



DERIVADOS DE QUITOSANA PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS PARA A LIGA DE MAGNÉSIO AZ31

Carlos H. M. Beraldo^{1*}, Almir Spinelli² e Thiago F. da Conceição^{1,2}

1 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Campus Universitário, s/n – Trindade, Florianópolis, CEP 88010-970, SC.

2 – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC.
carlos.beraldo@posgrad.ufsc.br

RESUMO

Neste estudo foram produzidos revestimentos protetores contra a corrosão de derivados de quitosana obtidos a partir de reações com aldeídos naturais (benzaldeído, cinamaldeído e vanilina), destinados à liga de magnésio AZ31. Para cada derivado de quitosana originado com um aldeído, cinco graus de modificação diferentes foram avaliados. Os derivados foram caracterizados por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), grau de modificação, inchamento e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), todas medidas em solução 3,5 % m/v de NaCl. Resultados de FTIR evidenciaram a formação do grupo funcional imina para todos os derivados produzidos. O inchamento em solução para todos os derivados diminuiu conforme o grau de modificação aumentou, sendo que os derivados de maior grau de modificação obtidos pela reação com cinamaldeído e vanilina apresentaram, respectivamente, 96,4 % e 96,5 % de redução de inchamento em solução quando comparados à quitosana não-modificada. As medidas de EIS evidenciaram maior resistência contra a corrosão para os derivados de maior grau de modificação.

Palavras-chave: *magnésio, revestimentos orgânicos, quitosana, aldeídos naturais, corrosão.*

INTRODUÇÃO

O magnésio e suas ligas vêm apresentando crescente interesse de aplicação em diferentes indústrias, como a automotiva e a biomédica^(1,2). Apesar disso, estas ligas possuem baixa resistência contra a corrosão, sendo constantemente necessária a busca por novos métodos de proteção. Neste contexto, o uso de revestimentos poliméricos é amplamente estudado⁽³⁾, sobretudo àqueles que utilizam de solventes “verdes”, tendo em vista o crescente foco dado às questões ambientais. Os polissacarídeos se mostram como bons candidatos para a produção de revestimentos protetores, sendo uma classe de polímeros naturais e que apresentam toxicidade muito baixa ao ser humano e ao meio ambiente⁽⁴⁾. Dentre eles, a quitosana é de particular interesse tendo em vista sua abundância natural e biocompatibilidade⁽⁵⁾. Nos estudos de corrosão, o uso da quitosana já fora evidenciado para diferentes metais e ligas, como aço, alumínio e magnésio⁽⁶⁻⁹⁾, normalmente na produção de inibidores de corrosão.

Carneiro *et al.* (2015)⁽⁶⁾ discutem em seu *review* que o grande desafio da utilização da quitosana como revestimento protetor é melhorar as propriedades de barreira do polímero, caracterizado por um grau de inchamento muito elevado. Para isso, a funcionalização da quitosana se mostra um método interessante de ser estudado a fim de contornar este problema. As bases de Schiff, ou iminas, são formadas a partir da reação de um aldeído com a amina presente na estrutura da quitosana, originando derivados que apresentam boas propriedades de formação de filmes e boas características anticorrosivas⁽⁷⁾. Inibidores de corrosão obtidos a partir de bases de Schiff de quitosana já são evidenciados na literatura e resultados indicaram boas propriedades de inibição^(7,10,11). Apesar disso, a possibilidade de produção de revestimentos protetores a partir destes derivados ainda não é amplamente explorada.

Por este motivo, o objetivo do presente trabalho foi a produção de revestimentos protetores contra a corrosão compostos de derivados de quitosana obtidos a partir de aldeídos naturais (benzaldeído, cinamaldeído e vanilina), destinados à liga de magnésio AZ31. Cada aldeído foi adicionado em cinco concentrações diferentes, originando cinco derivados de quitosana com diferentes graus de modificação para cada aldeído. As amostras foram caracterizadas utilizando infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), grau de modificação (ensaio da ninidrina) e inchamento em solução 3,5% NaCl. A resistência contra a corrosão foi avaliada utilizando da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), também em solução de 3,5% NaCl.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados: quitosana de média massa molar (~250.000 g/mol) e grau de desacetilação de 69,4% (Sigma-Aldrich), ácido acético 99,8% (Neon), cloreto de sódio 99% (Neon), vanilina 99,5% (Vetec), cinamaldeído 95% (Jacy Fragrâncias), benzaldeído 99% (Synth) e hidróxido de sódio 98,1% (Cromoline). A liga de magnésio AZ31 apresenta a seguinte composição (em m/m): Mg balanceado, Al 2,79%, Zn 0,85%, Mn 0,24%, Si 0,02%, Cu < 0,01%, Ca < 0,01%, Ni < 0,01% e Fe 0,03%.

Preparação dos filmes e recobrimento das amostras metálicas

A solução de 0,5% m/v de quitosana foi preparada a partir da adição do polímero em solução 1,0% v/v de ácido acético até a completa dissolução do polímero. A solução foi então filtrada e o pH ajustado até 4,5 com a adição de solução de NaOH. Para a produção dos derivados de quitosana, cinco quantidades diferentes de cada aldeído (benzaldeído, cinamaldeído e vanilina) foram adicionadas à quantidade de interesse da solução de quitosana, sob agitação mecânica durante 1 h e temperatura ambiente. Após a agitação, as soluções foram dispostas em placas de Petri e submetidas ao processo de secagem em duas etapas: I. estufa de circulação durante 24 h a 50 °C e II. estufa a vácuo durante 3 h a 100 °C.

A quantidade de aldeído adicionado foi sempre em excesso em relação à quantidade de aminas livres presentes na solução de quitosana (calculada a partir da equação de Henderson-Hasselbach). As amostras foram denotadas 10X, 30X, 50X, 70X e 100X, onde X é substituído por B, para derivados com benzaldeído, C, para cinamaldeído, e V para vanilina. Por exemplo, a amostra 100V indica que houve adição de 100x mais de vanilina do que a concentração de grupos aminas presentes na amostra de quitosana.

A preparação e recobrimento das amostras de AZ31 consistem em três etapas. A primeira é o lixamento da superfície com lixas d'água de granulometria #100 e posteriormente com lixa #1200. Após, na segunda etapa, uma camada de conversão é formada

na liga a partir da imersão do metal em solução 2,0 mol/L de NaOH a 90 ° C durante 24 h. Por fim, na terceira etapa, o revestimento polimérico é aplicado por *dip-coating* sobre a liga pré-tratada, onde duas deposições foram realizadas. Após a segunda aplicação, os filmes foram deixados em estufa a vácuo durante 3 h a 100 °C.

Caracterização das amostras

Os filmes de quitosana e derivados foram caracterizados por FTIR utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21. Filmes finos foram produzidos e analisados no modo transmissão na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, com 40 varreduras e resolução de 1 cm⁻¹. O grau de modificação (GM) foi avaliado pelo método da ninidrina⁽¹²⁾, onde a reação da ninidrina com a quitosana leva à formação de um complexo que possui absorção típica em 570 nm. A medida foi realizada em um espectrofotômetro NOVA modelo 1800 UV. O grau de modificação é dado pelas Equações (A) e (B).

$$\%_{\text{quitosana/ninidrina}} = \text{Abs. derivado} / \text{Abs. quitosana} \times 100\% \quad (\text{A})$$

$$\text{GM} = \%_{\text{quitosana/ninidrina}} - 100\% \quad (\text{B})$$

O grau de inchamento foi avaliado após sete dias de imersão em solução de NaCl, em triplicatas. Para a medida, as amostras foram retiradas da solução e a superfície levemente seca com papel. O grau de inchamento foi calculado a partir da Equação (C).

$$I_{7 \text{ dias}} = (m_{7 \text{ dias}} - m_{t=0}) / m_{t=0} \times 100\% \quad (\text{C})$$

A técnica de EIS foi avaliada após 30 minutos e 14 dias de imersão, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas com um potenciostato marca PalmSens modelo 3, utilizando de um eletrodo de referência de Ag/AgCl (em solução de KCl saturada), grafite como contra-eletrodo e a amostra (com área de exposição de 1 cm²) como eletrodo de trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1a são apresentados os espectros de infravermelho da amostra de quitosana e um espectro representativo de cada derivado obtido. O surgimento de uma banda de absorção no comprimento de onda próximo a 1638 cm⁻¹ indica a formação de imina⁽¹³⁾, confirmando a funcionalização da quitosana.

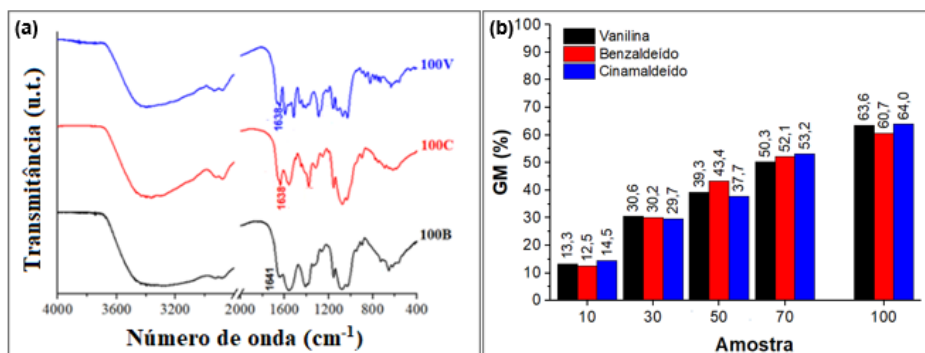


Figura 1: Espectros de FTIR dos derivados de quitosana (a) e resultados do grau de modificação das amostras (b).

Para corroborar com os resultados de FTIR, na Figura 1b são os valores de GM de cada derivado obtido. Observa-se que para os derivados obtidos a partir dos mesmos teores adicionados de aldeídos os valores de GM são similares, e que este aumenta conforme o teor de aldeído aumenta. Este comportamento é semelhante ao observado por Kiyan (2019)⁽¹⁴⁾ e Yuan *et al.* (2007)⁽¹²⁾. Os maiores valores de GM foram evidenciados para as amostras 100B, 100C e 100V, variando entre 62-65%.

Na Figura 2 é apresentado o resultado do ensaio de inchamento das amostras. Observa-se que conforme GM aumenta, menor é o inchamento das amostras. Este resultado está relacionado com a substituição dos grupos $-NH_2$ da quitosana, que possuem alta interação com a água. Além disso, nos derivados contendo vanilina, ocorrem interação de hidrogênio entre os grupos $-OH$ da vanilina com os grupos $-OH$ da quitosana, originando um efeito de “pseudo-reticulação”. Nos derivados com cinamaldeído, a diminuição do inchamento também está relacionada com a característica apolar do cinamaldeído.

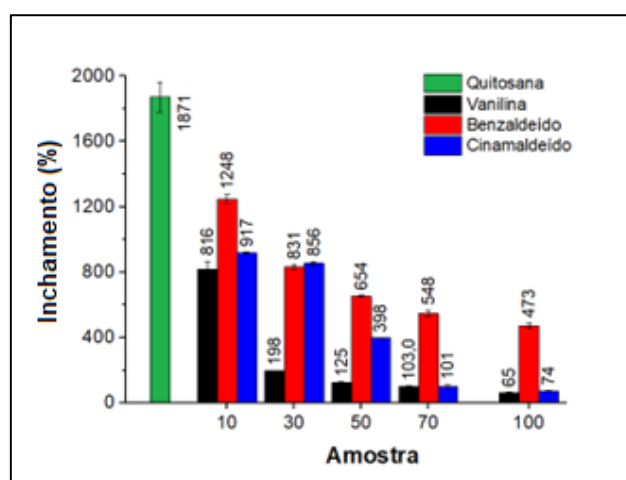


Figura 2: Grau de inchamento das amostras após sete dias de imersão.

Na Figura 3 são apresentados os diagramas de Bode das amostras após 30 min e 14 dias de imersão. É observado que os módulos de impedância ($|Z|$) aumentam conforme aumenta o grau de modificação. Para as amostras 100B e 100C são observados valores na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra 100V. Estes resultados são similares aos obtidos utilizando quitosana reticulada⁽¹⁴⁾ e evidenciam que a funcionalização da quitosana leva à formação de derivados que possuem potencial de utilização como revestimentos protetores contra a corrosão. Após 14 dias de imersão, observa-se que os valores de $|Z|$ diminuem em todas as amostras, devido à penetração de solução pelo revestimento, diminuindo sua eficiência. Apesar disso, menor variação é observada para a amostra 100V, mantendo $|Z|$ na ordem de $10^{4,5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, evidenciando sua estabilidade em tempos de exposição longos.

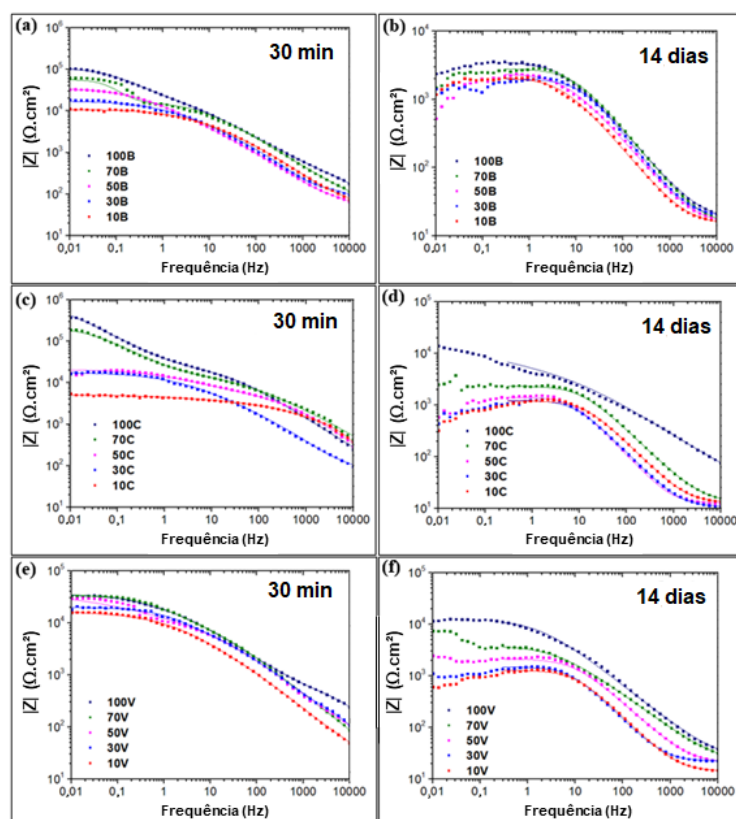


Figura 3: Módulo de impedância dos derivados contendo benzaldeído (a,b), cinamalaldeído (c,d) e vanilina (e,f).

CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo a produção de revestimentos anticorrosivos de derivados de quitosana para a liga de magnésio AZ31. Resultados de FTIR e grau de modificação indicaram a funcionalização da quitosana. Além disso, foi observado que conforme o grau de modificação dos derivados aumentou, menor foi o grau de inchamento e maiores os módulos de impedância. A amostra que obteve melhor desempenho foi a amostra de maior grau de modificação com vanilina (100V), pois pouca variação de $|Z|$ foi observada ao longo de 14 dias de imersão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo financiamento da pesquisa. Também agradecem ao Helmholtz-Zentrum Hereon (Alemanha) pelo fornecimento das ligas AZ31.

REFERÊNCIAS

- (1) ZENG, Z.; STANFORD, N.; DAVIES, C. H. J.; NIE, J. F.; BIRBILIS, N. Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects. *Int Mater Rev.*, v. 64, n. 1, p. 27-62, 2019.
- (2) SEZER, N.; EVIS, Z.; KAYHAN, S. M.; TAHMASEBIFAR, A.; KOÇ, M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *J Magnes Alloy.*, v. 6, n. 1, p. 23-43, 2018.
- (3) KALIYANNAN, G. V.; VELUSAMY, M. K. K.; PALANIAPPAN, S. K.; ANANDRAJ, M. K.; RATHANASAMY, R. Polymer Coatings for Corrosive Protection. In: INAMUDDIN; BODDULA, R.; AHAMED, M. I.; ASIRI, A. M. (Eds.). *Polymer Coatings: Technology and Applications*. Scrivener Publishing LLC, 2020, p. 371-395.

- (4) UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. *Carbohydr Polym.*, v. 140, p. 314-341, 2016.
- (5) ELIEH-ALI-KOMI, D.; HAMBLIN, M. R. Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials. *Int J Adv Res.*, v. 4, n. 3, p. 411-427, 2016.
- (6) CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. *Prog Org Coatings.*, v. 89, p. 348-356, 2015.
- (7) ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Chitosan, its derivatives and composites with superior potentials for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. *Carbohydr Polym.*, v. 237, p. 116110, 2020.
- (8) VERMA, C.; QURAISHI, M. A. Chelation capability of chitosan and chitosan derivatives: Recent developments in sustainable corrosion inhibition and metal decontamination applications. *Curr Res Green Sustain Chem.*, v. 4, p. 100184, 2021.
- (9) VERMA, C.; QURAISHI, M. A.; ALFANTAZI, A.; RHEE, K. Y. Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications. *Int J Biol Macromol.*, v. 184, p. 135-143, 2021.
- (10) DARMOKOESOEMO, H.; SUYANTO, S.; ANGGARA, L. S.; AMENAGHAWON, A. N.; KUSUMA, H. S. Application of carboxymethyl chitosan-benzaldehyde as anticorrosion agent on steel. *Int J Chem Eng.*, 2018.
- (11) CHEN, N. L.; KONG, P. P.; FENG, H. X.; WANG, Y. Y.; BAI, D. Z. Corrosion Mitigation of Chitosan Schiff Base for Q235 Steel in 1.0 M HCl. *J Bio- Tribo-Corrosion.*, v. 5, n. 1, 2019.
- (12) YUAN, Y.; CHESNUTT, B. M.; UTTURKAR, G.; HAGGARD, W. O.; YANG, Y.; ONG, J. L.; et al. The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. *Carbohydr Polym.*, v. 68, n. 3, p. 561-567, 2007.
- (13) GADKARI, R. R.; SUWALKA, S.; YOGI, M. R.; ALI, W.; DAS, A.; ALAGIRUSAMY, R. Green synthesis of chitosan-cinnamaldehyde cross-linked nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. *Carbohydr Polym.*, v. 226, p. 115298, 2019.
- (14) KIYAN, L. Y. P. Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão. 2019, 117p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, PGMAT/SC, Florianópolis.

CHITOSAN-DERIVATIVES AS ANTICORROSION COATINGS FOR Mg AZ31 ALLOY

ABSTRACT

Chitosan-derivatives coatings were obtained from reactions with natural aldehydes (benzaldehyde, cinnamaldehyde and vanillin), aiming the corrosion protection of Mg AZ31 alloy. For each produced chitosan-derivative with an aldehyde, five different degrees of modification were evaluated. The derivatives were characterized using Fourier transform infrared (FTIR), degree of modification, swelling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), all in 3.5 wt.% NaCl solution. FTIR results showed the formation of the imine functional group for all derivatives. The swelling in solution for all derivatives decreased as the degree of modification increased, and the derivatives with the highest degree of modification obtained by the reaction with cinnamaldehyde and vanillin showed, respectively, 96.4% and 96.5% reduction in swelling in solution when compared to the unmodified chitosan. The EIS measurements showed higher resistance against corrosion for the derivatives with the highest degree of modification.

Keywords: *magnesium, organic coatings, chitosan, natural aldehydes, corrosion.*