

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Caracterização dos revestimentos compósitos quitosana-tungstênio e
quitosana-molibdênio obtidos por deposição eletroforética

José Anderson Machado Oliveira

Tese de Doutorado
Natal/RN, Janeiro de 2021

JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA

**Caracterização dos revestimentos compósitos quitosana-tungstênio e
quitosana-molibdênio obtidos por deposição eletroforética**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luis Cardozo
Fonseca

Coorientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira
Wanderley Neto

NATAL-RN

2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química
- IQ

Oliveira, José Anderson Machado.

Caracterização dos revestimentos compósitos quitosana-tungstênio e quitosana-molibdênio obtidos por deposição eletroforética / José Anderson Machado Oliveira. - Natal: UFRN, 2021.

101f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientador: Dr. José Luis Cardozo Fonseca.

Coorientador: Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

1. Eletrodeposição - Tese. 2. Material Compósito - Tese. 3. Corrosão - Tese. I. Fonseca, José Luis Cardozo. II. Wanderley Neto, Alcides de Oliveira. III. Título.

Elaborado por FERNANDO CARDOSO DA SILVA - CRB-759/15



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº 3083/2021 - PPGQ/CCET (12.88.00.05)

Nº do Protocolo: 23077.009592/2021-70

Natal-RN, 28 de janeiro de 2021.

José Anderson Machado Oliveira

**Caracterização Dos Revestimentos Compósitos De Quitosana-Tungstênio E Quitosana-Molibdênio
Obtidos Por Deposição Eletroforética.**

Tese apresentada ao Programa de Pós- graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento
às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 21 de janeiro de 2021

Comissão Examinadora:

Dr. José Luiz Cardozo Fonseca - UFRN (orientador)

Dra. Pollyana Souza Castro - UFRN

Dra. Márcia Rodrigues Pereira - UFRN

Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto -UFRN

Dra. Ana Regina Nascimento Campos - UFCG

Dr. Renato Alexandre Costa de Santana - UFCG

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 29/01/2021 08:59)
ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matricula: 1753094

(Assinado digitalmente em 01/02/2021 17:20)
JOSE LUIS CARDOZO FONSECA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matricula: 1198847

(Assinado digitalmente em 28/01/2021 10:25)
MARCIA RODRIGUES PEREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matricula: 2203888

(Assinado digitalmente em 29/01/2021 23:15)
POLLYANA SOUZA CASTRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
IQ-UFRN (12.88)
Matricula: 2413537

(Assinado digitalmente em 28/01/2021 10:29)
ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 032.701.534-90

(Assinado digitalmente em 28/01/2021 10:31)
RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 866.886.264-20

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrn.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
3083, ano: 2021, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão: 28/01/2021 e o código de verificação:
22271168b5

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus:

“Quanto mais eu estudo a natureza, mais eu fico maravilhado com a obra do criador. A ciência me aproxima de Deus”. Louis Pasteur.

A todos os meus familiares, por todo apoio e dedicação.

Aos orientadores professores Dr. José Luis Cardozo Fonseca e Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto por todo apoio e, acima de tudo, pela confiança dedicada durante todo o curso.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Programa de Pós-Graduação em Química, incluído todos os professores, técnicos e funcionários.

Ao professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana pela inestimável contribuição ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde.

Ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aos amigos e colegas que surgiram em minha vida durante o curso, em especial, Marcilio Nogueira de Souza, Geovana do Socorro Vasconcelos Martins, Daniele da Silva Oliveira, Maicon Oliveira Miranda, enfim, todos que compartilharam comigo momentos de estudo e descontração!

A José Eudes Lima Santos, amigo desde os tempos de graduação, pelo apoio sempre dedicado nas questões teóricas.

As professoras Dr^a. Pollyana Souza Castro, Dr^a. Márcia Rodrigues Pereira, Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos e ao professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana por aceitarem fazer parte da comissão de avaliação deste trabalho.

A CAPES: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Enfim, gostaria de expressar meu simples e sincero agradecimento a todos que contribuíram de forma direta ou indireta durante essa jornada acadêmica.

RESUMO

A quitosana é um polissacarídeo de origem natural derivado da quitina. Possui propriedades biocompatíveis, antibacteriana, biodegradável, baixa toxicidade e excelente capacidade de formação de filme. Portanto, materiais ou revestimentos compósitos à base de quitosana podem ser aplicados em diferentes setores tecnológicos e industriais como, por exemplo, na indústria alimentícia, de cosméticos, têxtil, em biomedicina e na agricultura. Devido às suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, os metais tungstênio e molibdênio e seus compostos podem ser utilizados para produção de materiais com propriedades superiores para aplicações em ambientes de extrema exigência operacional. Dessa forma, baseando-se nas propriedades intrínsecas da quitosana e dos metais tungstênio e molibdênio, dois novos revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio (Quit-W) e quitosana-molibdênio (Quit-Mo), obtidos pelo processo de deposição eletroforética, foram caracterizados neste trabalho com o objetivo de avaliar sua possível aplicação para proteção do aço carbono 1020 contra corrosão em meio contendo íons cloreto (NaCl). Para definição dos melhores revestimentos, foram avaliados os parâmetros: potencial elétrico, pH das suspensões eletrolíticas e concentração dos reagentes. Os resultados de morfologia (MEV), composição química (EDX), cristalografia (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) confirmaram a deposição dos revestimentos compósitos na forma de filmes apresentando diferentes espessuras (na escala micrométrica), impregnados com nanopartículas dos óxidos metálicos (tungstênio ou molibdênio) distribuídas de forma homogênea na matriz de quitosana e apresentando características morfológicas e microestruturais dependentes das condições experimentais utilizadas no processo de deposição. Os resultados de resistência à corrosão, obtidos por Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) mostraram que os revestimentos compósitos melhoraram a resistência à corrosão do aço 1020 exposto em meio corrosivo de NaCl (3,5 %). O revestimento compósito de Quit-W obtido nas condições operacionais de 10 V, pH 5,5 e 10 min de deposição apresentou uma densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de $4,0 \pm 0,2 \mu A/cm^2$. Já o revestimento compósito de Quit-Mo obtido nas condições de 5 V, pH 5,5 e 10 min de deposição apresentou um i_{corr} de $1,4 \pm 0,3 \mu A/cm^2$. Dessa forma, o aço 1020 revestido com o compósito de quitosana-molibdênio apresentou um melhor desempenho anticorrosivo em comparação ao aço revestido com o compósito de quitosana-tungstênio. Portanto, os resultados aqui apresentados comprovam a obtenção de uma nova classe de materiais compósitos à base de quitosana com potencial aplicação para proteção de estruturas metálicas contra corrosão.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Material Compósito; Corrosão.

ABSTRACT

Chitosan is a naturally-occurring polysaccharide derived from chitin. It has biocompatible, antibacterial, and biodegradable properties, low toxicity, and excellent film formation capacity. Therefore, chitosan-based composite materials or coatings can be applied in different technological and industrial sectors, such as in the food, cosmetics, textile, biomedicine, and agriculture industries. Due to their mechanical properties and corrosion resistance, tungsten, molybdenum and their compounds can be used to produce materials with superior properties for applications in environments with extreme operational requirements. Thus, based on the intrinsic properties of chitosan, tungsten and molybdenum, two new composite coatings of chitosan-tungsten (Chit-W) and chitosan-molybdenum (Chit-Mo), obtained by the electrophoretic deposition process, were characterized in this work to evaluate its possible application for protection of 1020 carbon steel against corrosion in a medium containing chloride ions (NaCl). To define the best coatings, the evaluated parameters were: electric field, pH of the electrolyte suspensions, and concentration of reagents. The results of morphology (SEM), chemical composition (EDS), crystallography (XRD), and spectroscopy in the infrared region (FT-IR) confirmed the deposition of composite coatings in the form of films presenting different thicknesses (on the micrometric scale), impregnated with nanoparticles of metal oxides (tungsten or molybdenum) homogeneously distributed in the chitosan matrix and presenting morphological and microstructural characteristics depending on the experimental conditions used in the deposition process. The results of corrosion resistance obtained by Potentiodynamic Polarization (PP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that the composite coatings improved the corrosion resistance of 1020 steel exposed in corrosive NaCl medium (3.5 %). The Chit-W composite coating obtained under the operating conditions of 10 V, pH 5.5, and 10 min of deposition showed a corrosion current density (i_{corr}) of $4.0 \pm 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The Chit-Mo composite coating obtained in the conditions of 5 V, pH 5.5 and 10 min of deposition presented an i_{corr} of $1.4 \pm 0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Thus, 1020 steel coated with the chitosan-molybdenum composite showed a better anticorrosive performance compared to steel coated with the chitosan-tungsten composite. Therefore, the results presented here prove the achievement of a new class of chitosan-based composite materials with potential application for protection of metallic structures against corrosion.

Keywords: Electrodeposition; Composite Material; Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da quitina (a) e da quitosana (b).....	19
Figura 2: Etapas do processo convencional para extração da quitina e sua conversão em quitosana.	20
Figura 3: Ilustração do processo de deposição eletroforética: a) sobre o cátodo e b) sobre o ânodo.	30
Figura 4: Principais parâmetros que afetam as propriedades dos revestimentos obtidos por deposição eletroforética (EPD).....	32
Figura 5: Número de artigos publicados até 2020 de acordo com pesquisa realizada no banco de dados da <i>Scopus</i> [®] , usando as palavras-chave: “ <i>Electrophoretic deposition</i> ” AND “ <i>Chitosan</i> ” como termos de busca.....	39
Figura 6: Esquematização entre o processo corrosivo e a metalurgia de metais e seus compostos.	43
Figura 7: Esquematização da reação eletroquímica do processo corrosivo do ferro.	45
Figura 8: Principais meios envolvidos na corrosão metálica.	46
Figura 9: Sistema adaptado para deposição dos compósitos: a) parte frontal, b) parte lateral.	50
Figura 10: Imagens de MEV da superfície e da seção transversal (compósito Quit-W): a, b) Quit-W1; c, d) Quit-W2; e, f) Quit-W3; g, h) Quit-W4.	55
Figura 11: Mapas de EDX (tungstênio: W): a) Quit-W1; b) Quit-W2; c) Quit-W3; d) Quit-W4.	59
Figura 12: Espectros de IV-TF: a) Quit-W1, b) Quit-W2, c) Quit-W3, d) Quit-W4, e) Pó de quitosana.	60
Figura 13: Parâmetros de DRX: a) Aço (1020), b) Quit-W1, c) Quit-W2, d) Quit-W3, e) Quit-W4.	63
Figura 14: Ilustração do mecanismo de deposição do revestimento compósito de Quit-W.	65
Figura 15: Curvas de polarização potenciodinâmica dos compósitos de Quit-W e do aço 1020.....	67

Figura 16: Espectros de impedância para Quit-W (gráficos de Nyquist), obtidos em diferentes tempos de imersão em NaCl (3,5 %): a) Aço (1020), b) Quitosana (pura), c) Quit-W1.	69
Figura 17: MEV (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10 V.	72
Figura 18: MEV da seção transversal (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10V.	73
Figura 19: Mapas de EDX para o Mo (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10V.	74
Figura 20: Espectros de IV-TF (Quit-Mo): (A) suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V, d) Quitosana em pó; (B) suspensão 2: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V, d) Quitosana (pó).	75
Figura 21: Parâmetros de DRX (Quit-Mo): a) suspensão 1, b) suspensão 2. (●): estrutura cristalina de aço 1020 (arquivo ICDD 01-087-0721).	77
Figura 22: Ilustração do mecanismo de deposição eletroforética do revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo).	80
Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica (Quit-Mo): a) suspensão 1, b) suspensão 2. Obtidas em NaCl (3,5 %) a 25 ± 2 °C.	81
Figura 24: Espectros de impedância (gráficos de Nyquist) obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl (3,5 %): a) Aço (1020), b) Quitosana-EPD (suspensão 1), c) Quit-Mo (suspensão 1), d) Quitosana-EPD (suspensão 2), e) Quit-Mo (suspensão 2).....	86
Figura 25: Valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) após 24 h de imersão em NaCl (3,5%) a 25 ± 2 °C.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados para preparação das soluções e suspensões eletrolíticas e suas respectivas funções.	49
Tabela 2: Composição química dos aços (1020 e 316L) utilizados para produção dos eletrodos.	50
Tabela 3: Codificação dos revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio (Quit-W) e condições experimentais de deposição.	52
Tabela 4: Concentração das suspensões eletrolíticas e condições experimentais utilizadas na deposição do revestimento compósito quitosana-molibdênio (Quit-Mo).	52
Tabela 5: Espessura de camada dos revestimentos de Quit-W e potencial zeta (PZ) da suspensão.	56
Tabela 6: Resultados de corrosão em NaCl (3,5 %), dos compósitos de Quit-W e do aço 1020.	66
Tabela 7: Resultados eletroquímicos de corrosão (Quit-Mo), obtidos em NaCl (3,5 %) a 25 ± 2 °C.	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais características da quitosana.	22
Quadro 2: Principais fontes comerciais de tungstênio.	24
Quadro 3: Mecanismos do processo de deposição eletroforética (EPD).	31
Quadro 4: Classificação dos revestimentos compósitos à base de quitosana obtidos por EPD.	37
Quadro 5: Classificação do processo corrosivo.	42
Quadro 6: Características fundamentais dos principais tipos de corrosão.	47
Quadro 7: Técnicas e métodos empregados no combate à corrosão metálica.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Quit	– Quitosana
W	– Tungstênio
Mo	– Molibdênio
EPD	– “ <i>Electrophoretic Deposition</i> ” (Deposição Eletroforética)
PP	– Polarização Potenciodinâmica
EIE	– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ECS	– Eletrodo de Calomelano Saturado
PCA	– Potencial de Circuito Aberto
DRX	– Difração de Raios-X
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	– Energia Dispersiva de Raios-X
IV-TF	– Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
PZ	– Potencial Zeta
μE	– Mobilidade eletroforética
μm	– Micrômetro
$\bar{M}_v$	– Massa molar viscosimétrica média
°C	– Temperatura na escala Celsius
V	– Volt
Hz	– Hertz
A	– Ampère
Da	– Dalton
g	– Grama
s	– Segundo
mm	– Milímetro
mol	– Quantidade de matéria
mL	– Mililitro
L	– Litro
h	– Hora
min	– Minuto
R_{tc}	– Resistência à transferência de carga
ICDD	– International Centre For Diffraction Data

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
1 INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO 2	17
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
CAPÍTULO 3	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Quitosana	18
3.2 Tungstênio	23
3.3 Molibdênio	25
3.4 Deposição eletroforética	28
3.5 Deposição eletroforética de quitosana	34
3.6 Corrosão	41
CAPÍTULO 4	49
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
4.1 Reagentes	49
4.2 Deposição eletroforética	50
4.2.1 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)	51
4.2.2 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)	52
4.3 Caracterização dos materiais	52
4.4 Caracterização eletroquímica	53
CAPÍTULO 5	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)	54
5.2 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)	71
CAPÍTULO 6	89
6 CONCLUSÃO	89
6.1 Conclusão geral	89
6.2 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)	89
6.3 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)	90
6.4 Perspectivas	91
REFERÊNCIAS	92

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A técnica de deposição eletroforética (do inglês “*electrophoretic deposition*” – EPD) é amplamente utilizada para obtenção de revestimentos compósitos, poliméricos e cerâmicos; pois permite o controle dos parâmetros de deposição como, por exemplo, potencial elétrico (ou densidade de corrente), temperatura do banho eletrolítico e tempo de deposição (BOCCACCINI, 2006; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018). Desta forma, é possível obter revestimentos com propriedades físicas e químicas controladas, até mesmo sobre substratos com formas geométricas complexas, utilizando equipamentos simples e de baixo custo (BOCCACCINI, 2006; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018; AVCU et al., 2019). Assim, a técnica de EPD é adequada e bastante utilizada para obtenção de revestimentos à base de quitosana com propriedades adequadas para diferentes aplicações.

A corrosão metálica é um processo natural e termodinamicamente favorável que causa danos irreversíveis aos materiais em contato com o meio corrosivo (SANMUGAM et al., 2017; SAMBYAL et al., 2018). A utilização de sistemas de inibição contra corrosão que sejam amigáveis ao meio ambiente vem se tornando uma prática comum devido às restrições ambientais para utilização de produtos tóxicos ao meio ambiente (HASSANNEJAD et al., 2017; SAMBYAL et al., 2018; SZŐKE et al., 2019). Dessa forma, a quitosana pode ser utilizada como matriz de armazenamento de inibidores de corrosão devido à sua capacidade de formação de filme, aliada à presença de sítios de ligação na cadeia polimérica que permitem sua funcionalização. Portanto, materiais à base de quitosana podem ser aplicados para produção de sistemas de proteção contra corrosão metálica que não apresente elevada toxicidade ao meio ambiente, conhecidos na literatura como revestimentos protetores “verdes” (AHMED; FARGHALI; FEKRY, 2012; MACEDO et al., 2019; SZŐKE et al., 2019).

O uso de inibidores de corrosão para proteger materiais metálicos expostos a ambientes agressivos é uma prática comum em muitos setores industriais (CARNEIRO et al., 2013; FAYOMI et al., 2018; GIULIANI et al., 2018). Inibidores que

atuam para inibir as reações anódicas de dissolução metálica são utilizados com o objetivo de produzir uma camada de passivação no material a ser protegido. Como exemplo pode ser citado o Cromato (CrO_4^{2-}) que se destaca como inibidor anódico por suas excelentes propriedades de proteção contra corrosão, além de sua ampla aplicabilidade a diferentes metais e ligas à base de ferro (SAMBAYAL et al., 2018). Devido à semelhança estrutural e eletrônica, os íons Tungstato (WO_4^{2-}) e Molibdato (MoO_4^{2-}) também podem ser utilizados para proteção anódica de materiais metálicos, pois, quando em contato com o meio corrosivo, podem produzir uma camada de óxidos com propriedades protetoras (passivação), diminuindo, assim, o processo de corrosão do material (REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011).

A quitina é um polissacarídeo de origem natural presente no exoesqueleto de artrópodes, cutículas de insetos, paredes celulares de fungos e leveduras, entre outros organismos (MATHUR; NARANG, 1990; RINAUDO, 2006). A quitosana pode ser obtida por uma reação de desacetilação alcalina da quitina. Devido as suas propriedades antibacterianas, biocompatíveis (tecidos ou órgãos vivos), biodegradáveis e baixa toxicidade, materiais à base de quitosana podem ser aplicados para produção de dispositivos utilizados no setor biomédico (GEBHARDT et al., 2012; CLIFFORD; PANG; ZHITOMIRSKY, 2018; AVCU et al., 2019). Além disso, devido à sua característica de formação de filme, revestimentos na forma de filmes de quitosana também podem ser aplicados em setores tecnológicos e industriais como, por exemplo, na indústria de cosméticos, têxtil e de alimentos (PANG; ZHITOMIRSKY, 2005a; RINAUDO, 2006).

Devido à capacidade da quitosana em formar complexos, a literatura relata a utilização de compósitos formados entre a quitosana e compostos metálicos (prata, zinco, cobre, manganês, ouro, ferro, entre outros), com aplicações em diversos setores tecnológicos e industriais (VOLD et al., 2003; RINAUDO, 2006). Com relação a compósitos de quitosana com algum composto de tungstênio pode ser citado o estudo que avaliou o desempenho de nanopartículas de WS_2 imobilizadas em quitosana na degradação fotocatalítica do antibiótico aminoglicosídeo neomicina; os resultados mostraram que o fotocatalisador de WS_2 /quitosana apresentou um elevado índice de fotodegradação em comparação às nanopartículas de WS_2 não imobilizadas, além disso, os materiais compósitos avaliados (nanofibras de WS_2 /quitosana conjugadas com neomicina) também apresentaram uma considerável

eficiência antibacteriana em comparação às nanofibras de WS_2 /quitosana não conjugadas ao antibiótico (FAKHRI et al., 2018).

Outros estudos referentes à utilização de materiais compósitos à base de quitosana/tungstênio podem ser citados como, por exemplo, a utilização de quitosana e polioxometalatos (íons poliatômicos de metais de transição ligados entre si por átomos de oxigênio) como precursores para fabricação de compostos de óxido de tungstênio (WO_{3-x}). O material obtido foi aplicado na redução catalítica, induzida por vacância de oxigênio, de poluentes orgânicos e na produção de H_2 acionada por radiação infravermelha; os resultados mostraram que o compósito exibiu uma considerável atividade catalítica para remoção de poluentes orgânicos (corantes Rodamina B e laranja de metila), além de uma excelente atividade para evolução fotocatalítica de gás hidrogênio sendo, dessa forma, um material promissor para geração de H_2 e purificação de água (WANG et al., 2018). O efeito de nanopartículas de trióxido de tungstênio revestidas com quitosana como agente de contraste para tomografia computadorizada de raios-X, mostraram que as nanopartículas de WO_3 revestidas com quitosana podem atenuar os raios X com mais eficiência do que um agente de contraste iodado disponível comercialmente nas mesmas concentrações (FIROUZI et al., 2017).

Com relação aos compósitos à base de quitosana com algum composto de molibdênio pode ser citada sua utilização como catalisador para decomposição do ácido peracético aplicado no processo de branqueamento de tecidos na indústria têxtil (HASHEM; EL-BISI; HEBEISH, 2003). A utilização do compósito quaternizado poli(álcool vinílico)/quitosana/ MoS_2 como membranas de troca iônica de alta seletividade, também foi reportado na literatura; os resultados mostraram que o compósito preparado pode atuar como uma membrana de alta condutividade iônica e baixa permeabilidade para o metanol sendo, dessa forma, um promissor candidato para aplicações em células de combustível alcalinas de metanol direto (JIANG et al., 2018). A utilização do compósito ácido polilático/quitosana/dissulfeto de molibdênio como filme biodegradável, devido a sua fotodegradação controlada pela luz visível, também foi investigado; os filmes desenvolvidos mostraram uma excelente capacidade para projeção de materiais com propriedades fotodegradáveis e biodegradáveis aplicados na produção de embalagens e materiais biomédicos (HAN et al., 2018).

Outros trabalhos nesta linha de pesquisa (compósitos de quitosana com algum composto à base de molibdênio) também podem ser destacados como, a utilização do nanocompósito de N-carboximetil quitosana/carboneto de molibdênio como biossensor eletroquímico para diagnóstico de várias doenças genéticas; o biossensor foi preparado na forma de nanocompósito com excelente condutividade e boa dispersão de grupos funcionais (amina), os resultados mostraram que o biossensor pode ser aplicado para detecção do microRNA (miRNA-21) em amostras de soro humano com grande potencial para detecção precoce de várias doenças (TIAN et al., 2018). A técnica de deposição eletroforética também foi utilizada para produção do revestimento de MoS₂, utilizando quitosana como precursor (CS@MoS₂), com propriedade antibacteriana; o revestimento apresentou propriedades fotodinâmicas e fototérmicas adequadas para produção de um sistema biocompatível híbrido aplicado em superfícies com potencial para rápida desinfecção *in situ* de materiais biomédicos e na prevenção de infecções cirúrgicas (FENG et al., 2018). Mais recentemente um nanocompósito de quitosana/dissulfeto de molibdênio com alta atividade e eficiência antibacteriana foi desenvolvido; os resultados mostraram que o nanocompósito preparado apresentou uma notável capacidade bactericida contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* sendo, dessa forma, um excelente agente antibacteriano com elevada eficiência (CAO; YUE; WANG, 2019).

Até o presente momento não foi encontrado na literatura a utilização de compósitos à base de quitosana com tungstênio ou molibdênio aplicados como revestimentos protetores contra corrosão metálica. Dessa forma, devido à capacidade de formação de filme da quitosana, aliado às propriedades anticorrosivas dos metais (tungstênio e molibdênio) e tendo em vista os prejuízos pessoais e econômicos causados pela deterioração de materiais metálicos corroídos, justifica-se o desenvolvimento dos novos compósitos à base de quitosana (Quitosana-tungstênio e Quitosana-Molibdênio), aqui investigados, aplicados como revestimentos protetores contra corrosão de estruturas metálicas. Portanto, os resultados desse estudo podem servir de base para futuras pesquisas focadas no desenvolvimento de novas classes de materiais compósitos à base de quitosana com potencial aplicação em diferentes setores tecnológicos.

No presente capítulo é apresentada uma breve introdução do tema investigado, abordando os principais tópicos teóricos sobre os materiais e técnicas utilizados

neste estudo, além de apresentar uma possível aplicação para os novos materiais desenvolvidos, como parte da justificativa do trabalho. O capítulo 2 apresenta de forma sucinta os principais objetivos da pesquisa, definidos de acordo com as perspectivas do projeto de tese. O referencial teórico utilizado para o embasamento técnico e científico da pesquisa é apresentado no capítulo 3. Destacando os aspectos teóricos sobre os materiais utilizados (quitosana, tungstênio e molibdênio), a técnica de deposição eletroforética e sobre a problemática selecionada (corrosão metálica em meio salino), baseando-se na literatura científica especializada. No capítulo 4 é apresentada de maneira detalhada a metodologia experimental utilizada para obtenção (deposição eletroforética) e caracterização dos dois novos revestimentos compósitos à base de quitosana. O capítulo 5 apresenta, em seções separadas (5.1: revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio; 5.2: revestimentos compósitos de quitosana-molibdênio), os principais resultados obtidos para os dois revestimentos compósitos, além de uma extensa discussão dos resultados baseando-se em trabalhos anteriormente publicados na literatura. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais, além de perspectivas para futuros trabalhos, são apresentadas no capítulo 6.

As produções acadêmicas, publicadas até a data de defesa da tese, foram as seguintes: pedido de depósito de patente junto ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual), em 13 de maio de 2020 (Número de Processo: BR 10 2020 009561 7), intitulada “Revestimento compósito de quitosana-tungstênio obtido por deposição eletroforética”. Artigo técnico/teórico intitulado “Aspectos teóricos da deposição eletroforética de revestimentos de quitosana”, publicado no periódico Educação, Ciência e Saúde (v. 7, n. 2, p. 245–263, 2020), baseado no referencial teórico da tese. Dois artigos científicos intitulados “Characterization of the chitosan-tungsten composite coating obtained by electrophoretic deposition”, publicado no periódico Progress in Organic Coatings (v. 146, p. 105631, 2020) e “Electrophoretic deposition and characterization of chitosan-molybdenum composite coatings”, publicado no periódico Carbohydrate Polymers (v. 255, p. 117382, 2021), baseados nos resultados experimentais.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar dois novos revestimentos compósitos à base de quitosana: quitosana-tungstênio (Quit-W) e quitosana-molibdênio (Quit-Mo), utilizando a técnica de deposição eletroforética e avaliar suas propriedades de resistência à corrosão em meio salino de NaCl (3,5 %), visando sua aplicação como revestimento protetor do aço 1020 em ambientes corrosivos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar e definir as melhores condições experimentais utilizadas no processo de deposição eletroforética dos revestimentos compósitos: potencial elétrico, pH das suspensões eletrolíticas e concentração dos reagentes;
- Caracterizar a morfologia, composição química e microestrutura dos revestimentos compósitos obtidos;
- Avaliar as propriedades de resistência à corrosão do aço carbono 1020 revestido com os filmes compósitos em meio corrosivo contendo íons cloreto (NaCl a 3,5 %).

CAPÍTULO 3

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão apresentados os principais conceitos teóricos relacionados ao estudo de revestimentos compósitos à base de quitosana obtidos pela técnica de deposição eletroforética. Dessa forma, serão discutidos os principais aspectos dos materiais investigados, a saber, quitosana, tungstênio e molibdênio utilizados para obtenção dos compósitos. Além disso, também serão apresentados os principais conceitos da técnica de deposição eletroforética utilizada para deposição dos revestimentos e, por fim, serão apresentados os principais estudos relacionados a revestimentos de quitosana obtidos por deposição eletroforética disponíveis na literatura e os conceitos relacionados ao fenômeno de corrosão metálica, tendo em vista a aplicação para os revestimentos compósitos avaliados neste trabalho.

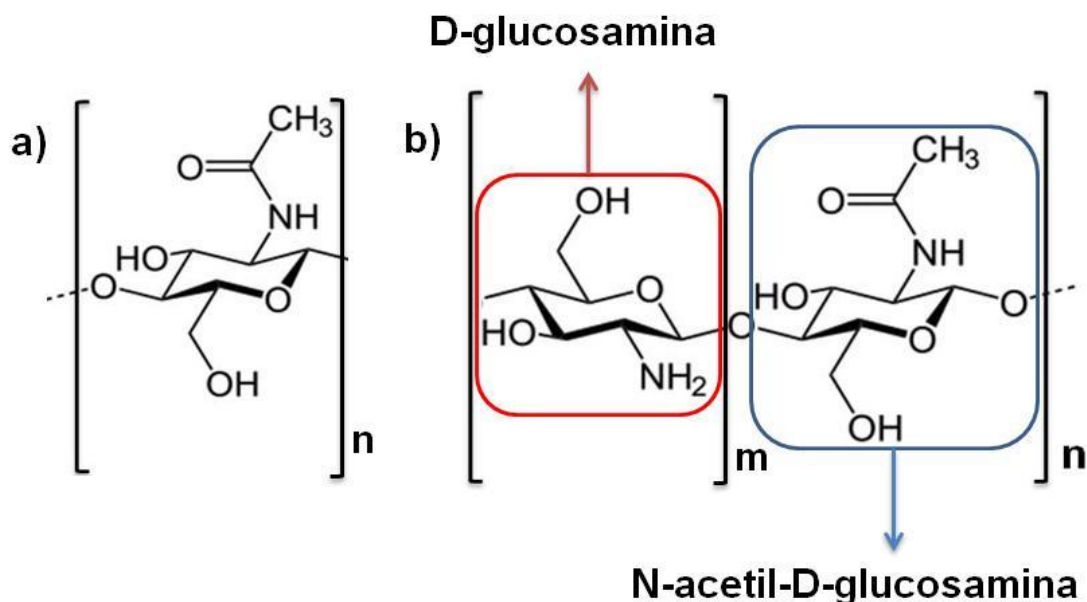
3.1 Quitosana

A quitosana é um polímero semissintético obtido por um processo de desacetilação do polissacarídeo de origem natural quitina (MATHUR; NARANG, 1990; RINAUDO, 2006). A quitina foi descoberta pelo cientista Henri Braconnot em fungos no ano de 1811, é o segundo biopolímero natural mais abundante da terra atrás apenas da celulose. Posteriormente, a quitosana foi sintetizada pela primeira vez em 1859 pelo professor francês C. Rouget ao aquecer e consequentemente desacetilar a quitina em solução de hidróxido de potássio concentrado (AVCU et al., 2019). Um grande número de organismos vivos sintetizam a quitina na forma de microfibrilas cristalinas ordenadas com função estrutural do exoesqueleto de artrópodes e também na estrutura de paredes celulares de fungos ou leveduras, em cutículas de insetos e outros organismos em reinos inferiores de animais e plantas (MATHUR; NARANG, 1990; RINAUDO, 2006; ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015).

A estrutura molecular da quitina é formada por cadeias lineares de resíduos de poli β -(1 $\rightarrow$ 4)-N-acetil-D-glucosamina. Já a estrutura molecular da quitosana é constituída por unidades repetidas de meros de D-glucosamina (desacetilada) e N-

acetil-D-glucosamina (acetilado), unidos por ligações β -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (MATHUR; NARANG, 1990; RINAUDO, 2006; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; AVCU et al., 2019). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da quitina e da quitosana.

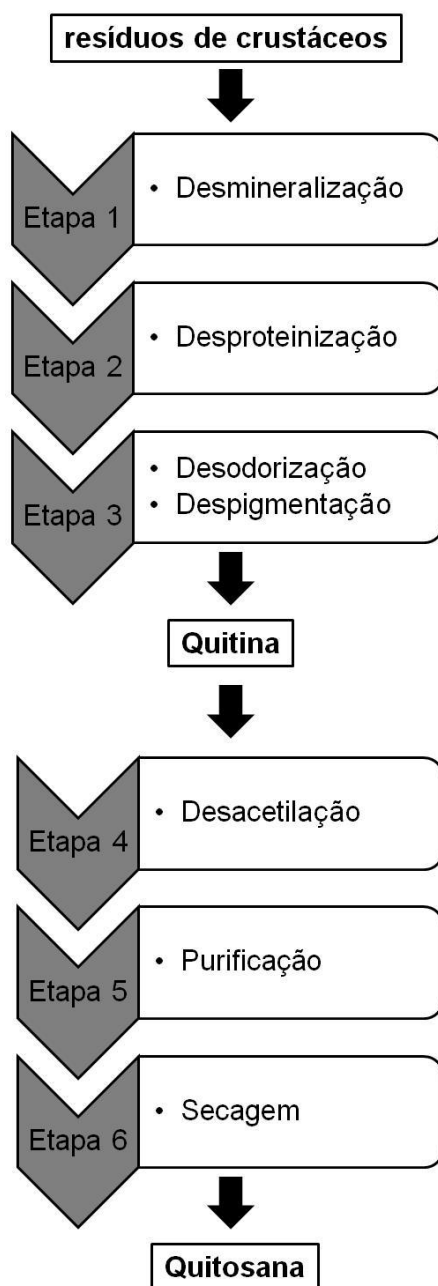
Figura 1: Estrutura molecular da quitina (a) e da quitosana (b).



Fonte: Rinaudo (2006); Laranjeira e Fávere (2009); Zargar et al., (2015).

A produção em escala industrial da quitosana é feita principalmente a partir dos resíduos de cascas de camarão e caranguejo produzidos nas indústrias de frutos do mar sendo, portanto, fontes abundantes e de baixo custo disponível mundialmente (ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017). A reação de desacetilação alcalina da quitina é o método mais convencional para produção da quitosana a partir de fontes como crustáceos, insetos ou moluscos. Já quando a quitosana é obtida a partir da quitina extraída de fungos, um método fermentativo, menos convencional, pode ser utilizado. No método convencional, mais comum em escala industrial, a quitina é isolada e purificada por diversos tratamentos químicos até sua conversão na quitosana que também pode passar por etapas posteriores de purificação dependendo da qualidade exigida na aplicação do polissacarídeo (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017). A Figura 2 apresenta uma esquematização do processo convencional utilizado para obtenção da quitosana em escala industrial.

Figura 2: Etapas do processo convencional para extração da quitina e sua conversão em quitosana.



Fonte: Mathur e Narang (1990); Zargar et al., (2015); Dotto e Pinto (2017); Avcu et al (2019).

A primeira etapa do processo convencional para extração da quitina é sua desmineralização. Esta etapa consiste em reduzir a quantidade de minerais (teor de cinzas) como, por exemplo, carbonatos, fosfatos, entre outros sais minerais presentes nos resíduos de crustáceos; utilizando, principalmente, uma solução diluída de ácido clorídrico (1–10 %, v/v) para evitar a degradação da cadeia polimérica da quitina, à temperatura ambiente entre 20–30 °C, com agitação por curtos intervalos de tempo (1–3 h). A utilização de outros ácidos como, por exemplo,

ácido nítrico ou sulfúrico geralmente é evitado devido a possível degradação da quitina (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017; AVCU et al., 2019).

Na etapa de desproteinização é utilizada uma solução alcalina para remoção das proteínas dos resíduos de crustáceos. A opção mais comumente utilizada nessa etapa é uma solução de hidróxido de sódio (1–10 %, m/v), também com agitação constante. Outras soluções alcalinas, como hidróxido de potássio ou de cálcio, por exemplo, também podem ser utilizadas. No entanto, a faixa de temperatura e de tempo utilizados nessa segunda etapa é consideravelmente mais ampla, variando de 20–100 °C por 2–72 h, sendo necessário um controle adequado desses parâmetros para evitar a despolimerização da quitina. Em seguida, a remoção de pigmentos e odores da quitina extraída dos resíduos de crustáceos deve ser realizada na terceira etapa do processo, geralmente utilizando permanganato de potássio, etanol, água oxigenada, entre outros reagentes. Todas as etapas de extração da quitina são seguidas por lavagem até obtenção de pH neutro (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017; AVCU et al., 2019).

A quitina extraída nas primeiras etapas do processo passa pela etapa de desacetilação para produção da quitosana (etapa 4). Nessa etapa ocorre a conversão dos grupos acetamida, na posição C-2 (carbono 2) da cadeia polimérica da quitina, em grupos amina ($-NH_2$). Ao atingir um percentual de conversão de no mínimo 50% é obtida a quitosana devido à sua solubilidade em soluções aquosas de ácidos. A maneira mais utilizada para esse propósito é a utilização de hidrólise em solução de hidróxido de sódio concentrado (40–50 %, m/v) e em elevadas temperaturas na faixa de 80–120 °C. Nesta etapa, o controle adequado dos parâmetros também influenciará nas propriedades do polímero obtido, da mesma forma como nas etapas de extração da quitina (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017; AVCU et al., 2019).

A etapa de purificação é importante para obtenção de um produto de alta pureza para determinadas aplicações. Para isso, a quitosana obtida na etapa de desacetilação é dissolvida em meio ácido gerando uma solução viscosa, dessa forma, as impurezas presentes formam uma fração insolúvel que pode ser centrifugada ou filtrada e descartada. Em seguida, uma solução alcalina é adicionada para formar uma suspensão de quitosana insolúvel que pode ser novamente centrifugada para produzir uma pasta de quitosana purificada. Esta

etapa de purificação pode ser repetida até obtenção de uma quitosana com elevado grau de pureza (99,9 %). Por fim, a última etapa para obtenção da quitosana consiste em sua secagem com o objetivo de garantir uma umidade adequada, geralmente um teor inferior a 10 % de base úmida, para evitar reações microbiológicas e garantir bons aspectos físicos e químicos do produto durante longos períodos de armazenamento (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017; AVCU et al., 2019).

Como descrito anteriormente, tanto o processo de obtenção quanto a fonte utilizada terão influência significativa nas características da quitosana. Entre essas características podem ser citadas o grau de desacetilação, a massa molar e a cristalinidade como tendo papel primordial na definição de qualidade da quitosana obtida, pois afetam diretamente a solubilidade, viscosidade e propriedades físicas e mecânicas do biopolímero (MATHUR; NARANG, 1990; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017). O Quadro 1 apresenta um resumo dos principais detalhes dessas características.

Quadro 1: Principais características da quitosana.

Grau de desacetilação	Relação percentual entre as unidades 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucopiranosose e 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranosose. A quitina torna-se solúvel em meio aquoso ácido quando a unidade 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranosose atinge no mínimo 50 %, tornando-se a quitosana; se o percentual dessa unidade atingir 100 % a quitosana é considerada totalmente desacetilada.
Massa molar	Refere-se ao número de unidades monoméricas do polissacarídeo, variando na faixa de 20–1200 kDa. De acordo com a massa molar a quitosana pode ser classificada como de baixa, média ou alta massa molar.
Cristalinidade	Estabelece a relação quantitativa entre a fração cristalina e de caráter amorfo do biopolímero por meio do índice de cristalinidade (IC). Em geral, no estado sólido a quitosana é um polímero semicristalino. Tanto a quitina 0 % desacetilada quanto à quitosana com 100 % de grau de desacetilação apresentam cristalinidade máxima. Mais especificamente, a célula unitária da quitosana é classificada como ortorrômbica contendo duas cadeias antiparalelas sem a presença de moléculas de água.

Fonte: Mathur e Narang (1990); Rinaudo (2006); Zargar et al., (2015); Dotto e Pinto (2017).

É importante destacar que apesar de ser menos convencional do ponto de vista da produção industrial de quitosana, o método fermentativo (bioconversão) é um processo mais ambientalmente amigável, pois os resíduos gerados durante o

processo de produção da quitosana são menos agressivos ao meio ambiente em comparação aos resíduos gerados no método convencional utilizado para produção e purificação da quitosana (CAVALCANTI et al., 2016).

Devido às suas propriedades a quitosana pode ser aplicada em diversos setores tecnológicos e industriais. Entre essas propriedades, pode ser citada sua atividade antibacteriana, biocompatibilidade, biodegradabilidade, muco adesão, hidrofobicidade, habilidade de formação de filme, não toxicidade relativa, capacidade de formação de complexos com íons metálicos, entre outras. Dessa forma, materiais à base de quitosana podem ser utilizados para produção de dispositivos aplicados no setor biomédico, na indústria de alimentos, têxtil e de cosméticos, no setor ambiental para tratamento de efluentes, na agricultura, entre outras aplicações. Portanto, essas propriedades comprovam a importância do estudo e desenvolvimento de novos materiais à base de quitosana com potencial aplicação tecnológica (MATHUR; NARANG, 1990; RINAUDO, 2006; ZARGAR et al., 2015; DOTTO; PINTO, 2017; AVCU et al., 2019).

3.2 Tungstênio

O tungstênio é um metal de transição localizado no grupo 6B da Tabela Periódica, número atômico 74 (massa molar: 183,85 g/mol; configuração eletrônica: [Xe] 4f¹⁴, 5d⁴, 6s²), possui diferentes valências dependendo do composto (0, +2, +3, +4, +5, +6), sendo o mais comum o íon +6, W(VI) (LASSNER; SCHUBERT, 1999).

O tungstênio é utilizado principalmente em sua forma metálica pura ou em ligas, pois, devido às suas propriedades como, por exemplo, elevada densidade (19,26 g/cm³), elevada estabilidade térmica – possui o maior ponto de fusão (3422 °C) entre os metais–, elevada dureza e resistência mecânica, boa condução de calor e eletricidade, além de uma elevada resistência à corrosão em diversos meios corrosivos. Desta forma, essas características fazem desse metal uma excelente alternativa para produção de materiais aplicados em condições de extrema exigência térmica, mecânica e de resistência à corrosão em diferentes setores industriais e tecnológicos (LASSNER; SCHUBERT, 1999; LANGARD; LISON; SØSTRAND, 2012; PAULINO et al., 2012).

Historicamente um dos principais minerais fonte de tungstênio, a scheelita, foi mencionada pela primeira vez no ano de 1757 por A. F. Cronstedt e, devido à elevada densidade do mineral, ele o denominou tungstênio, palavra derivada do sueco *tung sten* que significa “pedra pesada”, mas na época a presença do metal foi ignorada sendo apenas considerado um minério de ferro contendo cálcio. Em 1779 o químico inglês Peter Woulfe percebeu a presença do tungstênio ao analisar o mineral wolframita e usou o símbolo W para representá-lo em referência ao nome do minério. Já o ano de 1781 é considerado o ano de descoberta do tungstênio por Carl Wilhelm Scheele ao analisar compostos contendo tungstênio obtidos a partir do minério scheelita, sendo um desses compostos, o ácido túngstico, utilizado em 1783 por T. Bergmann para propor um método de obtenção do tungstênio por redução utilizando carvão em pó. Este método serviu de base para os irmãos Jose e Fausto D'Elheryar obterem pela primeira vez o tungstênio em sua forma metálica também no ano de 1783 utilizando o mineral de wolframita, eles nomearam o metal obtido de Wolfram (wolfrâmio). Apesar do nome wolfrâmio também ser reconhecido pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) o nome tungstênio é mais utilizado internacionalmente (RIECK, 1967; LASSNER; SCHUBERT, 1999; LANGARD et al., 2012).

A utilização comercial do tungstênio teve início apenas a partir do ano de 1868 quando Mushet sugeriu a sua utilização para endurecer o aço carbono, porém, sua utilização efetiva só ganhou força apenas nos primeiros anos do século XX quando passou também a ser utilizado industrialmente para produção de filamentos de lâmpadas incandescentes e na produção de ligas duras, na forma de carboneto de tungstênio (LASSNER; SCHUBERT, 1999). Entre os minerais contendo tungstênio encontrados na natureza apenas alguns apresentam importância econômica devido à sua abundância, os principais são listados no Quadro 2.

Quadro 2: Principais fontes comerciais de tungstênio.

Mineral	Fórmula Química
Scheelita	CaWO_4
Wolframita	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$
Ferberita	FeWO_4
Huebnerita	MnWO_4
Powelita	$\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$

Fonte: Paulino et al., (2012); Lassner e Schubert (1999, p. 69); Langarde et al., (2012, p. 585).

De acordo com Paulino et al., (2012), o Brasil representava apenas em média 0,39 % das reservas mundiais de minério de tungstênio até o ano de 2005. No final de 2004 foi descoberta uma mina no estado de Rondônia que representava até então a maior reserva nacional de tungstênio com aproximadamente 20,321 toneladas de WO_3 contido. Em 2013 as reservas nacionais foram consideravelmente aumentadas devido às descobertas de novas reservas, principalmente no estado do Rio Grande do Norte com cerca de 25,4 mil toneladas de W contido em minérios de Scheelita. Outras reservas também estão disponíveis nos estados do Pará, Paraíba, Santa Catarina e São Paulo. Estudo mais recente mostra o aumento na produção e nas reservas descobertas de tungstênio contido no Brasil. Os principais minérios contendo tungstênio nas reservas nacionais são o tungstato de ferro-manganês (Wolframita) e o tungstato de cálcio (Scheelita). Porém, mesmo com o aumento na produção e na descoberta de novas minas, o Brasil representa apenas cerca de 0,56 % da produção mundial, bem distante da China com 82,18 % que é o maior produtor mundial segundo levantamento realizado em 2016 (LIMA; HEIDER, 2016; SILVA, 2019).

Portanto, devido às suas excelentes propriedades, o tungstênio pode ser utilizado em diversas aplicações como, por exemplo, na confecção de equipamentos com elevada resistência mecânica, térmica e de resistência à corrosão, para produção de ferramentas de corte para usinagem, em ligas metálicas para aplicações em diferentes áreas como na aviação, setor aeroespacial, indústria naval e automobilística, na produção de tintas, catalisadores e de revestimentos, na produção de aço carbono e superligas para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas, na confecção de filamentos de lâmpadas incandescentes, contatos elétricos, dispositivos eletrônicos e em cátodos para tubos de raios-X, entre outras aplicações (RIECK, 1967; LANGARD et al., 2012; PAULINO et al., 2012). Dessa forma, justifica-se o estudo e desenvolvimento de pesquisas no intuito de aumentar as possibilidades de aplicação de materiais contendo tungstênio e seus compostos.

3.3 Molibdênio

O molibdênio (símbolo: Mo) é um metal da segunda série de transição, número atômico 42 (configuração eletrônica: $[Kr] 4d^5, 5s^1$), massa molar 95,94 g/mol.

Em condições ambientes é um sólido encontrado na natureza na forma de minérios e, dependendo do composto, pode apresentar diferentes valências, a saber: 0, 1+, 2+, 3+, 4+, 5+ e 6+, sendo o estado de oxidação 6+, Mo(VI), termodinamicamente mais estável. Pertence ao mesmo grupo do tungstênio na Tabela Periódica (6B), portanto, possui propriedades semelhantes como, por exemplo, elevado ponto de fusão (2629 °C), elevada densidade (10,22 g/cm³), propriedades refratárias, boa condutividade elétrica, estabilidade térmica, resistência à corrosão, elevada dureza, entre outras propriedades. Portanto, assim como o tungstênio, o molibdênio pode ser utilizado em diferentes setores tecnológicos e industriais na produção de materiais aplicados em condições especiais de extrema exigência mecânica, térmica, de resistência à corrosão e ao desgaste (LANGARD et al., 2012; SAJI; LEE, 2012).

O molibdênio foi descoberto em 1778 pelo Sueco Carl Wilhelm Scheele, o mesmo descobridor do tungstênio, ao perceber a presença de um elemento diferente no mineral Molibdenita, uma das principais fontes de Mo na natureza. Scheele observou que o minério produzia um “ácido metálico” quando oxidado em ácido nítrico. Porém, antes de sua identificação, já era conhecido a presença do dissulfeto de molibdênio, composto obtido após a purificação do mineral Molibdenita. No entanto, no início o elemento foi confundido com o chumbo e, por isso, foi denominado de molibdênio, palavra derivada do Grego “*molibdos*” que era originalmente utilizada para se referir aos compostos de chumbo e também de grafite, devido às propriedades de lubrificação desses compostos. Essa confusão durou até o final do século XVIII quando as propriedades do molibdênio começaram a ser identificadas e sua diferenciação começou a ser realizada. Entre os anos de 1781 e 1782 o molibdênio em sua forma metálica foi obtida por Hielm, sendo finalmente diferenciado como um novo metal e definitivamente denominado como o elemento químico molibdênio. Uma das primeiras aplicações industriais do Mo foi realizada em 1893 por Henri Moissan que conseguiu obter o metal com elevada pureza (99,88 %) por um processo de aquecimento do metal na sua forma impura utilizando um forno elétrico em uma atmosfera de CO₂ (BRAITHWAITE; HABER, 1994; LANGARD et al., 2012).

Existem na natureza cerca de 50 minérios contendo molibdênio, principalmente na forma de depósitos classificados como primários do tipo molibdênio-pórfiro (tipo de rocha classificada como ígnea que apresente qualquer

composição contendo fenocristais, cristais de grande tamanho, com distribuição fundamental granulada, ou seja, pedras que apresentam partículas de coloração clara em fundo escuro), ou na forma de subproduto do processo de extração do cobre (cobre-pórfiro); também são conhecidos os minerais Powellite (CaMoO_4), Wulfenita (PbMoO_4) e Ferrimolibita ($\text{Fe}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$). No entanto, a principal fonte comercial do Mo é o mineral Molibdenita (MoS_2). Dessa forma, como não ocorre em sua forma livre na natureza, o molibdênio é extraído de seus minerais como subproduto do processo de mineração, principalmente do cobre (BRAITHWAITE; HABER, 1994; LANGARD et al., 2012).

Apesar dos minérios contendo molibdênio serem encontrados em diversas partes do mundo, existem poucas fontes com capacidade suficiente para garantir uma extração comercial, com destaque para as reservas em países como China, Chile e Estados Unidos (LANGARD et al., 2012). Em estudo publicado no sumário mineral de 2014 (publicação anual do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM) a China liderava a produção mundial de molibdênio representando 37,6 %, seguido dos EUA com 24,6 % e do Chile com 14,6 %; países como Peru com 6,8 % e México com 4,1 % também aparecem na lista como destaque, os demais países correspondiam aos 12,3 % restantes. Estima-se que a produção anual de molibdênio alcançou a marca de 266000 toneladas em 2014, um aumento de 3,1 % na produção em relação ao ano anterior de 2013 (LIMA; HEIDER, 2016). Já o Brasil não apresenta reservas significativas dos minérios fonte de Mo, apresentando cerca de 168 toneladas de metal contido, principalmente em reserva localizada no município de Currais Novos-RN. Outros depósitos de Mo no Brasil também são conhecidos nos estados da Paraíba, Bahia, Pará, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, principalmente associados com outras fontes minerais como Skarnitos (minerais cálcio-silicáticos), Pegmatitos (rocha ígnea), depósitos de granito e minérios de urânio e de cobre, segundo levantamento realizado no ano de 2014 (LIMA; HEIDER, 2016).

Portanto, de acordo com as propriedades supracitadas, o molibdênio e seus compostos apresentam diversas aplicações. De modo geral, podem ser citadas aplicações na área de metalurgia, com destaque para sua utilização como elemento de liga para aumentar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste de aços e superligas. Assim como a maioria dos óxidos dos metais de transição, o óxido de molibdênio na forma de pó ou filme fino pode ser aplicado como lubrificante

para equipamentos utilizados em condições extremas de exigência mecânica, como pigmento, inibidor de corrosão e de fumaça, na produção de sensores, baterias, dispositivos eletrônicos, em catálise homogênea e heterogênea, entre outras aplicações (BRAITHWAITE; HABER, 1994; LANGARD et al., 2012; SAJI; LEE, 2012). Dessa forma, assim como mencionado para o tungstênio, justifica-se o desenvolvimento de pesquisas sobre materiais contendo Mo no intuito de aproveitar suas propriedades intrínsecas para aplicações em diferentes setores tecnológicos e industriais.

3.4 Deposição eletroforética

A técnica de deposição eletroforética (EPD, do inglês “*Electrophoretic Deposition*”) é um tipo de deposição eletroquímica muito utilizada para deposição de filmes utilizados como revestimento para diversas aplicações. A técnica baseia-se em um processo eletroquímico envolvendo a movimentação ou migração de partículas em escala coloidal dispersas ou dissolvidas em suspensões/soluções estáveis na direção de eletrodos com carga elétrica oposta (cátodo ou ânodo), dependendo da carga da partícula (íon ou molécula), por meio de um campo elétrico aplicado. O termo eletrodeposição também é frequentemente utilizado como sinônimo para se referir ao processo de deposição eletroquímica, contudo, a escolha do termo pode ser definida de acordo com as características das espécies envolvidas e com relação ao mecanismo governante no processo de deposição (BESRA; LIU, 2007; BOCCACCINI et al., 2010; AMROLLAHI et al., 2015; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018; AVCU et al., 2019).

De acordo com Avcu et al., (2019), os primeiros experimentos utilizando a técnica de deposição eletroforética são atribuídos ao cientista indiano G. M. Bose em 1740. Já o entendimento sobre o fenômeno associado à eletroforese (movimentação de partículas carregadas em direção a cargas opostas) foi descrito apenas no início do século XIX por meio das descobertas feitas pelo cientista russo Ruess, relacionadas ao movimento que partículas de argila em água apresentavam sob influência de um campo elétrico. No entanto, a utilização prática da EPD remota ao ano de 1927 quando Harsanyi utilizou a técnica para depositar óxido de tório (IV) e tungstênio para aplicações em tubos elétricos. Já sua utilização em escala

industrial ganhou força apenas a partir dos anos 1950 quando passou a ser utilizada na deposição de revestimentos cerâmicos (BESRA; LIU, 2007; AMROLLAHI et al., 2015).

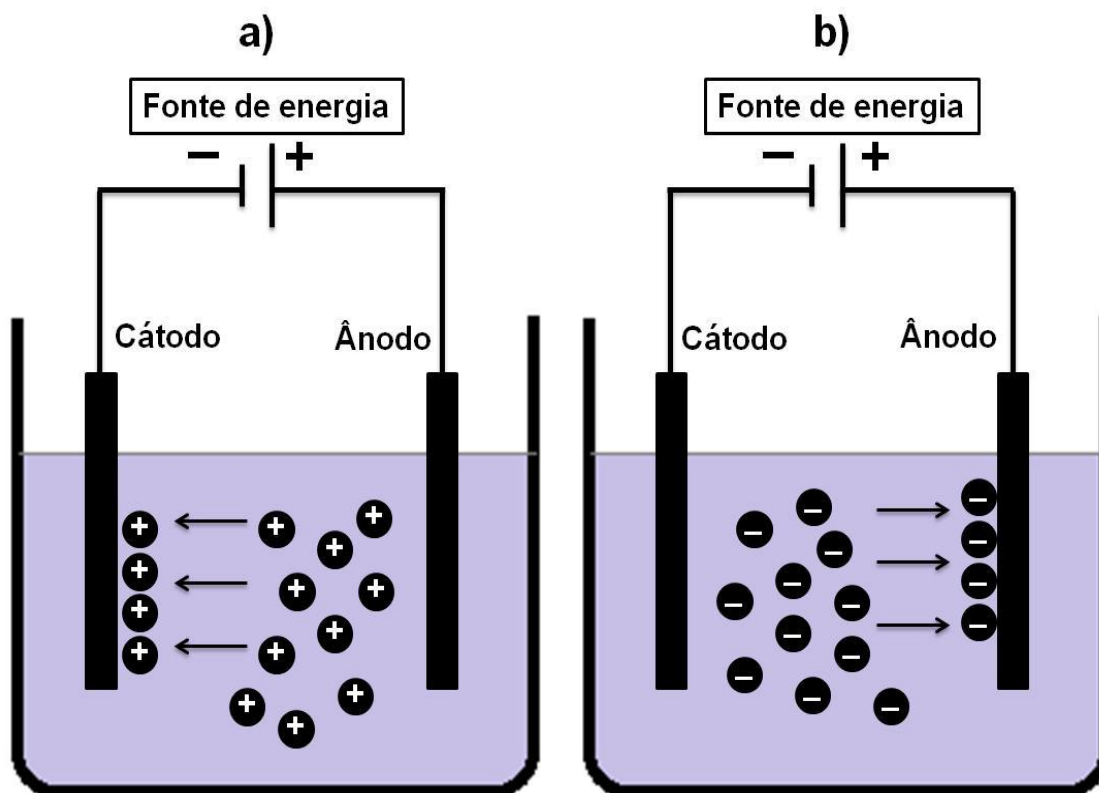
O sistema convencional utilizado para deposição é relativamente simples, sendo constituído geralmente por dois eletrodos, um deles atuando como substrato de deposição e o outro como contra eletrodo, conectados a uma fonte de energia externa e imersos em uma suspensão ou solução eletrolítica estável contendo as espécies reagentes ou partículas que serão depositadas. Os revestimentos podem ser obtidos utilizando corrente direta (CD), alternada (CA) ou pulsada (CP), sendo a corrente direta geralmente mais utilizada. A escolha depende das características do material que será depositado, pois a forma como a corrente e/ou potencial será aplicado no sistema influenciará diretamente nas propriedades do filme depositado (BESRA; LIU, 2007; AMROLLAHI et al., 2015; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018; AVCU et al., 2019).

A escolha da técnica de EPD para deposição de filmes utilizados como revestimentos pode ser justificada devido às suas vantagens em comparação a outras técnicas de deposição. Entre essas vantagens destacam-se seu baixo custo operacional, utilização de equipamentos simples, deposição à temperatura ambiente, redução no tempo de deposição, possibilidade de deposição de filmes homogêneos mesmo sobre substratos com formas geométricas complexas – incluindo superfícies internas de estruturas porosas –, controle da composição química e da espessura dos revestimentos, capacidade de codepositar diferentes partículas, controle das propriedades morfológicas dos revestimentos, entre outras (BESRA; LIU, 2007; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018; AVCU et al., 2019).

Basicamente, o processo de deposição eletroforética acontece em duas etapas: a primeira etapa é a eletroforese, onde as partículas carregadas (íons ou moléculas) dispersas em um solvente ou solução migram na direção do eletrodo de carga oposta (substrato de deposição). Na segunda etapa, as partículas depositam-se de forma ordenada sobre a superfície do eletrodo de trabalho por um processo que depende do mecanismo envolvido, formando um depósito na forma de filme fino ou espesso (revestimento). As partículas com carga positiva (cátions) migram e depositam-se sobre o cátodo, já as partículas com carga negativa (ânions) depositam-se sobre o ânodo (BESRA; LIU, 2007; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI,

2018; AVCU et al., 2019). A Figura 3 apresenta uma esquematização do sistema e do processo de deposição eletroforética e/ou eletrodeposição.

Figura 3: Ilustração do processo de deposição eletroforética: a) sobre o cátodo e b) sobre o ânodo.



Fonte: Besra e Liu (2007); Amrollahi et al., (2015); Bakhshandeh e Yavari (2018); Avcu et al., (2019).

Besra e Liu (2007) descreveram de forma mais detalhada as duas etapas do processo de deposição, pois, segundo os autores, a etapa de migração é afetada ou controlada pelas propriedades dos materiais dispersos na suspensão coloidal e do meio utilizado como solvente para sua preparação. Já a etapa de deposição envolve processos complexos de interação ou superposição de fenômenos eletroquímicos e de agregação. Ainda segundo os autores, para que ocorra a formação de depósitos densos e coesos é necessário que as partículas dispersas percam sua carga quando em contato com a superfície do eletrodo (substrato de deposição). Portanto, o mecanismo geral em duas etapas pode ser subdividido em mecanismos mais fundamentais, dependendo das características das espécies envolvidas no processo de deposição. O Quadro 3 apresenta os mecanismos e suas características fundamentais.

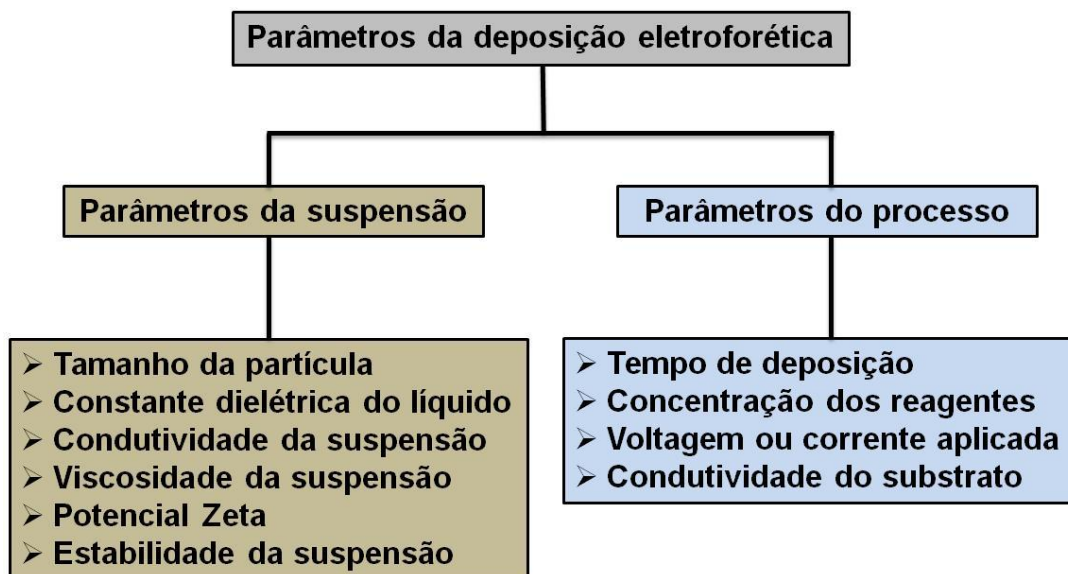
Quadro 3: Mecanismos do processo de deposição eletroforética (EPD).

Mecanismo	Características fundamentais
Floculação (causada por acumulação de partículas)	A formação do depósito é alcançada quando as partículas carregadas movem-se por eletroforese e depositam-se sobre o eletrodo na forma de um sedimento formado por gravitação, sendo a função do campo elétrico apenas mover as partículas na direção do eletrodo onde elas se acumulam.
Neutralização da carga das partículas	A deposição ocorre por meio da neutralização da carga das partículas quando elas entram em contato com o eletrodo ou com um revestimento pré-existente formando um depósito estático e aderente.
Eletroquímico de coagulação das partículas	Baseia-se na redução das forças repulsivas entre as partículas, causada devido ao aumento da concentração dos eletrólitos presentes próximos à superfície do eletrodo, gerando uma diminuição no potencial Zeta da suspensão e induzindo a floculação das partículas que colapsam para formação do depósito.
Distorção e desbaste elétrico da dupla camada	Baseia-se na formação de um sistema de liosfera de partículas, também conhecido como dupla camada difusa (sistema formado quando os contra íons do líquido envolvem as partículas carregadas em suspensão formando uma espécie de “envelope iônico”), que migra na direção do eletrodo de carga oposta por influência do campo elétrico aplicado. As interações eletrostáticas entre os íons de carga oposta presentes no líquido causam uma distorção no envelope iônico permitindo a interação entre as partículas, que coagulam e depositam-se devido ao aumento na concentração dessas espécies próximo ao eletrodo.

Fonte: Besra e Liu (2007).

Os principais fatores que podem afetar diretamente as propriedades dos revestimentos obtidos por EPD são: a voltagem ou densidade de corrente aplicada, o tempo do processo de deposição e as características da suspensão (BESRA; LIU, 2007; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018; AVCU et al., 2019). No entanto, outros parâmetros mais específicos também apresentam influência importante sobre as propriedades características dos filmes depositados (Figura 4). Bakhshandeh e Yavari (2018) destacam que a carga elétrica e a mobilidade das partículas utilizadas no processo de deposição são as principais forças motrizes para deposição adequada de espécies coloidais.

Figura 4: Principais parâmetros que afetam as propriedades dos revestimentos obtidos por deposição eletroforética (EPD).



Fonte: Besra e Liu (2007); Bakhshandeh e Yavari (2018); Avcu et al., (2019).

Entre os parâmetros citados na Figura 4, Avcu et al., (2019) destacam a importância da estabilidade da suspensão eletrolítica, pois pode afetar diretamente a qualidade dos revestimentos obtidos por deposição eletroforética. Segundo os autores, uma suspensão estável apresenta partículas carregadas com boa dispersão no meio líquido, dessa forma, não apresenta tendência à precipitação (sedimentação ou floculação), permitindo a deposição de filmes mais densos e com boa aderência ao substrato. No entanto, a estabilidade da suspensão não pode ser demasiadamente elevada, pois é necessário que o campo elétrico aplicado seja capaz de superar a repulsão entre as partículas e garantir o sucesso da deposição. Dessa forma, nota-se a importância do controle adequado dos parâmetros de suspensão para garantir a deposição adequada de filmes obtidos por EPD (BESRA; LIU, 2007; AMROLLAHI et al., 2015).

A base teórica para descrever a cinética do processo de deposição eletroforética baseia-se na lei de Hamaker (Equação 1). A lei estabelece a correlação entre os principais parâmetros envolvidos no processo de deposição e a massa (rendimento do processo) (BESRA; LIU, 2007; AVCU et al., 2019).

$$w(t) = f\mu EACt \quad (1)$$

Sendo w (g/cm) o rendimento da deposição, f o coeficiente de eficiência de deposição ($f \leq 1$; $f = 1$ quando todas as partículas que alcançarem o eletrodo se depositarem), μ (cm.s⁻¹/V.cm⁻¹) a mobilidade eletroforética, E (V) o campo elétrico, A (cm²) a área da superfície dos eletrodos, C (g/cm³) a concentração da suspensão e t (s) o tempo de deposição (HAMAKER, 1940; SARKAR; NICHOLSON, 1996).

Observa-se nesta equação uma relação direta entre o campo elétrico aplicado na deposição eletroforética e o rendimento do processo de deposição. Dessa forma, nota-se que a Equação 1 é válida apenas quando uma condição de estado estacionário é alcançada dentro de uma determinada faixa de campo elétrico, sendo o limite inferior igual à tensão mínima necessária para deposição das partículas e o limite superior igual à tensão máxima em que a Lei de Ohm é válida para a suspensão eletrolítica. Portanto, a utilização de elevadas voltagens ou grandes períodos de tempo de deposição podem levar a desvios na linearidade prevista na Lei de Hamaker, devido à diminuição na taxa de deposição (rendimento) causada pelo aumento na espessura do revestimento que apresenta na maioria das vezes um caráter intrinsecamente isolante; assim sendo, o campo elétrico e o tempo de deposição podem ser considerados parâmetros limitantes da Lei de Hamaker (HAMAKER, 1940; SARKAR; NICHOLSON, 1996; DIBA et al., 2016).

Com o intuito de adaptar a equação descrita na lei de Hamaker para melhor descrever as condições reais específicas do processo de EPD, algumas modificações foram realizadas como, por exemplo, as descritas por Biesheuvel e Verveij que propuseram a utilização de um fator de correção X (Equação 2) e introduziram os termos para representar a concentração do depósito (C_c), a concentração volumétrica das partículas no depósito (φ_c) e na suspensão (φ_s) para formular a Equação 3 (AVCU et al., 2019).

$$X = \frac{\varphi_c}{\varphi_c - \varphi_s} \quad (2)$$

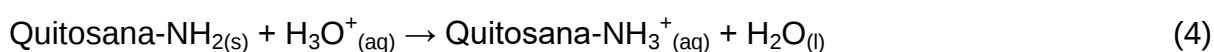
$$w = \mu C_c \frac{\varphi_c}{\varphi_c - \varphi_s} E A t \quad (3)$$

O interesse na utilização da técnica de EPD para produção de uma variedade de materiais vem aumento nos últimos anos, tanto no setor acadêmico quanto no setor industrial. Esse crescente interesse justifica-se devido às vantagens e

facilidades oferecidas pela técnica, acima citadas, que permitem a produção de uma ampla variedade de estruturas simples e avançadas. Entre as inúmeras aplicações da técnica, algumas classes mais abrangentes podem ser destacadas como, por exemplo, a produção de materiais compósitos (em escala micro ou nano-estruturadas), de materiais cerâmicos, revestimentos poliméricos e metálicos, na deposição de nanotubos, na produção de células solares, revestimentos resistentes à corrosão, produção de suportes para catalisadores, sensores, biomateriais, entre outras aplicações (BOCCACCINI, 2006; BESRA; LIU, 2007; AMROLLAHI et al., 2015). Cabe destacar que dentro de cada uma dessas classes citadas existem outras inúmeras aplicações específicas, dessa forma, o desenvolvimento de pesquisas, focadas tanto na otimização dos parâmetros envolvidos no processo de deposição quanto na investigação de novos materiais torna-se importante tendo em vista a crescente demanda na produção de tecnologias mais avançadas e inovadoras que acompanhem o desenvolvimento tecnológico e industrial atual.

3.5 Deposição eletroforética de quitosana

A quitosana possui uma característica intrínseca que permite sua utilização para produção de materiais e/ou revestimentos utilizando a técnica de deposição eletroforética (EPD). Essa característica é sua capacidade de formar um polieletrólito catiônico em soluções ácidas, pois, apesar de ser insolúvel em água e solventes orgânicos, a quitosana pode ser solubilizada em soluções aquosas de ácido diluídas ($\text{pH} < 6$) através da protonação de seus grupos amina primários ($-\text{NH}_2$) presentes na posição C-2 da unidade repetida D-glucosamina da cadeia polimérica; dessa forma, a quitosana pode ser considerada uma base relativamente forte devido ao seu valor de pK_a (6,3). A Equação 4 apresenta uma forma simplificada de representar o mecanismo de protonação e solubilização da quitosana em soluções ácidas (BOCCACCINI et al., 2010; ZARGAR et al., 2015; AVCU et al., 2019).



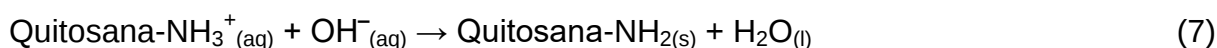
De acordo com Rinaudo (2006), a solubilidade da quitosana depende de alguns fatores como, por exemplo, seu grau de desacetilação médio, a distribuição

dos grupos acetil na cadeia polimérica principal e sua massa molar. Devido à estrutura semicristalina que a quitosana apresenta em seu estado sólido, o que pode favorecer interações na forma de ligações de hidrogênio dentro da cadeia polimérica devido à presença de grupos hidroxila, a protonação de seus grupos amina ($-\text{NH}_2$) e, conseqüentemente, sua solubilidade (grau de ionização) também será dependente dos valores de pH e pKa do ácido utilizado no processo de solubilização. Geralmente a solubilidade da quitosana é testada em soluções aquosas de ácido acético (1 % ou 0,1 mol/L), dessa forma, dependendo da quantidade de quitosana que será dissolvida, uma quantidade equivalente de ácido deve ser utilizada, pois a concentração necessária de íons hidrogênio presente na solução deve ser no mínimo igual à quantidade de grupos amina presentes na cadeia polimérica, já que a fração de grupos carregados positivamente ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica da quitosana é uma função do seu grau de dissociação, pois causa uma elevada repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas, levando a um maior processo de solvatação em meio aquoso (SIMCHI; PISHBIN; BOCCACCINI, 2009).

Na forma de um polieletrólito catiônico a quitosana pode ser atraída para o eletrodo com carga negativa quando um potencial elétrico for aplicado (eletroforese). A literatura relata a ocorrência de reações eletroquímicas de decomposição da água na superfície do cátodo (Equações 5 e 6) que geram íons hidroxila (OH^-) e, conseqüentemente, aumentam o valor de pH próximo à superfície do eletrodo (BOCCACCINI et al., 2010; AVCU et al., 2019). No entanto, é importante salientar que essas reações ocorrem em meio de pH neutro ou alcalino, dessa forma, no início do processo as reações de redução de íons H^+ formando hidrogênio gasoso na superfície do cátodo predominam ($2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$); assim sendo, à medida que a concentração de H^+ diminui na superfície do cátodo, o gradiente de pH nessa região começa a aumentar (ver Figuras 14 e 22; seções 5.1 e 5.2, respectivamente) e as reações de decomposição da água começam a ocorrer (THINAKARAN; LOORDHUSWAMY; VENKATESHWAPURAM RENGASWAMI, 2020; YAN et al., 2020).



Portanto, a deposição da quitosana pode ser realizada utilizando a técnica de EPD por um mecanismo de neutralização catódica descrito na literatura. Esse mecanismo de deposição baseia-se na movimentação eletroforética das macromoléculas de quitosana carregadas positivamente na direção do cátodo. Quando atingem a região de elevado pH na superfície do cátodo, ocorre a neutralização dos grupos amina carregados positivamente da quitosana ($-\text{NH}_3^+$) pelos íons hidroxila (OH^-) gerados pelas reações de decomposição da água (Equações 5 e 6), dessa forma, a quitosana torna-se insolúvel e deposita-se na forma de filme sobre a superfície do eletrodo formando interações de adsorção. A transição entre as formas solúvel e insolúvel das macromoléculas de quitosana ocorre em torno de valores de pH entre 6 e 6,5, sendo totalmente insolúvel em pH 6,6 em soluções aquosas ácidas diluídas, ou seja, próximo ao seu valor de pKa. Dessa forma, nota-se a forte influência que o grau de N-acetilação tem sobre o valor de pKa e, conseqüentemente, sobre a solubilidade da quitosana, pois espera-se que quanto maior for o grau de desacetilação maior será a solubilidade da quitosana. A Equação 7 apresenta uma reação simplificada do mecanismo de deposição (BOCCACCINI et al., 2010; ZARGAR et al., 2015; AVCU et al., 2019).



O processo de adsorção das macromoléculas de quitosana à superfície de um metal pode acontecer por um processo de fisissorção (interações eletrostáticas) e/ou quimissorção (transferência de carga). Pois como as moléculas de quitosana podem existir nas formas protonadas e neutras em soluções ácidas, a adsorção pode ocorrer por atração eletrostática entre as moléculas carregadas positivamente e a superfície do metal carregado negativamente. Além disso, no processo de adsorção por quimissorção os heteroátomos de nitrogênio e oxigênio presentes na cadeia polimérica da quitosana neutra podem doar seus pares de elétrons livres para os orbitais d vazios do metal (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020). Dessa forma, devido à neutralização das moléculas de quitosana carregadas positivamente que acontece na superfície do cátodo (Equação 7), pode-se concluir que a formação de depósitos de quitosana por EPD acontece principalmente por processos de quimissorção. O Quadro 4 apresenta algumas classes principais de

revestimentos compósitos, onde a quitosana é um dos componentes, obtidos por EPD (AVCU et al., 2019).

Quadro 4: Classificação dos revestimentos compósitos à base de quitosana obtidos por EPD.

Classe de compósito	Exemplos
Polímeros e materiais proteicos	Gelatina
Materiais carbonáceos	Nanotubos de carbono
	Materiais relacionados ao grafeno
Materiais bioativos	Vidro bioativo (biovidro)
	Hidroxiapatita
	Sílica
Outros materiais inorgânicos	TiO ₂
	Zircônia
	Óxido de zinco
	Haloisite (Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄)
	Nitreto de boro
	Hematita (Fe ₂ O ₃)

Fonte: Avcu et al., (2019).

A codeposição de quitosana com partículas inorgânicas ou com outras moléculas orgânicas é possível graças à capacidade que as macromoléculas de quitosana protonadas possuem para adsorver na superfície de partículas dispersas na suspensão e transmitir para elas carga positiva favorecendo sua movimentação em direção ao cátodo (eletrodo carregado negativamente). Além disso, interações intermoleculares com moléculas orgânicas também são possíveis graças à presença dos grupos amina e hidroxila com capacidade para formar ligações de hidrogênio. Outra possibilidade de interação descrita na literatura é a formação de complexos entre a quitosana e íons metálicos devido à capacidade de quelação também atribuída aos grupos amina e hidroxila presentes na cadeia polimérica, principalmente na região de elevado pH na superfície do cátodo onde os grupos amina perdem sua carga positiva. Também é possível a formação de interações eletrostáticas como as forças de Van der Waals entre a quitosana e nanopartículas com carga negativa presentes no eletrólito (RINAUDO, 2006; ZHITOMIRSKY; HASHAMBHOY, 2007; HASSAN; SUZUKI; EL-MONEIM, 2014).

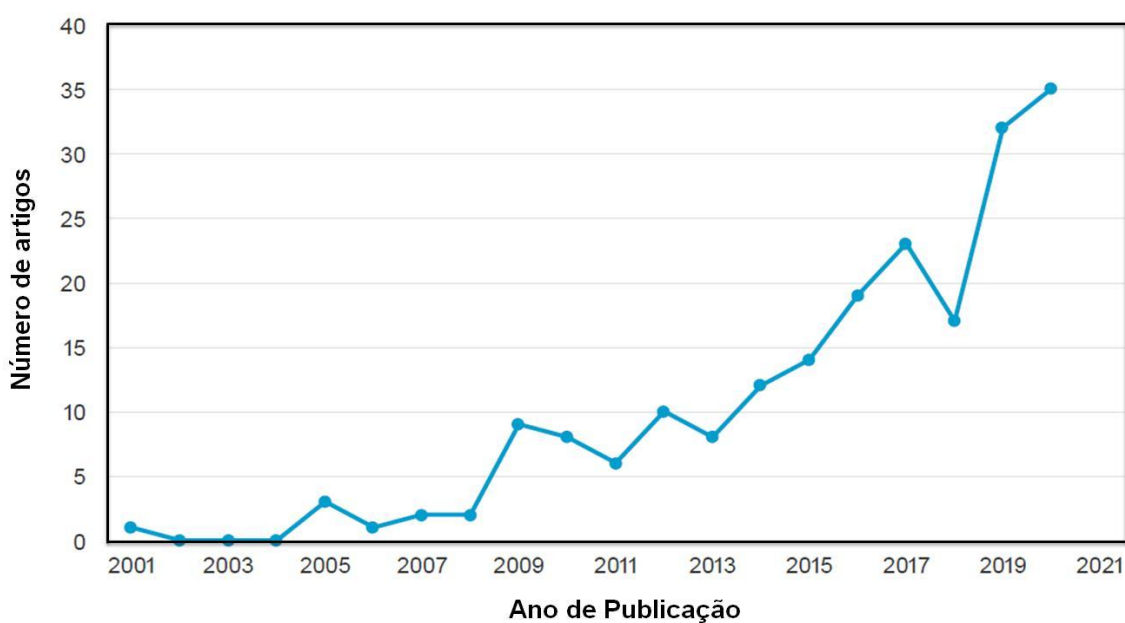
De acordo com estudo de revisão publicado por Boccaccini et al., (2010) as principais condições ou parâmetros experimentais utilizados na deposição eletroforética de compósitos orgânicos ou inorgânicos à base de quitosana são: a composição do banho eletrolítico (concentração dos reagentes), o tipo de solvente

utilizado e a densidade de corrente ou o campo elétrico aplicado. A concentração de quitosana e dos demais reagentes é estabelecida levando-se em consideração a estabilidade da suspensão, pois este é um fator primordial para obtenção de revestimentos adequados, sendo o valor de 0,5 g/L o mais utilizado para concentração de quitosana. Com relação ao solvente utilizado na preparação do banho, geralmente são utilizadas suspensões aquosas, no entanto, solventes à base de água/álcool (principalmente o etanol) são também utilizadas dependendo das propriedades morfológicas desejadas para o compósito. Por fim, a faixa de potencial elétrico ou densidade de corrente utilizada varia de acordo com as propriedades dos constituintes do banho e da aplicação a qual se destinará o material. Além disso, parâmetros como tempo de deposição e temperatura do processo também podem ser avaliados, no entanto, geralmente os revestimentos são depositados à temperatura ambiente, e a variação do tempo de deposição afeta principalmente a espessura da camada depositada. Cabe destacar que esses parâmetros são constantemente avaliados e, conseqüentemente, as faixas de variação desses parâmetros são ampliadas à medida que novos estudos avançam, tanto no desenvolvimento de novos materiais quanto na otimização das condições de obtenção de materiais já bem estabelecidos (AVCU et al., 2019).

De acordo com Avcu et al., (2019), o primeiro registro sobre a obtenção de revestimentos de quitosana por deposição eletroforética foi realizado pelo grupo de pesquisa liderado por Gregory F. Payne no ano de 2002 ao propor a deposição da quitosana, carregada positivamente em soluções levemente ácidas, sobre o cátodo por meio da aplicação de um potencial elétrico. Já em 2005 o mesmo grupo de pesquisa demonstrou a possibilidade de mediar a eletrodeposição de nanopartículas inorgânicas utilizando a quitosana em um processo de codeposição. Ainda no mesmo ano os pesquisadores Xin Pang e Igor Zhitomirsky conseguiram depositar filmes compósitos de quitosana/hidroxiapatita (hidroxiapatita – HA: são cristais de fosfato de cálcio presentes no tecido ósseo) por deposição eletroforética pela primeira vez. Em 2007 eles conseguiram demonstrar o mecanismo de codeposição de nanopartículas de HA com quitosana via EPD. Outros estudos foram conduzidos nos anos seguintes pelos grupos de pesquisa liderados por Igor Zhitomirsky e Aldo R. Boccaccini, principalmente referentes à deposição de compósitos à base de quitosana aplicados no setor biomédico devido às suas propriedades biocompatíveis aliada à sua excelente capacidade de formação de filme.

Apesar de ser uma linha de pesquisa relativamente nova, existe na literatura uma extensa quantidade de trabalhos referentes a pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais compósitos à base de quitosana obtidos por deposição eletroforética. A Figura 5 mostra a evolução no número de artigos publicados até 2020 sobre revestimentos de quitosana obtidos por deposição eletroforética. Esses dados comprovam o interesse da comunidade científica e a importância dessa linha de pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias tendo em vista o número crescente de artigos publicados ao longo dos anos (AVCU et al., 2019).

Figura 5: Número de artigos publicados até 2020 de acordo com pesquisa realizada no banco de dados da *Scopus*[®], usando as palavras-chave: “*Electrophoretic deposition*” AND “*Chitosan*” como termos de busca.



Fonte: *Scopus*[®] (Elsevier) (2021).

Entre os trabalhos disponíveis na literatura sobre revestimentos de quitosana obtidos por EPD, alguns podem ser destacados como exemplos de estudos que contribuíram para o desenvolvimento dessa linha de pesquisa. Alguns trabalhos avaliaram o efeito dos parâmetros de deposição, potencial elétrico e pH da suspensão eletrolítica, sobre as propriedades de filmes de quitosana pura obtidos por deposição eletroforética com o intuito de verificar a possibilidade de obtenção de revestimentos funcionais aplicados no setor biomédico. Os resultados desses estudos mostraram a eficiência da técnica de EPD utilizada para modificar a

superfície de implantes metálicos, com revestimentos bioativos à base de quitosana, por meio do controle adequado dos parâmetros de deposição (WU et al., 2002; SIMCHI et al., 2009; GEBHARDT et al., 2012).

Devido ao fato da quitosana possuir uma solubilidade dependente do pH, aliado à possibilidade de funcionalização da cadeia polimérica e de sua excelente capacidade de formação de filme, a sua utilização para produção de dispositivos com funcionalidade biológica (biofabricação), começou a ganhar destaque na comunidade científica (YI et al., 2005). Como exemplo, pode ser citado o estudo que utilizou a quitosana como matriz polimérica para biofabricação do compósito quitosana-hemoglobina por eletrodeposição em uma única etapa, aplicado como biossensor (LI et al., 2011).

Além dos filmes de quitosana pura ou na forma de compósitos com outras moléculas orgânicas, pesquisas sobre a possibilidade de produção de nanocompósitos contendo nanopartículas inorgânicas em uma matriz polieletrólítica (nanocompósitos orgânico-inorgânico) começaram a ganhar destaque devido à necessidade de ampliar as aplicações dos filmes compósitos à base de quitosana (PANG; ZHITOMIRSKY, 2005b; ZHITOMIRSKY, 2006; ZHITOMIRSKY; HASHAMBHOY, 2007). Como exemplo desse tipo de estudo podem ser citados os trabalhos iniciais para produção de revestimentos compósitos de quitosana/hidroxiapatita devido às suas propriedades de resistência à corrosão em meio fisiológico simulado, aliado à sua elevada biocompatibilidade (REDEPENNING et al., 2003; PANG; ZHITOMIRSKY, 2005a, 2007).

Além dos revestimentos de quitosana contendo hidroxiapatita, outros materiais funcionais como, por exemplo, derivados do carbono (nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno), biovidro (cerâmicas bioativas que apresentam em sua composição dióxido de silício (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na_2O) e pentóxido de difósforo (P_2O_5) em diferentes proporções), nanopartículas de metais, fármacos, entre outros têm sido adicionados à matriz de quitosana para produção de revestimentos com propriedades físicas e químicas superiores para diversas aplicações em catálise e biomedicina (CASAGRANDE et al., 2008; LI; WU; ZHITOMIRSKY, 2010; XU; DAI; CHEN, 2010; PISHBIN et al., 2014; SHI et al., 2016).

Mais recentemente uma metodologia inovadora para produção de filmes de quitosana baseado no processo de coordenação com íons metálicos gerados *in-situ* por oxidação eletroquímica foi proposta (GENG et al., 2016). O método permitiu a

produção de filmes na forma de hidrogéis de quitosana transparentes e homogêneos que podem ser facilmente retirados da superfície do eletrodo. Os autores destacaram a possibilidade de produção de filmes com diferentes formatos, além da capacidade de codepositar nanopartículas funcionais simultaneamente com o hidrogel de quitosana na forma de um complexo sobre a superfície de eletrodos utilizados para produção de dispositivos biomédicos como, por exemplo, biossensores.

Nota-se que, devido à sua biocompatibilidade, os revestimentos à base de quitosana são principalmente aplicados no setor biomédico. Referente a esse tipo de aplicação, a literatura dispõe de relevantes revisões bibliográficas sobre materiais compósitos à base de quitosana, com destaque para as revisões publicadas por Boccaccini et al., (2010) e Avcu et al., (2019) que mostram um panorama geral dos principais trabalhos publicados na área, além de indicar futuras perspectivas de estudos voltados para aplicações em biomedicina. Mais recentemente Ashassi-Sorkhabi e Kazempour (2020) publicaram uma revisão sobre a utilização de quitosana e diversos compósitos para proteção de estruturas metálicas produzidas a partir de ligas à base de aço contra corrosão, ou seja, aplicação semelhante à avaliada para os dois novos revestimentos compósitos desenvolvidos em nosso trabalho. Dessa forma, nota-se que, devido à sua excelente capacidade de formação de filme, revestimentos de quitosana também podem ser aplicados em outros setores tecnológicos, além de sua aplicação mais tradicional no setor biomédico.

Portanto, devido às variadas possibilidades de aplicação descritas anteriormente para os materiais compósitos à base de quitosana obtidos por deposição eletroforética, nota-se a importância do estudo e desenvolvimento de novos revestimentos compósitos, além dos estudos de otimização dos parâmetros envolvidos no processo de deposição com o intuito de obter materiais ou revestimentos com propriedades mecânicas, microestruturais e biológicas superiores para aplicações avançadas no setor industrial, tecnológico e biomédico.

3.6 Corrosão

A corrosão pode ser definida como o processo que causa a danificação de um material (metálico ou não metálico, como, por exemplo, polímeros, concreto,

borracha, madeira, entre outros), sendo esse processo oriundo de reações químicas, geralmente reações eletroquímicas, entre o material e o meio ao qual está exposto. Além disso, esforços mecânicos relacionados à utilização do material também podem contribuir para o agravamento do seu processo de deterioração (corrosão/erosão). De modo geral, a corrosão causa danos estruturais ao material tornando-o inadequado para sua finalidade de aplicação (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011; FELIPE et al., 2013).

De acordo com a literatura (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004), a corrosão metálica é a mais comum e pode ser classificada em três classes principais, dependendo dos mecanismos envolvidos nas reações que acontecem na superfície dos metais, a saber: corrosão química, eletroquímica e eletrolítica. O Quadro 5 apresenta a definição científica de cada uma dessas classes principais de corrosão.

Quadro 5: Classificação do processo corrosivo.

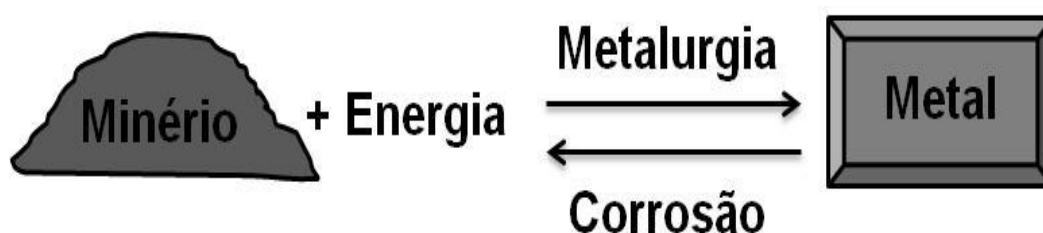
Classificação	Definição científica
Corrosão química	Ataque superficial por um agente químico, sem a transferência de elétrons de uma área para outra. Comumente conhecida como corrosão seca, pois acontece sem a presença de água.
Corrosão eletroquímica	Processo espontâneo que acomete principalmente os metais em contato com um meio corrosivo, onde ocorrem reações de oxirredução (reações anódicas e catódicas). Geralmente ocorre na presença de água, pois necessita da presença de um eletrólito.
Corrosão eletrolítica	Corrosão eletroquímica não espontânea, pois necessita da aplicação de uma corrente elétrica externa para provocar as reações de oxirredução. Também pode ser provocada por “correntes de fuga” geradas devido a falhas do isolamento ou aterramento de estruturas metálicas expostas a ambientes agressivos.

Fonte: Merçon, Guimarães e Mainier (2004).

O processo corrosivo é um fenômeno termodinamicamente favorável, principalmente a corrosão relacionada a estruturas metálicas, pois a maioria dos metais possui um elevado valor negativo de ΔG° (variação da energia livre de Gibbs padrão) para suas reações com espécies presentes em ambientes corrosivos como, por exemplo, na presença de água e oxigênio. Assim, a mudança na energia livre associada ao processo de corrosão (oxidação) do metal indica a direção espontânea da reação química (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008). Dessa forma, com exceção dos metais considerados nobres que podem existir na natureza em sua

forma elementar, a maioria dos metais ocorre na forma de compostos como, por exemplo, óxidos ou sulfetos. A maioria desses compostos metálicos possui um conteúdo energético inferior aos metais em sua forma isolada sendo, portanto, mais estáveis. Desse modo, quando um metal ou liga metálica entra em contato com líquidos ou gases presentes no meio ambiente, a tendência é ocorrer uma reação espontânea formando produtos geralmente semelhantes ao minério onde o metal é encontrado na natureza. Dessa forma, a corrosão metálica pode ser considerada o inverso do processo metalúrgico de extração dos metais, pois tende a transformar os metais extraídos de minérios ou outros compostos (metalurgia) em suas espécies oxidadas (corrosão). A Figura 6 apresenta uma esquematização da inter-relação inversa entre a metalurgia e o processo de corrosão metálica (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011).

Figura 6: Esquematização entre o processo corrosivo e a metalurgia de metais e seus compostos.



Fonte: Gentil (2011).

É importante destacar que um grande e negativo valor de ΔG° não implica necessariamente uma elevada taxa de corrosão (elevada cinética), ou seja, a tendência do processo corrosivo não pode ser usada como uma medida da velocidade do processo de corrosão. No entanto, um valor positivo para ΔG° indica claramente que o processo corrosivo não pode ocorrer nas condições particularmente estabelecidas. Dessa forma, a velocidade de um processo corrosivo termodinamicamente favorável dependerá dos fatores envolvidos no ambiente corrosivo como, por exemplo, temperatura, pressão, concentração das espécies corrosivas, entre outros fatores. Portanto, o conhecimento da tendência do processo corrosivo, associado ao conhecimento dos fatores que podem influenciar na velocidade ou taxa de corrosão, é essencial para a definição das melhores metodologias aplicadas ao controle da corrosão (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008).

Segundo Felipe et al., (2013), a corrosão metálica ocorre principalmente por processos eletroquímicos envolvendo reações de oxirredução. As reações eletroquímicas de oxidação (corrosão) e redução acontecem simultaneamente por meio da doação e recepção de elétrons, respectivamente, sem que aconteça um acúmulo de carga elétrica no sistema. No processo de oxidação (reação anódica), o metal (Me) doa elétrons e passa para a solução na forma de íons (Me^{z+}) dissolvidos (Equação 8). Já no processo de redução (reação catódica) uma espécie, geralmente o oxigênio em soluções aeradas (Equações 9 e 10) e o hidrogênio em soluções não aeradas (Equações 11 e 12), recebe os elétrons doados pelo metal (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; GENTIL, 2011).



Meio neutro ou básico:



Meio ácido:



Meio neutro ou básico:



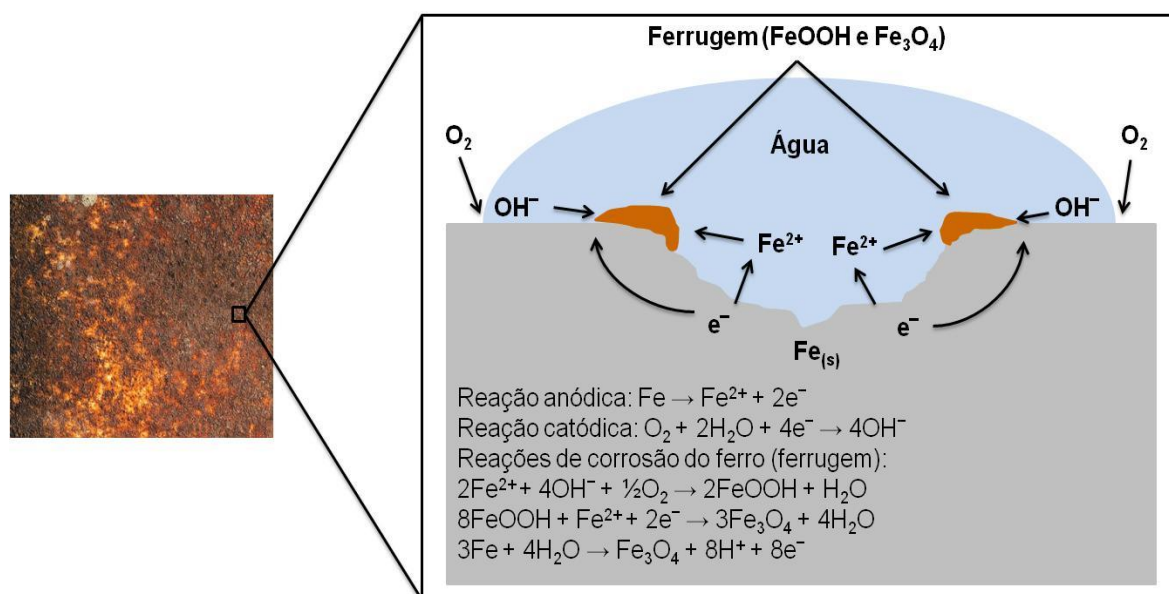
Meio ácido:



As reações eletroquímicas governam o processo corrosivo de metais em ambientes aquosos, principalmente na presença de íons corrosivos como os íons cloreto (Cl^{-}), por exemplo. Dessa forma, o conhecimento das leis fundamentais que governam as tendências cinéticas e termodinâmicas das reações eletroquímicas é fundamental para a compreensão do fenômeno associado à corrosão metálica e

essencial para o desenvolvimento de estratégias capazes de proteger os materiais metálicos contra as deteriorações causadas pelo processo corrosivo (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011). A Figura 7 apresenta uma esquematização do processo eletroquímico de corrosão metálica em meio aquoso.

Figura 7: Esquematização da reação eletroquímica do processo corrosivo do ferro.



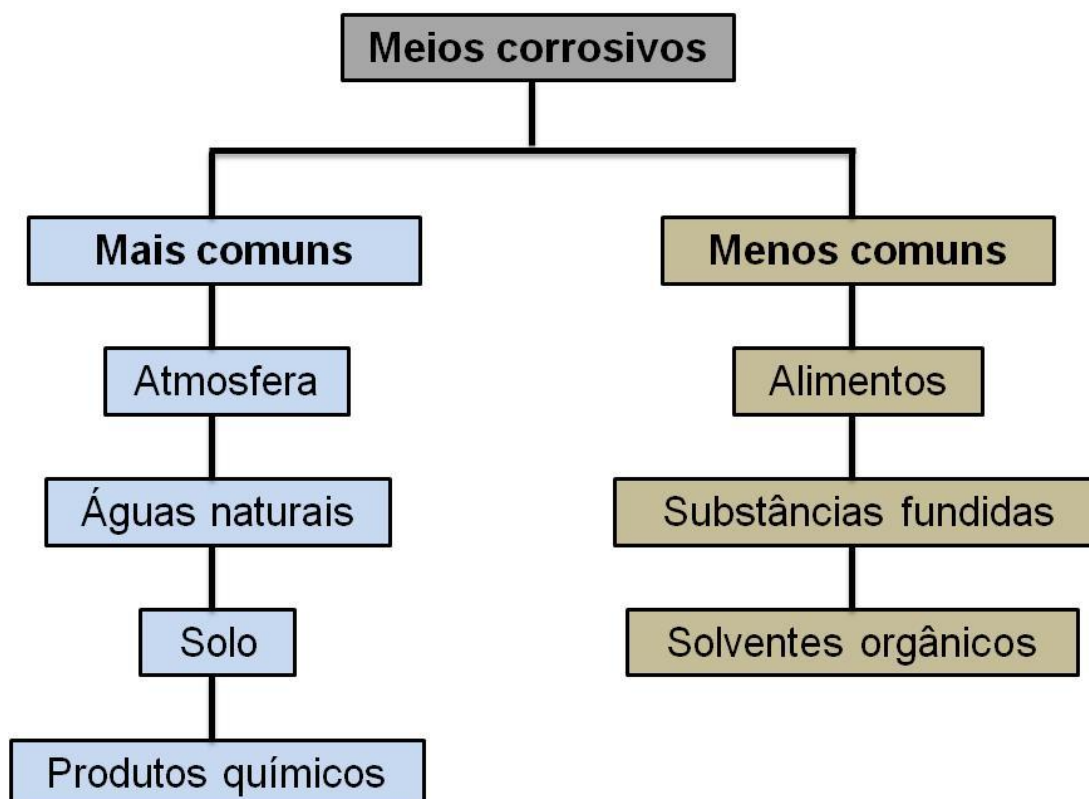
Fonte: Adaptado de Felipe et al., (2013); Gentil (2011).

É importante destacar que o produto gerado no processo de corrosão de metais puros ou ligas, geralmente óxidos ou hidróxidos metálicos, pode promover uma proteção natural contra o progresso da corrosão. Essa proteção é alcançada quando o produto de corrosão forma um filme fino e resistente (com elevada polarização anódica) sobre a superfície do material em condições de oxidação metálica. Esse fenômeno de proteção é conhecido como passivação da superfície do material metálico. No entanto, para que a proteção ocorra de forma aceitável, é necessário que o filme de passivação seja denso e não possua defeitos em sua estrutura, ou seja, a passivação deve ser capaz de evitar o contato direto entre as espécies presentes no meio corrosivo e a superfície do material (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011).

Como descrito anteriormente, o processo corrosivo pode ser considerado um conjunto de reações eletroquímicas ou reações químicas heterogêneas que acontecem principalmente na região superficial do material, geralmente metálico, em contato com o meio corrosivo (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008). Dessa forma, o

conhecimento do meio corrosivo em contato direto com o material é de extrema importância para avaliar os possíveis danos causados pela corrosão (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011). A Figura 8 apresenta os principais meio corrosivos mais frequentemente encontrados no processo de corrosão metálica.

Figura 8: Principais meios envolvidos na corrosão metálica.



Fonte: Felipe et al., (2013); Gentil (2011).

O processo corrosivo pode ocorrer de diferentes formas ou tipos classificados de acordo com fatores como aparência do produto de corrosão, forma de ataque e seus mecanismos de reação. Desse modo, o conhecimento de sua forma é primordial para o estudo dos processos corrosivos. Portanto, a corrosão pode ser classificada de acordo com sua morfologia, fatores mecânicos, meio corrosivo e a localização do ataque. A morfologia do material corroído é o fator mais utilizado para auxiliar no processo de definição do tipo de corrosão observada (STANSBURY; BUCHANAN, 2000; REVIE; UHLIG, 2008; GENTIL, 2011). O Quadro 6 apresenta os principais tipos de corrosão e suas características.

Quadro 6: Características fundamentais dos principais tipos de corrosão.

Tipo de corrosão	Características fundamentais
Uniforme	Acomete toda superfície do material, levando a uma perda uniforme de espessura.
Por placas	Acomete regiões específicas e localizadas da superfície metálica na forma de placas com escavações.
Alveolar	Acomete a superfície metálica formando escavações com aspecto de fundo arredondado com uma profundidade geralmente inferior ao seu diâmetro (semelhantes a alvéolos).
Puntiforme ou por pite	Acomete pontos específicos na superfície metálica produzindo cavidades com fundo angular e com profundidade superior ao seu diâmetro (pites).
Intergranular (intercristalina)	Acomete a região entre os grãos da rede cristalina do material metálico afetando suas propriedades mecânicas, podendo levar ao fenômeno de corrosão sob tensão fraturante.
Intragranular (transcristalina)	Acomete os grãos que compõem a rede cristalina do material metálico levando, também, ao fenômeno de corrosão sob tensão fraturante, devido à perda de suas propriedades mecânicas.
Filiforme	Acomete a superfície do material, geralmente metálico, sob a forma de filamentos rasos que se propagam em diferentes direções.
Por esfoliação	Acomete principalmente superfícies metálicas na forma de chapas ou componentes extrudados (materiais com formas específicas) e se processa de forma paralela à superfície do material devido a efeitos gerados por esforços mecânicos.
Grafítica	Acomete principalmente o ferro fundido cinzento (liga de ferro com elementos à base de carbono e silício), em temperatura ambiente, levando à conversão do ferro metálico em produtos de corrosão. Após a conversão do ferro forma-se um depósito de grafite na superfície do material corroído.
Dezincificação	Acomete principalmente as ligas de cobre-zinco (latão). Sua característica principal é a formação de regiões corroídas com coloração avermelhada diferindo da coloração amarela específica dos latões.
Empolamento por hidrogênio	Acomete principalmente materiais metálicos onde existem regiões vazias (descontinuidades) em sua estrutura que permitem a penetração do hidrogênio atômico (devido ao seu pequeno raio), levando a formação de bolhas de hidrogênio molecular que geram pressões internas e produzem defeitos estruturais.
Em torno do cordão de solda	Tipo de corrosão intergranular que acomete as regiões em torno do cordão de solda de materiais metálicos.

Fonte: Gentil (2011).

Por sua natureza espontânea, evitar o processo corrosivo dos materiais, principalmente das estruturas metálicas, é um desafio constante nos setores industriais e tecnológicos. Estudos apontam um elevado gasto gerado de forma

direta ou indireta com a corrosão, podendo comprometer cerca de 4% do PIB (produto interno bruto) de um país industrializado (FELIPE et al., 2013). De acordo com a Organização Mundial de Corrosão (2020), os gastos podem alcançar um valor estimado em 2,5 trilhões de dólares por ano em todo o mundo. O estudo intitulado “*Cost and Preventive Strategies in the United States*”, realizado no período de 1999 a 2001, mostrou que o custo direto com a corrosão nos EUA alcançou aproximadamente 276 bilhões de dólares, cerca de 3,1% do PIB (GENTIL, 2011). Estimativas apontam que a utilização de tecnologias preventivas e/ou de controle pode gerar uma economia na ordem de 15–35 % (375–875 bilhões de dólares) dos gastos relacionados à corrosão anualmente (HARB et al., 2020). Dessa forma, a utilização de tecnologias anticorrosivas torna-se a escolha mais adequada para, pelo menos, retardar o processo corrosivo e evitar gastos astronômicos ou acidentes pessoais gerados pela corrosão (MERÇON et al., 2004; REVIE; UHLIG, 2008). O Quadro 7 apresenta as principais técnicas anticorrosivas empregadas para prevenir e/ou amenizar os efeitos da corrosão metálica.

Quadro 7: Técnicas e métodos empregados no combate à corrosão metálica.

Método	Mecanismo de proteção
Proteção catódica	Processo em que o material a ser protegido é transformado em um cátodo de uma pilha eletroquímica artificial, por meio da injeção de uma corrente elétrica externa (espontânea ou não), evitando, dessa forma, a deterioração da estrutura.
Proteção anódica	Processo que se baseia na aplicação de uma corrente anódica externa com o objetivo de formação de uma película protetora (passivação) gerada devido à polarização anódica do material metálico.
Revestimentos protetores	Camada formada por uma película ou filme metálico, polimérico, cerâmico, compósito ou uma combinação entre eles que serve de barreira protetora entre o meio corrosivo e a superfície do material a ser protegido.
Inibidores de corrosão	Substâncias ou uma mistura de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas que são adicionadas ao meio corrosivo, em uma determinada concentração, com o objetivo de evitar, prevenir ou pelo menos diminuir o progresso das reações de corrosão.

Fonte: Merçon, Guimarães e Mainier (2004); Gentil (2011).

Portanto, nota-se a importância do estudo e desenvolvimento de tecnologias empregadas no combate ao processo corrosivo, principalmente de materiais metálicos, tendo em vista os elevados prejuízos econômicos e pessoais gerados devido à deterioração dos materiais causados pela corrosão.

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção será apresentada de forma detalhada a metodologia experimental utilizada para obtenção dos revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio e quitosana-molibdênio utilizando a técnica de deposição eletroforética. Também serão apresentadas as condições utilizadas na caracterização e na avaliação das propriedades anticorrosivas dos revestimentos obtidos. As condições experimentais e os valores dos parâmetros avaliados foram definidos de acordo com os testes preliminares e nos resultados de trabalhos disponíveis na literatura especializada.

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação das suspensões eletrolíticas, para deposição dos revestimentos compósitos, e demais soluções são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados para preparação das soluções e suspensões eletrolíticas e suas respectivas funções.

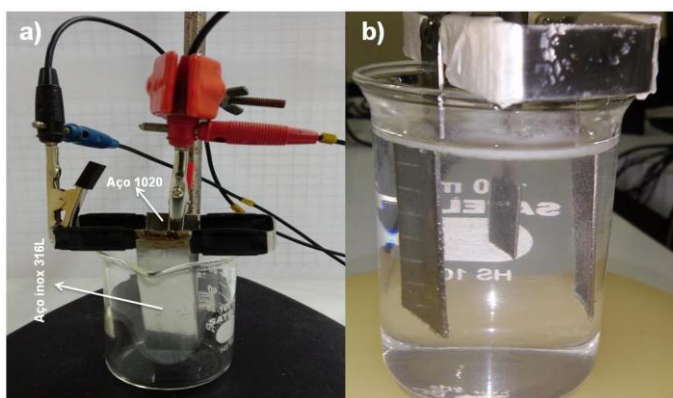
Reagente	Função	Fonte
Quitosana	Matriz polimérica	Polymar LTDA
Tungstato de sódio	Fonte de tungstênio	Neon Comercial
Molibdato de sódio	Fonte de molibdênio	Vetec LTDA
Ácido acético glacial	Dissolver a quitosana	Isofar LTDA
Hidróxido de sódio	Ajuste de pH	Neon Comercial
Cloreto de sódio	Meio corrosivo	Neon Comercial

A quitosana com massa molar viscosimétrica média ($\bar{M}_v$) de $1,6 \times 10^5$ g/mol e 75-88 % desacetilada (STOPILHA et al., 2019) e os demais reagentes foram utilizados como recebidos, sem posteriores etapas de purificação, para preparação das soluções e suspensões eletrolíticas, utilizando água destilada e deionizada.

4.2 Deposição eletroforética

A deposição foi realizada em um sistema convencional adaptado de dois eletrodos, sendo o cátodo (substrato onde o revestimento foi depositado) uma chapa de aço 1020 (30 mm x 15 mm x 1 mm) centralizada entre duas chapas de aço inox 316L (50 mm x 20 mm x 1 mm) posicionadas paralelamente ao substrato atuando como contra eletrodo, com uma distância de 15 mm entre os eletrodos (Figura 9). O aço 1020 foi selecionado como substrato para deposição devido a sua extensa utilização na construção civil e por causa de sua resistência à corrosão inferior em comparação aos aços inoxidáveis. Já o aço inox 316L foi utilizado como contra eletrodo devido a sua elevada resistência à corrosão. A Tabela 2 apresenta a composição química dos aços (1020 e 316L) utilizados na confecção dos eletrodos.

Figura 9: Sistema adaptado para deposição dos compósitos: a) parte frontal, b) parte lateral.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 2: Composição química dos aços (1020 e 316L) utilizados para produção dos eletrodos.

Aço 316L												
Elem.	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N (PPM)	Ti	Cu	Co
(%)*	0,021	1,34	0,40	0,029	0,0008	16,67	10,00	2,006	343	0,0041	0,0601	0,224
Aço 1020												
Elem.	C	Mn	P	S								
(%)*	0,18-0,23	0,30-0,60	0,040	0,050								

*Ferro (balanço – %).

Os eletrodos foram tratados antes do processo de deposição. Primeiramente as chapas de aço 1020 foram polidas mecanicamente com papel abrasivo de carbeto de silício (SiC) nas granulometrias de 300, 400, 600 e 1200 para remoção de impurezas e nivelamento da superfície dos eletrodos (o polimento foi realizado até obtenção de uma superfície com aspecto espelhado, para padronização do

processo de polimento). Já as chapas de aço inox 316L foram polidas apenas com a lixa de SiC na granulometria de 1200 para remoção de impurezas superficiais. Em seguida, os eletrodos foram lavados com acetona, álcool etílico e água destilada, separadamente, para remoção de resíduos superficiais deixados após a etapa de polimento.

A deposição foi realizada utilizando 50 mL da suspensão eletrolítica à temperatura ambiente de 25 ± 2 °C. O potencial elétrico utilizado no processo de deposição foi controlado utilizando um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (modelo PG STATE 30). Após a deposição os revestimentos obtidos foram secos em temperatura inferior a 50 °C, para evitar a formação de produtos de corrosão do aço 1020, e armazenados em dessecador para posteriores caracterizações. O valor de pH das suspensões eletrolíticas foi avaliado utilizando um medidor de pH da LUCADAMA (modelo LUCA-210, versão 8.0) e ajustado para os valores utilizados no processo de deposição usando uma solução de NaOH (1 mol/L).

Neste trabalho foram investigados dois novos revestimentos compósitos, dessa forma, foram utilizadas condições experimentais diferentes para deposição dependendo das características de cada material, sendo o parâmetro principal a estabilidade da suspensão eletrolítica utilizada para deposição dos revestimentos, que é diretamente relacionada ao valor de pH e à concentração dos reagentes (o parâmetro utilizado para determinação da estabilidade das suspensões foi a não tendência à floculação durante o processo de deposição). As condições experimentais utilizadas na deposição eletroforética de cada revestimento compósito (definidas de acordo com os testes preliminares e baseando-se na literatura especializada) são apresentadas a seguir:

4.2.1 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)

A quitosana foi dissolvida em uma solução de ácido acético glacial (1% v/v), utilizando uma concentração de 0,5 g/L, com agitação magnética durante 24 h à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Em seguida, à solução de quitosana preparada anteriormente, foi adicionado à fonte de tungstênio (tungstato de sódio) na concentração de 1 mmol/L, com agitação magnética por 1 h na mesma temperatura. A Tabela 3 apresenta as codificações dos revestimentos compósitos, para cada condição experimental utilizada no processo de deposição.

Tabela 3: Codificação dos revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio (Quit-W) e condições experimentais de deposição.

Revestimento compósito	Potencial (V)	pH	Tempo de deposição (min)
Quit-W1	10	5,5	10
Quit-W2	10	3,5	10
Quit-W3	5	5,5	10
Quit-W4	5	3,5	10

4.2.2 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)

O procedimento experimental utilizado na preparação da suspensão eletrolítica para deposição do revestimento compósito de Quit-Mo foi igual ao utilizado na deposição do compósito Quit-W. No entanto, foram avaliadas duas suspensões eletrolíticas com concentrações diferentes de quitosana e molibdato de sódio (fonte de Mo), mantendo-se a mesma proporção, com o objetivo de avaliar o efeito da concentração dos reagentes. Além disso, também foi avaliado o efeito do potencial de deposição sobre as propriedades dos revestimentos obtidos em cada concentração. Os valores de concentração das suspensões e condições experimentais de deposição são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração das suspensões eletrolíticas e condições experimentais utilizadas na deposição do revestimento compósito quitosana-molibdênio (Quit-Mo).

Suspensão	Conc. de Quitosana (g/L)	Conc. de Mo (mmol/L)	Potencial (V)	pH	Tempo (min)
Suspensão 1	0,5	1	5, 7,5, 10	5,5	10
Suspensão 2	1	2	5, 7,5, 10	5,5	10

4.3 Caracterização dos materiais

A mobilidade eletroforética (μE) foi medida utilizando um Zeta-Meter System 3.0+ da ZETA METER INC., EUA (modelo ZM3-U-G), em triplicata à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). O potencial zeta (PZ) foi calculado a partir do valor μE usando a relação de Smoluchowski (VASCONCELOS, DE; PEREIRA; FONSECA, 2005; STOPILHA et al., 2019). A morfologia superficial e da seção transversal dos revestimentos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio da TESCAN (modelo VEGA 3SBH) acoplado com um detector de

Energia Dispersiva de raios-X (EDX) da OXFORD (modelo X-ACT IE150) para análise da composição química. Os revestimentos foram removidos do eletrodo (com auxílio de uma espátula, antes do processo de secagem) e caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) na faixa de número de onda de 4000–500 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro da BIO RAD EXCALIBUR FTS (modelo 3000 MX). A caracterização da microestrutura dos revestimentos compósitos foi realizada por Difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro da SHIMADZU (modelo XRD-6100) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 30 mA e 30 KV; os resultados de difração foram analisados com base no banco de dados ICDD.

4.4 Caracterização eletroquímica

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos compósitos foram utilizadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os testes foram realizados em um sistema convencional de três eletrodos, sendo as chapas de aço 1020 revestidas com os compósitos (Quit-W ou Quit-Mo) e sem revestimento atuando como eletrodo de trabalho (área exposta para análise de 0,76 cm^2), um fio de platina em formato de espiral como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. Os experimentos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (modelo PG STATE 30) conectado ao software NOVA versão 1.11 para controle do sistema e processamento dos dados. O sistema de deposição foi posicionado dentro de uma gaiola de Faraday para evitar interferências eletromagnéticas externas durante os experimentos de PP e EIE.

A faixa de varredura para obtenção das curvas de polarização foi de $\pm 0,3 \text{ V}$ vs ECS a partir do potencial de circuito aberto (PCA) a uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Os experimentos de impedância foram realizados no PCA, durante as primeiras 24 h de exposição ao meio corrosivo, utilizando uma faixa de frequências de 100 KHz a 10 mHz com um sinal de amplitude senoidal de 0,01 V. O meio corrosivo usado nos testes de corrosão foi NaCl (3,5 %), à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Os experimentos foram realizados em triplicata.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais referentes à caracterização física, química e eletroquímica dos revestimentos compósitos de quitosana-tungstênio (Quit-W) e quitosana-molibdênio (Quit-Mo). Os resultados obtidos foram analisados, discutidos e comparados com dados disponíveis na literatura para uma adequada compreensão e explicação das observações experimentais.

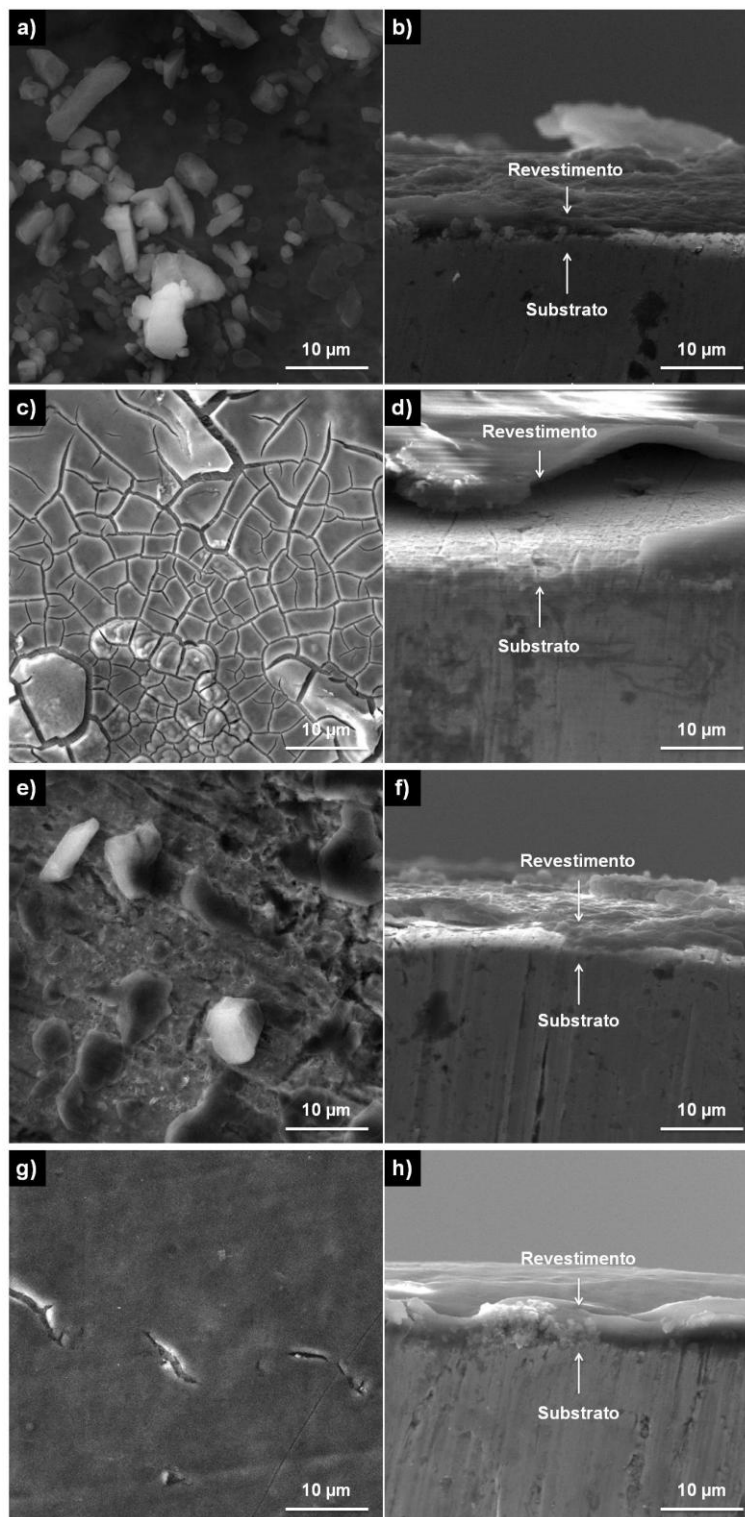
5.1 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados no artigo: OLIVEIRA, J. A. M.; de SANTANA, R. A. C.; WANDERLEY NETO, A de O. Characterization of the chitosan-tungsten composite coating obtained by electrophoretic deposition, **Progress in Organic Coatings**, v. 146, p.105631, 2020.

A Figura 10 mostra as imagens de MEV da superfície e da seção transversal dos revestimentos de Quit-W, obtidas na mesma região onde foram realizados os testes de corrosão (parte central dos eletrodos). Diferentes morfologias foram obtidas dependendo das condições operacionais utilizadas na deposição dos revestimentos. O revestimento Quit-W1, obtido a 10 V e pH 5,5 (Figura 10a), mostra micropartículas em sua superfície. Além disso, não é possível observar defeitos neste revestimento que possam atingir o substrato (seção transversal, Figura 10b). Em contraste, o revestimento Quit-W2, obtido a 10 V e pH 3,5 (Figura 10c), mostra microfissuras que podem atingir o substrato. Também é possível observar na imagem da seção transversal (Figura 10d) que este revestimento não apresenta boa adesão ao substrato. Os revestimentos obtidos a 5 V (Quit-W3 e Quit-W4) mostraram morfologias totalmente distintas, dependendo do pH da suspensão eletrolítica. No filme obtido a pH 5,5 (Quit-W3; Figura 10e), foi observada a deposição não homogênea do filme compósito, como pode ser mais bem observado na imagem da seção transversal (Figura 10f). Por outro lado, o filme

obtido a pH 3,5 (Quit-W4; Figura 10g) mostrou uma superfície mais homogênea, apesar da presença de defeitos que podem atingir o substrato (Figura 10h).

Figura 10: Imagens de MEV da superfície e da seção transversal (compósito Quit-W): a, b) Quit-W1; c, d) Quit-W2; e, f) Quit-W3; g, h) Quit-W4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Essas observações comprovam a influência significativa do pH da suspensão eletrolítica utilizada para deposição de filmes compósitos de quitosana. Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, com relação às características morfológicas de filmes compósitos à base de quitosana, foram observados na literatura para o revestimento compósito de óxido de zinco-quitosana (LI et al., 2010), para o compósito de quitosana/gelatina/biovidro (REHMAN et al., 2019) e para o nanocompósito MnO_2 -quitosana (HASSAN et al., 2014).

A Tabela 5 apresenta os valores de espessura de camada dos revestimentos, medidas em diferentes pontos (em triplicata) a partir das imagens de MEV da seção transversal, e os resultados de potencial zeta (PZ) da suspensão eletrolítica usada para deposição dos compósitos.

Tabela 5: Espessura de camada dos revestimentos de Quit-W e potencial zeta (PZ) da suspensão.

Experimento	Espessura (μm)	pH (suspensão)	PZ (mV)
Quit-W1	$3,9 \pm 0,8$	5,5	$45,6 \pm 2,0$
Quit-W2	$3,3 \pm 1,3$	3,5	$25,8 \pm 1,9$
Quit-W3	$2,3 \pm 0,5$	5,5	$45,6 \pm 2,0$
Quit-W4	$3,8 \pm 0,3$	3,5	$25,8 \pm 1,9$

Os resultados de potencial zeta mostraram valores positivos para os dois valores de pH da suspensão eletrolítica. Portanto, a deposição do compósito Quit-W acontece sobre a superfície do cátodo, pois, além de uma medida da estabilidade da suspensão, o valor de PZ também indica a direção do movimento das partículas com cargas elétricas em solução (HEISE et al., 2017, 2019). De acordo com a literatura, as moléculas de quitosana carregadas positivamente em meio ácido favorecem o aumento do valor de potencial zeta da suspensão (ZHANG et al., 2018; AVCU et al., 2019). Segundo Avcu et al. (2019), partículas com valores de potencial zeta superiores a aproximadamente 30 mV podem ser consideradas estáveis. Observa-se que os valores de espessura de camada dos revestimentos variaram na faixa de 2,3–3,9 μm , dependendo dos valores de potencial e pH da suspensão utilizados, uma vez que o tempo de deposição foi o mesmo para todos os experimentos (10 min).

O pH da suspensão eletrolítica pode afetar diretamente o valor do potencial zeta. De acordo com a literatura (MOLAEI; YARI; AFSHAR, 2015; MOLAEI et al., 2016), partículas que possuem altos valores de potencial zeta apresentam maior

mobilidade e, portanto, movem-se mais rapidamente em direção a eletrodos com carga oposta; dessa forma, uma maior taxa de deposição pode ser alcançada aumentando-se o potencial zeta e diminuindo-se a viscosidade da suspensão. Os resultados da Tabela 5 mostram claramente o efeito do pH sobre os valores de PZ das partículas em suspensão. Porém, nota-se um pequeno efeito do potencial zeta sobre a taxa de deposição, tendo em vista a pequena variação na espessura de camada depositada. No entanto, é possível notar a influência do valor de PZ das partículas, em associação com o potencial elétrico, sobre as diferentes morfologias obtidas no processo de deposição para cada revestimento compósito (Figura 10).

Uma relação linear entre a massa depositada e o tempo de deposição é geralmente aceita na literatura, sob condições constantes de potencial, pH e concentração das espécies reagentes (SIMCHI et al., 2009; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018). Além disso, também pode ser considerada uma relação linear entre a massa depositada e o potencial aplicado. No entanto, valores de potencial elétrico muito elevados podem gerar revestimentos não homogêneos, além de diminuir a taxa de deposição (DEV; THINAKARAN; NEELAKANDAN, 2015; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018).

O valor de pH desempenha um papel importante na estabilidade da suspensão eletrolítica e na densidade de carga das partículas utilizadas no processo de deposição, influenciando também a taxa de deposição eletroforética (DEV et al., 2015). Assim, quando o tempo de deposição é constante, outros parâmetros como, por exemplo, potencial elétrico ou densidade de corrente e pH do eletrólito podem influenciar diretamente na taxa de deposição e nas características morfológicas dos revestimentos obtidos por EPD (SIMCHI et al., 2009; DEV et al., 2015; BAKHSHANDEH; AMIN YAVARI, 2018).

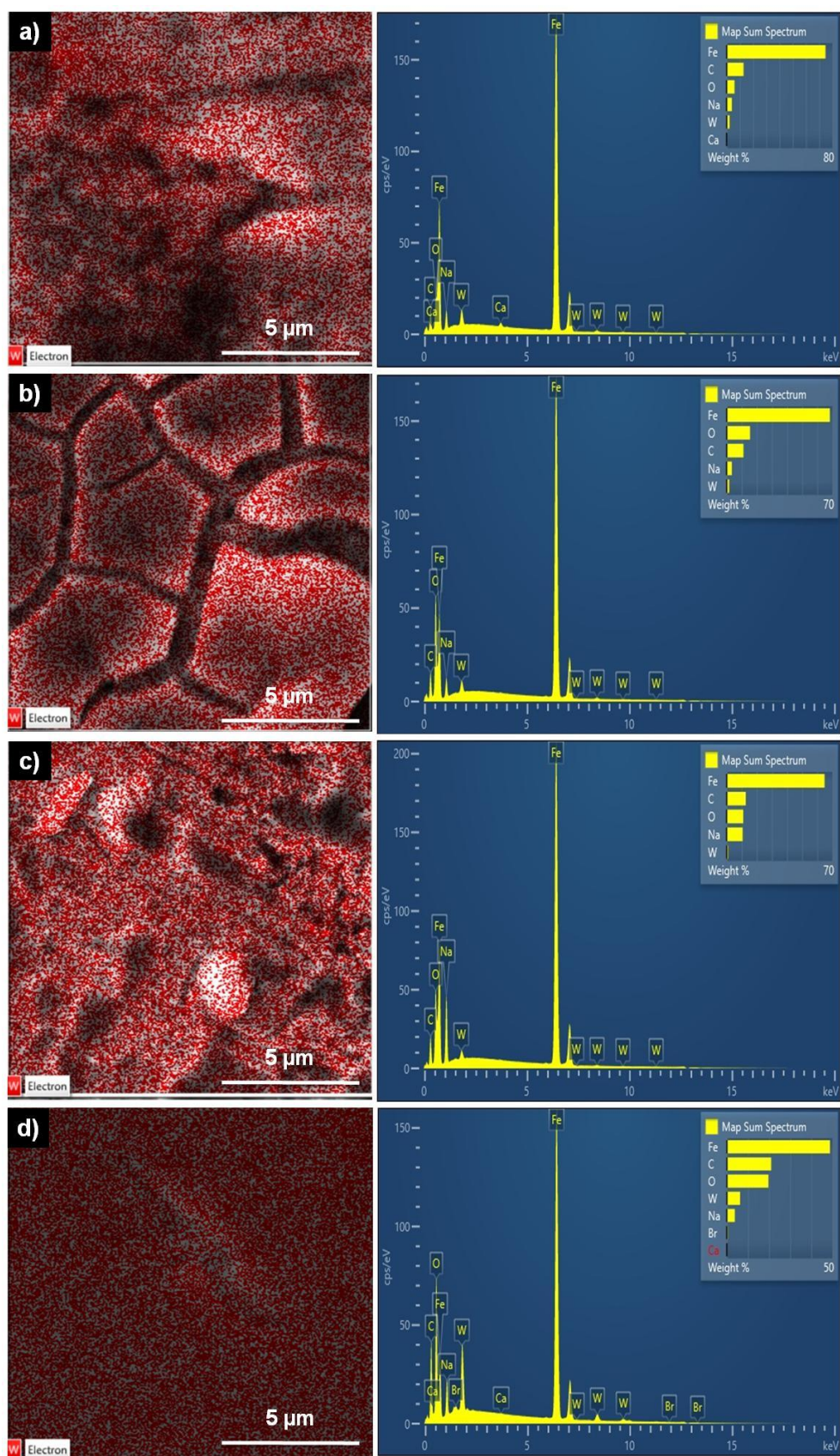
A evolução do hidrogênio na superfície do cátodo durante o processo de deposição (Equação 5; seção 3.5) pode gerar defeitos na estrutura morfológica de revestimentos à base de quitosana (SORKHI; FARROKHI-RAD; SHAHRABI, 2014; REHMAN et al., 2019). De acordo com a literatura (GEBHARDT et al., 2012), o campo elétrico utilizado no processo de deposição influencia significativamente nos resultados de morfologia e espessura dos revestimentos de quitosana. Segundo os autores, a utilização de campos elétricos elevados (até 10 V/cm), pode favorecer a formação de revestimentos mais espessos; no entanto, o aumento do potencial pode contribuir para uma elevação na quantidade de bolhas de H₂ produzidas no

processo de deposição causando uma influência negativa na qualidade dos revestimentos obtidos. Assim, as características morfológicas observadas para o compósito de Quit-W podem refletir a influência do potencial elétrico aplicado durante o processo de deposição. Além disso, possíveis modificações no mecanismo de deposição, causadas por variações do pH da suspensão eletrolítica, também pode influenciar no processo de formação dos compósitos.

A influência da evolução do gás hidrogênio na superfície do cátodo durante o processo de deposição pode ser claramente observada neste trabalho, pois na suspensão com pH mais baixo (3,5) há uma maior concentração de íons H^+ e, conseqüentemente, um alto potencial elétrico aplicado causa um aumento na quantidade de gás formado na superfície do cátodo dificultando, desse modo, o processo de deposição e formação regular do revestimento compósito. Já nas condições de pH mais alto (5,5) a evolução do gás hidrogênio é menor, portanto, um potencial maior afetará principalmente a mobilidade eletroforética das macromoléculas de quitosana e, dessa forma, a concentração de quitosana na superfície do cátodo será maior em comparação à utilização de um menor valor de potencial, favorecendo a deposição de um filme mais homogêneo nessas condições (ZHITOMIRSKY; HASHAMBHOY, 2007; DEV et al., 2015). Além disso, a maior estabilidade da suspensão com pH 5,5, evidenciada pelo maior valor de potencial zeta ($PZ = 45,6$ mV; Tabela 5), também pode influenciar no processo de deposição e favorecer a formação de revestimentos mais homogêneos (AVCU et al., 2019).

A Figura 11 mostra os resultados de composição química obtidos por EDX (mapas de EDX para o tungstênio: W). Pode-se observar uma distribuição homogênea de tungstênio na superfície de todos os revestimentos (mapas de EDX, Figura 11a, b, c, d). Os espectros de EDX também mostram a presença de carbono e oxigênio que podem ser associados à matriz de quitosana depositada (MOLAEI et al., 2016; TABESH et al., 2019). De acordo com Cheng et al., (2012), é possível identificar uma região de transição sol-gel das macromoléculas de quitosana na interface do eletrodo em função do gradiente de pH estabelecido entre a suspensão eletrolítica e a região próxima à superfície do eletrodo devido a reações eletroquímicas. Dessa forma, a incorporação ou impregnação de nanopartículas de tungstênio à matriz de quitosana pode ocorrer durante o processo de transição do hidrogel de quitosana durante o processo de EPD favorecendo, assim, a formação do compósito Quit-W em uma única etapa de deposição eletroforética.

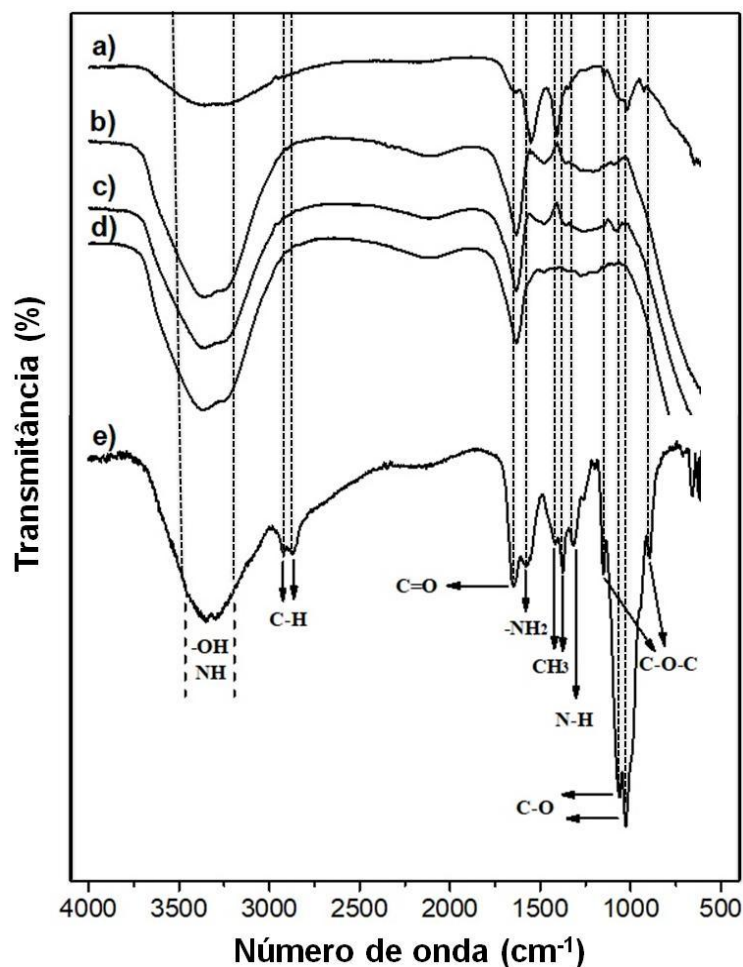
Figura 11: Mapas de EDX (tungstênio: W): a) Quit-W1; b) Quit-W2; c) Quit-W3; d) Quit-W4.



Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a literatura (BATMANGHELICH; GHORBANI, 2013), a deposição de partículas coloidais pode ser controlada por difusão quando se usa suspensões eletrolíticas com pH elevado (dentro da faixa de pH onde a quitosana é solúvel em meio aquoso, $\text{pH} \leq 6$; seção 3.5). Além disso, o pH da suspensão eletrolítica pode influenciar no grau de neutralização do polímero depositado. Portanto, os depósitos catódicos mostram um aumento no grau de neutralização quando o pH da suspensão é reduzido. Dessa forma, por influenciar diretamente no mecanismo de deposição, as características de revestimentos de quitosana obtidos a partir de suspensões com diferentes valores de pH podem apresentar diferenças significativas, como as observadas nos resultados de morfologia superficial (Figura 10). A Figura 12 mostra os espectros de infravermelho (IV-TF) dos revestimentos compósitos e da quitosana como recebida (pó de quitosana), usada para comparação.

Figura 12: Espectros de IV-TF: a) Quit-W1, b) Quit-W2, c) Quit-W3, d) Quit-W4, e) Pó de quitosana.



Fonte: Arquivo pessoal.

O espectro da quitosana (Figura 12e) mostra sinais específicos, com ênfase nos picos em torno de 896 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} atribuídos às vibrações das ligações glicosídicas da estrutura sacarídica, --C--O--C-- (GEBHARDT et al., 2012; CARNEIRO et al., 2013). Os picos em 2871 cm^{-1} e 2919 cm^{-1} foram atribuídos à vibração C–H; já os picos em 1035 cm^{-1} e 1062 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de alongamento C–O (GEBHARDT et al., 2012; SHI et al., 2016; CHEN et al., 2019). Os picos localizados em 1376 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} foram atribuídos aos modos de deformação simétrica do grupo CH_3 (GEBHARDT et al., 2012; SHI et al., 2016). O pico em 1318 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de deformação do grupo C–H ligado ao grupo N–H da amida III (GEBHARDT et al., 2012; MAHLOOJI; ATAPOUR; LABBAF, 2019). O pico em 1560 cm^{-1} foi atribuído à flexão de N–H do grupo amida II e o pico em 1656 cm^{-1} foi atribuído à vibração de alongamento C=O do grupo amida I (GEBHARDT et al., 2012; SHI et al., 2016). A banda larga localizada entre 3357 e 3440 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento dos grupos --OH e N–H (GEBHARDT et al., 2012; SHI et al., 2016; FIROUZI et al., 2017).

Os espectros dos revestimentos compósitos de Quit-W apresentaram a maioria dos sinais característicos dos grupos funcionais da quitosana, com destaque para o revestimento Quit-W1 (Figura 12a). Nota-se, também, a influência do tungstênio na formação do compósito Quit-W, devido ao deslocamento ou diminuição na intensidade das bandas referentes aos grupos funcionais da quitosana que podem interagir com espécies metálicas para formação de complexos, ou seja, às bandas referentes aos grupos amina e hidroxila.

Estes resultados mostram que o revestimento de Quit-W1, obtido nas condições operacionais de 10 V e pH 5,5, foi depositado em condições favoráveis para obter uma matriz quitosana estável. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para o processo de deposição de filmes de quitosana por EPD (DEV et al., 2015); onde os autores concluíram que potenciais maiores que 10 V produzem grandes quantidades de gás na superfície do cátodo, dificultando o processo de deposição. Já em valores de pH abaixo de 5,5, a diminuição da densidade da carga líquida das macromoléculas de quitosana pode influenciar na taxa de deposição e, conseqüentemente, na formação adequada de revestimentos à base de quitosana.

Como mencionado anteriormente (seção 3.5), a formação e evolução de bolhas de gás hidrogênio na superfície do cátodo pode aumentar consideravelmente

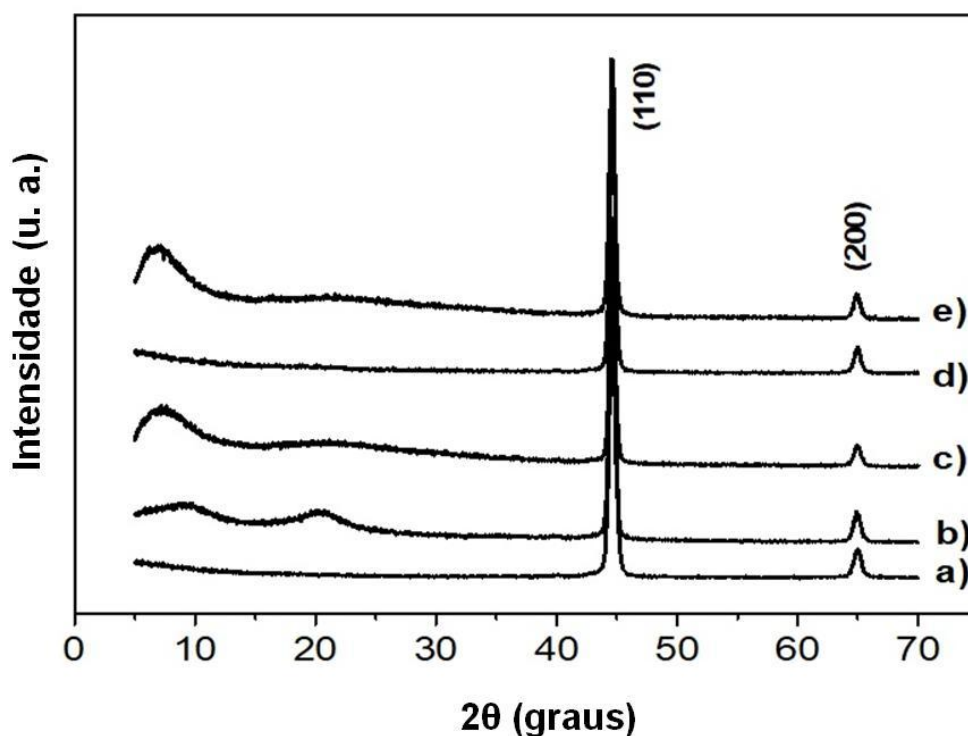
em suspensões com valores de pH baixo, principalmente com aplicação de elevados potenciais de deposição, dificultando ainda mais o processo de formação dos revestimentos por EPD em suspensões aquosas, pois as bolhas formadas podem ficar aderidas na superfície do substrato e, conseqüentemente, atrapalhar o processo adequado de nucleação ou acomodação de partículas no revestimento (SORKHI et al., 2014; REHMAN et al., 2019).

Uma diminuição na quantidade e intensidade dos picos e/ou bandas dos revestimentos compósitos em relação ao pó de quitosana pode ser observada nos espectros de IV-TF (Figura 12). De acordo com a literatura, esse fenômeno é comum em revestimentos compósitos à base de quitosana e pode ser explicado devido a interações entre os grupos funcionais da quitosana e espécies orgânicas (por exemplo, outros polímeros, fármacos, moléculas biológicas) ou inorgânicas (por exemplo, metais, materiais cerâmicos, derivados do carbono como grafeno e nanotubos de carbono, entre outros) utilizadas na formação do compósito (HASSAN et al., 2014; YAN et al., 2015).

Em estudo sobre a síntese de filmes compósitos de MnO_2 -quitosana (HASSAN et al., 2014), os autores concluíram que a formação dos filmes pode ser explicada por diferentes tipos de interações como, por exemplo, interações eletrostáticas, interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre as nanopartículas de MnO_2 e os grupos hidroxila e aminas primárias presentes na cadeia polimérica da quitosana. A formação do compósito de quitosana-cobre foi atribuída a mudanças na intensidade e deslocamento dos sinais no espectro de infravermelho associados aos grupos N-H, possivelmente devido às interações entre esses grupos e as nanopartículas de cobre (TABESH et al., 2019).

Em estudo sobre a seletividade de ligação entre íons metálicos e a quitosana (VOLD et al., 2003), foi evidenciado que a formação de complexos aumenta com a elevação do pH indicando uma interação entre os íons metálicos e os grupos amina desprotonados presentes na cadeia polimérica. Portanto, as alterações observadas na intensidade e posição dos sinais de IV-TF associados aos grupos funcionais amina e hidroxila da quitosana podem ser uma indicação de sua interação com o tungstênio para a formação do compósito Quit-W. Os resultados de difração de raios-X (DRX) são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Parâmetros de DRX: a) Aço (1020), b) Quit-W1, c) Quit-W2, d) Quit-W3, e) Quit-W4.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os parâmetros de difração do revestimento compósito Quit-W1 mostram sinais característicos de quitosana semicristalina em aproximadamente $2\theta = 9-10^\circ$ e $2\theta = 19-20^\circ$ (CUI, L. et al., 2018; TABESH et al., 2019). Por sua vez, os compósitos Quit-W2 e Quit-W4 apresentaram apenas o pico em torno de $2\theta = 9-10^\circ$. Estes resultados confirmam a deposição do filme de quitosana sobre o substrato (aço 1020). Já no revestimento compósito Quit-W3 apenas os picos do substrato em aproximadamente $2\theta = 45^\circ$ (110) e $2\theta = 65^\circ$ (200) são exibidos, arquivo ICDD 01-087-0721 (MARULANDA CARDONA et al., 2017).

A ausência de picos de quitosana no filme compósito obtido nas condições operacionais de 5 V e pH 5,5 (Quit-W3) pode ser atribuída à deposição de um revestimento fino, não homogêneo e amorfo na superfície do eletrodo. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para nanocompósitos de hidroxiapatita-prata-quitosana obtidos por eletrodeposição (PANG; ZHITOMIRSKY, 2008), para um nanocompósito de quitosana-grafeno (WU et al., 2018) e em estudo sobre a eletrossíntese mediada por quitosana de nanocompósitos do tipo orgânico-inorgânico (ZHITOMIRSKY; HASHAMBHOY, 2007). Assim, uma melhor

caracterização do compósito Quit-W3 foi realizada pelos resultados de MEV (Figura 10e, f), EDX (Figura 11c) e IV-TF (Figura 12c).

A ausência do pico em $2\theta = 19-20^\circ$ nos revestimentos obtidos a pH 3,5 (Quit-W2 e Quit-W4) pode ser atribuída ao uso de uma suspensão eletrolítica menos estável para a deposição desses compósitos, com base no menor valor de potencial zeta da suspensão nesse valor de pH ($PZ = 25,8$ mV; Tabela 5), levando à deposição de matrizes de quitosana menos estáveis e mais amorfas em comparação com o compósito Quit-W1 obtido a partir de uma suspensão mais estável ($ZP = 45,6$ mV; Tabela 5) (MOLAEI et al., 2015; HEISE et al., 2017; AVCU et al., 2019). Além disso, o uso de um potencial mais adequado para a deposição de filmes de quitosana mais homogêneos pode explicar as diferenças observadas nos resultados de DRX entre os compósitos Quit-W1 e Quit-W3, uma vez que ambos foram obtidos usando suspensões com o mesmo valor de pH (DEV et al., 2015).

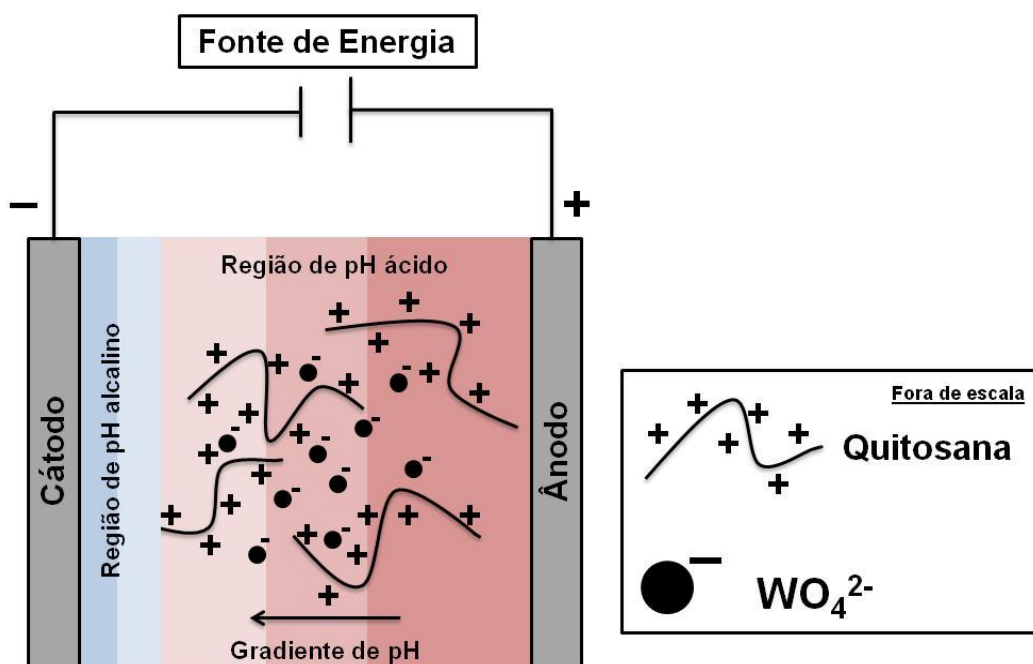
A literatura relata que as ligações de hidrogênio entre os grupos amina e hidroxila presentes na cadeia polimérica da quitosana podem ser quebradas devido à interação das moléculas de quitosana com outras espécies na formação de complexos, levando a uma diminuição no grau de cristalinidade dos filmes de quitosana obtidos por deposição eletroforética (PANG; ZHITOMIRSKY, 2008; WANG et al., 2014; CUI, L. et al., 2018; WU et al., 2018).

Em estudo sobre a formação de revestimentos compósitos de quitosana e magnésio (FRANCIS; YANG; BOCCACCINI, 2019), os autores atribuíram a ausência de picos de quitosana a um menor grau de cristalinidade do filme após o processo de formação do compósito. Ainda segundo os autores, também existe uma relação direta entre a cristalinidade dos filmes de quitosana e o grau de desacetilação do polímero utilizado na preparação da suspensão. Um alargamento dos picos de difração também pode indicar uma diminuição na cristalinidade de filmes à base de quitosana (CUI, L. et al., 2018). Portanto, a interação entre as moléculas de quitosana e os íons tungstato, combinada com a influência das condições operacionais utilizadas para a deposição dos revestimentos compósitos, pode justificar as observações relacionadas aos resultados de DRX. A ausência de picos de tungstênio pode ser explicada pela pequena quantidade de sal (tungstato de sódio) usada para preparar suspensões estáveis para o processo de deposição.

O mecanismo de neutralização catódica é o mais aceito para explicar a deposição eletroforética de filmes à base de quitosana (Equações 4 e 7; seção 3.5).

De acordo com esse mecanismo, quando as moléculas de quitosana tornam-se carregadas positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 6,5$), por meio da protonação de seus grupos amina, elas podem ser atraídas na direção do cátodo (eletrodo com carga negativa) por atração eletrostática. Dessa forma, as moléculas de quitosana movimentam-se em direção à superfície do cátodo e se depositam na forma de um filme insolúvel por meio da neutralização de seus grupos amina carregados positivamente ($-\text{NH}_3^+$) pelos íons hidróxido (OH^-) gerados na superfície do cátodo (Equações 5 e 6; seção 3.5) devido a reações eletroquímicas (ZHITOMIRSKY; HASHAMBHOY, 2007; SIMCHI et al., 2009; WANG et al., 2014). A Figura 14 mostra um esquema de um possível mecanismo para explicar o processo de formação do revestimento compósito de Quit-W por EPD.

Figura 14: Ilustração do mecanismo de deposição do revestimento compósito de Quit-W.



Fonte: Arquivo pessoal.

Revestimentos compósitos à base de quitosana podem ser obtidos devido à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio entre os grupos amina ou hidroxila presentes em sua estrutura polimérica com outras moléculas orgânicas ou por meio da formação de complexos com espécies inorgânicas como, por exemplo, íons metálicos (VOLD et al., 2003). Além disso, a quitosana pode formar um complexo eletrostático em ambiente ácido (RINAUDO, 2006). Dessa forma, devido à carga adquirida pelas moléculas de quitosana em soluções ácidas, também são possíveis

interações eletrostáticas entre o polieletrólito catiônico e as espécies com carga negativa (LI et al., 2010; HEISE et al., 2017). Portanto, os mecanismos de atração eletrostática entre as moléculas de quitosana com carga positiva e os íons tungstato com carga negativa (WO_4^{2-}), aliada à capacidade da quitosana para formar complexos com íons metálicos, podem explicar a formação do filme compósito de quitosana-tungstênio (VOLD et al., 2003; HEISE et al., 2017).

Mecanismos semelhantes foram propostos na literatura para explicar a formação de filmes compósitos à base de quitosana com espécies inorgânicas como, por exemplo, nanopartículas de ouro (AHMED et al., 2014), biovidro (HEISE et al., 2018; MOLAEI; YOUSEFPOUR, 2018), hidroxiapatita (MOLAEI; YOUSEFPOUR, 2018; AVCU et al., 2019), nanopartículas de prata (WANG, Y. et al., 2015; THINAKARAN et al., 2020) e óxido de zinco (LI et al., 2010). Portanto, quando as moléculas de quitosana são atraídas para o cátodo (eletroforese), elas arrastam os íons tungstato formando uma matriz de quitosana impregnada com tungstênio após a neutralização catódica das moléculas de quitosana (Equação 7).

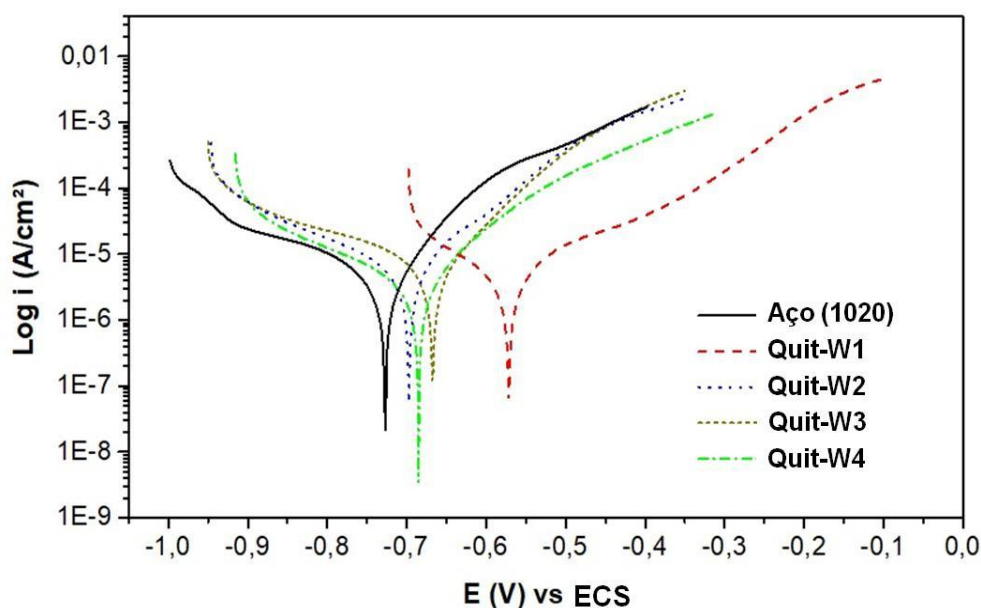
De acordo com Tsyntsaru et al., (2012), a eletrodeposição do tungstênio metálico a partir da solução aquosa não é possível devido à formação de óxido de tungstênio na superfície do cátodo. Portanto, o óxido de tungstênio também pode ser formado eletroquimicamente na superfície do cátodo, juntamente com a deposição eletroforética da quitosana. Resultado semelhante foi observado para a formação do compósito MnO_2 -quitosana (HASSAN et al., 2014).

A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros eletroquímicos de corrosão, potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica (PP) utilizando a técnica de extrapolação das retas de Tafel, das chapas de aço 1020 revestidas com os compósitos de Quit-W e sem revestimento (SAMBYAL et al., 2018; MACEDO et al., 2019). A Figura 15 apresenta as curvas de PP obtidas em meio de NaCl (3,5 %).

Tabela 6: Resultados de corrosão em NaCl (3,5 %), dos compósitos de Quit-W e do aço 1020.

Experimento	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Aço (1020)	$-0,75 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,7$
Quit-W1	$-0,64 \pm 0,08$	$4,0 \pm 0,2$
Quit-W2	$-0,69 \pm 0,01$	$6,6 \pm 0,4$
Quit-W3	$-0,64 \pm 0,08$	$5,0 \pm 2,1$
Quit-W4	$-0,65 \pm 0,03$	$7,7 \pm 1,6$

Figura 15: Curvas de polarização potenciodinâmica dos compósitos de Quit-W e do aço 1020.



Fonte: Arquivo pessoal.

Um deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) em direção a valores mais nobres pode ser observado nas curvas polarização para os revestimentos compósitos em comparação com o aço 1020 não revestido. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) do compósito Quit-W1 comprova que este revestimento tem um melhor desempenho de resistência à corrosão em comparação com o aço não revestido e com os outros compósitos (Tabela 6). Os resultados de MEV (Figura 10a, b), IV-TF (Figura 12a) e DRX (Figura 13b) mostraram que esse revestimento é constituído por uma matriz de quitosana uniforme, com uma distribuição homogênea de tungstênio (Figura 11a) e que não apresenta defeitos em sua estrutura superficial atuando como uma barreira protetora mais eficiente entre o meio corrosivo e o substrato (aço 1020), em comparação aos outros revestimentos compósitos, reduzindo, dessa forma, a difusão de espécies corrosivas até a superfície do aço (ZANCA et al., 2019).

Pode ser observado nas curvas de polarização que as reações catódicas e anódicas foram afetadas pelos revestimentos compósitos. Resultado semelhante foi observado na literatura (CHEN et al., 2019). Uma mudança no potencial de corrosão em direção a valores menos negativos, aliado a uma redução da densidade da corrente de corrosão pode indicar uma diminuição na tendência termodinâmica e cinética do processo corrosivo, respectivamente. Além disso, as modificações observadas nas formas do ramo anódico e catódico das curvas de polarização

comprovam as modificações no processo de dissolução do metal sob condições corrosivas e, conseqüentemente, em seu mecanismo de corrosão (POZZO et al., 2019).

De acordo com a literatura (PITAKCHATWONG et al., 2018), um inibidor de corrosão orgânico pode ser classificado como anódico ou catódico quando a alteração do potencial de corrosão for superior a 85 mV. Portanto, por apresentar uma alteração no potencial de corrosão menor que 85 mV, aliada à presença de tungstênio impregnado na matriz de quitosana, o revestimento de Quit-W pode ser considerado como um sistema de proteção mista (anódico/catódico).

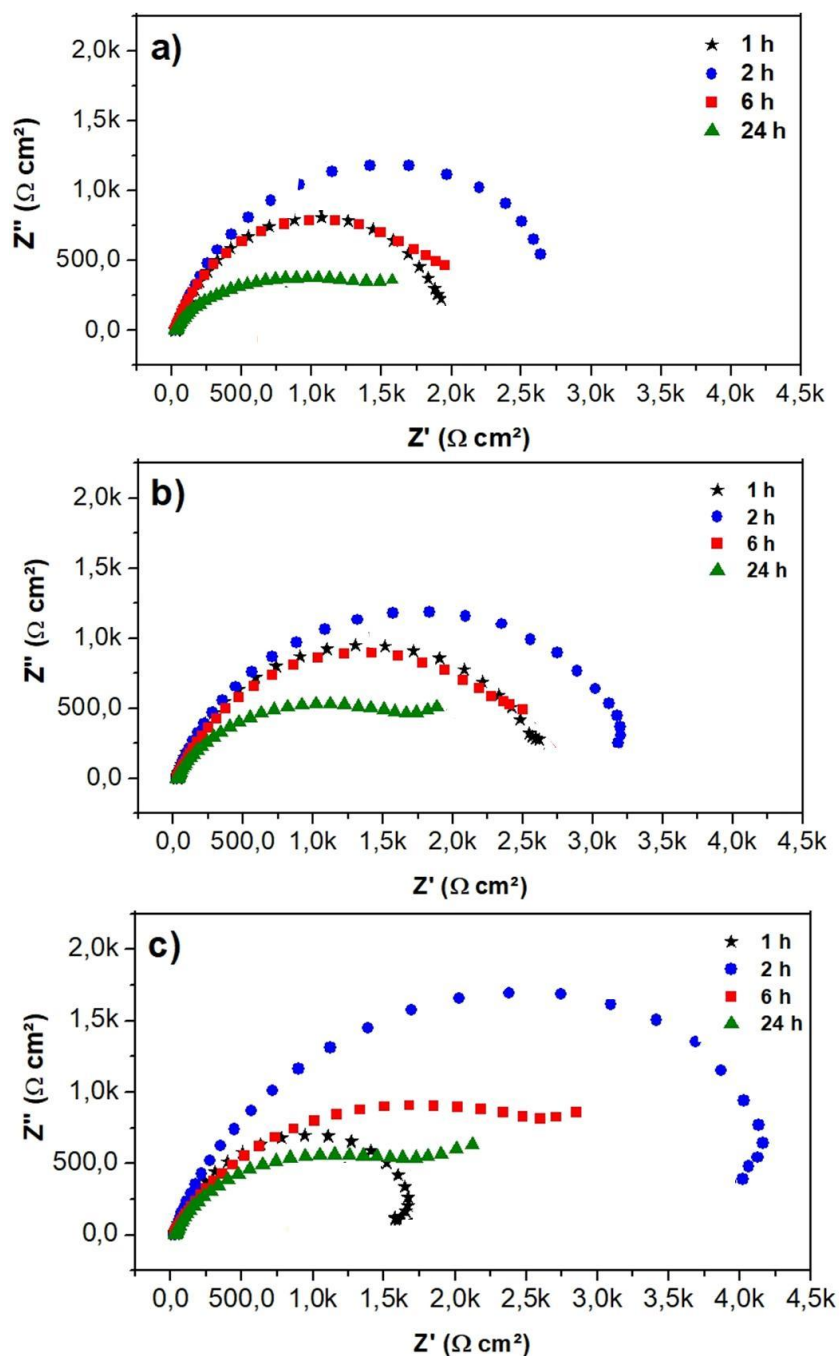
A influência significativa do pH da suspensão eletrolítica pode ser destacada, pois os melhores resultados de resistência à corrosão foram observados quando o pH foi avaliado no valor mais alto, pH 5,5. Resultados semelhantes foram observados em estudo sobre a resistência à corrosão do compósito quitosana-hidroxiapatita-nanotubo de carbono (BATMANGHELICH; GHORBANI, 2013). Segundo os autores um aumento na resistência à corrosão do compósito relacionado com o aumento do pH da suspensão pode ser explicado devido à deposição de revestimentos mais homogêneos e com melhores propriedades de barreira, pois em condições de pH mais elevados (pH em torno de 5) ocorre uma maior facilidade no processo de neutralização do polieletrólito e, conseqüentemente, o processo de deposição é facilitado gerando revestimentos mais espessos em comparação com revestimentos obtidos de suspensões com baixo pH (pH em torno de 3). Esse fenômeno também foi observado neste trabalho.

Os experimentos de impedância (EIE) foram realizados para o revestimento compósito mais resistente à corrosão (Quit-W1). Também foram realizados experimentos de EIE para o aço 1020 sem revestimento e para um filme de quitosana sem tungstênio depositado nas mesmas condições que o compósito Quit-W1 (10V; pH 5,5), utilizados para comparação. Os diagramas de EIE foram obtidos durante as primeiras 24 h de imersão ao meio corrosivo de NaCl (3,5 %) à temperatura ambiente (25 ± 2 ° C), com o objetivo de avaliar o desempenho protetor dos sistemas ao longo do tempo (Figura 16).

A formação de um único semicírculo na região de altas frequências foi observada nos diagramas de impedância, correspondendo a um processo de resistência à transferência de carga (R_{tc}). Também é possível observar a possível formação de um segundo fenômeno na região de baixa frequência após 24 h de

exposição ao meio corrosivo para todos os três sistemas, provavelmente causado por processos de difusão de espécies eletroquimicamente ativas (íons metálicos gerados no processo corrosivo) na superfície dos eletrodos (CUI, H. F. et al., 2018; WU et al., 2018).

Figura 16: Espectros de impedância para Quit-W (gráficos de Nyquist), obtidos em diferentes tempos de imersão em NaCl (3,5 %): a) Aço (1020), b) Quitosana (pura), c) Quit-W1.



Fonte: Arquivo pessoal.

Nota-se que após 24 h de imersão o aço diminuiu significativamente sua resistência à corrosão em comparação com os outros sistemas. Além disso, os diagramas de impedância não são semicírculos perfeitos (semicírculo deprimido), o que pode indicar uma superfície porosa e não homogênea para os três sistemas (HASSAN et al., 2014; HEISE et al., 2018; SAMBYAL et al., 2018; COQUERY et al., 2019).

Os três sistemas estudados apresentaram comportamentos semelhantes durante o período de imersão, ou seja, um aumento nos valores de impedância até 2 h após a imersão, seguidos de uma redução no valor da impedância até o final do período de imersão (24 h). Embora os valores de impedância sejam semelhantes aos três sistemas testados, observou-se que o filme compósito de Quit-W1 apresentou maiores valores de impedância em quase todos os períodos de imersão avaliados.

O valor mais alto de resistência à transferência de carga, que pode ser obtido pelo diâmetro do semicírculo do diagrama de impedância (HEISE et al., 2018; WU et al., 2018), foi exibido pelo compósito Quit-W1 com aproximadamente $4,5 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$, seguido pelo revestimento de quitosana pura com $3,4 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ e do aço 1020 não revestido com $2,9 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$, todos após 2 h de imersão. Estes resultados mostram que a adição de tungstênio pode aumentar a resistência à corrosão de filmes de quitosana pura. Além disso, o revestimento compósito pode diminuir o processo de difusão de íons e, assim, reduzir a taxa de corrosão no substrato (aço 1020). Portanto, apesar de ter um efeito de barreira limitado, o compósito de Quit-W pode diminuir a área ativa na superfície do substrato metálico. Resultados semelhantes foram observados na literatura, segundo os quais a adição de uma espécie inorgânica à matriz de quitosana aumentou a resistência à corrosão do revestimento compósito (PANG; ZHITOMIRSKY, 2008; AHMED et al., 2014; HEISE et al., 2018; TABESH et al., 2019).

Portanto, o aumento da resistência à corrosão do revestimento compósito pode ser atribuído à capacidade da quitosana de formar uma barreira protetora entre o substrato e o meio corrosivo, juntamente com a presença de tungstênio e a possível formação de uma camada passiva de WO_3 gerado eletroquimicamente durante o processo de deposição ou em contato com o meio corrosivo (OLIVEIRA et al., 2015; CHEN et al., 2019). De acordo com a literatura (SAMBYAL et al., 2018), revestimentos aplicados em superfícies metálicas apresentam corrosão acelerada

quando expostos a um meio contendo íons cloreto (Cl^-), devido à sua alta taxa de difusão. Assim, para garantir uma proteção eficiente contra a corrosão, os revestimentos devem apresentar integridade estrutural associada à capacidade de recuperação dos possíveis danos causados pelo processo de corrosão.

Esses resultados mostram que os revestimentos compósitos de Quit-W podem ser aplicados para proteção do aço 1020 em meio NaCl (3,5 %), principalmente em aplicações de proteção temporária durante o armazenamento ou transporte de estruturas metálicas, pois observa-se que não houve melhora significativa na resistência à corrosão do aço 1020 para aplicações de longo prazo. Esses resultados podem ser explicados pela natureza porosa geralmente apresentada por revestimentos de quitosana obtidos em suspensões aquosas devido à intensa evolução do gás hidrogênio na superfície do cátodo (HEISE et al., 2018; COQUERY et al., 2019).

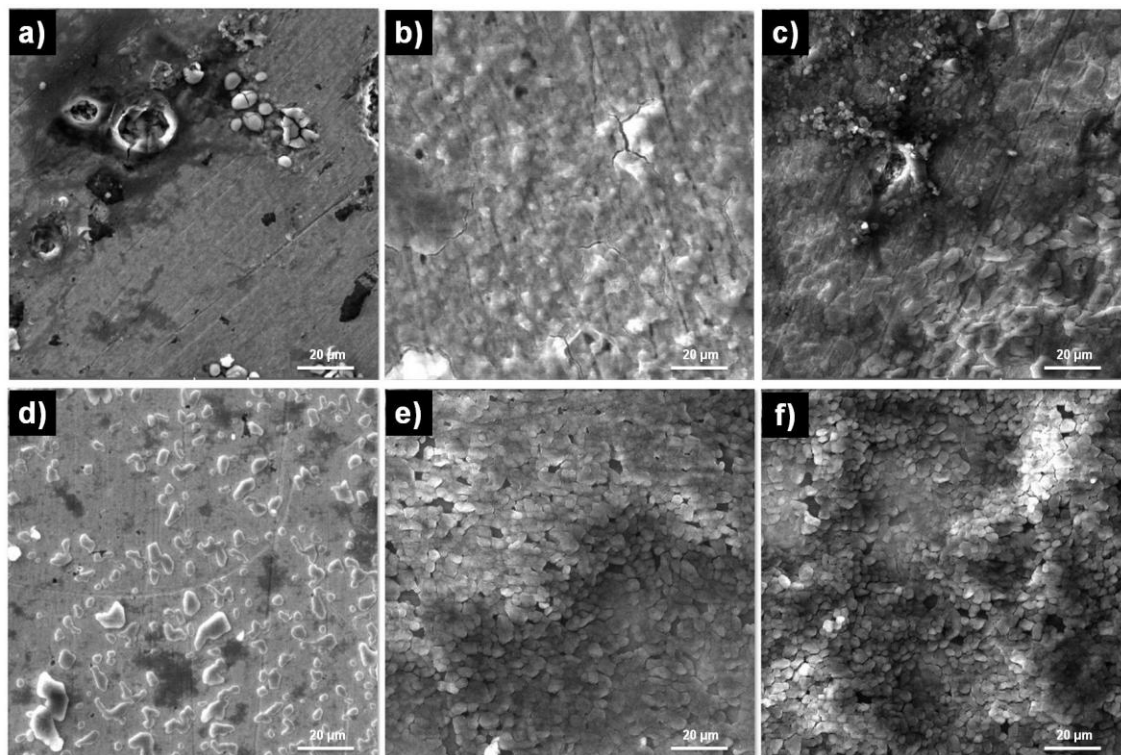
5.2 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados no artigo: OLIVEIRA, J. A. M.; de SANTANA, R. A. C.; WANDERLEY NETO, A. de O. Electrophoretic deposition and characterization of chitosan-molybdenum composite coatings, **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117382, 2021.

A morfologia superficial dos revestimentos compósitos de Quit-Mo depende das condições operacionais utilizadas no processo de deposição (Figura 17). De modo geral, nota-se que as condições experimentais utilizadas levaram à deposição de revestimentos com morfologia rugosa e/ou porosa típica de revestimentos de quitosana obtidos a partir de suspensões aquosas (ALTOMARE et al., 2012; ABDULLAH; BOCCACCINI, 2018). Observa-se um aumento na porosidade dos revestimentos com o aumento na concentração da suspensão eletrolítica combinada com o aumento no potencial de deposição. Consequentemente, os revestimentos compósitos obtidos na suspensão com maior concentração (suspensão 2) e com maiores valores de potencial de deposição (7,5 e 10 V) apresentaram morfologia mais porosa quando comparados aos revestimentos obtidos com menor potencial (5 V) e usando a suspensão com a menor concentração (suspensão 1). Essa

característica pode influenciar diretamente as propriedades de barreira do revestimento e, conseqüentemente, afetar suas propriedades de resistência à corrosão (Tabela 7).

Figura 17: MEV (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10 V.



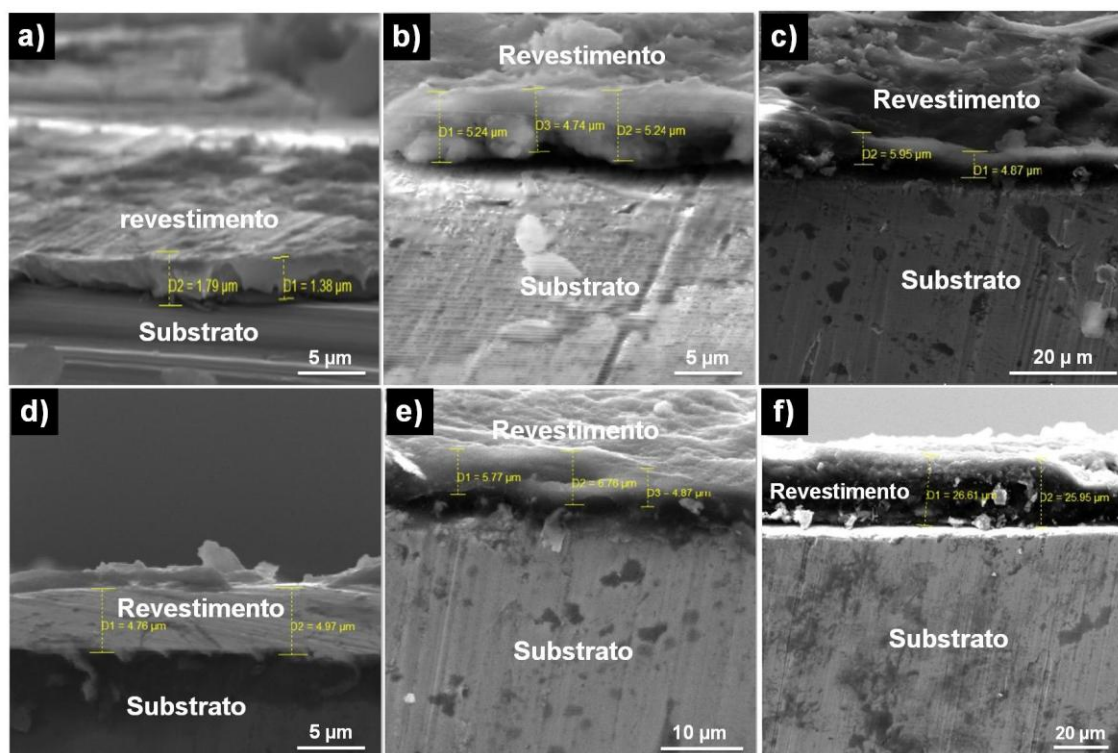
Fonte: Arquivo pessoal.

As suspensões de quitosana têm uma tensão superficial líquida relativamente baixa; dessa forma, bolhas grandes e homogêneas que aderem à superfície do revestimento podem ser formadas durante o processo de EPD, favorecendo a formação de grandes poros na superfície dos revestimentos que podem até atingir a superfície do substrato. Como resultado, um aumento na concentração de quitosana na suspensão eletrolítica pode favorecer a formação de revestimentos com alta porosidade (ZHANG et al., 2016).

De acordo com Rehman et al., (2019), existe uma correlação entre a concentração de quitosana e a homogeneidade do revestimento, sendo observados revestimentos mais homogêneos com o aumento da concentração de quitosana. Em nosso estudo, o mesmo comportamento foi observado com o aumento da concentração de quitosana e molibdato de sódio na suspensão, que favoreceu a formação de filmes mais homogêneos e com uma distribuição uniforme de poros no

revestimento. Além da concentração dos reagentes, a elevação do campo elétrico (potencial de deposição) também pode influenciar na homogeneidade dos revestimentos. O aumento do potencial de deposição pode aumentar a força motriz que atua nas partículas carregadas em suspensão durante o processo de EPD. Entretanto, para cada suspensão, é necessário encontrar o potencial ótimo para obter uma melhor uniformidade no revestimento, pois elevados potenciais podem afetar a taxa de deposição e a estrutura do revestimento (BESRA; LIU, 2007). Para analisar a influência dos parâmetros potencial elétrico e concentração dos reagentes utilizados no processo de deposição do compósito Quit-Mo, em relação à espessura de camada depositada, foram obtidas imagens de MEV da seção transversal dos revestimentos (Figura 18).

Figura 18: MEV da seção transversal (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10V.



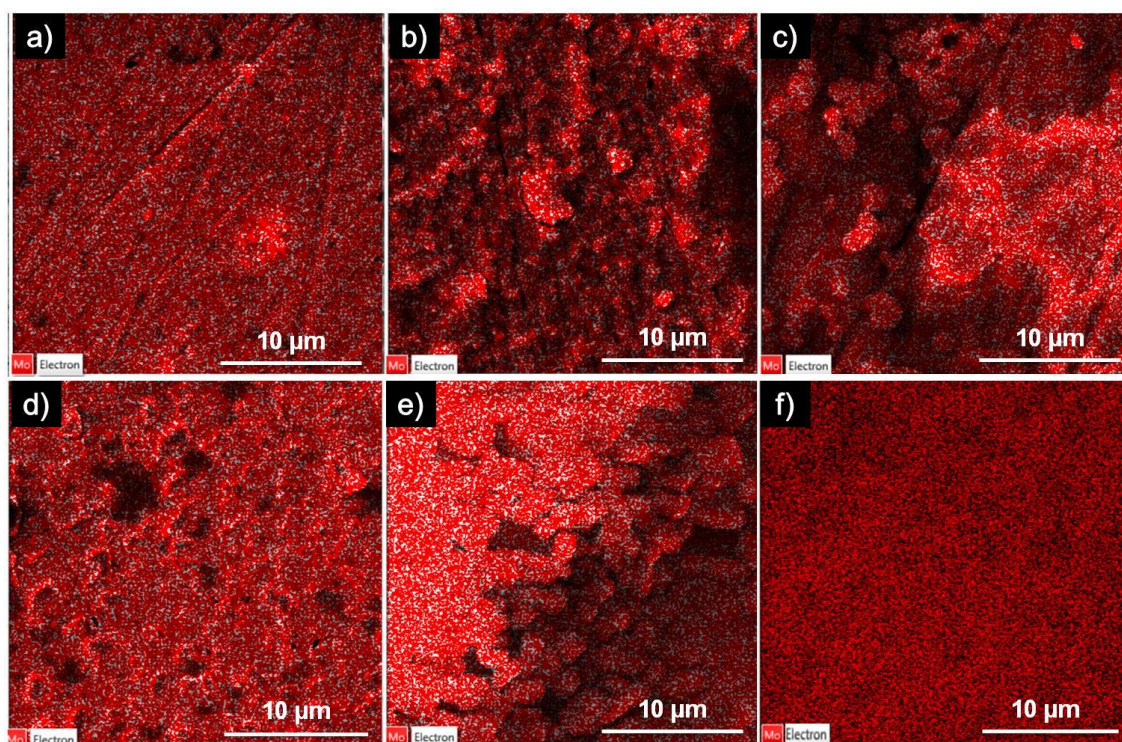
Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se que os revestimentos compósitos apresentaram diferentes espessuras (1,38–26,61 μm), dependendo das condições experimentais e das concentrações utilizadas no processo de deposição. Em geral, foi observado um aumento na espessura dos revestimentos quando a concentração dos reagentes e o

potencial elétrico foram avaliados nos valores mais altos (suspensão 2 e potenciais 7,5 e 10 V). As imagens da seção transversal comprovam as diferentes morfologias observadas para cada revestimento composto em função das condições experimentais utilizadas no processo de EPD. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (GEBHARDT et al., 2012; SORKHI et al., 2014), onde a influência do campo elétrico e da evolução de gás hidrogênio na superfície do cátodo levou a formação de revestimentos com aspecto rugoso apresentando marcas das bolhas de H_2 aderidas na superfície do substrato durante o processo de deposição.

Para confirmar a deposição e distribuição do molibdênio (Mo) na formação do composto Quit-Mo, foram obtidos mapas de EDX para o Mo (Figura 19). A presença e uma distribuição homogênea de molibdênio são observadas em todos os revestimentos compostos. Estes resultados mostram que o revestimento é formado por uma matriz de quitosana impregnada com molibdênio. Resultado semelhante ao observado para o revestimento composto de quitosana-tungstênio (Quit-W).

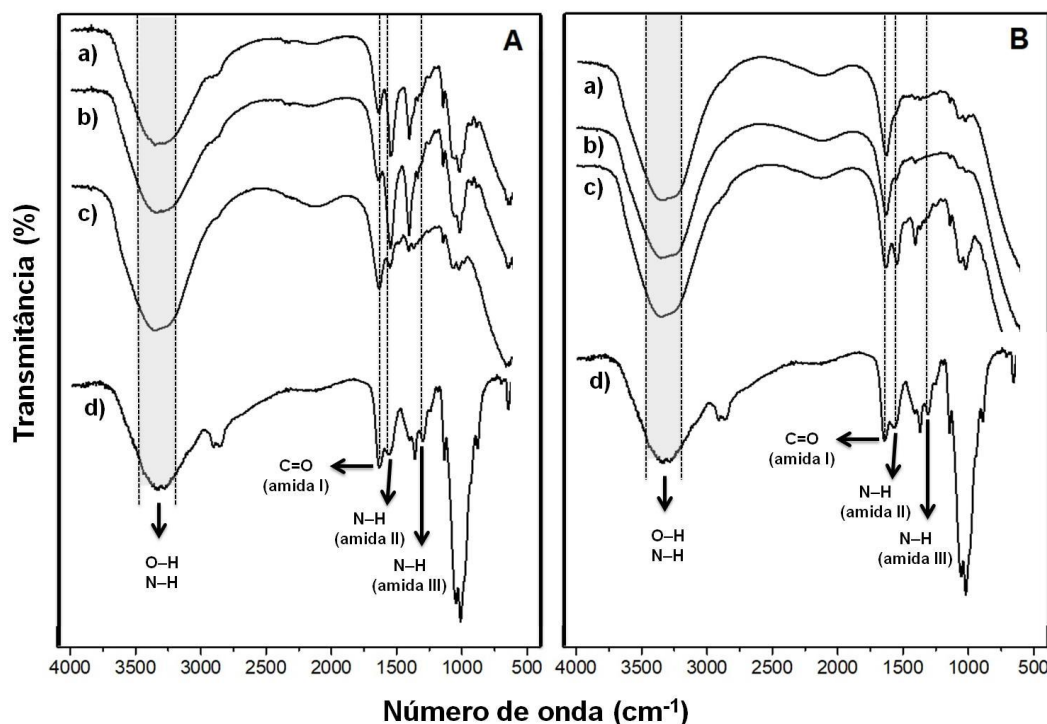
Figura 19: Mapas de EDX para o Mo (Quit-Mo): suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V; suspensão 2: d) 5V, e) 7,5V, f) 10V.



Fonte: Arquivo pessoal.

Em estudo sobre o compósito quitosana-prata/hidroxiapatita obtido por deposição eletroquímica (YAN et al., 2015), também foi observado uma distribuição homogênea de Ag, O, P e Ca no compósito, comprovando a eficiência da técnica de EPD para produção de revestimentos com excelente distribuição de seus componentes. Esta distribuição homogênea de Mo na matriz de quitosana mostra que juntos, tanto a quitosana quanto o Mo, foram codepositados em uma única etapa no processo de EPD. Deste modo, o revestimento obtido pode garantir que toda a superfície do substrato (aço 1020) esteja coberta com o inibidor de corrosão formando uma barreira protetora entre o substrato e o meio corrosivo. Os resultados de infravermelho (IV-TF) dos revestimentos compósitos obtidos nas duas concentrações e da quitosana em forma de pó (utilizado para comparação), são mostrados na Figura 20.

Figura 20: Espectros de IV-TF (Quit-Mo): (A) suspensão 1: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V, d) Quitosana em pó; (B) suspensão 2: a) 5V, b) 7,5V, c) 10V, d) Quitosana (pó).



Fonte: Arquivo pessoal.

No espectro do pó de quitosana (Figura 20Ad, Bd) é possível identificar alguns sinais característicos de seus grupos funcionais como, por exemplo, a banda localizada em 1318 cm^{-1} referente à vibração de deformação do grupo N-H da amida III (GEBHARDT et al., 2012; MAHLOOJI et al., 2019). A banda localizada em

aproximadamente a 1560 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento do grupo NH da amida II (GEBHARDT et al., 2012; MAHLOOJI et al., 2019). A banda localizada a 1655 cm^{-1} refere-se ao alongamento C=O (amida I) da unidade de glucosamina (GEBHARDT et al., 2012; CARNEIRO et al., 2013; MAHLOOJI et al., 2019). E a banda larga localizada na região de 3357 a 3440 cm^{-1} é referente às vibrações de alongamento dos grupos N–H e O–H (CARNEIRO et al., 2013; SHI et al., 2016; MAHLOOJI et al., 2019).

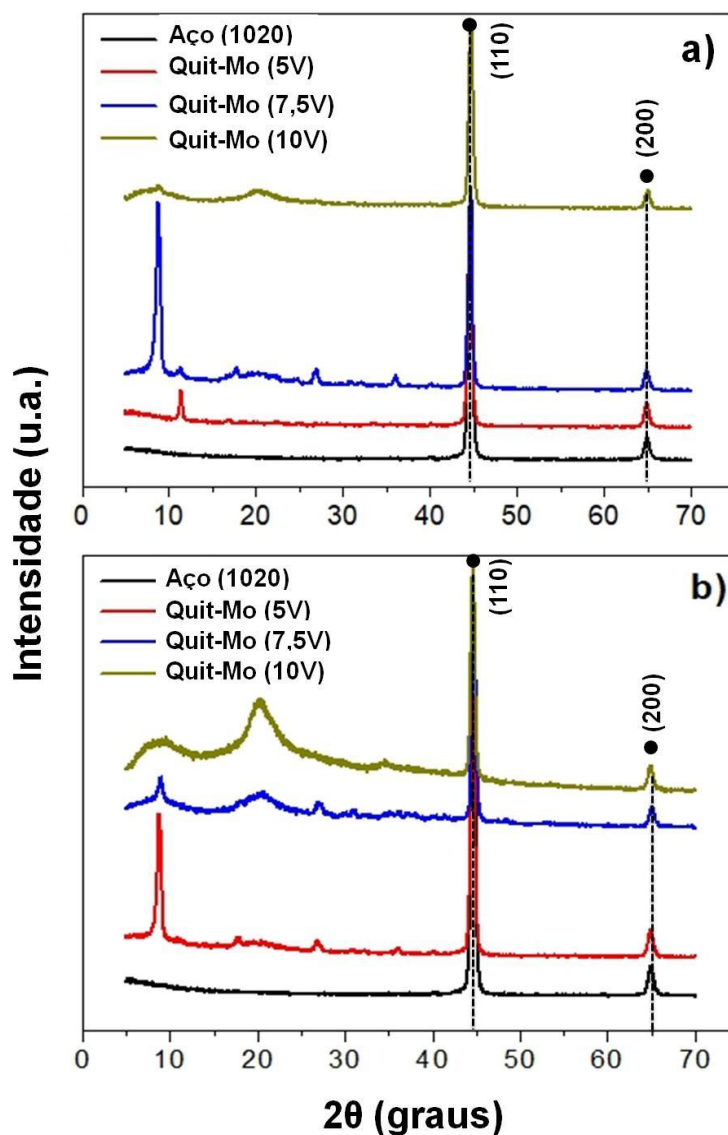
É possível identificar nos espectros referentes aos revestimentos compósitos de Quit-Mo (Figura 20Aa–c, Ba–c) sinais característicos dos grupos funcionais da quitosana. Assim, nota-se que a quitosana não foi danificada durante o processo de EPD e, portanto, os revestimentos podem ser adequadamente depositados nas duas concentrações utilizadas na preparação das suspensões eletrolíticas e em todas as condições experimentais avaliadas.

A falta de sinais característicos de molibdênio nos espectros de IV-TF para os revestimentos compósitos pode ser explicada pela pequena quantidade da fonte de metal (molibdato de sódio) usada na preparação de suspensões com estabilidade adequada. Resultado semelhante ao observado para o compósito Quit-W. A estabilidade da suspensão eletrolítica é uma propriedade fundamental para o sucesso do processo de EPD. Assim, por se tratar de uma propriedade bastante empírica não intimamente relacionada aos parâmetros físico-químicos fundamentais, a estabilidade da suspensão pode ser caracterizada pela tendência a evitar a floculação ou pela taxa de sedimentação das partículas em suspensão. Dessa forma, as suspensões estáveis não tendem a sedimentar ou flocular rapidamente e são essenciais para a formação de revestimentos densos e aderentes ao substrato (BESRA; LIU, 2007; AVCU et al., 2019).

É possível observar a interferência do Mo no processo de formação do revestimento compósito, devido à diminuição da intensidade ou o deslocamento dos sinais de alguns grupos funcionais da quitosana nos espectros, principalmente nos revestimentos obtidos com a maior concentração dos reagentes (suspensão 2, Figura 20B), provavelmente devido à maior quantidade de Mo impregnado na matriz de quitosana gerando um maior processo de complexação. Estudos anteriores mostraram que a interação entre os grupos funcionais da quitosana e outras espécies orgânicas ou inorgânicas durante a formação de compósitos pode influenciar nos resultados de infravermelho (WANG, X. et al., 2015; TABESH et al.,

2019). Os parâmetros de difração de raios-X (DRX) dos revestimentos compósitos de Quit-Mo e do aço 1020, usado para comparação, são mostrados na Figura 21.

Figura 21: Parâmetros de DRX (Quit-Mo): a) suspensão 1, b) suspensão 2. (●): estrutura cristalina de aço 1020 (arquivo ICDD 01-087-0721).



Fonte: Arquivo pessoal.

Os picos de difração localizados em aproximadamente $2\theta = 10^\circ$ e 20° podem ser atribuídos à estrutura polimérica da quitosana semicristalina (PANG; ZHITOMIRSKY, 2005a). Observa-se que a adição de Mo influenciou na estrutura cristalina da quitosana principalmente nos revestimentos depositados nos potenciais de 5 e 7,5 V para as duas suspensões. Consequentemente, nota-se que o uso de maiores potenciais de deposição pode reduzir o efeito da adição de espécies

inorgânicas na estrutura semicristalina dos filmes de quitosana obtidos por EPD, favorecendo a deposição mais adequada da matriz de quitosana (DEV et al., 2015).

Estudos anteriores mostraram que a diminuição no grau de cristalinidade dos revestimentos de quitosana obtidos por EPD pode ser atribuída à quebra de interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e amina presentes na cadeia polimérica da quitosana, causada por interações entre esses grupos funcionais da quitosana com outras espécies utilizadas na formação de compósitos (WANG et al., 2014; CUI, H. F. et al., 2018). Estudos recentes sobre a funcionalização de revestimentos à base de quitosana com dissulfeto de molibdênio (MoS_2) também mostraram uma menor cristalinidade no compósito, causada devido às interações químicas entre os materiais durante o processo de formação do compósito (JIANG et al., 2018; CAO et al., 2019).

De acordo com Francis et al., (2019), uma redução no grau de cristalinidade nos revestimentos de quitosana, juntamente com a sobreposição ou interferência de picos de outras espécies usadas no processo de conversão dos revestimentos, pode explicar a ausência de sinais relacionados à estrutura física da quitosana nos resultados de DRX. É possível observar a presença de picos de baixa intensidade em 2θ entre $10\text{--}40^\circ$ nos compósitos obtidos nos potenciais de 5 e 7,5 V nas duas suspensões (Figura 21a, b), possivelmente referentes a espécies de óxido de molibdênio (PARISE et al., 1991). A ausência de picos de Mo mais intensos e característicos nos espectros de DRX também pode ser explicada devido à pequena quantidade da fonte de metal usada para preparar suspensões estáveis, como observado nos resultados do IV-TF, aliado à possível cobertura das nanopartículas de óxido de Mo pelas macromoléculas de quitosana, principalmente com o aumento da espessura do revestimento como evidenciado nas imagens de MEV da seção transversal (Figura 18).

Como explicado na seção 3.5 (referencial teórico), o mecanismo de neutralização catódica (Equações 4, 5, 6 e 7) é o mais aceito para explicar o processo de formação de revestimentos à base de quitosana, principalmente em suspensões eletrolíticas aquosas. Dessa forma, como descrito anteriormente para o compósito Quit-W, a evolução do gás hidrogênio na superfície do cátodo (Equação 5), durante o processo de deposição usando suspensões aquosas, pode influenciar na morfologia dos revestimentos à base de quitosana devido à relação direta entre o campo elétrico aplicado e a quantidade de gás hidrogênio gerado, pois as bolhas de

H₂ podem aderir à superfície do cátodo e promover a formação de porosidade nos filmes de quitosana (ALTOMARE et al., 2012; ABDULLAH; BOCCACCINI, 2018).

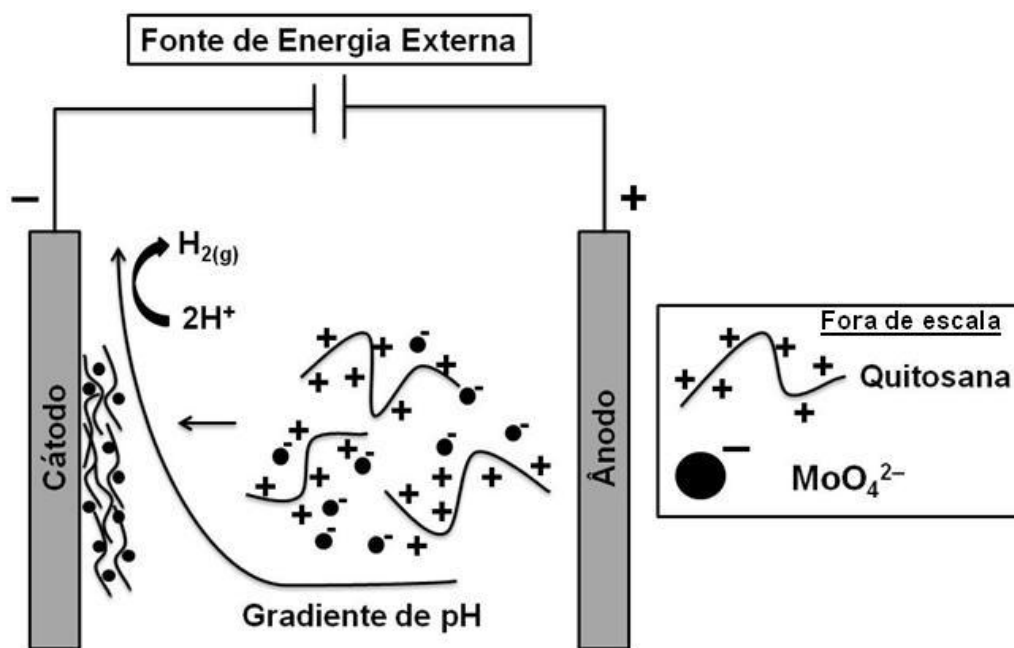
Segundo Besra e Liu (2007), a quantidade de material depositado geralmente aumenta com o aumento do campo elétrico. Além disso, a formação de um revestimento sobre um eletrodo é um fenômeno cinético, de modo que a velocidade ou taxa com que as partículas se acumulam na superfície do eletrodo influenciam o comportamento de formação do revestimento. Portanto, um alto campo elétrico pode aumentar a velocidade de movimento das partículas causando uma turbulência na suspensão e evitando a formação de um revestimento com estrutura compacta, ou seja, favorecendo a formação de revestimentos com morfologias mais rugosas e/ou porosas.

A formação de compósitos à base de quitosana pode ser explicada devido à presença dos grupos funcionais hidroxila e amina na cadeia polimérica que permite interações entre as moléculas de quitosana e outros compostos moleculares orgânicos através de ligações de hidrogênio (VOLD et al., 2003; HASSAN et al., 2014). Além disso, interações eletrostáticas podem ocorrer entre os grupos amina com carga positiva e espécies carregadas negativamente (LI et al., 2010; HEISE et al., 2017). Outra possibilidade relatada na literatura para explicar a formação de compósitos de quitosana com íons metálicos é a capacidade das moléculas de quitosana para formação de quelatos (complexos) com espécies metálicas (VOLD et al., 2003). Dessa forma, levando em consideração as possíveis interações entre as moléculas de quitosana e espécies inorgânicas, uma ilustração esquemática de um possível mecanismo de deposição para o revestimento compósito de Quit-Mo é apresentada na Figura 22.

O mecanismo proposto para explicar a formação do revestimento compósito de Quit-Mo obtido por EDP é semelhante ao utilizado para explicar a deposição do compósito Quit-W e baseia-se nos conceitos de interação eletrostática entre as moléculas de quitosana com carga positiva e os íons molibdato (MoO_4^{2-}) com carga negativa; além da capacidade que as moléculas de quitosana possuem para formar complexos com íons metálicos (VOLD et al., 2003; HEISE et al., 2017). Assim, com base no mecanismo de neutralização catódica estabelecido para explicar a deposição eletroforética de quitosana, assumimos que os íons molibdato são arrastados junto com as moléculas de quitosana por eletroforese e são depositados

simultaneamente com a quitosana para a formação de uma matriz polimérica impregnada com Mo.

Figura 22: Ilustração do mecanismo de deposição eletroforética do revestimento composto de quitosana-molibdênio (Quit-Mo).



Fonte: Arquivo pessoal.

A literatura também relata mecanismos semelhantes para explicar a formação de compósitos à base de quitosana com espécies inorgânicas como nanopartículas de ouro e de prata, biovidro e óxido de zinco (LI et al., 2010; AHMED et al., 2014; HEISE et al., 2018; THINAKARAN et al., 2020).

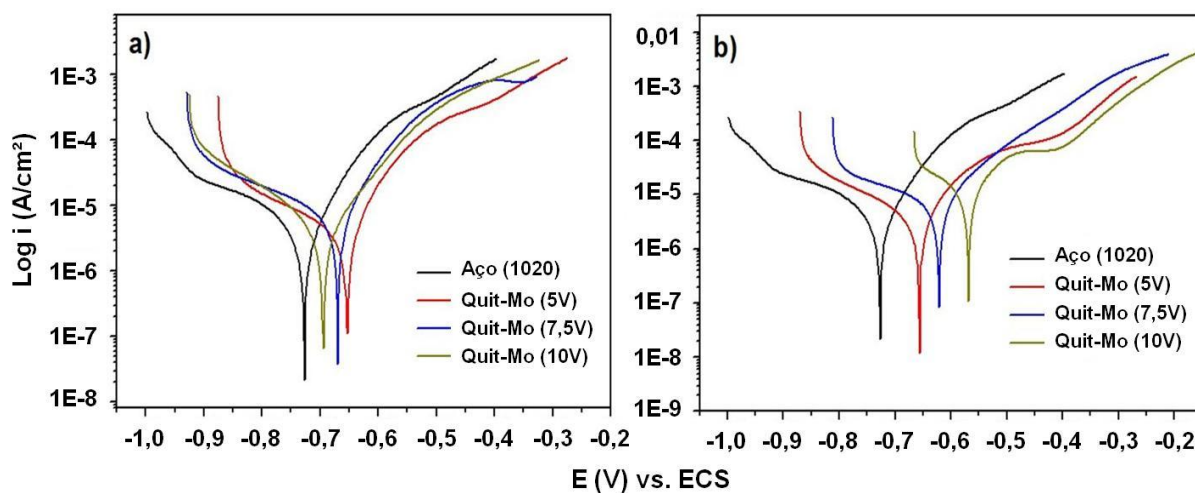
Em um estudo sobre a síntese do nanocompósito de MnO_2 -quitosana por eletrodeposição (HASSAN et al., 2014), os autores observaram que a formação do compósito é alcançada devido à codeposição de quitosana e MnO_2 gerado por redução catódica. Ainda segundo os autores, interações eletrostáticas como as de Van der Waals, combinadas com a capacidade de formação de complexos da quitosana, foram responsáveis pela formação do compósito. Essas interações foram atribuídas aos grupos hidroxila e aminas primárias presentes nas unidades repetitivas de glucosamina da cadeia polimérica que serviram como locais de ligação para as nanopartículas de MnO_2 . Essa observação também pode ser aplicada em nosso estudo, pois, de acordo com a literatura (TSYNTSARU et al., 2012), a deposição de molibdênio em sua forma metálica a partir de soluções aquosas

contendo íons molibdato não é possível devido à formação de óxido de molibdênio (Equação 13).



Portanto, a codeposição de quitosana juntamente com MoO_2 formado por redução catódica na superfície do cátodo também pode ser usada para explicar a formação do compósito de Quit-Mo. Os resultados de caracterização do revestimento compósito podem justificar o mecanismo proposto, uma vez que os resultados de MEV e EDX mostram uma matriz de quitosana impregnada com Mo distribuído homogeneamente, e os resultados de DRX e IV-TF comprovam a influência do Mo na formação do compósito devido às modificações na microestrutura física do revestimento depositado, causadas por interações entre os grupos funcionais da quitosana ($-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$) e as nanopartículas de óxido de molibdênio (MoO_2). A Figura 23 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) do aço 1020 revestido com o compósito Quit-Mo e sem revestimento, usado para comparação, obtidas em meio contendo íons cloreto (NaCl).

Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica (Quit-Mo): a) suspensão 1, b) suspensão 2. Obtidas em NaCl (3,5 %) a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Macedo et al., (2019), a presença de íons cloreto (Cl^-) no ambiente corrosivo é uma das principais causas de corrosão localizada em estruturas de aço-carbono, pois seu pequeno raio iônico permite uma maior difusão

na camada passiva formada na superfície do metal, diminuindo a resistência do material.

Observa-se uma mudança no potencial de corrosão para valores mais nobres em todos os revestimentos compósitos em comparação ao aço (1020) sem revestimento, sendo essa mudança mais pronunciada nos compósitos obtidos em concentrações mais altas de quitosana e Mo (suspensão 2). Assim, nota-se que os potenciais elétricos utilizados no processo de deposição favoreceram a formação de revestimentos mais resistentes em relação ao aço 1020 não revestido.

De acordo com Pozzo et al., (2019), valores menos negativos do potencial de corrosão indicam uma diminuição na tendência termodinâmica do processo corrosivo. Também é possível observar nas curvas de polarização que os mecanismos das reações catódicas e anódicas também foram afetados pelos revestimentos compósitos, dessa forma, essas modificações influenciam diretamente no processo de dissolução metálica no meio corrosivo.

El-Haddad (2013), em seu estudo sobre o uso da quitosana como inibidor verde contra a corrosão ácida do cobre observou uma mudança no potencial de corrosão do cobre para valores menos nobres, ou seja, mais negativo, indicando que a quitosana agia como inibidor misto (inibidor que afeta as reações catódicas e anódicas do processo corrosivo) com maior influência na redução catódica de oxigênio. Resultado contrário ao observado em nosso estudo, desse modo, pode-se concluir que o compósito de Quit-Mo atua preferencialmente na reação de oxidação anódica do aço 1020 devido ao deslocamento do potencial de corrosão para valores menos negativos.

Uma mudança maior pode ser observada no ramo anódico dos revestimentos compósitos obtidos nas maiores concentrações (suspensão 2; Figura 23b), com a possível formação de um comportamento passivo nos compósitos obtidos em 5 e 10 V, o que pode indicar uma diminuição no comportamento de dissolução ativa do substrato metálico (TAMMAM; FEKRY, 2017; HEISE et al., 2018). Os revestimentos compósitos obtidos no potencial de 7,5 V mostraram um aumento acentuado na corrente de corrosão do ramo anódico, semelhante ao observado para o aço 1020 não revestido, indicando um processo de dissolução acelerada (HÖHLINGER et al., 2017). Os resultados eletroquímicos para potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade da corrente de corrosão (i_{corr}), obtidos a partir das curvas de polarização (PP) utilizando a técnica de extrapolação das retas da Tafel, são mostrados na Tabela 7.

Os resultados da densidade de corrente de corrosão foram menores para todos os revestimentos compósitos em comparação ao aço 1020 não revestido. Essa diminuição nos valores de i_{corr} indica uma diminuição na tendência cinética do processo corrosivo, ou seja, uma diminuição na taxa de corrosão do substrato (aço 1020) ao longo do tempo de exposição ao meio corrosivo. Já valores mais nobres de E_{corr} indicam uma diminuição na tendência termodinâmica do fenômeno de corrosão, ou seja, um material com potencial de corrosão mais nobre requer mais energia para que o processo corrosivo ocorra (POZZO et al., 2019). É geralmente aceito que uma diminuição nos valores de i_{corr} associados ao deslocamento do E_{corr} para potenciais mais nobres caracteriza uma diminuição na tendência corrosiva do sistema (RIKHARI; PUGAL MANI; RAJENDRAN, 2018; SINGH; SINGH; BALA, 2019).

Tabela 7: Resultados eletroquímicos de corrosão (Quit-Mo), obtidos em NaCl (3,5 %) a 25 ± 2 °C.

Suspensão 1	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
5 V	$-0,64 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,3$
7,5 V	$-0,65 \pm 0,05$	$2,5 \pm 1,6$
10 V	$-0,68 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,9$
Aço 1020	$-0,75 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,7$
Suspensão 2	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
5 V	$-0,61 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,9$
7,5 V	$-0,60 \pm 0,02$	$5,8 \pm 0,3$
10 V	$-0,56 \pm 0,01$	$4,6 \pm 0,3$
Aço 1020	$-0,75 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,7$

Observa-se que os valores de densidade de corrente de corrosão foram menores para os compósitos obtidos usando as menores concentrações dos reagentes (suspensão 1) em comparação com os revestimentos obtidos nas maiores concentrações (suspensão 2); provavelmente devido à estrutura mais porosa apresentada pelos revestimentos obtidos na maior concentração, visto que revestimentos mais porosos possuem menor capacidade de barreira entre o meio corrosivo e a superfície do substrato.

Nota-se, também, que os melhores resultados para i_{corr} foram obtidos nos revestimentos obtidos no menor valor de potencial (5 V). Como explicado anteriormente, a evolução de gás hidrogênio na superfície do cátodo durante o processo de deposição (Equação 5; seção 3.5) pode levar à formação de defeitos ou porosidade nos revestimentos à base de quitosana obtidos a partir de suspensões aquosas (HEISE et al., 2018; SAMBYAL et al., 2018; COQUERY et al., 2019).

Assim, como o tempo de deposição e o pH da suspensão eletrolítica foram fixados durante o processo de EPD, um menor valor potencial pode gerar uma menor formação de bolhas de H_2 aderidas à superfície do cátodo, favorecendo a formação de revestimentos menos porosos e com melhores propriedades de barreira. Portanto, as melhores condições experimentais para obter revestimentos de Quit-Mo mais resistentes à corrosão são: menor concentração de reagentes (suspensão 1), menor valor de potencial elétrico (5 V), pH 5,5 e 10 min de deposição.

Outra constatação importante nos resultados de resistência à corrosão dos revestimentos compósitos de Quit-Mo (Tabela 7), é o comportamento anômalo em relação ao potencial elétrico utilizado no processo de EPD; ou seja, um aumento na resistência à corrosão para os revestimentos depositados em 5 V, uma diminuição na resistência para o composto depositado em 7,5 V, e novamente um aumento na resistência à corrosão com a elevação do campo elétrico para 10 V, para ambas as suspensões. Conforme explicado anteriormente, a utilização de valores baixos para o potencial elétrico favorece a formação de revestimentos mais densos e homogêneos com melhores propriedades de barreira (BESRA; LIU, 2007; AVCU et al., 2019). Assim, a diminuição na resistência para os compósitos depositados em maiores potenciais elétricos (7,5 e 10 V) pode ser explicada pela formação de revestimentos com menores propriedades de barreira. No entanto, o aumento observado na resistência à corrosão com o aumento do campo elétrico de deposição de 7,5 para 10 V pode ser explicado pela maior espessura depositada (Figura 18), promovendo uma barreira mais espessa e, portanto, dificultando a capacidade de difusão de espécies corrosivas do meio até a superfície do substrato (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020).

Em comparação com as propriedades de resistência à corrosão do revestimento compósito de Quit-W, que apresentou um valor de $i_{corr} = 4,0 \pm 0,2 \mu A/cm^2$ para o revestimento mais resistente à corrosão (Tabela 6). Observa-se que esse valor é superior ao observado para os revestimentos mais resistentes obtidos para o compósito de Quit-Mo, sendo $1,4 \pm 0,3 \mu A/cm^2$ e $2,1 \pm 0,9 \mu A/cm^2$ para os revestimentos depositados nas suspensões 1 e 2, respectivamente, utilizando um potencial de 5V (Tabela 7). Assim, note-se que os revestimentos compósitos de Quit-Mo podem fornecer resistência superior à corrosão em comparação com o revestimento compósito de Quit-W no mesmo meio corrosivo, por diminuir a tendência cinética do processo corrosivo. Além disso, os revestimentos compósitos

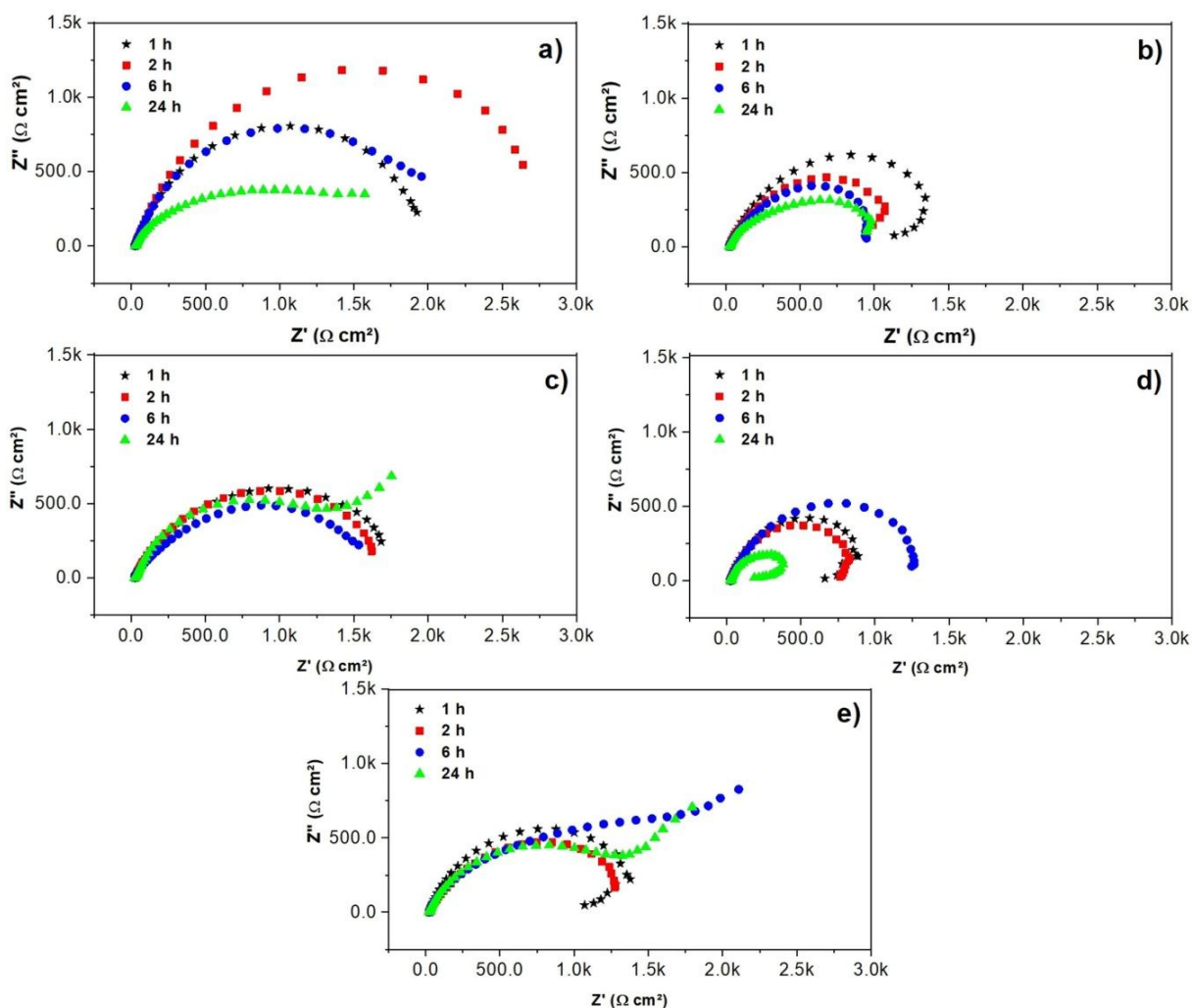
de Quit-Mo apresentaram uma espessura média superior ao revestimento compósito de Quit-W (Figura 18 e Tabela 5, respectivamente); dessa forma, uma maior quantidade da espécie com propriedades inibidoras do processo corrosivo (óxido e tungstênio ou óxido de molibdênio) pode ser incorporada nos revestimentos com maior espessura, garantindo uma maior formação da camada passiva resistente à corrosão (JONES, 1996; REVIE; UHLIG, 2008).

A literatura relata que a resistência à corrosão de revestimentos orgânicos e poliméricos tende a diminuir com o tempo devido a fatores ambientais como, por exemplo, a natureza do meio corrosivo, a umidade ou as condições operacionais do material revestido. Dessa forma, o desempenho do revestimento em longos períodos de exposição requer a presença de espécies ativas que possam limitar os processos de corrosão eletroquímica causada devido aos danos no revestimento polimérico (LYON et al., 2017).

Com o intuito de avaliar o desempenho do revestimento compósito Quit-Mo sob condições de exposição prolongada ao meio corrosivo, foram realizados experimentos de impedância (EIE) durante as primeiras 24 h de exposição ao meio corrosivo (NaCl a 3,5 %). Para esses experimentos de EIE, os revestimentos foram depositados nas condições de 5 V, pH 5,5 e 10 min, para as duas suspensões, pois esses compósitos apresentaram os menores valores de i_{corr} (Tabela 7). Para avaliar a influência do Mo na resistência à corrosão dos revestimentos compósitos, também foram realizados experimentos de EIE em revestimentos de quitosana pura (quitosana-EPD) obtidos nas mesmas condições operacionais. Além disso, também foram realizados experimentos de EIE para aço 1020 não revestido usado para comparação (Figura 24).

A formação de um único arco capacitivo é observada na região de alta frequência, correspondendo a um processo de resistência à transferência de carga, para todos os sistemas avaliados (WU et al., 2018). Na região de baixa frequência um segundo fenômeno é observado para quase todos os revestimentos compósitos (Figura 24b–e), referindo-se a processos de difusão de espécies ativas da superfície do eletrodo (CUI, H. F. et al., 2018; WU et al., 2018). Além disso, os diagramas são semicírculos deprimidos, o que indica uma característica morfológica porosa e não homogênea típica dos revestimentos à base de quitosana depositados a partir de suspensões aquosas (COQUERY et al., 2019).

Figura 24: Espectros de impedância (gráficos de Nyquist) obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl (3,5 %): a) Aço (1020), b) Quitosana-EPD (suspensão 1), c) Quit-Mo (suspensão 1), d) Quitosana-EPD (suspensão 2), e) Quit-Mo (suspensão 2).



Fonte: Arquivo pessoal.

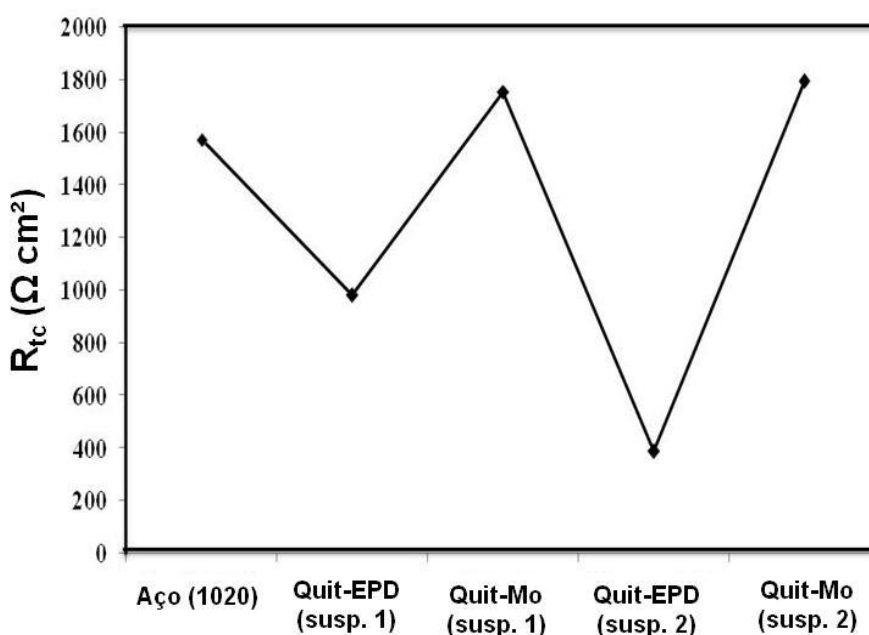
Os resultados do EIE mostraram que o aço 1020 não revestido teve uma impedância mais alta nos tempos iniciais de imersão em comparação com os outros sistemas (revestimentos de quitosana-EPD e Quit-Mo). No entanto, observa-se que o valor da impedância do aço diminui gradualmente com o tempo de imersão indicando uma diminuição na sua resistência à transferência de carga e, consequentemente, diminuindo sua resistência à corrosão (SAMBIAL et al., 2018; MACEDO et al., 2019).

Os revestimentos compósitos de Quit-Mo, por outro lado, apresentaram comportamento oposto, ou seja, aumentaram seu valor de impedância e, consequentemente, sua resistência à corrosão à medida que o tempo de exposição

ao meio corrosivo aumentou, principalmente após 24 h de imersão. Além disso, observa-se que a impedância de revestimentos compósitos foi maior que a impedância dos revestimentos de quitosana sem molibdênio para ambos os sistemas obtidos nas duas concentrações (suspensões 1 e 2), o que mostra a importância do Mo para melhorar o desempenho anticorrosivo do revestimento compósito, devido às suas propriedades inibidoras, combinado com o efeito de barreira e armazenamento de espécies ativas da quitosana (HEISE et al., 2018; CHEN et al., 2019).

Os valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) após 24 h de exposição ao meio corrosivo, que podem ser obtidos a partir do diâmetro do semicírculo dos diagramas de impedância, são apresentados na Figura 25. Os resultados de R_{tc} mostram que o óxido de Mo (MoO_2) gerado por redução eletroquímica durante o processo de codeposição ou por contato direto com o meio corrosivo pode servir como uma camada de passivação na superfície do aço e aumentar a propriedade de barreira da quitosana. Resultado semelhante ao observado para o compósito de Quit-W.

Figura 25: Valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}) após 24 h de imersão em NaCl (3,5%) a 25 ± 2 °C.



Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a literatura (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015; ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020), o mecanismo de proteção de revestimentos à base de quitosana contra a corrosão pode ser explicado por processos de quimissorção quando os heteroátomos de N e O presentes na cadeia polimérica da quitosana doam seus pares de elétrons livres aos orbitais d vazios da superfície do metal e agem como uma barreira física entre a superfície metálica e o meio corrosivo. Além disso, a incorporação de espécies inorgânicas, como nanopartículas metálicas, na matriz de quitosana pode melhorar a capacidade de proteção, pois a incorporação dessas espécies pode aumentar o processo de adsorção devido à interação direta entre as nanopartículas e a superfície do metal aumentando, consequentemente, o efeito de barreira do revestimento compósito.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

Nesta seção serão apresentadas de forma sucinta as principais conclusões feitas a partir da interpretação dos resultados experimentais obtidos para cada revestimento compósito (Quit-W e Quit-Mo). Uma conclusão geral para os dois compostos também será apresentada, além de perspectivas para futuras pesquisas.

6.1 Conclusão geral

Os revestimentos compostos de Quit-W e Quit-Mo foram obtidos com sucesso utilizando a técnica de deposição eletroforética (EPD). Todos os revestimentos obtidos apresentaram uma espessura de camada na escala micrométrica e foram aderentes ao substrato (aço 1020) após a secagem.

Os resultados de caracterização comprovaram a deposição de uma matriz polimérica de quitosana impregnada com os metais (tungstênio ou molibdênio), muito provavelmente na forma de nanopartículas de óxido metálico, distribuídos de forma homogênea. A morfologia dos revestimentos obtidos é dependente das condições experimentais utilizadas no processo de deposição.

Os revestimentos podem ser aplicados para proteção de estruturas metálicas contra corrosão em ambientes contendo íons cloreto (NaCl a 3,5 %). O revestimento de quitosana-molibdênio apresentou um melhor desempenho anticorrosivo em comparação ao revestimento de quitosana-tungstênio.

6.2 Revestimento compósito de quitosana-tungstênio (Quit-W)

Os revestimentos compostos de Quit-W obtidos apresentaram uma morfologia porosa típica de revestimentos à base de quitosana obtidos em suspensões aquosas. Os resultados da resistência à corrosão mostraram que os compostos de Quit-W podem ser aplicados como revestimentos temporários para

proteger o aço 1020 atuando como uma barreira entre o meio corrosivo e a superfície do substrato. O revestimento compósito obtido nas condições de deposição: 10 V, pH 5,5 e 10 min de deposição (Quit-W1), apresentou a menor densidade de corrente de corrosão ($4,0 \pm 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sendo, portanto, o revestimento com melhor desempenho anticorrosivo entre os compósitos avaliados.

6.3 Revestimento compósito de quitosana-molibdênio (Quit-Mo)

Os revestimentos compósitos de Quit-Mo também apresentaram uma morfologia porosa típica de revestimentos de quitosana obtidos em suspensões aquosas, sendo essa porosidade afetada com o aumento na concentração dos reagentes utilizados na preparação da suspensão eletrolítica. Os resultados de resistência à corrosão mostraram que os revestimentos atuam principalmente como uma barreira polimérica entre o meio corrosivo e a superfície do aço, servindo como armazenador de espécies inibidoras (nanopartículas de óxido metálico) conferindo uma proteção sustentada com o tempo de exposição ao meio corrosivo. O revestimento obtido utilizando as menores concentrações dos reagentes (suspensão 1) e nas condições experimentais de 5 V, pH 5,5 e 10 min de deposição, apresentou o melhor resultado de resistência à corrosão ($i_{\text{corr}} = 1,4 \pm 0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

6.4 Perspectivas

- Avaliar a utilização de outros solventes à base de água/álcool (etanol) para diminuir a quantidade de gás hidrogênio gerado eletroquimicamente na superfície do cátodo durante o processo de deposição, com o objetivo de obter revestimentos menos porosos e, possivelmente, com melhores propriedades de barreira.
- Avaliar a possibilidade de formação de revestimentos compósitos de quitosana com outras fontes de metais como, por exemplo, nanopartículas de óxido de nióbio, devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. Além disso, investigar a possibilidade de deposição de revestimentos compósitos mistos contendo dois ou mais metais impregnados na matriz de quitosana com o objetivo de aumentar suas possibilidades de aplicação.
- Investigar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade dos compósitos de Quit-W e Quit-Mo em meio fisiológico simulado, com o objetivo de uma possível aplicação como revestimento protetor para estruturas metálicas utilizadas em implantes ortopédicos.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, H. Z.; BOCCACCINI, A. R. Microporous Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings On Stainless Steel Via Electrophoretic Deposition For Biomedical Applications. **ECS Transactions**, v. 82, n. 1, p. 25–31, 2018.

AHMED, R. A.; FADL-ALLAH, S. A.; EL-BAGOURY, N.; EL-RAB, S. M. F. G. Improvement of corrosion resistance and antibacterial effect of NiTi orthopedic materials by chitosan and gold nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 390–399, 2014.

AHMED, R. A.; FARGHALI, R. A.; FEKRY, A. M. Study for the stability and corrosion inhibition of electrophoretic deposited chitosan on mild steel alloy in acidic medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 8, p. 7270–7282, 2012.

ALTOMARE, L.; DRAGHI, L.; CHIESA, R.; NARDO, L. DE. Morphology tuning of chitosan films via electrochemical deposition. **Materials Letters**, v. 78, p. 18–21, 2012.

AMROLLAHI, P.; KRASINSKI, J. S.; VAIDYANATHAN, R.; TAYEBI, L.; VASHAEE, D. Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Applications from Nano- to Micro-Scale Structures. In: ALIOFKHAZRAEI, M.; MAKHLOUF, A. S. H.(Ed.). **Handbook of Nanoelectrochemistry**. Cham: Springer International Publishing, 2015. 1–27 p.

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

AVCU, E.; BAŞTAN, F. E.; ABDULLAH, H. Z.; REHMAN, M. A. U.; AVCU, Y. Y.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review. **Progress in Materials Science**, v. 103, p. 69–108, 2019.

BAKHSHANDEH, S.; AMIN YAVARI, S. Electrophoretic deposition: A versatile tool against biomaterial associated infections. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 8, p. 1128–1148, 2018.

BATMANGHELICH, F.; GHORBANI, M. Effect of pH and carbon nanotube content on the corrosion behavior of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5393–5402, 2013.

BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1–61, 2007.

BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: Fundamentals and applications in materials science. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 8029–8030, 2006.

BOCCACCINI, A. R.; KEIM, S.; MA, R.; LI, Y.; ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of biomaterials. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 7, p. S581–S613, 2010.

BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. (EDS.). **Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses**. 19. ed. Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE, 1994.

CAO, W.; YUE, L.; WANG, Z. High antibacterial activity of chitosan – molybdenum disulfide nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 226–234, 2019.

CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERNANDES, S. C. M.; FREIRE, C. S. R.; GANDINI, A.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. Chitosan as a Smart Coating for Controlled Release of Corrosion Inhibitor 2-Mercaptobenzothiazole. **ECS Electrochemistry Letters**, v. 2, n. 6, p. C19–C22, 2013.

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

CASAGRANDE, T.; LAWSON, G.; LI, H.; WEI, J.; ADRONOV, A.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 1, p. 42–49, 2008.

CAVALCANTI, C. F.; ROCHA, L. K. S.; OLIVEIRA, H. M. L.; QUEIROZ, J. C. F. Produção de Quitosana a Partir da Fermentação da Casca de Camarão. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 18, n. Especial, p. 503–515, 2016.

CHEN, N. L.; KONG, P. P.; FENG, H. X.; WANG, Y. Y.; BAI, D. Z. Corrosion Mitigation of Chitosan Schiff Base for Q235 Steel in 1.0 M HCl. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 5, n. 27, p. 1–8, 2019.

CHENG, Y.; GRAY, K. M.; DAVID, L.; ROYAUD, I.; PAYNE, G. F.; RUBLOFF, G. W. Characterization of the cathodic electrodeposition of semicrystalline chitosan hydrogel. **Materials Letters**, v. 87, p. 97–100, 2012.

CLIFFORD, A.; PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Biomimetically modified chitosan for electrophoretic deposition of composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 544, p. 28–34, 2018.

COQUERY, C.; CAROSIO, F.; NEGRELL, C.; CAUSSÉ, N.; PÉBÈRE, N.; DAVID, G. New bio-based phosphorylated chitosan/alginate protective coatings on aluminum alloy obtained by the LbL technique. **Surfaces and Interfaces**, v. 16, p. 59–66, 2019.

CUI, H. F.; WU, W. W.; LI, M. M.; SONG, X.; LV, Y.; ZHANG, T. T. A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO₂-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 99, p. 223–229, 2018.

CUI, L.; GAO, S.; SONG, X.; HUANG, L.; DONG, H.; LIU, J.; CHEN, F.; YU, S.

Preparation and characterization of chitosan membranes. **RSC Advances**, v. 8, n. 50, p. 28433–28439, 2018.

DEV, V. G.; THINAKARAN, S.; NEELAKANDAN, R. Electrophoretic deposition of chitosan: A rapid surface modification technique for centrifugal spun fibrous web. **Journal of Industrial Textiles**, v. 44, n. 5, p. 725–737, 2015.

DIBA, M.; FAM, D. W. H.; BOCCACCINI, A. R.; SHAFFER, M. S. P. Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. **Progress in Materials Science**, v. 82, p. 83–117, 2016.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. General Considerations about Chitosan. In: DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. A.(Ed.). **FRONTIERS IN BIOMATERIALS: Chitosan Based Materials and its Applications**. 3. ed. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2017. 314 p.

EL-HADDAD, M. N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 55, p. 142–149, 2013.

FAKHRI, A.; GUPTA, V. K.; RABIZADEH, H.; AGARWAL, S.; SADEGHI, N.; TAHAMI, S. Preparation and characterization of WS₂ decorated and immobilized on chitosan and polycaprolactone as biodegradable polymers nanofibers: Photocatalysis study and antibiotic-conjugated for antibacterial evaluation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1789–1793, 2018.

FAYOMI, O. S. I.; AKANDE, I. G.; OLUWOLE, O. O.; DARAMOLA, D. Effect of water-soluble chitosan on the electrochemical corrosion behaviour of mild steel. **Chemical Data Collections**, v. 17–18, p. 321–326, 2018.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 746–759, 2013.

FENG, Z.; LIU, X.; TAN, L.; CUI, Z.; YANG, X.; LI, Z.; ZHENG, Y.; YEUNG, K. W. K.; WU, S. Electrophoretic Deposited Stable Chitosan@MoS₂ Coating with Rapid In Situ Bacteria-Killing Ability under Dual-Light Irradiation. **Small**, v. 14, n. 21, p. 1–16, 2018.

FIROUZI, M.; POURSALEHI, R.; DELAVARI, H.; SABA, F.; OGHABIAN, M. A. Chitosan coated tungsten trioxide nanoparticles as a contrast agent for X-ray computed tomography. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 479–485, 2017.

FRANCIS, A.; YANG, Y.; BOCCACCINI, A. R. A new strategy for developing chitosan conversion coating on magnesium substrates for orthopedic implants. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 854–862, 2019.

GEBHARDT, F.; SEUSS, S.; TURHAN, M. C.; HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 302–304, 2012.

GENG, Z.; WANG, X.; GUO, X.; ZHANG, Z.; CHEN, Y.; WANG, Y. Electrodeposition of chitosan based on coordination with metal ions in situ-generated by electrochemical oxidation. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 19, p. 3331–3338, 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIULIANI, C.; PASCUCCHI, M.; RICCUCCI, C.; MESSINA, E.; SALZANO DE LUNA, M.; LAVORGNA, M.; INGO, G. M.; CARLO, G. DI. Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 122, p. 138–146, 2018.

HAMAKER, H. C. Formation of a deposit by electrophoresis. **Trans Faraday**, v. 35, p. 279–287, 1940.

HAN, W.; LUO, C.; YANG, Y.; REN, J.; XUAN, H.; GE, L. Free-standing polylactic acid/chitosan/molybdenum disulfide films with controllable visible-light photodegradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 488–494, 2018.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; SOUZA, T. A. C. DE; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123219, 2020.

HASHEM, M.; EL-BISI, M.; HEBEISH, A. Catalytic activation of peracetic acid using chitosan-metal complex for low-temperature bleaching of cotton fabric. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 28, n. 4, p. 444–449, 2003.

HASSAN, S.; SUZUKI, M.; EL-MONEIM, A. A. Synthesis of MnO₂-chitosan nanocomposite by one-step electrodeposition for electrochemical energy storage application. **Journal of Power Sources**, v. 246, n. 12, p. 68–73, 2014.

HASSANNEJAD, H.; MOGHADDASI, M.; SAEBNOORI, E.; BABOUKANI, A. R. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 968–975, 2017.

HEISE, S.; FORSTER, C.; HEER, S.; QI, H.; ZHOU, J.; VIRTANEN, S.; LU, T.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of gelatine nanoparticle/chitosan coatings. **Electrochimica Acta**, v. 307, p. 318–325, 2019.

HEISE, S.; HÖHLINGER, M.; HERNÁNDEZ, Y. T.; PALACIO, J. J. P.; RODRIGUEZ ORTIZ, J. A.; WAGENER, V.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates. **Electrochimica Acta**, v. 232, p. 456–464, 2017.

HEISE, S.; WIRTH, T.; HÖHLINGER, M.; HERNÁNDEZ, Y. T.; ORTIZ, J. A. R.; WAGENER, V.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of

chitosan/bioactive glass/silica coatings on stainless steel and WE43 Mg alloy substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 553–563, 2018.

HÖHLINGER, M.; HEISE, S.; WAGENER, V.; BOCCACCINI, A. R.; VIRTANEN, S. Developing surface pre-treatments for electrophoretic deposition of biofunctional chitosan-bioactive glass coatings on a WE43 magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 441–448, 2017.

JIANG, X.; SUN, Y.; ZHANG, H.; HOU, L. Preparation and characterization of quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan/MoS₂ composite anion exchange membranes with high selectivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 96–103, 2018.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2. ed. Saddle River: Prentice-Hall, 1996.

LANGARD, S.; LISON, D.; SØSTRAND, P. Chromium, Molybdenum, and Tungsten. . In: BINGHAM, E.; COHRSEN, B.(Ed.). **Patty's Toxicology**. 6. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 565–605 p.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: Biopolímero Funcional com Potencial Industrial Biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672–678, 2009.

LASSNER, E.; SCHUBERT, W.-D. **Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.

LI, Y.; PANG, X.; EPAND, R. F.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of chitosan-hemoglobin films. **Materials Letters**, v. 65, n. 10, p. 1463–1465, 2011.

LI, Y.; WU, K.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of composite zinc oxide-chitosan films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 356, p. 63–70, 2010.

LIMA, T. M.; HEIDER, M. **MOLIBDÊNIO**. 2016. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2014>>. Acesso em: 4 maio 2020.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 2–7, 2017.

MACEDO, R. G. M. DE A.; MARQUES, N. DO N.; TONHOLO, J.; BALABAN, R. DE C. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, p. 371–376, 2019.

MAHLOOJI, E.; ATAPOUR, M.; LABBAF, S. Electrophoretic deposition of Bioactive glass – Chitosan nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 226, p. 115299, 2019.

MARULANDA CARDONA, D. M.; WONGSA-NGAM, J.; JIMENEZ, H.; LANGDON, T.

G. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 355–360, 2017.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938–942, 1990.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11–14, 2004.

MOLAEI, A.; AMADEH, A.; YARI, M.; REZA AFSHAR, M. Structure, apatite inducing ability, and corrosion behavior of chitosan/halloysite nanotube coatings prepared by electrophoretic deposition on titanium substrate. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 740–747, 2016.

MOLAEI, A.; YARI, M.; AFSHAR, M. R. Modification of electrophoretic deposition of chitosan–bioactive glass–hydroxyapatite nanocomposite coatings for orthopedic applications by changing voltage and deposition time. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14537–14544, 2015.

MOLAEI, A.; YOUSEFPOUR, M. Electrophoretic deposition of chitosan–bioglass®–hydroxyapatite–halloysite nanotube composite coating. **Rare Metals**, p. 1–8, 2018.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.

PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of composite hydroxyapatite-chitosan films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, p. 245–251, 2005a.

PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of nanocomposite organic-inorganic coatings for biomedical applications. **International Journal of Nanoscience**, v. 4, n. 3, p. 409–418, 2005b.

PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite-chitosan coatings. **Materials Characterization**, v. 58, n. 4, p. 339–348, 2007.

PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Electrodeposition of hydroxyapatite-silver-chitosan nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 16, p. 3815–3821, 2008.

PARISE, J. B.; MCCARRON III, E. M.; DREELE, R. VON; GOLDSTONE, J. A. β - MoO_3 produced from a novel freeze drying route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 193–201, 1991.

PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C.; MANTOVANO, J. L.; VIANNA, C. A.; CUNHA, J. W. S. D. DA. Isolamento do tungstênio da volframita da mina de igarapé manteiga (Rondônia - Brasil) por lixiviação ácida. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1854–1857, 2012.

PISHBIN, F.; MOURIÑO, V.; FLOR, S.; KREPPEL, S.; SALIH, V.; RYAN, M. P.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of gentamicin-loaded bioactive glass/chitosan composite coatings for orthopaedic implants. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 11, p. 8796–8806, 2014.

PITAKCHATWONG, C.; SCHLEGEL, I.; LANDFESTER, K.; CRESPIY, D. Chitosan Nanocapsules for pH-Triggered Dual Release Based on Corrosion Inhibitors as Model Study. **Particle & Particle Systems Characterization**, n. 1800086, p. 1–10, 2018.

POZZO, L. DE Y.; CONCEIÇÃO, T. F. DA; SPINELLI, A.; SCHARNAGL, N.; NUNES PIRES, A. T. The influence of the crosslinking degree on the corrosion protection properties of chitosan coatings in simulated body fluid. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, p. 105328, 2019.

REDEPENNING, J.; VENKATARAMAN, G.; CHEN, J.; STAFFORD, N. Electrochemical preparation of chitosan/hydroxyapatite composite coatings on titanium substrates. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 66A, n. 2, p. 411–416, 2003.

REHMAN, M. A. U.; MUNAWAR, M. A.; SCHUBERT, D. W.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of chitosan/gelatin/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel: A design of experiment study. **Surface and Coatings Technology**, v. 358, p. 976–986, 2019.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

RIECK, G. D. **TUNGSTEN and its compounds**. 1. ed. Oxford: Pergamon Press, 1967.

RIKHARI, B.; PUGAL MANI, S.; RAJENDRAN, N. Electrochemical behavior of polypyrrole/chitosan composite coating on Ti metal for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 126–137, 2018.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

SAJI, V. S.; LEE, C. W. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1146–1161, 2012.

SAMBYAL, P.; RUHI, G.; DHAWAN, S. K.; BISHT, B. M. S.; GAIROLA, S. P. Enhanced anticorrosive properties of tailored poly(aniline-anisidine)/chitosan/SiO₂ composite for protection of mild steel in aggressive marine conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 119, p. 203–213, 2018.

SANMUGAM, A.; VIKRAMAN, D.; KARUPPASAMY, K.; LEE, J. Y.; KIM, H.-S. Evaluation of the corrosion resistance properties of electroplated chitosan-Zn1-xCu_xO composite thin films. **Nanomaterials**, v. 7, n. 432, p. 1–11, 2017.

SARKAR, P.; NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 1987–2002, 1996.

Scopus (Elsevier). . 2021. Disponível em: <<https://www-scopus-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=>>>. Acesso em: 26 janeiro 2021.

SHI, Y. Y.; LI, M.; LIU, Q.; JIA, Z. J.; XU, X. C.; CHENG, Y.; ZHENG, Y. F. Electrophoretic deposition of graphene oxide reinforced chitosan–hydroxyapatite nanocomposite coatings on Ti substrate. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 27, n. 3, p. 1–13, 2016.

SILVA, L. R. DA. **TUNGSTÊNIO**. 2019. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>. Acesso em: 4 maio 2020.

SIMCHI, A.; PISHBIN, F.; BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition of chitosan. **Materials Letters**, v. 63, n. 26, p. 2253–2256, 2009.

SINGH, S.; SINGH, G.; BALA, N. Corrosion behavior and characterization of HA/Fe₃O₄/CS composite coatings on AZ91 Mg alloy by electrophoretic deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121884, 2019.

SORKHI, L.; FARROKHI-RAD, M.; SHAHRABI, T. Electrophoretic deposition of chitosan in different alcohols. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 11, n. 5, p. 739–746, 2014.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. Ohio: ASM International, 2000.

STOPILHA, R. T.; XAVIER-JÚNIOR, F. H.; VASCONCELOS, C. L. DE; FONSECA, J. L. C. Carboxymethylated-β-cyclodextrin/chitosan particles: bulk solids and aqueous dispersions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–8, 2019.

SZŐKE, Á. F.; SZABÓ, G. S.; HÓRVÖLGYI, Z.; ALBERT, E.; GAINA, L.; MURESAN, L. M. Eco-friendly indigo carmine-loaded chitosan coatings for improved anti-corrosion protection of zinc substrates. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 63–72, 2019.

TABESH, E.; SALIMIJAZI, H. R.; KHARAZIHA, M.; MAHMOUDI, M.; HEJAZI, M. Development of an in-situ chitosan-copper nanoparticle coating by electrophoretic deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 364, p. 239–247, 2019.

TAMMAM, R. H.; FEKRY, A. M. Corrosion behavior of 316L stainless steel coated by chitosan/gold/nickel nanoparticles in mixed acid mixture containing inorganic anions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 8991–9006, 2017.

THINAKARAN, S.; LOORDHUSWAMY, A. M.; VENKATESHWAPURAM

RENGASWAMI, G. D. Electrophoretic deposition of chitosan/nano silver embedded micro sphere on centrifugal spun fibrous matrices – A facile biofilm resistant biocompatible material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 68–78, 2020.

TIAN, L.; QI, J.; MA, X.; WANG, X.; YAO, C.; SONG, W.; WANG, Y. A facile DNA strand displacement reaction sensing strategy of electrochemical biosensor based on N-carboxymethyl chitosan/molybdenum carbide nanocomposite for microRNA-21 detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 122, p. 43–50, 2018.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 491–520, 2012.

VASCONCELOS, C. L. DE; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 59–70, 2005.

VOLD, I. M. N.; VARUM, K. M.; GUIBAL, E.; SMIDSRØD, O. Binding of ions to chitosan - Selectivity studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 471–477, 2003.

WANG, L.; XU, X.; FENG, Z.; BIAN, L.; WANG, Y. WO₃-x based composite material with chitosan derived nitrogen doped mesoporous carbon as matrix for oxygen vacancy induced organic pollutants catalytic reduction and IR driven H₂ production. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 266, p. 23–30, 2018.

WANG, X.; LI, K.; JIA, L.; ZHANG, Q.; JIANG, S. P.; CHI, B.; PU, J.; JIAN, L.; YAN, D. Porous Ni–Fe alloys as anode support for intermediate temperature solid oxide fuel cells: I. Fabrication, redox and thermal behaviors. **Journal of Power Sources**, v. 277, p. 474–479, 2015.

WANG, Y.; GUO, X.; PAN, R.; HAN, D.; CHEN, T.; GENG, Z.; XIONG, Y.; CHEN, Y. Electrodeposition of chitosan/gelatin/nanosilver: A new method for constructing biopolymer/nanoparticle composite films with conductivity and antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 53, p. 222–228, 2015.

WANG, Z.; ZHANG, X.; GU, J.; YANG, H.; NIE, J.; MA, G. Electrodeposition of alginate/chitosan layer-by-layer composite coatings on titanium substrates. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 38–45, 2014.

WORLD CORROSION ORGANIZATION. **Corrosion Awareness Day**. 2020. Disponível em: <<https://corrosion.org/-p-125.html#:~:text=Corrosion Awareness Day highlights the,it is to control it>>. Acesso em: 26 janeiro 2021.

WU, L. Q.; GADRE, A. P.; YI, H.; KASTANTIN, M. J.; RUBLOFF, G. W.; BENTLEY, W. E.; PAYNE, G. F.; GHODSSI, R. Voltage-dependent assembly of the polysaccharide chitosan onto an electrode surface. **Langmuir**, v. 18, n. 22, p. 8620–8625, 2002.

WU, S.; DAI, X.; CHENG, T.; LI, S. Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr(VI). **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 199–206, 2018.

XU, H.; DAI, H.; CHEN, G. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin protein entrapped in graphene and chitosan composite film. **Talanta**, v. 81, p. 334–338, 2010.

YAN, X.; JAVED, R.; CONG, Y.; YE, D.; ZHAO, H. Fundamentals of Water Electrolysis. . In: ZHANG, L.; ZHAO, H.; WILKINSON, D. P.; SUN, X.; ZHANG, J.(Ed.). **Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2020. 254 p.

YAN, Y.; ZHANG, X.; LI, C.; HUANG, Y.; DING, Q.; PANG, X. Preparation and characterization of chitosan-silver/hydroxyapatite composite coatings on TiO₂ nanotube for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 62–69, 2015.

YI, H.; WU, L.-Q.; BENTLEY, W. E.; GHODSSI, R.; RUBLOFF, G. W.; CULVER, J. N.; PAYNE, G. F. Biofabrication with Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 6, p. 2881–2894, 2005.

ZANCA, C.; MENDOLIA, I.; CAPUANA, E.; BLANDA, G.; CARFÌ PAVIA, F.; BRUCATO, V.; GHERSI, G.; CARRUBBA, V. LA; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; INGUANTA, R. Co-Deposition and Characterization of Hydroxyapatite-Chitosan and Hydroxyapatite-Polyvinylacetate Coatings on 304 SS for Biomedical Devices. **Key Engineering Materials**, v. 813, p. 153–158, 2019.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 3, p. 204–226, 2015.

ZHANG, S.; CHENG, X.; SHI, J.; PANG, J.; WANG, Z.; SHI, W. Electrochemical Deposition of Calcium Phosphate/Chitosan/Gentamicin on a Titanium Alloy for Bone Tissue Healing. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 4046–4054, 2018.

ZHANG, Z.; CHENG, X.; YAO, Y.; LUO, J.; TANG, Q.; WU, H.; LIN, S.; HAN, C.; WEI, Q.; CHEN, L. Electrophoretic deposition of chitosan/gelatin coatings with controlled porous surface topography to enhance initial osteoblast adhesive responses. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 47, p. 7584–7595, 2016.

ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 24, p. 8186–8195, 2006.

ZHITOMIRSKY, I.; HASHAMBHOY, A. Chitosan-mediated electrosynthesis of organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 191, p. 68–72, 2007.