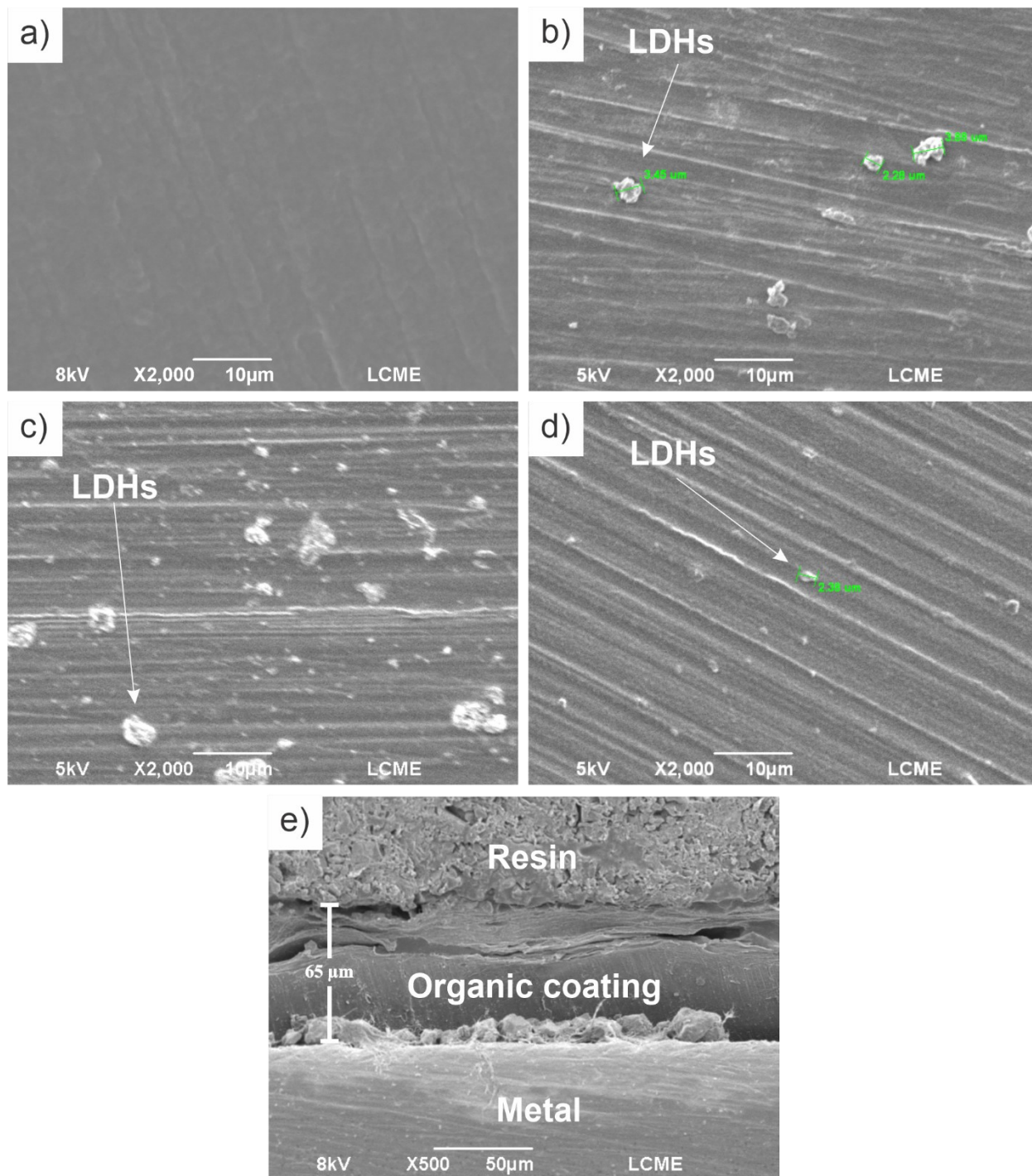
## 5.2 Caracterização dos revestimentos

### ***Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

Micrografias da superfície dos revestimentos CHI, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C são mostradas na Figura 20. Os filmes exibiram uma estrutura uniforme, e as imagens de MEV dos revestimentos CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C confirmam a presença de aglomerados de partículas de LDH (Figura 20). Os aglomerados apresentaram distribuição uniforme na matriz de quitosana com diâmetro na faixa de 2 a 4  $\mu\text{m}$ . Através da micrografia da seção transversal do revestimento CHI, é possível afirmar que o revestimento é compacto, com espessura de cerca de 65  $\mu\text{m}$  (Figura 20e). Imagens semelhantes foram obtidas em outros estudos nos quais partículas de LDH foram inseridas em um revestimento orgânico. (LI et al., 2011).

Na literatura, a presença de poros em filmes de quitosana é comumente observada através de imagens de MEV (FRINDY et al., 2017; SOUBHAGYA; MOORTHY; PRABAHARAN, 2020), demonstrando estruturas porosas formadas durante o processo de secagem. No entanto, na Figura 20e, a ausência de poros visíveis pode ser atribuída ao método de preparação da amostra. Especificamente, a área transversal do filme foi lixada para obter uma superfície mais polida, visando uma melhor observação no MEV. Este procedimento pode ter alterado a morfologia superficial, preenchido ou fechado os poros, ou ainda modificado a estrutura original da amostra, dificultando a visualização dos poros que, de acordo com a literatura, estariam presentes.

Figura 20 – Micrografia de superfície dos revestimentos CHI (a), CLDH-V (b), CLDH-G (c), CLDH-C (d) e micrografia de seção transversal de revestimento de CHI (e)



Um aspecto interessante observado foi que, no revestimento CLDH-C, os aglomerados das partículas apresentaram um tamanho menor em comparação com os revestimentos CLDH-V e CLDH-G. Esta diferença foi atribuída ao potencial zeta mais

negativo das partículas de LDH carregadas com ácido cítrico, em virtude da interação entre as cargas da matriz polimérica, composta por um polímero catiônico, e as partículas de LDH. Essa interação promoveu uma melhor dispersão das partículas de LDH na matriz polimérica, reduzindo a formação de aglomerados e contribuindo para uma distribuição mais uniforme das partículas ao longo do revestimento.

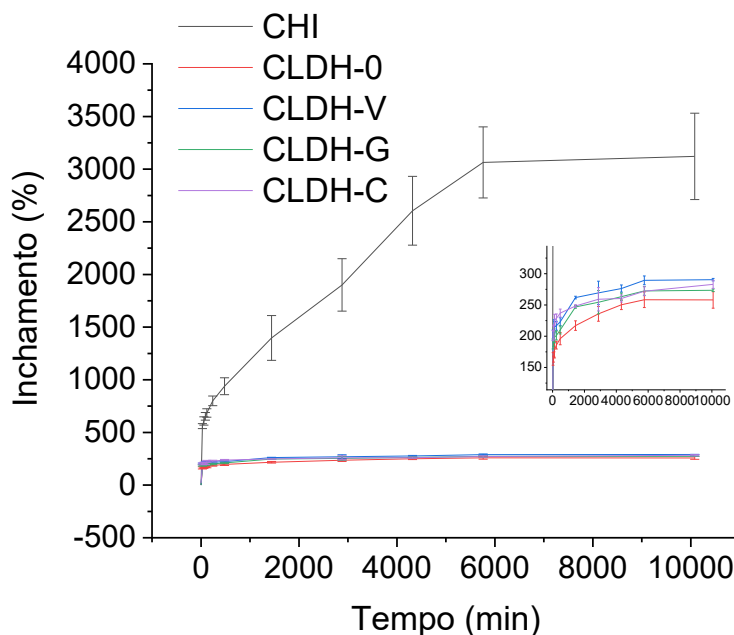
As micrografias mostram também que a adição de partículas de LDH aos revestimentos resultou em uma superfície mais rugosa. Durante o processo de incorporação das partículas de LDH na matriz polimérica, ocorreu a aglomeração das partículas. Esses aglomerados contribuíram para a rugosidade da superfície do revestimento.

### **5.2.1 Ensaio de inchamento**

A absorção de água em ambientes aquosos desempenha um papel crucial no controle do processo de corrosão em metais. Esse fenômeno é particularmente relevante devido à sua influência direta na entrada de eletrólito no filme de proteção, criando um canal de comunicação elétrica entre o meio corrosivo e o substrato metálico subjacente. A presença de água permite a dissolução de íons no meio corrosivo, promovendo reações eletroquímicas que levam à oxidação do metal. Além disso, a água pode agir como um agente transportador, facilitando o transporte de íons corrosivos e acelerando o processo corrosivo.

Para medir quantitativamente a absorção de água no revestimento quando as amostras ficam imersas no meio corrosivo foram realizados ensaios de inchamento. Os resultados para as amostras imersas na solução de NaCl 3,5% estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Valores de inchamento dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 3,5%.



Os resultados obtidos nos ensaios de inchamento para os filmes CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C revelam a influência das partículas de LDH na absorção de água e, conseqüentemente, na resistência à corrosão dos filmes. Inicialmente, destaca-se a diferença marcante nos valores de inchamento entre os filmes CHI e os filmes CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C. Enquanto os filmes de quitosana pura apresentaram um alto grau de inchamento, da ordem de 3000%, os filmes com LDH reduziram significativamente esse valor para cerca de 300%. Essa discrepância sugere que a presença de LDH tem um efeito substancial na redução da absorção de água pelos filmes.

A explicação para essa diferença é a capacidade das partículas de LDH de preencher os poros formados durante a secagem do filme. A presença desses poros, causados pela presença de pequenas bolhas de ar durante o processo de secagem, cria canais de entrada para a água, aumentando assim a absorção de água pelo filme. No entanto, quando as partículas de LDH estão presentes na matriz do revestimento,



elas ocupam esses poros, impedindo a entrada de água e reduzindo, conseqüentemente, a absorção de água pelo filme.

Além disso, é interessante observar que a absorção de água para as amostras contendo LDH não carregado com inibidores (CLDH-0) foi significativamente menor do que para as amostras contendo LDH carregadas com inibidores (CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C). Essa diferença sugere que a presença dos inibidores naturais pode afetar a interação entre as partículas de LDH e a matriz polimérica, influenciando assim a capacidade de preenchimento dos poros e, conseqüentemente, a absorção de água pelos filmes.

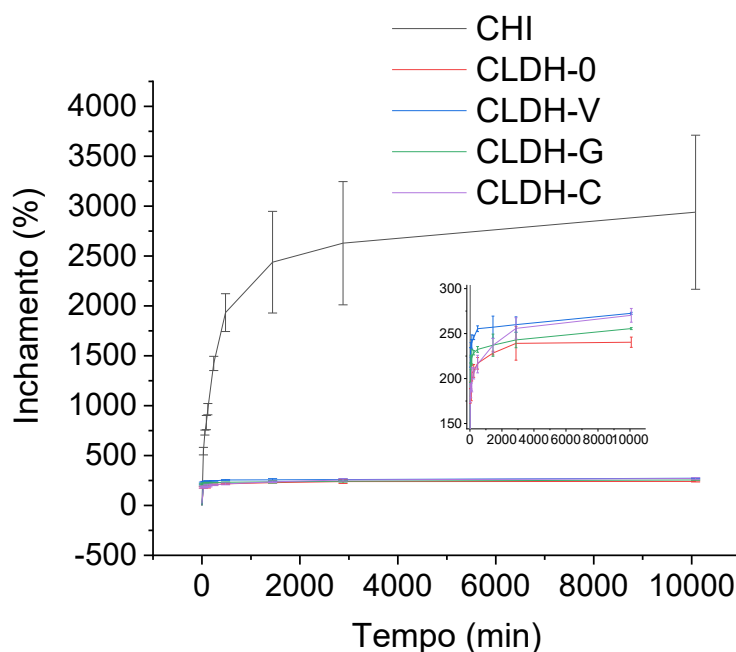
Esses resultados têm implicações significativas para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos mais eficazes. A capacidade das partículas de LDH de reduzir a absorção de água dos filmes de revestimento pode melhorar significativamente sua durabilidade e resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos. Além disso, a influência dos inibidores naturais na absorção de água destaca a importância de considerar não apenas a presença de LDH, mas também sua funcionalização com agentes anticorrosivos.

Os mesmos ensaios de inchamento foram realizados com as amostras imersas na solução de urina artificial (Figura 22). Nos tempos iniciais dos experimentos, foi observado que as amostras imersas na urina artificial apresentaram uma absorção média de água maior em comparação com os filmes imersos na solução de NaCl 3,5%. Este resultado está em conformidade com a expectativa teórica de que soluções com menor concentração de sais facilitam uma maior absorção de água pelos filmes de quitosana. A menor concentração de sais na urina artificial ( $344,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em comparação com solução de NaCl 3,5% ( $598 \text{ mmol L}^{-1}$ ), resulta em uma menor pressão osmótica, o que permite uma maior infiltração de água nos filmes.

Conforme o tempo de imersão avançou, a diferença na absorção de água entre as duas condições começou a diminuir. Nos tempos finais, o inchamento médio dos filmes de quitosana em ambas as soluções se tornou semelhante. Esse comportamento pode estar relacionado a um equilíbrio na capacidade de absorção dos filmes de quitosana, onde, após um período prolongado de imersão, os filmes

alcançam um estado de saturação, independentemente da concentração inicial de sais na solução.

Figura 22 – Valores de inchamento dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em diferentes tempos de imersão em urina artificial.



Essas observações são fundamentais para compreender o comportamento anticorrosivo do revestimento em ambientes realistas, uma vez que a absorção de água influencia diretamente na difusão de íons corrosivos e no processo de corrosão do substrato metálico. Além disso, os resultados dos ensaios de inchamento realizados em urina artificial seguiram o mesmo padrão observado nos testes com solução de NaCl 3,5%, onde os revestimentos sem LDH apresentaram um alto grau de inchamento, da ordem de 3000%, enquanto as amostras contendo LDH reduziram significativamente esse valor para cerca de 300%. Novamente, esse efeito pode ser atribuído à capacidade das partículas de LDH de preencher os poros formados durante a secagem do filme, impedindo a entrada de água e reduzindo assim a absorção de água pelo filme.

Além disso, foi observado que os revestimentos contendo LDH não carregados com inibidores apresentaram uma absorção de água significativamente menor do que

as amostras contendo LDH carregados com inibidores. Essa diferença reforça que a presença dos inibidores naturais pode influenciar a interação entre as partículas de LDH e a matriz polimérica, afetando a capacidade de preenchimento dos poros e, conseqüentemente, a absorção de água pelos filmes.

Esses resultados destacam a importância de considerar as condições específicas do ambiente de exposição ao avaliar o desempenho de revestimentos anticorrosivos e ressaltam o potencial dos revestimentos contendo LDH como uma estratégia eficaz para reduzir a absorção de água e melhorar a durabilidade e resistência à corrosão em ambientes diversos.

Na literatura, encontra-se exemplos de sistemas onde o LDH é incorporado em uma matriz polimérica para a formação de revestimentos anticorrosivos (IMANIEH; AFSHAR, 2019b). No entanto, são escassas as pesquisas que investigam o efeito específico do LDH na capacidade de absorção de água pelos filmes, especialmente em polissacarídeos como a quitosana. Em contrapartida, há estudos que abordam a absorção de água em nanocompósitos de quitosana e LDH. Por exemplo, Barkhordari (2022) e colaboradores analisaram a absorção de água de um nanocompósito de quitosana reticulada com tripolifosfato de sódio e carregada com LDH para a liberação controlada de diclofenaco, onde a presença de LDH resultou em um aumento na quantidade de água absorvida (BARKHORDARI; ALIZADEH, 2022). Similarmente, estudos de materiais formados por LDH e alginato, para a liberação de fármacos, também relatam um aumento na absorção de água na presença de LDH (VISCUSI; GORRASI, 2021). Esses estudos sugerem que o aumento na absorção de água pode ser atribuído à interferência das partículas de LDH nas ligações que reticulam as cadeias dos polímeros, facilitando a entrada de água.

No entanto, é importante ressaltar que o comportamento de absorção de água pode variar dependendo das características específicas do sistema, como a composição da matriz polimérica e as condições de processamento. Quando o LDH é disperso em uma matriz polimérica não reticulada e o revestimento é aplicado por dip-coating, a presença das partículas de LDH pode ter um efeito diferente. Durante o processo de secagem, as partículas de LDH preenchem os poros formados na matriz polimérica, criando uma barreira física que diminui a entrada de água no filme. Esse

mecanismo de preenchimento de poros pode contribuir para a redução da absorção de água pelos revestimentos contendo LDH, como observado nos nossos experimentos.

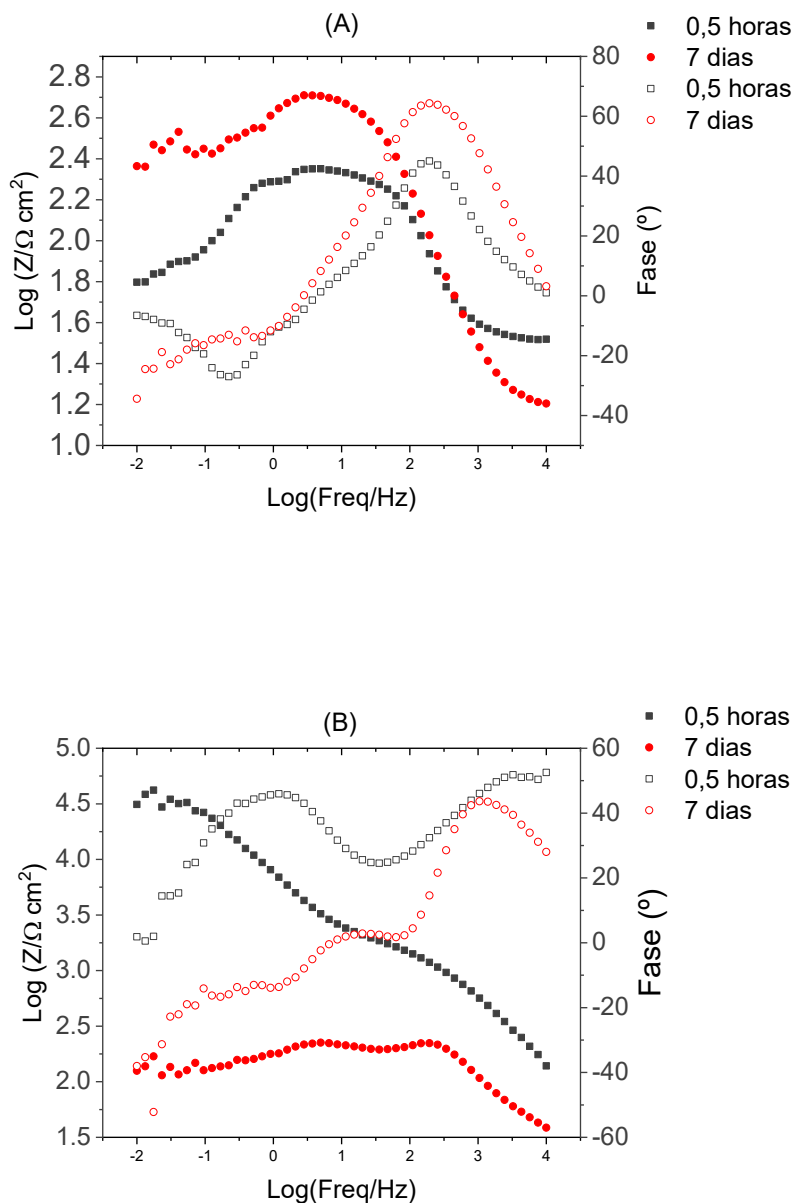
Portanto, os resultados obtidos neste estudo fornecem uma contribuição significativa para o entendimento dos efeitos do LDH na absorção de água pelos filmes de revestimento, especialmente em sistemas baseados em polissacarídeos como a quitosana. Essas descobertas destacam a importância de considerar não apenas a presença de LDH, mas também as interações específicas entre as partículas de LDH e a matriz polimérica, ao projetar revestimentos anticorrosivos com propriedades melhoradas de resistência à água e à corrosão.

### **Ensaio de corrosão em NaCl 3,5%**

Uma das análises mais bem-sucedidas na avaliação do desempenho anticorrosivo de revestimentos poliméricos é a impedância eletroquímica. Para analisar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos inteligentes desenvolvidos neste trabalho, é essencial examinar a impedância da liga não tratada e da liga pré-tratada. Neste contexto, a liga não tratada será referida como AZ31, enquanto a liga pré-tratada com hidróxido de sódio será denominada AZ31-Mg(OH)<sub>2</sub>. Na Figura 23, são apresentados os diagramas de Bode para a liga AZ31 e a liga AZ31-Mg(OH)<sub>2</sub> após 0,5 horas e 7 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5%. Os valores de impedância inicial para estas amostras são semelhantes aos relatados na literatura, da ordem de 10<sup>2</sup> Ω cm<sup>2</sup> para a amostra AZ31 e da ordem de 10<sup>4</sup> Ω cm<sup>2</sup> para a amostra AZ31-Mg(OH)<sub>2</sub>

(Y. POZZO et al., 2019).

Figura 23 – Diagramas de Bode para a amostra AZ31 (A) e para a amostra AZ31-Mg(OH)<sub>2</sub> (B) depois de 0,5 horas e 7 dias de imersão em uma solução corrosiva de NaCl 3,5%

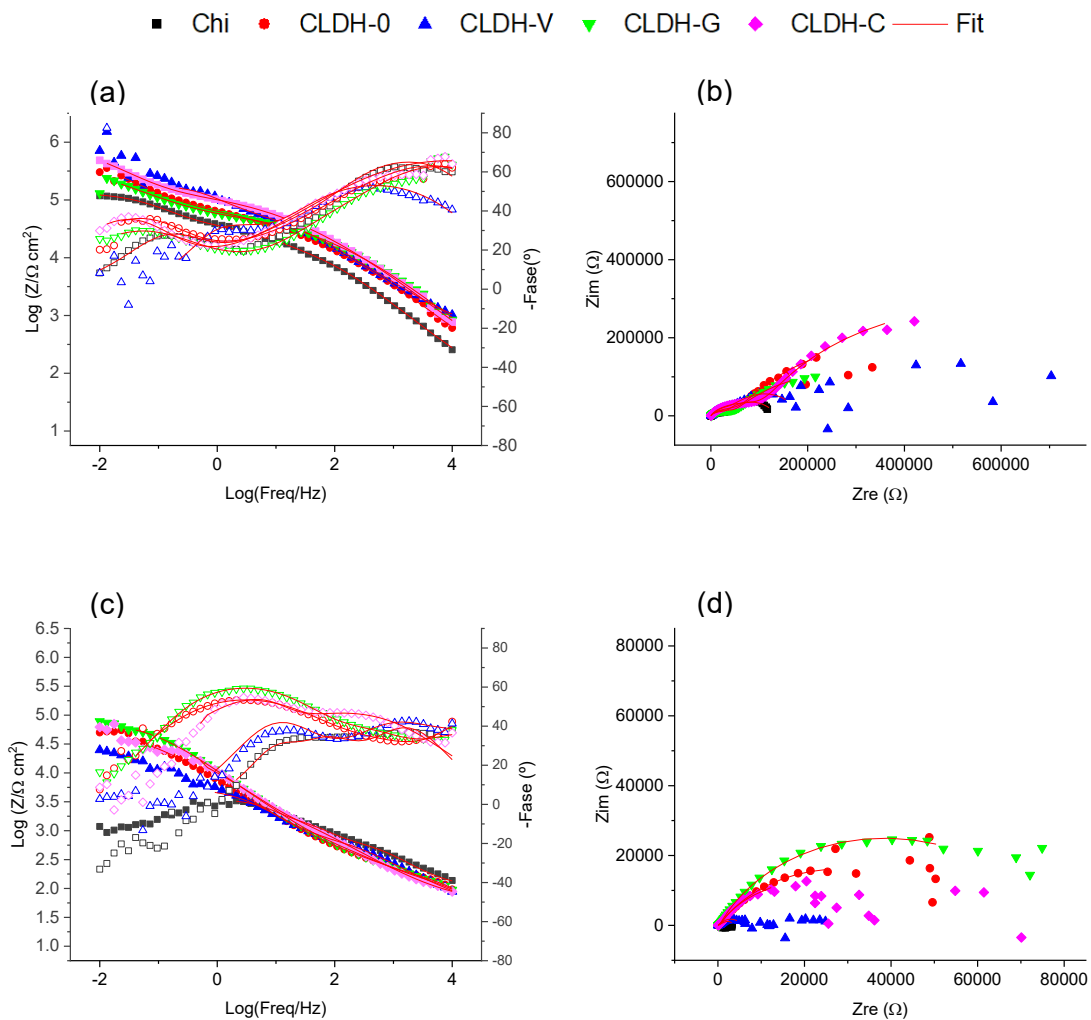


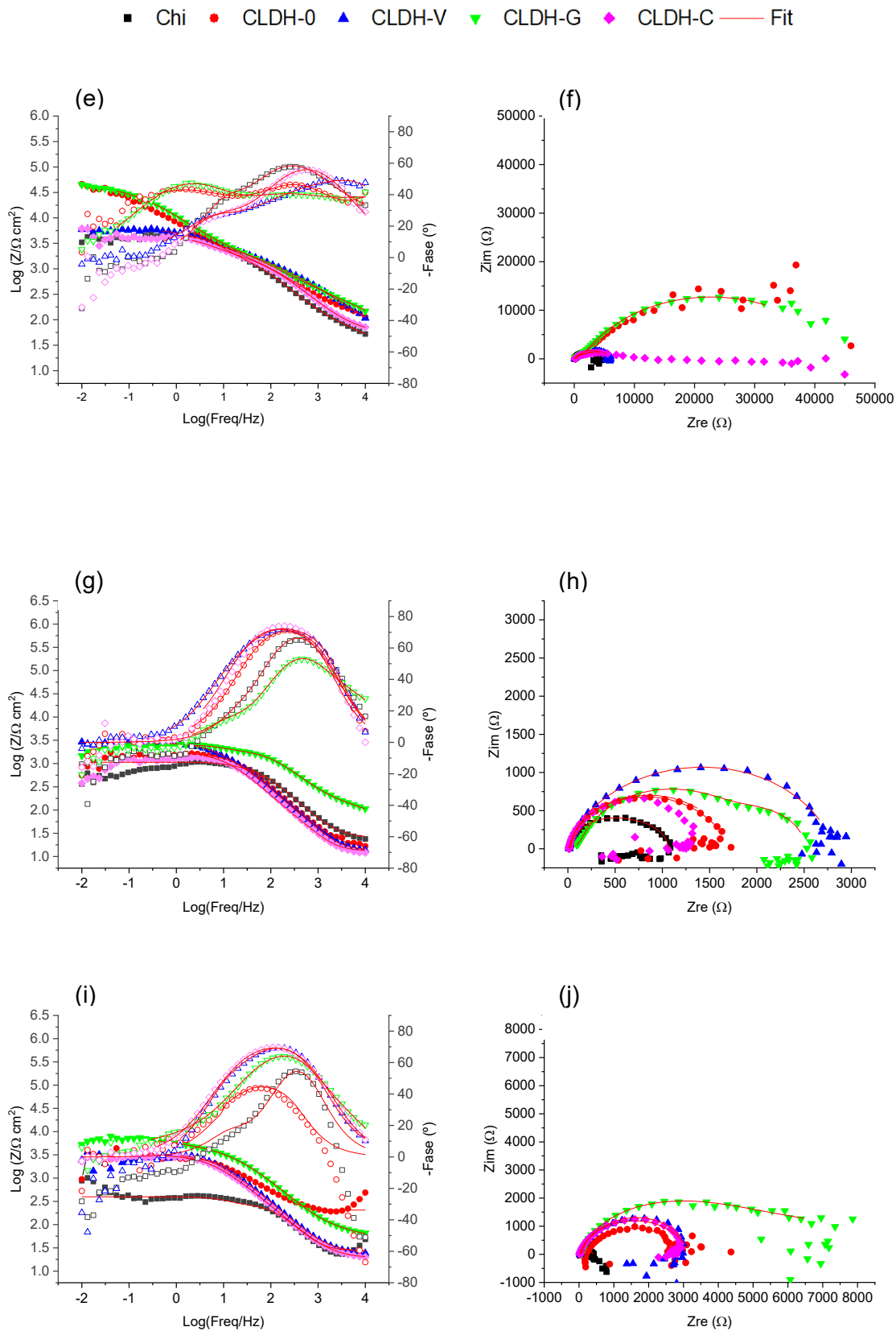
Para a amostra AZ31, foi observado um aumento no valor da impedância após o sétimo dia de imersão. Esse aumento é atribuído ao acúmulo de produtos de corrosão sobre o substrato metálico, que desempenham um papel na proteção da liga contra

futuros ataques corrosivos. No entanto, é importante destacar que essa camada de produtos de corrosão é frágil e porosa, o que limita o aumento significativo no valor da impedância. Por outro lado, a amostra AZ31-Mg(OH)<sub>2</sub> inicialmente apresenta uma impedância apreciável. Entretanto, após sete dias de imersão, os íons cloreto presentes na solução corrosiva conseguem dissolver a camada protetora de Mg(OH)<sub>2</sub> formada durante o pré-tratamento. Como resultado, a impedância da amostra diminui para valores semelhantes aos da liga pura. Isso evidencia a necessidade de aplicação de um revestimento adicional para garantir uma proteção duradoura contra a corrosão. Além de proteger a liga contra a acidez da solução corrosiva, a camada de conversão, formada durante o pré-tratamento também promove uma maior aderência do revestimento adicional, contribuindo para a eficácia global do sistema de proteção contra a corrosão.

As propriedades anticorrosivas de revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C foram avaliadas por EIE. A Figura 24 mostra os diagramas de Bode e os gráficos de Nyquist das amostras após diferentes tempos de exposição em uma solução de NaCl a 3,5% em massa.

Figura 24 – Gráficos Nyquist e diagramas Bode para os revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C após 30 min (a, b), 3 dias (c, d), 7 dias (e, f), 14 dias (g, h) e 28 dias (i, j) de exposição a uma solução aquosa de NaCl 3,5%.







O módulo de impedância diminui em função do tempo, indicando permeação do revestimento pelo eletrólito. Após 3 dias a impedância apresentou apenas uma pequena diminuição para os revestimentos carregados com partículas de LDHs, o que sugere que a presença de LDHs tem um efeito positivo na proteção contra corrosão da liga de magnésio. Após uma semana, apenas os revestimentos carregados com LDH-0 e LDH-G não tiveram os valores de impedância diminuídos bruscamente. Após 14 dias de exposição, todas as amostras apresentaram intensa diminuição do módulo de impedância, mas, após 28 dias de exposição, a impedância voltou a aumentar para os revestimentos carregados com partículas de LDHs. O aumento foi mais pronunciado para o revestimento carregado com LDH-G, indicando que os íons galato contribuíram para o aumento da resistência elétrica do filme e conseqüente redução da taxa de corrosão.

O módulo de impedância de baixa frequência ( $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ ) pode refletir a facilidade de passagem de íons através do revestimento (WANG et al., 2018). Os resultados dos gráficos de Bode mostram uma queda em  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  para  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$  após 28 dias de exposição para CHI. Para o CLDH-0, o  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  de 28 dias é de  $10^{3,5} \Omega \text{ cm}^2$ , um valor baixo em comparação com revestimentos de resina sintética, como epóxi, mas cinco vezes maior do que o revestimento de quitosana pura. Esse efeito pode ter sido causado pelo preenchimento de rachaduras no revestimento pelas partículas de LDH, inibindo a passagem do eletrólito. Resultado semelhante foi obtido na literatura para partículas de LDH em revestimentos epóxi (FANG et al., 2023). No entanto, o  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  para CLDH-G atingiu  $10^{3,7} \Omega \text{ cm}^2$  após 28 dias. Essa impedância superior pode estar relacionada à presença dos íons galatos na interface do substrato, liberados pelo LDH, o que dificultou a progressão da corrosão (LEE; LIN; YEH, 2017).

Apesar de os valores de impedância em baixa frequência dos revestimentos estarem na faixa de  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$  a  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , inferiores aos das resinas tradicionais ( $10^6 \Omega \text{ cm}^2$  a  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ ), a utilização de quitosana, um biopolímero obtido de fontes renováveis, aliada aos LDHs e inibidores naturais, destaca-se pela contribuição ao desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis.

Estudos que utilizam a quitosana como revestimento reportam valores de impedância na mesma faixa ou superiores a outros polissacarídeos como a pectina (DE

SANTOS et al., 2023) e a celulose (AHANGARI; JOHAR; SAREMI, 2021) destacando seu potencial de aplicação. Os valores de impedância inicial dos revestimentos baseados em quitosana sobre ligas de magnésio ficam na faixa de  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$  –  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , coerentes com os resultados encontrados neste trabalho. É importante ressaltar que, mesmo após 28 dias de imersão, a impedância dos revestimentos se manteve superior à do substrato metálico puro, um período superior aos descritos na literatura para revestimentos baseados em polissacarídeos.

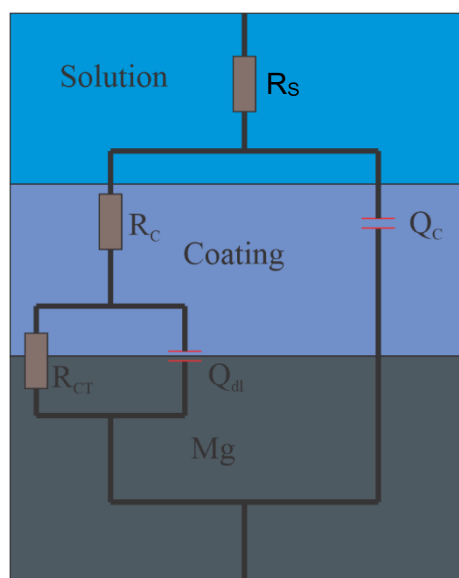
A Figura 24 também exibe o ângulo de fase para cada amostra. Inicialmente, são observados dois picos, os quais geralmente correspondem ao número de constantes de tempo, fornecendo informações sobre os processos eletroquímicos na interface metal-eletrólito. O pico de ângulo de fase está relacionado ao tempo característico de relaxação do sistema, influenciado pela taxa de transferência de carga, difusão de íons e formação de camadas passivas ou filmes na interface. Um pico em frequências mais altas indica a formação de uma camada passiva no substrato, enquanto um pico em frequências mais baixas indica a contribuição capacitiva do revestimento polimérico (YE et al., 2013). No final do experimento, observa-se apenas um pico em alta frequência, indicando a destruição do filme polimérico. Esse pico desloca-se levemente para regiões de menor frequência, sugerindo que o eletrólito penetrou no substrato, reduzindo a resistência elétrica da camada de passivação. Notavelmente, o deslocamento é menor para o revestimento CLDH-G, sugerindo que a presença do ácido gálico aumenta a resistência elétrica da camada de passivação.

Nos gráficos de Nyquist, principalmente após 28 dias, observa-se uma significativa dispersão dos pontos, especialmente para as amostras CLDH-G e CLDH-C. Essa dispersão indica variabilidade na resposta eletroquímica das amostras, possivelmente devido a heterogeneidades no revestimento ou a degradação diferencial em áreas distintas da superfície. A dispersão menor em CLDH-0 e CLDH-V sugere uma degradação mais uniforme, mas com menor proteção anticorrosiva. É possível observar também que na maioria dos dados os gráficos de Nyquist apresentam apenas um semicírculo, relacionado a resistência e à capacitância do revestimento inteligente.

O formato desse semicírculo reflete a resposta do revestimento à penetração de íons ou à passagem de corrente elétrica.

Para uma melhor compreensão dos resultados, os espectros de impedância foram ajustados utilizando um circuito equivalente, conforme mostrado na Figura 24. Nesse circuito,  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_c$  e  $Q_c$  indicam a resistência e a capacitância do revestimento, enquanto  $R_{CT}$  e  $Q_{dl}$  representam a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica.

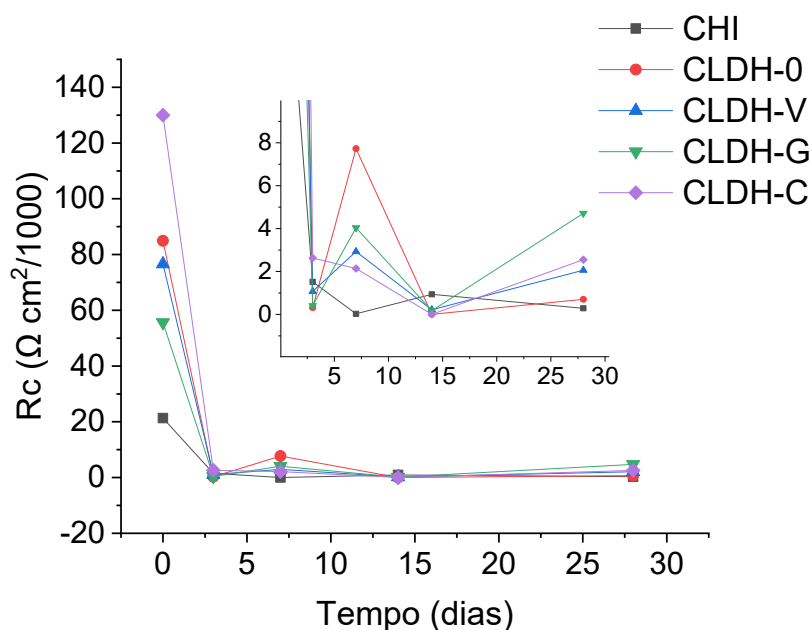
Figura 25 – Diagrama esquemático do circuito equivalente usado para ajustar os dados EIE



Como mostrado na Figura 26, o valor da resistência do revestimento ( $R_c$ ) diminuiu com o tempo de exposição. Isso pode ser atribuído à penetração de eletrólitos através dos poros do revestimento, resultando em uma maior condutividade do revestimento. No início do tempo de exposição, todos os revestimentos apresentaram valores de  $R_c$  em torno de  $10^5 - 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ . No final do experimento, os valores de  $R_c$  para o revestimento de quitosana contendo 0,1% em massa de LDH foram ligeiramente maiores do que os da quitosana pura. Isso pode ser atribuído ao fato de que a adição

de partículas de LDH pode melhorar a microestrutura do revestimento de quitosana, preenchendo possíveis poros e falhas, prevenindo efetivamente a intrusão da solução corrosiva (FANG et al., 2023). Destaca-se que a presença de ácidos orgânicos nas galerias de LDH aumenta os valores de  $R_c$  com o CLDH-G apresentando o aumento mais expressivo. Portanto, este resultado reflete que o LDH-G adicionado ao revestimento pode reduzir o número de defeitos e proteger o substrato com um efeito mais significativo.

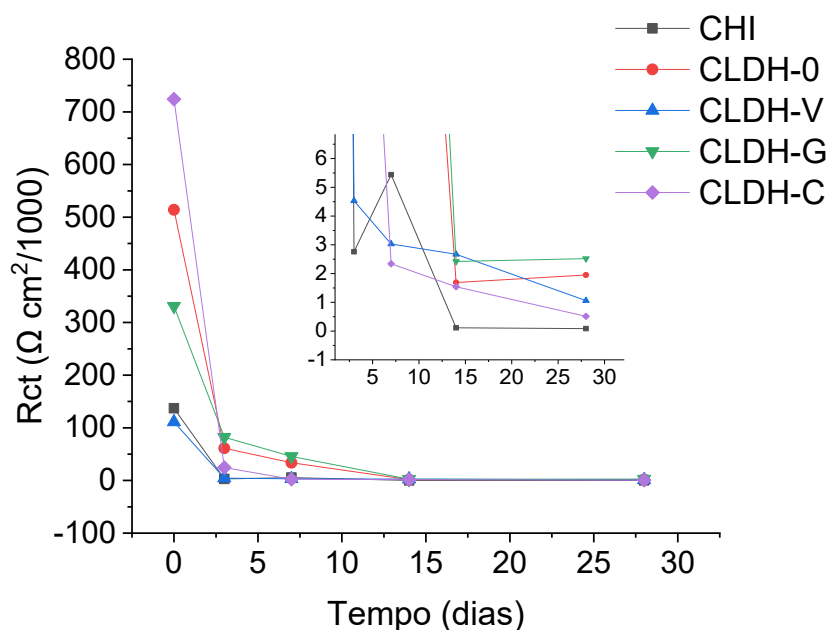
Figura 26 – Valores do parâmetro  $R_c$  dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em NaCl 3,5%, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE



A resistência à transferência de carga ( $R_{CT}$ ) representa a resistência à transferência de elétrons através de uma superfície metálica. Conforme mostrado na Figura 27, à medida que o tempo de imersão aumenta, os valores de  $R_{CT}$  diminuem significativamente, indicando uma maior troca de carga na interface revestimento-substrato. Esse comportamento sugere que, com o aumento do tempo, a amostra se torna progressivamente menos protegida contra o ataque da solução corrosiva. Os valores de  $R_{CT}$  para as amostras com revestimento de quitosana pura diminuem substancialmente, passando de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  para  $10^1 \Omega \text{ cm}^2$  nos estágios iniciais, em comparação com aqueles contendo partículas de LDH, que mostram uma redução de

aproximadamente  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  para cerca de  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ . Esse resultado sugere que a adição de partículas de LDH pode melhorar o desempenho de proteção contra corrosão do revestimento de quitosana. O revestimento CLDH-G apresentou o maior  $R_{CT}$ , indicando que não apenas a presença de partículas de LDH, mas também a adição de íons galato, pode aumentar a proteção contra corrosão das ligas de magnésio AZ31.

Figura 27 – Valores do parâmetro  $R_{CT}$  dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em NaCl 3,5%, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE



Na Figura 25, os elementos  $Q_C$  e  $Q_{dl}$  são, na verdade, elementos de fase constante (CPE), utilizados para simular a resposta capacitiva do espectro. A admitância ( $Y$ ) (Inverso da impedância) desses elementos é dada por:

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

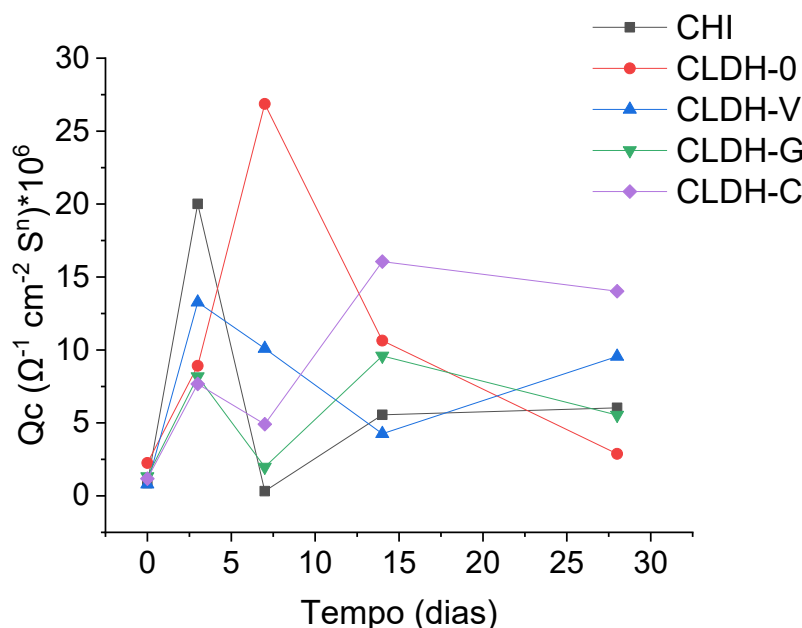
Onde  $P$  e  $n$  são constantes para uma dada temperatura,  $\omega$  é a frequência angular e  $j$  é a raiz quadrada de  $-1$ . O expoente  $n$  representa um parâmetro de circuito com comportamento limite de um capacitor se  $n = 1$  e de um resistor se  $\alpha = 0$ . O Apêndice B

mostra os valores do parâmetro exponencial dos elementos de fase  $Q_c$  em função do tempo de imersão e dos revestimentos utilizados. Os valores apontam que o comportamento dos filmes é predominantemente de um capacitor. Portanto, nas discussões subsequentes, será utilizado o valor do parâmetro  $P$  do elemento  $Q_c$  como representativo da capacitância do filme.

O valor da capacitância, e portanto o valor de  $P$ , de um filme depende da relação  $\kappa\epsilon A/d$ , onde  $\kappa$  é a constante dielétrica do filme,  $\epsilon$  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, pois a água possui uma constante dielétrica muito elevada. Dessa forma, conhecendo o valor de  $P$ , é possível estimar a quantidade de eletrólito que penetra no revestimento.

A Figura 28 mostra que, para todas as amostras, os valores de  $P$  não aumentam regularmente ao longo do tempo, mas um aumento é observado após 28 dias em comparação com o valor inicial.

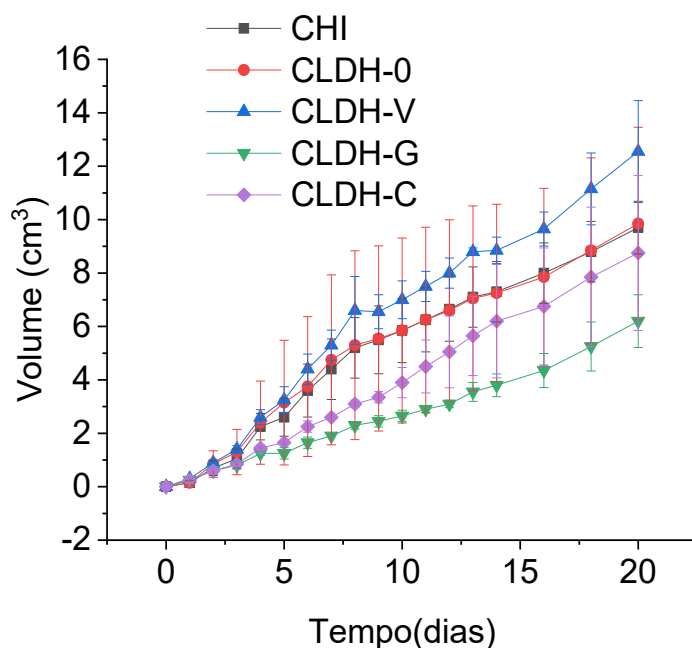
Figura 28 – Valores do parâmetro  $P$  dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C em NaCl 3,5%, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE



Apesar de seu amplo uso em estudos de corrosão, a EIE é uma técnica bastante sensível às condições experimentais, como a composição do eletrólito, a temperatura e a geometria da célula eletroquímica. Variações nessas condições podem afetar os resultados e exigir cuidados extras na interpretação dos dados. As interfaces geradas pela presença dos eletrodos na célula eletroquímica podem gerar efeitos pseudo-indutivos e arcos espúrios, especialmente para ligas de magnésio (FELIU, 2020; WANG et al., 2023b). Assim, para melhor entendimento do sistema, o comportamento corrosivo dos revestimentos também foi explorado por meio de testes de desprendimento de gás hidrogênio, uma vez que, durante a corrosão das ligas de magnésio o gás hidrogênio é formado nos sítios catódicos devido a redução da água.

A Figura 29 apresenta o desprendimento acumulado de gás hidrogênio para os revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C. Ao comparar com o CHI e o CLDH-0, é possível observar que os revestimentos contendo LDH-G e LDH-C reduzem significativamente o volume de desprendimento de hidrogênio ao longo do período de teste. Por outro lado, para o revestimento contendo LDH-V, há um aumento no desprendimento de hidrogênio. Nosso grupo foi o primeiro a utilizar ácido vanílico para formar um revestimento de conversão na liga AZ31 (ABATTI et al., 2018). As excelentes propriedades desse revestimento foram determinantes para a escolha do ácido vanílico. No entanto, apesar de funcionar satisfatoriamente como um revestimento de conversão, sua utilização como inibidor não foi satisfatória.

Figura 29 – Volume de desprendimento de hidrogênio para CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C imersas em uma solução de NaCl 3,5%



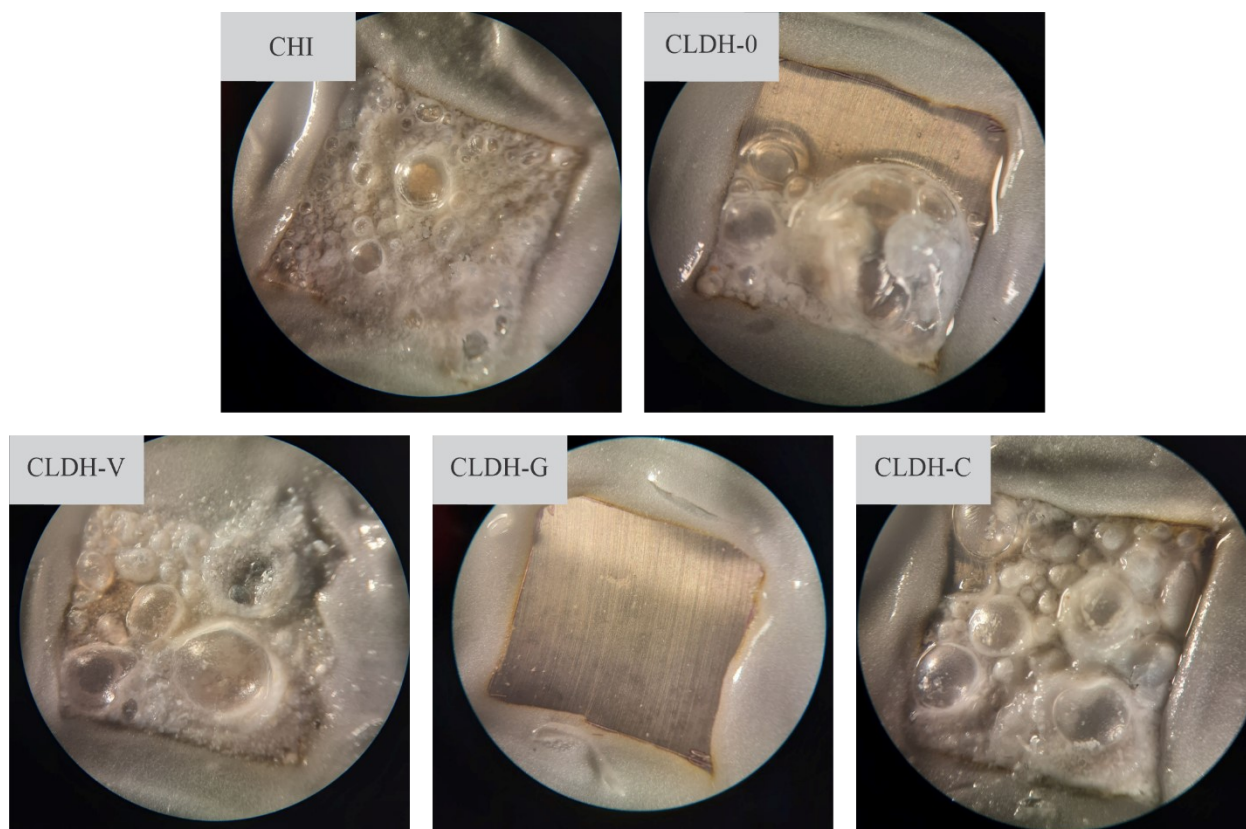
O teste de liberação de hidrogênio mostrou, portanto, que dentre os ácidos escolhidos o ácido gálico é o mais eficiente na função de inibidor de corrosão. O volume de desprendimento de hidrogênio observada para CLDH-G é semelhante à observada em outros sistemas que estudam a eficiência de revestimentos baseados em compósitos inorgânicos/orgânicos utilizados em aplicações biomédicas (ABDAL-HAY et al., 2014; DIAZ et al., 2015) .

É importante salientar que o desenvolvimento de revestimentos para aplicações biomédicas é uma tarefa complexa e, apesar de muitas estratégias já terem sido criadas, a maioria dos estudos reporta valores de liberação de hidrogênio superiores ao medicamento recomendado (MONTEMOR, 2014). Dentre os revestimentos capazes de reduzir a liberação de hidrogênio abaixo do recomendado, a maioria deles são revestimentos inorgânicos ou baseados em polímeros tradicionais (CHEN et al., 2023b; ZHAO et al., 2024). Apesar das dificuldades, alguns estudos conseguiram obter valores dentro do recomendado utilizando revestimentos sustentáveis como o PVA (BERALDO et al., 2024a).



Adicionalmente, a Figura 30 mostra o aspecto das amostras após vinte e um dias de exposição à solução corrosiva. Pode-se observar que CHI, CLDH-0, CLDH-V e CLDH-C formaram regiões de gás aprisionado e produto de corrosão, enquanto CLDH-G não mostra sinais de ataque corrosivo. Além disso, a ausência de bolhas no revestimento do CLDH-G indica uma boa aderência entre o revestimento de quitosana e o substrato tratado com NaOH.

Figura 30 – Aspecto dos revestimentos CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C após vinte dias de exposição à solução de NaCl

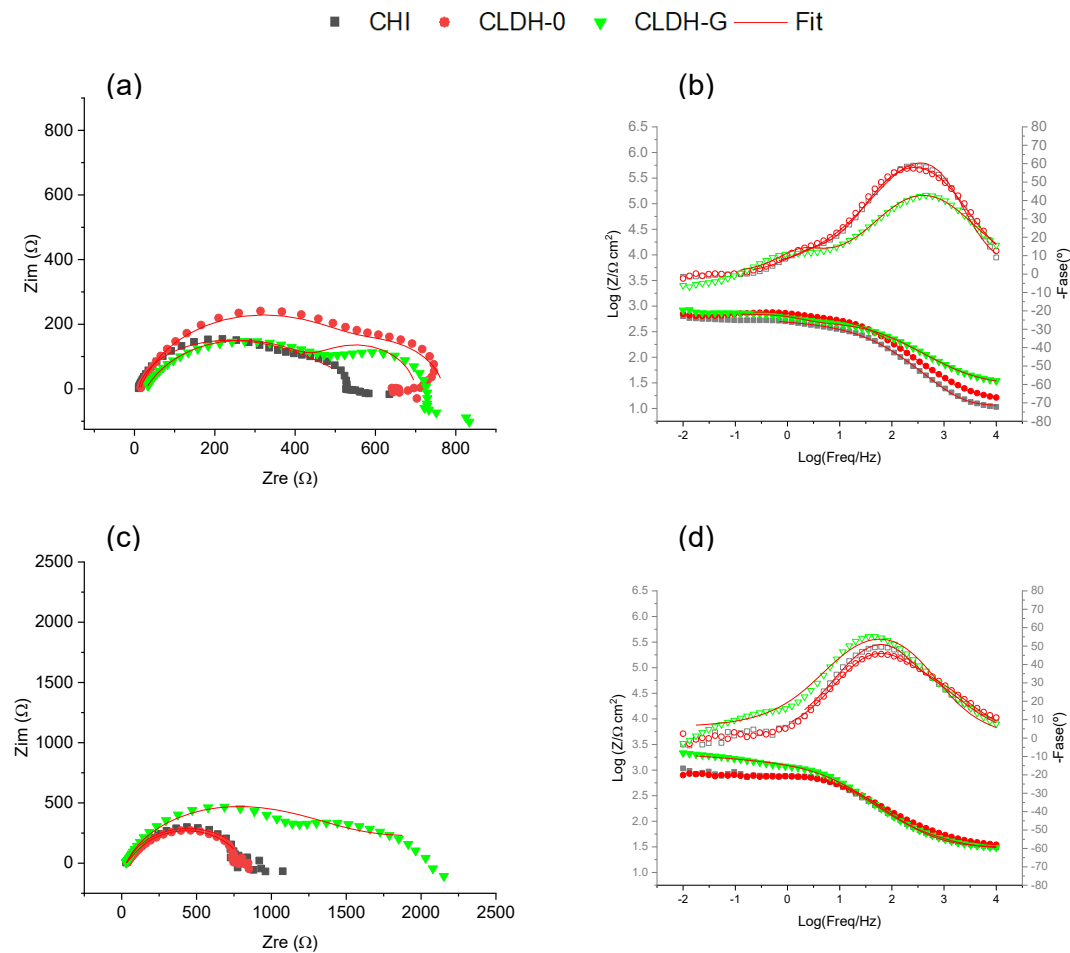


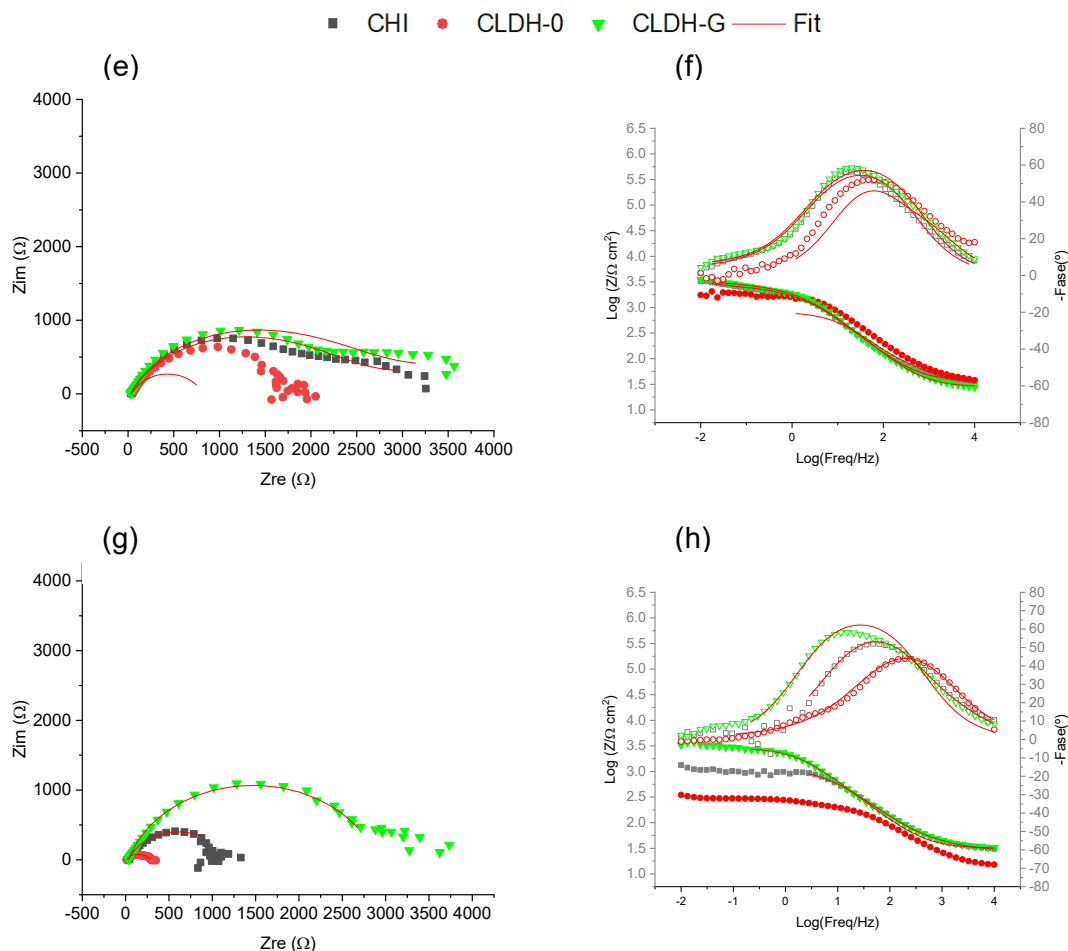
O desempenho superior do CLDH-G está possivelmente relacionado à formação de quelatos com íon  $Mg^{2+}$  e à liberação mais controlada do inibidor, uma vez que a literatura relata a importância de uma liberação controlada do inibidor para se alcançar uma boa proteção contra a corrosão (LI et al., 2022a).

### 5.3 Ensaios de corrosão em urina artificial

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos CHI e CLDH-0 foram comparadas com as propriedades do revestimento LDH-G em urina artificial, utilizando análises de EIE e teste de desprendimento de hidrogênio. O CLDH-G foi selecionado por ter apresentado os melhores resultados em ambiente marinho simulado. A Figura 31 apresenta os diagramas de Bode das amostras após diferentes períodos de exposição

Figura 31 - Diagramas de Bode para os revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G após 30 min (a, b), 1 dia (c, d), 3 dias (e, f) e 7 dias (g, h) de exposição em urina artificial





Os resultados obtidos nas análises de desempenho anticorrosivo dos revestimentos em NaCl 3,5% e em solução de urina artificial revelaram diferenças notáveis nas impedâncias iniciais das amostras. Enquanto as amostras imersas NaCl 3,5% apresentaram uma impedância inicial da ordem de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , as amostras em solução de urina artificial exibiram uma impedância inicial significativamente menor, na ordem de  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ .

Uma explicação para essa diferença reside na alteração do pH próximo à superfície do material. Durante o processo de corrosão do magnésio, são produzidos íons hidroxila, o que provoca uma mudança no pH próximo à superfície do metal. Em soluções complexas, como a urina artificial, os íons hidroxila são imediatamente neutralizados próximo à superfície, resultando em um pH relativamente neutro nas proximidades da interface metal-eletrólito. Isso contrasta com as condições

eletroquímicas menos complexas presentes em soluções de NaCl (RETTIG; VIRTANEN, 2008).

É importante notar que um pH localmente elevado na superfície do material pode promover a passivação do metal, pois o magnésio forma camadas passivas em  $\text{pH} > 10$ , conforme indicado pelo diagrama de Pourbaix. Portanto, em soluções com pH neutro, como a urina artificial, a dissolução das camadas de passivação na superfície do metal pode ocorrer com maior facilidade, resultando em uma menor impedância das amostras (XIN; HU; CHU, 2010). Tais considerações são essenciais ao projetar materiais e revestimentos para aplicações específicas, como as industriais e biomédicas, onde as condições de exposição podem variar consideravelmente.

O ataque inicial mais agressivo da urina artificial também pode ter sido causado pela rápida entrada do eletrólito no revestimento, diminuindo a resistência do filme no primeiro dia de imersão. Foram realizados ensaios de inchamento para verificar esse fenômeno e de fato foi observado que para a amostra imersa em urina artificial (Figura 22) a entrada de água no revestimento ocorreu mais rapidamente comparada com as amostras imersas em NaCl 3,5% (Figura 21).

Assim como ocorreu com as amostras imersas em NaCl 3,5%, também foi observado um aumento no valor da impedância ao longo do tempo para as amostras imersas em urina artificial, atribuído ao acúmulo de produtos de corrosão sobre o substrato metálico. Esse aumento foi mais pronunciado para o revestimento carregado com LDH-G, indicando que os íons galato contribuíram para o aumento da resistência à corrosão.

A Figura 31 também apresenta o ângulo de fase para cada amostra. Inicialmente, são identificados dois picos distintos. O pico em frequências mais altas sugere a formação de uma camada passiva no substrato, enquanto o pico em frequências mais baixas indica a contribuição capacitiva do revestimento polimérico. No entanto, em comparação com as amostras imersas em NaCl, o pico associado ao revestimento polimérico é significativamente menor em relação ao pico em altas frequências. Isso sugere que o revestimento absorveu uma quantidade considerável de eletrólito no início do experimento, o que está alinhado com os resultados dos ensaios

de inchamento. No final do experimento, apenas um pico em alta frequência é observado, indicando a perda da capacidade do filme polimérico em proteger o metal.

Analisando os gráficos de Nyquist, observou-se que em urina simulada houve uma menor dispersão dos dados em comparação as amostras imersas em NaCl. Isso pode ser explicado pela maior homogeneidade das reações corrosivas. A urina simulada, por ser uma solução mais agressiva e complexa, pode acelerar uniformemente os processos de corrosão na superfície da liga, resultando em respostas eletroquímicas mais consistentes e menos variáveis, o que reduz a dispersão dos dados. Diferentemente das amostras imersas em NaCl, a maioria dos gráficos de Nyquist das amostras imersas em urina simulada apresentaram dois semicírculos, um em alta frequência associado a resistência e a à capacitância da camada de revestimento inteligente, e outro em baixa frequência associado à interface revestimento/metal e à reatividade da superfície do metal, este pode estar ligado à resistência a corrosão e a formação de produtos de corrosão na interface.

De modo semelhante ao que foi feito para as amostras imersas em NaCl 3,5%, para as amostras imersas em urina artificial os espectros de impedância foram ajustados usando um circuito equivalente mostrado na Figura 25, onde, de maneira análoga,  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_C$  e  $Q_C$  são a resistência e a capacitância do revestimento enquanto  $R_{ct}$  e  $Q_{dl}$  representam a resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica.

O rápido inchamento explica porque os valores iniciais das resistências dos revestimentos ( $R_C$ ) imersos em urina artificial apresentaram valores inferiores ( $\approx 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ ) aqueles apresentados pelas amostras imersas em NaCl 3,5% ( $\approx 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). É pertinente observar que os valores de  $R_C$  depois de sete dias de imersão também foram menores quando imersos em urina artificial ( $\approx 10^1 \Omega \text{ cm}^2$ ) do que quando imersas em NaCl 3,5 % ( $\approx 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ ), devido ao acúmulo de produto de corrosão sobre o substrato metálico que diminuiu a adesão do revestimento sobre a superfície metálica, causando falhas no recobrimento.

Como mostrado nas Figuras 31 e 32, os valores de  $R_C$  e  $R_{CT}$  para as amostras imersas em urina artificial são bem menores que os valores de  $R_C$  e  $R_{CT}$  para as amostras imersas em NaCl. O valor da resistência de transferência de carga ( $R_{CT}$ )

aumentou nos três primeiros dias de exposição. Isso pode ser atribuído, como mencionado anteriormente, a maior possibilidade de precipitação de sais insolúveis sobre o substrato metálico. Inicialmente os íons presentes na urina artificial, tais como  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ , atacam de forma mais agressiva a liga metálica o que diminui a impedância inicial. Entretanto o produto de corrosão gerado nessa fase inicial rapidamente se deposita na superfície do metal ajudando a aumentar a impedância com o tempo. O aumento no valor de  $R_{CT}$  depois de três dias de imersão é especialmente maior para o revestimento CLDH-G, indicando novamente que os íons ajudam a inibir o processo corrosivo.

Figura 32 – Valores do parâmetro  $R_c$  dos revestimentos CHI, CLDH-0, e CLDH-G em urina artificial, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE

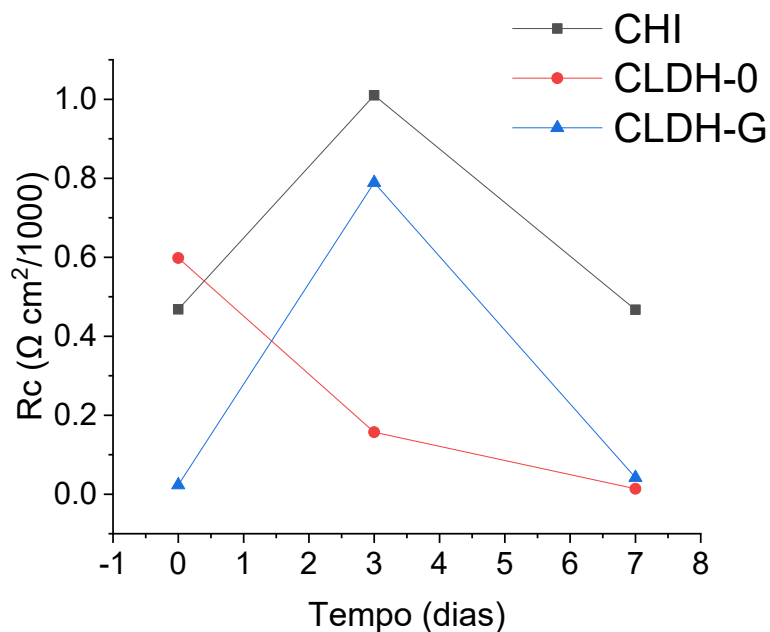
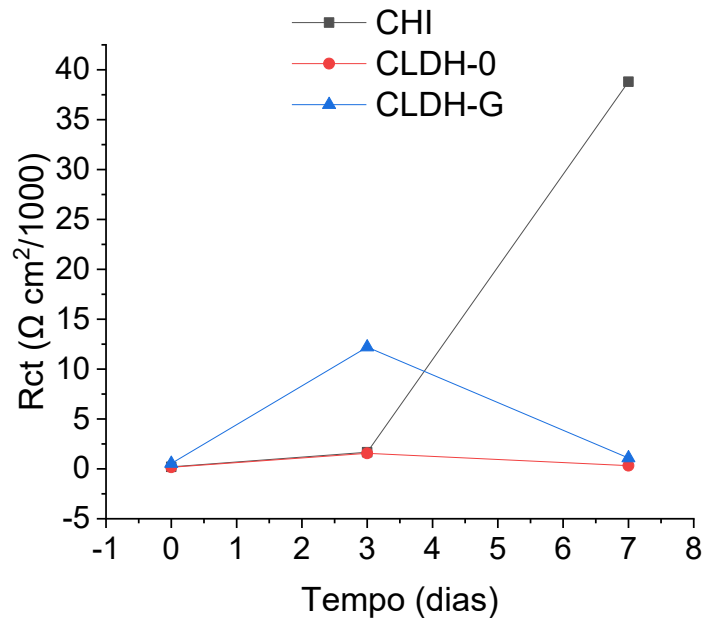
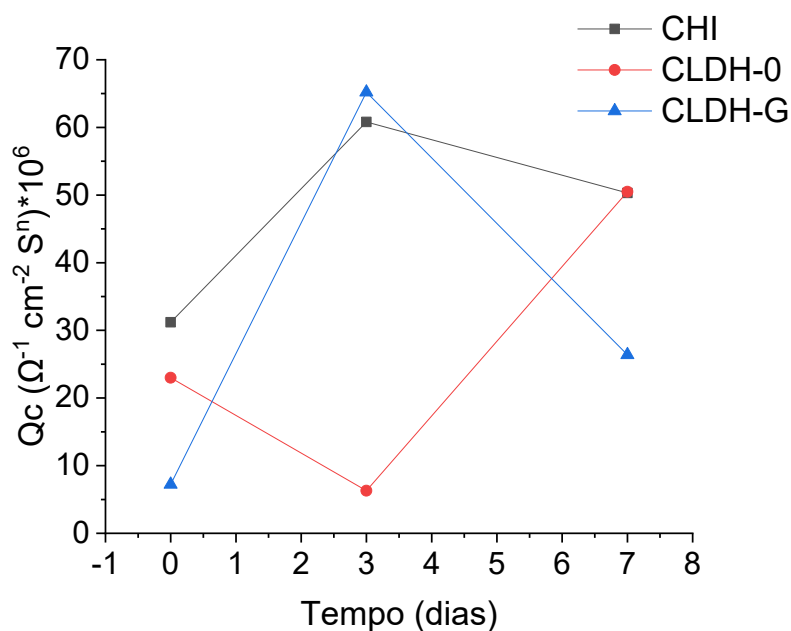


Figura 33 – Valores do parâmetro  $R_{CT}$  dos revestimentos CHI, CLDH-0, e CLDH-G em urina artificial, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE



Assim como nas amostras imersas em NaCl 3,5%, espera-se que a capacitância dos revestimentos poliméricos (P) aumente durante a exposição a uma solução de urina artificial como consequência da absorção de água. A Figura 34 mostra que, para todas as amostras, os valores de P não aumentam regularmente ao longo do tempo, mas um aumento é observado após 7 dias em comparação com o valor inicial. As Figuras 27 e 33 demonstram que as amostras imersas em urina artificial apresentam os maiores valores de P em comparação com as amostras imersas em NaCl, um resultado coerente com a maior absorção de água dos revestimentos em urina artificial, como discutido nos resultados de inchamento.

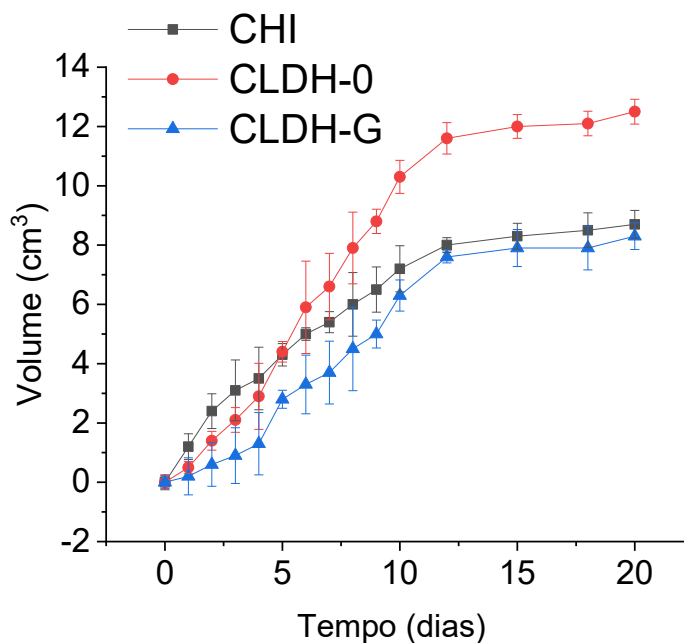
Figura 34 – Valores do parâmetro P dos revestimentos CHI, CLDH-0, e CLDH-G em urina artificial, obtidos pelo ajuste dos dados de EIE



Assim como na seção anterior, o comportamento corrosivo dos revestimentos também foi avaliado por meio de testes de desprendimento de gás hidrogênio. Na Figura 35, é apresentado o desprendimento de gás hidrogênio para os revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G em urina artificial. A determinação da taxa de liberação de gás hidrogênio é relevante para aplicações biomédicas, uma vez que uma taxa elevada de liberação pode resultar na formação de bolhas subcutâneas, causando inflamações e até mesmo bloqueio do fluxo sanguíneo.



Figura 35 – Volume de desprendimento de hidrogênio para CHI, CLDH-0, CLDH-V, CLDH-G e CLDH-C imersas em urina artificial



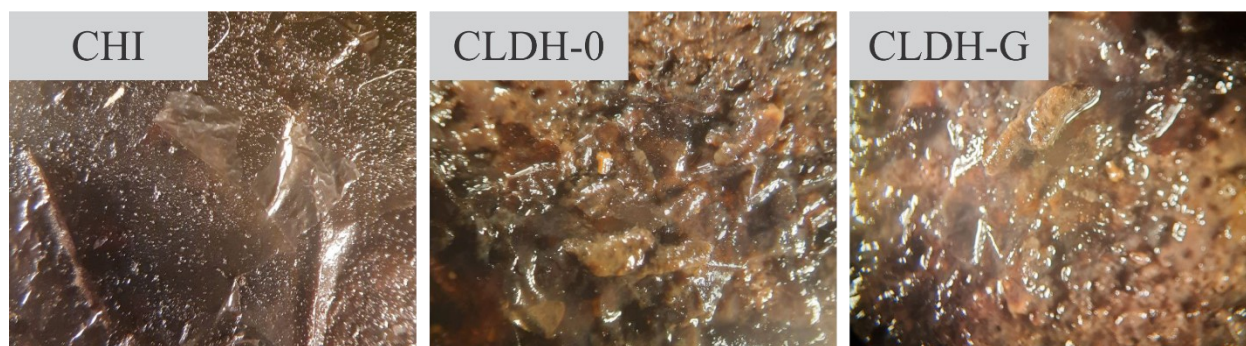
Comparando-se com o CHI e CLDH-0 pode-se observar que o revestimento contendo LDH-G também diminui mais consideravelmente o volume de desprendimento de hidrogênio durante todo o período de teste. A principal diferença entre as taxas de desprendimento de hidrogênio em urina artificial e em ambiente marinho simulado é que no primeiro houve uma taxa de desprendimento inicialmente maior ( $0,72 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CHI,  $0,56 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CLDH-0 e  $0,52 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CLDH-G), mas depois de aproximadamente 10 dias essa taxa diminuiu drasticamente ( $0,15 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CHI,  $0,22 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CLDH-0 e  $0,20 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CLDH-G), enquanto que no ambiente marinho simulado a taxa se manteve mais ou menos constante durante todo o ensaio ( $0,48 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CHI e CLDH-0 e  $0,31 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para CLDH-G).

Esses resultados estão em acordo com as conclusões feitas nos ensaios de inchamento e análises de impedância, onde foi constatado que a urina artificial inicialmente ataca a liga metálica mais agressivamente que a solução de NaCl 3,5%, liberando mais moléculas de hidrogênio. Após alguns dias de imersão, essa taxa cai para valores mais baixos devido à deposição do produto de corrosão.

Para aplicações biomédicas, é necessário comparar os valores da taxa de liberação de hidrogênio obtidos com os valores que o corpo humano é capaz de absorver segundo a literatura. Alguns estudos afirmam que essa taxa não deve ultrapassar o valor de  $0,01 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (AGARWAL et al., 2016; BERALDO et al., 2024b), enquanto outros afirmam que o corpo humano é capaz de absorver uma taxa de  $2,25 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (TSAKIRIS; TARDEI; CLICINSCHI, 2021). Portanto, a aplicabilidade dos revestimentos desenvolvidos neste trabalho ainda não é conclusiva, mas é notável a diminuição das taxas de liberação com a adição de partículas de LDH numa matriz de quitosana, especialmente aquelas contendo ácido gálico como inibidor.

Adicionalmente, na Figura 36 são apresentados os aspectos das amostras após 21 dias de exposição à solução de urina artificial. Observa-se que os revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G exibem sinais evidentes de ataque corrosivo em comparação com as amostras expostas ao NaCl. É perceptível que o revestimento sofreu danos significativos em todas as amostras, indicando que a urina artificial é um meio mais agressivo para os revestimentos desenvolvidos em comparação com a solução de NaCl 3,5%.

Figura 36 – Aspecto dos revestimentos CHI, CLDH-0 e CLDH-G após vinte dias de exposição à solução de urina artificial.



## 6 CONCLUSÕES

A presente tese abordou o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos inteligentes sustentáveis à base de quitosana, LDHs e inibidores naturais para a proteção contra corrosão de ligas de magnésio AZ31. Os principais resultados deste estudo demonstram a viabilidade e a eficácia desses revestimentos para melhorar a resistência à corrosão dessas ligas, apresentando uma alternativa sustentável aos métodos tradicionais.

A quitosana, um biopolímero de origem natural, foi utilizada como matriz polimérica devido às suas propriedades biodegradáveis e biocompatíveis. Os LDHs carregados com inibidores naturais, como ânions galatos, vanilatos e citratos, foram incorporados na matriz de quitosana através de um processo de troca aniônica. Esses inibidores demonstraram liberação crescente com o aumento do pH, oferecendo um mecanismo inteligente e responsivo para a proteção contra corrosão. A caracterização detalhada dos revestimentos e das partículas de LDH através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica confirmou a formação e a dispersão homogênea dos LDHs na matriz de quitosana.

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos foram avaliadas em condições simuladas de ambiente marinho e urina artificial, utilizando técnicas como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e testes de desprendimento de hidrogênio. Os resultados mostraram que os revestimentos contendo ânions galatos apresentaram as melhores propriedades anticorrosivas, com impedâncias iniciais em ambiente marinho simulado atingindo valores de até  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , coerentes com os resultados encontrados na literatura para outros revestimentos naturais. Isso demonstra que a combinação de quitosana e LDHs carregados com inibidores naturais forma uma barreira eficaz contra a corrosão. A análise visual das amostras pós-imersão confirmou a efetividade dos revestimentos, que se mantiveram menos danificados em comparação com outros revestimentos tradicionais.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Exploração de Diferentes Inibidores Naturais: Investigar a eficácia de outros inibidores naturais, além dos ânions utilizados nesse trabalho, para melhorar ainda mais as propriedades anticorrosivas dos revestimentos.
- Modificação da Estrutura dos LDHs: Desenvolver LDHs com diferentes composições ou estruturas para maximizar a carga e a liberação controlada de inibidores de corrosão.
- Aplicações Biomédicas Avançadas: Investigar o uso de revestimentos de quitosana-LDH em implantes biomédicos, analisando a liberação controlada de agentes terapêuticos além dos inibidores de corrosão.
- Modificação da Matriz Polimérica: Estudar a modificação química da quitosana e sua interação com outros biopolímeros para criar revestimentos híbridos com propriedades mecânicas e anticorrosivas otimizadas.
- Avaliar as características mecânicas dos filmes estudados
- Testes *in vitro* das amostras com melhor resultado de proteção contra corrosão.

Estas sugestões visam expandir o conhecimento e a aplicação de revestimentos baseados em quitosana e LDHs, promovendo inovações tecnológicas sustentáveis e eficientes para uma variedade de setores industriais e biomédicos.

## REFERÊNCIAS

ABATTI, G. P. et al. Conversion coating on magnesium alloy sheet (AZ31) by vanillic acid treatment: Preparation, characterization and corrosion behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 738, p. 224–232, 25 mar. 2018.

ABDAL-HAY, A. et al. Enhanced biocorrosion resistance of surface modified magnesium alloys using inorganic/organic composite layer for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 2237–2247, 1 jan. 2014.

ADHIKARI, U. et al. Embedding magnesium metallic particles in polycaprolactone nanofiber mesh improves applicability for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 98, p. 215–234, 15 out. 2019.

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, 1 nov. 2016.

AHANGARI, M.; JOHAR, M. H.; SAREMI, M. Hydroxyapatite-carboxymethyl cellulose-graphene composite coating development on AZ31 magnesium alloy: Corrosion behavior and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3529–3539, 1 fev. 2021.

AL JABRI, H.; DEVI, M. G.; AL-SHUKAILI, M. A. Development of polyaniline – TiO<sub>2</sub> nano composite films and its application in corrosion inhibition of oil pipelines. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 100826, 1 jan. 2023.

AL-AMIERY, A. A.; ISAHAK, W. N. R. W.; AL-AZZAWI, W. K. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors. **Lubricants 2023, Vol. 11, Page 174**, v. 11, n. 4, p. 174, 11 abr. 2023.

ALIZADEH-OSGOUEI, M.; LI, Y.; WEN, C. A comprehensive review of biodegradable synthetic polymer-ceramic composites and their manufacture for biomedical applications. **Bioactive Materials**, v. 4, n. 1, p. 22–36, 1 mar. 2019.

ALVA, S. et al. Inhibition effect of Arabic gum and cellulose acetate coatings on aluminium in acid/base media. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 324, n. 1, 6 abr. 2018.

ALVAREZ, L. X. et al. Organic compounds as corrosion inhibitors for reinforced concrete: A review. **Corrosion Reviews**, v. 41, n. 6, p. 617–634, 1 dez. 2023.

ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Chitosan, its derivatives and composites with superior potentials for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 116110, 1 jun. 2020a.

ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Chitosan, its derivatives and composites with superior potentials for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 116110, 1 jun. 2020b.

BAI, A.; CHEN, Z. J. Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 14, p. 1956–1963, 15 abr. 2009.

BARKHORDARI, S.; ALIZADEH, A. Fabrication of pH-sensitive chitosan/layered double hydroxide (LDH)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite hydrogel beads for controlled release of diclofenac. **Polymer Bulletin**, v. 79, n. 7, p. 5533–5548, 1 jul. 2022.

BASKAR, P. et al. An Outline of Employing Metals and Alloys in Corrosive Settings with Ecologically Acceptable Corrosion Inhibitors. **Surfaces 2023, Vol. 6, Pages 380-409**, v. 6, n. 4, p. 380–409, 11 out. 2023.

BENDER, S. et al. Corrosion and surface finishing of magnesium and its alloys. **Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 232–265, 1 jan. 2013.

BENDINELLI, E. V. et al. Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, p. 121883, 1 dez. 2019.

BERALDO, C. H. M. et al. New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. **Carbohydrate Polymers**, v. 292, p. 119617, 15 set. 2022.

BERALDO, C. H. M. et al. Phosphorylated PVA coatings for corrosion protection of Mg AZ31 alloy. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 21, n. 1, p. 243–253, 1 jan. 2024a.

BERALDO, C. H. M. et al. Anticorrosive properties of chitosan-derivatives coatings on Mg AZ31 alloy in Hank's Balanced Salt Solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 260, p. 129390, 1 mar. 2024b.

BØRRESEN, B.; HAARBERG, G. M.; TUNOLD, R. Electrodeposition of magnesium from halide melts—charge transfer and diffusion kinetics. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 10, p. 1613–1622, 1 jan. 1997.

BOTAN, R.; DE BONA SARTOR, S. X-ray diffraction analysis of layered double hydroxide polymer nanocomposites. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**, p. 205–229, 1 jan. 2020a.

BOTAN, R.; DE BONA SARTOR, S. X-ray diffraction analysis of layered double hydroxide polymer nanocomposites. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**, p. 205–229, 1 jan. 2020b.

CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 348–356, 1 dez. 2015.

CHAUBEY, N. et al. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114385, 1 jan. 2021.

CHAUHAN, D. S.; VERMA, C.; QURAIISHI, M. A. Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights. **Journal of Molecular Structure**, v. 1227, p. 129374, 5 mar. 2021.

CHEN, J. et al. Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, p. 105234, 1 nov. 2019a.

CHEN, L. et al. Influence of voltage modes on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on magnesium alloy. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 37, n. 15, p. 2232–2246, 2023a.

CHEN, M. et al. Novel Ca-SLS-LDH nanocomposites obtained via lignosulfonate modification for corrosion protection of steel bars in simulated concrete pore solution. **Applied Clay Science**, v. 211, p. 106195, 15 set. 2021.

CHEN, N. L. et al. Corrosion Mitigation of Chitosan Schiff Base for Q235 Steel in 1.0 M HCl. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 5, n. 1, p. 1–8, 1 mar. 2019b.

CHEN, W. WEI et al. Research of growth mechanism of ceramic coatings fabricated by micro-arc oxidation on magnesium alloys at high current mode. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 3, n. 3, p. 253–257, 1 set. 2015.

CHEN, Y. et al. “Smart” micro/nano container-based self-healing coatings on magnesium alloys: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 7, p. 2230–2259, 1 jul. 2023b.

CHEN, Z. et al. Corrosion protection of 304 stainless steel from a smart conducting polypyrrole coating doped with pH-sensitive molybdate-loaded TiO<sub>2</sub> nanocontainers. **Progress in Organic Coatings**, v. 146, p. 105750, 1 set. 2020.

**Chromium-free conversion coating treatment of aluminum.** USA, 17 maio 1994. .  
Acesso em: 5 abr. 2024

CHUN-YAN, Z. et al. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 21–22, p. 3636–3640, 15 ago. 2010.

COLE, G. S. Summary of “Magnesium Vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium”. **Magnesium Technology**, p. 35–40, 2016.

Composition and process for treating metal. 21 abr. 1995.

COSTA, D. et al. DFT modeling of corrosion inhibition by organic molecules: Carboxylates as inhibitors of aluminum corrosion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 50, p. 28607–28616, 28 nov. 2016.

CUI, L. YUE et al. In vitro corrosion resistance and antibacterial properties of layer-by-layer assembled chitosan/poly-L-glutamic acid coating on AZ31 magnesium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 5, p. 1081–1086, 1 maio 2017.

DA CONCEICAO, T. F. et al. Study on the interface of PVDF coatings and HF-treated AZ31 magnesium alloy: Determination of interfacial interactions and reactions with self-healing properties. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 712–719, 1 fev. 2011.

DA CONCEIÇÃO, T. F.; ABATTI, G. P.; BERALDO, C. H. M. Hydroxy Benzene/Phenolic Acids and Carboxylic/Fatty Acid Conversion Coatings. **Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys**, p. 279–296, 1 jan. 2022.

DAI, J. et al. Poly-lactic acid coatings on the biomedical WE43 Mg alloy: Protection mechanism and ion permeation effects. **Progress in Organic Coatings**, v. 177, p. 107427, 1 abr. 2023.

DAS, S.; PARIDA, K. Superior photocatalytic performance of Co Al LDH in the race of metal incorporated LDH: A comparison study. **Materials Today: Proceedings**, v. 35, p. 275–280, 1 jan. 2021.

DE SOUSA SANTOS, F. et al. Is crosslinked pectin a suitable material for efficient corrosion protective coatings? A study with AZ31 Mg alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 174, p. 107274, 1 jan. 2023.

DEWANGAN, Y.; DEWANGAN, A. K.; VERMA, D. K. Polysaccharide as Green Corrosion Inhibitor. **Materials Research Foundations**, v. 107, p. 70–100, 5 ago. 2021.

DIAZ, L. et al. Effect of heat treatment of magnesium alloy substrates on corrosion resistance of a hybrid organic–inorganic sol–gel film. **RSC Advances**, v. 5, n. 128, p. 105735–105746, 14 dez. 2015.



- DRYNDA, A. et al. Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 93A, n. 2, p. 763–775, 1 maio 2010.
- DU, M. et al. Preparation of vancomycin-loaded alginate hydrogel coating on magnesium alloy with enhanced anticorrosion and antibacterial properties. **Thin Solid Films**, v. 693, p. 137679, 1 jan. 2020.
- DURDU, S.; USTA, M. Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 774–782, 15 nov. 2012.
- ELDESOUKY, M. M. et al. Synthesis and Evaluation of modified Chitosan – Gluteraldehyde as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 561–568, 1 ago. 2023.
- ELSHARIF, A. M. Newly synthesized nanohybrids based on gallic acid derivatives for pipeline steel corrosion in hydrochloride acid medium. **Progress in Organic Coatings**, v. 185, p. 107869, 1 dez. 2023.
- ERİŞEN, D. E. et al. Biosafety and biodegradation studies of AZ31B magnesium alloy carotid artery stent in vitro and in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 110, n. 1, p. 239–248, 1 jan. 2022.
- ESLAMI, M. et al. Deposition and Characterization of Cerium-Based Conversion Coating on HPDC Low Si Content Aluminum Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 9, p. C581–C590, 20 jul. 2017a.
- ESLAMI, M. et al. Study of selective deposition mechanism of cerium-based conversion coating on Rheo-HPDC aluminium-silicon alloys. **Electrochimica Acta**, v. 255, p. 449–462, 20 nov. 2017b.
- FANG, S. et al. Preparation of Gallic Acid Intercalated Layered Double Hydroxide for Enhanced Corrosion Protection of Epoxy Coatings. **Coatings 2023, Vol. 13, Page 128**, v. 13, n. 1, p. 128, 10 jan. 2023.
- FARDIOUI, M. et al. Bio-active corrosion inhibitor based on 8-hydroxyquinoline-grafted-Alginate: Experimental and computational approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, 1 fev. 2021.
- FELIU, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. **Metals 2020, Vol. 10, Page 775**, v. 10, n. 6, p. 775, 10 jun. 2020.

FERNÁNDEZ-HERNÁN, J. P. et al. Influence of roughness and grinding direction on the thickness and adhesion of sol-gel coatings deposited by dip-coating on AZ31 magnesium substrates. A Landau–Levich equation revision. **Surface and Coatings Technology**, v. 408, p. 126798, 25 fev. 2021.

FERRANDO, W. A. Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites. **Journal of Materials Engineering**, v. 11, n. 4, p. 299–313, dez. 1989.

FOTOVVATI, B.; NAMDARI, N.; DEGHANGHADIKOLAEI, A. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. **Journal of Manufacturing and Materials Processing 2019, Vol. 3, Page 28**, v. 3, n. 1, p. 28, 25 mar. 2019.

FRIEDRICH, H. E.; MORDIKE, B. L. Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications. **Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications**, p. 1–677, 2006.

FRINDY, S. et al. Chitosan–graphene oxide films and CO<sub>2</sub>-dried porous aerogel microspheres: Interfacial interplay and stability. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 297–305, 1 jul. 2017.

GALVÃO, T. L. P. et al. Emerging trends in smart nanocontainers for corrosion applications. **Smart Nanocontainers: Micro and Nano Technologies**, p. 385–398, 15 nov. 2019.

GAO, Z. et al. The Corrosion Resistance of Graphene-Modified Oily Epoxy Coating on AZ31 Magnesium Alloys. **Frontiers in Materials**, v. 8, p. 739334, 18 ago. 2021.

GNEDENKOV, A. S. et al. New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys. **Polymers**, v. 15, n. 1, p. 202, 1 jan. 2023.

GOSWAMI, R. N. et al. Graphene-polyaniline nanocomposite based coatings: Role of convertible forms of polyaniline to mitigate steel corrosion. **Applied Surface Science**, v. 599, p. 153939, 15 out. 2022.

GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, n. 1–2, p. 88–113, 18 abr. 2002.

GUNGORMUS, E.; ALSOY ALTINKAYA, S. A high-performance acid-resistant polyaniline based ultrafiltration membrane: Application in the production of aluminium sulfate powder from alumina sol. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124393, 1 jun. 2020.

GUO, Y. et al. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of biodegradable magnesium alloy modified by calcium phosphate/collagen coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 401, p. 126318, 15 nov. 2020.

GUTIÉRREZ PÚA, L. D. C. et al. Biomaterials for orthopedic applications and techniques to improve corrosion resistance and mechanical properties for magnesium alloy: a review. **Journal of Materials Science** **2023** **58:9**, v. 58, n. 9, p. 3879–3908, 20 fev. 2023.

HAFEEZ, M. A. et al. Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 17, n. 4, p. 827–849, 1 jul. 2020.

HAKHEEM, A. et al. Facile synthesis of pH-responsive doxorubicin-loaded layered double hydroxide for efficient cancer therapy. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 36, p. 5768–5774, 19 set. 2018.

HASSAN, M. H.; KHULIEF, Z. T. Chitosan/Hydroxyapatite coating of AZ91 Magnesium Alloy by using Electrophoretic Deposition. **BIO Web of Conferences**, v. 65, p. 07007, 4 set. 2023.

HE, M. et al. Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 4396–4419, 1 mar. 2023.

HEISE, S.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Tackling Mg alloy corrosion by natural polymer coatings—A review. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 104, n. 10, p. 2628–2641, 1 out. 2016.

HENDERSON, S. E. et al. Magnesium alloys as a biomaterial for degradable craniofacial screws. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 5, p. 2323–2332, 1 maio 2014.

HERBER, V. et al. Bioresorbable Magnesium-Based Alloys as Novel Biomaterials in Oral Bone Regeneration: General Review and Clinical Perspectives. **Journal of Clinical Medicine** **2021**, Vol. 10, Page 1842, v. 10, n. 9, p. 1842, 23 abr. 2021.

HERMAWAN, H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications. **Progress in Biomaterials** **2018** **7:2**, v. 7, n. 2, p. 93–110, 22 maio 2018.

HORVAT, G. et al. Novel ethanol-induced pectin–xanthan aerogel coatings for orthopedic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 365–376, 15 jun. 2017.

HU, R. G. et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2–3, p. 129–141, 1 fev. 2012.

HU, X. et al. Construction of self-assembled polyelectrolyte complex hydrogel based on oppositely charged polysaccharides for sustained delivery of green tea polyphenols. **Food Chemistry**, v. 306, 1 jan. 2020.

HUANG, M. et al. Superhydrophobic and smart MgAl-LDH anti-corrosion coating on AZ31 Mg surface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 154–164, 25 nov. 2021.

IMANIEH, I.; AFSHAR, A. Corrosion protection of aluminum by smart coatings containing layered double hydroxide (LDH) nanocontainers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 3004–3023, 1 maio 2019a.

IMANIEH, I.; AFSHAR, A. Corrosion protection of aluminum by smart coatings containing layered double hydroxide (LDH) nanocontainers. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 3004–3023, 1 maio 2019b.

JAGTAP, A. et al. Layered double hydroxides (LDHs) for coating applications. **Journal of Coatings Technology and Research 2022 19:4**, v. 19, n. 4, p. 1009–1032, 3 maio 2022.

JIN, L. et al. Evaluation of a novel biodegradable ureteral stent produced from polyurethane and magnesium alloys. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 109, n. 5, p. 665–672, 1 maio 2021.

JIN, T. et al. Anti-corrosion mechanism of epoxy-resin and different content Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on magnesium alloy. **Frontiers of Materials Science**, v. 10, n. 4, p. 367–374, 1 dez. 2016.

JOHARI, N. A. et al. Anti-corrosive coatings of magnesium: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, p. 1842–1848, 1 jan. 2022.

JOTHI, V. et al. Improved Adhesion and Corrosion Resistant Performance of Polyurethane Coatings on Anodized Mg Alloy for Aerospace Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 4, p. 2586–2596, 1 abr. 2020.

KADRI, Y. et al. Facile and eco-friendly synthesis of polyaniline/ZnO composites for corrosion protection of AA-2024 aluminium alloy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 893, p. 115335, 15 jul. 2021.

KAGHAZCHI, L.; NADERI, R.; RAMEZANZADEH, B. Synergistic mild steel corrosion mitigation in sodium chloride-containing solution utilizing various mixtures of phytic acid molecules and Zn<sup>2+</sup> ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 114589, 1 fev. 2021.

KAINER, K. U. **Magnesium alloys and technology**. República Federal da Alemanha: DGM, 2003.

KALAIYARASAN, M.; PUGALMANI, S.; RAJENDRAN, N. Fabrication of chitosan/silica hybrid coating on AZ31 Mg alloy for orthopaedic applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 2, p. 614–628, 1 fev. 2023.

KAMARSKA, K. Citric Acid as an Eco-Friendly Inhibitor for the EN AW-2024 Aluminum Alloy Corrosion in Acidic Medium. **Journal of Ecological Engineering**, v. Vol. 24, n. nr 1, p. 307–311, 2023.

KARTSONAKIS, I. A. et al. Hybrid organic-inorganic coatings including nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy ZK30 Nanostructured Materials 2012. Special Issue Editors: Juan Manuel Rojo, Vasileios Koutsos. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 8, 1 ago. 2013.

KASEEM, M. et al. A Review on LDH-Smart Functionalization of Anodic Films of Mg Alloys. **Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 536**, v. 11, n. 2, p. 536, 19 fev. 2021.

KENTJONO, L. et al. Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg–Al (NO<sub>3</sub>) layered double hydroxide. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 280–283, 15 nov. 2010.

KIM, B. J. et al. Biocompatibility and Efficiency of Biodegradable Magnesium-Based Plates and Screws in the Facial Fracture Model of Beagles. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 76, n. 5, p. 1055.e1-1055.e9, 1 maio 2018.

KOZINA, I. et al. Corrosion Resistance of MgZn Alloy Covered by Chitosan-Based Coatings. **International Journal of Molecular Sciences 2021, Vol. 22, Page 8301**, v. 22, n. 15, p. 8301, 2 ago. 2021.

KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z.; DUIĆ, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 181–198, 1 jan. 2003.

KWOLEK, P. et al. Gallic Acid as a Potential Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in Acidic Solution. **Metals 2022, Vol. 12, Page 250**, v. 12, n. 2, p. 250, 28 jan. 2022.

LEE, H. P.; LIN, D. J.; YEH, M. L. Phenolic Modified Ceramic Coating on Biodegradable Mg Alloy: The Improved Corrosion Resistance and Osteoblast-Like Cell Activity. **Materials 2017, Vol. 10, Page 696**, v. 10, n. 7, p. 696, 25 jun. 2017.

LEE, J. Y. et al. Synthesis of hydrotalcite type layered double hydroxide with various Mg/Al ratio and surface charge under controlled reaction condition. **Applied Clay Science**, v. 134, p. 44–49, 1 dez. 2016.

LEE, S. J.; DO, L. H. T. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 781–789, 15 dez. 2016a.

LEE, S. J.; DO, L. H. T. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 781–789, 15 dez. 2016b.

LEHR, I. L.; SAIDMAN, S. B. Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by a cerium-molybdenum coating-The effect of citric acid as an additive. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 6, n. 4, p. 356–365, 1 dez. 2018.

LEI, Y. et al. Polyaniline/CeO<sub>2</sub> nanocomposites as corrosion inhibitors for improving the corrosive performance of epoxy coating on carbon steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, p. 105430, 1 fev. 2020.

LI, D. et al. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 3, p. 302–309, 1 jul. 2011.

LI, H. et al. Cutting fluid corrosion inhibitors from inorganic to organic: Progress and applications. **Korean Journal of Chemical Engineering** 2022 39:5, v. 39, n. 5, p. 1107–1134, 8 fev. 2022a.

LI, J. et al. Characteristics of chitosan fiber and their effects towards improvement of antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 280, p. 119031, 15 mar. 2022b.

LI, J. et al. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement. **Surface and Coatings Technology**, v. 439, p. 128442, 15 jun. 2022c.

LI, J. et al. Development of an eco-friendly waterborne polyurethane/catecholamine/sol-gel composite coating for achieving long-lasting corrosion protection on Mg alloy AZ31. **Progress in Organic Coatings**, v. 183, p. 107732, 1 out. 2023.

LI, T. et al. Anticancer Effect of Biodegradable Magnesium on Hepatobiliary Carcinoma: An in Vitro and in Vivo Study. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 7, n. 6, p. 2774–2782, 14 jun. 2021.

LI, Z. et al. New Method for the Corrosion Resistance of AZ31 Mg Alloy with a Porous Micro-Arc Oxidation Membrane as an Ionic Corrosion Inhibitor Container. **Langmuir**, v. 35, n. 5, p. 1134–1145, 5 fev. 2019.

LIANG, J. et al. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 2, p. 345–351, 15 out. 2005.

LIN, Z. et al. Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160453, 25 out. 2021.

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.

LIU, L. LAI et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Micro-Arc Oxidation Film on Magnesium Alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 5, p. 6077–6084, 1 maio 2013.

LIU, S. et al. Different acid doped polyaniline waterborne epoxy coatings: Anticorrosion and passivation performance on 5083 Al alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 173, p. 107182, 1 dez. 2022a.

LIU, T. et al. Smart protective coatings with self-sensing and active corrosion protection dual functionality from pH-sensitive calcium carbonate microcontainers. **Corrosion Science**, v. 200, 15 maio 2022b.

LIU, X. et al. Electrochemical effects of pH value on the corrosion inhibition and microstructure of cerium doped trivalent chromium conversion coating on Zn. **Corrosion Science**, v. 167, p. 108538, 1 maio 2020.

LIU, Y. et al. Biodegradable metal-derived magnesium and sodium enhances bone regeneration by angiogenesis aided osteogenesis and regulated biological apatite formation. **Chemical Engineering Journal**, v. 410, p. 127616, 15 abr. 2021.

LUO, A. A. Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium. **Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 266–316, 1 jan. 2013.

LUO, X.; CUI, X. T. Electrochemical deposition of conducting polymer coatings on magnesium surfaces in ionic liquid. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 441–446, 1 jan. 2011.

MA, Y. et al. Enhanced corrosion inhibition of aniline derivatives electropolymerized coatings on copper: Preparation, characterization and mechanism modeling. **Applied Surface Science**, v. 514, p. 146086, 1 jun. 2020.

MAIER, P.; HORT, N. Magnesium Alloys for Biomedical Applications. **Metals 2020, Vol. 10, Page 1328**, v. 10, n. 10, p. 1328, 5 out. 2020.

MAJDI, M. R.; DANAEI, I.; AFGHAHI, S. S. S. Preparation and Anti-Corrosive Properties of Cerium Oxide Conversion Coatings on Steel X52. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 445–451, 9 fev. 2017.

MATSUKAWA. Chemical conversion coating agent and surface-treated metal. n. 10, 23 dez. 2003.

MEI, D. et al. Corrosion behavior of Mg wires for ureteral stent in artificial urine solution. **Corrosion Science**, v. 189, p. 109567, 15 ago. 2021.

MEI, Y. et al. Enhancing corrosion resistance of epoxy coating on steel reinforcement by aminobenzoate intercalated layered double hydroxides. **Progress in Organic Coatings**, v. 134, p. 288–296, 1 set. 2019.

MENA-MORCILLO, E. et al. Development and assessment of a multifunctional chitosan-based coating applied on AZ31 magnesium alloy: Corrosion resistance and antibacterial performance against *Klebsiella Pneumoniae*. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 6, p. 2133–2144, 15 nov. 2021.

M'HIRI, N. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. **Corrosion Science**, v. 102, p. 55–62, 1 jan. 2016.

MILOŠEV, I.; FRANKEL, G. S. Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. C127–C144, 17 fev. 2018.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Effect of molecular dimension on gallery height, release kinetics and antibacterial activity of ZnAl layered double hydroxide (LDH) encapsulated with benzoate and its derivatives. **Applied Clay Science**, v. 181, p. 105230, 15 nov. 2019.

MOHAMED, N. S. et al. Development of smart self-healing coating for the corrosion protection of magnesium alloys: a brief review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 37, n. 18, p. 2537–2555, 2023.

MOHANTA, M. et al. Biodegradable AZ91 magnesium alloy/sirolimus/poly D, L-lactic-co-glycolic acid-based substrate for cardiovascular device application. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 112, n. 1, p. e35350, 1 jan. 2024.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 15 nov. 2014.

MORENO, J. et al. In vitro characterization of anodized magnesium alloy as a potential biodegradable material for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, v. 437, p. 141463, 1 jan. 2023.

MOSTAFA, M. S. et al. Synthesis of novel CoBiTi LDH and fabrication of LDH-LDO 3D-Heterojunction for enhanced infrared induced water splitting to hydrogen. **Journal of Cleaner Production**, v. 340, p. 130663, 15 mar. 2022.



MURUGESAN, V.; PERUMAL, A. V. Electrodeposition and corrosion characterization of epoxy/polyaniline coated AZ61 magnesium alloy. **Corrosion Reviews**, v. 40, n. 5, p. 491–499, 1 out. 2022.

NAUJOKAT, H. et al. Osteosynthesis of a cranio-osteoplasty with a biodegradable magnesium plate system in miniature pigs. **Acta Biomaterialia**, v. 62, p. 434–445, 15 out. 2017.

NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 11–22, 1 mar. 2018.

NEELAMEGGHAM, N. R. Primary production of magnesium. **Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 1–32, 1 jan. 2013.

NIRANJAN, C. A. et al. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 8, p. 2688–2718, 1 ago. 2023.

NOVELL LERUTH, G. et al. Molecular Dynamics Model to Explore the Initial Stages of Anion Exchange involving Layered Double Hydroxide Particles. **Nanomaterials**, v. 12, n. 22, p. 4039, 1 nov. 2022.

NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. The use of smart coatings for metal corrosion control. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 40, p. 101324, 1 ago. 2023a.

NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. The use of smart coatings for metal corrosion control. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 40, p. 101324, 1 ago. 2023b.

OBOT, I. B.; MADHANKUMAR, A. Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 105–111, 25 maio 2015.

OLYA, N. et al. Construction of a novel corrosion protective composite film based on a core-shell LDH-Mo@SiO<sub>2</sub> inhibitor nanocarrier with both self-healing/barrier functions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 113, p. 406–418, 1 ago. 2020.

ORDIKHANI, F.; TAMJID, E.; SIMCHI, A. Characterization and antibacterial performance of electrodeposited chitosan–vancomycin composite coatings for prevention of implant-associated infections. **Materials Science and Engineering: C**, v. 41, p. 240–248, 1 ago. 2014.

PACHECO, M. et al. Understanding the corrosion of Mg alloys in in vitro urinary tract conditions: A step forward towards a biodegradable metallic ureteral stent. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 11, p. 4301–4324, 1 nov. 2023.

PAWAR, C. B. et al. Designing of Layered Double Hydroxides (LDHs)–Conductive Polymer Composites for Epoxy-Based Anticorrosive Coatings. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, n. 6, p. 7739–7753, 1 jun. 2023.

PEKGULERYUZ, M. Alloying behavior of magnesium and alloy design. **Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 152–196, 1 jan. 2013.

PENGPENG, L. et al. Anticorrosion Coating with Heterogeneous Assembly of Nanofillers Modulated by a Magnetic Field. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 5, p. 7538–7551, 8 fev. 2023.

PEREIRA, G. S. et al. Cerium conversion coating and sol-gel coating for corrosion protection of the WE43 Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 206, p. 110527, 1 set. 2022.

POMMIERS, S. et al. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 84, p. 135–146, 1 jul. 2014.

POPOOLA, L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): A critical review. **Corrosion Reviews**, v. 37, n. 2, p. 71–102, 1 abr. 2019.

POZNYAK, S. K. et al. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, n. 10, p. 2353–2362, 28 out. 2009.

PUETZ, J.; AEGERTER, M. A. Dip Coating Technique. **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**, p. 37–48, 2004.

PYUN, S. IL. Strategies of metal corrosion protection. **ChemTexts**, v. 7, n. 1, p. 1–27, 1 mar. 2021.

RAHMAN, M.; DUTTA, N. K.; ROY CHOUDHURY, N. Magnesium Alloys With Tunable Interfaces as Bone Implant Materials. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, p. 532648, 10 jun. 2020.

RAMOS, L. P. et al. Applications of Heterogeneous Catalysts in the Production of Biodiesel by Esterification and Transesterification. **Bioenergy Research: Advances and Applications**, p. 255–276, 2014.

RAN, B. et al. The new insights towards smart pH-responsive anticorrosion coating based on HNTs carrying synergistic inhibitors: Experimental and molecular simulation. **Progress in Organic Coatings**, v. 185, p. 107933, 1 dez. 2023.

ROJAS, R. et al. Release kinetics from LDH-drug hybrids: Effect of layers stacking and drug solubility and polarity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 463, p. 37–43, 5 dez. 2014.

ROSSI, S.; SIMEONI, M.; QUARANTA, A. Behavior of chromogenic pigments and influence of binder in organic smart coatings. **Dyes and Pigments**, v. 184, p. 108879, 1 jan. 2021.

SAINIS, S.; ZANELLA, C. A localized study on the influence of surface preparation on the reactivity of cast Al-7Si-1Fe and Al-7Si-2Cu-1Fe alloys and their effect on cerium conversion coating deposition. **Applied Surface Science**, v. 585, p. 152730, 30 maio 2022.

SAJI, V. S. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 20–37, 25 jul. 2019a.

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. 2019b.

SAJI, V. S.; NARAYANAN, T. S. N. S.; CHEN, X. Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys. **Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys**, p. 1–575, 1 jan. 2022.

SAKET, M. et al. The chemical treatment of the AZ31-Magnesium alloy surface by a high-performance corrosion protective praseodymium (III)-based film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 260, p. 124113, 15 fev. 2021.

SANTOS, L. R. L.; MARINO, C. E. B.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Silica/chitosan hybrid particles for smart release of the corrosion inhibitor benzotriazole. **European Polymer Journal**, v. 115, p. 86–98, 1 jun. 2019.

Scharmman, Victor .R. Elaboração de revestimento inteligente para a proteção da liga de magnésio AZ31, utilizando materiais de baixo impacto ambiental. Relatório de Iniciação Científica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

SEBAA, M. A.; DHILLON, S.; LIU, H. Electrochemical deposition and evaluation of electrically conductive polymer coating on biodegradable magnesium implants for neural applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 24, n. 2, p. 307–316, 27 fev. 2013.

SHEN, X. et al. Fabrication of magnesium/zinc-metal organic framework on titanium implants to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration. **Biomaterials**, v. 212, p. 1–16, 1 ago. 2019.

SHULHA, T. et al. In situ formation of LDH-based nanocontainers on the surface of AZ91 magnesium alloy and detailed investigation of their crystal structure. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 10, n. 5, p. 1268–1285, 1 maio 2022.

SOLMAZ, R. et al. Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. <http://dx.doi.org/10.1179/174327807X214770>, v. 43, n. 2, p. 186–191, jun. 2013.

SONG, G. L.; ATRENS, A. Recently deepened insights regarding Mg corrosion and advanced engineering applications of Mg alloys. **Journal of Magnesium and Alloys**, 30 set. 2023.

SONG, Y. et al. Synthesis of Polyurethane/Poly(urea-formaldehyde) Double-shelled Microcapsules for Self-healing Anticorrosion Coatings. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, v. 38, n. 1, p. 45–52, 1 jan. 2020.

SOUBHAGYA, A. S.; MOORTHI, A.; PRABAHARAN, M. Preparation and characterization of chitosan/pectin/ZnO porous films for wound healing. **International journal of biological macromolecules**, v. 157, p. 135–145, 15 ago. 2020.

SRIKANTH, A.; MOHAMMED THALIB BASHA, G.; VENKATESHWARLU, B. A Brief Review on Cold Spray Coating Process. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 1390–1397, 1 jan. 2020.

SU, F.; YAO, K. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 6, n. 11, p. 8762–8770, 11 jun. 2014.

SUN, J. et al. Preparation of copper-cobalt-nickel ferrite/graphene oxide/polyaniline composite and its applications in microwave absorption coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 141, p. 105552, 1 abr. 2020.

SUN, X.; DEY, S. K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 160–168, 15 nov. 2015.

SUN, Y. et al. A smart composite coating with photothermal response, anti-UV and anti-corrosion properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 138983, 15 jan. 2023.

SWARUPA, S.; THAREJA, P. Techniques, applications and prospects of polysaccharide and protein based biopolymer coatings: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 266, p. 131104, 1 maio 2024.

TALLET, L. et al. New Smart Antimicrobial Hydrogels, Nanomaterials, and Coatings: Earlier Action, More Specific, Better Dosing? **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, n. 1, p. 2001199, 1 jan. 2021.

TAN, J. et al. Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review. **Applied Sciences** **2021**, Vol. **11**, Page **6861**, v. 11, n. 15, p. 6861, 26 jul. 2021.

TANG, Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 100759, 1 ago. 2019.

TEFASHE, U. M. et al. Localized Corrosion Behavior of AZ31B Magnesium Alloy with an Electrodeposited Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Coating. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 10, p. C536–C544, 4 ago. 2015.

TIAN, Q. et al. Cytocompatibility of Magnesium Alloys with Human Urothelial Cells: A Comparison of Three Culture Methodologies. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 2, n. 9, p. 1559–1571, 12 set. 2016.

TIAN, Q. et al. Responses of human urothelial cells to magnesium-zinc-strontium alloys and associated insoluble degradation products for urological stent applications. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 96, p. 248–262, 1 mar. 2019a.

TIAN, Q. et al. Responses of human urothelial cells to magnesium-zinc-strontium alloys and associated insoluble degradation products for urological stent applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 96, p. 248–262, 1 mar. 2019b.

TIE, D. et al. In vivo assessment of biodegradable magnesium alloy ureteral stents in a pig model. **Acta biomaterialia**, v. 116, p. 415–425, 15 out. 2020.

TONG, Z. et al. Sea slug inspired smart marine antifouling coating with reversible chemical bonds: Controllable UV-responsive coumarin releasing and efficient UV-healing properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132471, 1 fev. 2022.

TRAN, D. T. et al. Influence of Spin Coating and Dip Coating with Gelatin/Hydroxyapatite for Bioresorbable Mg Alloy Orthopedic Implants: In Vitro and In Vivo Studies. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 9, n. 2, p. 705–718, 13 fev. 2023a.

TRAN, D. T. et al. Influence of Spin Coating and Dip Coating with Gelatin/Hydroxyapatite for Bioresorbable Mg Alloy Orthopedic Implants: In Vitro and In Vivo Studies. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 9, n. 2, p. 705–718, 13 fev. 2023b.

TSAKIRIS, V.; TARDEI, C.; CLICINSCHI, F. M. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 6, p. 1884–1905, 15 nov. 2021.

TYONA, M. D.; TYONA, M. D. Advances in Materials Research. **Advances in Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 195, 25 dez. 2013.

ULAETO, S. B. et al. Polymer-Based Coating for Steel Protection, Highlighting Metal–Organic Framework as Functional Actives: A Review. **Corrosion and Materials Degradation** **2023**, Vol. 4, Pages 284–316, v. 4, n. 2, p. 284–316, 29 abr. 2023.

UMOREN, S. A. et al. Exploration of natural polymers for use as green corrosion inhibitors for AZ31 magnesium alloy in saline environment. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115466, 15 fev. 2020.

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.

VERSTEG, A. et al. Improving the barrier properties of chitosan coatings through Schiff base formation and halloysite incorporation for corrosion protection of commercially pure aluminum (cp-Al). **Materials Today Communications**, v. 38, p. 108046, 1 mar. 2024.

VISCUSI, G.; GORRASI, G. Facile preparation of layered double hydroxide (LDH)-alginate beads as sustainable system for the triggered release of diclofenac: Effect of pH and temperature on release rate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 271–281, 1 ago. 2021.

WANG, J. M. et al. Corrosion resistance of Mg–Al–LDH steam coating on AZ80 Mg alloy: Effects of citric acid pretreatment and intermetallic compounds. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 8, p. 2967–2979, 1 ago. 2023a.

WANG, L. et al. Non-stationarity in electrochemical impedance measurement of Mg-based materials in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 468, p. 143140, 10 nov. 2023b.

WANG, N. et al. Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings by Incorporation of Dopamine Treated Mesoporous-TiO<sub>2</sub> Particles. **Coatings** **2018**, Vol. 8, Page 209, v. 8, n. 6, p. 209, 31 maio 2018.

WANG, Y. et al. Lactate dehydrogenase encapsulated in a metal-organic framework: A novel stable and reusable biocatalyst for the synthesis of D-phenyllactic acid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 216, p. 112604, 1 ago. 2022.

WANG, Y.; ZHANG, D. Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 1963–1968, 1 nov. 2011.

WEBER, C. R.; KNÖRNSCHILD, G.; DICK, L. F. P. The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 584–593, 2003.

WEI, Y. P.; WEI, D. Q.; GAO, H. W. Treatment of dye wastewater by in situ hybridization with Mg–Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2–3, p. 872–878, 15 ago. 2011.

WIERZBICKA, E. et al. Flash-PEO as an alternative to chromate conversion coatings for corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 180, p. 109189, 1 mar. 2021.

WITTE, F. Applications: use of magnesium in medical applications. **Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**, p. 342–355, 1 jan. 2013.

WOO, M. A. et al. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 1, p. 171–176, 1 jan. 2011.

WU, T.; ZHANG, K. Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: Recent Advances and Future Perspectives. **Coatings 2023, Vol. 13, Page 1533**, v. 13, n. 9, p. 1533, 1 set. 2023.

WU, Y. X. et al. Comparison of Ureteral Stent Biomaterials: Encrustation Profile in Lithogenic Artificial Urine Models. **ACS Omega**, v. 8, n. 32, p. 29003–29011, 15 ago. 2023.

XIN, Y.; HU, T.; CHU, P. K. Influence of Test Solutions on In Vitro Studies of Biomedical Magnesium Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 7, p. C238, 12 maio 2010.

XU, L. et al. Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys for Biomedical Applications. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 15, n. 7, 1 abr. 2022a.

XU, Y. et al. Biodegradable phytic acid conversion coatings on magnesium alloy for temporary orthopedic implant: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 169, p. 106920, 1 ago. 2022b.

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.

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.

YADAV, B. S.; DASGUPTA, S. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 137, 1 mar. 2022.

YANG, C. et al. A pH-responsive hydrophilic controlled release system based on ZIF-8 for self-healing anticorrosion application. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, p. 128985, 1 jul. 2021.

YAO, W. et al. Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 118, p. 158–180, 10 ago. 2022.

YAO, Y.; ZHOU, Y.; HE, L. Corrosion behavior of molybdate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy in NaCl solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 60, n. 6, p. 307–311, 2013.

YE, C. Q. et al. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 688, p. 275–281, 1 jan. 2013.

YE, Y. et al. A high-efficiency corrosion inhibitor of N-doped citric acid-based carbon dots for mild steel in hydrochloric acid environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 121019, 5 jan. 2020.

YIN, Y. et al. Neutral inhibitor molecules entrapped into polypyrrole network for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 440, p. 135739, 15 jul. 2022.

ZAN, R. et al. Research hotspots and trends of biodegradable magnesium and its alloys. **Smart Materials in Medicine**, v. 4, p. 468–479, 1 jan. 2023.

ZHANG, D.; PENG, F.; LIU, X. Protection of magnesium alloys: From physical barrier coating to smart self-healing coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 157010, 5 fev. 2021.

ZHANG, H. D. et al. Corrosion protection investigations of carbon dots and polydopamine composite coating on magnesium alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 10, n. 5, p. 1358–1367, 1 maio 2022.

ZHANG, J.; WU, C. Corrosion and Protection of Magnesium Alloys - A Review of the Patent Literature. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 55–68, 8 jun. 2010.

ZHANG, Y. et al. High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 5, p. 804–811, 1 maio 2013.



ZHANG, Z. Q. et al. Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents – A review. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 12, p. 4729–4757, 1 dez. 2021.

ZHAO, Y. BIN et al. Corrosion resistance and adhesion strength of a spin-assisted layer-by-layer assembled coating on AZ31 magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 787–795, 15 mar. 2018.

ZHAO, J. et al. Anticorrosive and antibacterial smart integrated strategy for biomedical magnesium. **Journal of Magnesium and Alloys**, 6 fev. 2022.

ZHAO, N.; ZHU, D. Endothelial responses of magnesium and other alloying elements in magnesium-based stent materials. **Metallomics**, v. 7, n. 1, p. 118–128, 24 dez. 2014.

ZHAO, Y. et al. Incorporating pH/NIR responsive nanocontainers into a smart self-healing coating for a magnesium alloy with controlled drug release, bacteria killing and osteogenesis properties. **Acta Biomaterialia**, v. 174, p. 463–481, 15 jan. 2024.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 602–611, 1 fev. 2010.

ZHOU, Y. et al. One-step preparation and characterization of a Ce-La-Y ternary rare earth conversion coating on magnesium alloy AZ91D. **Materials Letters**, v. 304, p. 130640, 1 dez. 2021.

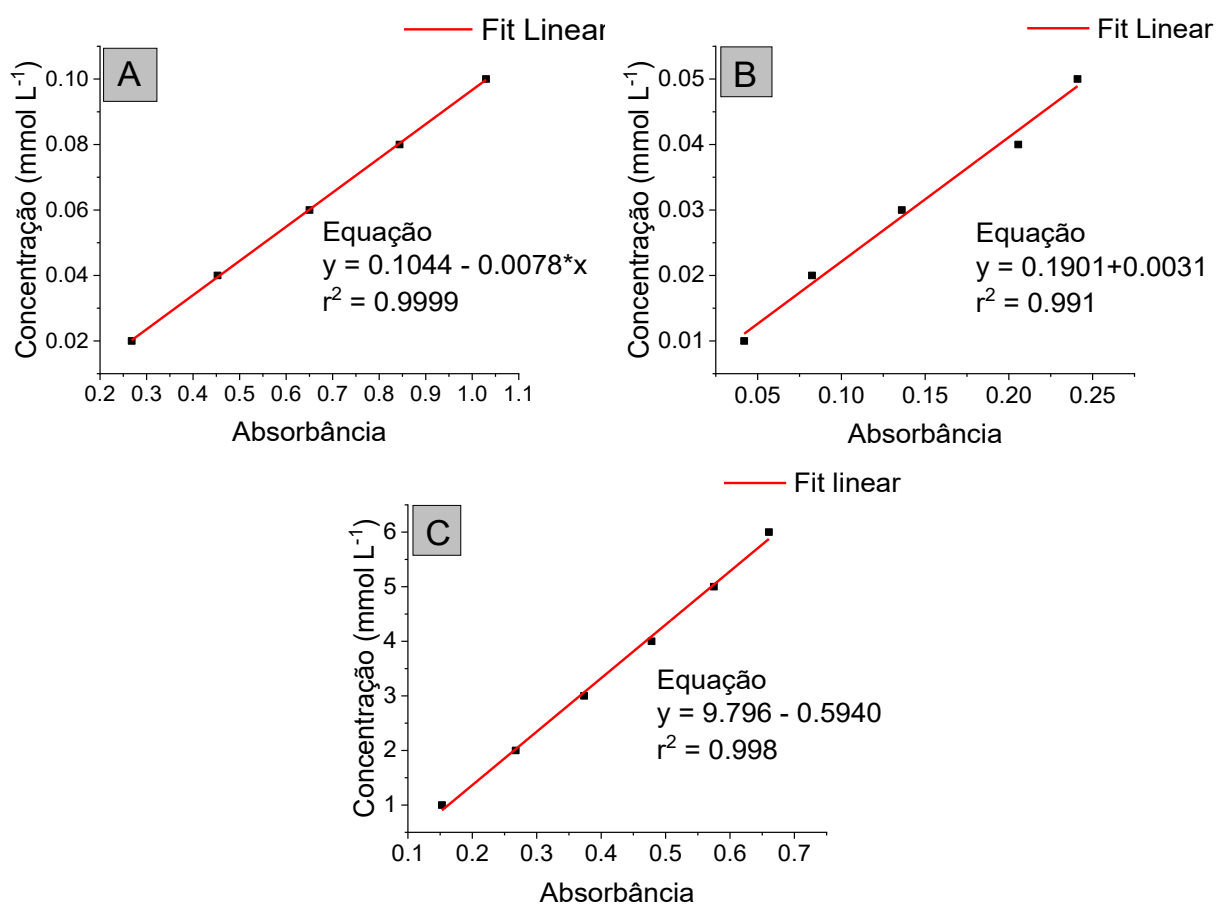
ZHU, Y. et al. Progressive Intercalation and Exfoliation of Clay in Polyaniline–Montmorillonite Clay Nanocomposites and Implication to Nanocomposite Impedance. **Energies 2022, Vol. 15, Page 5366**, v. 15, n. 15, p. 5366, 25 jul. 2022.

ZOU, Z.; LIU, K.; LI, Y. Electrochemical methods, quantum chemical, and molecular dynamics methods to analyze the corrosion inhibition mechanism of phytic acid/praseodymium composite conversion coating on the AZ31B magnesium alloy. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 758, n. 1, p. 111–134, 2023.

## APÊNDICE A – Curvas de calibração

Os testes de liberação foram realizadas usando as seguintes curvas de calibração para cada inibidor na faixa de concentração de 2 - 10 mmol L<sup>-1</sup> e estão mostradas na Figura 37. Foram realizadas três medidas para cada condição.

Figura 37 – Curva de calibração do perfil de liberação de vanilato (A), galato (B) e citrato (C)



**APÊNDICE B – Valores dos parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos pelo ajuste dos dados EIS**

Tabela 5 – Valores dos parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos pelo ajuste dos dados EIE em NaCl 3,5%

CHI					
Tempo (d)	0	3	7	14	28
R <sub>C</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	2,13 × 10 <sup>4</sup>	1,52 × 10 <sup>3</sup>	2,76 × 10 <sup>1</sup>	9,36 × 10 <sup>2</sup>	2,83 × 10 <sup>2</sup>
R <sub>CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	1,37 × 10 <sup>5</sup>	2,76 × 10 <sup>3</sup>	5,44 × 10 <sup>3</sup>	1,15 × 10 <sup>2</sup>	8,56 × 10 <sup>1</sup>
P (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	8,73 × 10 <sup>-7</sup>	2,00 × 10 <sup>-5</sup>	3,22 × 10 <sup>-7</sup>	5,55 × 10 <sup>-6</sup>	6,03 × 10 <sup>-6</sup>
n1	0,80	0,82	1,0	0,95	1,0
χ <sup>2</sup>	0.004	0.008	0.001	0.004	0.17
CLDH-0					
Tempo (d)	0	3	7	14	28
R <sub>C</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	8,49 × 10 <sup>4</sup>	3,10 × 10 <sup>2</sup>	7,73 × 10 <sup>3</sup>	3,26 × 10 <sup>0</sup>	7,03 × 10 <sup>2</sup>
R <sub>CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	5,14 × 10 <sup>5</sup>	6,12 × 10 <sup>4</sup>	3,36 × 10 <sup>4</sup>	1,69 × 10 <sup>3</sup>	1,95 × 10 <sup>3</sup>
P (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	2.25 × 10 <sup>-6</sup>	8,91 × 10 <sup>-6</sup>	2,68 × 10 <sup>-5</sup>	1,06 × 10 <sup>-5</sup>	2,87 × 10 <sup>-6</sup>
n1	1,0	0,90	1,0	0,96	0,99
χ <sup>2</sup>	0,002	0,0003	0,0003	0,002	0,15
CLDH-V					
Tempo (d)	0	3	7	14	28
R <sub>C</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	7,66 × 10 <sup>4</sup>	1,07 × 10 <sup>3</sup>	2,93 × 10 <sup>3</sup>	2,16 × 10 <sup>2</sup>	2,06 × 10 <sup>3</sup>
R <sub>CT</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	1,11 × 10 <sup>5</sup>	4,53 × 10 <sup>3</sup>	3,03 × 10 <sup>3</sup>	2,67 × 10 <sup>3</sup>	1,06 × 10 <sup>3</sup>
P (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	8,03 × 10 <sup>-7</sup>	1,32 × 10 <sup>-5</sup>	1,01 × 10 <sup>-5</sup>	4,26 × 10 <sup>-6</sup>	9,55 × 10 <sup>-6</sup>
n1	0,75	0,86	0,94	1,0	0,90

$\chi^2$	0,005	0,006	0,0004	0,001	0,0004
CLDH-G					
Tempo (d)	0	3	7	14	28
R <sub>C</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$5,56 \times 10^4$	$4,04 \times 10^2$	$4,04 \times 10^3$	$1,72 \times 10^2$	$4,71 \times 10^3$
R <sub>CT</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$3,31 \times 10^5$	$8,21 \times 10^4$	$4,56 \times 10^4$	$2,42 \times 10^3$	$2,52 \times 10^3$
P ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	$1,32 \times 10^{-6}$	$8,17 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-6}$	$9,58 \times 10^{-6}$	$5,53 \times 10^{-6}$
n1	0,78	0,77	0,98	0,89	0,86
$\chi^2$	0,005	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004
CLDH-C					
Tempo (d)	0	3	7	14	28
R <sub>C</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$1,30 \times 10^5$	$2,63 \times 10^3$	$2,14 \times 10^3$	$2,57 \times 10^0$	$2,55 \times 10^3$
R <sub>CT</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$7,24 \times 10^5$	$2,45 \times 10^4$	$2,34 \times 10^3$	$1,54 \times 10^3$	$5,14 \times 10^2$
P ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	$1,18 \times 10^{-6}$	$7,67 \times 10^{-6}$	$4,91 \times 10^{-6}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$
n1	0,94	0,85	1,0	0,93	1,0
$\chi^2$	0,004	0,004	0,0002	0,01	0,003

Tabela 6 – Valores dos parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos pelo ajuste dos dados EIE em urina artificial

CHI			
Tempo (d)	0	3	7
R <sub>C</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$4,68 \times 10^2$	$1,01 \times 10^3$	$4,67 \times 10^2$
R <sub>CT</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$2,05 \times 10^2$	$1,66 \times 10^3$	$3,88 \times 10^4$
P ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	$3,12 \times 10^{-5}$	$6,08 \times 10^{-5}$	$5,03 \times 10^{-5}$
n1	0,72	0,88	0,86
$\chi^2$	0,0009	0,008	0,012
CLDH-0			
Tempo (d)	0	3	7
R <sub>C</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$5,98 \times 10^2$	$1,57 \times 10^2$	$1,38 \times 10^1$
R <sub>CT</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$1,57 \times 10^2$	$1,56 \times 10^3$	$3,24 \times 10^2$

P ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ )	$2,30 \times 10^{-5}$	$6,28 \times 10^{-6}$	$5,05 \times 10^{-5}$
n1	0,81	0,94	0,87
$\chi^2$	0.001	0.006	0.0003
CLDH-G			
Tempo (d)	0	3	7
R <sub>C</sub> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$2,31 \times 10^1$	$7,89 \times 10^2$	$4,19 \times 10^1$
R <sub>CT</sub> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$5,44 \times 10^2$	$1,22 \times 10^4$	$1,09 \times 10^3$
P ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ )	$7,23 \times 10^{-6}$	$6,52 \times 10^{-5}$	$2,63 \times 10^{-5}$
n1	1,0	0,75	0,80
$\chi^2$	0.005	0.006	0.0004

