



AVALIAÇÃO DO POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PARCIALMENTE FOSFORILADO COMO REVESTIMENTO PROTETOR CONTRA A CORROSÃO 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

O estudo avaliou a eficiência anticorrosiva de revestimentos compostos de PPVAs com quatro diferentes teores de ácido fosfórico, destinados à liga de magnésio AZ31. Os revestimentos produzidos foram caracterizados por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), grau de inchamento e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), todas em solução 3,5 % m/v de NaCl. Os espectros de FTIR evidenciaram a formação das bandas características da presença dos grupos fosfatos na cadeia do PPVA. As medidas de grau de inchamento indicaram que os filmes de PPVA apresentam menor inchamento em solução em comparação às amostras de PVA. Resultados de EIS indicaram resistência superior contra a corrosão dos filmes de PPVA e que esta aumentou conforme o teor de ácido adicionado aumentou.

Palavras-chave: magnésio, revestimentos verdes, PPVA, corrosão.

INTRODUÇÃO

O magnésio é o terceiro metal mais utilizado em aplicações estruturais e, com isso, o interesse em seu consumo vem aumentando nos últimos anos. Contudo, intrinsecamente se trata de um metal de baixa resistência contra a corrosão, necessitando que métodos de proteção sejam continuamente estudados^(1,2). Tendo como interesse crescente o uso de materiais e métodos cada vez mais verdes, o foco vem sido dado principalmente no uso de polímeros que possam ser processados em solventes verdes, como a água, para a produção de revestimentos protetores. Os polímeros naturais são bons candidatos neste quesito, mas sua utilização em escala industrial ainda é um desafio devido ao custo destes materiais, processamento e padronização da matéria-prima⁽³⁾. Por isso, a utilização de polímeros sintéticos que possam ser trabalhados em solventes verdes, como o poli(álcool vinílico) (PVA) mostra-se uma boa alternativa.

O uso do PVA nos estudos de corrosão já é evidenciado como inibidor de corrosão^(4,5) ou na produção de revestimentos compósitos^(6,7). O PVA puro não fornece boa proteção devido à sua alta solubilidade em água, resultado da quantidade significativa de grupos hidroxila em sua estrutura química. A fim de diminuir esta solubilidade, diversos métodos de reticulação e funcionalização do PVA podem ser encontrados na literatura⁽⁸⁾, e um deles se

destaca pela fácil produção, que é a fosforilação, formando o poli(ácido vinílico) parcialmente fosforilado (PPVA).

O PPVA é obtido a partir da adição de uma fonte ácida de íon fosfato, como o ácido fosfórico. Este derivado do PVA normalmente é estudado para uso em membranas de seletividade iônica⁽⁹⁾. No entanto, assim como o PVA, sua utilização na produção de inibidores de corrosão⁽¹⁰⁾ e como constituinte de revestimentos compósitos^(11,12) também já fora evidenciada. Apesar disso, a avaliação de propriedades protetoras contra a corrosão do PPVA sozinho, como revestimento polimérico, ainda não foi evidenciada. Por este motivo, o presente trabalho tem como objetivo a produção de revestimentos anticorrosivos de PPVA obtido com quatro adições de ácido fosfórico diferentes, destinados à liga AZ31. Os revestimentos foram caracterizados por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e grau de inchamento em solução 3,5% de NaCl. A proteção contra a corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados: PVA com grau de hidrólise > 99% (Sigma-Aldrich), ácido ortofosfórico 85% (H₃PO₄) (Vetec), cloreto de sódio 99% (NaCl) (Neon) e hidróxido de sódio 98,1% (NaOH) (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 preparação das amostras de AZ31 revestidas

Uma solução de 1,0% m/v de PVA foi preparada dissolvendo o polímero em água destilada a 90 °C sob forte agitação mecânica. Para a produção de PPVA, utilizou-se da solução anterior e foram adicionadas quatro quantidades de massa diferentes de H₃PO₄, em relação à massa de PVA na amostra: 2,5% (amostra 0,025 PPVA), 5,0% (0,050 PPVA), 7,5% (0,075 PPVA) e 1,0% (0,100 PPVA). As soluções foram mantidas sob agitação mecânica durante 1h a 90 °C. Após, foram vertidas em placas de Petri e deixadas em estufa de circulação a 50 °C durante 24h e após em estufa a vácuo durante 3h a 100 °C.

As ligas AZ31 foram previamente lixadas com lixa d'água de granulometria #100 e posterior polimento em lixa d'água #1200. Antecedendo a aplicação do revestimento polimérico, fora formada uma camada de conversão na superfície da liga a partir da imersão do metal em solução 2,0 mol/L de NaOH a 90 °C durante 24 h. Por fim, o revestimento polimérico foi aplicado pelo método de *dip-coating*, onde a liga foi imersa nas soluções de interesse. Duas deposições foram realizadas. Após a última aplicação, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo por 24h a 100 °C.

Caracterização das amostras

Os filmes de PVA e PPVAs obtidos foram caracterizados por FTIR utilizando de um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-21. Os filmes finos foram analisados no modo transmissão na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, com 40 varreduras e resolução de 1 cm⁻¹.

O grau de inchamento foi avaliado em diferentes tempos 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 (A).

$$I_{t=x} = (m_{t=x} - m_{t=0})/m_{t=0} \times 100\% \quad (A)$$

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 o potenciostato PalmSens modelo 3, com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (em solução de KCl saturada), contra-eletrodo de grafite e a amostra (com área de exposição de 1 cm²) como eletrodo de trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os espectros de FTIR do PVA e da amostra 0,100 PPVA. Para o PVA, as bandas de absorção características do polímero podem ser observadas em 3340, 2939 e 1085 cm⁻¹, referentes à deformação axial simétrica dos grupos -OH, deformação axial assimétrica dos grupos -CH₂ e deformação axial da ligação C-O, respectivamente. A funcionalização do PVA, formando PPVA, é observada a partir do surgimento das bandas localizadas em 1005 cm⁻¹, relativas à superposição dos modos de vibração das ligações P-OH e C-O-P, e em 493 cm⁻¹, relacionadas a presença das ligações P-O-P^(9,13,14).

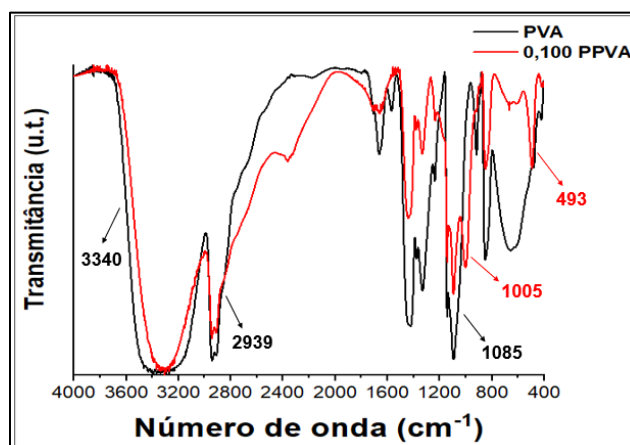


Figura 1: Espectros de FTIR das amostras de PVA e 0,100 PPVA.

Na Figura 2 são apresentados os resultados do ensaio de inchamento em solução. É observado que a amostra de PVA apresenta valor de inchamento superior (~ 370%) em relação às demais amostras e que este diminui ao longo do tempo de imersão. Este fato está relacionado a solubilidade do PVA na solução e, aproximadamente, após 72h de imersão, este solubiliza completamente. Já para as amostras de PPVA, pouca variação entre os resultados é observada, porém, o inchamento diminui conforme o teor de ácido adicionado aumenta. Este fato pode estar relacionado com a substituição dos grupos hidroxila no PVA, além de uma possível reticulação do polímero causada pela adição dos grupos fosfatos, conforme discutido por Pupkevic *et al.* (2013)⁽¹⁵⁾. Além disso, a formação de PPVA leva à formação de filmes insolúveis durante todo o tempo de análise.

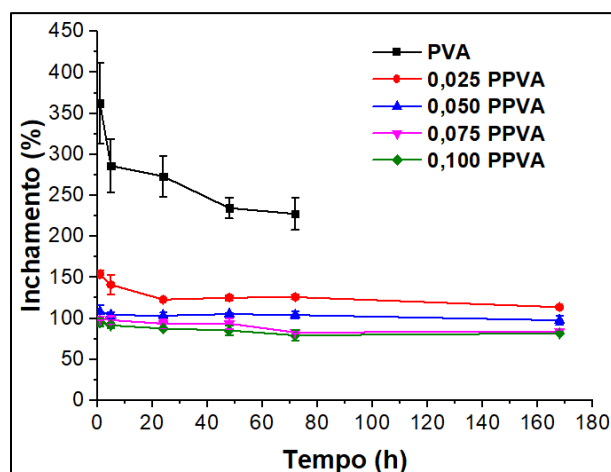


Figura 2: Inchamento dos filmes de PVA e PPVA em função do tempo de imersão.

Na Figura 3 são apresentados os diagramas de Bode para as amostras de comparação (AZ31 e somente tratada com NaOH) e dos derivados após 30 minutos e 14 dias de exposição em solução de 3,5% de NaCl. Não foram realizadas medidas eletroquímicas para amostras recobertas somente com PVA, pois o ensaio de inchamento revelou que o polímero solubiliza em solução. Observa-se que o tratamento com NaOH torna a liga mais resistente contra a corrosão (Figura 3a), já que $|Z|$ aumenta para a ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, comparado a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (AZ31). Esta melhora da proteção é relacionada à formação de uma fina camada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície da liga⁽¹⁶⁾. Porém, após 14 dias de imersão (Figura 3b), é observado que $|Z|$ decai para valores na ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando perda de propriedades protetoras.

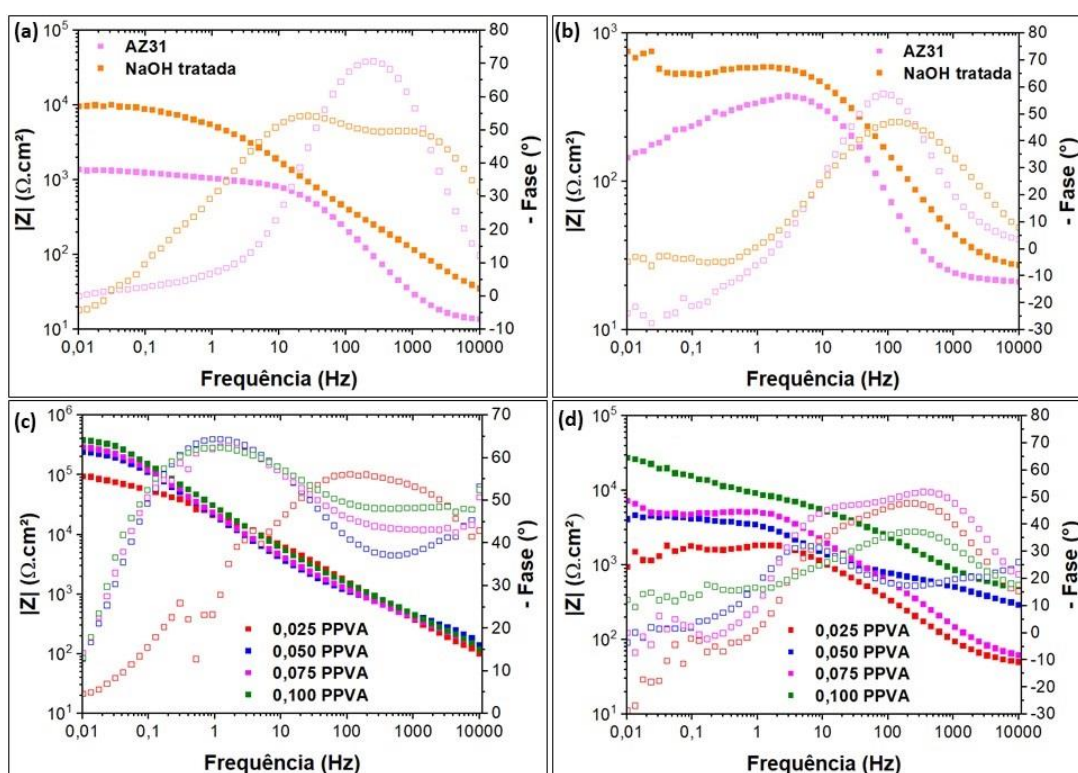


Figura 3: Diagramas de Bode das amostras após (a,c) 30 minutos e (b,d) 14 dias de imersão.

Já para as amostras revestidas com os filmes de PPVA, é observado que conforme o teor de ácido adicionado aumenta, maior são os módulos de impedância. Inicialmente são observados $|Z| > 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura 3c), indicando aumento na eficiência de proteção contra a

corrosão. Após 14 dias de imersão, observa-se queda de proteção para todas as amostras. Apesar disso, o valor de $|Z|$ para a amostra 0,100 PPVA mantém-se superior a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (superior ao $|Z|$ da liga AZ31 inicialmente), evidenciando a estabilidade e proteção fornecida por este derivado.

CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo a produção de revestimentos anticorrosivos de PPVA para a liga de magnésio AZ31. Resultados de FTIR indicaram a formação de PPVA pela presença de bandas relativas à ligação C-O-P. Além disso, foi observado que conforme o teor de ácido adicionado aumentou, pouca variação no grau de inchamento foi observada, porém maiores valores de $|Z|$ foram obtidos. A amostra que obteve melhor desempenho anticorrosivo foi a amostra com maior teor de ácido adicionado (0,100 PPVA), mantendo seu valor de $|Z|$ superior às das demais amostras durante o tempo de análise.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) ZHANG, D.; PENG, F.; LIU, X. Protection of magnesium alloys: From physical barrier coating to smart self-healing coating. *J Alloys Compd.*, v. 853, p. 157010, 2021.
- (2) ZHANG, Z. Q.; YANG, Y. X.; LI, J. A.; ZENG, R. C.; GUAN, S. K. Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents – A review. *Bioact Mater.*, v. 6, n. 12, p. 4729-4757, 2021.
- (3) MUHAMAD II, SELVAKUMARAN, S.; LAZIM, N. A. M. Designing Polymeric Nanoparticles for Targeted Drug Delivery System. In: SEIFALIAN, A.; MEL, A. de; KALASKAR, D. M. (Eds.). *Nanomedicine*. One Central Press; 2014. p. 287–313.
- (4) KAVIYARASU, S.; ANANDAKUMAR, S.; VIGNESH, K.; RAMPRADHEEP, G. S. Development Of Inhibitor For The Corrosion Resistance In Steel Using Polyvinyl Alcohol. *Int J Sci Technol Res.*, v. 9, n. 2, p. 2888-2893, 2020.
- (5) ALAOUI, K.; KACIMI, Y. el.; GALAI, M.; TOUIR, R.; DAHMANI, K.; HARFI, A.; et al. Anti-corrosive properties of Polyvinyl-Alcohol for carbon steel in Hydrochloric acid media: Electrochemical and Thermodynamic investigation. *J Mater Environ Sci.*, v. 7, n. 7, p. 2389-2403, 2016.
- (6) HASSANNEJAD, H.; NOURI, A.; SOLTANI, S.; MOLAVI, F. K. Study of corrosion behavior of the biodegradable chitosan-polyvinyl alcohol coatings on AA8011 aluminum alloy. *Mater Res Express.*, v. 6, n. 5, p. 055312, 2019.
- (7) ZHANG, X.; ZHOU, Y.; ZHANG, J. In-situ reduced graphene oxide-polyvinyl alcohol composite coatings as protective layers on magnesium substrates. *Prog Nat Sci Mater Int.*, v. 27, n. 3, p. 326-328, 2017.
- (8) MARIN, E.; ROJAS, J.; CIRO, Y. A review of polyvinyl alcohol derivatives: Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications. *African J Pharm Pharmacol.*, v. 8, n. 24, p. 674-684, 2014.
- (9) MOHAMED, Saat A.; JOHAN, M. R. Effect of phosphoric acid concentration on the optical properties of partially phosphorylated PVA complexes. *Int J Polym Sci.*, p. 1-8, 2014.
- (10) CHEN, F.; LIU, P. Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings. *ACS Appl Mater Inter.*, v. 3, n. 7, p. 2694-26702, 2011.
- (11) SAAT, A. M.; LATIFF, N. A.; YAAKUP, S.; JOHAN, M. R. Synthesis and characterisation of composite partially phosphorylated polyvinyl alcohol-aluminium phosphate as protective coating. *Mater Res Innov.*, v. 18, p. S6-310-S6-313, 2014.

- (12) KASEEM, M.; HUSSAIN, T.; BAEK, S.H.; KO, Y. G. Formation of stable coral reef-like structures via self-assembly of functionalized polyvinyl alcohol for superior corrosion performance of AZ31 Mg alloy. *Mater Des.*, v. 193, p. 1088023, 2020.
- (13) KHARAZMI, A.; FARAJI, N.; MAT HUSSIN, R.; SAION, E.; YUNUS, W. M. M.; BEHZAD, K. Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. *Beilstein J Nanotechnol.*, v. 6, p. 529-536, 2015.
- (14) OMKARAM, I.; SREEKANTH CHAKRADHAR, R. P.; LAKSHMANA RAO, J. EPR, optical, infrared and Raman studies of VO₂⁺ ions in polyvinylalcohol films. *Phys B Condens Matter.*, v. 388, n. 1-2, p. 318-325, 2007.
- (15) PUPKEVICH, V.; GLIBIN, V.; KARAMANEV, D. Phosphorylated polyvinyl alcohol membranes for redox Fe³⁺/H₂ flow cells. *J Power Sources.*, v. 228, p. 300-307, 2013.
- (16) BERALDO, C. H. M.; SPINELLI, A.; SCHARNAGL, N.; DA CONCEIÇÃO, T. F. New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. *Carbohydr Polym.*, v. 292, p. 119617, 2022.

EVALUATION OF PARTIALLY PHOSPHORYLATED POLY(VINYL ALCOHOL) AS A PROTECTIVE COATING AGAINST CORROSION FOR MAGNESIUM AZ31 ALLOY

ABSTRACT

The study evaluated the anticorrosive efficiency of PPVA coatings with four different phosphoric acid contents, for the magnesium AZ31 alloy. The coatings were characterized using Fourier transform infrared (FTIR), degree of swelling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), all in 3.5 wt.% NaCl solution. FTIR spectra showed the formation of characteristic bands of the phosphate groups in the PPVA polymeric chain. The swelling degree measurements indicated that the PPVA films showed lower swelling in solution when compared to the PVA samples. EIS results indicated superior corrosion resistance of PPVA films and that this increased as the added acid content increased.

Keywords: *magnesium, green coatings, PPVA, corrosion.*