UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

TAYARA CORREIA GONSALVES

Síntese de copolímeros planejados para o recobrimento de magnésio metálico e
suas ligas

TAYARA CORREIA GONSALVES

Síntese de copolímeros planejados para o recobrimento de magnésio metálico e suas ligas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Versão Original

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Gonsalves, Tayara Correia

Síntese de copolímeros planejados para o
recobrimento de magnésio metálico e suas ligas /
Tayara Correia Gonsalves; orientador Fábio Herbst
Florenzano - Versão Original. - Lorena, 2019.
81 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Adsorção de polímeros em metais. 2.
Biomateriais. 3. Magnésio. 4. Gpc. I. Título. II.
Florenzano , Fábio Herbst, orient.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar até aqui e me fortalecer nos momentos mais difíceis

Aos meus pais, Reginaldo Gonsalves e Simoni Gonsalves, agradeço imensamente pelo apoio e amor que tiveram comigo durante este processo. Peço desculpas pelas vezes que não estive presente e que demorei a retornar para casa.

Aos colegas de trabalho, meu agradecimento por toda ajuda prestada, por toda a troca de conhecimento, bem como pela amizade que tornam os deveres mais agradáveis.

Aos professores Amilton Martins, Clodoaldo Saron e Jayne Barboza pela colaboração nas análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Fábio Florenzano, pela paciência, solicitude e dedicação. Pela confiança e por todo o conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

RESUMO

GONSALVES, T. C. **Síntese de copolímeros planejados para o recobrimento de magnésio metálico e suas ligas.** 2019. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

O recobrimento de metais por polímeros tem aplicações importantes que vão desde a inibição da corrosão em peças metálicas expostas às intempéries até a melhoria na biocompatibilidade de implantes metálicos usados na Medicina contemporânea. O magnésio e suas ligas são muito utilizados para essas aplicações por serem biodegradáveis. No entanto, a taxa de degradação bastante rápida desse metal pode levar à perda precoce de sua integridade mecânica e a liberação de altas concentrações de produtos de degradação. O revestimento polimérico é uma alternativa viável para o controle da taxa de degradação dessas ligas em aplicações biomédicas. Nesse trabalho, copolímeros de metacrilato de metila e ácido metacrílico PMMA-co-PMAA foram sintetizados com diferentes proporções molares para se verificar a influência no processo de adsorção, na morfologia do recobrimento e na taxa de corrosão do metal revestido. As caracterizações desses copolímeros foram realizadas por FTIR, GPC, RMN e TGA. Lâminas de magnésio puro de dimensões 10 x 10 x 2 mm foram recobertas por imersão por um período de 24 horas. A adsorção foi analisada pela técnica da GPC, sendo este um estudo novo sem precedentes na literatura. Os recobrimentos obtidos foram caracterizados por MEV e AFM, a taxa de corrosão do metal recoberto foi comparada com a taxa de corrosão do metal sem recobrimento por meio dos testes de Evolução de Hidrogênio e por meio do teste de imersão em NaCl 0,9% e avaliação do pH. Os resultados indicaram que houve adesão dos copolímeros ao substrato de magnésio metálico e a taxa de corrosão do metal foi desacelerada com o recobrimento empregado. O processo de adsorção foi avaliado por meio de modelos matemáticos de isotermas de adsorção, os copolímeros tiveram o mecanismo de adsorção bem descrito pelo modelo de Langmuir, Freundlich enquanto outros não puderam ser descritos pelos modelos empregados neste trabalho. O emprego da técnica de GPC para avaliação da adsorção mostrou-se promissora nesta área.

Palavras chave: Adsorção de polímeros em metais. Biomateriais. Magnésio. GPC.

ABSTRACT

GONSALVES, T. C. **Synthesis of planned copolymers for the coating of metallic magnesium and its alloys**. 2019. 81 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The coating of metals by polymers has important applications ranging from the inhibition of corrosion in metal parts exposed to the weather to improvements in the biocompatibility of metallic implants used in contemporary medicine. Magnesium and its alloys are widely used for these applications because they are biodegradable. However, the rate of fairly rapid degradation of this metal can lead to the early loss of its mechanical integrity and the release of high concentrations of degradation products. The polymer coating is a viable alternative for the control of the degradation rate of these alloys in biomedical applications. In this work, copolymers of methyl methacrylate and methacrylic acid PMMA-co-PMAA were synthesized with different molar ratios to verify the influence on the adsorption process, the morphology of the coating and the corrosion rate of the coated metal. Characterizations of these copolymers were performed by FTIR, GPC, NMR and TGA. Pure magnesium slides of dimensions 10 x 10 x 2 mm were coated by immersion for a period of 24 hours. The adsorption was analyzed by the GPC technique, this being a new study unprecedented in the literature. The obtained coatings were characterized by MEV and AFM, the corrosion rate of the coated metal was compared to the corrosion rate of the metal without coating by means of the tests of Evolution of Hydrogen and by means of the immersion test in NaCl 0.9% and evaluation. The results indicated that there was adhesion of the copolymers to the metal magnesium substrate and the corrosion rate of the metal was decelerated with the coating used. The adsorption process was evaluated by means of mathematical models of adsorption isotherms, the copolymers had the adsorption mechanism well described by the model of Langmuir, Freundlich while others could not be described by the models used in this work. The use of the GPC technique for adsorption evaluation has shown to be promising in this area.

Keywords: Adsorption of polymers in metals. Biomaterials. Magnesium. GPC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema utilizado para medir a taxa de corrosão pelo método de evolução de hidrogênio.	21
Figura 2 – Diferentes técnicas de modificação de superfície	22
Figura 3- Polimerização do Eteno	25
Figura 4 - Polimerização do metacrilato de metila	29
Figura 5 - Polimerização do ácido metacrílico	32
Figura 6- Reação de copolimerização PMMA- <i>co</i> -PMAA	38
Figura 7 – Representação do sistema de purificação dos monômeros.....	38
Figura 8 - Representação esquemática do processo de síntese	39
Figura 9 - Monólito formado no balão de reação	40
Figura 10 - Corpo de prova utilizado nos testes	43
Figura 11 – Sistema utilizado para recobrimento de meia peça.	45
Figura 12 –Vidrarias utilizadas no teste de pH.	48
Figura 13 – Sistema utilizado para o teste de evolução de hidrogênio	49
Figura 14 - Espectro de infravermelho dos copolímeros sintetizados	53
Figura 15 – Espectro de RMN dos copolímeros sintetizados.	54
Figura 16 – Cromatograma dos copolímeros sintetizados.....	55
Figura 17 – Curvas termogravimétricas dos copolímeros sintetizados	59
Figura 18 – Micrografia dos recobrimentos na região da interface magnésio/polímero para cada um dos copolímeros sintetizados a) 95:05 x50, b) 92:08 x50, c) 90:10 x200, d) 87:13 x50 e e) 85:15 x50.	60
Figura 19 – Ampliação da região destacada para cada copolímero a) 95:05 x1k, b) 92:08 x1,5k, c) 90:10 x1K, d) 87:13 x1,5K e e) 85:15 x2,5K	61
Figura 20 - a) Corpo de prova recoberto por imersão b) Morfologia do filme polimérico obtido por AFM	63
Figura 21 - a) Corpo de prova recoberto por gotejamento b) Morfologia do recobrimento obtido por AFM	64

Figura 22 – Isotermas de adsorção do copolímero de proporções molares a) 95:05, b) 90:10, c) 87:13 e d) 85:15	66
Figura 23 - Isoterma de adsorção modelo Langmuir para os copolímeros de proporção molar a) 87:13 e b) 85:15	67
Figura 24 – Isoterma de adsorção modelo Freundlich para os copolímeros de proporção molar a) 95:05, b) 87:13 e c) 85:15.....	68
Figura 25 - Comparação entre a variação de pH da solução em contato com os corpos de prova recobertos com os diferentes copolímeros e o corpo de prova sem revestimento.	71
Figura 26 - Comparação entre a taxa de corrosão dos corpos revestido com os diferentes copolímeros sintetizados e o corpo de prova sem revestimento.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação da quantidade de monômero e iniciador utilizada nas sínteses	39
Tabela 2 – Rendimento das sínteses	51
Tabela 3 – Dados de massa molar ponderal (M_w), massa molar numérica (M_n) e índice de polidispersidade molar	56
Tabela 4 – Dados obtidos a partir da análise de Termogravimetria dos copolímeros.	58
Tabela 5 – Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich.....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Magnésio como biomaterial	16
3.2	Corrosão do magnésio	18
3.3	Revestimento de magnésio por polímeros	23
3.4	Obtenção de copolímeros	25
3.4.1	Monômeros	29
3.5	Adsorção em superfície	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais	37
4.2	Métodos	37
4.2.1	Procedimento utilizado para as sínteses	37
4.2.2	Síntese dos copolímeros via PRL	38
4.3	Caracterização dos copolímeros	41
4.3.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	41
4.3.2	Ressonância magnética nuclear	42
4.3.3	Cromatografia por permeação em Gel	42
4.3.4	Termogravimetria	42
4.4	Preparação dos corpos de prova	43
4.5	Confecção dos recobrimentos	43
4.5.1	Recobrimento através da imersão do corpo de prova	44
4.5.2	Recobrimento através do gotejamento	45
4.6	Caracterização dos recobrimentos	46
4.6.1	Microscopia de varredura eletrônica	46
4.6.2	Microscopia de força atômica	46
4.7	Isotermas de Adsorção	46
4.8	Testes de corrosão	48
4.8.1	Potencial hidrogeniônico	48
4.8.2	Evolução de hidrogênio	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Rendimento das sínteses	51
5.2	Caracterização dos copolímeros	51
5.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	51
5.2.2	Ressonância magnética nuclear	53
5.2.3	Cromatografia por permeação em gel	55
5.2.4	Termogravimetria (TGA)	58
5.3	Caracterização dos recobrimentos	59

5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	60
5.3.2	Microscopia de Força Atômica	63
5.4	Isotermas de Adsorção	65
5.5	Testes de corrosão	70
5.5.1	Teste de pH	70
5.5.2	Evolução de hidrogênio	71
6	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Anualmente morrem em todo o mundo mais pessoas por doenças cardiovasculares (DCVs) do que por qualquer outra causa. (“WHO | Cardiovascular diseases (CVDs)”, [s.d.]). Mediante estes dados se fez necessário o desenvolvimento e estudo de potenciais mecanismos que prolonguem a vida do paciente. A partir de estudo publicado em 1994 (SERRUYS et al., 1994), foi possível concluir do ponto de vista clínico que o implante de *stent* coronariano apresenta melhores resultados a curto e a longo prazo do que a angioplastia convencional com balão. Atualmente, milhões de procedimentos de angioplastia envolvendo *stent* são realizados para desobstruir artérias bloqueadas (CYRUS; WICKLINE; LANZA, 2012). Tendo em vista esta demanda, diferentes tipos de *stents* de diferentes tipos de materiais tem sido produzidos nos últimos anos (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011). Os *stents* coronários desenvolvidos até a data podem ser agrupados em quatro categorias: metálicos nus, metálicos revestidos, biodegradáveis e *stents* de libertação de drogas (DES) (MANI et al., 2007).

O revestimento da superfície com polímeros (ABDAL-HAY; BARAKAT; LIM, 2013; DEGNER et al., 2013) é uma das estratégias mais usadas (e efetivas) para o controle da taxa de degradação dos *stents* metálicos de magnésio e outros metais oxidáveis no meio biológico (WANG et al., 2013). Esses materiais, além de diminuir a superfície de contato com água e outros agentes que promovem a oxidação da superfície metálica, também podem servir de plataforma para incorporação de fármacos e outros agentes, como o caso de anticoagulantes para implantes do tipo *stent* (MAO et al., 2013; MAHAPATRO, 2015).

Este trabalho pretende avançar no entendimento dos mecanismos da adsorção de polímeros sobre superfícies de magnésio. Neste sentido, propõe a síntese de polímeros que tenham afinidade pela superfície metálica. Para isso, serão usados monômeros polares e apolares. Os primeiros serão responsáveis pelo ancoramento dos polímeros à superfície e os segundos diminuirão a polaridade do material para diminuir o acesso da água à superfície, no intuito de desacelerar o processo de corrosão.

Diferentes proporções molares dos monômeros ácido metacrílico (apolar) e metacrilato de metila (polar) foram utilizadas a fim de se estudar a influência na adsorção do recobrimento e na morfologia. Foram desenvolvidas técnicas de confecção do recobrimento polimérico visando a obtenção do filme mais homogêneo possível,

posteriormente esses recobrimentos foram caracterizados quanto a sua morfologia e testados quanto a variação da taxa de corrosão.

Para estudo do processo de adsorção utilizamos a técnica de Cromatografia por Permeação em Gel, o emprego desta técnica para este fim não tem precedentes na literatura e confere um potencial inovador a este trabalho. Foi aplicado modelos matemáticos de isothermas de adsorção com o intuito de descrever o processo de adsorção presente.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir copolímeros com capacidade de adesão à superfície do magnésio metálico, para diminuir a taxa de corrosão desse metal em solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, por polimerização via radical livre, copolímeros com grupos funcionais com potencial para ligação a superfícies de magnésio;
- Caracterizar os materiais poliméricos sintetizados por meio das técnicas: FTIR, RMN, GPC e TGA.
- Desenvolver técnicas para o estudo da adsorção dos materiais poliméricos sobre magnésio;
- Estudar a adsorção dos materiais poliméricos na superfície do magnésio por meio de técnicas como a AFM, MEV e gerar isotermas de adsorção com o auxílio da GPC;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Magnésio como biomaterial

O Magnésio é um elemento químico presente em grande quantidade no corpo humano, ele é de extrema importância pois é responsável por diversas funções no organismo, por exemplo para o fortalecimento ósseo, regulação do bom funcionamento celular, auxílio na síntese de proteínas etc. A forma principal de obtenção das quantidades necessária desse mineral é através da alimentação, ele está presente em frutas, hortaliças, grãos e sementes. O teor sérico do magnésio é relativamente estável, embora possa haver pacientes que sofram da deficiência ou de hipermagnesemia, condições associadas a morbidade e mortalidade consequentes, em especial em pacientes que tenham outras doenças (STIPANUK; CAUDILL, 2013).

O primeiro relato da utilização do magnésio *in vivo* foi publicado no ano 1878 pelo médico Edward C. Huse, que já escreveu enfaticamente sobre as propriedades degradáveis do metal. O primeiro período da utilização do magnésio e suas ligas para aplicações biomédicas contou com a contribuição de muito cirurgiões, em especial Humphrey Davy. Ele primeiro relatou a utilização de dispositivos tubulares de magnésio reabsorvível em animais, naquele primeiro momento apenas identificando os limites mecânicos implícitos. O pioneiro mais influente neste ramo foi o médico Erwin Payr, cujas aplicações clínicas e relatórios inspiraram muitos outros médicos a avançar no campo dos implantes de magnésio (WITTE, 2010). No entanto, a grande dificuldade que levou cientistas e cirurgiões a abandonarem este campo de pesquisa é a acelerada taxa de corrosão e a evolução de hidrogênio desses materiais embora ainda houvesse relatos das investigações do magnésio como biomaterial.

Por volta dos anos 2000 o interesse no magnésio e em suas ligas para aplicações biomédicas ressurgiu com o avanço da ciência e engenharia de materiais. Em 2000, Kuwahara et al. (KUWAHARA et al., 2000) investigaram o comportamento da taxa de corrosão de algumas ligas de magnésio quando em contato com líquido que simula o fluido corporal, eles concluíram que o magnésio tem potencial promissor para utilização como biomaterial. Heublein et al. (HEUBLEIN, 2003) relataram em 2003 a utilização da liga AE21 em protótipos de *stents* coronários implantados em suínos, em seis meses houve uma perda de massa de 50%. Diante de resultados promissores quanto a eventos tromboembólicos, inflamações e perda significativa do diâmetro do implante, foi possível

concluir que os implantes vasculares constituídos de ligas de magnésio degradável por biocorrosão são uma alternativa aos implantes permanentes.

Daí em diante, as investigações voltaram-se novamente para o magnésio e suas ligas como biomateriais. Inicialmente as ligas utilizadas foram as ligas comerciais empregadas em outros setores, como o aeroespacial, isso porque a ciência de forma geral que envolve essas ligas é bem consolidada e difundida. Diversas publicações envolvendo testes mecânicos, teste de degradação *in vitro*, teste de citotoxicidade, teste em animais *in vivo* e em humanos estão disponíveis para essas ligas comerciais. Há também bastantes dados sobre vários métodos de modificações de superfície no Mg e suas ligas (ZHENG, 2015).

Os metais de forma geral são amplamente utilizados como materiais biomédicos, isto porque apresentam alta tenacidade e resistência mecânica se comparados com materiais poliméricos ou cerâmicos. Essas propriedades tornam esses materiais candidatos interessantes para implantes ortopédicos e *stents* coronarianos. Os biomateriais atuais são geralmente resistentes a corrosão, são os chamados implantes permanentes. Quando esse tipo de implante é utilizado em casos onde sua função tenha um tempo específico para ser exercida, por exemplo: parafusos e pinos que auxiliam temporariamente a cicatrização do tecido, é necessário submeter o paciente a um segundo procedimento cirúrgico para retirada desse implante. A partir deste inconveniente, diversas pesquisas vêm buscando materiais que uma vez implantados, fiquem no corpo tempo suficiente para reparar o dano e depois se degradem e sejam eliminados pelo corpo sem maiores consequências (HERMAWAN; DUBÉ; MANTOVANI, 2010a).

Os *stents* biodegradáveis foram propostos e durante a última década receberam grande atenção (HERMAWAN; DUBÉ; MANTOVANI, 2010b; MORAVEJ; MANTOVANI, 2011), ligas de ferro (PEUSTER et al., 2001) e as ligas de magnésio (HEUBLEIN et al., 2003) são muito utilizadas para estes fins. Também devido às suas propriedades mecânicas e baixa toxicidade, as ligas de magnésio têm se tornado cada vez mais uma opção atrativa como materiais candidatos a placas ósseas (STAIGER et al., 2006b; WITTE et al., 2008). Outra característica interessante dessas ligas em relação às demais usadas para este fim é, justamente, sua taxa de corrosão acelerada, que faz com que esse tipo de liga acabe por reduzir os riscos causados por colocação de implantes metálicos permanentes (HEUBLEIN, 2003). Como já mencionado, a presença permanente de *stents* coronários resultará em efeitos adversos, como hiperplasia intimal, reestenose e trombose internas (ALFONSO et al., 2009). Diante destes efeitos, ficou claro o papel temporário dos

implantes e limitado a um período de 6 a 12 meses após a implantação, período no qual a remodelação e cicatrização arterial ocorrem (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011).

Embora muitos trabalhos mostrem o potencial promissor das ligas de magnésio para ortopedia e *stents*, existem alguns inconvenientes em sua utilização. Primeiro, a escolha dos elementos de liga deve ser criteriosa para que haja total controle dos elementos metálicos dissolvidos, uma vez que eles podem ser tóxicos ao organismo humano. Os efeitos da liberação desses metais a longo prazo ainda não é bem conhecido (GRUHL et al., 2009). Outro fator que pode ser desfavorável à utilização dessas ligas é, exatamente, essa elevada taxa de corrosão que pode levar a uma perda precoce da integridade do implante dificultando a cura do local lesionado (KRAUSE et al., 2010). Portanto, o controle preciso da taxa de corrosão desses materiais é de suma importância principalmente para suas aplicações clínicas em especial como implantes biodegradáveis (ZARTNER et al., 2005). Este trabalho pretende avançar no estudo de base da utilização de determinados copolímeros como recobrimento do magnésio metálico para diminuição dessa taxa de corrosão, adequando-a ao tempo necessário para o implante cumprir sua função. Para isso, é preciso primeiro entender os fatores que influenciam a corrosão e os mecanismos de corrosão.

3.2 Corrosão do magnésio

A corrosão normalmente é considerada um problema na metalurgia, no entanto a capacidade de corrosão de certos metais pode ser uma vantagem para sua aplicação como implantes biodegradáveis. Esse é o caso do magnésio, que é particularmente útil quando não se deseja um implante permanente. Esse metal tende a se oxidar no organismo vivo, gerando sais solúveis com baixa toxicidade (MAO et al., 2017; STAIGER et al., 2006a). O magnésio é dissolvido em um ambiente aquoso geralmente por reação eletroquímica com a água produzindo hidróxido de magnésio e gás hidrogênio como descrito na equação (1)

Há sempre uma camada de oxidação natural (MgO) formada na superfície do magnésio em contato com o ar. Para o Mg puro exposto ao ar a camada de oxidação é de 5 – 6 nm independente do tempo de exposição (YAO; LI; WEE, 2000). A corrosão não é facilmente autoinibida, pois as bolhas de hidrogênio geradas a partir das áreas corroídas podem remover a camada Mg(OH)₂ depositada (uma vez que este filme tem pouca adesão

ao substrato) propagando a corrosão. Uma vez imerso em solução aquosa, o filme de MgO reage com a água e a camada externa se torna principalmente Mg(OH)₂. O ambiente fisiológico contém uma grande quantidade de íons cloreto que em contato com a camada Mg(OH)₂ convertem a superfície em MgCl₂ que são ainda mais solúveis tornando a superfície mais ativa, com isso diminui a área protegida e causa dissolução adicional do magnésio, este processo está representado na equação (2).

Com base na equação (1) é possível concluir que a corrosão do magnésio sólido em solução aquosa gera óxido de magnésio e gás hidrogênio. O óxido de magnésio ao se dissociar libera íons OH⁻ na solução onde está inserido e por consequência o pH da solução ao longo do tempo também aumenta. Portanto, acompanhar o pH de determinada solução onde o magnésio está inserido ao longo de um determinado tempo pode servir de indicativo da ocorrência da corrosão do magnésio neste sistema. Ainda a partir da equação (1), é possível concluir que a corrosão do magnésio metálico em solução aquosa também levará a evolução do gás hidrogênio. Portanto, utilizando o princípio de evolução do gás hidrogênio é possível comparar a taxa de corrosão do magnésio metálico sem revestimento com o magnésio recoberto. Em seu trabalho Jin et. al (JIN; ZHOU; DUAN, 2018) buscaram obter o controle da taxa de corrosão da liga AZ91D através da combinação de métodos de deposição eletrolítica e revestimento por imersão. Após obtido os diversos revestimentos eles conseguiram determinar o melhor método com base nos resultados do teste de imersão, evolução de hidrogênio e pH. Para esse revestimento em questão eles obtiveram através dos testes de evolução de hidrogênio a taxa de corrosão dessa liga neste sistema como sendo de 5,574x10⁻⁵ mm/ano e após 21 dias pH inferior a 7,6.

O método de evolução de hidrogênio apresenta algumas vantagens em relação ao método tradicional de medição da taxa de corrosão das ligas de magnésio através da perda de massa, uma delas é a fácil montagem e operação do sistema, outra vantagem é não necessitar da remoção do produto de corrosão para estimativa da taxa. De acordo com a equação (1), a cada mol de magnésio dissolvido deve haver 1 mol de hidrogênio evoluído, a equação (3) descreve essa relação e associa o número de mol com a massa e a massa molar do magnésio.

$$n_{H_2} = n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{mm_{Mg}} \quad (3)$$

Para o cálculo da taxa de corrosão a equação utilizada relaciona o volume de hidrogênio evoluído (V_H), com a área do corpo de prova (A_{Mg}), o tempo de imersão (t) e o volume da solução teste utilizada (V), conforme equação (4).

$$V_H = \frac{V}{A_{Mg} t} \quad (4)$$

Outra equação importante de ser lembrada é a fórmula da densidade, equação (5),

$$m_{Mg} = d_{Mg} V_{Mg} \quad (5)$$

Onde o volume de magnésio pode ser substituído pela equação (6).

$$V_{Mg} = A_{Mg} h_{Mg} \quad (6)$$

Através da equação de estado dos gases (Equação de Clapeyron) equação (7) e realizando as substituições utilizando as equações acima ((3(4(5(6) descritas é possível chegarmos a equação (8).

$$P V = n R T \quad (7)$$

$$\frac{P V_H m m_{Mg}}{R T d_{Mg}} = \frac{h_{Mg}}{t} \quad (8)$$

Onde: P é a pressão atmosférica (1 atm), V_H é o volume de H_2 (m^3), A_{Mg} é a área da amostra, t o tempo de imersão, R é a constante universal dos gases ideais ($0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (298 K). d_{Mg} é a densidade do magnésio ($1,738 \text{ g/cm}^3$), mm_{Mg} é a massa molar do magnésio ($24,305 \text{ g/mol}$), h_{Mg} é a altura do líquido na coluna utilizada no teste de evolução de hidrogênio.

A razão entre a altura da coluna utilizada no teste de evolução de hidrogênio e o tempo de imersão do teste é comumente chamada de taxa de corrosão RH, em mm/ano. Realizando as substituições necessárias na equação (8) e empregando os valores descrito anteriormente foi possível chegar a equação (9).

$$RH = 2,088 VH \quad (9)$$

Onde: a taxa de evolução de hidrogênio VH (mL cm⁻² dia⁻¹) é calculada a partir do volume total do hidrogênio liberado no teste de imersão. Com esta equação é possível quantificar o processo de corrosão a partir da taxa média de corrosão (mm/ano). Em seu trabalho Song et al, chegaram a esta mesma equação porém, com o valor constante diferente do encontrado em função da utilização de temperaturas diferentes (ABDEL-GAWAD; SHOEIB, 2019).

A configuração utilizada para realização deste teste é muito simples e consiste em uma bureta, um béquer e um funil, que podem ser acoplados ou não a uma célula eletrolítica (SONG; ATRENS; STJOHN, 2016), como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Sistema utilizado para medir a taxa de corrosão pelo método de evolução de hidrogênio.

Fonte: ZHEN; XI; ZHENG, 2013.

O erro teórico associado a esta técnica foi analisado como sendo menor que 10% e a taxa de corrosão medida para diversas ligas teve concordância com aquelas medidas por perda de massa (SONG, 2011). Diferente do teste de corrosão por perda de massa o teste de evolução de hidrogênio é uma medida em tempo real da taxa de corrosão, por isso é capaz de registrar a tendência da taxa de corrosão em diferentes tempos (ZHEN; XI; ZHENG, 2013).

Já a medida do pH da solução não é um parâmetro preciso para se avaliar a taxa de corrosão da liga, pois alguns fatores podem influenciar significativamente a medida. Primeiro a alcalinização da solução depende do volume da solução teste utilizada, e a

comparação com outros resultados só pode ser feita se utilizando mesmo volume de solução e mesma área de amostra. A dissolução de dióxido de carbono do ar pode influenciar o valor de pH da solução e com isso levar a uma leitura incorreta da taxa de corrosão com base no pH afetado e ainda ao erro intrínseco do equipamento de medida (ZHENG, 2015).

Os produtos de corrosão das ligas de magnésio são íons Mg^{2+} , bolhas de hidrogênio, alcalinização da solução por íons OH^- , íons metálicos dos elementos de ligas e partículas descascadas do implante. Esses produtos entrarão em contato com o corpo humano, portanto os produtos de corrosão devem ser biocompatíveis e biodegradáveis. No entanto, o acúmulo de gás hidrogênio após degradação dificulta sua aplicação clínica (WONG et al., 2010). Buscando obter um controle da taxa de corrosão das ligas de Mg, diversas técnicas têm sido empregadas, por exemplo o desenvolvimento de novas ligas de magnésio (GU et al., 2009), a modificação das superfícies por inclusão de íons (LIU et al., 2013a), a anodização (MURAKAMI et al., 2008), revestimentos polimérico (LIU et al., 2013b) entre outras. Segundo Wang et al (WANG et al., 2012) as técnicas de modificação de superfície do magnésio e suas ligas podem ser divididas em dois grupos, revestimento de conversão que são os métodos químicos e revestimento de deposição que são os métodos físicos, Figura 2.

Figura 2 – Diferentes técnicas de modificação de superfície

Fonte: WONG et al, 2010

Para simular o ambiente *in vivo* e obter dados convincentes a partir dos testes de corrosão o magnésio e suas ligas precisam ser testados em ambiente que se aproxime do fluido corporal. Várias soluções têm sido utilizadas nos últimos 10 anos incluindo solução aquosa de NaCl 0,9%, SBF (Fluido corporal simulado), Hank's e PBS (solução salina tamponada de fosfato). Como os meios de corrosão tem diferentes composições e imitam o ambiente *in vivo* em diferentes graus, os materiais sobrem corrosão diferente em cada meio. Em seu trabalho Zhen et. al (ZHEN; XI; ZHENG, 2013) utilizou a liga AZ91 em diferentes soluções que simulam o fluido corporal e conseguiu comprovar que os materiais apresentam diferentes comportamentos de corrosão em diferentes soluções.

Este trabalho visa a modificação da superfície do magnésio metálico por meio físico, se baseia na confecção de recobrimentos utilizando copolímeros anfipáticos previamente selecionados que possam aderir à superfície do magnésio e que a princípio retardem sua corrosão, inclusive *in vivo*. A seguir, foi realizado um levantamento dos trabalhos já realizados que também tiveram como foco a produção de um recobrimento polimérico capaz de retardar a taxa de corrosão do magnésio metálico e suas ligas.

3.3 Revestimento de magnésio por polímeros

Como mencionado, o principal interesse deste trabalho é o controle da taxa de corrosão da superfície do magnésio metálico através de recobrimento polimérico. Esse recobrimento orgânico é tipicamente usado em estágios finais do processo de revestimento, eles podem ser aplicados tanto para melhorar as propriedades de abrasão e desgaste da liga ou do metal, como para diminuir a superfície de contato com água e outros agentes que promovem a oxidação da superfície metálica (GRAY; LUAN, 2002).

Antes de receber efetivamente o recobrimento, o magnésio deve passar por um pré-tratamento mecânico, limpeza com solvente ou limpeza alcalina. Geralmente a limpeza é seguida por uma etapa de decapagem ou corrosão associada a um tratamento químico. Estes tratamentos formam fissuras e modificam quimicamente a superfície para que o recobrimento orgânico tenha boa aderência (BIERWAGEN, 1996). A exposição do substrato a uma solução contendo o composto orgânico é outra técnica para o tratamento da superfície do magnésio. Esse composto deve ter uma estrutura com grupos funcionais polares e uma cadeia principal com átomos de carbono. Eles reagem com os grupos hidróxido na superfície do metal através dos grupos ácidos para formar uma ligação química (GRAY; LUAN, 2002).

Em seu estudo Wong et al. (WONG et al., 2010) conseguiram comprovar a eficácia da utilização de membrana porosa à base de policaprolactona (PCL) na diminuição da taxa de corrosão de implantes ortopédico de liga de magnésio. Além da diminuição dessa taxa, o recobrimento polimérico ajudou a manter a resistência mecânica do implante em comparação com o implante sem recobrimento. Como descrito pelo autor, mais estudos precisam ser feitos a fim de se melhorar as propriedades de adesão da membrana ao implante.

Liu et al (LIU et al., 2013b) realizou um processo de revestimento em duas etapas utilizando silanos bifuncionalizados para recobrimento da liga de magnésio. Inicialmente a liga foi tratada com NaOH e bistrietoxisililetano para imobilizar uma camada de revestimento de silano altamente reticulado com boa resistência à corrosão. Em um segundo estágio é conferida a funcionalidade amina à liga. Através desses processos o autor conseguiu comprovar a eficiência do recobrimento desenvolvido quando comparou a liga recoberta e a liga sem recobrimento. Uma melhora na taxa de corrosão da liga pode ser comprovada e ainda uma redução da adesão de plaquetas ao implante.

Existem trabalhos que utilizam o poli(éter imida) para proteção contra corrosão das ligas de magnésio, essa classe de polímeros tem um amplo campo de aplicações em setores automotivo, aeroespacial, eletrônica entre outros. Em seu trabalho Scharnagl et al. (SCHARNAGL; BLAWERT; DIETZEL, 2009) utilizaram esse mesmo polímero para revestir uma liga de magnésio com perspectiva de aplicações biomédicas. A liga foi revestida com poli(éter imida) por imersão e através da escolha do solvente utilizado obter um revestimento poroso ou não poroso. A resistência à corrosão e o comportamento de degradação foram investigados. Surpreendentemente, como descrevem os autores, os resultados indicaram que o tipo de revestimento poroso teve menor taxa de degradação que o revestimento não poroso, fato esse que necessita de mais investigações para ser melhor compreendido.

A pesar da grande variedade de trabalhos empregando revestimentos orgânicos na prevenção da corrosão das ligas de magnésio existem várias dificuldades em sua utilização. Algumas delas incluem a dificuldade em aplicar um filme perfeitamente uniforme e de densidade de reticulação também uniforme ao longo de todo recobrimento. Ainda não está claro para os pesquisadores o que deve ser incluído na composição desses recobrimentos para que lhe confira propriedades de barreira adequadas para proteção contra corrosão (GRAY; LUAN, 2002), e é nesse sentido que este trabalho pretende avançar. Para isso, precisamos ter clara as etapas envolvidas na obtenção dos copolímeros a serem utilizados e

as características que serão conferidas a esses copolímeros devido ao processo de síntese empregado.

3.4 Obtenção de copolímeros

Os polímeros podem ser formados por dois tipos principais de reação, as reações de adição e as reações de condensação. O tipo de reação no processo de síntese depende dos grupos funcionais presentes nos monômeros empregados (CANEVAROLO S. V., 2010).

Os polímeros formados por reações de substituição produzem moléculas pequenas onde alguns átomos dos monômero podem não estar presentes nos polímeros formados. Estes são então classificados como polímeros de condensação.

Já os polímeros de adição são formados por adição nas duplas ligações e podem ocorrer de três mecanismos distintos a partir de seu centro reativo. Quando o centro reativo de uma molécula é um carbânion a polimerização será do tipo aniônica, caso seja um carbocátion, a polimerização será do tipo catiônica. E quando o centro reativo da molécula em questão é um radical a polimerização será do tipo radicalar (CAROTHERS, 1929). O polímero de adição mais simples é o polietileno $-(CH_2CH_2)_n-$, que é formado a partir da polimerização do eteno como demonstrado na Figura 3.

Figura 3- Polimerização do Eteno

Fonte: Própria

A polimerização via radical livre pode ser considerada menos complexa se comparada a outras técnicas de polimerização, como a polimerização via radical controlada (PDRP), por outro lado ela possui características que por vezes viabilizam seu uso, pois os produtos de reação apresentam arquiteturas simples e elevada distribuição de massa molar. Esses fatores ocorrem devido ao mecanismo de polimerização em cadeia existente na polimerização via radical livre. Esse mecanismo é representado por três etapas; iniciação, propagação e terminação descritas a seguir.

- I. **Iniciação:** Etapa onde ocorre a formação das primeiras espécies ativas (radicais). Esses radicais podem ser produzidos de várias maneiras, geralmente a partir da decomposição térmica ou fotoquímica de peróxidos orgânicos, hidroperóxidos, compostos azo ou diazo, compostos que tendem a sofrer clivagem homolítica. Os mais comuns são o peróxido de benzoíla (BPO) e o azobis(isobutironitrila) (AIBN) por apresentarem energias de clivagem homolítica baixas. (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). Na presença de um peróxido orgânico (composto de fórmula $R-O-O-R$, onde R é um grupo orgânico) a reação é iniciada pela dissociação da ligação $O-O$ para formar dois radicais, como ilustrado abaixo.

A reação se propaga quando esses radicais atacam os monômeros presente no meio reacional e formam um novo radical muito reativo (ATKINS; JONES, 2009).

- II. **Propagação:** Os radicais formados na etapa de iniciação reagem com os monômeros do meio reacional, o crescimento da cadeia ocorre devido à ruptura da dupla ligação e assim, os monômeros vão sendo adicionados a esta cadeia. É nessa etapa que os monômeros são efetivamente consumidos e é também onde ocorre o aumento da massa molar. O crescimento de uma cadeia polimérica pela adição consecutiva de monômeros durante a etapa de propagação pode ser representado pelo mecanismo abaixo descrito (“Free Radical Mechanism”, [s.d.]).

Fonte: ATKINS; JONES, 2009

- III. **Terminação:** Teoricamente a etapa de propagação continua até que a maior parte das moléculas de monômeros sejam consumidas ou até que ela termine com os pares de cadeias se ligando para formar espécies não radicalares. Dois processos podem ocorrer, acoplamento/combinação e desproporcionamento ambos podem ocorrer simultaneamente (ODIAN, 2004).

Quando duas cadeias de polímero em crescimento reagem umas com as outras formando uma única cadeia polimérica não reativa o processo é chamado de terminação por acoplamento ou combinação (SZWARC; LEVY; MILKOVICH, 1956). Representado no esquema a seguir:

No caso de desproporcionamento um átomo de hidrogênio é transferido de um radical para o outro resultando em dois polímeros, um com uma extremidade saturada e o outro com uma extremidade insaturada e cada um com um fragmento iniciador. A seguir a representação esquemática;

Uma característica da polimerização via radical livre é a ocorrência de terminações definitivas, ou seja, terminada a cadeia ela não mais poderá se propagar, sendo possível modificá-la apenas por mecanismos diferentes do usado em sua polimerização. Outra característica da técnica, como já mencionado, é o alto índice de polidispersidade molar.

Através da funcionalização de polímeros é possível manipular sua composição química para que eles tenham determinadas propriedades que atendam às necessidades específicas de seu uso. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os polímeros funcionais podem ser definidos como (HORIE et al., 2004);

- Polímeros que contém grupos químicos específicos (como por exemplo: hidroxila, cetona, carboxila)
- Polímero que é produzido para exercer uma função específica, que pode ser uma função química, física, farmacológica etc. para isso, dependem dos grupos funcionais empregados.

Os avanços das últimas décadas no desenvolvimento e estudo da funcionalização de polímeros tem desenvolvido grandemente o campo de polímeros com aplicações biomédicas devido à sua possível biocompatibilidade e biodegradabilidade. A funcionalização é inevitável para melhorar as propriedades dos polímeros de acordo com seu uso potencial. A aplicação de polímeros biodegradáveis sintéticos será ampliada incluindo seu potencial promissor para aplicações *in vivo* à medida que o domínio dos processos de funcionalização for amplamente dominado.

Tian et al. (TIAN et al., 2005) descrevem duas estratégias comuns para funcionalização: (1) os grupos funcionais são introduzidos a partir dos monômeros utilizados e (2) os grupos funcionais são introduzidos nas cadeias poliméricas através de modificações químicas adicionais aos polímeros sintetizados. Segundo eles a funcionalização de polímeros ampliou suas aplicações e promoveu grande desenvolvimento no campo biomédico. Neste trabalho utilizamos a abordagem de funcionalização dos copolímeros a partir da escolha dos monômeros.

3.4.1 Monômeros

Os monômeros podem ser considerados moléculas pequenas que têm a capacidade de se ligar a outros monômeros formando moléculas maiores (polímeros). Os polímeros podem receber nomenclatura de acordo com o número de meros presentes, como por exemplo, dímeros se tiverem dois meros, trímeros se tiverem três e assim por diante. Qualquer número de unidades repetitivas nos polímeros mais simples pode ser indicado pelo prefixo apropriado e quando este polímero é extenso usamos o prefixo “poli”. Os monômeros mais utilizados na indústria mundial de plásticos são hidrocarbonetos derivados do petróleo que são monômeros sintéticos. Existem também os monômeros naturais, como por exemplo, os aminoácidos que polimerizam para formar proteínas ou ainda o isopreno que polimeriza para formar borracha natural (ATKINS; PAULA, 2002).

Um dos monômero amplamente utilizado na química orgânica e neste trabalho é o metacrilato de metila, que polimeriza através da polimerização via radicais livres formando o poli (metacrilato de metila) mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Polimerização do metacrilato de metila

Fonte: Própria

A polimerização ocorre pela propagação dos centros reativos e as constantes adições de monômeros na cadeia, dando origem ao polímero poli(metacrilato de metila) PMMA.

O polimetacrilato de metila, pela facilidade da sua obtenção e também pela baixa polaridade, pode ser uma opção interessante de recobrimento de magnésio para a diminuição da taxa de corrosão, devido, principalmente, à diminuição do acesso a água e de íons à superfície metálica.

Em trabalho publicado recentemente, Majumder et al. utilizaram o PMMA para a produção de revestimento sobre a liga de magnésio AE42. A liga foi revestida com grupos

silano (3-aminopropiltriethoxissilano) e silanos-PMMA pela técnica de sol-gel. Foram investigadas as características microestruturais, a resistência à adesão e durante sete dias o comportamento da corrosão *in vitro* da liga revestida e não revestida, em contato com solução que simula o fluido corporal (SBF). As amostras revestidas apresentaram uma melhora na hidrofobicidade da liga, elevando a resistência a corrosão. Os resultados apresentados confirmam que o revestimento de silano-PMMA tem menor degradação *in vitro* do que o revestimento de silano e da liga não revestida. Os resultados de adsorção de proteínas e a hemocompatibilidade comprovaram uma biocompatibilidade da amostra revestida com silano-PMMA, tornando-o um candidato favorável para aplicações de *stents* biodegradáveis (MAJUMDER et al., 2016).

O PMMA apresenta característica hidrofóbica atraente em aplicações onde a presença de água pode iniciar mecanismos de reações que comprometem o desempenho de determinados materiais. No caso de *stents* de magnésio metálico e suas ligas essa propriedade é extremamente sedutora, pois é um meio de reduzir a taxa de corrosão. Este polímero pode estar presente na cadeia principal do revestimento ou ainda na forma de enxerto. Shaulov et al (SHAULOV et al., 2009) utilizaram em seu trabalho três etapas para modificação da superfície como um meio de melhorar a durabilidade dos *Stents* de Liberação de Drogas (DES). Na primeira etapa um composto contendo tetrafluorborato foi eletrografado na superfície do *stent* de aço inoxidável, na segunda o metacrilato de metila foi polimerizado via polimerização radicalar por transferência atômica e enxertado na cadeia orgânica, o último passo envolveu o revestimento dos *stents* modificados por pulverização com um revestimento monocamada de PBMA / PEVA. Após análises comparativas foi possível concluir que a camada PMMA-BrD melhorou substancialmente a durabilidade da matriz polímero / droga-polímero nos *stents* de aço inoxidável.

Outra característica do PMMA é temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura a partir da qual a região amorfa do polímero apresenta mobilidade entre as cadeias poliméricas (MANO; MENDES, 1999). Esse ponto pode variar de acordo com sua taticidade, o PMMA atático apresenta uma temperatura de transição vítrea de 105°C.

O PMMA comercial é vendido em maior parte como um polímero amorfo e atático, ele é um polímero que se destaca por suas propriedades mecânicas e óticas (RUSINEK et al., 2018) e também por apresentar boa resistência a intempéries (CHAPIRO, 1962). Essas propriedades unidas a uma alta dureza e brilho tornam este polímero amplamente utilizado na indústria de plásticos. Devido à sua baixa densidade e propriedades óticas (como transparência e índice de refração) o PMMA costuma ser muito utilizado na fabricação de

lentes e refletores, também está presente na indústria de petróleo, na indústria de letreiros, vidraças etc (FABRI, 2006; MANO; MENDES, 1999).

Na ausência de oxigênio este polímero apresenta boa estabilidade térmica e em sua presença sofre decomposição termo-oxidativa (devido as reações do oxigênio com os macro radicais formando hidroperóxidos). O polímero não é afetado pelo ambiente (como vácuo, nitrogênio ou argônio) e o produto principal de sua decomposição é o monômero metacrilato de metila (CHOW; YIN, 2006).

Polímeros acrílicos têm sido amplamente utilizados na biomedicina como cimento ósseo e próteses de fixação, nesses casos ele atua como uma fase intermediária fixando o implante ao osso (LEWIS, 1997). Porém, existem algumas desvantagens associadas ao seu uso como resistência mecânica baixa, altas temperaturas de cura e sua baixa aderência com o substrato metálico não o tornam adequado para revestimento de *stents* (TIAN et al., 2005). Essas características em aplicações *in vivo* podem causar sérios problemas ao paciente, como, por exemplo, necrose do tecido ao redor do implante por afetar a interação entre as células e consequentemente a formações óssea posterior.

Acredita-se que a introdução de uma fase bioativa nesses materiais pode permitir implantes mais fortes e com bioatividade no local implantado. Em seu trabalho, Dalby et al. (DALBY et al., 1999) comparam a resposta biológica a nível celular, *in vitro*, do polimetacrilato de metila incorporado a hidroxiapatita com o polimetacrilato de metila puro. Os resultados mostraram que o substrato PMMA / HA teve um desempenho melhor que o substrato de PMMA, a proliferação e o crescimento celular foram os parâmetros avaliados. Neste sentido, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de se melhorar a bioatividade desse polímero. Sendo assim, a incorporação de uma segunda fase no cimento ósseo, no revestimento dos *stents*, nos biomateriais de forma geral é de importância primordial uma vez que está pode promover a bioatividade celular (LOPES et al., 2009; SILIKAS; AL-KHERAIF; WATTS, 2005).

O ácido metacrílico é comumente usado em copolímeros principalmente com o metacrilato de metila. Neste trabalho, o copolímero PMMA-*co*-PMAA foi empregado para a obtenção dos recobrimentos poliméricos. O ácido metacrílico é um composto orgânico de sigla MAA, líquido viscoso e incolor miscível em grande número de solventes orgânicos. É produzido em larga escala como precursor de seus ésteres, em especial o metacrilato de metila (MMA) e o poli (metacrilato de metila) (PMMA). A estrutura molecular desse ácido, assim como sua reação de polimerização estão representadas na Figura 5.

Figura 5 - Polimerização do ácido metacrílico

Fonte: Própria

A reação de polimerização desse ácido é caracterizada pela quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono. Quando a dupla ligação é desfeita há a formação de radicais livres associados aos átomos de carbono, eles então reagem com os monômeros existentes e a cadeia polimérica se propaga. A presença do grupo ativo $-\text{COOH}$ neste monômero pode interagir com a ligação $-\text{OH}$ presente na superfície dos corpos de provas favorecendo o ancoramento do revestimento a superfície metálica (TIAN et al., 2005). Entretanto, sua polaridade desfavorece o revestimento quanto a resistência a corrosão a escolha do segundo monômero a ser empregado foi com base no objetivo de diminuir essa polaridade.

Além da escolha dos constituintes do revestimento ser muito importante outro fator que deve ser levado em consideração é sua adesão a superfície do substrato. O revestimento escolhido pode conter diversas características que favoreçam o controle e diminuição da taxa de corrosão do magnésio, entretanto, se esse revestimento não for capaz de aderir a superfície do substrato ele não terá utilidade. Sendo assim, este trabalho busca fundamentar-se em teorias consagradas de isotermas de adsorção que sejam capazes de descrever a interação entre o sistema utilizado. A seguir, um breve estudo sobre o tema é apresentado.

3.5 Adsorção em superfície

Adsorção é o processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos em um gás ou líquido (adsorvato) sobre uma superfície sólida que adsorve, chamada adsorvente ou substrato. Isto é, quando colocados em contato as moléculas ou íons do meio líquido tendem migrar do meio para a superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante. Nesse ponto, é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (ARAÚJO; AZEVEDO, 2004).

A contaminação química da água por uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos fez necessário o desenvolvimento de tecnologias com o propósito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias normalmente não são removidas de forma eficiente por métodos de tratamento físico-químicos e ainda, oferecem resistência a métodos de degradação biológica. Portanto, a adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para este fim e objeto de interesse dos cientistas por apresentar importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (CRINI, 2005)

O processo de adsorção pode ser físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). A adsorção física é causada principalmente por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos da superfície do adsorvente, nesse tipo de adsorção pode ocorrer a formação de camadas moleculares sobrepostas. A adsorção química envolve interações químicas entre o fluido adsorvido e o substrato adsorvente, ocorre transferência de elétrons equivalentes a formação de uma ligação química. Nesse tipo de adsorção ocorre formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (NASCIMENTO et al., 2014).

O equilíbrio de adsorção é um fator importante para se obter informações do sistema adsorvente/adsorbato que se planeja utilizar. As isotermas experimentais são úteis para se descrever a capacidade de adsorção do sistema e facilitar a avaliação em relação ao adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição do sistema de adsorção utilizado (SHINZATO et al., 2009).

Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus concentração (C) podem ser obtidos utilizando uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorbato. A partir dos dados experimentais aplicando modelagens com equações de isotermas essa relação pode ser expressa de forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser determinada experimentalmente. Obtemos a concentração final de soluto na solução e a capacidade de adsorção do adsorvente quando o equilíbrio de adsorção é atingido e com esses dados é possível traçar o gráfico q versus C_e . (COONEY, 1998)

Para se obter os valores de C_e após o equilíbrio é necessário analisar a solução sobrenadante para obter a concentração residual de adsorbato, esta pode ser determinada por técnicas analíticas. Neste trabalho utilizamos a cromatografia por permeação em gel para. Para se obter o valor q , é necessário fazer um balanço de massa utilizando a equação (10)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (10)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial, C_e é a concentração no equilíbrio, V é o volume da solução e m é a massa do adsorvente. Após determinado os valores de q e C_e é possível traçar o gráfico desses valores e como resultado obter um gráfico de uma isoterma de adsorção (COONEY, 1998).

Isotermas de adsorção representam a relação entre a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e) à temperatura constante. Os gráficos obtidos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas convexas, por exemplo, são ditas favoráveis, pois grandes quantidades de soluto podem ser adsorvidas mesmo com baixas concentrações. Foram propostas várias equações de isotermas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais q versus C_e . Dentre elas se destacam as equações de Langmuir e Freundlich que são comumente utilizadas. Isso porque elas são capazes de prever a capacidade máxima de adsorção do material (Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais, elas apresentam apenas dois parâmetros o que torna sua utilização menos complexa (RUTHVEN, 1984)

A equação de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção. O modelo, parte do pressuposto que cada uma das espécies adsorvidas pode interagir apenas com um sítio ativo na superfície, que não há interação entre os íons adsorvidos e que a adsorção ocorre em uma monocamada. A equação (11) representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Onde: q é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A equação (11) é rearranjada frequentemente para forma linear para se determinar os parâmetros K_L e $q_{m\acute{a}x}$ graficamente como na equação (12) (ITODO; ITODO; GAFAR, 2011).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x} C_e} \quad (12)$$

Com base na equação (12) é possível construir o gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ obtendo uma reta com inclinação $1/(K_L q_{m\acute{a}x})$ e intercepto no eixo y igual a $1/q_{m\acute{a}x}$. Com os valores da inclinação e a interceptação podemos calcular os parâmetros K_L e $q_{m\acute{a}x}$. A constante de Langmuir K_L está relacionada a energia livre de adsorção, correspondente a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. No modelo de Langmuir existe um indicativo muito utilizado que descreve o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação). Ele pode ser calculado a partir dos valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L obtidos na equação (12). O valor de R_L é obtido a partir da equação (13), mostrada a baixo (PERGHER et al., 2005; WAN NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial mais alta.

A adsorção é dita favorável se $0 < R_L < 1$, neste caso o polímero prefere a fase sólida à fase líquida, é dita irreversível se $R_L = 0$, linear se $R_L = 1$ e desfavorável ($R_L < 1$). (BABEL; KURNIAWAN, 2004).

A isoterma de Freundlich também é muito utilizada, o modelo proposto por ele relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo pode ser aplicado em superfícies heterogêneas, em adsorção em multicamadas e em sistemas não ideais. Esse modelo aplica distribuição exponencial para caracterizar os vários sítios de adsorção que possuem diferentes energias absorptivas. A isoterma de Freundlich é expressa como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

Onde; K_F e n são constantes da isoterma de Freundlich descrevem a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e índice de intensidade de adsorção, C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e q_e descreve a quantidade de soluto adsorvida em (mg g^{-1}) (BABEL; KURNIAWAN, 2004; SHINZATO et al., 2009).

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação (15).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

As constantes de Freundlich (K_F e n) são determinadas graficamente, assim como as constantes de Langmuir ($q_{\text{máx}}$ e K_L), a partir dos cálculos dos coeficientes angulares e lineares das retas. Ou seja, um gráfico de q *versus* C_e fornecerá uma inclinação $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (SHINZATO et al., 2009). Analisando o modelo e sua equação, concluímos que q pode continuar aumentando à medida que C_e aumenta, entretanto, isso é fisicamente impossível. Podemos concluir que dados experimentais com altos valores de C_e não se ajustam adequadamente a equação de Freundlich (COONEY, 1998).

Uma adsorção favorável tende a ter o valor da constante de Freundlich “ n ” entre 1 e 10. Quanto menor o valor de $1/n$ (maior o valor de n) mais forte a interação entre adsorvato e o adsorvente a adsorção é dita favorável, se $1/n = 1$ a adsorção é linear, ou seja, energias idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando $1/n$ é menor que 1 o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente a adsorção é desfavorável (FREUNDLICH, 1907).

Como visto anteriormente, o método mais comum de determinação de parâmetros de isotermas é o da regressão linear usando variáveis transformadas; a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo empregado ao sistema escolhido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos empregados neste trabalho para as sínteses dos copolímeros e a descrição dos métodos analíticos utilizados para a caracterização dos mesmos estão descritos a seguir. Tal como os procedimentos utilizados para confecção dos recobrimentos utilizando os materiais sintetizados e suas caracterizações. Finalizando com os testes empregados na avaliação da taxa de corrosão do magnésio puro comparado com o magnésio revestido e a avaliação do processo de adsorção por meio do emprego de isothermas de adsorção através de modelos matemáticos.

4.1 Materiais

- Acetona 99%, Synth
- Acetato de Etila 99%, Synth
- Ácido acético glacial 99%, Merch 99%
- Azobis(isobutironitrila) (AIBN) purificado via recristalização
- Ácido metacrílico 99%, Sigma-Alcrich
- Brometo de potássio 99%, Sigma-Alcrich
- Cloreto de sódio 99%, LabSynth
- Fosfato de potássio monobásico 99%, Química moderna
- Hidróxido de potássio 99%, Química moderna
- Magnésio metálico, Dead Sea Magnesium Ltd
- Metacrilato de metila 99%, Sigma-Alcrich
- Óxido de alumínio 99%, Macherey-Nagel
- Tetrahydrofurano 99%, Dinâmica
- Tetrahydrofurano 99%, LabSynth

4.2 Métodos

4.2.1 Procedimento utilizado para as sínteses

A seguir a descrição da síntese dos copolímeros de metacrilato de metila com ácido metacrílico (a ser chamado PMMA-*co*-PMAA), via polimerização radicalar livre. Cinco proporções molares foram planejadas (95:05, 92:08, 90:10, 87:13 e 85:15) para a

composição dos copolímeros. Utilizou-se a mesma metodologia para a síntese de todos os copolímeros; descrita a seguir.

4.2.2 Síntese dos copolímeros via PRL

As sínteses foram realizadas a partir dos monômeros metacrilato de metila e ácido metacrílico utilizando como iniciador da reação azobis(isobutironitrila) conhecido como AIBN numa relação molar de 400:1 (monômero: AIBN), a reação de copolimerização está representada na Figura 6.

Figura 6- Reação de copolimerização PMMA-*co*-PMAA

Fonte: Própria

Para iniciar o processo de síntese dos copolímeros os reagentes a serem utilizados passaram por prévia purificação (para retirada do inibidor comercial). Para isso cerca de 20g de óxido de alumínio (Al_2O_3) é levado a estufa a 110°C por cerca de 1 hora para ser ativada. Após resfriado, este material é colocado em um uma bureta com algodão, e por este sistema os monômeros são purificados, a Figura 7 apresenta o sistema descrito

Figura 7 – Representação do sistema de purificação dos monômeros.

Fonte: Própria

Em seguida, foram feitos os cálculos necessários para se determinar as quantidades de monômeros e iniciador necessárias para se obter os copolímeros nas proporções molares

desejadas. Os cálculos foram ajustados para a obtenção de cerca de 25 g de cada um dos polímeros sintetizados. Na Tabela 1, essas quantidades estão devidamente organizadas.

Tabela 1 - Relação da quantidade de monômero e iniciador utilizada nas sínteses

	95:05	92:08	90:10	87:13	85:15
Metacrilato de metila (ml)	24,04	23,44	23,04	22,43	22,04
Ácido metacrílico (ml)	0,96	1,56	1,96	2,57	2,96
Iniciador (g)	0,0938	0,0944	0,0949	0,0956	0,0961

Fonte: Própria

Em um balão de fundo redondo de três bocas foi acoplado um condensador a junta central esmirilhada, neste balão as quantidades de monômeros e iniciador (Tabela 1) foram colocadas com a barra magnética e posteriormente, a segunda boca do balão foi fechada com um septo de borracha. A terceira boca do balão de reação também foi fechada com um septo de borracha com furo central, onde ocorreu a entrada de gás argônio (Ar). Este balão de reação ficou imerso em banho de glicerina a 70 °C durante todo o processo de síntese. Esse sistema foi montado sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética e controle de temperatura. A Figura 8 descreve de forma esquemática o processo.

Figura 8 - Representação esquemática do processo de síntese

Fonte: Própria

Antes de iniciar o processo de síntese, é preciso garantir que o oxigênio do sistema seja retirado (uma vez que ele age como inibidor da reação) para isso o gás argônio é injetado no sistema com um alto fluxo para garantir que ele passe por todo o condensador. Esse primeiro fluxo de gás pode conter oxigênio, por este motivo ele é então liberado (com o fluxo de entrada argônio aberto) por uma pequena abertura no septo que em seguida é fechado novamente. Esse processo é repetido por cinco vezes para garantir que o sistema está livre de oxigênio e por fim, o sistema sob pressão positiva em atmosfera de argônio é completamente fechado. Após este processo, e ao atingir a temperatura desejada no banho de glicerina a agitação magnética é iniciada. Este ponto marca o início da reação de polimerização.

O final da reação é marcado quando o meio reacional fica extremamente viscoso qualitativamente, esse ponto foi atingido após cerca de uma hora de reação para os processos de síntese realizados. Neste ponto o balão é desacoplado do condensador e são retirados os septos de borracha e o balão é colocado em um béquer contendo água e gelo. Este procedimento é realizado para que o meio reacional esfrie rapidamente e a reação de polimerização cesse, isso para que o efeito gel seja evitado uma vez que este fenômeno cinético surge quando as conversões de monômero atingem a faixa de 20 - 40% e está relacionado ao aumento de viscosidade do meio reacional. O aumento da viscosidade faz com que a mobilidade das cadeias em crescimento caia drasticamente, este fenômeno afeta as propriedades finais dos polímeros e leva a uma larga distribuição de massa molar. O polímero sintetizado forma um monólito no balão de reação de coloração esbranquiçada, demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Monólito formado no balão de reação

Fonte: Própria

Apenas para que o polímero solidificado pudesse ser retirado do balão de reação utilizou-se o solvente orgânico tetrahidrofurano (THF) em quantidade suficiente. Este polímero dissolvido em THF foi colocado em um béquer de vidro e levado a capela por cerca de um dia para evaporação do solvente que é extremamente volátil. Após este período o béquer contendo o polímero foi levado a estufa por 1 hora a temperatura de 70 °C para a garantia de completa evaporação do solvente.

Após a síntese dos polímeros é preciso garantir que o material obtido seja realmente o copolímero planejado. Para isso, esses polímeros foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

4.3 Caracterização dos copolímeros

Todas as caracterizações dos copolímeros foram realizadas na Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP). Os polímeros foram caracterizados de modo a se determinar os grupos funcionais presentes, a estrutura conformacional e estrutural, o comportamento térmico, a distribuição de massa molar e índice de polidispersidade molar. A seguir essas caracterizações estão devidamente elucidadas.

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas experimentais mais importante para a caracterização de polímeros em termos de identificação e determinação de características estruturais, nos fornece evidências da presença dos grupos funcionais existentes no polímero.

Todos os polímeros obtidos foram caracterizados pelo método analítico, em espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRP Prestige 21 situado no Laboratório de Química de Polímeros (DEMAR/ EEL - USP) utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr), os espectros foram realizados com 64 scans, resolução de 1cm^{-1} e faixa espectral de 500 a 4500 cm^{-1} .

Para a preparação da pastilha cerca de 5 g do KBr é macerado em pistilo de porcelana até se obter um pó fino (qualitativamente), esse material é então prensado em prensa mecânica até 80 kN aproximadamente e a pastilha é obtida. Aproximadamente 200 mg de cada um dos polímeros sintetizados foram colocadas em eppendorfs juntamente a 1 ml de THF por cerca de 5 min antes das análises. Após este tempo, o líquido sobrenadante

foi retirado com o auxílio de uma pipeta e gotejado na pastilha de KBr que então foi levada para análise, após secagem.

4.3.2 Ressonância magnética nuclear

Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) é uma técnica fundamental para a elucidação da estrutura conformacional e estrutural de polímeros. Os materiais sintetizados no desenvolvimento deste projeto também foram caracterizados por essa técnica.

Os espectros foram obtidos em espectrômetro da marca Varian, modelo Mercury, a uma frequência de 300 MHz para o núcleo de hidrogênio. As análises dos polímeros por RMN foram realizadas no Laboratório de Química Fina (DEQUI/ EEL – USP), o solvente preferencial é clorofórmio deuterado.

4.3.3 Cromatografia por permeação em Gel

A cromatografia por permeação em gel (GPC) é uma técnica de separação utilizada para estudar a distribuição de peso molecular de um determinado polímero e seu índice de polidispersidade molar. Este ensaio foi realizado em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência utilizando injetor automático (Sil-20A) e detector de índice de refração (RID-A) da marca Shimadzu, equipado com uma pré coluna Phenogel 5 μ linear/Mixed e mais duas colunas Phenogel 5 μ 10E6A e 10E4A da marca Phenomenex® situado no Laboratório de Química de Polímeros (DEMAR/ EEL - USP). Foi utilizado como fase móvel THF com 0,3% de TEA, padrões de metacrilato de metila e vazão de 0,8 ml/min. Os polímeros para serem analisados precisam estar dissolvidos em THF, estas soluções devem ser filtradas em filtro de seringa PTFE hidrofóbico e então inseridas no equipamento para análise.

4.3.4 Termogravimetria

Técnica que permite a obtenção de faixas de temperaturas de transições importantes, como a temperatura de transição vítrea em um polímero. As análises de TGA foram realizadas em equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. O aquecimento utilizado foi de 30°C até 900°C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, o gás de purga e protetivo utilizado foi o N₂. As amostras analisadas tinham aferições mássicas entre 12 e 15 mg.

4.4 Preparação dos corpos de prova

Para que seja feito o recobrimento dos corpos de prova utilizando os polímeros sintetizados é preciso primeiro, estabelecer uma metodologia de tratamento e limpeza desses materiais, a metodologia adotada neste trabalho está exposta a seguir.

Os corpos de prova utilizados para recobrimento consistem em uma lâmina de lado 10 x 10 mm e espessura de 2 mm como mostra a Figura 10. O metal de que esta lâmina é feita é o magnésio (Mg) puro.

Figura 10 - Corpo de prova utilizado nos testes

Fonte: Própria

Os corpos de prova foram lixados em lixas de números 220, 400 e 600, sucessivamente, para que todas as faces tivessem a mesma rugosidade superficial, e limpas com algodão umedecido com acetona e antes da utilização nos devidos experimentos ficaram 5 min imersos também em acetona. Esta metodologia não é capaz de retirar o óxido de magnésio presente na superfície dos corpos de prova, no entanto, a presença desse óxido não é considerada um problema, uma vez que ele pode intermediar a ligação do polímero com o metal por meio de ligações de hidrogênio.

4.5 Confecção dos recobrimentos

Buscando obter o filme polimérico mais homogêneo possível, quatro técnicas de recobrimento foram utilizadas. A primeira técnica baseia-se na imersão total da peça metálica em solução que contém o polímero por duas horas, a segunda técnica consiste na imersão total das peças por 24 h, a terceira metodologia usada para produção do recobrimento também foi por imersão, porém, apenas metade das peças entrou em contato com a solução e por fim, a última técnica de recobrimento é através do gotejamento da

solução no substrato. Os procedimentos adotados para a confecção de cada um desses recobrimentos, bem como a preparação da solução que contém os polímeros sintetizados estão expostos a seguir.

4.5.1 Recobrimento através da imersão do corpo de prova

Metodologia 1) Para o recobrimento dos corpos de prova através desta metodologia os polímeros sintetizados no 4.2.2 precisam ser dissolvidos em solvente apropriado (uma vez que após o processo de secagem eles se tornam sólidos) para que o recobrimento possa ser feito. Esse solvente utilizado não altera os polímeros, sua função é exclusivamente dissolvê-los e, posteriormente, ser retirado do sistema por evaporação espontânea, uma característica importante desse solvente é ser altamente volátil.

Para a produção deste recobrimento utilizou-se um frasco de cintilação rosqueável de 20 ml, que foi limpo em água destilada e posteriormente em solvente orgânico por cinco vezes, para garantir que toda possível contaminação tenha sido retirada. A solução do polímero de proporção molar 95:05 foi preparada na concentração de 10 mg de polímero por ml de solvente THF, esta solução foi inserida no frasco em quantidade suficiente para que o corpo de prova fosse totalmente recoberto pela solução (cerca de 5 ml).

O corpo de prova tratado (conforme descrito no item 4.4) foi então colocado na vidraria contendo a solução polimérica na posição horizontal e então esta vidraria foi fechada e o tempo de recobrimento começou a ser marcado. Após uma hora de recobrimento a face do corpo de prova que estava em contato com o fundo da vidraria foi invertida para garantir o recobrimento uniforme nas duas faces e após mais uma hora o teste foi encerrado.

Após a retirada do sistema o corpo de prova foi levado a estufa para secagem e evaporação do solvente residual por 1 hora a temperatura de 70 °C. A peça foi colocada na posição vertical durante a secagem, para evitar que o contato com a vidraria de suporte removesse o recobrimento das faces do corpo de prova.

Metodologia 2) O recobrimento dos corpos de prova por esta metodologia foi preparado com 5 ml de solução dos copolímeros dissolvidos em THF com concentração de 2 mg/ml. Cada solução foi colocada em um tubo de ensaio e em cada tubo foi inserido um corpo de prova tratado conforme o item 4.4. Ao introduzir os corpos de prova a contagem do tempo de recobrimento foi iniciada. Após um período de 24 h os corpos de prova foram retirados dos tubos de ensaio e secos a temperatura ambiente por 24 h.

Metodologia 3) Para esta terceira metodologia foi preparada 5 ml da solução do polímero dissolvido em THF para cada um dos copolímeros e concentração de 2 mg/ml.

Estas soluções foram colocadas em vials de cintilação de vidro com tampa, os corpos de prova tratados foram perfurados em uma das extremidades para que pudessem ficar suspensos durante o tempo de recobrimento conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Sistema utilizado para recobrimento de meia peça.

Fonte: Própria

Os corpos de prova ficaram neste sistema por 24 h depois foram retirados e secos em temperatura ambiente.

4.5.2 Recobrimento através do gotejamento

Nesse método, o corpo de prova passou pelo tratamento descrito no item 4.4 e posteriormente iniciamos o processo de recobrimento. O polímero utilizado foi o de proporção molar 95:5 e concentração de 10 mg/ml (polímero/THF).

Fazendo uso de uma pipeta de Pasteur, 1 gota da solução foi cuidadosamente depositada sobre o centro de uma das faces do corpo de prova. O tempo de secagem utilizado foi de 15 minutos e então uma nova gota foi depositada no mesmo local. Esse processo foi repetido até que houvesse sido depositada 5 gotas sob a peça. Depois de depositada a última gota o tempo padronizado de secagem (15 min) foi aguardado e então a peça foi levada a estufa por 1 hora a temperatura de 70 °C.

4.6 Caracterização dos recobrimentos

Os recobrimentos produzidos foram caracterizados por duas técnicas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. A descrição desses equipamentos bem como o modo de operação de cada um deles está devidamente descrita a seguir.

4.6.1 Microscopia de varredura eletrônica

A visualização da superfície e da camada polimérica foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000, do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR/ EEL – USP) operando no modo de elétrons retroespalhados. As amostras foram previamente metalizadas com uma camada de 15 μm de prata e lidas sob vácuo, numa tensão de 15 kV.

4.6.2 Microscopia de força atômica

A técnica de Microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para elucidar a morfologia do revestimento, através do equipamento da marca Park Systems, modelo XE7 situado no Laboratório de Caracterização de Polímeros (EQ/ EEL - USP), operando no modo contato para obtenção das imagens, utilizando uma área de varredura de 25 μm^2 .

4.7 Isotermas de Adsorção

A metodologia a ser descrita foi utilizada para a confecção das isotermas de adsorção dos cinco polímeros sintetizados. Esse teste se deu em temperatura ambiente, as concentrações utilizadas foram 2, 1,5, 1,0, 0,5 e 0,25 mg/ml.

Inicialmente foi preparada a solução do polímero 95:05 dissolvido em solvente THF na concentração de 2 mg/ml, essa solução foi filtrada em filtro de seringa PTFE hidrofóbico. Em seguida, a partir dessa solução inicial foram feitas diluições para se obter as demais concentrações planejadas. Para isso, dois tubos de ensaio receberam 5 ml da solução inicial cada, outros dois tubos receberam 3,75 ml da solução inicial e 1,75 ml de THF cada um, dois tubos receberam 2,5 ml da solução e 2,5 ml de THF cada, dois tubos receberam 1,25 ml da solução e 3,75 ml de THF cada e por fim, dois tubos receberam 0,63 ml da solução e 4,37 ml de THF cada um.

Com as devidas diluições realizada obteve-se, 2 tubos de ensaio contendo 5 ml de solução com concentração de 2 mg/ml, 2 tubos de ensaio contendo 5 ml de solução com concentração de 1,5 mg/ml, 2 tubos de ensaio contendo 5 ml de solução com concentração

de 1,0 mg/ml, 2 tubos de ensaio contendo 5 ml de solução com concentração de 0,5 mg/ml e 2 tubos de ensaio contendo 5 ml de solução com concentração de 0,25 mg/ml. Os tubos contendo as soluções de mesma concentração receberam o nome “Amostra” e “Branco” cada.

Para este teste 5 corpos de prova foram tratados conforme o item 4.4, nos tubos contendo a identificação “amostra” foi introduzido um corpo de prova, nesse momento os 10 tubos contendo o corpo de prova ou não foram fechados e levados a capela onde permaneceram durante 24 h. Ao fim desse período foi extraída uma alíquota de 1 ml de cada tudo de ensaio. Essas alíquotas foram colocadas em recipiente apropriado e levadas a GPC para análise.

A área do pico obtido pela GPC para o polímero tem uma relação de proporcionalidade com sua concentração na solução quando as alíquotas retiradas são de mesmo volume. Após análise da alíquota extraída de um tudo com certa concentração onde foi inserido o corpo de prova e depois análise da alíquota da solução de mesma concentração onde não foi inserido o corpo de prova obtemos valores diferentes de área para essas curvas, pois nos tubos de ensaio onde os corpos de prova foram inseridos deve haver uma diminuição da concentração do polímero em solução, supondo que parte do polímero em solução se ligou ao corpo de prova. Para utilização da equação (10) C_e é determinado com o auxílio da GPC através da equação (16).

$$C_e = C_0 \frac{\text{Área da Amostra}}{\text{Área do branco}} \quad (16)$$

Onde C_0 é a concentração inicial das soluções (2, 1,5, 1, 0,5 e 0,25 mg/ml), a área da amostra é obtida após análise das alíquotas das soluções que entraram em contato com os corpos de prova e a área do branco é obtida após análise das soluções que não entraram em contato com os corpos de prova. Com os valores de C_e estabelecidos é possível aplicar os modelos matemático de isotermas de adsorção proposto por Langmuir e Freundlich através das equações (12) e (15).

4.8 Testes de corrosão

Para fundamentar a eficácia do recobrimento em diminuir a taxa de corrosão do magnésio dois testes foram desenvolvidos, um está relacionado ao potencial hidrogeniônico e o outro a evolução de hidrogênio. Estes testes estão descritos a seguir.

4.8.1 Potencial hidrogeniônico

A dissolução do magnésio em meio aquoso ocorre através de uma reação eletroquímica. O magnésio sólido reage com a água e se dissocia formando hidróxido de magnésio e gás hidrogênio equação (1). O acúmulo de íons hidróxido na solução aumenta à medida que o magnésio sofre corrosão e com isso o pH da solução também aumenta.

Foi utilizado neste ensaio a solução tampão de fosfato de potássio e pH ajustado em torno de 7,4 (pH fisiológico). Após recobrimento dos corpos de prova segundo procedimento descrito no item 4.5.1 metodologia 2, foi adicionado 20 ml da solução tampão em béqueres de vidro conforme Figura 12 e a leitura do pH inicial foi feita.

Figura 12 –Vidrarias utilizadas no teste de pH.

Fonte: Própria

Cada um dos corpos de prova, recobertos pelos diferentes polímeros, com concentração de 2 mg/ml foram colocados nos béqueres contendo a solução tampão e em um desses béqueres foi inserido o corpo de prova sem recobrimento. Neste momento, o tempo de teste foi iniciado e o pH medido novamente. Em intervalos de tempo convenientes (após observação de alteração significativa do pH) foi realizada novamente a aferição do pH de cada uma das soluções. Esse processo foi repetido até se atingir o tempo de aproximadamente 6 h de teste.

4.8.2 Evolução de hidrogênio

Para este teste foi preparada a solução de NaCl 0,9% em quantidade suficiente para realizar todos os testes. As vidrarias necessárias foram; béqueres de 600 ml, funis de vidro tamanhos variados de forma que a parte mais larga coubesse dentro dos béqueres e buretas de 25 ml essas vidrarias foram limpas com água destilada.

Foi colocado 400 ml da solução de NaCl 0,9% no béquer e a bureta foi preenchida com o volume correspondem de 25 ml com a mesma solução. Para iniciar o teste foi colocado no fundo do béquer o corpo de prova que se desejava testar em seguida o funil foi colocado dentro do béquer de forma que a abertura maior ficasse totalmente coberta pela solução. Em segui a bureta completa com a solução foi colocada de forma invertida no sistema, de forma que a parte estreita do funil ficasse dentro da bureta. Essa montagem está exemplificada na Figura 13.

Figura 13 – Sistema utilizado para o teste de evolução de hidrogênio

Fonte: Própria

Ao iniciar o teste o volume do líquido na bureta foi anotado e também o tempo de teste. Ao verificar alteração no volume do líquido na bureta esse novo volume foi anotado e o tempo de teste nesse mesmo momento. O tempo de teste foi padronizado em 6 horas.

Esta metodologia foi seguida para todos os testes feitos com os corpos de prova recobertos (item 4.5.1 metodologia 2) pelos diferentes polímeros e também foi realizado o teste para uma amostra sem recobrimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento das sínteses

Os copolímeros foram sintetizados conforme o item 4.2.2, o rendimento das sínteses está resumido na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento das sínteses

Polímeros	Rendimento (%)	Massa (g)
95:05	67,12	16,78
92:08	66,81	16,70
90:10	56,19	14,05
87:13	62,08	15,52
85:15	64,80	16,20

Fonte: Própria

Apesar de altos, os rendimentos não se aproximaram de 100% devido a perdas na remoção dos materiais dos balões de reação e aos graus de conversão. Neste último caso, os monômeros restantes foram eliminados durante o processo de secagem dos copolímeros em estufa.

5.2 Caracterização dos copolímeros

A determinação da composição exata dos materiais, por conta de suas características estruturais muito similares (vide Figura 6) é bastante desafiadora.

Uma abordagem testada foi o uso da técnica de cromatografia em camada delgada para caracterizar os copolímeros por diferença de polaridade e relacionar com as composições molares de cada um deles, entretanto, não houve uma separação significativa dos copolímeros por diferença de polaridade com o sistema solvente utilizado e o teste se mostrou ineficiente neste caso.

Foram então utilizadas quatro outras técnicas para caracterizar os copolímeros sintetizados, conforme relatado seguir.

5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Essa técnica foi utilizada para atestar a existências dos grupos funcionais presentes nos copolímeros sintetizados a partir das absorções características. O espectro dos 5

copolímeros sintetizados pode ser examinado na Figura 14. Os espectros estão dispostos a partir do copolímero com menor teor de ácido metacrílico (95:05) para o copolímero de maior teor ácido (85:15). Os espectros foram interpretados com base na literatura (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010).

O sinal largo na região de 3500 cm^{-1} de média intensidade corresponde ao estiramento O-H associado ao ácido carboxílico, na literatura este sinal aparece na faixa de $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$. Os sinais na região de 3000 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H associado aos grupos da cadeia principal e à metila do grupo éster do polimetacrilato de metila. Por volta de 1750 cm^{-1} temos um sinal estreito e de alta intensidade, associado ao estiramento assimétrico do grupo C=O presente em ésteres e ácidos carboxílicos. O sinal estreito e de baixa intensidade na região de 1400 cm^{-1} corresponde à deformação CH_3 presentes (cadeia principal e metila do éster). O último sinal em destaque no espectro está associado ao estiramento C-O de ésteres, na região de 1250 cm^{-1} . Convém lembrar que sinais na região de 3500 cm^{-1} , confundem-se com o sinal da água por isso abordagens quantitativas em relação a esse sinal devem ser tomadas com cautela.

César et al. (CÉSAR-OLIVEIRA et al., 1999) realizaram diversas reações de hidrólise, utilizando como variáveis o tempo de reação e a massa molar do PMMA na tentativa de aumentar o índice de acidez do copolímero. Em seu estudo obteve espectros semelhantes aos obtidos nesse trabalho ao utilizar a proporção molar 47:53 para sintetizar copolímeros de metacrilato de metila e ácido metacrílico. Cárdenas et al (CÁRDENAS; MUÑOZ; CARBACHO, 2000) dedicaram grande parte de seu trabalho a realizar a caracterização de espectroscopia de infravermelho do ácido metacrílico e poli(ácido metacrílico) os espectros por eles obtidos estão de acordo com os resultados obtidos nesse trabalho.

Outros sinais aparecem nos espectros da Figura 14, porém não foram destacados e serão mencionados a seguir. O sinal existente entre $1300 - 1200\text{ cm}^{-1}$ é característico do grupo funcional C-O de ácidos carboxílicos, aparecem duas bandas de deformação. Entre 1300 e 1050 cm^{-1} aparece o grupo C-O de ésteres saturados. De $1070 - 1150\text{ cm}^{-1}$ aparecem sinais dos ésteres alifáticos. Na região de $790 - 730\text{ cm}^{-1}$ aparece o grupo funcional etila.

Não foi possível obter uma relação entre a área dos sinais referentes aos grupos OH e C=O para uma possível correlação com a proporção molar dos copolímeros. O grupo OH é o único grupo exclusivo de um copolímero e somente seria possível esta relação utilizando o sinal referente a esta deformação, contudo, esse grupo é facilmente alterado pela umidade

do ambiente, do KBr que é utilizado como pastilha e até mesmo pela umidade presente nos copolímeros, sendo assim essa abordagem foi descartada.

Figura 14 - Espectro de infravermelho dos copolímeros sintetizados

Fonte: Própria.

5.2.2 Ressonância magnética nuclear

Foi realizada a análise por Ressonância Magnética Nuclear de próton para a confirmação da estrutura dos materiais sintetizados, porém o polímero de proporção molar 90:10 não foi solúvel no solvente CDCl_3 usado pelo Laboratório de Química Fina (DEQUI/EEL – USP) para a realização das análises. O copolímero de proporção molar 90:10 não foi completamente solúvel no solvente CDCl_3 , sofreu apenas um entumescimento e por este motivo não conseguimos obter seu espectro de RMN. De acordo com a literatura (CÉSAR-OLIVEIRA et al., 1999) para realização das análises em polímeros com elevados teores do ácido metacrílico o solvente mais indicado é dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) entretanto os copolímeros foram testados neste solvente e foram menos solúveis que em CDCl_3 por este motivo as análises prosseguiram em clorofórmio deuterado. A Figura 15

mostra o espectro obtido para os quatro copolímeros sintetizados ordenados do menor teor de ácido metacrílico (95:05) para o maior (85:15).

Figura 15 – Espectro de RMN dos copolímeros sintetizados.

Fonte: Própria

Os resultados foram interpretados com base na literatura (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010). Pode-se atribuir o sinal existente em 7,2 ppm ao clorofórmio usado na análise. Isso porque a deuteração do solvente não é 100% e sinais do próton de CHCl_3 estão presentes (“Notes on NMR Solvents - Title”, [s.d.]).

Os sinais na região de 0,8 e 1,2 ppm podem ser atribuídos aos hidrogênios do grupo metila (CH_3) presente nos copolímeros. Os multipletos entre 1,6 e 1,9 ppm correspondem ao grupo metileno (CH_2). O singleto em 3,6 ppm é seguramente referente ao próton do grupo metil éster ($\text{O}-\text{CH}_3$). O sinal em 3,7 ppm é, provavelmente, contaminação pelo solvente usado (THF) no momento da retirada do polímero do balão de reação. Já os sinais entre 5,5 e 6,1 ppm podem ser referentes a etapa de terminação por desproporcionamento das cadeias poliméricas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007) ou ainda traços dos próprios monômeros usados na síntese. Pelas áreas desses sinais a segunda hipótese parece mais plausível.

5.2.3 Cromatografia por permeação em gel

Conforme descrito no item 4.3.3, todos os cromatogramas foram obtidos utilizando a mesma fase móvel (THF + 0,3% TEA (v/v)), o mesmo volume de injeção (100 μ L) e a mesma concentração (2 mg/ml). A Figura 16 apresenta os cromatogramas obtidos para cada um dos copolímeros sintetizados.

Figura 16 – Cromatograma dos copolímeros sintetizados

Fonte: Própria

Todos os cromatogramas apresentam uma faixa de distribuição de massa molar larga com altos valores de tempo de eluição. Em relação ao índice de polidispersidade molar ($\mathfrak{D}_M$) podemos observar na Tabela 3 que a proporção molar empregada nas sínteses dos copolímeros não teve influência significativa. Provavelmente, no caso do copolímero com proporção 90:10, a baixa polidispersidade (1,52) seja resultado da perda de parte da fração de baixa massa molar pelo limite de permeação das colunas utilizadas. Ainda assim dentro do esperado para polimerizações via radical livre (1,5 a 2,0) (CARRAHER; SEYMOUR, 2003a).

A alta polidispersidade molar do copolímero 95:05, que foge à citada faixa esperada, pode ser explicada pelo fato deste ter sido o material que atingiu maiores valores

de conversão aparentemente, o que deve ter levado à formação de massas molares maiores quando a viscosidade da mistura reacional aumentou demasiadamente ao final da reação (POLACCO; SEMINO; PALLA, 1996).

Tabela 3 – Dados de massa molar ponderal (M_w), massa molar numérica (M_n) e índice de polidispersidade molar

Polímeros	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	$\bar{D}_M$
95:05	165943	71205	2,33
92:08	48122	29817	1,61
90:10	8062	5297	1,52
87:13	10251	5332	1,92
85:15	20615	10618	1,94

Fonte: Própria

A diferença nas massas molares médias entre os diferentes copolímeros podem ter sido influenciadas por diversos fatores como de transferência de cadeia ou ainda efeitos difusionais. Não se esperava diferenças significativas dado que a razão monômero:iniciador foi a mesma para todas as sínteses. Mesmo considerando que as taxas de propagação e terminação são diferentes para os dois comonômeros, o fato destes apresentarem estruturas químicas de seus respectivos radicais muito parecidas, não leva a crer que essa seja a causa das diferenças. Some-se a isso o fato de que a proporção máxima de ácido metacrílico inicial foi de 15% e parece claro que os fatores abaixo foram os principais responsáveis pelas citadas diferenças.

A transferência de cadeia ocorre quando o centro ativo de uma cadeia em crescimento neste caso um radical, abstrai um átomo de hidrogênio ou um outro átomo ou espécie de algum composto presente no sistema (monômero, iniciados, solvente etc) levando a uma terminação prematura da cadeia em crescimento e a transferência do centro reativo. A reação de transferência de cadeia é uma reação de quebra de cadeia que resulta em uma diminuição das cadeias poliméricas em crescimento e no início de uma nova cadeia em propagação. Como resultado o tamanho das cadeias é diferente levando a um índice de dispersibilidade molar e a uma massa molar numérica maior do que teriam caso não ocorresse a transferência de cadeia. Existe ainda o efeito da transferência de cadeia para o

próprio polímero que é significativa quando o grau de conversão é alto. A transferência de radical neste local resulta em uma ramificação que leva a uma molécula de tamanho maior além de terminar uma cadeia em propagação (ODIAN, 2004).

O efeito Gel é um fenômeno físico que ocorre com o aumento do número de radicais livres no meio reacional e leva a um aumento da taxa de polimerização. Esse efeito está tipicamente relacionado com o aumento da viscosidade no meio reacional, quando a concentração de polímero aumenta as cadeias de radicais tem maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias do polímero até encontrar outro radical para reagir, neste ponto o processo passa a ser controlado pela difusão translacional. Essa diminuição da taxa de terminação por este efeito leva a um aumento da massa molar (KALFAS; RAY, 1993).

O índice de dispersibilidade molar é sempre igual ou maior a 1, quando a razão entre a massa molar ponderal (M_w) e a massa molar numérica (M_n) é igual a 1, dizemos que este polímero é monodisperso o que significa que todas as cadeias poliméricas têm o mesmo tamanho. Como mostra a tabela Tabela 3, todos os copolímeros tiveram o índice de dispersibilidade molar maior que 1,5 característica da técnica de polimerização via radical livre utilizada, pois esta técnica produz copolímeros com pesos moleculares heterogêneos, ou seja, diferentes números de mero por cadeia polimérica e valores de M_w/M_n entre 1,5 e 2,0 (CARRAHER; SEYMOUR, 2003b). Os casos dos copolímeros com proporções 95:05 e 90:10, que apresentaram polidispersidade molar discrepantes, já foram tratados acima.

O deslocamento dos sinais (em relação ao volume de eluição) está intimamente ligado a massa molar média. Copolímeros de maior massa molar apresentam volumes de eluição menores, uma vez que as moléculas por terem volumes hidrodinâmicos maiores não acessam todos o volume (poros e cavidades) da fase estacionária e acabam percorrendo as colunas mais rápido que os copolímeros de raio hidrodinâmico menor. Como no caso deste trabalho, onde o copolímero de proporção molar 95:05 teve o menor volume de eluição e apresentou a maior massa molar cerca de 165 mil g/mol, já o copolímero 90:10 apresentou menor massa molar e maior volume de eluição entre os copolímeros.

A afinidade dos copolímeros pela fase móvel (ou separação por fatores entálpicos) é um parâmetro que também pode influenciar o deslocamento dos sinais no cromatograma. O copolímero pode ter maior ou menor afinidade pela fase móvel dependendo da sua composição. Os copolímeros sintetizados foram testados em uma grande gama de solventes em relação à solubilidade e o solvente que melhor solubilizou os copolímeros foi o THF, contudo, com o aumento do teor ácido foi possível notar uma dificuldade maior de

solubilização. Os copolímeros de menor teor de ácido tendem a apresentar maior afinidade e solubilidade com a fase móvel utilizada em comparação aos copolímeros de maior teor. Este fato pode justificar o comportamento observado no cromatograma obtido onde os copolímeros de menor teor ácido (95:05 e 92:08) tiveram um deslocamento à esquerda (menor retenção) em relação aos copolímeros de maior teor ácido (90:10, 87:13 e 85:15) que podem então ter apresentado maior interação com a fase estacionária.

5.2.4 Termogravimetria (TGA)

A Figura 17 mostra os resultados das análises de TGA obtidos para os copolímeros sintetizados. É possível observar a partir dessas curvas dois eventos térmicos principais, o primeiro ocorre entre 100 – 300 °C e o segundo entre 300 – 400 °C a Tabela 4 apresenta as porcentagens de perda de massa para cada copolímero em cada um dos eventos térmicos.

Tabela 4 – Dados obtidos a partir da análise de Termogravimetria dos copolímeros.

Polímeros	1ª Perda de massa (%)	2ª Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição máxima °C
	100 – 300 °C	300 – 450 °C	
95:05	16,34	86,86	382,5
92:08	17,43	87,67	403,9
90:10	14,11	84,81	404,2
87:13	16,55	81,67	414,6
85:15	8,97	87,14	411,4

Fonte: Própria

A decomposição térmica do PMMA já foi intensamente estudada e é bem compreendida (KASHIWAGI et al., 1986; RÖCHOW et al., 2018). A decomposição total por despolimerização ocorre normalmente em duas etapas. Na primeira perda de massa significativa ocorre a cisão de duplas ligações de grupos terminais (MANRING; SOGAH; COHEN, 1989) e pela despolimerização do PMMA em MMA iniciada nas extremidades das cadeias poliméricas insaturadas em temperaturas próximas a 220 °C (MANRING, 1989). A segunda etapa de decomposição é a resposta da cisão aleatória C-C das cadeias do PMMA predominante em temperaturas acima de 300 °C (MANRING, 1988).

O PMAA degrada basicamente em duas etapas. O aquecimento do PMAA o converte em poli(anidrido metacrílico) (PMAN) por meio da reação de anidridização inter e intramolecular no grupo COOH formando anéis de seis membros, adicionalmente ocorre a decomposição e carbonização desses anéis como consequência dessa fragmentação. Essas degradações ocorrem na faixa de 200 °C e 400 °C aproximadamente (CÁRDENAS; MUÑOZ; CARBACHO, 2000; POLACCO et al., 2000).

Figura 17 – Curvas termogravimétricas dos copolímeros sintetizados

Fonte: Própria

Como a primeira perda de massa característica dos copolímeros ocorrem na faixa de 200 °C e a segunda acima de 300 °C não é possível quantificar a perda de massa em função de uma determinada faixa de temperatura para uma das unidades repetitivas. No entanto, todas as decomposições características encontradas na literatura puderam ser identificadas no presente trabalho.

5.3 Caracterização dos recobrimentos

Os resultados da etapa de caracterização dos recobrimentos obtidos por MEV e AFM estão apresentados a seguir.

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a etapa de recobrimento descrita no item 4.5.1 metodologia 3 (recobrimento por imersão em solução do polímero em THF) os corpos de prova foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 18 apresenta as micrografias obtidas para cada um dos corpos de prova recobertos pelos diferentes copolímeros. Buscamos enfatizar a região de interface entre o magnésio (sem recobrimento) e a parte recoberta.

Figura 18 – Micrografia dos recobrimentos na região da interface magnésio/polímero para cada um dos copolímeros sintetizados:

Nota: a) 95:05 x50

b) 92:08 x50

c) 90:10 x200

d) 87:13 x50

e) 85:15 x50

Continua..

Fonte: Própria

Conforme observa-se na imagem a morfologia dos recobrimentos é diferente para cada copolímero. O item “a” e “b” apresenta uma morfologia aparentemente uniforme com pouco contrastes entre as fases e livre de poros, enquanto os itens “c”, “d”, e “e” apresentam uma interface bem definida e com poros nas regiões indicadas pelas setas. As regiões indicadas foram ampliadas para melhor visualização da morfologia dos recobrimentos e estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Ampliação da região destacada para cada copolímero:

Nota: a) 95:05 x1k

b) 92:08 x1,5k

c) 90:10 x1K

d) 87:13 x1,5K

e) 85:15 x2,5K

Continua...

Fonte: Própria

Esses achados vão porém na direção inversa do que era esperado pela composição dos copolímeros: uma maior ancoragem levaria a um filme mais homogêneo, devido à maior área de contato polímero/metal por conta da melhor interação. Essa contradição pode ser explicada de várias formas, entre elas: um maior teor de ácido metacrílico aumenta a interação polímero/polímero em detrimento das esperadas interações polímero/superfície; a solubilidade diferente dos materiais em THF (menores para os copolímeros com maior teor de ácido) também devem ter levado a um processo de secagem diferente que pode induzir a padrões ou texturas diferentes; o grau de hidratação, devido à esperada diferença de polaridade dos materiais, tende também a ser diferente e a água poderia induzir diferentes padrões de recobrimento. Mais estudos são necessários para se determinar quais os fatores envolvidos e o peso de cada um nos diferentes padrões encontrados.

Apesar das diferentes morfologias dos filmes encontradas, foi possível comprovar que, por meio de uma técnica bastante simples de imersão direta os materiais formam filmes finos sobre as superfícies de magnésio/óxido de magnésio.

5.3.2 Microscopia de Força Atômica

Através dessa técnica pretendia-se determinar a espessura do filme polimérico formado e verificar a qualidade dos filmes depositados em função do método de deposição. Um fator importante a se considerar é o modo de operação do AFM (contato, não-contato e contato intermitente), cada modo oferece vantagens e desvantagens. A escolha do modo apropriado de operação para cada análise é determinada pela superfície a ser analisada, em geral pelo fato da amostra ser ou não rígida. O modo contato foi utilizado apenas pela disponibilidade de *cantilever*.

A Figura 20 apresenta em “a” o corpo de prova revestido conforme descrito no item 4.5.1 pela metodologia 1 (onde o corpo de prova foi recoberto por imersão durante 1 hora cada face e seco em estufa na posição vertical) em “b” a micrografia obtida desse recobrimento. A região de varredura escolhida para obtenção dessa imagem foi a interface magnésio/polímero indicada na figura item a.

Figura 20 - a) Corpo de prova recoberto por imersão b) Morfologia do filme polimérico obtido por AFM

Fonte: Própria

Não foi possível afirmar com precisão se está micrografia representa um recobrimento com espessura irregular ao longo do substrato ou se essa diferença de espessura ocorreu devido ao deslocamento do recobrimento no momento da secagem.

A segunda imagem foi obtida da peça recoberta pelo método de gotejamento de solução do copolímero 95:05 sobre o corpo de prova e posterior secagem ao ar, conforme descrito no item 4.5.2. A Figura 21 mostra em “a” o corpo de prova recoberto e em “b” a micrografia obtida por AFM. Obteve-se um filme polimérico visivelmente irregular, o que pode ser confirmado ao observar a micrografia. A morfologia do filme formado é completamente diferente da morfologia do filme formado pela técnica de imersão. A escala de cor na figura tem relação com a profundidade que o cantilever penetra na amostra, a parte mais clara e de menor profundidade e a parte mais escura representa a profundidade maior que o cantilever penetrou a amostra.

Figura 21 - a) Corpo de prova recoberto por gotejamento b) Morfologia do recobrimento obtido por AFM

Fonte: Própria

É visível macroscopicamente que o filme formado sobre a peça não é homogêneo e isso pode ser confirmado com a imagem de AFM. Observa-se morfologias semelhantes quando comparada a Figura 19 item “e” e a Figura 21 item “b”, apesar dos copolímeros empregados nos recobrimentos serem diferentes. Na Figura 19 item “e” foi possível confirmar a presença do recobrimento poroso através da microscopia eletrônica, o copolímero empregado foi o de proporção molar 85:15, ou seja, aquele com maior teor de

ácido metacrílico que é responsável pelo ancoramento na superfície do substrato. Já na Figura 21 item “b” o copolímero empregado é o de menor teor de ácido, contudo, a metodologia empregada para obtenção do recobrimento (que consiste em depositar várias vezes a solução no substrato e aguardar a evaporação do solvente) nos garante que o substrato esteja recoberto pelo copolímero utilizado independente do teor de ácido. Sendo assim, é possível confirmar que os recobrimentos poliméricos nos substratos de magnésio aderem à superfície formando um filme poroso.

5.4 Isotermas de Adsorção

Com o objetivo de avaliar a adsorção dos copolímeros no substrato de magnésio foram realizados testes de recobrimento e com o auxílio da GPC fomos capazes de quantificar de forma quantitativa a capacidade de adsorção máxima do substrato por unidade de área para alguns dos copolímeros. Não foram encontradas quaisquer referências que utilizem essa técnica de caracterização para este fim, portanto o trabalho apresenta um potencial inovador neste quesito.

Para o cálculo de q_e e C_e (equação (10)) é preciso determinar a concentração de copolímero na solução após o equilíbrio de adsorção. Isso foi conseguido usando-se a área da curva obtida pela técnica de GPC para todas as concentrações dos copolímeros, tanto para a alíquota extraída da solução que esteve em contato com o corpo de prova (amostra) como para a alíquota extraída da solução que não esteve em contato com o corpo de prova (branco), como descrito no item 4.7. Dado que essas áreas são proporcionais à concentração, se outros parâmetros forem mantidos constantes, e a concentração do branco é conhecida, uma simples regra de 3 leva à concentração após o equilíbrio ter sido atingido.

Para isso a curva obtida precisa ser bem definida em relação ao ponto de início e de fim, pois alterações pequena desses picos afetam significativamente os valores de q_e (uma vez que eles são obtidos a partir da área dessas curvas). Essa região ficou evidente para os copolímeros com exceção do copolímero 92:08 que apresentou uma curva bimodal nas alíquotas extraídas das soluções que entraram em contato com os corpos de prova provavelmente pela presença de contaminantes e unimodal para as amostras que não entraram em contato com os corpos de prova. Sendo assim, não foi possível descrever o processo de adsorção envolvido neste sistema e nem relacionar a qualquer modelo matemático. Esse fenômeno também suscita mais estudos no futuro.

Figura 22 apresenta o gráfico q_e versus C_e obtido para os copolímeros 95:05, 90:10, 87:13 e 85:15. Para o cálculo de q_e (equação (10)), a massa deve ser substituída pela área do corpo de prova, o volume utilizado foi de 5 ml (conforme descrito no 4.7). A concentração no equilíbrio (C_e) foi obtida pela equação (16).

Figura 22 – Isotermas de adsorção do copolímero de proporções molares:

Nota: a) 95:05

b) 90:10

c) 87:13

d) 85:15

Fonte: Própria

Ao analisar os dados de q_e obtido para o copolímero 95:05 observa-se que a amostra de concentração de 1 mg/ml apresentou um valor negativo assim como o copolímero 87:13 na concentração de 0,25 mg/ml e por isso essas concentrações para essas amostras foram retiradas das análises e os gráficos desses copolímeros, mostrado na

Figura 22, apresentam quatro pontos e não cinco como os demais. O valor de q_e é obtido através da equação (10) sendo assim, um valor negativo não é possível fisicamente. O pior cenário seria supor que nenhum polímero tenha se ligado a superfície metálica e com isso a concentração inicial seria igual a concentração de equilíbrio levando a um q_e igual a zero.

Existe um erro associado às áreas extraídas dos cromatogramas de GPC, pois qualquer composto que tenha o volume de eluição próximo a amostra analisada pode somar-se ao sinal e com isso alterar o valor da área utilizada para o cálculo de C_e e por consequência q_e . Dado o princípio da técnica de GPC e os materiais envolvidos, essa hipótese é pouco provável, porém.

Neste trabalho, dois modelos de isothermas foram empregados, Langmuir e Freundlich, para se avaliar através deles o processo de adsorção de cada um dos copolímeros. Esses modelos fornecem, na forma de parâmetros de suas equações, informações importantes para se avaliar o sistema em questão. A forma linearizada das equações foram empregadas para análise dos modelos.

A Figura 23 apresenta o gráfico $1/C_e$ versus $1/q_e$ obtido para o modelo de Langmuir para o copolímero 87:13 e 85:15. Os copolímeros 95:05 e 90:10 não se enquadraram a este modelo apresentando resultado sem sentido físico e por isso os gráficos não foram apresentados.

Figura 23 - Isotherma de adsorção modelo Langmuir para os copolímeros de proporção molar:

Nota: a) 87:13

b) 85:15

Fonte: Própria

A partir dos gráficos observa-se que os copolímeros 87:13 e 85:15 tiveram um processo de adsorção que pode ser descrito segundo o modelo de Langmuir. A eficiência do modelo aplicado pode ser avaliada através do coeficiente de correlação, que será analisado a partir da Tabela 5.

Como mencionado anteriormente, foi aplicado o modelo proposto por Freundlich para avaliar o processo de adsorção. Para esse modelo foram obtidos gráficos $\log q_e$ versus $\log C_e$ para os copolímeros 95:05, 87:13 e 85:15 o copolímero 90:10 não pode ser descrito

por esse modelo, apresentando um resultado sem sentido físico e por este motivo não está representado na Figura 24.

Figura 24 – Isoterma de adsorção modelo Freundlich para os copolímeros de proporção molar:

Nota: a) 95:05

b) 87:13

c) 85:15

Fonte: Própria

Os gráficos obtidos para os três copolímeros apresentaram inclinação positiva, uma vez que a inclinação está relacionada a constante $1/n$ e intercepto $\log K_F$, a qualidade do modelo aplicado a esses dados é descrita pelo coeficiente de correlação da reta que também será apresentado na Tabela 5.

A partir dos gráficos foi possível determinar a equação da reta para os dois modelos empregados e com as equações foi obtido o intercepto e a inclinação das retas e calculou-se o valor das constantes $q_{\text{máx}}$ e K_L para o modelo proposto por Langmuir e $1/n$ e K_F proposto por Freundlich. Essas constantes e o valor de R^2 que avalia a qualidade do modelo aplicado aos dados experimentais estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich

Polímeros	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (g/mm ²)	K_L	R^2	1/n	K_F	R^2
95:05	---	---	---	1,009	748,1695	0,6933
92:08	---	---	---	---	---	---
90:10	---	---	---	---	---	---
87:13	0,0054	0,6957	0,9656	0,5849	417,1943	0,9238
85:15	0,0013	6,2996	0,0595	0,2065	561,048	0,0328

Fonte: Própria

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para o copolímero 95:05 foi o modelo proposto por Freundlich apesar de um valor baixo do coeficiente de correlação, R^2 de 0,6933. Esse modelo considera a heterogeneidade da superfície de adsorção, portanto se os dados obtidos para este copolímero se ajustaram a equação é possível que a superfície seja heterogênea (BOPARAI; JOSEPH; O'CARROLL, 2011). A adsorção desse sistema pode ser dita linear uma vez que o valor 1/n é de 1,009, ou seja, a energia é idênticas para todos os sítios de adsorção (BABEL; KURNIAWAN, 2004).

A adsorção que ocorreu a partir da utilização do copolímero 87:13 pode ser descrita pelos dois modelos matemáticos empregados neste trabalho, apresentando coeficiente de correlação próximo a unidade. Para o modelo de Langmuir R^2 foi de 0,9656 e para o modelo de Freundlich foi de 0,9238, sendo assim este copolímero no sistema empregado pode ser melhor descrito segundo o modelo de Langmuir que considera que a adsorção ocorre na forma de uma monocamada homogênea com distribuição de energia uniforme para os sítios de adsorção. Como já mencionado, $Q_{\text{máx}}$ representa a concentração máxima das espécies envolvidas, ou seja, a concentração máxima do polímero sobre a superfície de magnésio por unidade de área e neste caso é o valor é 0,0054 g/mm². K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde a afinidade entre a superfície do magnésio e o polímero (RUTHVEN, 1984).

O copolímero 85:15 apresentou coeficiente de correlação baixo para os dois modelos empregados, 0,0595 para o modelo de Langmuir e 0,0328 para o modelo de

Freundlich, sendo assim, apesar de apresentar sentido físico o processo de adsorção envolvido não é bem descrito por esses modelos.

O valor de R_L foi calculado para o copolímero 87:13 que teve a adsorção melhor descrita pelo modelo proposto por Langmuir, utilizando a equação (13). O valor obtido foi 0,4182, ou seja, $0 < R_L < 1$ outra confirmação que o processo de adsorção para este sistema é favorável (LANGMUIR, 1916).

5.5 Testes de corrosão

Para caracterizar o recobrimento produzido, quanto ao retardamento da corrosão do magnésio, dois testes foram realizados. O primeiro é um teste qualitativo e relaciona o pH da solução em que os corpos de prova estão imersos com a evolução do processo de corrosão, o segundo é um teste quantitativo capaz de determinar a taxa de corrosão em função do tempo de imersão dos corpos de prova. Os resultados desses testes estão apresentados a seguir.

5.5.1 Teste de pH

Com os valores de pH obtidos das soluções onde os corpos de prova recobertos foram inseridos em função do tempo de imersão foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 25. É válido dizer que esta alteração no pH de partida do teste ocorreu devido a utilização de duas soluções tampão cada uma com um pH inicial. Como nosso objetivo é observar a variação do pH ao longo do tempo de imersão essa pequena variação não tem influência significativa no teste.

Observa-se no gráfico que as soluções contendo os corpos de prova que foram recobertos pelos copolímeros tiveram uma elevação de pH ao longo do tempo, contudo, se mantiveram abaixo do pH da solução que continha o corpo de prova sem recobrimento. Podemos observar também que os copolímeros que tiveram menor variação do pH da solução teste ao longo do tempo foram os copolímeros de proporção molar 95:05 e 85:15.

Como dito anteriormente, não foi possível visualizar a morfologia do recobrimento utilizando o polímero 95:05 (Figura 19 item a), porém, é possível concluir que existe um filme polimérico recobrindo o corpo de prova quando analisamos o gráfico apresentado na Figura 25 e a Tabela 5. É possível perceber que este copolímero 95:05 entre os demais, foi o que melhor protegeu o magnésio ao longo do tempo de imersão e também apresentou coeficiente de correlação de 0,6933 para o modelo de isoterma proposto por Freundlich. O copolímero 85:15 também apresentou um bom resultado no presente teste, o pH da solução

ficou abaixo do pH da solução dos demais copolímeros acima apenas do copolímero 95:05 após 1 hora e 75 min de teste aproximadamente. Apesar deste copolímero ter apresentado um coeficiente de correlação baixo para os dois modelos de isotermas utilizados a Figura 19 item “e” evidencia a presença do recobrimento polimérico, assim como o resultado apresentado por este teste em questão.

Figura 25 - Comparação entre a variação de pH da solução em contato com os corpos de prova recobertos com os diferentes copolímeros e o corpo de prova sem revestimento.

Fonte: Própria

Não foi possível estabelecer uma relação com as curvas obtidas por esse teste e a composição dos copolímeros

5.5.2 Evolução de hidrogênio

A Figura 26 apresenta o gráfico volume de H_2 evoluído (ml/cm^2) *versus* tempo de imersão (h) para o corpo de prova sem revestimento e para os corpos de prova revestidos por imersão com os copolímeros na concentração de 2 mg/ml (metodologia 2). A taxa de corrosão é diretamente proporcional ao volume de hidrogênio evoluído conforme equação (9).

Figura 26 - Comparação entre a taxa de corrosão dos corpos revestido com os diferentes copolímeros sintetizados e o corpo de prova sem revestimento.

Fonte: Própria

Como esperado a taxa de corrosão do magnésio puro, ou seja, do corpo de prova sem recobrimento é maior que a taxa de corrosão de todos os corpos de prova recobertos. O copolímero de proporção molar 90:10 apresentou a taxa de corrosão mais elevada em relação aos demais copolímeros.

A partir de 4 h de teste observa-se que os copolímeros com proporções maiores de ácido metacrílico (87:13 e 92:08) tem maior volume de evolução de H_2 em relação ao copolímero de menor teor de ácido (95:05), entretanto, o copolímero 85:15 teve uma taxa de evolução de H_2 bem próxima a do copolímero 95:05. Portanto, neste teste o polímero 95:05 apresentou a taxa de evolução de hidrogênio mais baixa, seguido pelo copolímero 85:15, este resultado está de acordo com o resultado obtido pelo teste de pH onde foi possível concluir que esses dois copolímeros foram o que ofereceram melhor proteção ao substrato ao longo do tempo. Como já mencionado, os copolímeros são moléculas anfifílicas e o

aumento do teor de ácido nos recobrimentos através desses copolímeros leva a uma permeabilidade diferente das moléculas de água e de íons cloretos que são polares.

Não é possível encontrar relação óbvia entre a eficiência na proteção da superfície com a composição dos materiais sintetizados. Essa eficiência pode estar relacionada tanto à adesão à superfície metálica (função das unidades de PMAA) quanto à hidrofobicidade do filme (função do PMMA). Sendo assim, a relação entre composição e proteção da superfície pode não ser trivial.

6 CONCLUSÕES

É possível concluir que o objetivo geral deste trabalho foi alcançado. Foram produzidos copolímeros de PMMA-*co*-PMAA em diferentes proporções molares capazes de aderir à superfície do magnésio metálico.

As sínteses realizadas tiveram rendimento entre 56 – 67 %, todos os copolímeros tiveram sua estrutura química confirmada pelos espectros de infravermelho. Nos espectros de ressonância magnética nuclear a presença de contaminantes e de solvente nos copolímeros foi revelada. O índice de polidispersidade molar dos copolímeros ficaram na faixa esperada, exceto o copolímero 95:05 por fatores já explorados. As perdas de massa características dos comonômeros também foi confirmada. Apesar do emprego de diversas técnicas de caracterização as composições molares não puderam ser confirmadas.

A adsorção dos copolímeros ocorre através de uma metodologia simples de recobrimento, essa adsorção foi confirmada através de técnicas de microscopia. A isoterma de Freundlich descreve o processo de adsorção do copolímero 95:05 com um índice de correlação de 69,33%. Os copolímeros 92:08 e 90:10 não tiveram o processo de adsorção descrito por nenhum dos modelos empregados. O copolímero 87:13 foi descrito pelos dois modelos empregados e apresentou índice de correlação de 96,56% para modelo de Langmuir. Já o copolímero 85:15 foi descrito pelos dois modelos, porém, apresentou um índice de correlação muito baixo (3,23 – 5,95 %). Nos testes de oxidação os copolímeros 95:05 e 85:15 apresentaram um desempenho melhor em relação ao demais copolímeros em termos de diminuição da taxa de corrosão.

O estudo do processo de adsorção foi feito empregando a técnica analítica de Cromatografia por Permeação em Gel e foi possível descrever através de modelos matemáticos o processo de adsorção presente.

REFERÊNCIAS

- ABDAL-HAY, A.; BARAKAT, N. A. M.; LIM, J. K. Influence of electrospinning and dip-coating techniques on the degradation and cytocompatibility of Mg-based alloy. **Colloids and Surfaces: A physicochemical and engineering aspects**, v. 420, n. Supplement C, p. 37–45, 5 mar. 2013.
- ABDEL-GAWAD, S. A.; SHOEIB, M. A. Corrosion studies and microstructure of Mg–Zn–Ca alloys for biomedical applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 108–116, mar. 2019.
- ALFONSO, F. et al. New stent implantation for recurrences after stenting for in-stent restenosis: implications of a third metal layer in human coronary arteries. **Journal of the American College of Cardiology**, v. 54, n. 11, p. 1036–1038, 8 set. 2009.
- ARAÚJO, A. S.; AZEVEDO, D. C. S. Fundamentos de adsorção. In: Encontro brasileiro sobre adsorção, 5., 2004, Natal. **Anais...Natal**, RN: EDUFRN, 2004
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente** 5 ed. [s.l.]: Bookman, 2009.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. **Atkins' Physical Chemistry**. [s.l.]: Oxford University Press, 2002.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 951–967, fev. 2004.
- BIERWAGEN, G. P. Reflections on corrosion control by organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 28, n. 1, p. 43–48, maio 1996.
- BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O'CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 458–465, 15 fev. 2011.
- CANEVAROLO JR S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2010.
- CÁRDENAS, G.; MUÑOZ, C.; CARBACHO, H. Thermal properties and TGA–FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 6, p. 1091–1099, 1 jun. 2000.
- CAROTHERS, W. H. Studies on polymerization and ring formation na introduction to the general theory of condensation polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 8, p. 2548–2559, 1 ago. 1929.
- CARRAHER, C. E.; SEYMOUR, R. B. **Seymour/Carraher's polymer chemistry**. 6th ed., rev. and expanded ed. New York: M. Dekker, 2003a.
- CARRAHER, C. E.; SEYMOUR, R. B. **Seymour/Carraher's polymer chemistry**. 6th ed., rev. and expanded ed. New York: M. Dekker, 2003b.

CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. et al. Synthesis of methacrylic copolymers by chemical modification of poly(methyl methacrylate) with controlled molecular weight. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 156–162, dez. 1999.

CHAPIRO, A. **Radiation chemistry of polymeric systems**. [s.l.]: Interscience Publishers, 1962.

CHOW, W. K.; YIN, R. Smoke movement in a compartmental fire. **Journal of Fire Sciences**, v. 24, n. 6, p. 445–463, nov. 2006.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. [s.l.]: CRC Press, 1998.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, jan. 2005.

CYRUS, T.; WICKLINE, S. A.; LANZA, G. M. Nanotechnology in interventional cardiology. **Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 4, n. 1, p. 82–95, 2012.

DALBY, M. J. et al. In vitro evaluation of a new polymethylmethacrylate cement reinforced with hydroxyapatite. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 10, n. 12, p. 793–796, 1 dez. 1999.

DEGNER, J. et al. Electrochemical investigations of magnesium in DMEM with biodegradable polycaprolactone coating as corrosion barrier. **Applied Surface Science**, v. 282, n. Supplement C, p. 264–270, 1 out. 2013.

FABRI, F. **Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador**. Campinas: UNICAMP, 2006.

Free Radical Mechanism. Disponível em: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/radical%20mechanism.html>. Acesso em: 8 abr. 2018.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 1 jan. 1907.

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

GRUHL, S. et al. Determination of concentration gradients in bone tissue generated by a biologically degradable magnesium implant. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 24, n. 2, p. 181–188, 2009.

GU, X. et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. **Biomaterials**, v. 30, n. 4, 1 fev. 2009.

HERMAWAN, H.; DUBÉ, D.; MANTOVANI, D. Developments in metallic biodegradable stents. **Acta Biomaterialia**, The THERMEC'2009 Biodegradable Metals. v. 6, n. 5, p. 1693–1697, 1 maio 2010a.

HERMAWAN, H.; DUBÉ, D.; MANTOVANI, D. Developments in metallic biodegradable stents. **Acta Biomaterialia**, The THERMEC'2009 Biodegradable Metals. v. 6, n. 5, p. 1693–1697, 1 maio 2010b.

HEUBLEIN, B. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology **Heart**, v. 89, n. 6, 1 jun. 2003.

HORIE, K. et al. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 889–906, 1 jan. 2004.

ITODO, A.; ITODO, H.; GAFAR, M. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, 25 jan. 2011.

JIN, J.; ZHOU, S.; DUAN, H. Preparation and properties of heat treated FHA@PLA composition coating on micro-oxidized AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 50–60, 15 set. 2018.

KALFAS, G.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 1. Modeling and simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 9, p. 1822–1830, set. 1993.

KASHIWAGI, T. et al. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2160–2168, 1 ago. 1986.

KRAUSE, A. et al. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 624–632, fev. 2010.

KUWAHARA, H. et al. Surface reaction of magnesium in Hank's solutions. **Materials Science Forum**, v. 350–351, p. 349–358, ago. 2000.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms III the mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145–1156, jun. 1916.

LEWIS, G. Properties of acrylic bone cement: state of the art review. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 38, n. 2, p. 155–182, 1997.

LIU, H. et al. Corrosion resistance and mechanical property of AZ31 magnesium alloy by N/Ti duplex ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, p. S538–S543, ago. 2013.

LIU, X. et al. Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys. **Acta Biomaterialia**, Biodegradable Metals. v. 9, n. 10, p. 8671–8677, 1 nov. 2013.

LOPES, P. et al. New PMMA-co-EHA glass-filled composites for biomedical applications: mechanical properties and bioactivity. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 1, p. 356–362, jan. 2009.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. A review on suspension polymerization processes. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166–179, jun. 2007.

MAHAPATRO, A. Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 55, p. 227–251, 1 out. 2015.

MAJUMDER, O. et al. The influence of silane and silane–PMMA coatings on the in vitro biodegradation behavior of AE42 magnesium alloy for cardiovascular stent applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 109, p. 107344–107354, 2016.

MANI, G. et al. Coronary stents: a materials perspective. **Biomaterials**, v. 28, n. 9, p. 1689–1710, 1 mar. 2007.

MANO, E. L.; MENDES, C. M. **Introdução à polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blücher LTDA, 1999.

MANRING, L. E. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, v. 21, n. 2, p. 528–530, 1 fev. 1988.

MANRING, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, v. 22, n. 6, p. 2673–2677, nov. 1989.

MANRING, L. E.; SOGAH, D. Y.; COHEN, G. M. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, v. 22, n. 12, p. 4652–4654, 1 dez. 1989.

MAO, L. et al. Nanophasic biodegradation enhances the durability and biocompatibility of magnesium alloys for the next-generation vascular stents. **Nanoscale**, v. 5, n. 20, p. 9517–9522, 2013.

MAO, L. et al. A promising biodegradable magnesium alloy suitable for clinical vascular stent application. **Scientific Reports**, v. 7, p. 46343, 11 abr. 2017.

MORAVEJ, M.; MANTOVANI, D. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 7, p. 4250–4270, 29 jun. 2011.

MURAKAMI, K. et al. Mechanism of corrosion protection of anodized magnesium alloys. **Materials Transactions**, v. 49, n. 5, p. 1057–1064, 2008.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

Notes on NMR Solvents - Title. Disponível em: <https://webspectra.chem.ucla.edu/NotesOnSolvents.html>. Acesso em: 27 mar. 2018.

ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. 4th ed. Hoboken, 2004.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Spectroscopy**. [s.l.]: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010.

PERGHER, S. B. C. et al. Remoção de Cu²⁺ de soluções aquosas em zeólita NaX: efeito da granulometria. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 397–401, jun. 2005.

PEUSTER, M. et al. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits. **Heart**, v. 86, n. 5, p. 563–569, 1 nov. 2001.

POLACCO, G. et al. Thermal behaviour of poly(methacrylic acid)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complexes. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 12, p. 2541–2544, dez. 2000.

POLACCO, G.; SEMINO, D.; PALLA, M. Temperature profiles in batch methyl methacrylate polymerization in gelled suspension. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 16, p. 2088–2100, 1996.

RÖCHOW, E. T. et al. Thermal decomposition of phosphonate-containing methacrylate-based copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 152, p. 235–243, 1 jun. 2018.

RUSINEK, A. et al. New devices to capture the temperature effect under dynamic compression and impact perforation of polymers, application to PMMA. **Polymer Testing**, v. 65, p. 1–9, fev. 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.

SCHARNAGL, N.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) (PEI). **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 10, p. 1423–1428, 25 fev. 2009.

SERRUYS, P. W. et al. A comparison of balloon-expandable-stent implantation with balloon angioplasty in patients with coronary artery disease. **New England Journal of Medicine**, v. 331, n. 8, p. 489–495, 25 ago. 1994.

SHAULOV, Y. et al. Poly(methyl methacrylate) grafting onto stainless steel surfaces: application to drug-eluting stents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 11, p. 2519–2528, 25 nov. 2009.

SHINZATO, M. C. et al. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009.

SILIKAS, N.; AL-KHERAIF, A.; WATTS, D. C. Influence of P/L ratio and peroxide/amine concentrations on shrinkage-strain kinetics during setting of PMMA/MMA biomaterial formulations. **Biomaterials**, v. 26, n. 2, p. 197–204, jan. 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONG, G.; ATRENS, A.; STJOHN, D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys. In: MATHAUDHU, S. N. et al. (Eds.). **Essential readings in magnesium technology**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 565–572.

SONG, G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. In: **Corrosion of Magnesium Alloys**. [s.l.]: Elsevier, 2011. p. 3–65.

STAIGER, M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728–1734, mar. 2006.

STIPANUK, M. H.; CAUDILL, M. A. **Biochemical, physiological, and molecular aspects of human nutrition - E-book**. [s.l.]: Elsevier Health Sciences, 2013.

SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R. Polymerization initiated by electron transfer to monomer: a new method of formation of block polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 11, p. 2656–2657, jun. 1956.

TAN, L.-L. et al. **Study on adhesion and biocompatibility of copolymer of MMA-BMA-MAA for coronary stents coatings**. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.475-479.2395>. Acesso em: 16 fev. 2019.

TIAN, X. B. et al. Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1, p. 454–458, 1 ago. 2005.

WAN NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n. 2, p. 181–190, 1 jan. 2002.

WANG, J. et al. Surface modification of magnesium alloys developed for bioabsorbable orthopedic implants: a general review. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100B, n. 6, p. 1691–1701, 2012.

WANG, J. et al. A surface-eroding poly(1,3-trimethylene carbonate) coating for fully biodegradable magnesium-based stent applications: toward better biofunction, biodegradation and biocompatibility. **Acta Biomaterialia**, Biodegradable Metals. v. 9, n. 10, p. 8678–8689, 1 nov. 2013.

WHO | Cardiovascular diseases (CVDs). Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/en/>. Acesso em: 28 set. 2017.

WITTE, F. et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 5, p. 63–72, 1 out. 2008.

WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants: a review. **Acta Biomaterialia**, The THERMEC'2009 Biodegradable Metals. v. 6, n. 5, p. 1680–1692, 1 maio 2010.

WONG, H. M. et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants. **Biomaterials**, v. 31, n. 8, p. 2084–2096, mar. 2010.

YAO, H. B.; LI, Y.; WEE, A. T. S. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg. **Applied Surface Science**, v. 158, n. 1, p. 112–119, 1 maio 2000.

ZARTNER, P. et al. First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby. **Catheterization and Cardiovascular Interventions**, v. 66, n. 4, p. 590–594, dez. 2005.

ZHEN, Z.; XI, T.; ZHENG, Y. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 8, p. 2283–2293, 1 ago. 2013.

ZHENG, Y. **Magnesium alloys as degradable biomaterials**. [s.l.]: CRC Press, 2015.