

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**DÉBORA ABRANTES LEAL**



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM DUPLA-FUNÇÃO  
CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA E BENZOTRIAZOL PARA APLICAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS INTELIGENTES**

**Curitiba  
2016**

**DÉBORA ABRANTES LEAL**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM DUPLA-FUNÇÃO  
CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA E BENZOTRIAZOL PARA APLICAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS INTELIGENTES**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana Bruno Marino

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Izabel Cristina Riegel Vidotti

**Curitiba  
2016**

Leal, Débora Abrantes

Síntese e caracterização de microcápsulas com dupla-função contendo óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em revestimentos anticorrosivos inteligentes / Débora Abrantes Leal. – Curitiba, 2016.  
119 f. : il.; tabs..

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientadora: Cláudia Eliana Bruno Marino  
Coorientadora: Izabel Cristina Riegel Vidotti  
Bibliografia: p. 115-119

1. Revestimentos. 2. Óleo de linhaça. 3. Corrosão e Anticorrosivos. I. Mariano, Cláudia Eliana Bruno. II. Vidotti, izabel Cristina Riegel. III. Título.

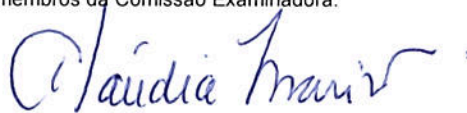
CDD 620.16

ATA Nº320

## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia doze de Dezembro de dois mil e dezesseis às 09:00 horas, na sala de defesas pgmec, Depto de Eng Mec, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **DEBORA ABRANTES LEAL** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM DUPLA-FUNCIONALIDADE CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA E BENZOTRIAZOL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS INTELIGENTES**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO (UFPR), MARIO GUERREIRO SILVA FERREIRA (UAV), WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 12 de Dezembro de 2016.



CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



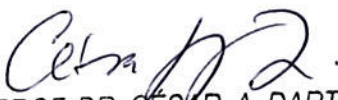
MARIO GUERREIRO SILVA FERREIRA

Avaliador Externo (UAV)



WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Avaliador Externo (UFPR)



PROF. DR. CÉSAR A. DARTORA  
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

**Dedico este trabalho a Deus**, que cuida de mim e me permitiu desenvolver esse mestrado, **aos meus amados pais**, Raquel Leal e Umberto Leal, que acreditaram em mim e me apoiaram durante esta caminhada, **ao meu querido namorado**, Davidson Nunes, que sempre me incentiva e me apoia com muito carinho, e **à minha querida irmã**, Daniela Leal, que é sempre muito amiga e companheira.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu maravilhoso Deus, pela vida, por seu amor incondicional e por seu cuidado e proteção contínua para comigo.

Ao meu namorado, Davidson, pelo seu amor, amizade e companhia, tão essenciais durante essa caminhada. Obrigada por sempre me incentivar a realizar meus sonhos, por comemorar cada pequena vitória junto comigo e também por me acalmar nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus pais, Umberto e Raquel, meus maiores exemplos de vida, caráter e dedicação, que sempre me apoiaram nos meus estudos com muito amor e carinho, e me ensinaram valores preciosos que levarei por toda a minha vida.

Agradeço à minha irmã, Dani, pela amizade e companheirismo, pelo apoio e incentivo de sempre. Essa conquista é nossa!

Agradeço às queridas professoras Cláudia e Izabel, que desde o início acreditaram em mim e me apoiaram durante esse tempo de estudo. Obrigada pela confiança, pelo incentivo, pelas discussões e ensinamentos! Não só as admiro como profissionais, mas também pelas pessoas que são!

Agradeço ao prof. Mário Ferreira por fazer parte desse projeto, por ter me recebido muito bem na Universidade de Aveiro durante uma missão de trabalho, pelos ensinamentos e pelo exemplo de profissional e pessoa que é!

Agradeço aos colegas do grupo de Biomateriais e Eletroquímica que me apoiaram durante os estudos, em especial à Luiza, à Karla e ao Kayam pelo companheirismo, e à Raquel e Aline Muniz pelos ensinamentos e ajuda.

Aos colegas do grupo de Macromoléculas e Interfaces agradeço por me receberem tão bem e pelos ensinamentos, em especial agradeço ao Bruno que me ensinou muito durante todo o período do mestrado, e à Luzia, Sheila, Helô, Carol, Letícia, Mari e Bia por me ajudarem várias vezes durante o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos colegas da Universidade de Aveiro que me ajudaram no período da missão de trabalho em Portugal, João Tedim, Diogo, Cristina, Ana, Jorge e especialmente à querida Isabel que além de ensinar e ajudar no desenvolvimento do trabalho, foi muito companheira e amiga.

Agradeço ao pessoal do SENAI que me acolheu e apoiou durante o mestrado, ao Berton e em especial à Agne que sempre foi muito solícita e companheira.

Agradeço à Renner Coatings, à Smallmatek e à Polipox, empresas que me doaram materiais para o desenvolvimento de experimentos.

Agradeço ao professor Rodrigo Perito que nos doou o tarugo de aço carbono AISI 1020 e ao professor Sérgio Henke pela boa vontade em ajudar a usinar o metal.

Agradeço à UFPR pela infraestrutura e pelos professores.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais agradeço pela oportunidade.

Agradeço ao SENAI pela infraestrutura e colaboração com este trabalho.

Agradeço à Universidade de Aveiro pela infraestrutura e apoio durante a missão de trabalho em Portugal.

Ao projeto PVE-Capes eu agradeço por fazer parte da equipe de trabalho e pelas oportunidades que esse projeto me proporcionou.

Agradeço à Capes pela bolsa de estudos e pelo financiamento do projeto durante o desenvolvimento deste mestrado.

## RESUMO

Dentre os métodos de proteção contra a corrosão dos materiais metálicos, os revestimentos orgânicos e os inibidores de corrosão são os mais comumente utilizados. Os revestimentos orgânicos são vantajosos enquanto o filme de tinta está intacto, porém, com o tempo, o revestimento se degrada ou fica mais suscetível a danos mecânicos, como trincas e microfissuras, através das quais os agentes agressivos atingem a superfície metálica. Os inibidores de corrosão são adicionados diretamente à matriz das tintas e, desta forma, reagem com os componentes da tinta, tornando-se inativos e degradando as propriedades do revestimento. Devido a tais desvantagens desses métodos de proteção contra a corrosão, os pesquisadores têm desenvolvido os chamados revestimentos inteligentes, os quais são revestimentos aditivados com microcápsulas poliméricas ou nanoreservatórios que possuem inibidores de corrosão ou agentes formadores de filme armazenados em sua estrutura. Dessa forma, quando ocorre algum defeito mecânico no revestimento ou quando se inicia o processo corrosivo, o defeito pode ser recuperado e/ou as reações de corrosão podem ser inibidas devido à liberação estímulo-responsiva dos agentes encapsulados. Este trabalho teve como objetivo sintetizar microcápsulas poliméricas com dupla-função, contendo óleo de linhaça e benzotriazol, para aplicação em revestimentos orgânicos com finalidade de proteção contra a corrosão. Utilizou-se a técnica de polimerização *in situ* para encapsular o óleo de linhaça no interior das microcápsulas, já o benzotriazol foi incorporado na superfície das microcápsulas entre multicamadas de polieletrólitos através da técnica *Layer by Layer*, com o objetivo de liberação do óleo de linhaça por estímulo mecânico e do benzotriazol por estímulo do pH. As microcápsulas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica para análise do diâmetro e morfologia, por espectroscopia no infravermelho e termogravimetria para análise da composição, e por potencial zeta para a verificação da adsorção das multicamadas sobre a superfície das microcápsulas. Foram realizados testes de liberação do inibidor de corrosão benzotriazol pelas microcápsulas em solução salina com diferentes valores de pH. Além disso, avaliou-se a atuação das microcápsulas na proteção contra a corrosão quando adicionadas em revestimento epoxídico sobre substratos de aço carbono, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Por fim, realizou-se análises da cinética de cura dos filmes de resina epoxídica dopada ou não com microcápsulas e do filme de óleo de linhaça, por espectroscopia de difusão de ondas. Os resultados das caracterizações permitiram confirmar que as microcápsulas apresentaram diâmetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , que o óleo de linhaça foi efetivamente encapsulado nas microcápsulas e que as multicamadas de polieletrólitos e benzotriazol foram adsorvidas sobre a superfície das microcápsulas. Os testes de liberação do benzotriazol indicaram que há maior liberação do inibidor de corrosão em meio salino com pH ligeiramente ácido. Os resultados de EIS revelaram que o revestimento aditivado com 4,8% de microcápsulas com dupla-função apresentou melhores propriedades de proteção contra a corrosão do que o revestimento sem microcápsulas, pois as microcápsulas sintetizadas forneceram propriedades inteligentes ao revestimento, ou seja, propriedades auto-regenerativas e estímulo-responsivas. As análises de cinética de cura permitiram verificar que a adição de microcápsulas no revestimento epoxídico não interferiram nas suas propriedades de cura, e confirmaram que o óleo de linhaça é um óleo secativo.

**Palavras-chave:** microcápsulas estímulo-responsivas; revestimentos inteligentes; óleo de linhaça; benzotriazol; proteção contra a corrosão.



## ABSTRACT

The organic coatings and corrosion inhibitors are the most common methods used to corrosion protection of metallic materials. The organic coatings are effective while the coating film is intact, but this passive protection is susceptible to mechanical damages, as cracks and microcracks, due the changes of coating properties caused by environmental action. Consequently, the corrosive species penetrate through the defects, and the corrosive process starts. Frequently, corrosion inhibitors are added directly in the coatings matrix and undesirable reactions can occur between the coating compounds and the corrosion inhibitors, promoting its deactivation and the degrading of the coating. The development of active coatings, named smart coatings, have been the solution for the disadvantages of the traditional methods. The smart coatings are doped with microcapsules or nanocontainers that store corrosion inhibitors or film forming agents in its structure. Thereby, damages or cracks in the coatings can be self-healed and the corrosion reactions are inhibited due the stimuli-responsive release of the encapsulated agents. The aim of this work was synthesizing polymeric microcapsules with dual-function, containing linseed oil and benzotriazole, to improve the anticorrosive performance of organic coatings. The microcapsules containing linseed oil was synthesized by *in situ* polymerization and the incorporation of benzotriazole on the surface of the microcapsules was carried out by using the Layer-by-Layer technique, with the purpose of release of the linseed oil by mechanical stimulus and the benzotriazole release by pH trigger. The prepared microcapsules were characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and optical microscopy to analysing the diameter and morphology, by infrared spectroscopy and thermogravimetry to investigate the composition and by zeta potential to verifying the adsorption of multilayers on the surface of microcapsules. Tests of benzotriazole release from the microcapsules were performed in NaCl solution with different pH values. An epoxydic resin was doped with the prepared microcapsules and carbon steel substrates were coated with doped epoxy resin and undoped epoxy resin to perform corrosion tests, using the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS). Finally, curing kinetic analysis of the epoxy resin doped with microcapsules, undoped epoxy resin and linseed oil were carried out using diffusion wave spectroscopy. The obtained results allowed to confirm that the microcapsules were less than 10  $\mu\text{m}$  in diameter, the linseed oil was encapsulated successfully and the multilayers of polyelectrolytes and benzotriazole were assembled effectively on the surface of the microcapsules. The tests of benzotriazole release showed that there is more releasing of the corrosion inhibitor in NaCl solution with slightly acidic pH. The EIS results showed that the coating doped with 4.8% of double-function microcapsules presented better corrosion protection performance than the undoped coating, since the microcapsules provided smart properties to the epoxy coating, that is, self-healing behaviour and stimuli-responsive properties. The curing kinetic analysis allowed to verify that the microcapsules added in the coating didn't change the curing properties of the epoxy resin, and it was confirmed that the linseed oil is a drying oil.

**Keywords:** Stimuli-responsive microcapsules; smart coatings; linseed oil; benzotriazole; corrosion protection.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água.....	22
Figura 2 - Efeito do inibidor anódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão. ....	28
Figura 3 - Efeito do inibidor catódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão. ....	28
Figura 4 - Efeito dos inibidores catódico e anódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão.....	29
Figura 5 - Estrutura química do benzotriazol.....	30
Figura 6 - Reação para obtenção da resina epóxi do tipo DGEBA. ....	32
Figura 7 - Representação esquemática da composição média do óleo de linhaça. ....	34
Figura 8 – Representação esquemática de um metal em solução e o respectivo espectro de Nyquist. ....	37
Figura 9 - Espectro de Bode típico de um metal em solução.....	38
Figura 10 – Espectro de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.....	39
Figura 11 - Desenho esquemático da formação de microcápsulas pela técnica de polimerização in situ.....	40
Figura 12 – Desenho esquemático da formação de microcápsulas pela técnica de polimerização interfacial.....	41
Figura 13 – Fórmulas estruturais do poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e da polietilenoimina (PEI). ....	42
Figura 14 - Representação esquemática do comportamento da polietilenoimina em função do pH. ....	43
Figura 15 - Representação esquemática da obtenção de estrutura de multicamadas pela técnica LbL. ....	45
Figura 16 – Amostra de aço AISI 1020.....	50
Figura 17 – Procedimento de síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) com óleo de linhaça: (a) Preparação da fase aquosa da emulsão; (b) Adição do óleo de linhaça na fase aquosa para a formação da emulsão de óleo em água. ....	53
Figura 18 - Representação esquemática da estrutura da microcápsula.....	55

Figura 19 - Representação esquemática do processo de adição das camadas de PEI, PSS e BZT às microcápsulas através da técnica Layer by Layer.....	57
Figura 20 - Amostras de aço preparadas para análises de EIS: (a) Aço sem revestimento e (b) Aço revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas MMC, com defeito de 4 mm.....	65
Figura 21 - Análise visual do avanço da corrosão do aço AISI 1020 em meio de NaCl (0,05 mol/L) após 218 h de imersão.....	69
Figura 22 - Emulsões de óleo em água com diferentes percentuais de óleo de linhaça e surfactantes.....	71
Figura 23 - Emulsões de 1 a 12 após dois ciclos de centrifugação.....	72
Figura 24 - Esquema de reações para a formação de metilol-ureias.....	74
Figura 25 - Suspensões de microcápsulas após a síntese: (a) usando PVA como surfactante e (b) usando PVA e Span 60 como surfactantes.....	75
Figura 26 - Fotografia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça (MCO) após a purificação.....	76
Figura 27 - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado, aumento de 100 x.....	77
Figura 28 - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF sem óleo encapsulado, com aumento de 100 x.....	77
Figura 29 - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, aumento de 100 x.....	78
Figura 30 - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF sem óleo encapsulado, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.....	79
Figura 31 - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.....	79
Figura 32 - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.....	80
Figura 33 - Imagem de MEV das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado (MCO) com aumento de 3.000 x.....	81
Figura 34 - Imagens de MEV das microcápsulas sem óleo de linhaça (MCV) com aumentos de: a) 2.500 x; b) 15.000 x e c) 40.000 x.....	82
Figura 35 - Imagens de MEV das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC) com aumentos de: a) 15.000 x e b) 75.000 x.....	83

Figura 36 - Imagens de MET das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC) com aumentos de 3.000 x (a); 4.000 x (b) e de 50.000 x (c e d). .....	85
Figura 37 - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia eletrônica de transmissão. ....	85
Figura 38 - Espectros de FTIR: (a) microcápsulas vazias; (b) microcápsulas contendo óleo de linhaça e (c) óleo de linhaça. ....	87
Figura 39 - Curvas de TG e DTG das microcápsulas vazias (MCV). ....	89
Figura 40 - Curvas de TG e DTG das microcápsulas com óleo (MCO). ....	90
Figura 41 - Curvas de TG e DTG das microcápsulas com óleo e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC). ....	90
Figura 42 - Potencial Zeta das microcápsulas em suspensão antes da adição das camadas (camada 0) e após a adição de cada camada de PEI, PSS e BZT. ....	92
Figura 43 - Gráficos de absorvância do benzotriazol em solução de NaCl 0,05 mol/L com pH=5,70: (a) Absorvância de diferentes concentrações de benzotriazol na faixa de 225 nm a 325 nm; (b) Curva analítica de Absorvância versus Concentração de benzotriazol obtida para o comprimento de onda de 260 nm. ....	94
Figura 44 - Gráficos de absorvância do benzotriazol em solução de NaCl 0,05 mol/L com pH=9,10: (a) Absorvância de diferentes concentrações de benzotriazol na faixa de 225 nm a 325 nm; (b) Curva analítica de Absorvância versus Concentração de benzotriazol obtida para o comprimento de onda de 260 nm. ....	94
Figura 45 - Liberação do benzotriazol pelas microcápsulas MMC em soluções de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10. ....	95
Figura 46 - Representação esquemática de um metal revestido imerso em solução. ....	98
Figura 47 - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 0 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de $10^{-2}$ a $10^5$ Hz. ....	100
Figura 48 - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 2 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de $10^{-2}$ a $10^5$ Hz. ....	102
Figura 49 - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 24 h de imersão em	

solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de $10^{-2}$ a $10^5$ Hz. ....	103
Figura 50 - Circuitos equivalentes propostos para o fitting dos dados de EIS.....	104
Figura 51 – Curvas de cinética de cura de filmes de resina epoxídica com ou sem microcápsulas, com 100 $\mu\text{m}$ de espessura de camada úmida.....	109
Figura 52 – Curva de cinética de cura de filme de óleo de linhaça com 50 $\mu\text{m}$ de espessura de camada úmida. ....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações de equilíbrio entre os domínios de estabilidade no diagrama de Pourbaix do sistema ferro-água.....	23
Tabela 2 - Composição do aço AISI 1020 fornecido pela empresa Barranco Ferro e Aço.....	50
Tabela 3 - Percentuais dos componentes de doze diferentes emulsões preparadas.....	52
Tabela 4 - Variação do pH da solução de NaCl 0,05 mol/L durante a corrosão do aço AISI 1020.....	68
Tabela 5 - Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o fitting dos dados de EIS para as amostras de aço sem revestimento (SR), e para amostras de aço revestidas com resina epóxi sem aditivos (RE) ou aditivada com 4,8% de microcápsulas MCO (CO) ou MMC (MC), após 0 h, 2 h e 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L).....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BZT	Benzotriazol
$C_{DC}$	Capacitância da dupla camada elétrica
CO	Aço revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas com óleo
CPE	Elemento de fase constante
$CPE_{DC-P}$	Expoente do elemento de fase constante da dupla camada elétrica
$CPE_{DC-T}$	Capacitância pura do elemento de fase constante da dupla camada elétrica
$CPE-P$	Expoente do elemento de fase constante
$CPE_R-P$	Expoente do elemento de fase constante do revestimento
$CPE_R-T$	Capacitância pura do elemento de fase constante do revestimento
$CPE-T$	Capacitância pura do elemento de fase constante
$C_R$	Capacitância do revestimento
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DTG	Termogravimetria derivada
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
f	Frequência em hertz
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LbL	Técnica <i>Layer by Layer</i>
MC	Aço revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas com óleo e multicamadas
MCO	Microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça
MCV	Microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) sem óleo de linhaça
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMC	Microcápsulas que contêm o óleo de linhaça e as multicamadas de polietilenoimina, poliestireno sulfonato de sódio e benzotriazol
PEI	Polietilenoimina
PSS	Poliestireno sulfonato de sódio
PUF	Poli(ureia-formaldeído)
PVA	Álcool polivinílico
RE	Aço revestido com resina epoxídica sem aditivos
$R_P$	Resistência à polarização
$R_R$	Resistência do revestimento
$R_S$	Resistência da solução
SR	Aço sem revestimento
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
W	Elemento de Warburg
W-P	Expoente da capacitância de Warburg
W-R	Resistência de Warburg
W-T	Capacitância de Warburg
Z	Impedância
$Z'$	Componente real da impedância
$Z''$	Componente imaginária da impedância
$\theta$	Ângulo de fase
$\omega$	Frequência em radianos

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Fundamentos da corrosão .....	20
2.2. Formas de Corrosão .....	24
2.3. Métodos de proteção contra a corrosão.....	25
2.3.1. Inibidores de Corrosão .....	26
2.3.2. Revestimentos Orgânicos.....	31
2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	35
2.5. Técnicas de Microencapsulação .....	39
2.6. Polímeros sensíveis ao pH .....	41
2.7. Técnica Layer by Layer .....	44
3. PESQUISAS EM REVESTIMENTOS INTELIGENTES PARA CONTROLE E PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.....	46
4. OBJETIVOS .....	49
4.1. Objetivo Geral .....	49
4.2. Objetivos Específicos .....	49
5. METODOLOGIA .....	50
5.1. Análise da variação do pH durante a corrosão do aço AISI 1020 em meio salino.....	50
5.1.1. Materiais.....	50
5.1.2. Procedimento Experimental .....	50
5.2. Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça e recobertas por multicamadas de PEI, PSS e benzotriazol .....	51
5.2.1. Materiais.....	51
5.2.2. Variação de parâmetros da emulsão de óleo em água .....	51
5.2.3. Procedimento de síntese das microcápsulas.....	52
5.2.4. Preparação das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI .....	55
5.3. Caracterização das microcápsulas.....	57
5.3.1. Microscopia Óptica e Análise de Tamanho de Partículas.....	58
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	58
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Análise de Tamanho de Partículas .....	59
5.3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	60
5.3.5. Termogravimetria .....	60



5.3.6.	Potencial Zeta .....	61
5.3.7.	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível .....	62
5.4.	Aplicação do revestimento e preparação das amostras para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	63
5.4.1.	Materiais .....	63
5.4.2.	Metodologia de aplicação do revestimento e preparação das amostras para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	63
5.4.3.	Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	65
5.5.	Análises de cura de revestimentos epoxídicos e do óleo de linhaça pela técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas .....	66
5.5.1.	Materiais .....	66
5.5.2.	Procedimento de preparação e aplicação dos filmes para análises de cura .....	67
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	68
6.1.	Análise da variação do pH durante a corrosão do aço AISI 1020 em meio salino .....	68
6.2.	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça 71	
6.2.1.	Variação de parâmetros da emulsão de óleo em água .....	71
6.2.2.	Síntese das microcápsulas por polimerização in situ .....	74
6.3.	Caracterização das microcápsulas .....	77
6.3.1.	Microscopia Óptica e Análise de Tamanho de Partículas .....	77
6.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	81
6.3.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Análise de Tamanho de Partículas .....	84
6.3.4.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	86
6.3.5.	Termogravimetria .....	88
6.3.6.	Potencial Zeta .....	91
6.3.7.	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível .....	93
6.4.	Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da proteção contra a corrosão do aço carbono pelos revestimentos inteligentes .....	97
6.5.	Análises de cura de revestimentos epoxídicos e do óleo de linhaça pela técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas .....	108
7.	CONCLUSÕES .....	112
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	114
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais metálicos, o aço é o mais utilizado e produzido mundialmente, devido à sua elevada gama de aplicabilidade, variando desde ferramentas em geral, como pregos e parafusos, até grandes componentes estruturais de construções, navios, pontes e indústrias. A versatilidade aliada ao baixo custo contribui para que esse material seja amplamente utilizado. Um exemplo de aço carbono largamente utilizado em todos os setores industriais é o aço AISI 1020, pois esse material possui boas propriedades mecânicas, boa soldabilidade e usinabilidade, além de uma relação custo-benefício vantajosa. Mas, o aço AISI 1020 não apresenta boa resistência à corrosão, sendo este um problema bastante comum apresentado pelos aços-carbono em geral.

A corrosão é definida como a destruição ou deterioração de um material, geralmente metálico, devido a reações com o meio ambiente (FONTANA, 1987; NACE, 2000). Alguns autores são mais específicos e preferem definir esse fenômeno como o ataque destrutivo de um metal por reações químicas ou eletroquímicas com o ambiente (REVIE & UHLIG, 2008). Dessa forma, entende-se que a corrosão é um processo que provoca alterações físico-químicas e estruturais no material, danificando-o ao ponto de torná-lo inapropriado para o uso, devido às alterações de suas propriedades.

Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) cerca de até 3% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial são gastos em alternativas no combate à corrosão, incluindo a substituição ou manutenção de materiais danificados, bem como as paradas não-programadas nas indústrias devido a falhas de equipamentos afetados por este fenômeno degradante (CORROSÃO E PROTEÇÃO, 2013).

Existem várias formas de prevenção ou controle da corrosão em materiais metálicos, sendo que as principais são: proteção catódica, proteção anódica, uso de revestimentos metálicos, inorgânicos ou orgânicos, utilização de agentes inibidores de corrosão, ou ainda, o desenvolvimento de ligas metálicas para aumentar a resistência à corrosão de determinados metais em meios agressivos.

Os revestimentos orgânicos são basicamente as tintas e os vernizes. Estes revestimentos protegem contra a corrosão através da formação de uma barreira passiva entre o substrato metálico e o ambiente corrosivo (SCHWEITZER, 2006). Entretanto, esse tipo de proteção anticorrosiva se torna pouco eficiente quando alguns processos físico-químicos, como radiação ultravioleta e temperatura, começam a alterar as propriedades

do revestimento, deixando-o mais frágil e susceptível a defeitos mecânicos, como trincas e microfissuras. Através das trincas e microfissuras, a água e os sais do meio agressivo se difundem até atingirem a superfície do metal, dando início ao processo de corrosão (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012; SAMADZADEH *et al.*, 2010).

Uma alternativa para aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva e que tem atraído bastante o interesse da comunidade científica é a utilização de revestimentos auto-regenerativos, os quais, em geral, se tratam de tintas contendo em sua matriz microcápsulas preenchidas com substâncias que podem se auto-polimerizar. Essas substâncias geralmente são resinas poliméricas, organosilanos, ou óleos vegetais, que ao serem liberados polimerizam (curam) em presença de oxigênio atmosférico, umidade ou de um catalisador (SAMADZADEH *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2012). Desta forma, espera-se que com as cápsulas distribuídas no revestimento, quando atingidas pelas microfissuras em propagação, se rompam liberando o agente regenerativo, o qual, por sua vez, preencherá a fissura e, após a secagem, impedirá a exposição da superfície metálica ao meio externo (SAMADZADEH *et al.*, 2010).

Geralmente, as tintas utilizadas para revestir superfícies metálicas contêm inibidores de corrosão inseridos diretamente em sua matriz. A inconveniência deste procedimento é que podem ocorrer reações indesejáveis entre as moléculas do inibidor e os constituintes da tinta, desativando o inibidor de corrosão. Para evitar este problema, o inibidor de corrosão pode ser armazenado em nanoreservatórios, sendo liberado de forma controlada quando iniciar o processo corrosivo (CHOI *et al.*, 2012; FALCÓN *et al.*, 2014; SHCHUKIN *et al.*, 2008).

A utilização de polímeros sensíveis ao pH para a liberação de fármacos e outras substâncias já é bastante difundida (GUO *et al.*, 2010; FLEIGE *et al.*, 2012). Nos últimos anos, essa tecnologia está também abrangendo os sistemas de pinturas e revestimentos, pois é muito conveniente e vantajoso que um inibidor de corrosão seja liberado somente quando necessário e em locais bem definidos (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012).

Os inibidores de corrosão podem ser armazenados entre as cadeias dos polímeros sensíveis ao pH, os quais respondem a variações do pH do meio e sofrem alterações conformacionais, liberando ou retendo o inibidor dependendo do pH. Como o pH é um parâmetro de extrema importância nos processos corrosivos, associar polímeros sensíveis ao pH às microcápsulas em sistemas de pintura é muito útil e pertinente (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012; FALCÓN *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de tintas que possuem ao mesmo tempo um sistema de auto-regeneração, recuperando as áreas mecanicamente danificadas do revestimento, e sensibilidade ao pH para a liberação controlada do inibidor de corrosão em pH específico é um ramo promissor, pois visa o aumento da proteção anticorrosiva do sistema de pintura, sem nenhuma interferência humana.

Então, essa pesquisa ao nível de mestrado tem como objetivo principal a síntese de microcápsulas contendo óleo de linhaça (agente regenerativo) e benzotriazol (inibidor de corrosão), ou seja, microcápsulas com dupla-função, sensíveis a estímulos externos, para serem incorporadas em revestimentos orgânicos a fim de promover propriedades auto-regenerativas e estímulo-responsivas a estes revestimentos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fundamentos da corrosão

Como citado anteriormente, a corrosão é definida como a deterioração de um material por reações químicas ou eletroquímicas com o ambiente em que se encontra (REVIE & UHLIG, 2008). Nesse trabalho, a corrosão será abordada como a destruição de um metal por ação eletroquímica.

A termodinâmica prevê a tendência de qualquer reação eletroquímica ocorrer ou não pelo valor da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Assim, quanto mais negativa é a variação da energia livre de Gibbs, maior é a tendência da reação ocorrer. Portanto, a diminuição da energia livre de Gibbs ( $G$ ) do sistema é a força motriz para as reações espontâneas acontecerem (REVIE & UHLIG, 2008; MAREK, 1992).

A corrosão é um processo espontâneo, através do qual os elementos dos metais ou ligas tendem a retornar ao seu estado de menor energia, ou seja, passam de um estado metálico para não-metálico, formando geralmente, óxidos metálicos, como são encontrados na natureza. Os produtos da corrosão são termodinamicamente mais estáveis ou menos energéticos do que o metal puro, o que explica a espontaneidade desse processo (MAREK, 1992; FRAKER, 1992). Os metais puros se encontram em um estado energético superior ao das suas matérias-primas (minérios) porque, para serem obtidos, passam por processos metalúrgicos que demandam grandes consumos energéticos.

As reações eletroquímicas envolvem perda e ganho de elétrons de valência através das chamadas reações de oxidação e redução. A oxidação é a perda de elétrons pelos átomos, ou grupos de átomos, causando o aumento do número de oxidação ( $n_{ox}$ ), enquanto a redução é o ganho de elétrons pelos átomos ou grupo de átomos, provocando a diminuição do  $n_{ox}$  (NATALIE, 1992).

As reações de oxidação são também definidas como reações anódicas, e as reações de redução como reações catódicas, pois podem ser representadas em termos de células eletroquímicas, onde a oxidação ocorre no ânodo e a redução ocorre no cátodo (NATALIE, 1992).

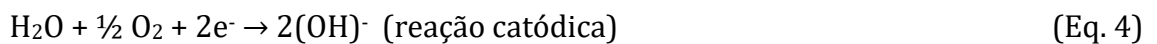
A redução de um metal M pode ser representada pela seguinte reação catódica:



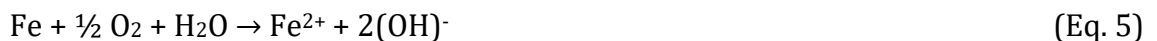
Já a oxidação do metal M pode ser representada pela reação anódica a seguir:



O ferro sofre corrosão em presença de água e oxigênio. Desta maneira, os átomos de ferro se oxidam, perdendo elétrons, enquanto os átomos de oxigênio recebem elétrons, se reduzindo. As semi reações eletroquímicas que ocorrem na corrosão do ferro podem ser representadas com as seguintes transformações químicas (PREBAN, 1992):



Então a reação global é:



Reações adicionais também podem ocorrer (PREBAN, 1992):



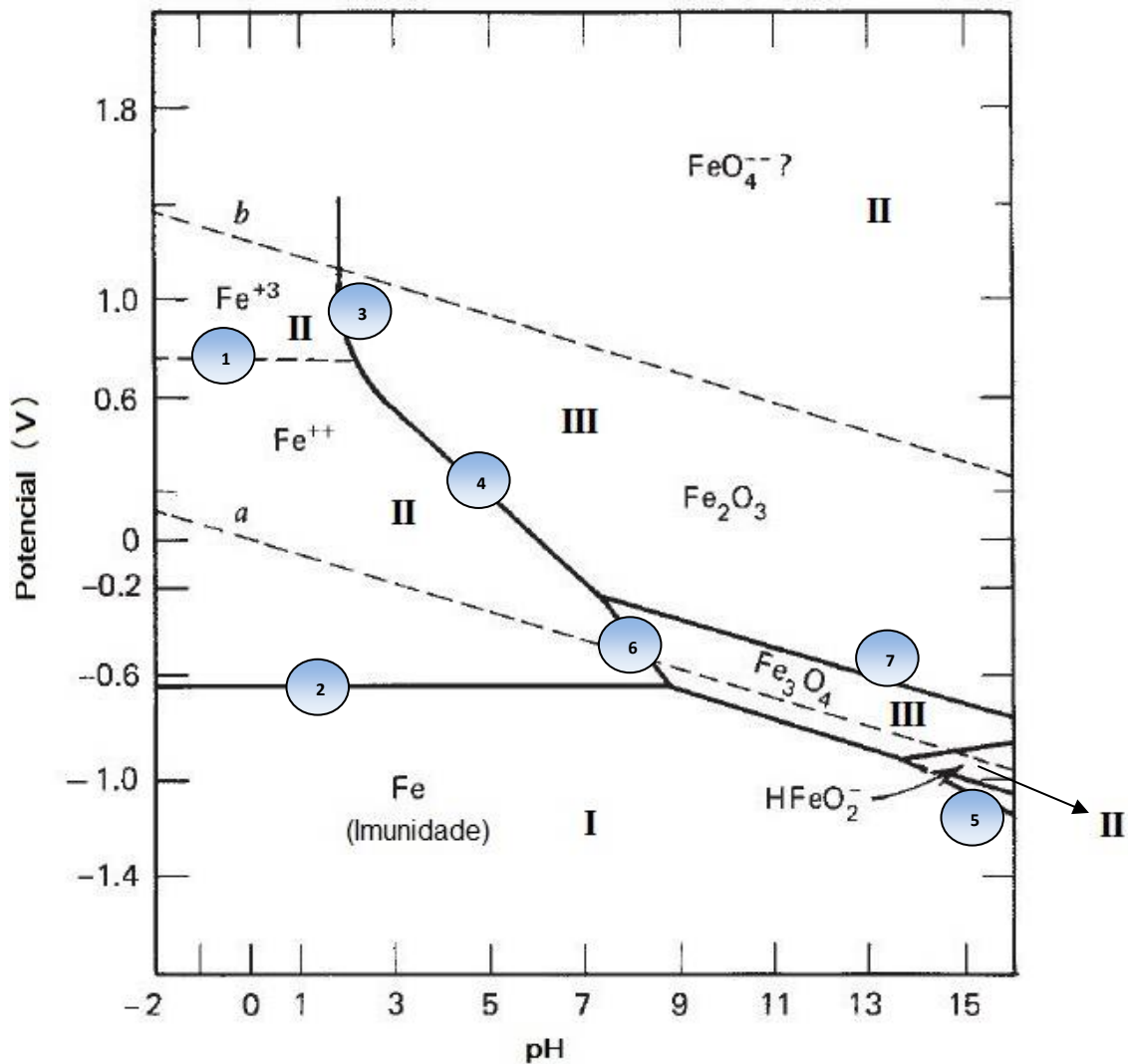
A reação de oxidação causa a dissolução do material metálico, gerando íons metálicos em solução ou formando óxidos metálicos. A oxidação e redução são eventos que ocorrem simultaneamente, pois os elétrons gerados na reação de oxidação devem ser consumidos na reação de redução (NATALIE, 1992).

Para prever a tendência de ocorrer ou não corrosão de um metal em meio aquoso (25°C e 1 atm), o eletroquímico belga Marcel Pourbaix desenvolveu diagramas de equilíbrios termodinâmicos que apresentam domínios de estabilidade, indicando se o metal reage, formando óxidos (passividade) ou íons (corrosão), ou não reage (imunidade), sob condições específicas de potencial de eletrodo (em relação ao potencial

de eletrodo padrão de hidrogênio) e pH. Esses diagramas são conhecidos como diagramas de Pourbaix ou diagramas de potencial-pH (REVIE & UHLIG, 2008; PIRON, 1992).

As linhas do diagrama de Pourbaix representam as condições de equilíbrio termodinâmico para cada reação química ou eletroquímica que pode existir entre o metal e a água, dependendo do potencial de eletrodo (E) e do pH da solução (PIRON, 1992). Assim, quando o potencial e o pH correspondem a um ponto fora da linha de equilíbrio, a reação tende a ocorrer de forma a obter a espécie termodinamicamente estável na região que o ponto se encontra.

Na Figura 1 a seguir está apresentado o Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água, a 25°C e 1 atm. As linhas enumeradas de 1 a 7 no diagrama correspondem às respectivas reações de equilíbrio apresentadas na Tabela 1.



**Figura 1** - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água.

**Fonte:** Adaptado de REVIE & UHLIG, 2008.

**Tabela 1** - Reações de equilíbrio entre os domínios de estabilidade no diagrama de Pourbaix do sistema ferro-água.

Identificação no Diagrama de Pourbaix do Sistema Ferro-água (Figura 1)	Reação de equilíbrio	Espécies em equilíbrio
1	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}$
2	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}$
3	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$
4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}^{2+}$
5	$(\text{HFeO}_2)^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{HFeO}_2)^-$ e $\text{Fe}$
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}^{2+}$
7	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Como os diagramas de Pourbaix são gráficos de reações de equilíbrio dos metais na água, é sempre necessário considerar e indicar a presença da água nos sistemas. A linha **b** do diagrama de Pourbaix (Figura 1) corresponde à condição de equilíbrio da reação:



Desta forma, acima da linha **b** há evolução do oxigênio, e abaixo dessa linha há estabilidade da água. Já a linha **a** do diagrama de Pourbaix representa o seguinte equilíbrio:



Nas condições de E e pH presentes abaixo da linha **a**, há evolução do gás hidrogênio e acima desta linha a água é estável. Portanto, a água é termodinamicamente estável na região que se encontra entre as linhas **a** e **b** (PIRON, 1992).



As regiões identificadas como I, II e III no Diagrama de Pourbaix para o sistema Ferro-Água (Figura 1) representam, respectivamente:

I. Região de imunidade, onde o ferro não sofre corrosão, permanecendo estável na forma de metal puro sólido (Fe). No entanto, como a água não é estável nas condições de estabilidade do ferro metálico, a imunidade do ferro à corrosão somente poderá ocorrer se houver evolução de hidrogênio através de consumo de energia externa (POURBAIX, 1973);

II. Regiões de corrosão, onde o ferro tende a se oxidar de forma generalizada, formando os íons solúveis  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{HFeO}_2)^-$  e  $(\text{FeO}_4)^{2-}$ ;

III. Regiões de passividade, onde é estável a formação de óxidos de ferro, como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A passivação ocorre quando os óxidos formam um filme sobre a superfície do metal e agem como uma barreira protetora contra a corrosão, pois isolam o metal do meio agressivo. Entretanto, para que haja tal proteção, a camada de óxido formada deve ser compacta, impermeável e aderente à superfície metálica, de forma a impedir a difusão de espécies corrosivas (REVIE & UHLIG, 2008). Se a proteção for imperfeita, a corrosão ocorre de forma localizada nos pontos mais fracos do filme passivo (POURBAIX, 1973).

Os diagramas de Pourbaix são muito úteis nos estudos de corrosão, pois permitem identificar os domínios de pH-potencial nos quais o metal não terá a possibilidade de corroer. Porém, é importante salientar que esses diagramas não dão informações sobre a velocidade das reações (REVIE & UHLIG, 2008; PIRON, 1992).

## 2.2. Formas de Corrosão

A corrosão pode se manifestar em diferentes formas, as quais são classificadas em grupos específicos de acordo com suas características. Uma classificação bastante abrangente que é feita pelo *ASM Handbook – Corrosion* divide as formas de corrosão em cinco grupos: corrosão generalizada, corrosão localizada, corrosão influenciada metalurgicamente, corrosão influenciada mecanicamente e indução de trincas pelo ambiente (CRAIG & POHLMAN, 1992).

A corrosão generalizada é o ataque corrosivo que domina toda a área superficial, causando perda uniforme de espessura do material. A corrosão generalizada pode ser

atmosférica, galvânica, biológica, em altas temperaturas, ou de outros tipos. Já a corrosão localizada consiste na deterioração do material em locais específicos e abrange a corrosão por pites, por fenda, filiforme e corrosão biológica localizada. A corrosão influenciada metalurgicamente inclui as formas de ataques corrosivos que são significativamente induzidos pelas propriedades metalúrgicas do metal, como, por exemplo, a corrosão intergranular e a corrosão seletiva. A corrosão influenciada mecanicamente consiste nas formas de corrosão que contém um componente mecânico que causa um efeito significativo no processo corrosivo, como velocidade, abrasão, hidrodinâmica e solicitações mecânicas. Algumas formas de corrosão influenciadas mecanicamente são: corrosão por erosão, corrosão por atrito, cavitação e corrosão por fadiga. Por fim, a indução de trincas pelo ambiente inclui as formas de trincas que são produzidas pela corrosão em presença de tensões, como as trincas causadas por corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio (CRAIG & POHLMAN, 1992).

Nos aços carbono, as principais formas de corrosão são: corrosão atmosférica e corrosão aquosa, corrosão provocada pelo solo, concreto e em caldeiras (PREBAN, 1992).

A corrosão aquosa, que será o tipo de corrosão abordada nesse trabalho, pode ocorrer em águas naturais, em água da chuva, pela umidade atmosférica, bem como em soluções aquosas preparadas pelo homem (MAREK, 1992). A corrosão aquosa pode se apresentar de várias formas e é influenciada por muitas variáveis químicas, eletroquímicas, e metalúrgicas, como: a composição e as propriedades metalúrgicas do metal ou liga; as condições físico-químicas do meio; a presença ou ausência de filmes na superfície do metal; e as propriedades do filme superficial, como resistividade e espessura (SHOESMITH, 1992).

### **2.3. Métodos de proteção contra a corrosão**

Como a corrosão é um fenômeno espontâneo e que gera grandes perdas econômicas diretas e indiretas, os engenheiros e químicos têm desenvolvido vários métodos para evitar ou controlar a corrosão, dentre os quais, os mais utilizados são: proteção catódica; proteção anódica; utilização de inibidores de corrosão; utilização de revestimentos protetores metálicos, inorgânicos e orgânicos; e desenvolvimento de ligas metálicas com maior resistência à corrosão.

Nas subseções a seguir serão detalhados os métodos de utilização de inibidores de corrosão e de revestimentos protetores orgânicos, os quais serão utilizados nesse trabalho.

### *2.3.1. Inibidores de Corrosão*

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que quando adicionadas em baixas concentrações ao meio corrosivo, diminuem significativamente a taxa de corrosão (FONTANA, 1987).

Segundo Fontana (1987) e Pourbaix (1973), os inibidores de corrosão podem agir por diferentes mecanismos, tais como:

- Adsorção sobre a superfície do metal, formando um filme que impede tanto as reações catódicas quanto as reações anódicas;
- Supressão das reações de evolução do hidrogênio, principalmente, em soluções ácidas;
- Remoção de agentes corrosivos da solução, através de reações do inibidor com tais substâncias;
- Passivação do metal pela formação de um filme de óxido protetor em sua superfície.

Os inibidores de corrosão são comumente classificados em catódicos, anódicos ou de adsorção.

Os inibidores anódicos, também conhecidos como inibidores passivantes, formam ou facilitam a formação de um filme protetor passivante que inibe as reações anódicas de dissolução do metal. Esses inibidores são frequentemente usados em soluções nas quais são formados produtos de corrosão como óxidos, hidróxidos e sais. Como inibidores anódicos podem ser citados cromatos, nitratos, nitritos, molibdatos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, fosfatos terciários de metais alcalinos e sais férricos (PAPAVINASAM, 2000; FONTANA, 1987).

Já os inibidores catódicos minimizam a taxa das reações de redução através da formação de precipitados seletivamente nas regiões catódicas do metal. Os inibidores possuem em sua composição íons metálicos que são reduzidos e precipitados nas regiões catódicas na forma de compostos insolúveis, constituindo uma camada de filme metálico

que limita a difusão de oxigênio para a superfície do metal. Alguns exemplos de inibidores catódicos são carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, sulfato de níquel, sulfato de zinco e sulfato de magnésio (PAPAVINASAM, 2000).

Os inibidores de adsorção, também conhecidos como inibidores mistos, são compostos orgânicos que possuem grupos funcionais polares e atuam no controle da corrosão através da adsorção de suas moléculas sobre a superfície metálica, formando um filme protetor que bloqueia a superfície do metal e impede o contato com o meio corrosivo. Os inibidores de adsorção diminuem ambas as taxas das reações catódicas e anódicas (PAPAVINASAM, 2000). A adsorção ocorre devido às interações eletrostáticas entre as cargas elétricas da superfície do metal e os dipolos das moléculas dos inibidores. A força de adsorção depende, principalmente, de propriedades das moléculas dos inibidores, como os grupos funcionais presentes, a aromaticidade, a densidade eletrônica nos átomos doadores, fatores estéricos, dentre outros (PAPAVINASAM, 2000; KHALED, 2003). Quando um metal é imerso em solução aquosa, as moléculas da água se adsorvem à superfície metálica. Ao se adicionar inibidores de adsorção (I) ao meio, as moléculas dessa substância se aproximam por forças eletrostáticas e se adsorvem à superfície do metal (M), substituindo as moléculas de água ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) que estavam inicialmente adsorvidas. Esse mecanismo pode ser representado por:

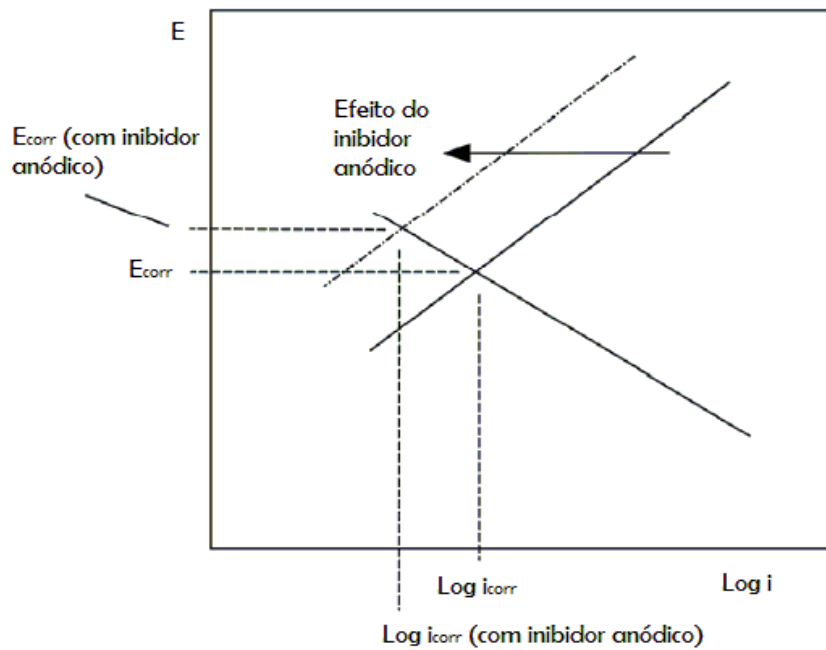


onde  $n$  é o número de moléculas de água deslocadas por uma molécula de inibidor.

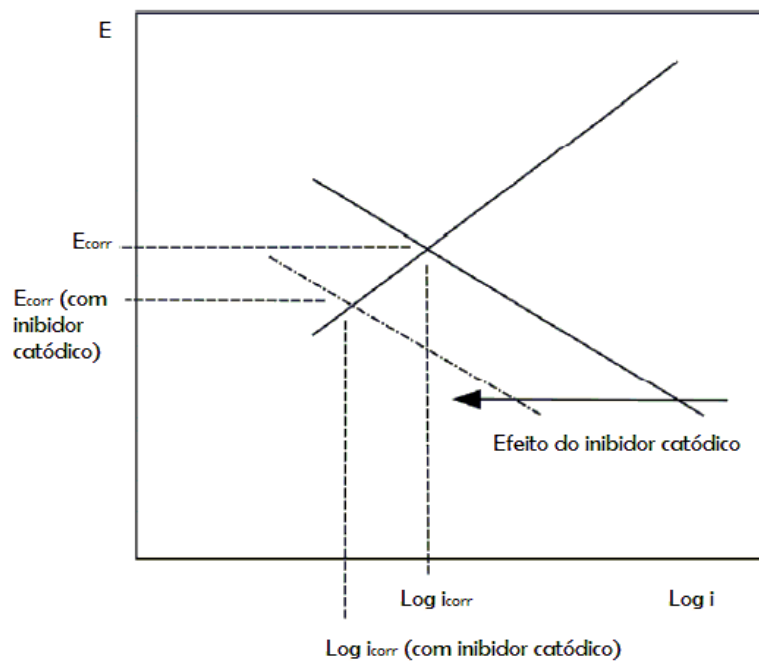
Assim, é possível obter uma adsorção efetiva do inibidor na superfície metálica quando as forças de interação entre o metal e as moléculas do inibidor são superiores às forças de interação entre o metal e as moléculas de água (PAPAVINASAM, 2000; KHALED, 2003).

Analisando as Figuras 2, 3 e 4 é possível identificar e comparar os diferentes mecanismos de ação dos inibidores anódicos, catódicos e mistos (de adsorção), respectivamente. Os inibidores anódicos suprimem as reações anódicas, deslocando o potencial de eletrodo do metal ( $E_{\text{corr}}$ ) para valores mais positivos e reduzindo a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) (Figura 2). Os inibidores catódicos diminuem as taxas de reações catódicas, deslocando o  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos e diminuindo  $i_{\text{corr}}$  (Figura 3). Já os inibidores de adsorção (mistos) podem ser comparados ao efeito simultâneo de inibidores catódicos e anódicos, pois agem suprimindo tanto as reações

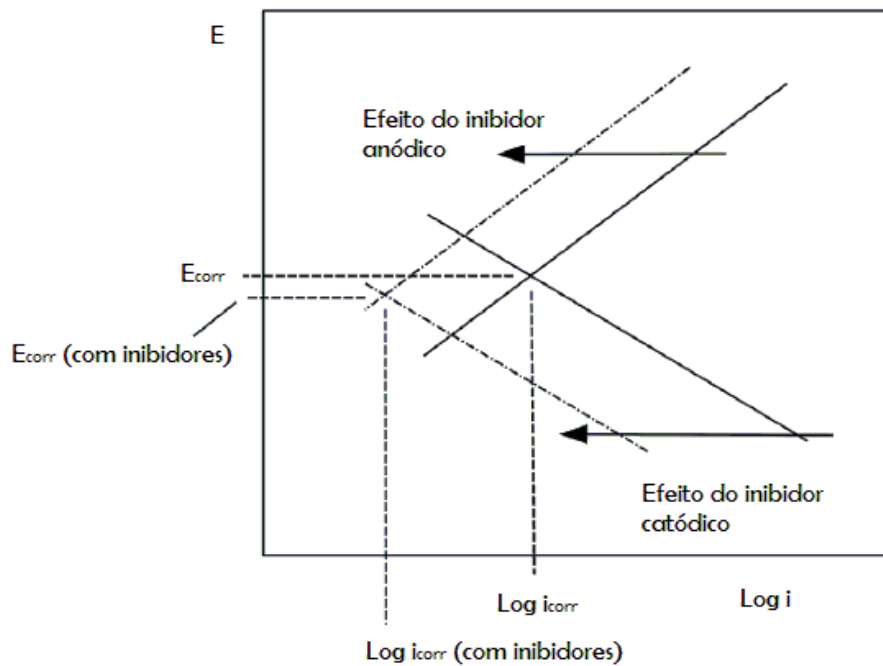
catódicas quanto as reações anódicas. Assim, ambas as curvas de polarização anódica e catódica são deslocadas para a esquerda, resultando na diminuição da  $i_{corr}$  e, aumento ou diminuição do  $E_{corr}$ , dependendo de qual curva de polarização se desloca mais (Figura 4) (HIHARA, 2015).



**Figura 2** - Efeito do inibidor anódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão.  
**Fonte:** Adaptado de HIHARA, 2015.



**Figura 3** - Efeito do inibidor catódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão.  
**Fonte:** Adaptado de HIHARA, 2015.



**Figura 4** - Efeito dos inibidores catódico e anódico no potencial e na densidade de corrente de corrosão.

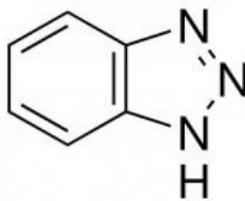
**Fonte:** Adaptado de HIHARA, 2015.

Cerca de 80% dos inibidores de corrosão são inibidores de adsorção, tais como, ureia, mercaptobenzotiazol, benzotriazol, tioureia substituída, mercaptanas, aldeídos, aminas, compostos acetilênicos, compostos heterocíclicos nitrogenados, dentre muitos outros (PAPAVINASAM, 2000).

O benzotriazol é um composto orgânico heterocíclico que possui em sua estrutura química (Figura 5) um anel aromático e três átomos de nitrogênio. A temperatura de fusão do benzotriazol é em torno de 100°C e a temperatura de ebulição é de 350°C. A molécula do benzotriazol em solução aquosa pode existir em três diferentes formas, dependendo do pH da solução: forma neutra (BTAH), forma protonada (BTAH<sub>2</sub><sup>+</sup>) ou carregada negativamente (BTA<sup>-</sup>), de acordo com os equilíbrios apresentados nas equações 11 e 12 (FINSGAR & MILOSEV, 2010). O benzotriazol é apenas parcialmente solúvel na água com pH=7, e se torna mais solúvel em solução aquosa ácida (SHCHUKIN *et al.*, 2006).



Segundo Hall e Panda (2016), a molécula de benzotriazol tem afinidade por elétrons, e assim pode estabilizar carbânions, bem como, essa substância pode agir como doadora de elétrons. O benzotriazol é frequentemente relatado como um inibidor de corrosão efetivo para o cobre e suas ligas, aços carbono, aços inoxidáveis e ferro. Segundo Sonawane e colaboradores (2012), o benzotriazol inibe a corrosão de metais ferrosos tanto sob condições ácidas como em meio neutro.



**Figura 5** - Estrutura química do benzotriazol.

Markhali e colaboradores (2013) investigaram o desempenho do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico (composição em % m/m: C:0,04; P:0,08; Si:0,75; Ni:8,00; Cr:18,00; Mn:2,00; N:0,10; S:0,80 e Fe:70,23) em solução ácida (HCl - 1,0 mol/L) através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica. Pelas curvas de polarização, após 4 horas de imersão de placas do aço inoxidável em solução ácida sem inibidor, identificou-se que a densidade de corrente de corrosão do aço inoxidável chegou a  $116 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e a resistência à polarização obtida foi de  $117 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , enquanto que em solução ácida contendo 50 ppm ( $4,2 \times 10^{-4}$  mol/L) de benzotriazol, a densidade de corrente de corrosão diminuiu para  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e a resistência à polarização atingiu o valor de  $564 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , apresentando 83% de eficiência de inibição. Em concordância com os dados obtidos das curvas de polarização, as medidas de EIS para o aço inoxidável em solução ácida sem o inibidor de corrosão forneceram a resistência à transferência de carga de  $163 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , enquanto que na presença de 50 ppm de benzotriazol em solução, obteve-se resistência à transferência de carga de  $689 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , atingindo-se uma eficiência de inibição de 76%. Desta forma, os autores concluíram que o benzotriazol é um inibidor de corrosão efetivo para o aço inoxidável austenítico em solução ácida.

Já Popova e Christov (2006) estudaram, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, a eficiência do benzotriazol como inibidor de corrosão para

aço de baixo teor de carbono (0,16% m/m) em solução ácida (HCl - 1,0 mol/L). As medidas de EIS foram realizadas após 2 horas de imersão das amostras de aço carbono nas soluções teste. Assim, para o aço carbono em solução ácida sem inibidor, obteve-se o valor de resistência à transferência de carga de 34,5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , enquanto que em solução ácida com  $1 \times 10^{-4}$  mol/L de benzotriazol, a resistência à transferência de carga obtida foi de 58,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , e com o aumento da concentração de benzotriazol para  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, a resistência à transferência de carga atingiu o valor de 205,2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicando que o aumento da concentração do inibidor na solução proporciona maior efetividade da inibição da corrosão.

Existem evidências de que as moléculas do inibidor benzotriazol adsorvem-se a superfícies de aços carbono (POPOVA & CHRISTOV, 2006; SILVA *et al.*, 2006). Investiga-se que a adsorção do benzotriazol às superfícies metálicas é atribuída aos átomos de nitrogênio com seus pares de elétrons não ligantes ou ao anel aromático presente em sua estrutura, que favorecem a interação do composto com o metal (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014). Segundo Frauches-Santos e colaboradores (2014), normalmente, inibidores orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como nitrogênio (que é o caso do benzotriazol), oxigênio e enxofre, proporcionam a formação de um quelato na superfície metálica, pois ocorre a transferência dos pares de elétrons não ligantes do heteroátomo para a superfície do metal, formando uma ligação covalente durante o processo de adsorção, e conseqüente bloqueio dos sítios ativos da superfície metálica, reduzindo, desta forma, a taxa de corrosão.

### 2.3.2. Revestimentos Orgânicos

Os revestimentos orgânicos promovem proteção passiva dos substratos metálicos, formando uma barreira protetora que impede o contato do metal com a umidade e com espécies corrosivas. Se a barreira permanece intacta, o substrato metálico não sofre corrosão, mas se o revestimento for danificado, permitindo o contato do substrato metálico com o meio agressivo, o processo corrosivo se inicia (HIHARA, 2015).

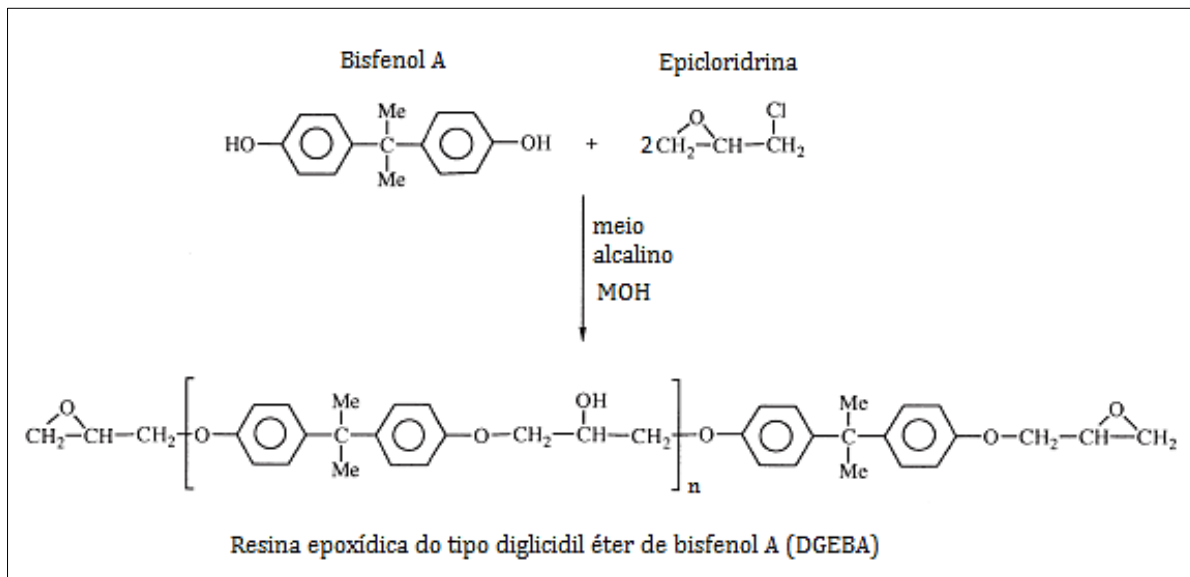
As tintas líquidas são compostas por quatro constituintes fundamentais: solventes (veículos voláteis), resinas (veículos fixos), pigmentos e aditivos. A resina é considerada o componente mais importante das tintas, pois forma a matriz do revestimento, ou seja, é o agente formador do filme da tinta. As propriedades físico-químicas, de



impermeabilidade, resistência química, resistência à radiação UV, aderência, bem como a flexibilidade e continuidade do filme, dependem diretamente da composição e da densidade da resina (SCHWEITZER, 2006).

Normalmente, as tintas são classificadas de acordo com o tipo de resina que está presente em sua composição. As resinas sintéticas mais comumente utilizadas em tintas são as alquídicas, epoxídicas, vinílicas, fenólica, e borracha clorada. As tintas epoxídicas são muito utilizadas para a proteção contra a corrosão do aço, pois são altamente impermeáveis, aderentes, possuem boas propriedades mecânicas e são resistentes a álcalis e muitos outros meios químicos (SCHWEITZER, 2006; SANDER *et al.*, 2010).

As resinas epoxídicas são assim denominadas devido aos grupos oxirano ou epóxi presentes em sua estrutura. As resinas epoxídicas que tem como base o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) são as mais comumente utilizadas, e sua síntese ocorre através da reação de condensação entre a epiclorigidrina e o difenilolpropano (ou bisfenol A) em condições alcalinas, como está apresentado na Figura 6 (ELLIS, 1993; SANDER *et al.*, 2010; LEVY NETO & PARDINI, 2006).



**Figura 6** - Reação para obtenção da resina epóxi do tipo DGEBA.

**Fonte:** Adaptado de ELLIS, 1993.

Os agentes de cura ou endurecedores são utilizados para promover a cura das resinas epoxídicas através de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, permitindo que, após a cura, obtenha-se um material rígido, infusível e insolúvel (ELLIS, 1993). Atualmente, há uma extensa variedade de agentes de cura disponíveis para as resinas

epóxi, dentre estes, os mais comuns e conhecidos são as aminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas, as poliamidas e os anidridos (ELLIS, 1993; LEVY NETO & PARDINI, 2006).

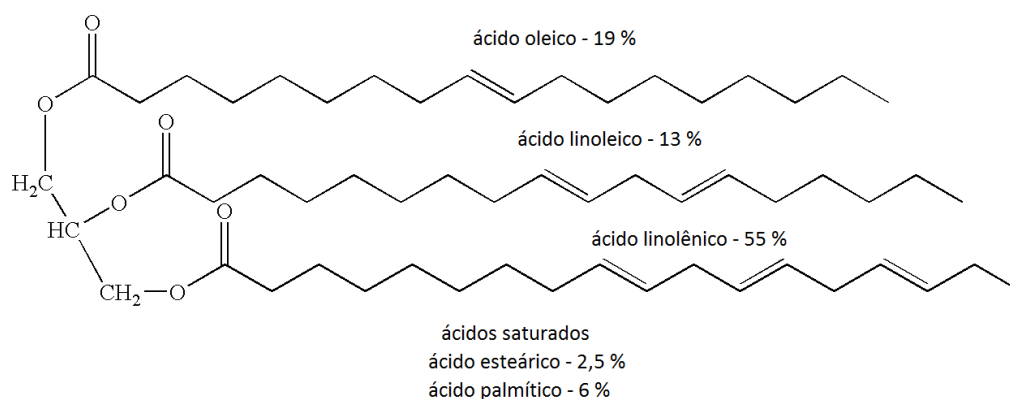
As propriedades específicas do revestimento, após a cura, dependem da massa molar da resina epoxídica, da natureza química do agente endurecedor, bem como da relação estequiométrica da mistura epóxi/endurecedor utilizada (SCHWEITZER, 2006; SANDER *et al.*, 2010; LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Alguns tipos de veículos fixos de fontes renováveis que podem ser empregados nas composições das tintas para acelerar o processo de cura são os óleos vegetais, como os óleos de linhaça, soja e tungue, os quais podem se auto-polimerizar através de cura oxidativa por exposição ao ar (SCHWEITZER, 2006).

O óleo de linhaça é um óleo secante insaturado extraído da semente do linho. Os maiores produtores de linhaça do mundo são Canadá, EUA, Índia, China, e alguns países da Europa, como Ucrânia, Bélgica, França, Alemanha e Holanda. No Brasil, o maior produtor da linhaça é o Rio Grande do Sul. A produção mundial de linhaça é de aproximadamente 2,3 a 2,5 milhões de toneladas por ano. No Brasil, são produzidas cerca de 21 toneladas de linhaça por ano (COSMO *et al.*, 2014).

O óleo de linhaça é constituído principalmente por triglicerídeos obtidos de uma mistura aleatória de ácidos graxos. Segundo Zuk e colaboradores (2015), os ácidos graxos encontrados com maior frequência no óleo de linhaça são: ácido palmítico (6%); ácido esteárico (2,5%); ácido oleico (19%); ácido linoleico (13%) e ácido linolênico (55%). A composição do óleo de linhaça varia de acordo com a região de cultivo, devido às mudanças regionais de estações de crescimento e também por efeito do ambiente de cultivo (ZUK *et al.*, 2015).

A estrutura do óleo de linhaça com a média dos ácidos graxos que o compõe está representada na Figura 7. A propriedade secativa dos óleos vegetais está diretamente relacionada com a presença de insaturações nas moléculas dos triglicerídeos, pois a secagem ocorre pela oxidação das ligações duplas e triplas (VAN DEN BERG *et al.*, 2002). Pode-se verificar pela Figura 7 que o óleo de linhaça é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados, sendo que o ácido de maior proporção apresenta três ligações duplas em sua molécula, o que proporciona a propriedade secativa ao óleo de linhaça.



**Figura 7** - Representação esquemática da composição média do óleo de linhaça.

Nos últimos anos, os óleos vegetais secantes, ao invés de serem simplesmente componentes adicionados de forma direta às tintas e vernizes, têm sido incorporados em microcápsulas que são adicionadas às tintas, promovendo propriedades auto-regenerativas aos revestimentos.

Suryanarayana e colaboradores (2008) investigaram a eficácia de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) preenchidas com óleo de linhaça na regeneração de defeitos provocados em revestimentos. As microcápsulas foram obtidas por polimerização *in situ*, e apresentaram diâmetro médio em torno de 50  $\mu\text{m}$ . Substratos de aço carbono foram revestidos com tinta epoxídica com microcápsulas e, após a cura da tinta, foram feitos cortes no revestimento. O mesmo procedimento foi realizado para a tinta sem microcápsulas que foi preparada como controle. As amostras foram expostas em meio salino para avaliar a proteção contra a corrosão. Como resultado, os defeitos provocados no filme de revestimento com microcápsulas foram regenerados pelo óleo de linhaça, o qual foi liberado de forma eficiente, protegendo o substrato de processos corrosivos.

Szabó, Telegdi e Nyikos (2015) também sintetizaram microcápsulas de óleo de linhaça e PUF, porém adicionaram um inibidor de corrosão (octadecilamina) e um agente de cura (co-octoato) junto ao óleo no interior das microcápsulas. Os pesquisadores fizeram comparações do desempenho das microcápsulas com diferentes composições: somente com óleo de linhaça (LO); com óleo e agente de cura (LO+Co-octoato); e com as três substâncias, óleo, agente de cura e inibidor de corrosão (LO+Co-octoato+ODA). As microcápsulas obtidas com diâmetro médio de 10  $\mu\text{m}$  foram adicionadas em tinta vinílica, e o composto foi aplicado em substratos de aço carbono (Composição em % atômica:

Fe:88,6; C:10,8; Al:0,6). Após a secagem da tinta, cortes foram realizados nos revestimentos com composições diferentes e as amostras foram colocadas em meio salino altamente corrosivo. A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e verificou-se que, após 1 hora de imersão em solução salina, a amostra com revestimento com microcápsulas de composição LO+Co-octoato+ODA apresentou maior resistência à corrosão do que as amostras com revestimentos com microcápsulas com o óleo vegetal puro e com óleo e co-octoato.

#### 2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) permite estudar as reações de corrosão em soluções de baixa condutividade, determinar resistência à polarização e capacitância da dupla camada elétrica do sistema em estudo, além de fornecer informações sobre o mecanismo e a cinética dos processos eletroquímicos (WOLYNEC, 2003; PAR, 1985). Devido a todas essas vantagens, a técnica de EIS é uma das mais largamente utilizadas para estudar mecanismos de proteção contra a corrosão (SHCHUKIN *et al.*, 2008).

Nesta técnica, aplica-se um potencial de corrente alternada com pequena amplitude (normalmente entre 5 mV e 10 mV) e varia-se os valores de frequência. Assim, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica descreve a resposta de um sistema eletroquímico a um potencial ou corrente alternada em função da frequência (WOLYNEC, 2003; PAR, 1985). Enquanto em circuitos de corrente contínua (DC) a resistência ao fluxo de elétrons é provocada apenas pelos resistores, em circuitos de corrente alternada (AC), além dos resistores, os capacitores e os indutores também dificultam o fluxo dos elétrons, e a medida dessa resistência à passagem de corrente elétrica em circuitos AC é chamada de impedância. Em um circuito AC, o potencial  $E(t)$  e a corrente elétrica  $I(t)$  variam com o tempo e a equação que relaciona  $E(t)$  e  $I(t)$  é análoga à equação da lei de Ohm, como apresentado na equação 13 (WOLYNEC, 2003; PAR, 1985).

$$E(t) = Z.I(t) \tag{Eq. 13}$$

onde  $Z$  é definido como impedância e é medido em ohms ( $\Omega$ ).

A impedância é convenientemente expressa como um vetor em termos de números complexos, apresentando componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ), como mostra a equação 14.

$$Z_{\text{Total}} = Z' + j Z'' \quad (\text{Eq. 14})$$

onde  $j = \sqrt{-1}$ .

A magnitude absoluta da impedância é dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{Eq. 15})$$

E o ângulo de fase  $\theta$  que mede a defasagem da corrente em relação ao potencial é obtido da seguinte relação:

$$\text{tg } \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{Eq. 16})$$

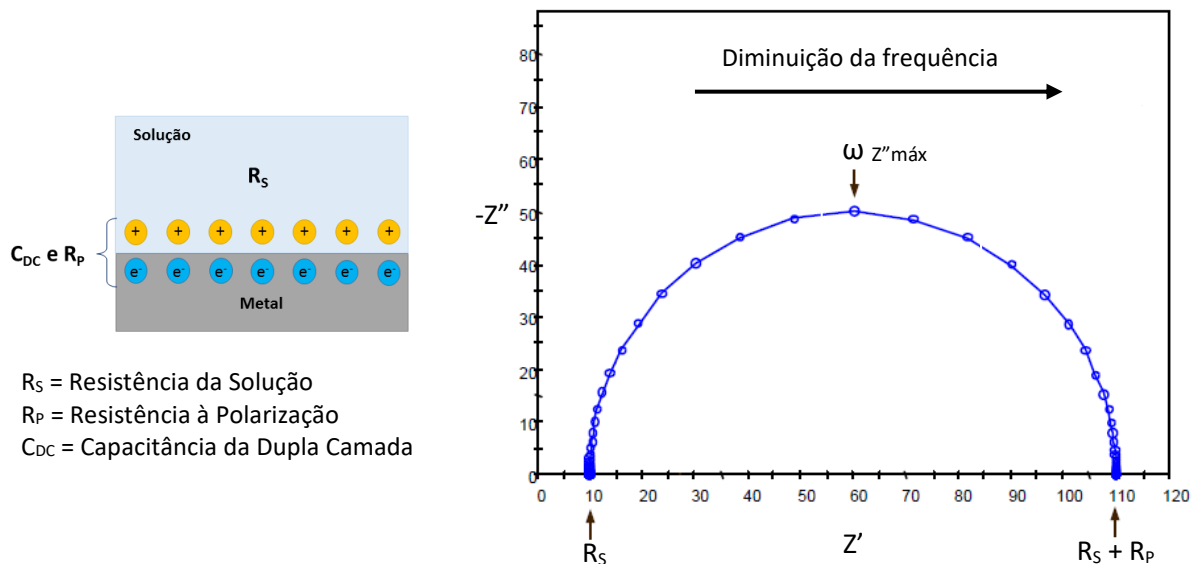
Através da técnica de EIS é possível propor circuitos elétricos equivalentes (constituídos por resistores, capacitores e/ou indutores) para o sistema eletroquímico estudado (PAR, 1985).

Existem vários tipos de representações gráficas para os dados experimentais de impedância eletroquímica, como o espectro de Nyquist (ou Plano Complexo), espectro de Bode, representação linear e representação monologarítmica. Dentre estes, as representações mais utilizadas são as de Nyquist e Bode, através das quais é possível determinar os valores dos parâmetros elétricos do sistema em estudo, como por exemplo, resistência da solução ( $R_s$ ), resistência à polarização ( $R_p$ ) e capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{DC}$ ).

Na representação de Nyquist, os valores de  $Z''$  (componente imaginária) e  $Z'$  (componente real) são plotados em um gráfico de  $-Z''$  versus  $Z'$ , para cada valor de frequência. A Figura 8 mostra uma representação esquemática de um metal em solução e o correspondente espectro de Nyquist apresentando os dados de impedância eletroquímica. Os pontos de ( $Z', Z''$ ) obtidos para baixos valores de frequência ( $\omega$ ) se

encontram no lado direito do semicírculo, e quando  $\omega$  tende a 0, os pontos tendem a interceptar o eixo real ( $Z'$ ), determinando-se o valor de  $R_S + R_P$ . Com os valores de frequência tendendo ao infinito, ou seja, no extremo esquerdo do semicírculo, os pontos também tendem a se aproximar do eixo  $Z'$ , permitindo a determinação de  $R_S$ . É possível ainda determinar a  $C_{DC}$  através de uma equação que relaciona  $\omega_{Z''\text{máx}}$  (frequência do ponto onde  $Z''$  obtém valor máximo) com  $C_{DC}$  e  $R_P$ , de acordo com a relação (WOLYNEC, 2003):

$$\omega_{Z''\text{máx}} = \frac{1}{C_{DC}R_P} \quad (\text{Eq. 17})$$



**Figura 8** – Representação esquemática de um metal em solução e o respectivo espectro de Nyquist.  
**Fonte:** Adaptado de PAR, 1985 e de FERREIRA, 2001.

O espectro de Bode apresenta duas curvas, uma de  $\text{Log } |Z|$  versus  $\text{Log } \omega$  e outra de  $-\theta$  versus  $\text{Log } \omega$ , onde  $\omega$  é a frequência em rad/s e equivale a  $2\pi f$ , e  $f$  é a frequência em Hertz. A representação de Bode para os mesmos dados de impedância da Figura 8, está apresentada na Figura 9. Através da curva de  $\text{Log } |Z|$  versus  $\text{Log } \omega$  é possível obter os valores de  $R_S$ ,  $R_P$  e  $C_{DC}$ . Na Figura 9, em altas e em baixas frequências o valor de  $|Z|$  não depende do valor de  $\omega$ . Assim, em altas frequências, o valor da resistência da solução ( $R_S$ ) domina o valor de  $|Z|$  e pode ser determinado a partir do patamar horizontal em altos valores de  $\text{Log } \omega$ . De maneira semelhante, pode-se determinar o valor de  $(R_P + R_S)$  através

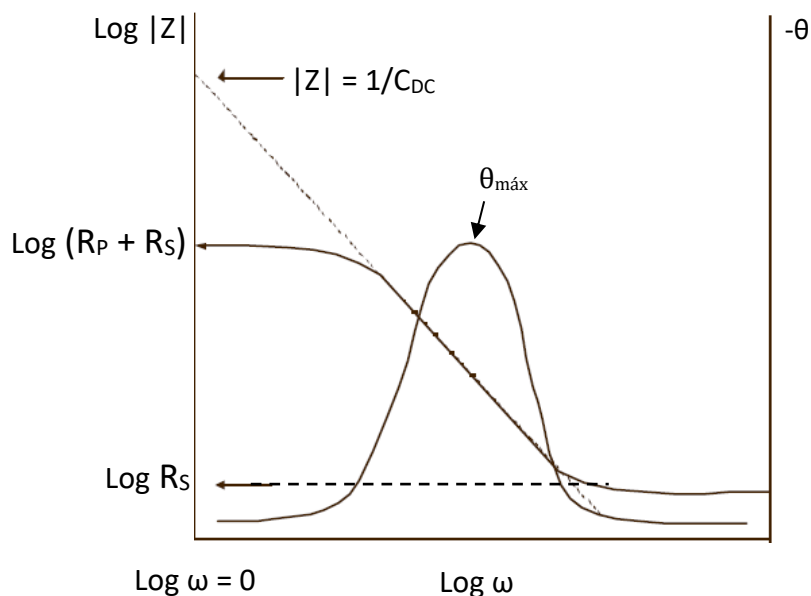
do patamar horizontal em baixos valores de  $\text{Log } \omega$ . Em frequências intermediárias, a curva de  $\text{Log } |Z|$  versus  $\text{Log } \omega$  apresenta uma reta com inclinação igual a -1, a qual ao ser extrapolada para  $\text{Log } \omega = 0$  (ou seja, para  $\omega = 1$  rad/s ou  $f = 0,16$  Hz) permite determinar o valor da capacitância de dupla camada ( $C_{DC}$ ), pois no ponto de intersecção da reta extrapolada com o eixo  $\text{Log } |Z|$ , obtém-se a seguinte relação:

$$|Z| = 1/C_{DC} \quad (\text{Eq. 18})$$

Também pelo espectro de Bode é possível calcular o valor da  $C_{DC}$  usando a equação (WALTER, 1986):

$$C_{DC} = \frac{1}{\omega_{\theta_{\text{máx}}} |Z|_{\theta_{\text{máx}}}} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde  $\omega_{\theta_{\text{máx}}}$  é a frequência em que o ângulo de fase  $\theta$  atinge o valor máximo e  $|Z|_{\theta_{\text{máx}}}$  é o valor do módulo da impedância no ponto em que  $\theta$  é máximo.

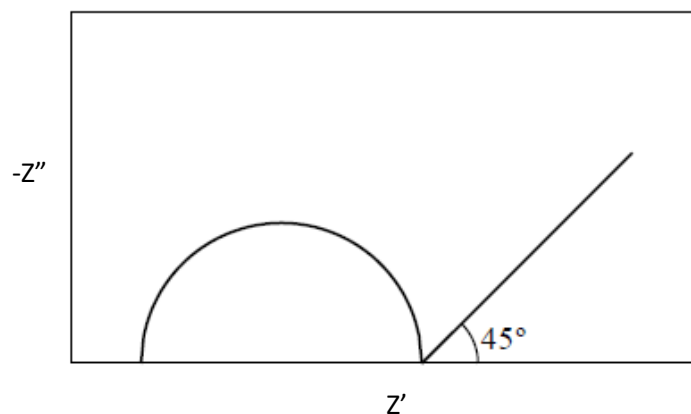


**Figura 9** - Espectro de Bode típico de um metal em solução.  
**Fonte:** Adaptado de PAR, 1985.

No caso da Figura 9, em altas e baixas frequências, a impedância eletroquímica é predominantemente resistiva e o ângulo de fase  $\theta$  se aproxima de  $0^\circ$ . Já em frequências

intermediárias, com o aumento da componente imaginária da impedância, o ângulo de fase aumenta. Quanto mais o ângulo de fase  $-\theta$  se aproxima de  $90^\circ$ , maior é o comportamento capacitivo do sistema eletroquímico.

Quando o mecanismo de uma reação de corrosão eletroquímica é controlada parcialmente ou totalmente por processos de transporte de massa por difusão, a chamada “impedância de Warburg” é considerada (W). Neste caso, a corrente é defasada de  $45^\circ$  do potencial aplicado, e no espectro de Nyquist, a impedância de Warburg é caracterizada por uma reta que forma um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo real, como está apresentado na Figura 10 (WOLYNEC, 2003). Considera-se que o comportamento da impedância de Warburg é o meio termo entre um resistor ( $\theta=0^\circ$ ) e um capacitor ( $\theta=-90^\circ$ ), e por muitos autores, é representada por uma combinação em série de um pseudocapacitor com um pseudoresistor (WOLYNEC, 2003; PAR, 1985).



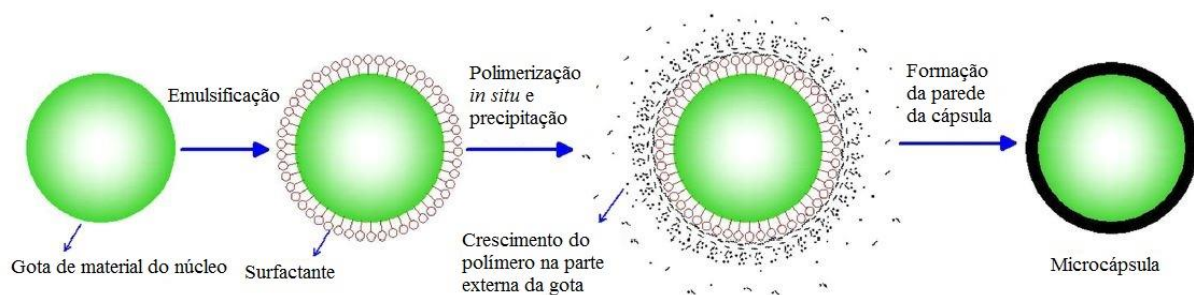
**Figura 10** – Espectro de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.  
**Fonte:** Adaptado de WOLYNEC, 2003.

## 2.5. Técnicas de Microencapsulação

As técnicas de microencapsulação podem ser divididas em três grandes classes: métodos químicos; métodos físico-químicos e métodos físico-mecânicos. Os métodos de microencapsulação por *spray-drying* e por evaporação de solvente são exemplos de métodos físico-mecânicos, já a coacervação é um método físico-químico e as técnicas de polimerização interfacial e polimerização *in situ* são exemplos de métodos químicos de microencapsulação (JYOTHI *et al.*, 2010). Neste tópico serão abordados os métodos de polimerização *in situ* e de polimerização interfacial.



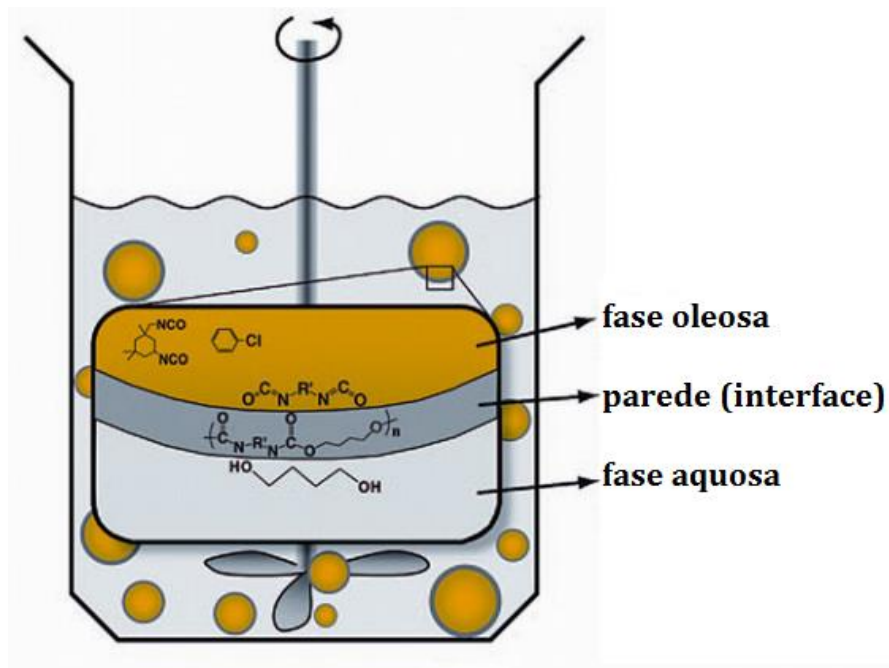
A polimerização *in situ* é amplamente utilizada devido às vantagens que esta técnica apresenta, como fácil controle do tamanho das microcápsulas, baixo custo e procedimento simples. Para realizar a polimerização *in situ*, primeiramente faz-se uma emulsão de óleo em água ou de água em óleo, dependendo do que se deseja encapsular. Supondo que o óleo será encapsulado, então este deve estar disperso na água. Os monômeros e reagentes que irão formar a parede das microcápsulas são dissolvidos na fase contínua, neste caso, a fase aquosa. Após fornecer condições suficientes para que a polimerização do material da parede se inicie, as cadeias poliméricas começam a crescer e se depositar sobre a superfície do óleo disperso na emulsão, formando a parede das microcápsulas (ZHU *et al.*, 2015; JYOTHI *et al.*, 2010). Na Figura 11 está apresentado um desenho esquemático do método de microencapsulação por polimerização *in situ*.



**Figura 11** - Desenho esquemático da formação de microcápsulas pela técnica de polimerização *in situ*.

**Fonte:** Adaptado de ZHU *et al.*, 2015.

Na técnica de polimerização interfacial, também se prepara uma emulsão de óleo em água ou de água em óleo, de forma que o material que será encapsulado forme a fase dispersa da emulsão. Nesta técnica, ao contrário da polimerização *in situ*, os reagentes utilizados para a formação da parede das microcápsulas são dissolvidos em fases diferentes, ou seja, um monômero fica dissolvido na fase aquosa e o outro monômero se dissolve na fase oleosa. Assim, a polimerização ocorre na interface óleo-água, e forma-se a parede das microcápsulas, encapsulando as gotas do material disperso (ZHU *et al.*, 2015). Na Figura 12 está apresentado um desenho esquemático da polimerização interfacial.

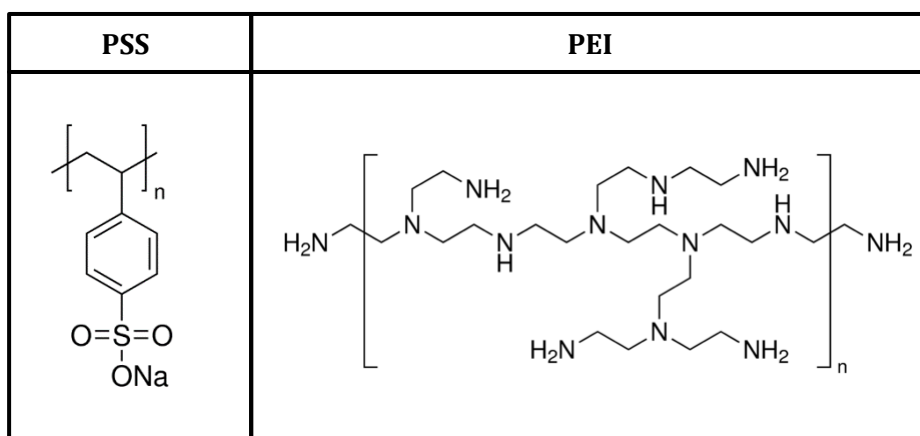


**Figura 12** – Desenho esquemático da formação de microcápsulas pela técnica de polimerização interfacial.  
**Fonte:** Adaptado de YANG *et al.*, 2008.

## 2.6. Polímeros sensíveis ao pH

Polímeros sensíveis ao pH possuem grupos ácidos ou básicos em sua estrutura química, os quais são grupos funcionais ionizáveis, capazes de receber ou liberar  $H^+$  em resposta às variações do pH. Esse fenômeno provoca mudanças de ionização dos polieletrólitos, e conseqüentemente, repulsões eletrostáticas entre as cargas geradas. As repulsões eletrostáticas causam variações do volume hidrodinâmico das macromoléculas, que se estendem ou se colapsam dramaticamente em função do pH (AGUILAR *et al.*, 2007; SCHMALJOHANN, 2006; LIU & URBAN, 2010).

Alguns exemplos de poliânions são o poliácido acrílico (PAAc), o poliácido metacrílico (PMAAc) e o poliestireno sulfonato de sódio (PSS); e de policátions são o poli(metacrilato de dimetilaminoetila) (PDMAEMA), a polietilenoimina (PEI), e o poli(vinil piridina) (PVP). As fórmulas estruturais do PEI e do PSS estão apresentadas na Figura 13. O comportamento da polietilenoimina em função do pH está representado esquematicamente na Figura 14.



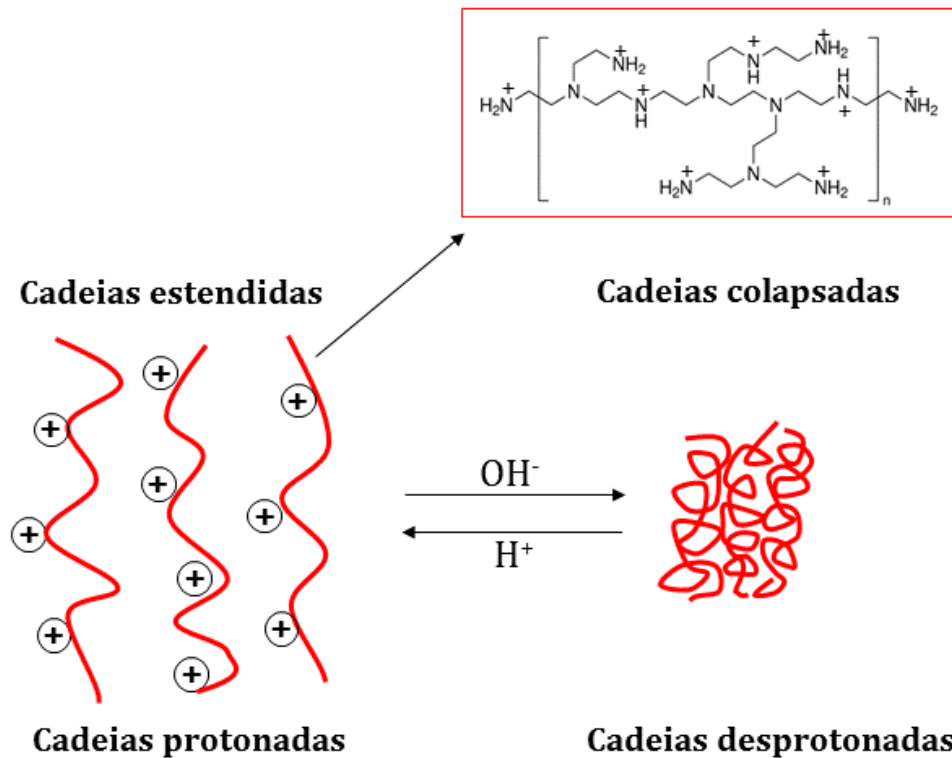
**Figura 13** – Fórmulas estruturais do poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e da polietilenoimina (PEI).

Por apresentarem tais propriedades estímulo-responsivas, esses materiais podem ser muito úteis como armazenadores de substâncias para serem liberadas em valores de pH específicos. Já que com a variação do pH as macromoléculas se ionizam e sofrem alterações conformacionais, estas podem liberar ou reter uma possível substância armazenada em meio às suas cadeias.

Os polímeros sensíveis ao pH possuem grande potencial de aplicação em diversas áreas, como a medicina, farmacologia, nanotecnologia, biomateriais e em diversos campos da engenharia de materiais (ZHAO *et al.*, 2011). Nos últimos anos, as propriedades estímulo-responsivas desses materiais têm atraído as indústrias e os pesquisadores das áreas de tintas e revestimentos, visando à criação de revestimentos “inteligentes” que podem liberar substâncias, como inibidores de corrosão, em locais específicos de acordo com as condições do meio (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012; FALCÓN *et al.*, 2014; SHCHUKIN *et al.*, 2008).

Falcón, Batista e Aoki (2014) prepararam nanoreservatórios contendo o inibidor de corrosão dodecilamina através da incorporação de multicamadas de dodecilamina e dos polieletrólitos PEI e PSS sobre a superfície de nanopartículas de sílica. Os autores determinaram que a taxa de liberação do inibidor pelos nanoreservatórios em solução de NaCl (0,1 mol/L) com pH=2 foi cerca de 3,9 vezes maior em relação às taxas de liberação em solução salina com pH=6,2 e pH=9. Houve maior liberação do inibidor em pH=2 devido às propriedades de permeabilidade das paredes dos polieletrólitos, os quais são sensíveis ao pH e admitiram uma conformação mais aberta em valores de pH<3. Isso confirma que os polieletrólitos sofreram alterações conformacionais de acordo com o pH do meio,

permitindo a liberação do inibidor de corrosão (armazenado entre as cadeias poliméricas) de maneira controlada em pH específico.



**Figura 14** - Representação esquemática do comportamento da polietilenoimina em função do pH. **Fonte:** O autor (2016).

Já Jafari e colaboradores (2010) estudaram três tipos de nanoreservatórios (nanotubos de haloisita, nanopartículas de sílica e nanocápsulas) modificados com os polieletrólitos polialilamina hidrocloreada (PAH) e poliestireno sulfonato (PSS), contendo o inibidor de corrosão benzotriazol. Os pesquisadores avaliaram a liberação do inibidor de corrosão benzotriazol pelos diferentes nanoreservatórios em solução de NaCl (0,5 mol/L). Após 140 horas em solução, 1 g das nanocápsulas liberaram aproximadamente 0,28 mg/L de benzotriazol, enquanto os nanotubos de haloisita liberaram cerca de 0,25 mg/L e os nanoreservatórios à base de sílica liberaram em torno de 0,16 mg/L de benzotriazol. Além disso, os autores verificaram que as nanocápsulas liberaram maior quantidade de benzotriazol em solução salina ácida e em temperaturas elevadas. A liberação de cerca de 0,039 mg/L de benzotriazol em solução de pH=7 a 25°C aumentou para 0,295 mg/L em solução de pH=1 a 25°C, e para 0,215 mg/L em solução de pH=7 a 70°C. Isso indica que os polieletrólitos responderam tanto às mudanças de pH como de

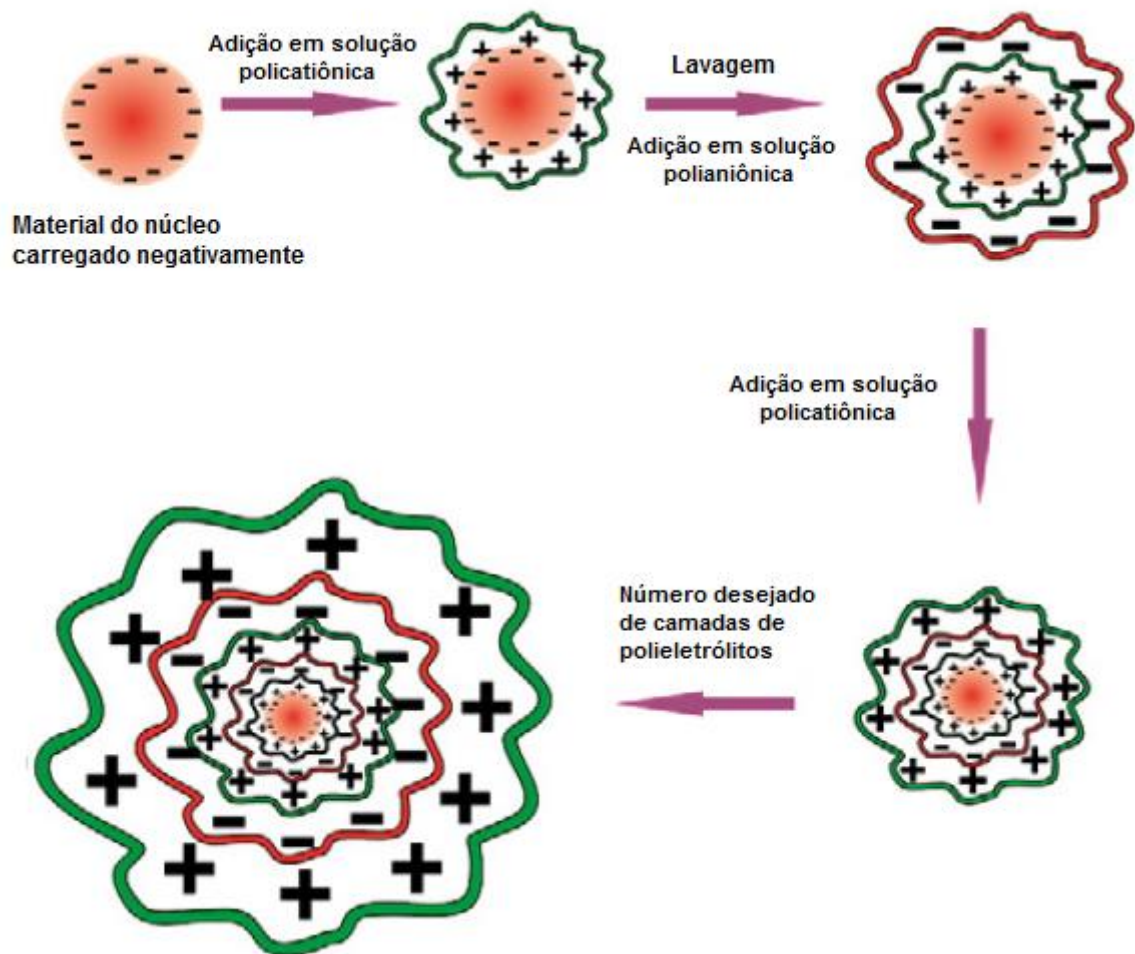
temperatura, constituindo sistemas apropriados para a liberação estímulo-responsiva do benzotriazol para a proteção contra a corrosão em condições específicas do meio.

## **2.7. Técnica *Layer by Layer***

A técnica *Layer by Layer* (LbL) é um método relativamente simples de se obter estruturas de multicamadas com precisão nanométrica. Esta técnica consiste da adsorção alternada de camadas de polieletrólitos de cargas opostas em um substrato central (Figura 15) (DECHER *et al.*, 1998; DESHMUKH *et al.*, 2013). As nanocápsulas obtidas por esse método possuem estruturas e propriedades químicas muito bem definidas, e o mecanismo de formação consiste em interações eletrostáticas irreversíveis, as quais possibilitam a adsorção de camadas sucessivas de polieletrólitos (MORA-HUERTAS *et al.*, 2010).

Para aplicar a técnica, é necessário que as partículas sobre as quais as multicamadas serão incorporadas estejam em suspensão coloidal. A adsorção das camadas de polieletrólitos pode ser realizada pela imersão da suspensão às soluções dos polímeros catiônicos e aniônicos sucessivamente, seguida de processos de lavagem a cada camada adicionada (RADTCHENKO *et al.*, apud MORA-HUERTAS *et al.*, 2010).

Um dos pontos principais da técnica LbL é a necessidade de que a superfície esteja carregada em cada etapa de adsorção. Assim, as moléculas utilizadas para a formação das camadas devem ter uma quantidade suficiente de grupos funcionais carregados para que as cargas não-compensadas fiquem voltadas para o exterior, favorecendo uma adsorção estável (RADTCHENKO *et al.*, apud MORA-HUERTAS *et al.*, 2010).



**Figura 15** - Representação esquemática da obtenção de estrutura de multicamadas pela técnica LbL.

**Fonte:** Adaptado de DESHMUKH *et al.*, 2013.

### 3. PESQUISAS EM REVESTIMENTOS INTELIGENTES PARA CONTROLE E PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

A pesquisa em revestimentos “inteligentes”, ou seja, que possuem propriedades estímulo-responsivas e/ou auto-regenerativas tem crescido consideravelmente nos últimos anos. Um dos principais objetivos dos pesquisadores desta área é obter uma proteção anticorrosiva para os materiais metálicos, a qual durante a vida em serviço, não necessite de monitoramento ou interferência humana. Neste capítulo serão apresentados alguns trabalhos que abordam esse tema.

Huang e colaboradores (2012) sintetizaram microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com perfluoroctano de trietoxisilano (POTS), um organosilano. O POTS se hidrolisa em meios úmidos e as moléculas formam ligações cruzadas, gerando um filme sólido. Essa propriedade possibilita a utilização do organosilano em revestimentos auto-regenerativos. As microcápsulas foram incorporadas em resina epóxi e o composto foi aplicado em superfícies de amostras de aço. Um corpo de prova foi recoberto por resina epóxi sem microcápsulas, para ser usada como controle. A espessura do revestimento aplicado variou entre 200 e 250  $\mu\text{m}$ . Após a cura, foi realizado um corte em forma de cruz em cada amostra para danificar o revestimento, e estas foram colocadas em meio corrosivo salino (solução aquosa de 10% m/m de NaCl) por 48h. Por análises visuais e teste eletroquímico de polarização potenciodinâmica, os autores verificaram que a amostra de controle foi severamente atacada pelo meio corrosivo, enquanto a amostra que possuía microcápsulas protegeu o aço contra a corrosão eficientemente.

Com o objetivo de obter revestimento estímulo-responsivo por liberação controlada do inibidor de corrosão benzotriazol, Sonawane e coautores (2012) sintetizaram nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) recobertas por multicamadas de polieletrólitos (poliácido acrílico e polianilina) e benzotriazol. As nanopartículas (5% m/m) foram incorporadas em resina alquídica e o composto foi aplicado em painéis de aço de baixo teor de carbono. Medidas de polarização das amostras do aço carbono revestidas com resina alquídica sem os nanoreservatórios e revestidas com a resina com 5% (m/m) de nanopartículas foram realizadas em solução de NaCl (0,5 mol/L). Através das curvas de Tafel, foi possível verificar que a densidade de corrente de corrosão do aço decresceu de 0,00355 A/cm<sup>2</sup> para 0,0008 A/cm<sup>2</sup> em consequência da incorporação de 5% em massa de nanopartículas de ZnO contendo benzotriazol no revestimento alquídico, indicando que

os nanoreservatórios aumentaram as propriedades anticorrosivas do revestimento devido à liberação do inibidor de corrosão no meio agressivo.

Já Cotting e Aoki (2015) prepararam microcápsulas de poliestireno contendo silanol e íons Ce(III) como material de núcleo. As microcápsulas, preparadas pelo método de evaporação de solvente de uma emulsão dupla, apresentaram diâmetro médio de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . Os pesquisadores doparam uma resina epoxídica com 30% em massa de microcápsulas e aplicaram em substratos de aço carbono (0,0024% de C), além disso, como referência, foram preparadas amostras de aço revestidas com a resina epoxídica sem microcápsulas. Defeitos mecânicos foram provocados nos dois tipos de revestimento com o intuito de estimular a saída dos inibidores de corrosão do núcleo das microcápsulas e avaliar o efeito de auto-regeneração ou "*self-healing*" do revestimento dopado. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) após 120 horas de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) revelaram que a amostra de aço com revestimento sem microcápsulas apresentou resistência à transferência de carga de 5,94  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , enquanto a amostra de aço com revestimento dopado com as microcápsulas apresentou uma alta resistência à transferência de carga, com valor de 131,8  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Assim, os pesquisadores confirmaram o efeito "*self-healing*" do revestimento dopado com as microcápsulas, devido à ação dos inibidores de corrosão silanol e Ce(III) liberados após estímulo mecânico.

Outro exemplo de revestimento inteligente que pode ser citado é o revestimento híbrido sol-gel a base de sílica e zircônia dopado com nanotubos de haloisita, desenvolvido por Shchukin e colaboradores (2008) para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio 2024. Os nanotubos de haloisita foram preenchidos com o inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol e recobertos com multicamadas de polieletrólitos de cargas opostas, poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e hidrocloreto de polialilamina (PAH). Os polieletrólitos foram utilizados para aprisionar o inibidor de corrosão no interior dos nanotubos, de forma que houvesse liberação do 2-mercaptobenzotiazol somente com variações do pH do meio, provocadas por processos corrosivos. Através de testes de liberação, verificou-se que após 30 dias de imersão dos nanoreservatórios em solução aquosa de pH=6,5, houve liberação de menos que 5% de 2-mercaptobenzotiazol, pois os polieletrólitos presentes na parede externa dos nanotubos bloquearam a saída do inibidor de corrosão, já em solução aquosa de pH=10, as cadeias dos polieletrólitos se abriram e permitiram a liberação de cerca de 70% do inibidor de corrosão dos



nanoreservatórios. Assim, os autores confirmaram que esse sistema é estímulo-responsivo, liberando o inibidor de corrosão em pH específico, de maneira controlada. Através de medidas de EIS, após duas semanas de imersão em solução de NaCl (3% m/m), verificou-se que a liga de alumínio revestida com o filme híbrido sol-gel dopado com nanotubos de haloisita apresentou resistência à polarização de aproximadamente 3000  $k\Omega.cm^2$ , enquanto a liga de alumínio revestida com o filme híbrido sol-gel sem os nanoreservatórios apresentou resistência à polarização de cerca de 2000  $k\Omega.cm^2$ . Isso revela que o revestimento dopado com os nanotubos de haloisita forneceu melhores propriedades de barreira e proteção contra a corrosão da liga de alumínio.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é obter microcápsulas com dupla-função, contendo óleo de linhaça e o inibidor de corrosão benzotriazol, para promover propriedades auto-regenerativas e estímulo-responsivas a um revestimento orgânico com finalidade de proteção contra a corrosão.

### 4.2. Objetivos Específicos

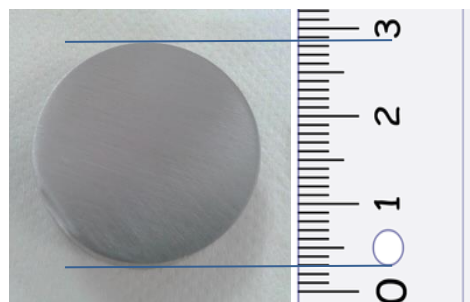
- Sintetizar microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça para fornecer propriedades auto-regenerativas ao revestimento;
- Revestir as microcápsulas obtidas com multicamadas de PEI/PSS/benzotriazol/PSS/PEI para a liberação estímulo-responsiva do inibidor de corrosão benzotriazol;
- Caracterizar as microcápsulas quanto ao diâmetro e morfologia, composição, e taxa de liberação do benzotriazol em meios específicos;
- Incorporar as microcápsulas em resina epoxídica e revestir amostras de aço AISI 1020 com a resina aditivada com microcápsulas;
- Avaliar a resistência à corrosão em meio agressivo, através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, das amostras de aço AISI 1020 revestidas com resina epoxídica aditivada com microcápsulas e com resina epoxídica sem aditivos;
- Realizar testes de cinética de cura de filmes de revestimento epoxídico aditivado com microcápsulas, revestimento epoxídico sem aditivos e do óleo de linhaça.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. Análise da variação do pH durante a corrosão do aço AISI 1020 em meio salino

#### 5.1.1. Materiais

As amostras de aço AISI 1020 que foram utilizadas são cilíndricas e possuem dimensões de 25,4 mm de diâmetro e 7,0 mm de espessura (Figura 16). O material foi obtido da Barranco Ferro e Aço Ltda., e a composição química do aço fornecido pela empresa está apresentada na Tabela 2, estando de acordo com os requisitos da norma técnica AISI 1020.



**Figura 16** – Amostra de aço AISI 1020

**Tabela 2** - Composição do aço AISI 1020 fornecido pela empresa Barranco Ferro e Aço.

Elemento Químico	Fe	C	Mn	Si	S	P
% em peso	99,07	0,20	0,52	0,17	0,013	0,025

#### 5.1.2. Procedimento Experimental

Para analisar a variação do pH do meio durante a corrosão do aço carbono 1020, colocou-se uma amostra de aço AISI 1020 sob imersão em 23 mL de solução de NaCl (0,05 mol/L). O pH da solução salina foi medido antes da imersão do aço, e a variação do pH da solução foi acompanhada após a imersão da amostra metálica, através de medições nos tempos de imersão: 0 min; 10 min; 25 min; 40 min; 1 h; 2 h; 24 h; 48 h e 218 h. Juntamente

com as medidas de pH, também foram feitas análises visuais do avanço do processo corrosivo do aço 1020 em meio salino após diversos tempos de imersão.

## **5.2. Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça e recobertas por multicamadas de PEI, PSS e benzotriazol**

### *5.2.1. Materiais*

Os reagentes utilizados para sintetizar as microcápsulas foram os seguintes: Ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ), solução de formaldeído ( $\text{HCHO}$  - 37% g/mL), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  - 0,1 mol/L), resorcinol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OH)}_2$ ), solução aquosa de 5% m/v de álcool polivinílico [PVA -  $M_w = 40.000$  g/mol -  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ ], óleo de linhaça, octanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ ), Span 60, Tween 80, goma arábica, poli(estireno sulfonato de sódio) [PSS -  $M_w = 70.000$  g/mol], poli(etilenoimina) [PEI -  $M_w = 75.000$  g/mol] e benzotriazol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ). Todos os reagentes foram obtidos da marca Sigma-Aldrich.

### *5.2.2. Variação de parâmetros da emulsão de óleo em água*

As sínteses das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça foram realizadas partindo de uma emulsão de óleo em água. Dessa forma, antes de realizar a síntese propriamente dita, foi necessário fazer vários testes de emulsões, usando diferentes surfactantes e variando alguns parâmetros, como percentual de óleo e concentração de surfactantes, com objetivo de obter uma emulsão significativamente estável para ser usada no processo de polimerização *in situ* da síntese.

Os surfactantes utilizados para a realização dos testes de emulsões foram o PVA, o Span 60, o Tween 80 e a goma arábica. O Span 60 é dissolvido na fase oleosa da emulsão, enquanto todos os outros surfactantes utilizados são dissolvidos na fase aquosa. Foram preparados 12 tipos de emulsões com volume de 5 mL, variando o tipo e o percentual de surfactante, bem como o percentual de óleo de linhaça. Os percentuais dos componentes de cada emulsão preparada estão apresentados na Tabela 3. A quantidade de água adicionada nas emulsões foi complementar para manter o volume de 5 mL de emulsão.

As emulsões foram estabilizadas por sonicação durante 4 minutos utilizando um Sonicador Ultrassônico de ponteira (SONICS Vibra cell, modelo CV18) em potência de 26 W e frequência de 20 kHz.

Para identificar a emulsão mais estável, as amostras de cada emulsão foram submetidas a dois ciclos de centrifugação, o primeiro a 7000 rpm por 7 minutos e o segundo a 13400 rpm por 7 minutos.

**Tabela 3** – Percentuais dos componentes de doze diferentes emulsões preparadas.

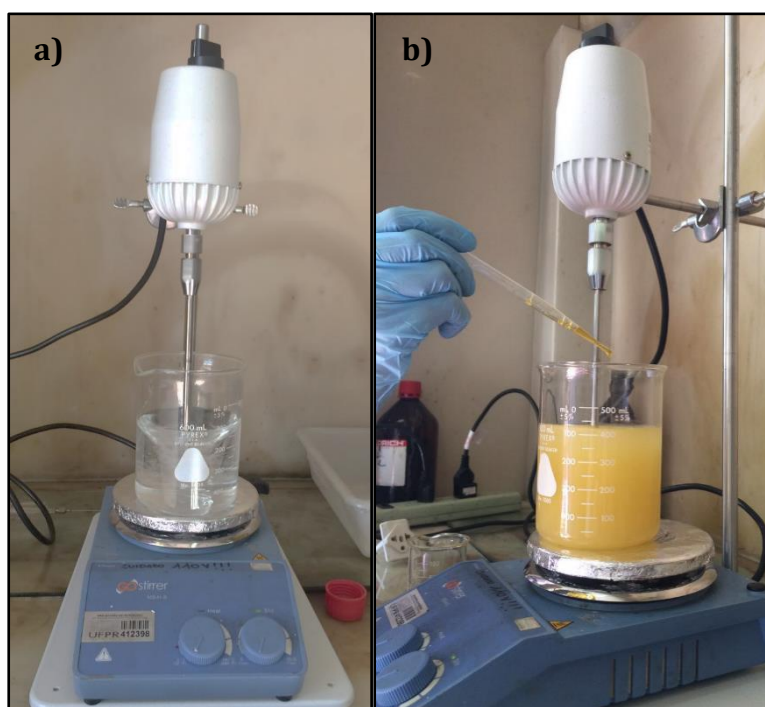
Emulsão	Quantidade de óleo de linhaça (% mL/mL)	Quantidade de PVA (% g/mL)	Quantidade de Tween 80 (% g/mL)	Quantidade de Goma Arábica (% g/mL)	Quantidade de Span 60 (% g/mL)
1	18	0,15	0,02	0	0
2	18	0,15	0,04	0	0
3	18	0,15	0,06	0	0
4	18	0,15	0,08	0	0
5	18	0,15	0	0,03	0
6	18	0,15	0	0	0,1
7	9	0,15	0,02	0	0
8	9	0,15	0,04	0	0
9	9	0,15	0,06	0	0
10	9	0,15	0,08	0	0
11	9	0,15	0	0,03	0
12	9	0,15	0	0	0,1

### 5.2.3. Procedimento de síntese das microcápsulas

Após a escolha da emulsão de óleo em água mais estável dentre as emulsões testadas, as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça foram sintetizadas através da técnica de polimerização *in situ* (SURYANARAYANA *et al.*, 2008). Em um béquer foram adicionados 290 mL de água destilada juntamente com 10 mL de solução de PVA 5% (g/mL). Em seguida, 5 g de ureia, 0,5 g de cloreto de amônio e 0,5 g de resorcinol foram dissolvidos na solução à temperatura ambiente e sob agitação a 400 rpm

com agitador mecânico modelo 710 da Fisatom, com hélice do tipo pá. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 3,5 com uma solução de ácido clorídrico (HCl - 0,1 mol/L). Dessa forma, a fase aquosa da emulsão foi preparada, como está apresentado na Figura 17(a).

Para prevenir a formação de espuma, foram adicionadas duas gotas de octanol na solução. Posteriormente, adicionaram-se gota-a-gota 30 mL de óleo de linhaça contendo 1,1% (g/mL) de surfactante Span 60 para a formação de uma emulsão de óleo em água (Figura 17(b)). Considerando que a emulsão tem um volume total de 330 mL, a concentração de Span 60 na emulsão é de 0,1% (g/mL). A emulsão foi estabilizada com agitação mecânica a 900 rpm durante 10 minutos. Após isso, adicionaram-se 11,6 mL de solução aquosa de formaldeído (37% g/mL) e o béquer foi tampado com papel alumínio. A emulsão foi aquecida lentamente até 55°C e mantida nessa temperatura durante 4 horas de reação. A agitação mecânica da emulsão se manteve constante, numa velocidade de aproximadamente 900 rpm durante toda a síntese.



**Figura 17** – Procedimento de síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) com óleo de linhaça: (a) Preparação da fase aquosa da emulsão; (b) Adição do óleo de linhaça na fase aquosa para a formação da emulsão de óleo em água.

Ao fim das 4 horas de reação para obtenção das microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça, a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente. As microcápsulas se separaram da solução reacional espontaneamente, de forma que, por diferença de densidade, ficaram suspensas na parte superior do béquer. Assim, a solução com resíduos de síntese foi retirada do fundo do béquer com uma pipeta, e as microcápsulas foram lavadas três vezes com água destilada, ou seja, adicionaram-se 250 mL de água, agitou-se as microcápsulas com um bastão de vidro e esperou-se a separação das mesmas para retirar a água com uma pipeta. Após a terceira lavagem e retirada de água, as microcápsulas foram filtradas, e colocadas em um dessecador com sílica-gel para remover toda a água remanescente.

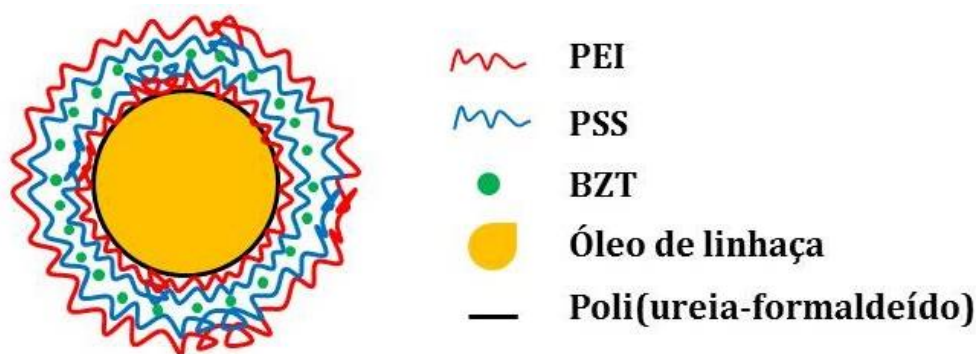
Após a secagem da água, havia ainda óleo residual junto às microcápsulas, pois não foi possível removê-lo apenas através das lavagens com água. Assim, para remover o óleo residual, as microcápsulas foram lavadas com o solvente xileno. Desta forma, foram adicionados 100 mL de xileno às microcápsulas com óleo residual em um béquer, e a mistura foi agitada com um bastão de vidro. Após deixar a suspensão em repouso por 20 minutos, as microcápsulas se depositaram no fundo do béquer e foi possível retirar o excesso de solvente com uma pipeta. O procedimento de lavagem com xileno foi repetido três vezes para que houvesse total remoção do óleo residual. Após isso, deixou-se as microcápsulas secarem à temperatura ambiente em um exaustor durante 24 h. Após a secagem, as microcápsulas foram armazenadas à temperatura ambiente.

Para fins de comparação e caracterizações, foi realizada uma síntese de microcápsulas sem óleo, ou seja, microcápsulas vazias, seguindo o mesmo procedimento de síntese, porém sem a adição do óleo de linhaça. Além disso, também foi realizada uma síntese usando apenas o PVA como surfactante (sem a presença do Span 60) e mantendo todas as proporções dos demais reagentes, seguindo o mesmo procedimento, com o objetivo de verificar a eficiência da síntese.

Esta primeira etapa de síntese descrita foi realizada para a obtenção das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) preenchidas com óleo de linhaça. Na segunda etapa de síntese, que será descrita no tópico seguinte, tais microcápsulas de PUF com óleo de linhaça foram recobertas com multicamadas alternadas dos polieletrólitos PEI e PSS, e do inibidor de corrosão benzotriazol.

#### 5.2.4. Preparação das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI

Com o objetivo de desenvolver microcápsulas com dupla-função, ou seja, contendo o óleo de linhaça (para proporcionar propriedades auto-regenerativas ao revestimento) e armazenando benzotriazol entre camadas de polieletrólitos na superfície (para que haja liberação controlada do inibidor de corrosão de acordo com o pH do meio), as microcápsulas com óleo de linhaça foram recobertas com camadas alternadas de PEI, PSS e benzotriazol (BZT), utilizando a técnica *Layer by Layer* (DECHER *et al.*, 1998) ou “Camada por camada” até atingir a estrutura microcápsulas/PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, representada no esquema da Figura 18.



**Figura 18** - Representação esquemática da estrutura da microcápsula.

**Fonte:** O autor (2016).

Primeiramente, preparou-se uma suspensão de microcápsulas (9,09% g/g), adicionando em um béquer 2,0 g de microcápsulas juntamente com 20 mL de água Milli-Q, e deixou-se sob agitação magnética durante aproximadamente 30 minutos para obter uma dispersão uniforme das microcápsulas na água.

Como as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça possuem superfície carregada negativamente, a primeira camada de polieletrólito adicionada foi do polycation PEI. Assim, 30 mL de solução aquosa de PEI (2 mg/mL ou  $2,67 \times 10^{-5}$  mmol/mL) foram adicionados em 20 mL de suspensão de microcápsulas, e a mistura foi agitada em um béquer durante 5 minutos por agitação magnética para promover a adsorção do polycation na superfície das microcápsulas. Para retirar o excesso de PEI, a suspensão obtida foi dividida em quatro tubos Falcon de fundo redondo de 14



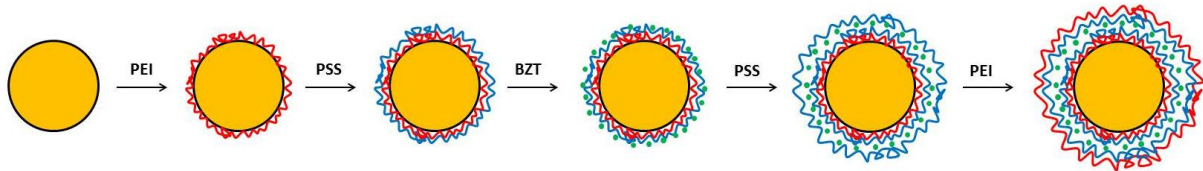
mL e centrifugada por 1 minuto a 1000 rpm na centrífuga Spinlab SL-5M, versão 15C. Após a centrifugação, a solução sobrenadante foi retirada, e adicionaram-se cerca de 12 mL de água destilada em cada tubo Falcon, seguido de agitação para redispersão e lavagem das microcápsulas. Em seguida, as microcápsulas foram novamente centrifugadas a 1000 rpm por 1 minuto, e a solução sobrenadante foi retirada. Por fim, uma nova lavagem, redispersão e centrifugação foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito. No total, foram realizados três procedimentos de centrifugação, e duas lavagens. Após a 3ª centrifugação, retirou-se a solução sobrenadante, e as microcápsulas com a 1ª camada de PEI foram recolhidas do fundo dos tubos e adicionadas a 20 mL de água Milli-Q, obtendo-se uma nova suspensão de microcápsulas que foi utilizada para o procedimento de adsorção da 2ª camada de PSS.

Para realizar a adsorção da 2ª camada do poliânion PSS, 30 mL de solução aquosa de PSS (2 mg/mL ou  $2,86 \times 10^{-5}$  mmol/mL) foram adicionados a 20 mL da suspensão de microcápsulas recobertas com a 1ª camada de PEI, e a mistura foi agitada em um béquer durante 5 minutos por agitação magnética. O excesso de PSS foi removido seguindo os mesmos procedimentos de centrifugação, retirada de sobrenadante, lavagem e redispersão, que foram realizados para a 1ª camada. Após a última centrifugação e retirada de solução sobrenadante, as microcápsulas com duas camadas de polieletrólitos (1ª camada de PEI e 2ª camada de PSS) foram recolhidas do fundo dos tubos Falcon e adicionadas a 20 mL de água Milli-Q para a preparação de uma nova suspensão de microcápsulas.

Como citado anteriormente, o benzotriazol é apenas ligeiramente solúvel em pH neutro, assim, a solução de benzotriazol (10 mg/mL ou 0,084 mol/L) foi preparada em meio ácido, ajustando o pH para 3 com algumas gotas de solução de HCl (0,1 mol/L). Para a adição da 3ª camada de benzotriazol sobre a superfície das microcápsulas, 30 mL da solução de benzotriazol foram adicionados a 20 mL da suspensão de microcápsulas com duas camadas (PEI/PSS), e a mistura foi agitada em um béquer durante 15 minutos por agitação magnética. O excesso de benzotriazol foi removido seguindo os mesmos procedimentos de centrifugação, retirada de sobrenadante, lavagem e redispersão, que foram realizados para as camadas anteriores. Após a última centrifugação e retirada de solução sobrenadante, as microcápsulas com três camadas (PEI/PSS/BZT) foram recolhidas do fundo dos tubos Falcon e adicionadas a 20 mL de água Milli-Q para a preparação de uma nova suspensão de microcápsulas.

Esta suspensão de microcápsulas foi, em seguida, recoberta ainda por mais duas camadas de polieletrólitos, 4ª camada de PSS e 5ª camada de PEI, seguindo os mesmos procedimentos que foram descritos para a adsorção das primeiras camadas, até atingir a seguinte estrutura: microcápsulas com óleo/PEI/PSS/BZT/PSS/PEI. Após a adição da última camada de polieletrólito, as microcápsulas com multicamadas foram filtradas e colocadas em um dessecador de sílica-gel para a secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, as microcápsulas com multicamadas foram armazenadas à temperatura ambiente.

O esquema apresentado na Figura 19, a seguir, representa o procedimento realizado para a adição das multicamadas às microcápsulas através da técnica *Layer by Layer*.



**Figura 19** - Representação esquemática do processo de adição das camadas de PEI, PSS e BZT às microcápsulas através da técnica *Layer by Layer*.

**Fonte:** O autor (2016).

Neste trabalho, as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça serão designadas por MCO, as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) sem óleo de linhaça ou “vazias” serão identificadas como MCV, e as microcápsulas que contêm o óleo de linhaça e as multicamadas de PEI, PSS e benzotriazol, serão designadas por MMC.

### 5.3. Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas sintetizadas foram caracterizadas por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG), Potencial Zeta e Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Os procedimentos realizados para cada caracterização estão descritos nos subtópicos 5.3.1. a 5.3.7.

### 5.3.1. *Microscopia Óptica e Análise de Tamanho de Partículas*

Com a finalidade de verificar o diâmetro e a morfologia das microcápsulas sintetizadas, analisou-se as microcápsulas MCO, MCV e MMC por Microscopia Óptica de Transmissão. Os três tipos de amostras citadas foram preparadas da mesma forma, antes de realizar as análises.

Para serem analisadas no microscópio óptico de transmissão, as amostras de microcápsulas foram dispersas em água. Assim, adicionou-se cerca de 10 mg de microcápsulas em 10 mL de água destilada e deixou-se sob agitação magnética durante 15 minutos em um béquer de 10 mL. Após isso, a suspensão de microcápsulas foi sonicada utilizando um Sonicador Ultrassônico de ponteira (SONICS Vibra cell, modelo CV18) por 4 minutos em potência de 26 W e frequência de 20 kHz. Após a dispersão das microcápsulas em água, seguiu-se para as análises no Microscópio Olympus CH30.

Cerca de três gotas da suspensão de microcápsulas foram adicionadas e espalhadas sobre uma lâmina de vidro. Em seguida, as microcápsulas foram visualizadas no microscópio óptico com aumento de 100 vezes e as fotomicrografias foram obtidas, utilizando o software Micam 1.6.

A partir das imagens obtidas por microscopia óptica, realizaram-se análises dos diâmetros das partículas e distribuição de tamanhos de partículas para as microcápsulas MCV, MCO e MMC, usando o software ImageJ.

### 5.3.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram efetuadas com o objetivo de confirmar a morfologia e analisar a superfície das microcápsulas, bem como, estimar o diâmetro médio das partículas através de imagens virtuais. As análises foram realizadas em dois microscópios diferentes: MEV de bancada HITACHI modelo TM-3000 do Instituto SENAI de Inovação do Paraná, e MEV de alta resolução FEI modelo Quanta 450 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Para realizar análises no MEV de bancada HITACHI modelo TM-3000, a amostra de microcápsulas MCO foi dispersa em água. Assim, adicionou-se cerca de 10 mg de microcápsulas em 10 mL de água destilada e deixou-se sob agitação magnética durante 15 minutos em um béquer de 10 mL. Após isso, a suspensão de microcápsulas foi sonicada

para obter melhor dispersão das microcápsulas, utilizando um Sonicador Ultrassônico de ponteira (SONICS Vibra cell, modelo CV18) por 4 minutos em potência de 26 W e frequência de 20 kHz. Em seguida, colocou-se cerca de duas gotas de suspensão de microcápsulas sobre fita adesiva dupla face de carbono fixada sobre o suporte porta amostra do MEV (“*stub*”), e deixou-se secar à temperatura ambiente durante 2 horas. Após a secagem, a amostra foi colocada no MEV e realizou-se a análise.

Para as análises no MEV FEI modelo Quanta 450, as suspensões de microcápsulas MCV e MMC foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Uma fita adesiva dupla face de cobre foi fixada sobre o *stub* e a cola da face exposta foi retirada com acetona. Em seguida, algumas gotas de suspensão de microcápsulas foram adicionadas e espalhadas sobre a fita de cobre fixada no *stub*. Os *stubs* com as amostras foram colocados no dessecador de sílica-gel, e retirados após 24 h de secagem da água. Logo após, as amostras foram metalizadas por deposição de uma fina camada de ouro e, enfim, analisadas no MEV.

### 5.3.3. *Microscopia Eletrônica de Transmissão e Análise de Tamanho de Partículas*

Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram efetuadas com o objetivo de verificar o diâmetro real, bem como estimar a espessura das multicamadas sobre a superfície das microcápsulas. As análises foram realizadas no microscópio JEOL, modelo JEM 1200EX II, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Para realizar análises no MET, a amostra de microcápsulas MMC foi dispersa em água. Assim, adicionou-se cerca de 2 mg de microcápsulas em 2 mL de água destilada e agitou-se em um eppendorf. Após isso, a suspensão de microcápsulas foi sonicada para obter melhor dispersão das microcápsulas, utilizando um Sonicador Ultrassônico de ponteira (SONICS Vibra cell, modelo CV18) por 40 segundos em potência de 26 W e frequência de 20 kHz. Em seguida, colocou-se uma gota de suspensão de microcápsulas MMC sobre um grid de cobre, e deixou-se secar à temperatura ambiente durante 13 horas. Após a secagem, o grid com a amostra foi colocado no MET e realizou-se a análise.

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, realizaram-se análises dos diâmetros das partículas e distribuição de tamanhos de partículas para as microcápsulas MMC, usando o software ImageJ.

#### 5.3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do óleo de linhaça, das microcápsulas MCV e MCO usando o espectrômetro FTIR BOMEM MB-Serie da Hartmann & Braun Michelson no modo de transmissão na faixa de 800 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . O objetivo das análises de FTIR foi confirmar a encapsulação do óleo de linhaça nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), através da comparação dos espectros e identificação das bandas de absorção na região do infravermelho para cada tipo de microcápsula e também para o óleo de linhaça.

Para realizar as análises, as amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr, o qual, antes de ser utilizado, foi seco a 150°C na estufa durante 5 horas. Para cada amostra de microcápsula, adicionou-se 1 mg de microcápsulas em 100 mg de KBr e a mistura foi homogeneizada e cominuída utilizando-se pistilo e almofariz de ágata, até obter um pó bem fino. Logo em seguida, o pó foi conformado usando uma prensa hidráulica manual (Specac) até a pressão de 5 toneladas para obter uma fina pastilha de KBr com a amostra de microcápsula.

As microcápsulas contendo óleo de linhaça foram esmagadas com pistilo e almofariz, forçando a saída do óleo de linhaça de dentro das cápsulas. É importante lembrar que as microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça foram lavadas com xileno, após a síntese, para a remoção do óleo residual, ou seja, o óleo excedente que não foi encapsulado foi removido por lavagem após a síntese.

A amostra de óleo de linhaça foi preparada no estado líquido para ser analisada no FTIR. Desta forma, uma gotícula do óleo foi colocada entre dois cristais de  $\text{CaF}_2$ , os quais funcionam como branco, assim como o KBr para amostras sólidas.

#### 5.3.5. Termogravimetria

A análise térmica de Termogravimetria (TG) foi realizada para as amostras de microcápsulas MCV, MCO e MMC com o objetivo de confirmar a encapsulação do óleo nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), bem como estimar a quantidade de óleo encapsulado, e verificar a adsorção das multicamadas de PEI, PSS e BZT sobre as microcápsulas MCO, através das análises das curvas de perda de massa *versus*

temperatura (TG) e de velocidade de perda de massa *versus* temperatura (DTG - Termogravimetria Derivada).

Cerca de 5 mg a 6 mg de amostra foram colocados em cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para fazer as análises térmicas, usando o Analisador Térmico Simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. As medidas foram realizadas numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , com a temperatura inicial de  $25^\circ\text{C}$  até a temperatura final de  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio (vazão de  $50\text{ mL}/\text{min}$ ).

### 5.3.6. Potencial Zeta

Após a adição de cada camada de PEI, PSS e BZT à superfície das microcápsulas MCO pelo processo *Layer by Layer*, foram feitas medidas da mobilidade eletroforética das microcápsulas em água (Potencial Zeta) para confirmar a adsorção das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI sobre as microcápsulas. Além disso, antes de iniciar o processo de adição das multicamadas, mediu-se o Potencial Zeta das microcápsulas MCO, de forma a verificar se as mesmas possuíam carga superficial negativa ou positiva para, assim, escolher qual o polieletrólito seria adicionado como primeira camada.

É importante lembrar que durante o procedimento de adsorção das multicamadas, a cada camada adicionada, a suspensão de microcápsulas foi submetida a repetidos processos de lavagem e centrifugação para a remoção de excesso de material adicionado. Então, a cada camada incorporada e respectivo processo de purificação, retirou-se uma alíquota de 2 mL de suspensão de microcápsulas para realizar medidas de Potencial Zeta.

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas no equipamento Zeta Potential Analyzer Brookhaven Zeta PALS, usando cerca de 3 mL de suspensão de microcápsulas diluída em água numa cubeta de 4 mL. As medidas foram feitas para cada camada adicionada às microcápsulas no processo *Layer by Layer*, com o objetivo de confirmar a adsorção sucessiva das camadas de PEI, PSS e BZT sobre a superfície das microcápsulas, através da relação entre a variação dos valores de Potencial Zeta e a variação da carga superficial das microcápsulas a cada camada adsorvida, que depende do carregamento da superfície provocado pelos polieletrólitos e pelo benzotriazol.

### 5.3.7. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Foram realizados testes de liberação do benzotriazol em meio salino, para verificar e quantificar a liberação do benzotriazol pelas microcápsulas MMC. Através de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), usando o Espectrômetro UV/VIS/NIR da PerkinElmer modelo Lambda 1050, fez-se análises das soluções nas quais o benzotriazol foi liberado de acordo com o tempo de imersão das microcápsulas em meio salino.

Primeiramente, foram preparadas soluções aquosas de benzotriazol em meio de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10, com concentrações de benzotriazol de 0,005 mg/mL; 0,010 mg/mL; 0,015 mg/mL; 0,020 mg/mL; 0,025 mg/mL; 0,030 mg/mL, e para cada uma dessas soluções fez-se a medida de espectroscopia de absorção no UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 225 a 325 nm. O objetivo dessas medidas foi estabelecer curvas analíticas que relacionam absorbância e concentração para o benzotriazol em soluções de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10.

Após a obtenção das medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis na faixa de 225 a 325 nm para soluções com diferentes concentrações de benzotriazol, detectou-se que para todas as concentrações, houve maior intensidade de absorbância no comprimento de onda de 260 nm e a partir daí, as medidas de absorção no UV-Vis para os testes de liberação do benzotriazol pelas microcápsulas MMC foram feitas nesse comprimento de onda.

Os testes de liberação do benzotriazol foram realizados em soluções aquosas de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10. Para iniciar os testes de liberação de benzotriazol em meio salino, foram adicionados 0,04 g de microcápsulas MMC juntamente com 4 mL de solução de NaCl em um béquer de 10 mL, ou seja, o teste de liberação foi realizado com aproximadamente 1% (m/v) de microcápsulas em meio salino. As microcápsulas inicialmente possuíam baixa molhabilidade na solução de NaCl e, por isso, a mistura foi agitada brandamente por agitação magnética durante 30 minutos. Após isso, foi possível verificar que cessando a agitação, as microcápsulas se depositavam no fundo do béquer. Nova dispersão foi realizada com 5 minutos de agitação magnética, e a suspensão de 4 mL de microcápsulas foi transferida para uma cubeta de quartzo. Logo após, deixou-se a cubeta em repouso durante 15 minutos para que houvesse deposição das microcápsulas no fundo da cubeta. Durante as medidas de espectroscopia no UV-Vis,

o feixe de radiação UV-Vis apenas passa na região central da cubeta, por isso, a presença das microcápsulas no fundo da cubeta não interfere nas medidas.

A cubeta com a amostra foi colocada no espectrômetro de UV-Vis para realizar as medidas após 50 min em que se iniciou o contato das microcápsulas com a solução salina. As medidas dos testes de liberação do benzotriazol foram realizadas no comprimento de onda de 260 nm, durante o tempo total de 1130 minutos (aproximadamente 19 horas).

#### **5.4. Aplicação do revestimento e preparação das amostras para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

##### *5.4.1. Materiais*

As amostras de aço AISI 1020 utilizadas como substrato para a aplicação dos revestimentos com microcápsulas ou sem microcápsulas foram especificadas no tópico 5.1.1.

A resina epoxídica “Verniz Epóxi 2 K” e o agente endurecedor “Resina Poliamida 2K” (marca Duquebel) utilizados para preparar os revestimentos foram fornecidos gentilmente pela empresa portuguesa Smallmatek.

Para preparar as amostras de aço com ou sem revestimento para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, utilizaram-se fios de cobre de 10 cm de comprimento, além de cola de prata da marca Electron Microscopy Sciences (Silver Adhesive 503, 62,3% m/m de sólidos), verniz LACOMIT (AGG371) da Agar Scientific, e cola de dois componentes Nural 25 da Pattex.

##### *5.4.2. Metodologia de aplicação do revestimento e preparação das amostras para análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

Primeiramente, as amostras de aço 1020 foram lixadas com lixa 280, enxaguadas com água destilada, e secas com ar comprimido. Em seguida, preparou-se os revestimentos aditivados com microcápsulas, e também o revestimento sem aditivos (revestimento referência).

A resina epóxi e o endurecedor de poliamida foram utilizados na proporção de 2:1, respectivamente, conforme indicado pelo fornecedor. Nos revestimentos aditivados com microcápsulas, foram adicionados 4,8% (m/m) de microcápsulas à formulação. Dois tipos



de revestimentos com microcápsulas foram preparados, um aditivado com microcápsulas MCO, e o outro aditivado com microcápsulas MMC.

Para preparar o revestimento epoxídico sem aditivos, adicionou-se 4 g de resina epóxi juntamente com 2 g de endurecedor a base de poliamida 2K em um recipiente plástico, e agitou-se a mistura durante 5 minutos para homogeneização.

Os revestimentos com cada tipo de microcápsulas foram preparados de maneira semelhante, porém com adição de 4,8% (m/m) de microcápsula à formulação. Em um recipiente plástico, adicionaram-se 4 g de resina epóxi 2K e 0,3 g de microcápsulas, e agitou-se a mistura manualmente com um bastão durante aproximadamente 15 minutos para dispersar as microcápsulas na resina. Logo após, 2 g de endurecedor a base de poliamida 2K foram adicionados à mistura, e agitou-se por mais 5 minutos.

Os três tipos de revestimentos foram aplicados sobre substratos de aço AISI 1020, utilizando um extensor de 90 µm de espessura. Foram preparados 4 tipos de amostras com ou sem revestimento para realizar as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica:

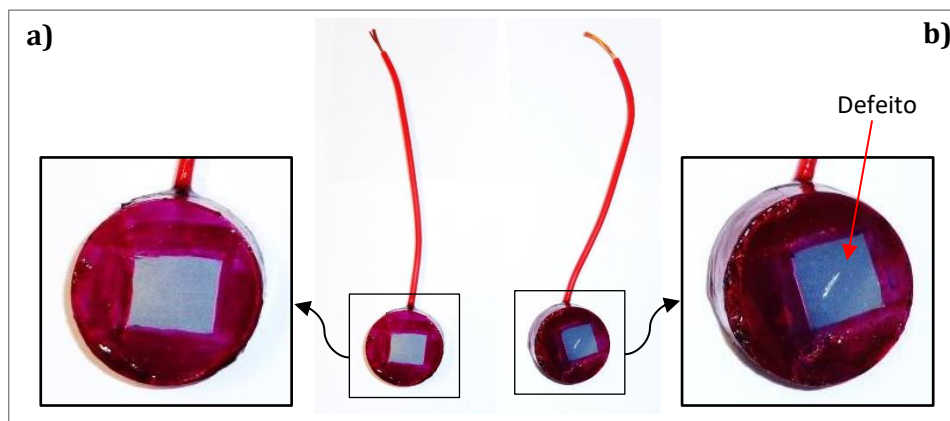
1. Aço AISI 1020 sem revestimento;
2. Aço AISI 1020 revestido com resina epoxídica sem aditivos;
3. Aço AISI 1020 revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas MCO;
4. Aço AISI 1020 revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas MMC.

Logo depois da aplicação dos revestimentos, as amostras foram deixadas ao ambiente durante 48 h para a secagem em profundidade da resina. Após a secagem da resina, foram provocados defeitos nos revestimentos aditivados com microcápsulas e no revestimento sem microcápsulas, com objetivo de analisar por EIS os efeitos auto-regenerativo e estímulo-responsivo dos revestimentos aditivados com microcápsulas MCO e MMC, em comparação com a resina sem aditivos. Os defeitos foram provocados em forma de risco de 4 mm de comprimento, com profundidade tal que atingiram os substratos metálicos, usando uma lâmina de bisturi (ASTM D1654).

Para preparar as amostras para as análises de EIS (no caso, os eletrodos de trabalho), fez-se primeiramente um contato elétrico de um fio de cobre com o aço, no lado

posterior do substrato (lado que não foi revestido) usando a cola de prata. Em seguida, utilizou-se a cola de 2 componentes Nural 25, numa proporção de 1:1 dos componentes A e B, para fixar firmemente o fio de cobre no substrato de aço. As amostras foram deixadas em repouso durante 24 h para a secagem da cola Nural 25 à temperatura ambiente.

A última etapa foi a delimitação da área de interesse das amostras de aço com ou sem revestimento para as análises de EIS. Em todas as amostras, delimitou-se uma área superficial de 1 cm<sup>2</sup>, aproximadamente, usando o verniz Lacomit para isolar todo o restante da superfície do substrato de aço. Seguramente, para as amostras que possuíam defeito no revestimento, o defeito ficou centralizado na área de 1 cm<sup>2</sup>. Após a pintura com verniz Lacomit, as amostras foram deixadas em repouso para secagem à temperatura ambiente durante 24 h. Na Figura 20 estão apresentadas 2 amostras preparadas para as análises de EIS.



**Figura 20** - Amostras de aço preparadas para análises de EIS: (a) Aço sem revestimento e (b) Aço revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas MMC, com defeito de 4 mm.

#### 5.4.3. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com objetivo de investigar a proteção contra a corrosão dos revestimentos aditivados com microcápsulas em aço carbono 1020, realizou-se medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) usando o potenciostato FAS2 Femtostat com controlador modelo PCI4 da Gamry Instruments Framework. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto em torno de -0,40 V, usando como eletrólito uma solução de NaCl (0,05 mol/L). A perturbação no sistema foi provocada por aplicação de potencial AC com amplitude de 10 mV, e a faixa de frequência utilizada foi de

$10^5$  Hz até  $10^{-2}$  Hz. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos para realizar as medidas, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{saturado}}$ ), o contra eletrodo consistia de uma placa de platina com dimensões de 5,0 mm x 3,0 mm e o eletrodo de trabalho, com área exposta de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ , se tratava das amostras do aço revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas, do aço revestido com resina epoxídica sem aditivos ou do aço sem revestimento. Todas as amostras de aço revestidas possuíam um defeito em forma de risco de 4 mm no revestimento, o qual foi provocado para avaliar os efeitos auto-regenerativo e estímulo-responsivo dos revestimentos aditivados com microcápsulas. As medidas de EIS foram realizadas após 0 h, 2 h e 24 h de imersão das amostras do aço no eletrólito (solução de NaCl). Os valores dos parâmetros elétricos dos sistemas estudados, como resistências e capacitâncias, foram obtidos através do *fitting* dos dados de EIS no software Zview 3.2b, onde foram propostos circuitos equivalentes para os sistemas eletroquímicos.

A partir daqui, os quatro tipos de amostras estudadas serão identificadas com as seguintes siglas:

**SR:** Aço AISI 1020 Sem Revestimento;

**RE:** Aço AISI 1020 revestido com Resina Epoxídica sem aditivos;

**CO:** Aço AISI 1020 revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% (m/m) de microcápsulas MCO;

**MC:** Aço AISI 1020 revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% (m/m) de microcápsulas MMC.

## 5.5. Análises de cura de revestimentos epoxídicos e do óleo de linhaça pela técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas

### 5.5.1. Materiais

Para realizar as análises de cura dos filmes, utilizou-se resina epoxídica do tipo DGEBA (D.E.R. 331 da Dow Química) e endurecedor à base de poliamina cicloalifática (Ancamine 1693 da Air Products), fornecidos gentilmente pela Renner Coatings, além das microcápsulas MCO e MMC preparadas e do óleo de linhaça puro (Sigma-Aldrich).

### *5.5.2. Procedimento de preparação e aplicação dos filmes para análises de cura*

Foram realizadas análises de cura de filmes de resina epoxídica aditivada com microcápsulas MMC, resina epoxídica aditivada com microcápsulas MCO, resina epoxídica sem aditivos e do óleo de linhaça, através da técnica de espectroscopia de difusão de ondas, usando o Analisador de Formação e de Estabilidade de Filmes Horus Standard da marca Formulation.

A composição dos revestimentos epoxídicos foi preparada na proporção de 100 g de resina para 45 g de endurecedor, conforme indicado pelo fornecedor. As composições de revestimentos aditivados com microcápsulas foram realizadas com a mesma proporção de resina e endurecedor, porém com a adição de 4,8% de microcápsulas MCO ou MMC.

Primeiramente, adicionou-se em um béquer 3,45 g de resina e 0,25 g de microcápsulas. As microcápsulas foram dispersas na resina manualmente, em seguida 1,55 g de endurecedor foi adicionado, e a mistura foi homogeneizada. O revestimento sem aditivos foi preparado da mesma forma, porém sem a adição de microcápsulas. O óleo de linhaça foi usado sem nenhuma preparação prévia.

Após isso, os filmes de resina epoxídica aditivados ou não com microcápsulas foram aplicados sobre um substrato de vidro usando um extensor de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, já os filmes de óleo de linhaça foram aplicados sobre o vidro usando um extensor de 50  $\mu\text{m}$  de espessura.

Os filmes foram colocados sob um feixe de luz laser com comprimento de onda de 655 nm e com 0,9 W de potência. A análise de cura dos filmes foi realizada durante o tempo total de 24 h e todas as análises foram feitas em duplicata.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

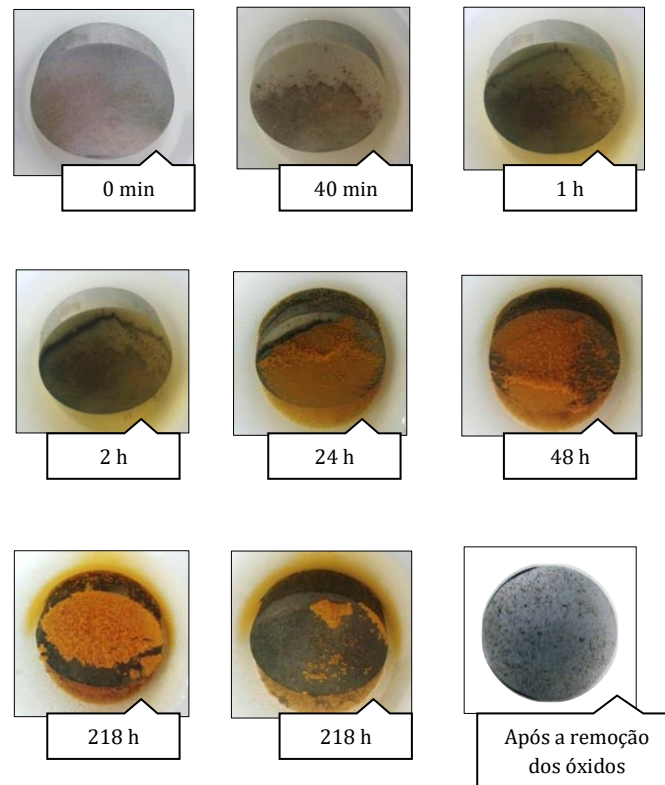
### 6.1. Análise da variação do pH durante a corrosão do aço AISI 1020 em meio salino

Analisou-se a variação do pH do meio durante a corrosão do aço carbono 1020 em solução de NaCl (0,05 mol/L). O objetivo desta análise foi determinar a faixa de pH e a variação do pH no início do processo corrosivo do aço 1020, para posteriormente, realizar testes de liberação do benzotriazol em meio salino com pH ajustado de forma a simular o pH durante a corrosão do aço carbono 1020. Na Tabela 4 estão apresentadas as medidas do pH da solução de NaCl, após vários tempos de imersão da amostra de aço. O pH da solução de NaCl (0,05 mol/L) foi medido antes da imersão do aço, apresentando valor de pH=5,5.

Durante esta análise, também foram obtidas fotografias do aço 1020 em meio salino após diversos tempos de imersão, para confirmar o avanço da corrosão e relacionar a variação do pH com a formação dos óxidos de ferro característicos. Na Figura 21 estão apresentadas as fotografias da amostra de aço após imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), juntamente com os respectivos tempos de imersão.

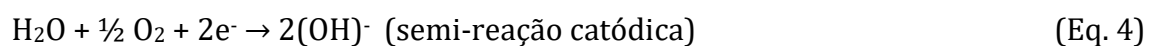
**Tabela 4** - Variação do pH da solução de NaCl 0,05 mol/L durante a corrosão do aço AISI 1020.

Tempo de imersão	pH da solução $\pm(0,1)$
0 min	5,5
10 min	8,6
25 min	9,0
40 min	7,1
1 h	6,7
2 h	6,9
24 h	6,5
48 h	6,8
218 h	7,2



**Figura 21** - Análise visual do avanço da corrosão do aço AISI 1020 em meio de NaCl (0,05 mol/L) após 218 h de imersão.

A partir dos dados obtidos é possível verificar que logo nos primeiros minutos de imersão do aço na solução de NaCl, o pH ligeiramente ácido da solução inicial (pH=5,5) começa a se tornar básico, chegando ao máximo de 9,0 aos 25 minutos de imersão. O aumento do pH, ou seja, aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ , se deve à semi-reação catódica (Eq. 4) que ocorre durante a oxidação do ferro em água com oxigênio dissolvido, confirmando o início do processo corrosivo. A seguir estão reapresentadas as reações eletroquímicas da corrosão do ferro (citadas no tópico 2.1.).



Reação global da corrosão do ferro:



A partir dos produtos da reação global da corrosão do ferro, ocorre a formação do hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) (PREBAN, 1992). Segundo Revie e Uhlig (2008), o pH de uma solução saturada de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é em torno de 9,5, e a cor desse composto é próxima do verde ou preto esverdeado. Assim, neste teste de corrosão, pôde-se confirmar a formação do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , pois o pH atingiu o valor de 9,0 nos primeiros minutos de imersão (Tabela 4), e as fotografias da Figura 21 apresentam um óxido escuro sendo formado na superfície do aço até 40 minutos de imersão.

Após 40 minutos, o pH da solução abaixou para 7,1, e permaneceu aproximadamente neutro, com flutuações entre 6,5 e 7,2, até 218 h de imersão. A estabilização do pH da solução salina em torno de 7 é explicada pela formação do hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), pois, de acordo com Revie e Uhlig (2008), uma solução saturada de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  possui o pH aproximadamente neutro. Segundo a reação apresentada na equação 20, a conversão do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  em  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ocorre devido à presença de oxigênio dissolvido na solução (REVIE & UHLIG, 2008; PREBAN, 1992).



O  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  é caracterizado por possuir uma coloração com tons entre o alaranjado e o marrom avermelhado, o que também pode ser confirmado através das imagens da Figura 21 após 40 minutos de imersão, onde começa-se a perceber que a solução ganha uma coloração levemente alaranjada e, depois de 24 h, torna-se nítida a presença desse composto sobre a superfície do aço.

É possível comprovar também, a partir das imagens da Figura 21, que os óxidos de ferro não são aderentes, como se verifica nas fotografias de imersão após 24 h, 48 h e 218 h, em que é visível que os óxidos formados na superfície do aço estão se deslocando. Segundo a literatura, a presença dos íons cloreto no meio contribuem significativamente para a instabilidade dos óxidos formados, impedindo a consolidação de uma película de óxido protetora e permitindo a continuação do processo corrosivo (MATSUSHIMA, 2000; BÖHNI, 2000).

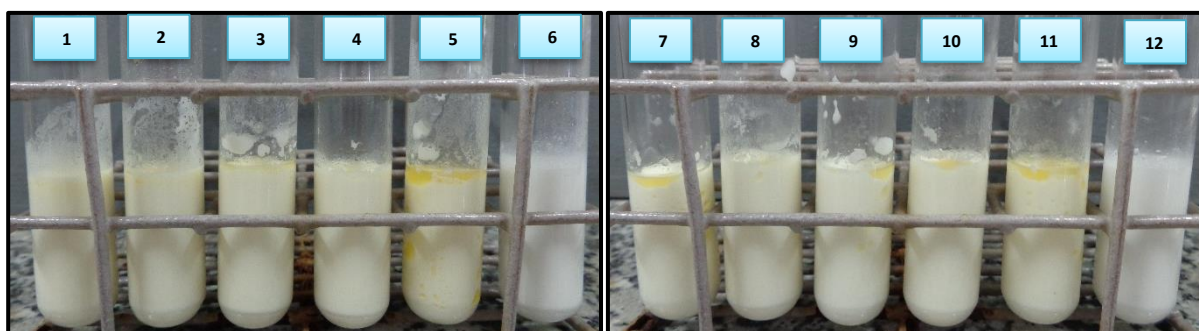
Após a remoção dos óxidos e produtos da corrosão da amostra de aço 1020, foi possível verificar que ocorreu corrosão por pites, presente em toda a superfície (Figura 21). Esse tipo de corrosão localizada é extremamente agressiva e responsável por muitas falhas de materiais e grandes estruturas da engenharia (BÖHNI, 2000). Na presença de

íons cloreto, a corrosão por pites é autocatalítica, o que agrava ainda mais a deterioração do metal (FONTANA, 1987).

## 6.2. Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça

### 6.2.1. Variação de parâmetros da emulsão de óleo em água

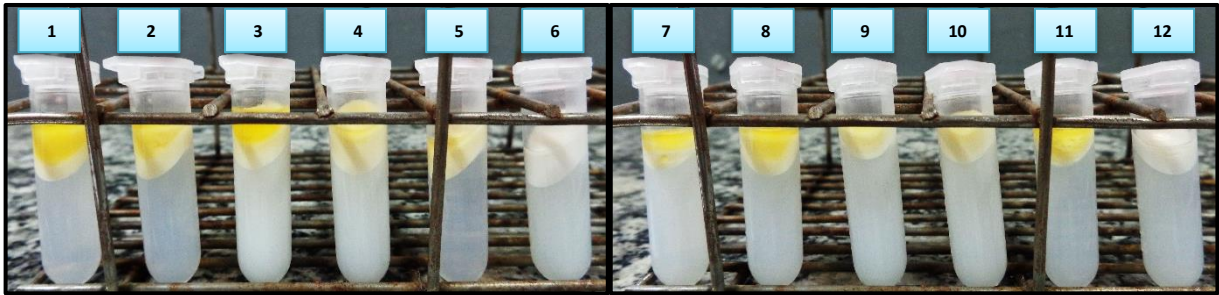
Na Figura 22 estão apresentadas fotografias das doze emulsões de óleo em água, preparadas com os respectivos percentuais de óleo de linhaça e surfactantes que foram apresentados na Tabela 3. As emulsões de 1 a 6 possuem 18% (mL/mL) de óleo de linhaça, enquanto as emulsões de 7 a 12 possuem 9% (mL/mL) do óleo. As séries de 1 a 4 e de 7 a 10 possuem o surfactante Tween 80, com concentrações de 0,02%, 0,04%, 0,06% e 0,08% (g/mL), respectivamente. As emulsões 5 e 11 possuem 0,03% (g/mL) de goma arábica. E por fim, as emulsões 6 e 12 possuem 0,1% (g/mL) do surfactante Span 60.



**Figura 22** - Emulsões de óleo em água com diferentes percentuais de óleo de linhaça e surfactantes.

Visualmente é nítido que em algumas emulsões, os surfactantes não proporcionaram a emulsificação de todo o óleo de linhaça, sendo identificável maior quantidade de óleo livre nas emulsões 5 (18% de óleo e 0,03% de goma arábica) e 11 (9% de óleo e 0,03% de goma arábica). Entretanto, para uma verificação mais confiável da estabilidade das emulsões, foi necessário submeter as amostras de emulsões a dois ciclos de centrifugação. Na Figura 23 estão apresentadas as amostras das emulsões de 1 a 12, após os ciclos de centrifugação a 7000 rpm por 7 minutos e a 13400 rpm por 7 minutos.





**Figura 23** - Emulsões de 1 a 12 após dois ciclos de centrifugação.

A estabilidade de uma emulsão pode ser indicada pela turbidez, ou seja, quanto mais turva, mais estável é a emulsão, pois é mais difícil ocorrer a separação das fases aquosa e oleosa. Analisando a Figura 23, pode-se concluir que a turbidez das emulsões de 1 a 4 e de 7 a 10 aumentou proporcionalmente à quantidade adicionada do surfactante Tween 80, assim a emulsão 4 é a mais estável entre as emulsões de 1 a 4, e a emulsão 10 é a mais estável entre as emulsões de 7 a 10. Além disso, pode-se observar que após a centrifugação, as emulsões 4 e 10 apresentaram menor quantidade de óleo livre em comparação com as emulsões com menores percentuais de Tween 80, confirmando que estas emulsões são mais estáveis e que as estruturas micelares formadas não são facilmente destruídas.

Antes da centrifugação, as amostras 5 e 11, contendo goma arábica, aparentemente, apresentavam maior quantidade de óleo livre em comparação com as séries de amostras de 1 a 6 e de 7 a 12, respectivamente. Após as etapas de centrifugação, foi possível confirmar que as amostras de emulsões 5 e 11 são realmente bastante instáveis em relação às outras emulsões, o que é revelado pela maior transparência das emulsões que continham goma arábica como surfactante.

Com a utilização do surfactante Span 60, as amostras 6 (18% de óleo) e 12 (9% de óleo) se apresentaram bastante homogêneas e turvas antes da centrifugação, o que já indicava boa estabilidade. Mesmo após as duas etapas de centrifugação, não foi possível observar visualmente a presença de óleo livre nestas amostras, ou seja, as emulsões que continham Span 60 se apresentaram muito mais estáveis do que as demais emulsões, pois não se identificou nenhum indício de separação das fases aquosa e oleosa, revelando uma eficiente emulsificação do óleo de linhaça por este surfactante.

O contraste de comportamento de estabilidade entre as diferentes emulsões pode estar relacionado às diferentes quantidades de surfactante e óleo utilizadas. No entanto,

comparando-se duas emulsões com quantidades similares de surfactantes e óleo, como por exemplo, as emulsões 10 (9% de óleo e 0,08% de Tween 80) e 12 (9% de óleo e 0,1% de Span 60), a melhor estabilidade da emulsão contendo Span 60 está relacionada à estrutura química da molécula do surfactante. Ou seja, a natureza das porções polar e apolar dos surfactantes, bem como o balanço hidrofílico-hidrofóbico das suas moléculas podem ser responsáveis por melhorar ou piorar a interação com o óleo. Neste caso, ambos os surfactantes, Tween 80 e Span 60, apresentam cadeia apolar com tamanhos bem próximos, portanto a porção polar é responsável pelas diferenças de comportamento. A parte polar da molécula do Tween 80 é complexa, apresentando grande número de grupos hidrofílicos, ao contrário do Span 60 que apresenta cadeia mais simples e linear, com porção polar constituída apenas por alguns grupos hidrofílicos. Desta maneira, conclui-se que o Span 60 é mais lipofílico, o que proporciona melhor interação deste surfactante com o óleo, favorecendo uma estabilização mais eficiente das gotículas de óleo.

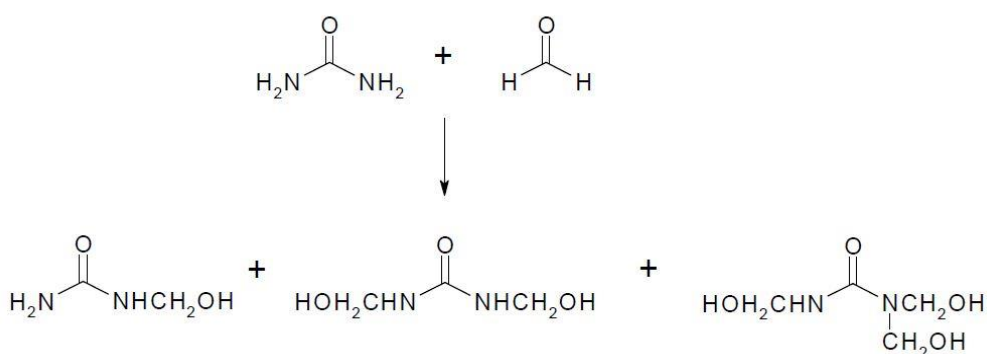
De uma forma geral, comparando as emulsões de 1 a 6, contendo 18% de óleo, com as emulsões de 7 a 12, contendo 9% de óleo, pode-se observar que o grau de turbidez entre as amostras com menor percentual de óleo não variou muito, enquanto houve bastante variação entre a turbidez das amostras com 18% de óleo. Além disso, as amostras de 7 a 12 apresentaram menor quantidade de óleo residual se comparadas com as amostras de 1 a 6, indicando, de uma forma geral, maior estabilidade das emulsões com menor percentual de óleo de linhaça. Isso ocorre porque quanto maior a quantidade de óleo, mantendo-se fixas as quantidades de surfactantes, chega-se a um ponto em que não há quantidade suficiente de moléculas de surfactante para emulsionar todas as gotículas de óleo presentes.

Após todos estes testes e observações, escolheu-se a emulsão mais estável dentre as emulsões com 9% de óleo de linhaça para ser utilizada na síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça, ou seja, a emulsão 12 (0,1% de Span 60) foi a escolhida, pois dentre as emulsões de 7 a 12 (9% de óleo), foi a única que não liberou óleo após a centrifugação, o que indica que as micelas estão bem formadas e são bastante estáveis.

### 6.2.2. Síntese das microcápsulas por polimerização *in situ*

Para realizar a síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça pelo processo de polimerização *in situ*, partiu-se de uma emulsão de óleo em água, usando surfactantes para estabilizar a emulsão. A presença dos surfactantes permite a formação de micelas que contêm em seu interior o óleo de linhaça e são consideradas uma espécie de “pré-forma” para as microcápsulas. Os monômeros ureia e formaldeído são solúveis na fase aquosa da emulsão.

A encapsulação do óleo de linhaça ocorre durante a formação do polímero poli(ureia-formaldeído), que acontece em dois estágios. No primeiro estágio, sob condições ácidas e à temperatura de 55°C, ocorre uma série de reações de adição do formaldeído nos grupos amino da ureia, formando metilol-ureias, como mostra o esquema da Figura 24.

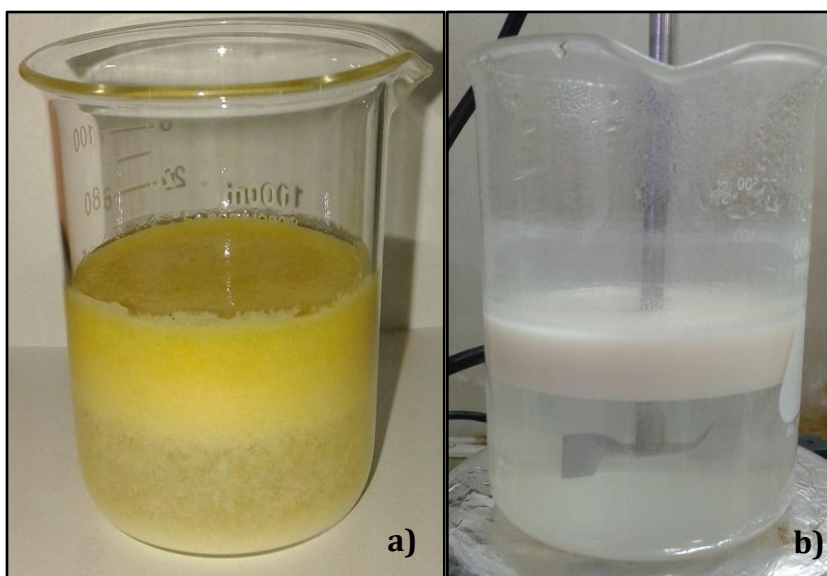


**Figura 24** - Esquema de reações para a formação de metilol-ureias.

**Fonte:** GHOSH & BHATKHANDI, 2012.

As moléculas de metilol-ureia formadas no primeiro estágio da polimerização ainda possuem muitos grupos polares (hidroxilas, carbonilas) e interagem com a água. No entanto, no segundo estágio da polimerização começam a ocorrer reações de condensação entre grupos metilol com grupos amino e metilol, além de ligações cruzadas, fazendo aumentar a massa molar dos oligômeros para a formação das cadeias poliméricas de poli(ureia-formaldeído). O polímero se torna gradualmente mais hidrofóbico à medida que aumenta sua massa molar e as cadeias poliméricas tendem a se depositar preferencialmente na interface óleo-água. Assim, ocorre a formação da parede das microcápsulas e aprisionamento do óleo de linhaça (SURYANARAYANA *et al.*, 2008; GHOSH & BHATKHANDI, 2012).

Na Figura 25 estão apresentadas as fotografias das suspensões de microcápsulas obtidas após o procedimento de síntese em que se usou 9% (mL/mL) de óleo de linhaça e apenas o PVA como surfactante (0,15% g/mL) (Figura 25a), e após a síntese em que se usaram as proporções de óleo e surfactantes da emulsão 12, ou seja, 9% (mL/mL) de óleo, 0,15% (g/mL) de PVA e 0,1% (g/mL) de Span 60 (Figura 25b).



**Figura 25** - Suspensões de microcápsulas após a síntese: (a) usando PVA como surfactante e (b) usando PVA e Span 60 como surfactantes.

Como é possível verificar através das imagens apresentadas na Figura 25, é explícito como a estabilidade da emulsão inicial interfere no rendimento da síntese das microcápsulas. Na Figura 25(a) observa-se que a suspensão de microcápsulas apresenta muito óleo livre, além de material polimérico excedente depositado no fundo do béquer, o que não ocorre na suspensão de microcápsulas apresentada na Figura 25(b) que, evidentemente devido à presença do surfactante Span 60, conforme descrito no tópico anterior, conseguiu estabilizar a emulsão de óleo em água antes da polimerização *in situ*.

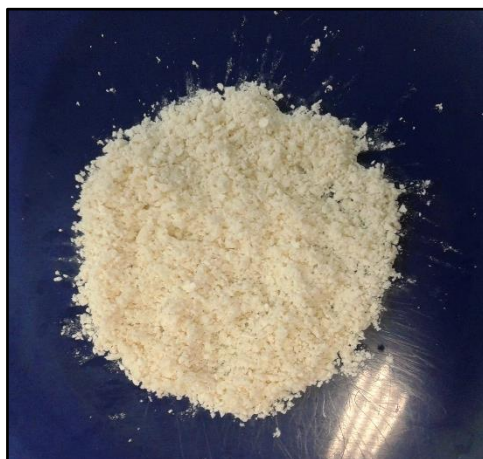
A síntese realizada partindo da emulsão com 9% (mL/mL) de óleo e com 0,15% (g/mL) de PVA revelou que a utilização apenas do PVA como surfactante, nesta concentração, não é eficaz para emulsionar o óleo de linhaça, pois ao final de 4 horas de reação, verificou-se excesso de óleo residual, e conseqüentemente, excesso de polímero que não formou parede de microcápsulas. Isso pode ser explicado pelo fato de que o PVA não emulsionou todo o óleo presente e não promoveu a formação de micelas suficientes, assim, houve poucos sítios para a deposição do polímero poli(ureia-formaldeído),

ocasionando a presença de excesso tanto de polímero, quanto de óleo residual após a síntese.

Já a síntese realizada partindo da emulsão com 9% (mL/mL) de óleo, 0,15% (g/mL) de PVA e 0,1% (g/mL) de Span 60, confirmou que a utilização do Span 60 como surfactante aumentou significativamente a encapsulação do óleo de linhaça. Devido à boa estabilidade da emulsão inicial, e conseqüentemente, a formação de micelas durante a síntese, o polímero poli(ureia-formaldeído) se depositou sobre as micelas, aprisionando o óleo de linhaça. Dessa forma, ao final do procedimento de síntese não se verificou visualmente a presença de grande quantidade de óleo residual, nem se identificou excesso de polímero que não formou parede de microcápsulas. Isso pode ser afirmado porque quando ocorre a formação das microcápsulas com óleo de linhaça, as mesmas se separam da fase aquosa, ficando suspensas na parte superior do recipiente, pois são menos densas que a água. Quando há formação de polímero residual, ou seja, que não encapsulou o óleo, verifica-se precipitação do material polimérico no fundo do recipiente.

Após a identificação e confirmação de que a síntese de microcápsulas com óleo de linhaça foi mais eficaz quando se utilizaram as proporções de óleo e surfactantes indicadas pela emulsão 12, utilizando PVA e Span 60 como surfactantes, todas as sínteses posteriores foram realizadas usando estes reagentes e procedimento. Além disso, as microcápsulas utilizadas para serem recobertas por multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, bem como as amostras de microcápsulas MCO utilizadas nas caracterizações foram obtidas dessa síntese.

Após a purificação das microcápsulas sintetizadas, o material obtido possui aspecto de um pó fino e claro, como mostra a Figura 26.



**Figura 26** - Fotografia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça (MCO) após a purificação.

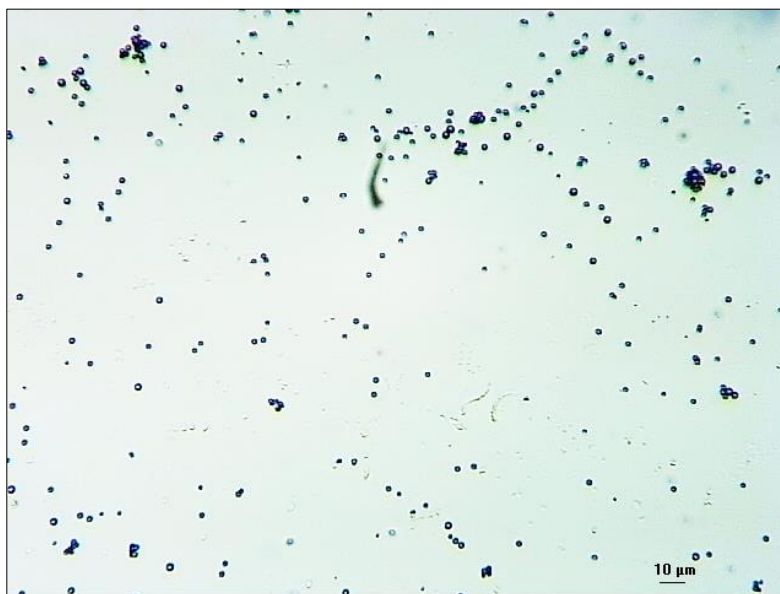
### 6.3. Caracterização das microcápsulas

#### 6.3.1. Microscopia Óptica e Análise de Tamanho de Partículas

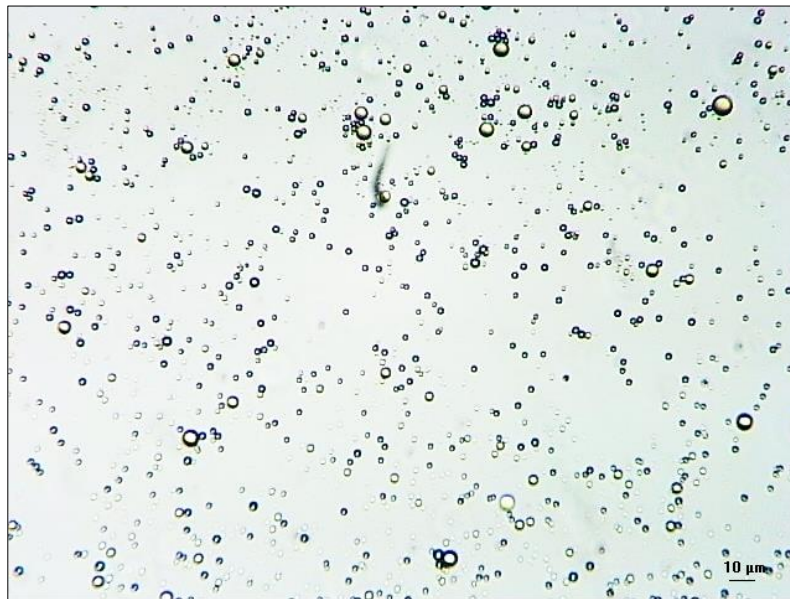
A partir da análise das microcápsulas por microscopia óptica, foram obtidas fotomicrografias das partículas, com aumento de 100 vezes. Nas Figuras 27, 28 e 29 estão apresentadas fotomicrografias obtidas das microcápsulas MCO, MCV e MMC, respectivamente.



**Figura 27** - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado, aumento de 100 x.



**Figura 28** - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF sem óleo encapsulado, com aumento de 100 x.



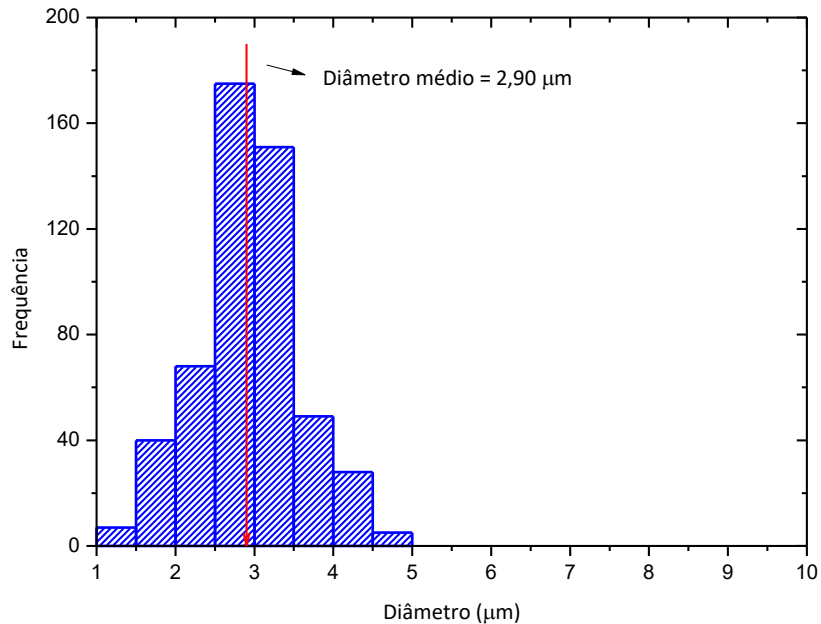
**Figura 29** - Fotomicrografia das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, aumento de 100 x.

Observando as Figuras 27, 28 e 29 foi possível confirmar, primeiramente, que as sínteses das microcápsulas foram bem-sucedidas, e que as microcápsulas sintetizadas são esféricas e mononucleares. De uma forma geral, verifica-se que as partículas obtidas possuem diâmetro menor que 10  $\mu\text{m}$ , o que é muito satisfatório para aplicação em revestimentos inteligentes, pois os revestimentos utilizados em automóveis, por exemplo, possuem espessura em torno de 100  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , enquanto na indústria petrolífera os revestimentos anticorrosivos possuem espessuras acima de 200  $\mu\text{m}$ , ou seja, partículas com diâmetro abaixo de 10  $\mu\text{m}$  podem ser seguramente adicionadas às tintas, sem afetar o efeito de barreira dos revestimentos (COTTING & AOKI, 2015).

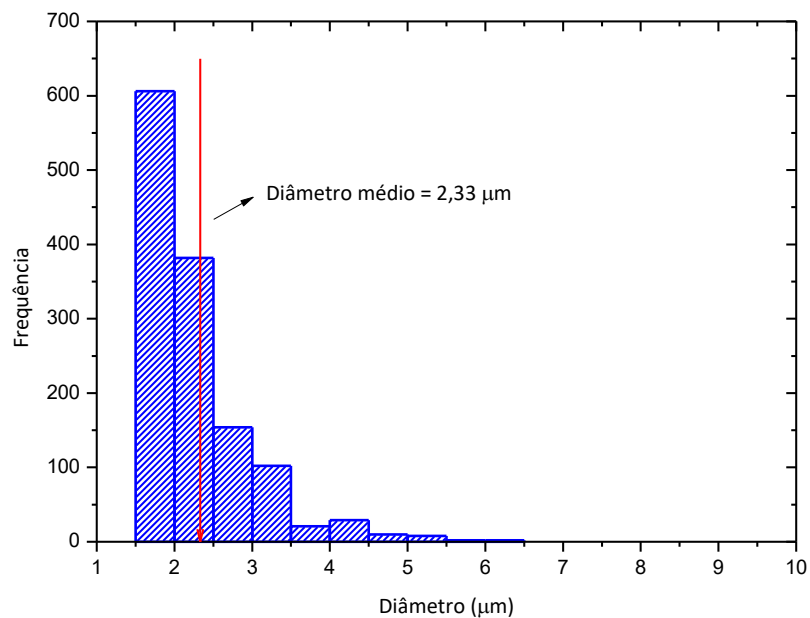
Para cada tipo de microcápsula, analisou-se imagens de várias fotomicrografias através do software ImageJ, e obteve-se os diâmetros das partículas analisadas. Os resultados foram plotados em histogramas para verificar a distribuição de tamanhos de partículas de cada amostra. Os gráficos obtidos para as microcápsulas MCV, MCO e MMC estão apresentados nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente.

Observando os gráficos das Figuras 30, 31 e 32 verifica-se que a faixa de distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas sem óleo (MCV) é mais estreita em relação às microcápsulas que contêm óleo de linhaça (MCO e MMC), apresentando uma faixa de diâmetro de 1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio das microcápsulas sem óleo é

de  $(2,90 \pm 0,62) \mu\text{m}$ , e a maior proporção das partículas possui tamanhos entre  $2,5 \mu\text{m}$  e  $3,5 \mu\text{m}$  (Figura 30).

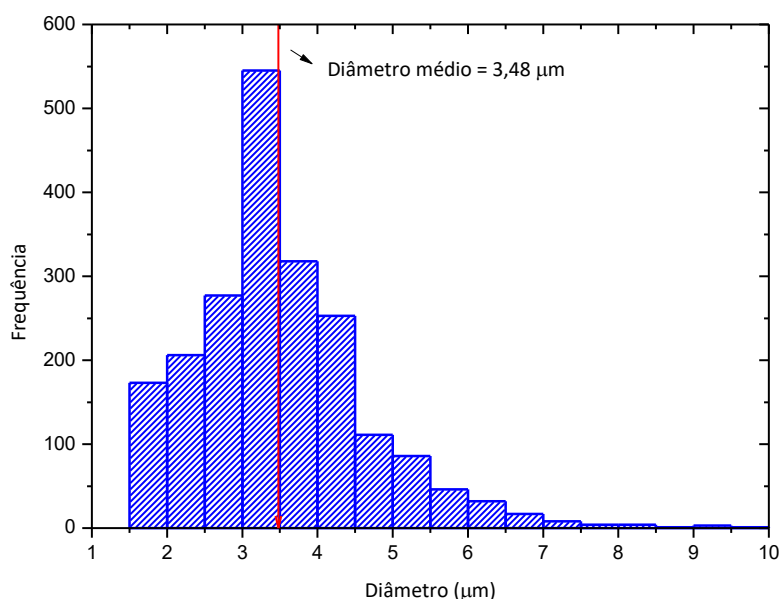


**Figura 30** – Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF sem óleo encapsulado, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.



**Figura 31** - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.





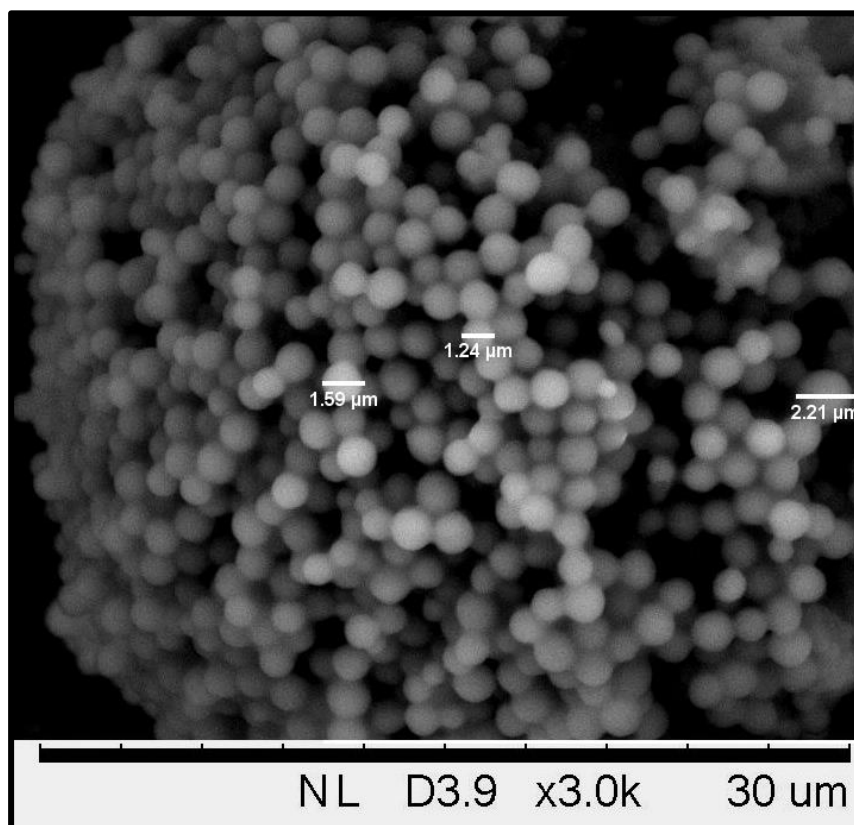
**Figura 32** - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia óptica.

Já as microcápsulas com óleo encapsulado (MCO), apesar de apresentarem uma faixa de distribuição de tamanhos de partículas maior do que das microcápsulas sem óleo, isto é, de 1,5 µm a 6,5 µm, obtiveram diâmetro médio de  $(2,33 \pm 0,63)$  µm, e a maior proporção das partículas com tamanhos entre 1,5 µm e 2,5 µm (Figura 31). Isso pode ser explicado pela presença do surfactante Span 60 para a estabilização da emulsão na síntese das microcápsulas com óleo de linhaça, o qual não foi utilizado na síntese sem óleo, pois é um surfactante adicionado na fase oleosa. A presença de maior quantidade de surfactantes na síntese com óleo de linhaça pode ter proporcionado a diminuição dos tamanhos das micelas pré-formadas, e, conseqüentemente, feito com que as microcápsulas sintetizadas obtivessem menores diâmetros.

A amostra de microcápsulas com óleo e multicamadas (MMC) apresentou faixa de distribuição de tamanhos de partículas maior do que das microcápsulas MCO e MCV, com valores de diâmetros de partículas entre 1,5 µm e 10 µm. Porém, observando a Figura 32, é possível identificar que a maior proporção das microcápsulas MMC possui diâmetro entre 3 µm e 4 µm, e que o diâmetro médio é de  $(3,48 \pm 1,12)$  µm. Assim, conclui-se que houve aumento do diâmetro médio das microcápsulas MMC em relação às microcápsulas MCO, o que se deve à presença das camadas de polieletrólitos e benzotriazol que foram adicionadas sobre a superfície das microcápsulas MCO para obter as multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI.

### 6.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram a investigação da superfície das microcápsulas sintetizadas, e a confirmação da morfologia que foi observada no microscópio óptico. As imagens obtidas a partir das análises das microcápsulas MCO, MCV e MMC por Microscopia Eletrônica de Varredura estão apresentadas nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente.



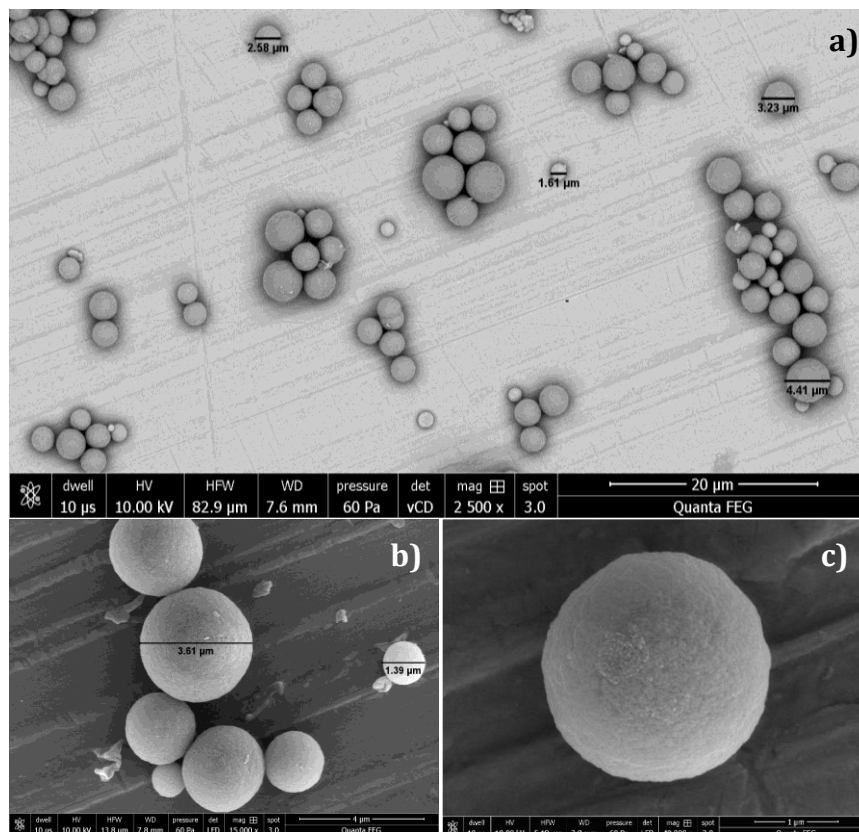
**Figura 33** – Imagem de MEV das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado (MCO) com aumento de 3.000 x.

Pela imagem apresentada na Figura 33, pode-se confirmar novamente que as microcápsulas MCO sintetizadas são esféricas, e aparentemente, possuem a superfície lisa.

Como as imagens obtidas por MEV são imagens virtuais não é possível fazer medidas reais dos diâmetros das partículas, mas é possível estimá-los. Usando o software ImageJ foi possível estimar que os tamanhos das partículas da amostra de microcápsulas MCO são entre 1,0 µm e 2,5 µm (Figura 33), os quais são valores bem próximos dos obtidos na análise de distribuição de tamanhos de partículas a partir das imagens de microscopia

óptica, onde se verificou que a maior proporção das microcápsulas MCO apresentavam diâmetro entre 1,5  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$ .

Observa-se na Figura 33 que as microcápsulas MCO estão aglomeradas, o que é muito comum quando se tratam de micro ou nanomateriais, os quais possuem uma alta energia de superfície, e tendem a se aglomerar para reduzir este excesso de energia superficial. Esse fenômeno não foi observado, ou não se apresentou com tal nitidez nas imagens obtidas através da microscopia óptica, pois as microcápsulas foram observadas dispersas em água. Apesar das microcápsulas MCO terem sido dispersas em água e sonicadas antes de serem colocadas sobre o *stub*, a amostra foi seca durante duas horas antes de ser analisada por MEV, e a secagem favorece a aglomeração das partículas.

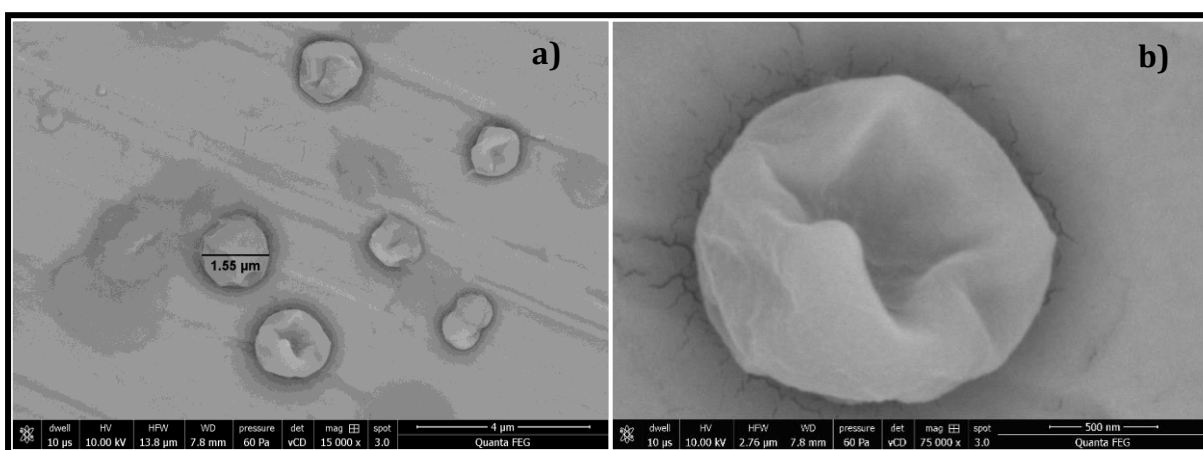


**Figura 34** - Imagens de MEV das microcápsulas sem óleo de linhaça (MCV) com aumentos de: a) 2.500 x; b) 15.000 x e c) 40.000 x.

Pelas imagens apresentadas na Figura 34, confirma-se que as microcápsulas MCV possuem morfologia esférica, e verifica-se que os diâmetros estimados das partículas possuem valores entre 1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , os quais são correspondentes e corroboram os

resultados da faixa de distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas MCV, discutida no tópico anterior.

Pode-se identificar, através das imagens das Figuras 33 e 34, que as paredes das microcápsulas, aparentemente, são íntegras, não apresentando buracos e/ou defeitos. Além disso, essas imagens confirmam que ocorreu a polimerização dos monômeros ureia e formaldeído para a formação da parede de PUF das microcápsulas, e, sobretudo, permitem comprovar que realmente houve a formação de microcápsulas.



**Figura 35** - Imagens de MEV das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC) com aumentos de: a) 15.000 x e b) 75.000 x.

Pela Figura 35 pode-se verificar que as microcápsulas MMC parecem murchas, com um aspecto de superfície enrugada. Isso indica que provavelmente ocorreu o colapso das multicamadas de polieletrólitos presentes na superfície externa das microcápsulas MMC sobre a parede interna de poli(ureia-formaldeído), o que pode ter acontecido devido à secagem das microcápsulas para a realização das análises no MEV. Tal fenômeno não foi observado nas análises por microscopia óptica, pois as microcápsulas foram analisadas em suspensão aquosa.

A partir da Figura 35, observa-se que os diâmetros estimados das microcápsulas MMC são em torno de 1,5  $\mu\text{m}$ . No tópico anterior, usando as imagens de microscopia óptica, obteve-se que a faixa de distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas MMC é de 1,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , e o diâmetro médio é de  $(3,48 \pm 1,12)$   $\mu\text{m}$ . Desta forma, o diâmetro das microcápsulas MMC estimado através das imagens de MEV se encontra dentro da faixa de distribuição de tamanhos de partículas, entretanto, com um valor menor do que o diâmetro médio encontrado anteriormente. Isso pode ser explicado pelo

fato de que as multicamadas das microcápsulas MMC se colapsaram após a secagem e, conseqüentemente, as imagens de MEV apresentam partículas com tamanhos menores do que foi apresentado para as microcápsulas em suspensão.

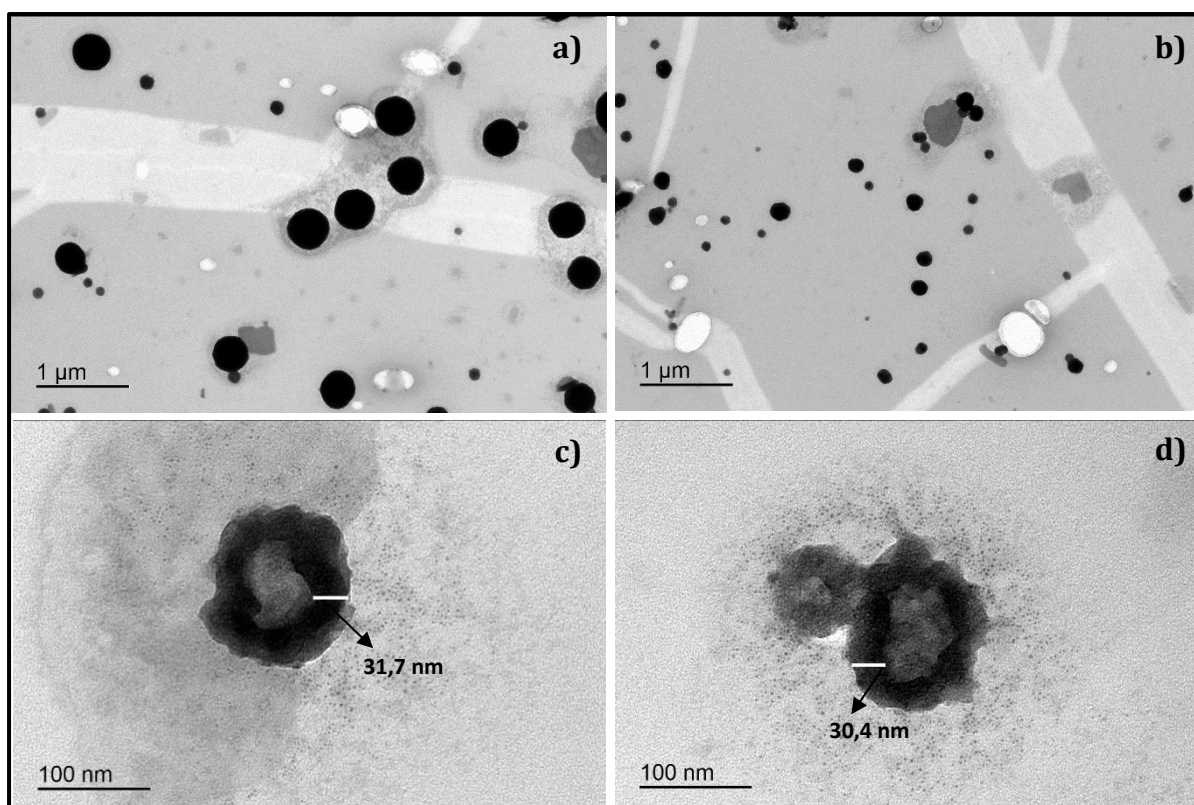
### 6.3.3. *Microscopia Eletrônica de Transmissão e Análise de Tamanho de Partículas*

Através de análises das microcápsulas MMC por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi possível verificar a espessura da parede das microcápsulas, bem como aferir o diâmetro de duas novas populações de microcápsulas, com tamanhos na escala nanométrica. As fotomicrografias obtidas, bem como a distribuição de tamanho de partículas estão apresentadas nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

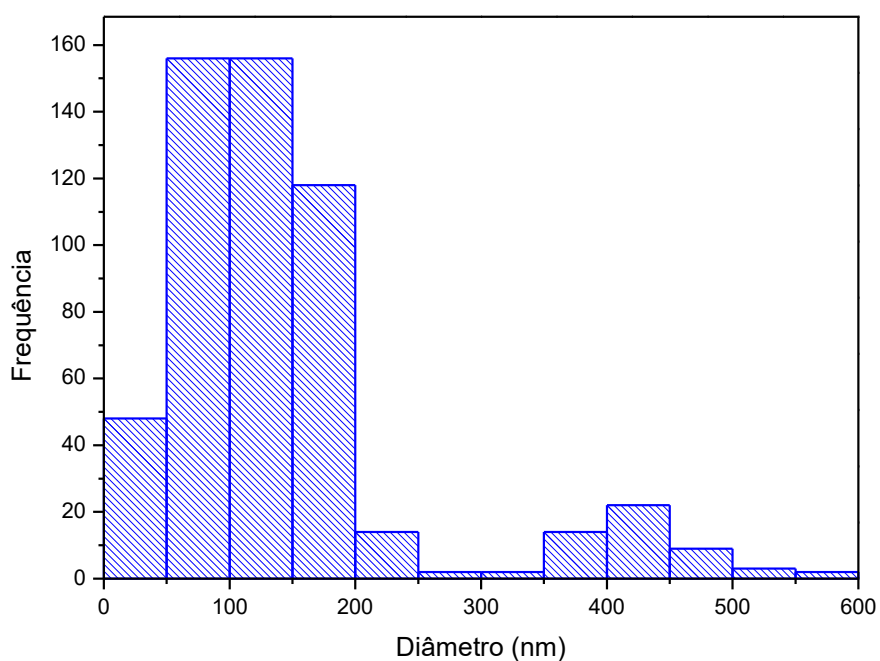
Como se pode verificar na Figura 36, as microcápsulas MMC apresentam tamanhos na escala nanométrica. Ainda nas imagens da Figura 36 (c e d) analisa-se que as microcápsulas de diâmetro próximo de 100 nm apresentam parede com espessura de cerca de 30 nm, o que pode ser considerado uma parede espessa, garantindo melhores propriedades de resistência à ruptura das microcápsulas. Apesar das imagens permitirem a identificação da parede das microcápsulas, ainda não é possível separar nitidamente os limites da parede de PUF e das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI. O formato irregular das microcápsulas apresentadas nas imagens com aumentos de 50.000x - Figuras 36 (c e d)- pode ser novamente atribuído à secagem das microcápsulas e ao conseqüente colapso das multicamadas de polieletrólitos sobre a parede de PUF.

A distribuição de tamanho de partículas apresentada na Figura 37 foi obtida através da análise de várias fotomicrografias de MET no software ImageJ. Verifica-se assim, que a distribuição de tamanhos das microcápsulas MMC apresenta populações na escala nanométrica, mais especificamente, uma população com tamanhos entre 30-250 nm (mais frequente) e outra população com tamanhos entre 350-600 nm.

Essas populações de microcápsulas com diâmetros nanométricos não foram identificadas nas outras análises de microscopia, possivelmente devido ao menor poder de aumento do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de varredura. As análises por microscopia eletrônica de transmissão não excluem o fato da existência de populações de microcápsulas MMC com diâmetros na faixa de 1,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , que foram observadas por microscopia óptica, mas incluem que as microcápsulas MMC também possuem duas populações na escala nanométrica.



**Figura 36** - Imagens de MET das microcápsulas com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC) com aumentos de 3.000 x (a); 4.000 x (b) e de 50.000 x (c e d).



**Figura 37** - Distribuição de tamanhos de partículas das microcápsulas de PUF com óleo de linhaça encapsulado e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, obtida por análise de fotomicrografias de microscopia eletrônica de transmissão.

As microcápsulas com diâmetros na escala nano podem ser muito vantajosas para aplicação em revestimentos, pois os pigmentos normalmente utilizados em tintas anticorrosivas também possuem tamanhos nessa escala, e assim, são muito menores do que a espessura dos filmes de tintas aplicados, evitando qualquer interferência nas propriedades de barreira dos filmes de revestimento.

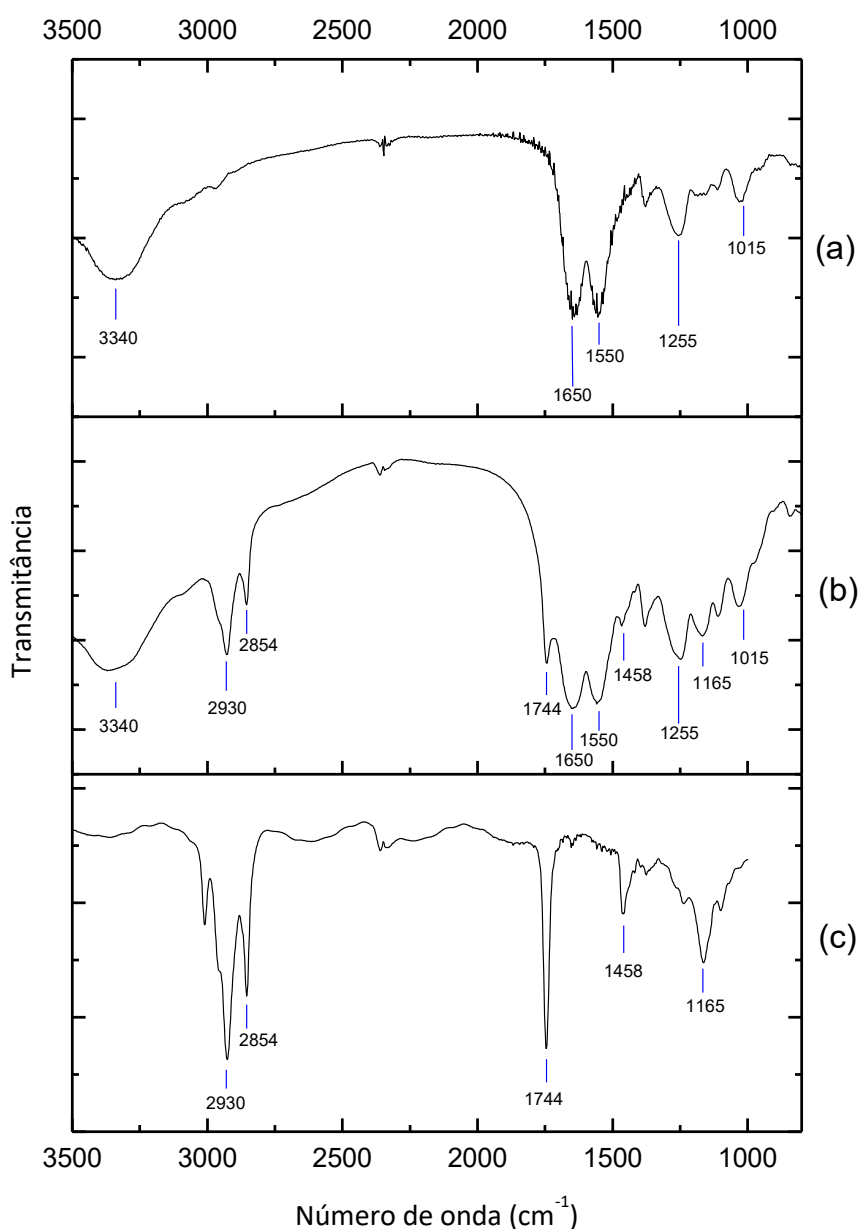
#### 6.3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Com o objetivo de confirmar a encapsulação do óleo de linhaça nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) realizou-se análises de espectroscopia no FTIR. Os espectros obtidos para as microcápsulas sem óleo (a), as microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça (b) e o óleo de linhaça (c) estão apresentados na Figura 38.

Analisando o espectro apresentado na Figura 38(a) verifica-se que houve a formação da parede de poli(ureia-formaldeído) na síntese das microcápsulas vazias (MCV), pois observam-se no espectro bandas de absorção características desse polímero, como a larga banda de absorção em  $3340\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento das ligações O-H e N-H; absorção em  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento da ligação C=O e em  $1550\text{ cm}^{-1}$  correlata à deformação angular simétrica da ligação N-H; além das bandas de absorção em  $1255\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-N e em  $1015\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento da ligação C-O do grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$ , formado durante as reações entre os monômeros ureia e formaldeído (SURYANARAYANA *et al.*, 2008; ULLAH *et al.*, 2016; QIN *et al.*, 2012).

Ao comparar o espectro das microcápsulas vazias (a) com o espectro das microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça (b), constata-se muita semelhança entre os dois espectros e identificam-se facilmente as bandas de absorção referentes às ligações presentes no polímero poli(ureia-formaldeído), comprovando que a parede das microcápsulas MCO foi efetivamente formada. O que diferencia os espectros (a) e (b) é a presença de bandas de absorção características do óleo de linhaça no espectro das microcápsulas MCO. Isso pode ser confirmado por comparação dos espectros (b) e (c), e identificação de cinco bandas de absorção características do óleo de linhaça no espectro das microcápsulas contendo óleo de linhaça, a saber: absorção em  $2930\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação =C-H; em  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento simétrico da ligação C-H do grupo  $(\text{C-H})\text{CH}_2$ ; em  $1744\text{ cm}^{-1}$  correlata à

vibração de estiramento da ligação C=O; absorção em  $1458\text{ cm}^{-1}$  correspondente à deformação angular das ligações C-H do grupo  $\text{CH}_2$  e em  $1165\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O dos grupos éster presentes no óleo de linhaça (LAZZARI & CHIANTORE, 1999). Assim, confirma-se que o óleo de linhaça foi efetivamente encapsulado nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), pois o espectro das microcápsulas MCO (b) apresenta tanto as bandas de absorção características do polímero poli(ureia-formaldeído) (a) que forma a parede das microcápsulas, como as bandas de absorção características do óleo de linhaça (c) que se encontra no núcleo das microcápsulas.



**Figura 38** - Espectros de FTIR: (a) microcápsulas vazias; (b) microcápsulas contendo óleo de linhaça e (c) óleo de linhaça.



### 6.3.5. Termogravimetria

Realizou-se análises térmicas para as amostras de microcápsulas MCV, MCO e MMC com o objetivo de confirmar a encapsulação do óleo nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) e estimar a quantidade de óleo encapsulado, bem como verificar se houve adsorção das multicamadas de PEI, PSS e BZT sobre as microcápsulas MCO. As curvas de perda de massa *versus* temperatura (Termogravimetria - TG) e de velocidade de perda de massa *versus* temperatura (Termogravimetria Derivada - DTG) obtidas para as microcápsulas MCV, MCO e MMC, estão apresentadas nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente.

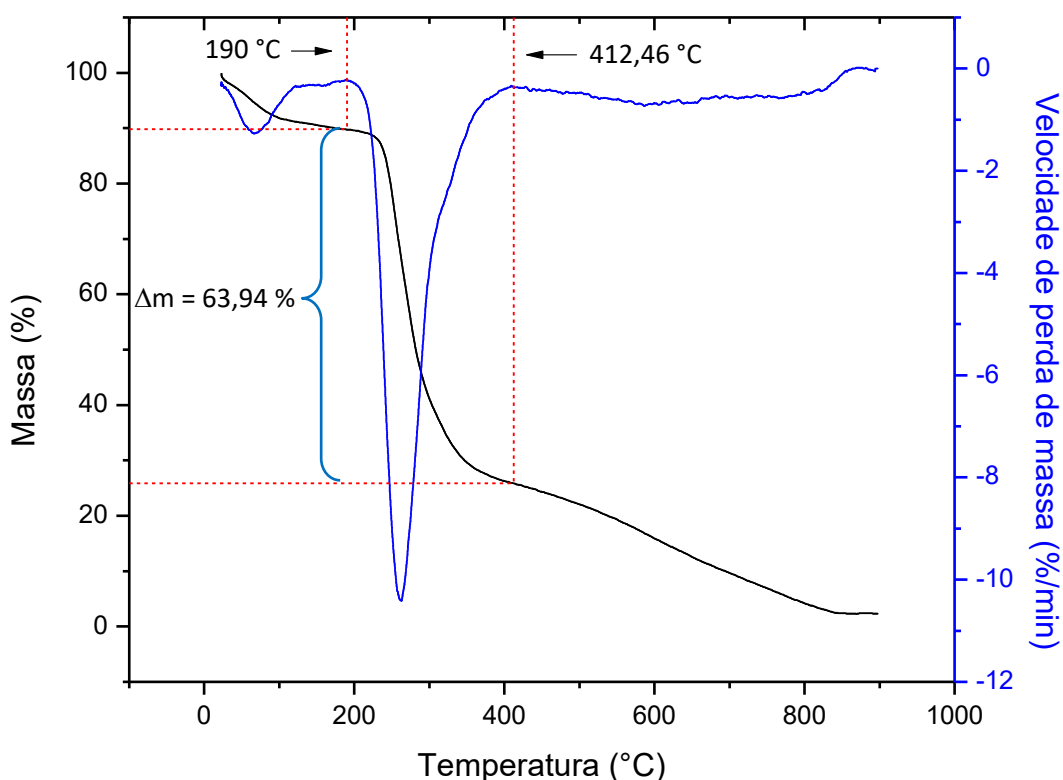
Analisando as curvas de TG e DTG das microcápsulas vazias (Figura 39) é possível verificar que a degradação do polímero poli(ureia-formaldeído) se inicia em torno de 190°C e finaliza próximo de 412°C, e a perda de massa resultante dessa degradação é de aproximadamente 64%. Além disso, observa-se que a amostra de microcápsulas vazias apresentava cerca de 10% de umidade, pois se identifica um pico característico da perda de água entre 25°C e 100°C. Por fim, acima de 412°C observa-se a perda de 26% em massa da amostra, que certamente consiste do carbono proveniente dos compostos orgânicos degradados termicamente e dos resíduos da síntese, como íons.

Na Figura 40 é possível identificar três eventos de decomposição térmica das microcápsulas com óleo de linhaça (MCO): entre 25°C e 100°C referente à perda de água; entre 190°C e 389,53°C correspondente à decomposição da poli(ureia-formaldeído) da parede das microcápsulas; e entre 389,53°C e 465,87°C referente à decomposição do óleo de linhaça. A perda de massa referente à decomposição da poli(ureia-formaldeído) foi de aproximadamente 56,15% e a perda de massa correspondente à decomposição do óleo de linhaça foi de 10,61%. O restante de 33,24% de massa da amostra é atribuído a cerca de 9% de umidade e 24% de resíduos.

Considerando que as microcápsulas MCO são compostas apenas pela casca de poli(ureia-formaldeído) e pelo núcleo de óleo de linhaça, desprezando a presença de resíduos e de água, pode-se fazer uma estimativa da quantidade percentual de cada componente das microcápsulas, assim:

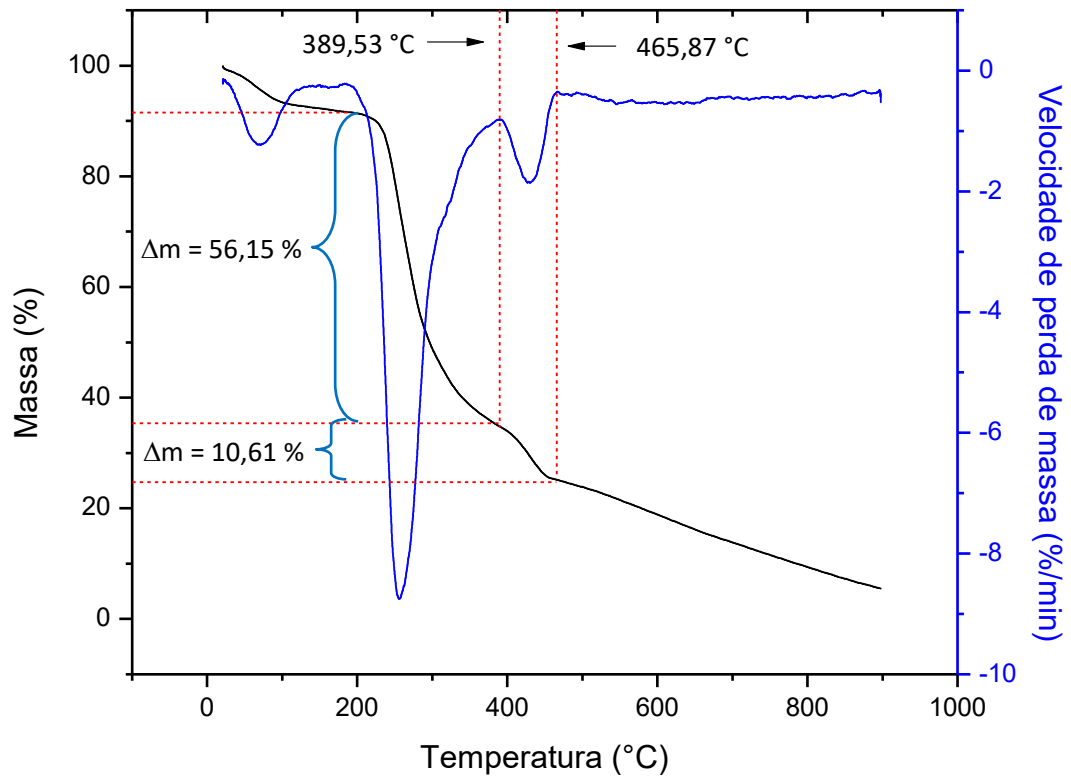
$$\text{Microcápsulas MCO} = 56,15\% (\text{PUF}) + 10,61\% (\text{núcleo}) = 66,76\%, \quad (\text{Eq. 21})$$

Se 66,76% corresponde a 100% da estrutura das microcápsulas MCO, então, cerca de 15,9% da massa das microcápsulas corresponde ao óleo de linhaça, enquanto a casca de poli(ureia-formaldeído) corresponde a aproximadamente 84%. Dessa forma, estima-se que as microcápsulas MCO possuem uma casca espessa, o que pode contribuir para uma maior resistência à ruptura das microcápsulas, possibilitando que ocorra a abertura das mesmas apenas quando estimuladas mecanicamente.

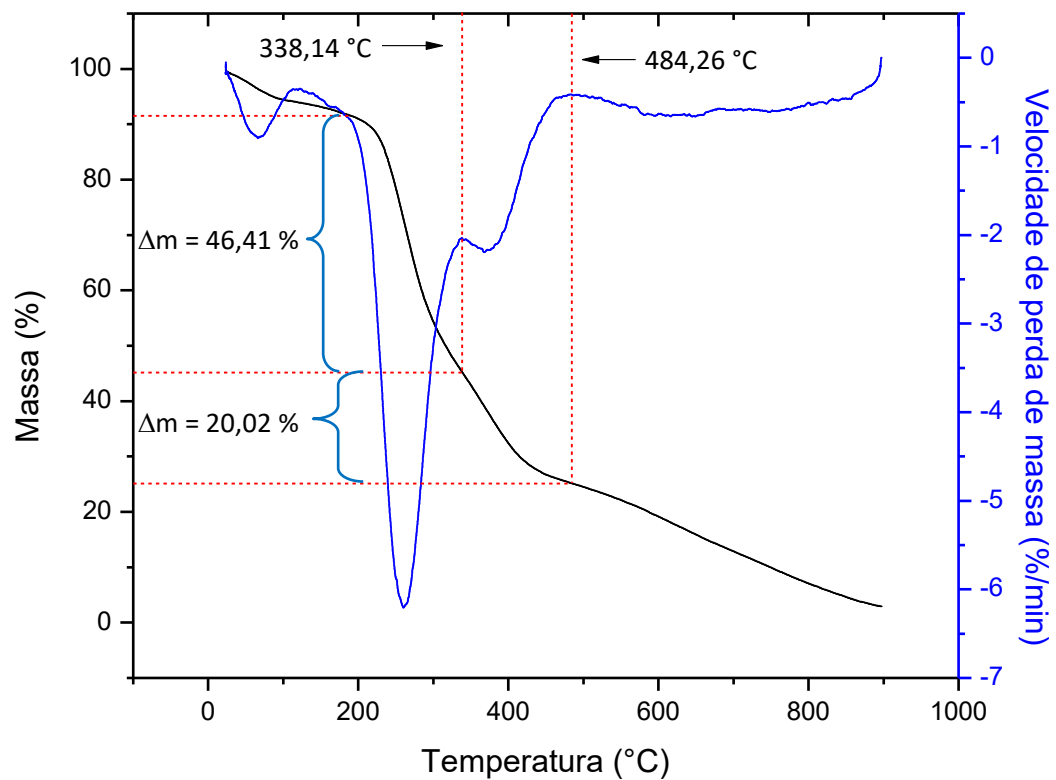


**Figura 39** – Curvas de TG e DTG das microcápsulas vazias (MCV).

Na Figura 41, analisa-se que houve um comportamento diferente dos perfis das curvas de TG e DTG das microcápsulas MMC em relação às microcápsulas MCO, pois em torno de 338°C verifica-se a sobreposição de dois picos da curva DTG. Isso pode ser atribuído à decomposição simultânea dos polímeros PUF, PEI e PSS (temperatura de decomposição = 460°C), juntamente com o benzotriazol (temperatura de ebulição = 350°C) e com o óleo de linhaça, na faixa de temperatura de 338,14°C a 484,26°C, com perda de 20,02% de massa da amostra. Além desse, verificam-se outros dois eventos de decomposição térmica, ou seja, na faixa de temperatura de 25°C a 100°C com perda de aproximadamente 9% de água e na faixa de 190°C a 338,14°C com perda de 46,41% de massa referente à degradação da poli(ureia-formaldeído).



**Figura 40** - Curvas de TG e DTG das microcápsulas com óleo (MCO).



**Figura 41** - Curvas de TG e DTG das microcápsulas com óleo e multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI (MMC).

Desprezando a presença de resíduos e de água, ou seja, considerando que as microcápsulas MMC são compostas apenas pela casca de poli(ureia-formaldeído), pelo óleo de linhaça e pelas multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI, e levando em conta os resultados de que as microcápsulas MCO possuem em torno de 16% de óleo e 84% de parede de PUF, pode-se fazer uma estimativa da quantidade percentual em massa dos componentes das microcápsulas MMC, assim:

$$\text{Microcápsulas MMC} = 46,41\% (\text{PUF}) + 20,02\% (\text{óleo e multicamadas}) = 66,43\%, \quad (\text{Eq. 22})$$

Se 66,43% corresponde a 100% da estrutura das microcápsulas MMC, então, cerca de 30% da massa das microcápsulas corresponde ao óleo de linhaça e multicamadas, enquanto a parede de poli(ureia-formaldeído) corresponde a aproximadamente 70%. Sabendo que as microcápsulas MCO possuem 84% de PUF e 16% de óleo, então, para microcápsulas que possuem 70% de PUF, a quantidade de óleo de linhaça é de 13,33%. Sendo assim, estima-se que as microcápsulas MMC são compostas por aproximadamente 70% de PUF, 13,33% de óleo de linhaça e 16,67% de multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI. Verifica-se que as microcápsulas MMC também possuem a casca de poli(ureia-formaldeído) espessa, pois são derivadas das microcápsulas MCO. Além disso, o percentual relativo à massa das multicamadas é razoável, pois esperava-se a formação de finas camadas através do processo *Layer by Layer*.

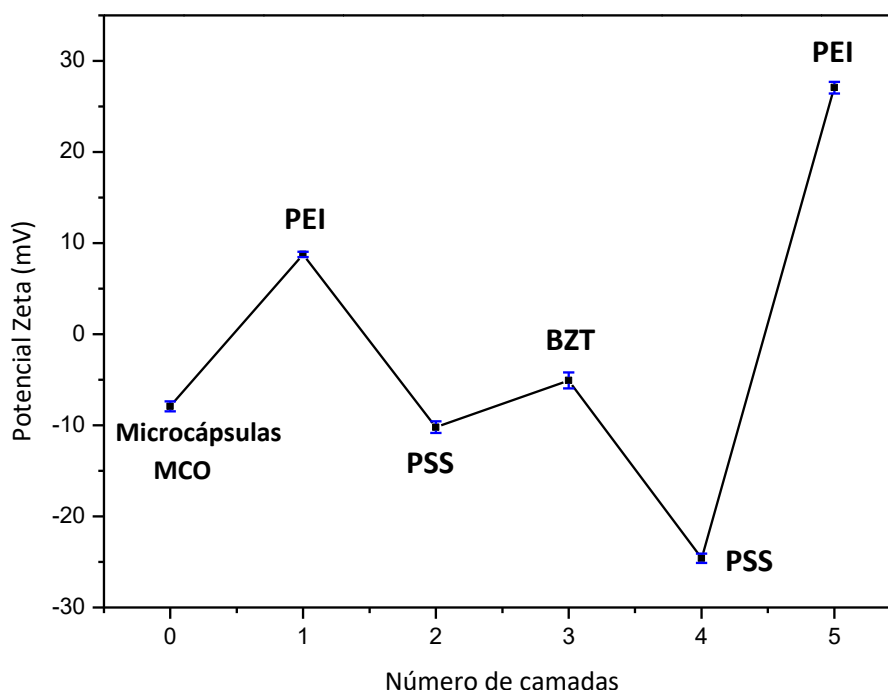
Através das análises térmicas pôde-se confirmar novamente que houve a encapsulação do óleo de linhaça nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) e, além disso, revelar que houve adsorção das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI sobre a superfície das microcápsulas com óleo.

#### 6.3.6. *Potencial Zeta*

As medidas de Potencial Zeta realizadas após a adição de cada camada de PEI, PSS e BZT sobre a superfície das microcápsulas MCO estão apresentadas na Figura 42.

Como é possível observar na Figura 42, as microcápsulas MCO em suspensão apresentam potencial zeta negativo, com valor de  $(-7,92 \pm 0,55)$  mV, ou seja, possuem carga superficial negativa. Desta forma, o polieletrólito com cargas positivas (PEI) foi escolhido para ser adicionado como a 1ª camada sobre as microcápsulas MCO, o qual após

adsorvido provocou aumento do potencial zeta das microcápsulas para  $(8,76 \pm 0,28)$  mV. Em seguida, com a adição da camada de PSS o potencial zeta das microcápsulas decresceu para  $(-10,21 \pm 0,63)$  mV. A variação do potencial zeta, de acordo com a adição dos polieletrólitos catiônico (PEI) e aniônico (PSS), indica que houve carregamento da superfície das microcápsulas por cargas positivas e negativas, respectivamente, e evidenciam que os polímeros PEI e PSS se adsorveram sobre a superfície das microcápsulas.



**Figura 42** – Potencial Zeta das microcápsulas em suspensão antes da adição das camadas (camada 0) e após a adição de cada camada de PEI, PSS e BZT.

O benzotriazol foi preparado em solução ácida para se tornar parcialmente protonado, e assim, se adsorver sobre a 2ª camada de PSS com carga superficial negativa. Após a adição da 3ª camada de benzotriazol, houve um aumento do potencial zeta das microcápsulas para  $(-5,08 \pm 0,89)$  mV, ou seja, o potencial zeta se tornou menos negativo, mas não atingiu valor positivo, pois as cargas negativas da 2ª camada de PSS não foram totalmente compensadas, já que as moléculas do benzotriazol parcialmente protonadas conseguiram compensar apenas parte de todas as cargas negativas presentes nas longas cadeias do polímero aniônico PSS (SHCHUKIN *et al.*, 2006). Todavia, o incremento

positivo (5,13 mV) do potencial zeta da 2ª para a 3ª camada indica que o benzotriazol foi adsorvido sobre a superfície das microcápsulas.

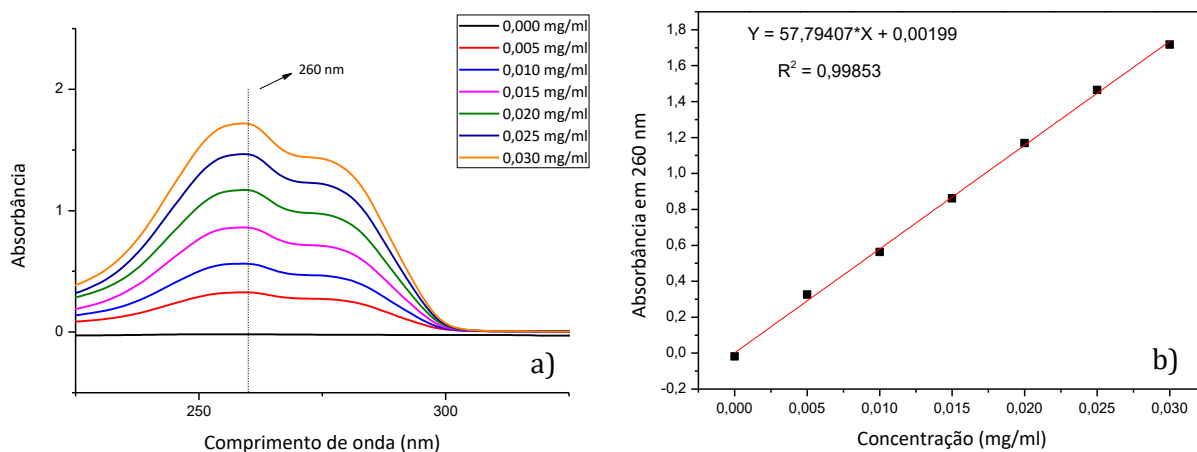
Em seguida, com a adição da 4ª camada de PSS, a superfície das microcápsulas se tornou mais negativa, com potencial zeta de  $(-24,61 \pm 0,52)$  mV, e por fim, após a adição da 5ª camada de PEI, o potencial zeta das microcápsulas MMC atingiu o valor positivo de  $(27,08 \pm 0,64)$  mV, comprovando a efetiva adsorção dos polieletrólitos sobre a superfície das microcápsulas.

Assim, confirma-se que a estrutura das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI foi alcançada, com efetiva adsorção dos polieletrólitos e inibidor de corrosão sobre a superfície externa das microcápsulas MCO, dando origem às microcápsulas com dupla-função (MMC), contendo óleo de linhaça e benzotriazol armazenados em sua estrutura.

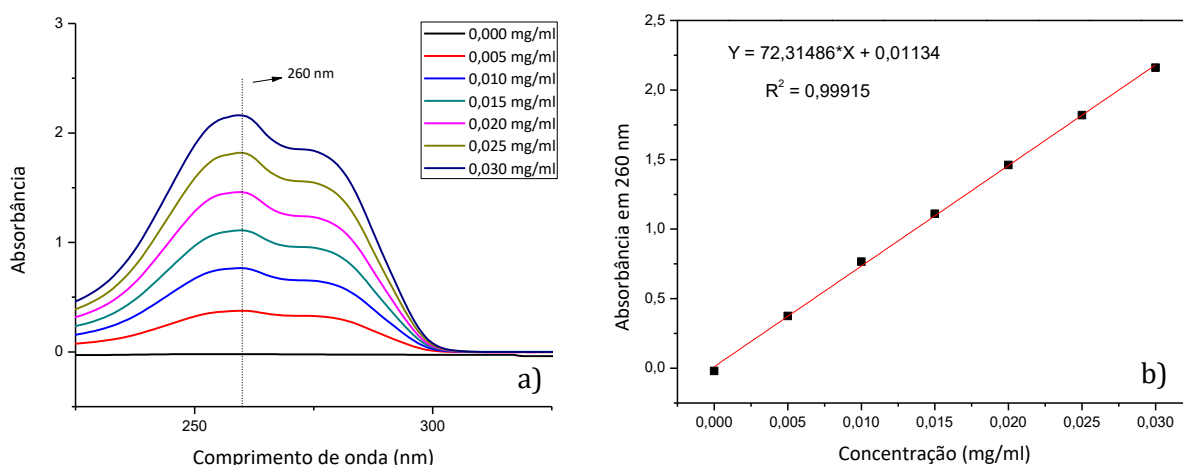
#### 6.3.7. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Pelas análises de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível foi possível obter as curvas de absorbância do benzotriazol em várias concentrações em solução de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 na faixa de comprimento de onda de 225nm a 325 nm (Figura 43a). Como é possível verificar na Figura 43(a), em todas as concentrações de soluções de benzotriazol, houve maior intensidade de absorção no comprimento de onda de 260 nm, assim, a curva analítica de Absorbância *versus* Concentração do benzotriazol em solução de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 foi obtida a partir dos pontos de absorbância no comprimento de onda de 260 nm para todas as concentrações de soluções. A curva analítica obtida está apresentada na Figura 43(b), com a sua respectiva equação de reta e coeficiente de determinação.

Também foram obtidas as curvas de absorbância do benzotriazol em várias concentrações em solução de NaCl (0,05 mol/L) com pH=9,10 na faixa de comprimento de onda de 225 nm a 325 nm, como pode ser verificado na Figura 44(a). Novamente, a maior intensidade de absorção ocorreu em 260 nm para todas as concentrações de soluções de benzotriazol. Assim, a curva analítica de Absorbância *versus* Concentração do benzotriazol em solução de NaCl (0,05 mol/L) com pH=9,10 foi obtida a partir dos pontos de absorbância neste comprimento de onda para todas as concentrações de soluções. Na Figura 44(b) está apresentada a curva analítica, juntamente com a respectiva equação de reta e o coeficiente de determinação obtidos.

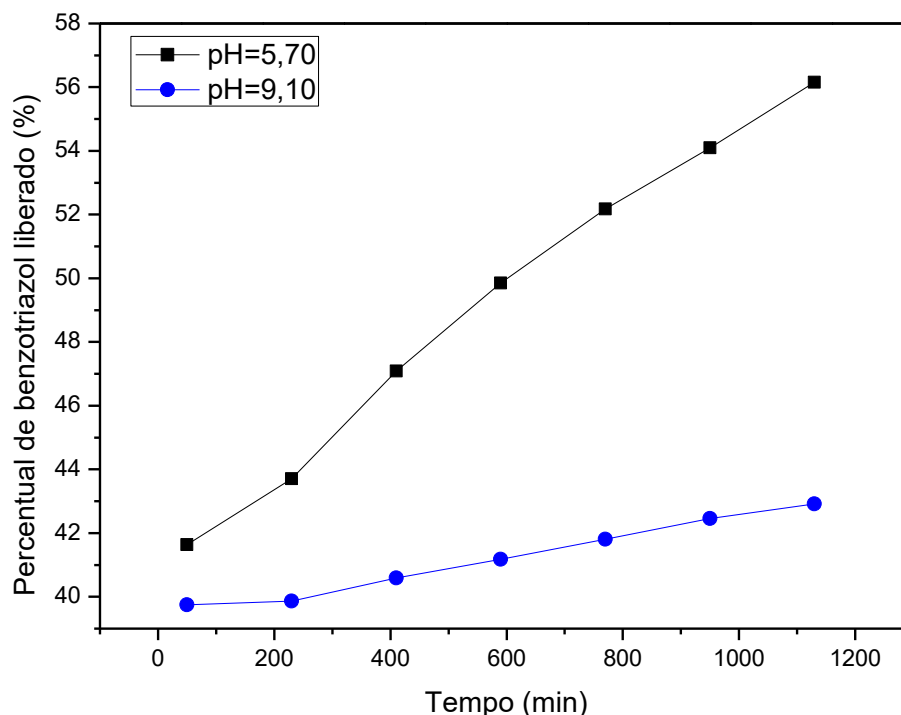


**Figura 43** – Gráficos de absorbância do benzotriazol em solução de NaCl 0,05 mol/L com pH=5,70: (a) Absorbância de diferentes concentrações de benzotriazol na faixa de 225 nm a 325 nm; (b) Curva analítica de Absorbância *versus* Concentração de benzotriazol obtida para o comprimento de onda de 260 nm.



**Figura 44** - Gráficos de absorbância do benzotriazol em solução de NaCl 0,05 mol/L com pH=9,10: (a) Absorbância de diferentes concentrações de benzotriazol na faixa de 225 nm a 325 nm; (b) Curva analítica de Absorbância *versus* Concentração de benzotriazol obtida para o comprimento de onda de 260 nm.

A partir das curvas analíticas de Absorbância em 260 nm *versus* Concentração de benzotriazol em soluções de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10, pôde-se calcular o percentual de benzotriazol liberado pelas microcápsulas MMC durante os testes de liberação em soluções de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10, respectivamente. O gráfico da Figura 45 apresenta os resultados obtidos a partir dos testes de liberação do benzotriazol em meio salino com diferentes valores de pH, indicando a porcentagem de benzotriazol liberado por 0,04 g de microcápsulas MMC durante o tempo total de 1130 minutos (aproximadamente 19 horas).



**Figura 45** – Liberação do benzotriazol pelas microcápsulas MMC em soluções de NaCl (0,05 mol/L) com pH=5,70 e pH=9,10.

Como se pode verificar através do gráfico apresentado na Figura 45, houve maior liberação do benzotriazol em solução salina com pH=5,70, chegando ao valor de aproximadamente 56% de benzotriazol liberado ao fim de 1130 minutos, enquanto que em solução salina de pH=9,10 obteve-se liberação de cerca de 43% de benzotriazol ao final do ensaio. Pode-se observar também que a taxa de liberação do benzotriazol é maior na solução salina com pH=5,70, o que foi confirmado através das análises estatísticas de regressão linear realizadas para ambas as curvas. A regressão linear para a curva de liberação do benzotriazol em solução salina de pH=9,10 forneceu a seguinte equação de reta:

$$P = (3,16 \times 10^{-3})t + 39,36, \quad (\text{Eq. 23})$$

onde P é o percentual de benzotriazol liberado (%) e t é o tempo de liberação (em min). Já a regressão linear para a curva de liberação do benzotriazol em solução salina de pH=5,70 forneceu a equação de reta:

$$P = (13,78 \times 10^{-3})t + 41,12, \quad (\text{Eq. 24})$$



Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos para as retas apresentadas nas equações 23 e 24 foram de  $R^2=0,98474$  e de  $R^2=0,99083$ , respectivamente, indicando que os dados se ajustaram bem ao modelo estatístico.

A taxa de liberação do benzotriazol em cada meio pode ser obtida através do cálculo da derivada de P em relação a t das equações 23 e 24, para o intervalo de  $50 \leq t \leq 1130$ . Assim, a taxa de liberação do benzotriazol em solução salina de pH=9,10 é de:

$$\frac{dP}{dt} = 3,16 \times 10^{-3} \text{ (%/min)} \quad (\text{Eq. 25})$$

Enquanto que a taxa de liberação do benzotriazol em solução salina de pH=5,70 é de:

$$\frac{dP}{dt} = 13,78 \times 10^{-3} \text{ (%/min)} \quad (\text{Eq. 26})$$

Desta forma, através das análises estatísticas e matemáticas, confirma-se que a taxa de liberação do benzotriazol em meio salino de pH=5,70 chega a ser quase 5 vezes maior do que a taxa de liberação em meio salino de pH=9,10. A maior liberação do benzotriazol por parte das microcápsulas em meio salino com pH ligeiramente ácido (pH=5,70) pode estar associada às conformações hidrofílicas/hidrofóbicas dos polímeros presentes nas últimas camadas da estrutura das microcápsulas. A última camada das microcápsulas MMC é constituída pelo polímero PEI, que tem valores de  $pK_a$  de 4,5 para aminas primárias, 6,7 para aminas secundárias e 11,6 para aminas terciárias (DEMADIS, PASPALAKI & THEODOROU, 2011), ou seja, em pH=5,70 a maior parte dos grupos amino da estrutura do PEI estão protonados. As cadeias poliméricas protonadas se repelem entre si e a camada de PEI se torna mais porosa e permeável, permitindo a permeação de grupos  $H^+$  através desta camada até a camada de PSS. Já o PSS, possui  $pK_a = 1$  (LEWIS *et al.*, 2011), ou seja, em  $pH > 1$  os grupos sulfônicos perdem cargas positivas e ficam carregados negativamente. Quando as espécies  $H^+$  entram em contato com a camada de PSS, provavelmente, interagem fortemente com os grupos sulfônicos negativos, e as interações do PSS com as moléculas de benzotriazol são enfraquecidas, fazendo o benzotriazol ser liberado. O contrário ocorre em meio básico, neste caso, em pH=9,10, pois neste pH grande parte dos grupos amino do PEI estão desprotonados, pois as hidroxilas presentes no meio abstraem as cargas positivas das cadeias do PEI, causando o

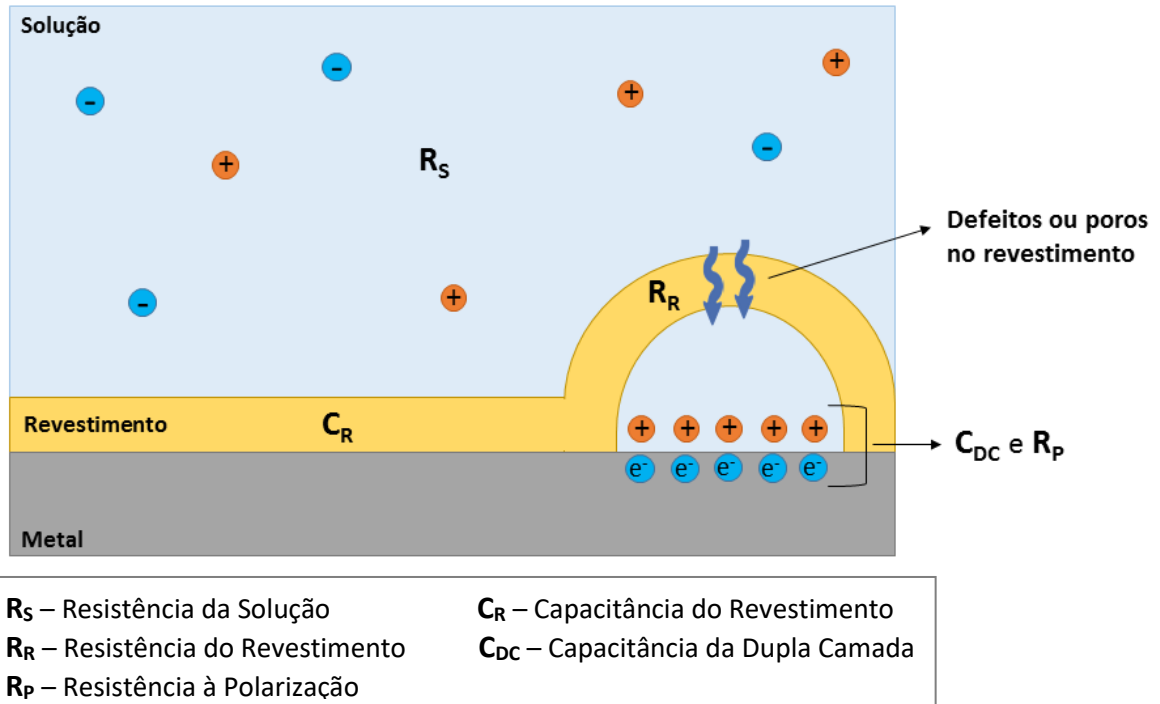
colapso hidrofóbico do polímero, ou seja, o enovelamento das cadeias poliméricas, as quais ficam mais fechadas e diminuem a permeabilidade à saída do inibidor de corrosão benzotriazol.

Tais propriedades das microcápsulas MMC podem ser atrativas para a aplicação dessas micropartículas em revestimentos orgânicos inteligentes para a proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1020. Como foi visto nos resultados anteriores (Figura 21), a solução de NaCl (0,05 mol/L) com pH em torno de 5,5 é extremamente corrosiva para o aço AISI 1020, porém se as microcápsulas estiverem presentes neste meio, as mesmas podem liberar o inibidor de corrosão benzotriazol de forma controlada, e assim impedir a continuação do processo corrosivo. Além disso, se a corrosão chegar a elevar o pH do meio até cerca de pH=9, como foi visto na Tabela 4, as microcápsulas também podem liberar o benzotriazol de forma controlada neste pH, porém numa taxa mais lenta, o que pode ser igualmente pertinente para o controle da corrosão do aço 1020.

#### **6.4. Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da proteção contra a corrosão do aço carbono pelos revestimentos inteligentes**

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas com objetivo de investigar a proteção contra a corrosão proporcionada ao substrato de aço baixo carbono pelos revestimentos aditivados com microcápsulas, analisando os efeitos auto-regenerativo e estímulo-responsivo dos revestimentos aditivados após a provocação de defeitos mecânicos nos mesmos. Amostras de aço recobertas por revestimento epoxídico sem microcápsulas e amostras de aço sem revestimento foram estudadas como referência para comparação.

Para facilitar a compreensão dos parâmetros elétricos obtidos através dos espectros de impedância, cabe aqui apresentar um desenho esquemático de um metal revestido imerso em solução, indicando os respectivos parâmetros elétricos envolvidos neste sistema, ou seja, a resistência da solução ( $R_s$ ), a capacitância do revestimento ( $C_R$ ), a resistência do revestimento ( $R_R$ ), a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{DC}$ ) e a resistência à polarização ( $R_P$ ). O referido desenho esquemático está apresentado na Figura 46.



**Figura 46** – Representação esquemática de um metal revestido imerso em solução.

**Fonte:** Adaptado de FERREIRA, 2015.

Os dados de EIS obtidos para os quatro tipos de amostras, ou seja, aço sem revestimento (SR), aço revestido com resina epoxídica sem aditivos (RE), aço revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas MCO (CO) e aço revestido com resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas MMC (MC) nos tempos de imersão de 0 h, 2 h e 24 h estão apresentados nas Figuras 47, 48 e 49, respectivamente, em espectros de Nyquist e Bode. O *fitting* desses dados de EIS foi realizado no software Zview 3.2b, onde foram propostos circuitos elétricos equivalentes aos sistemas eletroquímicos estudados, como mostra a Figura 50.

Em situações reais, normalmente utiliza-se o chamado “elemento de fase constante” (CPE) em substituição ao capacitor ideal no circuito equivalente, a fim de melhorar o ajuste do circuito aos dados de EIS, e conseqüentemente, aumentar a precisão na determinação dos valores dos parâmetros elétricos do sistema. O CPE tem dois componentes, o CPE-T é a capacitância pura e o CPE-P é um expoente, onde  $CPE-P = 1$  para um capacitor ideal. Além disso, em muitos sistemas eletroquímicos em que há processos de transporte de massa por difusão, é necessário incluir o elemento de Warburg (W) nos circuitos equivalentes, para melhorar o ajuste e determinar os valores dos parâmetros elétricos com maior precisão. Para situações não ideais, o elemento de Warburg possui três componentes: W-R, W-T e W-P. O W-R está relacionado à resistência

ômica, o W-T e o W-P estão relacionados com a capacitância e seu expoente, respectivamente.

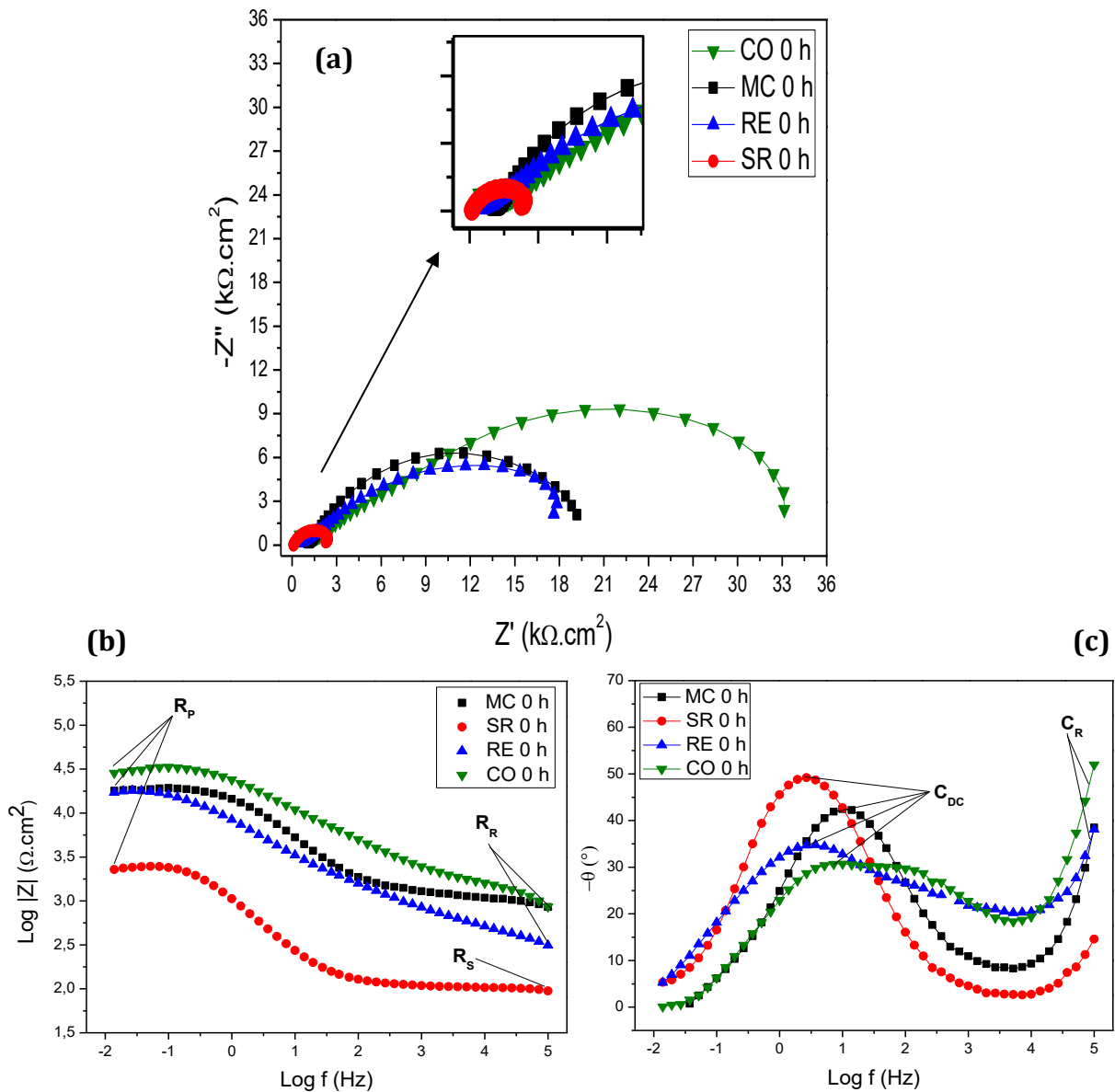
Um circuito equivalente bastante comum para metais sem revestimento, denominado “circuito de Randles”, foi proposto para as amostras de aço carbono sem revestimento, como está apresentado na Figura 50(a), onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à polarização e  $CPE_{DC}$  é o elemento de fase constante relacionado à capacitância da dupla camada elétrica.

Para as amostras de aço revestidas com resina epoxídica aditivada com microcápsulas ou sem aditivos propôs-se um circuito equivalente típico de metais revestidos, como mostrado na Figura 50(b), onde  $R_R$  é a resistência do revestimento e  $CPE_R$  é o elemento de fase constante relacionado à capacitância do revestimento.

Dentre as amostras revestidas, o aço revestido com resina epoxídica aditivada com microcápsulas contendo óleo e benzotriazol (MC) após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) apresentou, no espectro de Nyquist (Figura 49(a)), um comportamento característico de processos de transporte de íons por difusão na interface metal/solução, e assim, para esta amostra, foi necessário incorporar o elemento de Warburg (W) no circuito equivalente (Figura 50(c)) para melhor adequação do circuito aos dados de EIS obtidos para esse sistema.

Os valores dos parâmetros elétricos obtidos após o *fitting* dos dados de EIS para todos os sistemas estudados, após 0 h, 2 h e 24 h de imersão em solução de NaCl, estão apresentados na Tabela 5.

Pela Figura 47, verifica-se que já no tempo de 0 h de imersão, o revestimento aditivado com microcápsulas com óleo (CO) apresenta melhores propriedades de proteção contra a corrosão do que o revestimento sem microcápsulas, pois a  $R_p$  é quase duas vezes maior do que do revestimento sem microcápsulas (RE) (Tabela 5). Já o revestimento com microcápsulas contendo óleo e benzotriazol (MC), apesar de ter apresentado  $R_p$  maior do que do revestimento RE, ainda não permite afirmar que promoveu ganho significativo na resistência à corrosão, pois apresenta  $R_p$  de 20,5 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> contra 18,5 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> do revestimento RE. Como esperado, o aço 1020 sem revestimento é extremamente susceptível à corrosão em solução de NaCl (0,05 mol/L), apresentando  $R_p$  de apenas 2,61 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup>, ou seja, a resistência à corrosão é bastante inferior em relação às amostras revestidas, mesmo que estas apresentam defeitos no revestimento.

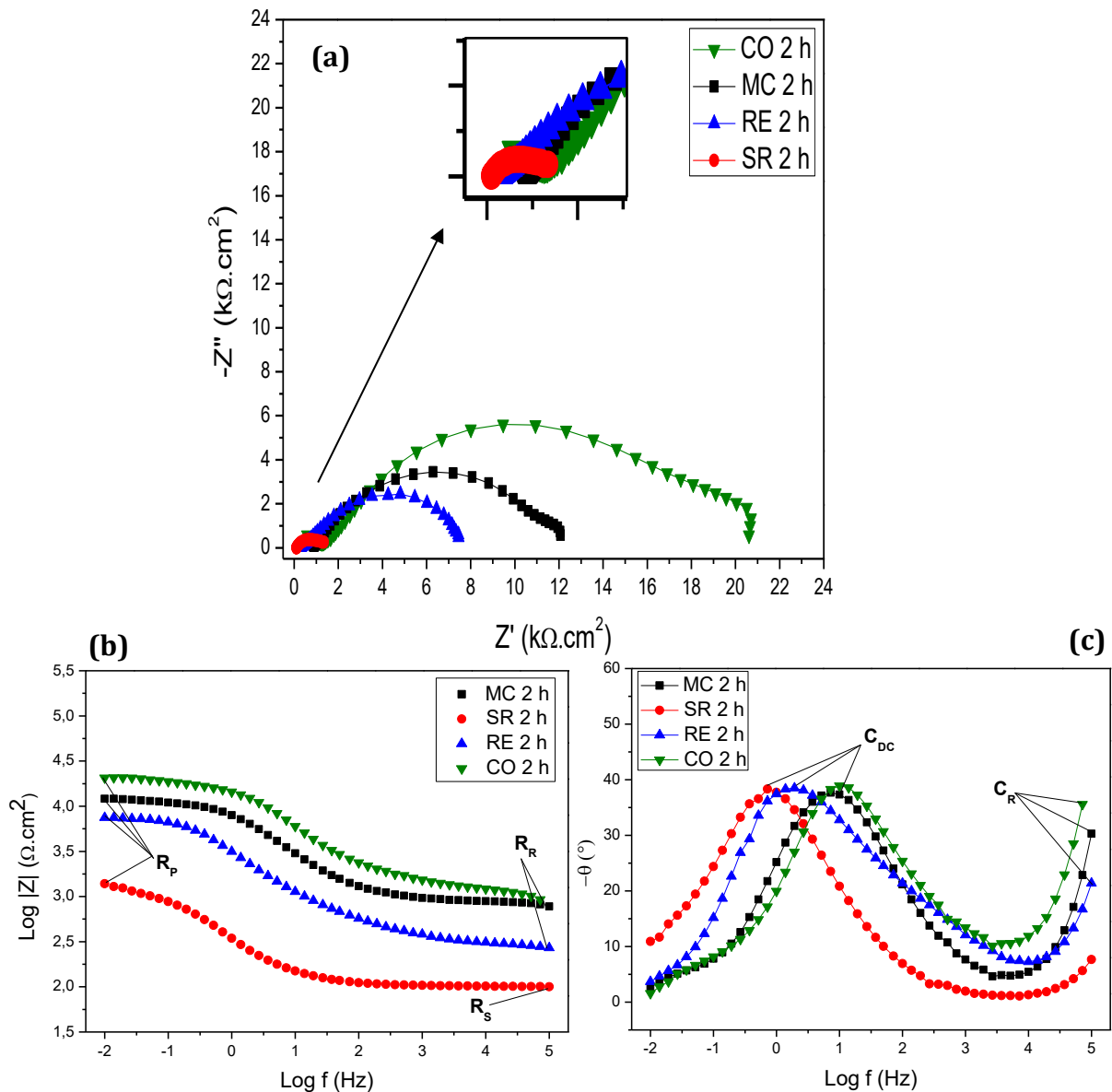


**Figura 47** - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 0 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz.

Como ocorre normalmente em metais recobertos com revestimentos orgânicos, após 2 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) (Figura 48), a  $R_p$  de todas as amostras decresceu, pois com o tempo o eletrólito começa a penetrar através dos poros e defeitos do revestimento e chega até a superfície do metal, aumentando a taxa de corrosão (SHCHUKIN *et al.*, 2006; FALCÓN *et al.*, 2014). Apesar disso, os revestimentos aditivados com microcápsulas se mantiveram com propriedades de proteção contra a corrosão superiores ao revestimento sem microcápsulas, ou seja, o revestimento contendo microcápsulas com óleo de linhaça (CO) apresentou  $R_p$  de 19,87  $k\Omega \cdot cm^2$  e o revestimento

aditivado com microcápsulas contendo óleo de linhaça e multicamadas (MC) apresentou  $R_p$  de 11,27  $k\Omega.cm^2$ , enquanto o revestimento sem microcápsulas (RE) apresentou  $R_p$  de apenas 7,50  $k\Omega.cm^2$  (Tabela 5). Esses resultados podem revelar que as microcápsulas foram atingidas pelo corte provocado no revestimento e liberaram o óleo de linhaça, o qual possivelmente se espalhou pela região do defeito e formou um filme de barreira protetora, dificultando o contato do eletrólito com a superfície do substrato metálico. Dessa forma, pode-se considerar que os revestimentos aditivados com microcápsulas adquiriram efetivamente as propriedades auto-regenerativas ou de “self-healing” desejadas. O efeito “self-healing” do revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC) possivelmente foi menos pronunciado do que do revestimento com microcápsulas contendo óleo de linhaça (CO) porque as microcápsulas MMC possuem multicamadas na superfície, as quais podem ter dificultado a saída do óleo de linhaça do interior das microcápsulas. Ao contrário dos revestimentos aditivados com microcápsulas, o revestimento sem aditivos (RE) apresentou uma baixa resistência à corrosão, pois o defeito provocado não foi recuperado, permitindo o contato entre o metal e o eletrólito e, conseqüentemente, as reações de oxirredução.

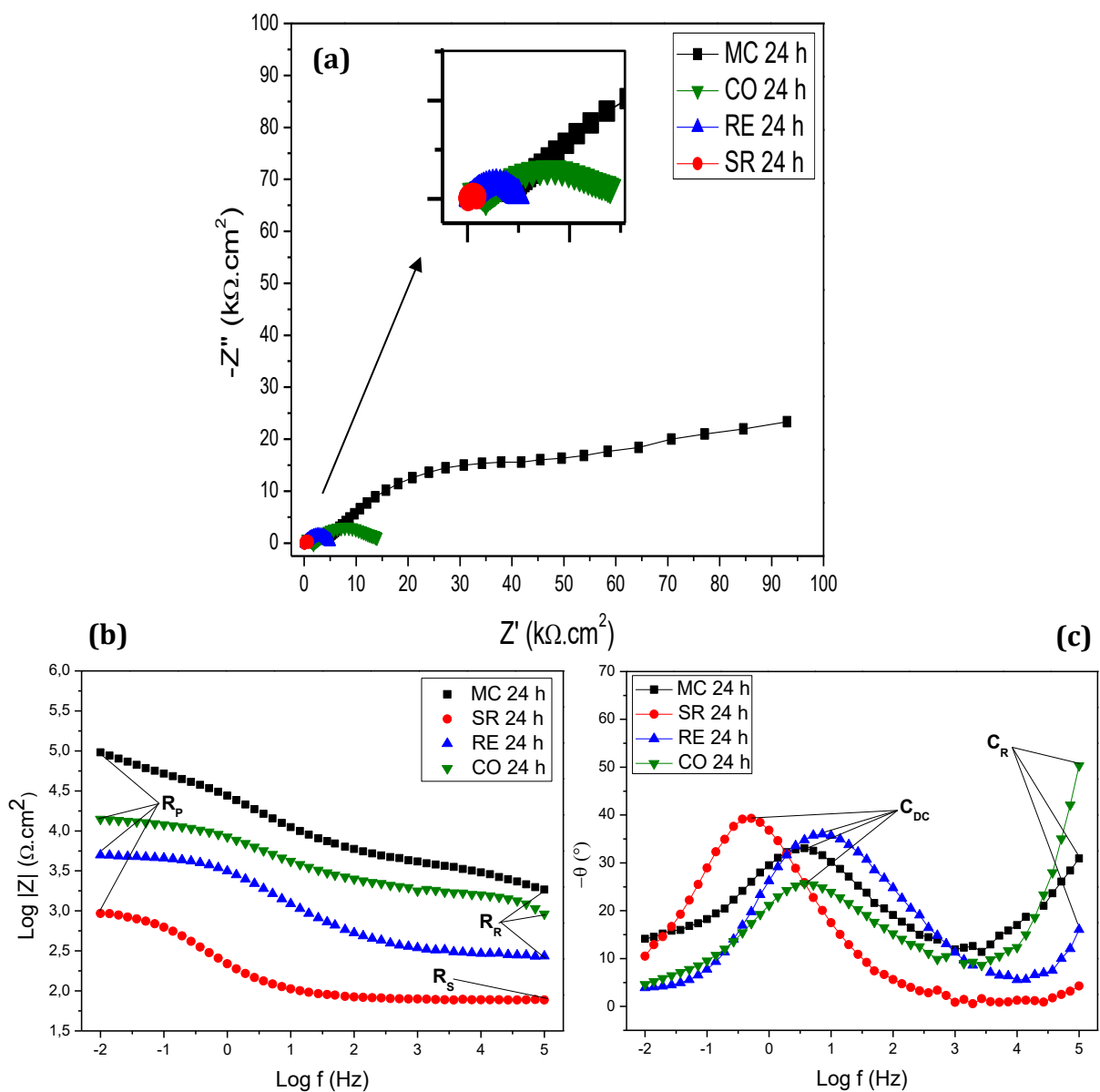
Após 24 h de imersão em solução salina (Figura 49), a magnitude da  $R_p$  da amostra com revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC) aumentou de 11,27  $k\Omega.cm^2$  para 35,00  $k\Omega.cm^2$  e a resistência de Warburg (W-R) apresentou valor de 120  $k\Omega.cm^2$  (Tabela 5). Isso indica que até 2 horas de imersão, não houve variação significativa do pH da solução para estimular as microcápsulas com multicamadas (MMC), porém entre o intervalo de imersão de 2 h a 24 h, as microcápsulas foram estimuladas pela variação do pH e liberaram o inibidor de corrosão benzotriazol. De acordo com Falcón, Batista e Aoki (2014), as regiões anódicas formadas durante o processo de corrosão do aço carbono 1020 possuem pH ácido. Conforme analisado no tópico 6.3.7., as microcápsulas MMC são estimuladas e liberam maior quantidade do inibidor de corrosão em pH ligeiramente ácido, assim, pode-se inferir que houve liberação do benzotriazol pelas microcápsulas nas regiões anódicas da superfície exposta do aço, no intervalo de 2 h a 24 h de imersão, aumentando de forma intensa a resistência à corrosão do metal recoberto por revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC).



**Figura 48** - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 2 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz.

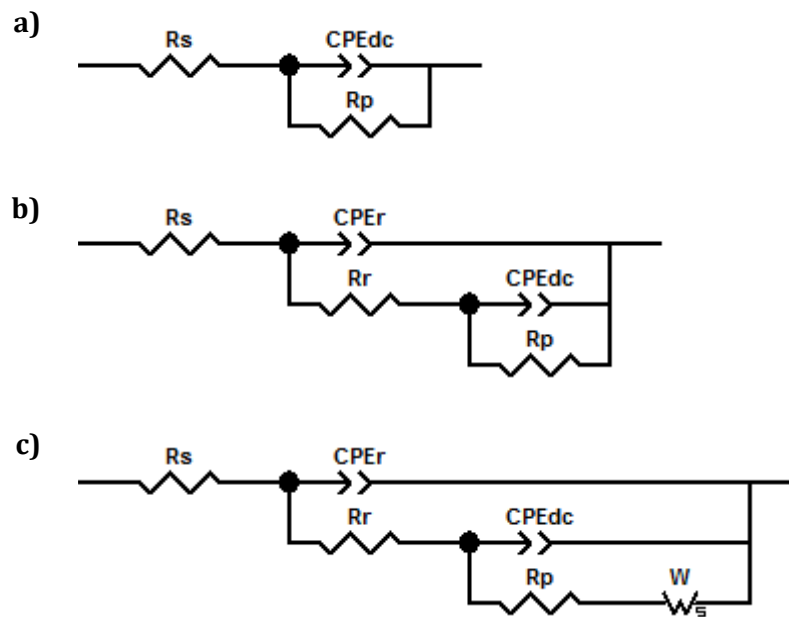
A liberação do inibidor de forma controlada e sua atuação proporcionou ao aço recoberto por revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC) uma resistência à corrosão superior às demais amostras após 24 horas de imersão (Figura 49), apresentando  $R_p$  cerca de sete vezes maior do que da amostra com revestimento sem microcápsulas (RE) (Tabela 5). Infere-se que o benzotriazol liberado se adsorve sobre a superfície do aço, na área do defeito, através do compartilhamento dos pares de elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio, bloqueando os sítios ativos do metal e impedindo a continuidade da transferência de cargas entre o metal e o eletrólito (MARKHALI *et al.*, 2013). Além disso, como o benzotriazol é um inibidor de adsorção, possui a propriedade

de formar uma fina película de proteção sobre a superfície do substrato metálico, o que explica o aumento da resistência do revestimento ( $R_R$ ) da amostra com revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC) de  $0,811 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , antes da liberação do benzotriazol, para  $4,54 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , após a liberação do inibidor de corrosão (POPOVA & CHRISTOV, 2006; MARKHALI *et al.*, 2013). Dessa forma, confirma-se que o revestimento aditivado com microcápsulas MMC adquiriu propriedades auto-regenerativa (óleo de linhaça) e estímulo-responsiva (liberação controlada do benzotriazol), podendo se classificar como um revestimento inteligente anticorrosivo, como se almejava nos objetivos desta pesquisa.



**Figura 49** - Espectros de EIS: Representações de (a) Nyquist e de ((b) e (c)) Bode para as amostras de aço carbono SR, RE, CO e MC com defeito provocado no revestimento, após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L), em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz.





**Figura 50** - Circuitos equivalentes propostos para o *fitting* dos dados de EIS.

Pela Tabela 5, observa-se que a  $R_R$  da amostra com revestimento aditivado com microcápsulas com óleo de linhaça (CO) aumentou de acordo com o tempo de imersão, ou seja, apresentou valor de  $0,910 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  em 0 h, de  $0,938 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  em 2 h e de  $1,70 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 24 h de imersão em solução salina. Esse comportamento indica novamente que o óleo de linhaça foi liberado pelas microcápsulas e formou um filme protetor na área do defeito e que, além disso, esse filme foi se tornando mais curado com o passar do tempo, aumentando a resistência da barreira entre o metal e o eletrólito.

**Tabela 5** - Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o *fitting* dos dados de EIS para as amostras de aço sem revestimento (SR), e para amostras de aço revestidas com resina epóxi sem aditivos (RE) ou aditivada com 4,8% de microcápsulas MCO (CO) ou MMC (MC), após 0 h, 2 h e 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L).

Tempo de imersão	Amostra de aço	$R_S$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$R_P$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$R_R$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{DC-T}$ ( $F/cm^2$ )	$CPE_{DC-P}$	$CPE_{R-T}$ ( $F/cm^2$ )	$CPE_{R-P}$	W-R ( $k\Omega.cm^2$ )	W-T ( $F/cm^2$ )	W-P
0 h	SR	0,105	2,61	-	$2,03 \times 10^{-4}$	0,76	-	-	-	-	-
	RE	0,105	18,50	0,477	$2,30 \times 10^{-5}$	0,64	$9,65 \times 10^{-8}$	0,80	-	-	-
	CO	0,105	35,00	0,910	$4,17 \times 10^{-6}$	0,62	$2,94 \times 10^{-9}$	0,95	-	-	-
	MC	0,105	20,50	0,913	$1,22 \times 10^{-5}$	0,66	$3,13 \times 10^{-9}$	0,94	-	-	-
2 h	SR	0,098	1,41	-	$9,93 \times 10^{-4}$	0,64	-	-	-	-	-
	RE	0,098	7,50	0,275	$6,15 \times 10^{-5}$	0,70	$9,01 \times 10^{-8}$	0,80	-	-	-
	CO	0,098	19,87	0,938	$9,92 \times 10^{-6}$	0,65	$2,16 \times 10^{-9}$	0,98	-	-	-
	MC	0,098	11,27	0,811	$2,21 \times 10^{-5}$	0,68	$2,00 \times 10^{-9}$	0,97	-	-	-
24 h	SR	0,078	1,02	-	$1,58 \times 10^{-3}$	0,67	-	-	-	-	-
	RE	0,078	4,70	0,26	$5,60 \times 10^{-5}$	0,65	$4,42 \times 10^{-6}$	0,47	-	-	-
	CO	0,078	12,69	1,70	$3,19 \times 10^{-5}$	0,55	$1,12 \times 10^{-8}$	0,85	-	-	-
	MC	0,078	35,00	4,54	$7,71 \times 10^{-6}$	0,63	$4,88 \times 10^{-7}$	0,50	120	900	0,26

$R_S$  = Resistência da solução;  $R_P$  = Resistência à polarização;  $R_R$  = Resistência do revestimento;  $CPE_{DC-T}$  e  $CPE_{DC-P}$  = Parâmetros relacionados à capacitância da dupla camada elétrica;  $CPE_{R-T}$  e  $CPE_{R-P}$  = Parâmetros relacionados à capacitância do revestimento; W-R, W-T e W-P = Componentes do elemento de Warburg, relacionado aos processos de difusão.

Segundo Ferreira (2015), quanto maior a quantidade de poros e defeitos no filme de revestimento, menor é a resistência do revestimento ( $R_R$ ). Os dados de resistência do revestimento ( $R_R$ ) para todos os tempos de imersão (Figuras 47, 48 e 49) revelam que tanto o revestimento contendo microcápsulas com óleo de linhaça (CO) como o revestimento contendo microcápsulas com óleo e multicamadas (MC) apresentaram valores de  $R_R$  significativamente maiores do que o revestimento sem microcápsulas (RE) (Tabela 5). Isso indica que os defeitos provocados nos revestimentos aditivados com microcápsulas foram recuperados pelo óleo de linhaça e/ou benzotriazol liberados (maior  $R_R$ ), enquanto o revestimento sem microcápsulas permaneceu com o defeito aberto, o que justifica os menores valores da resistência do revestimento ( $R_R$ ). Além disso, os valores de  $R_R$  maiores para os revestimentos aditivados com microcápsulas em relação ao revestimento sem aditivos podem indicar que o efeito de barreira dos revestimentos aditivados com microcápsulas não foi afetado. Isso ocorre porque, como analisado anteriormente, as microcápsulas apresentaram diâmetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , enquanto a espessura da camada de revestimento aplicada foi de 90  $\mu\text{m}$ , o que significa que as microcápsulas possuem tamanho bem inferior à espessura do revestimento e não afetaram as propriedades de barreira do mesmo. Sendo assim, estas microcápsulas são desejáveis para aplicação desde em revestimentos mais finos, da ordem de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, como é o caso dos revestimentos usados na indústria automobilística, até em revestimentos anticorrosivos mais espessos, acima de 200  $\mu\text{m}$  de espessura, usados, por exemplo, nas indústrias petrolíferas.

A resistência da solução ( $R_s$ ) para os tempos de imersão de 0 h, 2 h e 24 h foi obtida a partir dos dados de EIS das amostras sem revestimento (SR) e fixada para o *fitting* dos dados de EIS das amostras revestidas (RE, CO e MC) (Tabela 5).

Inicialmente, a 0 h, a resistência da solução ( $R_s$ ) apresentou valor de 0,105  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , concordando com o resultado obtido por Cotting e Aoki (2015) para a  $R_s$  de uma solução de NaCl (0,05 mol/L) que apresentou valor de 0,146  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Pelos dados apresentados na Tabela 5, percebe-se também que o valor da  $R_s$  diminuiu com o tempo, isto é, após 2 h de imersão obteve valor de 0,098  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  e após 24 h diminuiu para 0,078  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Concomitantemente com a diminuição da  $R_s$ , o valor de  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$  da amostra sem revestimento (SR) aumentou com o tempo de imersão, apresentando valor de  $2,03 \times 10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup> após 0 h, de  $9,93 \times 10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup> após 2 h e atingindo o valor de  $1,58 \times 10^{-3}$  F/cm<sup>2</sup> após

24 h de imersão em solução salina. Isso pode indicar que, com o tempo, houve acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito, fazendo a capacitância da dupla camada elétrica aumentar. Além disso, as cargas acumuladas podem ser atribuídas à adsorção de ânions  $\text{Cl}^-$  na superfície do metal, os quais se deslocam da solução eletrolítica para a superfície do aço, provocando a diminuição da resistência da solução ( $R_s$ ) que fica com menor concentração de íons (KHALED, 2003).

Através dos resultados obtidos é possível verificar ainda que os sistemas mais resistivos (aço recoberto por revestimento com microcápsulas contendo óleo de linhaça (CO - 0 h) e aço recoberto por revestimento com microcápsulas contendo óleo e multicamadas (MC - 24 h)) também apresentaram os menores valores de  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$ ,  $4,17 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$  e  $7,71 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ , respectivamente. Isso sugere novamente que a liberação do óleo de linhaça e do benzotriazol na região do defeito dos revestimentos proporcionou maior proteção do substrato metálico contra a corrosão, formando uma barreira que impediu o acúmulo de cargas na superfície do aço (baixa  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$ ) e, conseqüentemente, diminuiu a taxa de transferência de cargas, aumentando a resistência à polarização ( $R_p$ ).

Pelos espectros de Bode de  $-\theta$  versus  $\text{Log } f$  (Figuras 47(c), 48(c) e 49(c)) para as amostras de aço recobertas por revestimento sem aditivos ou aditivados com microcápsulas (RE, CO e MC) é possível verificar que em altas frequências ( $10^4 \text{ Hz}$  a  $10^5 \text{ Hz}$ ) há um aumento do ângulo de fase, o qual é atribuído à capacitância do revestimento ( $C_R$ ) em metais revestidos (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2005; SHCHUKIN *et al.*, 2006, 2008). Já em baixas frequências (0,1 Hz a 100 Hz), o ângulo de fase máximo é característico da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{\text{DC}}$ ) (SHCHUKIN *et al.*, 2008; ZHELUDKEVICH *et al.*, 2005; COTTING & AOKI, 2015).

Analisando os dados de capacitância da dupla camada ( $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$ ) apresentados na Tabela 5 para todos os tempos de imersão, observa-se que as amostras de aço recobertas por revestimentos aditivados com microcápsulas (CO e MC) obtiveram valores de  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$  da ordem de  $10^{-6} \text{ F/cm}^2$  a  $10^{-5} \text{ F/cm}^2$ , enquanto a amostra com revestimento sem aditivos (RE) apresentou valores de  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$  da ordem de  $10^{-5} \text{ F/cm}^2$  e a amostra de aço sem revestimento (SR) obteve valores de  $\text{CPE}_{\text{DC-T}}$  da ordem de  $10^{-4} \text{ F/cm}^2$  a  $10^{-3} \text{ F/cm}^2$ . O aço sem revestimento apresenta maiores valores de capacitância da dupla camada devido ao maior acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito, pois o metal foi

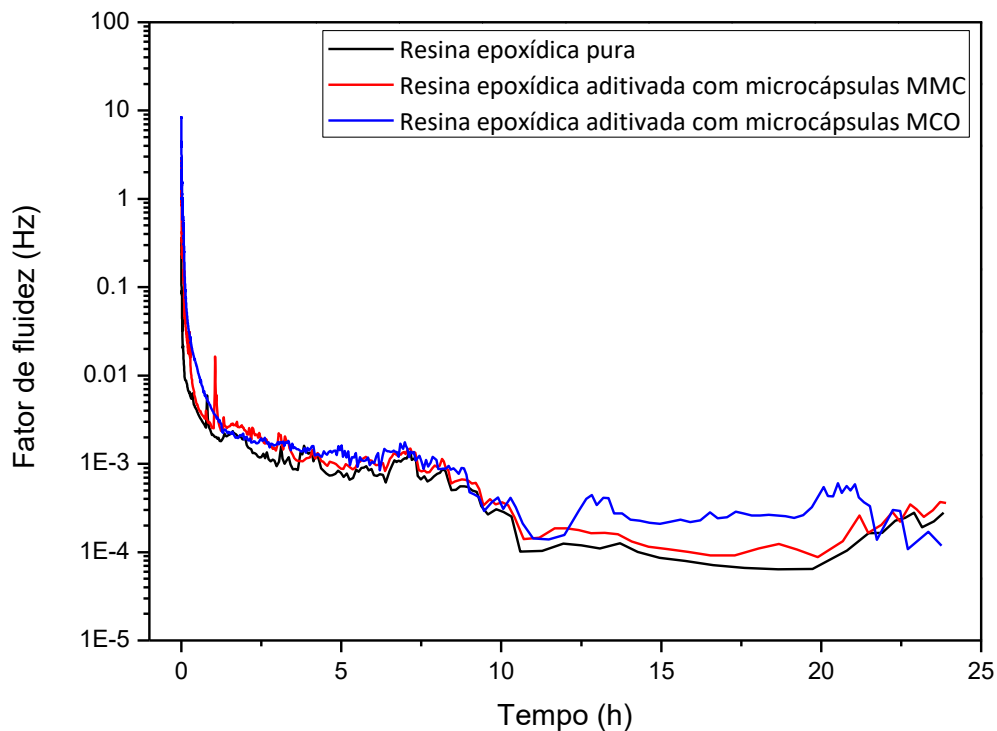
totalmente exposto na solução eletrolítica, sem nenhuma proteção. Por outro lado, as amostras de aço recobertas por revestimentos aditivados com microcápsulas apresentaram os menores valores de capacitância ( $CPE_{DC-T}$ ), pois, apesar de defeitos terem sido provocados nos revestimentos, estes foram recuperados e evitaram o acúmulo de cargas na região do defeito. Já a amostra com revestimento sem microcápsulas apresentou valores de capacitância da dupla camada superiores aos das amostras com revestimentos contendo microcápsulas, porque o defeito provocado no revestimento não foi recuperado e provavelmente houve acúmulo de cargas na região do defeito, onde a superfície do aço estava exposta à solução eletrolítica.

### **6.5. Análises de cura de revestimentos epoxídicos e do óleo de linhaça pela técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas**

A técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas é utilizada para a análise de cinética de cura porque permite identificar alterações estruturais no filme do revestimento durante a secagem do mesmo. De forma bem resumida e simplificada, a técnica de Espectroscopia de Difusão de Ondas é baseada na incidência de um feixe de luz laser sobre o filme de revestimento, a qual interage com as moléculas do filme e é retroespalhada. Uma câmera do equipamento capta essa luz retroespalhada, e várias imagens são obtidas durante a análise. O equipamento analisa as imagens geradas e o tempo entre duas imagens suficientemente diferentes é chamado de tempo de correlação. O Fator de Fluidiez, expresso em Hertz (Hz), é o inverso do tempo de correlação, e fornece informações das mudanças estruturais do filme de revestimento durante o processo de cura. Os fundamentos da técnica e mais detalhes experimentais são abordados por Brun e colaboradores (2008) e por Berton e colaboradores (2014).

Desta forma, quanto maior a intensidade de movimentos brownianos no filme, mais imagens diferentes são geradas em pequenos intervalos de tempo, e assim, maiores os valores de fator de fluidiez. O contrário ocorre quando o filme está seco, e conseqüentemente mais estático.

Na Figura 51 estão apresentadas as análises de cinética de cura dos filmes de resina epoxídica sem aditivos, resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas MCO e resina epoxídica aditivada com 4,8% de microcápsulas MMC, todos aplicados com 100  $\mu\text{m}$  de espessura de camada úmida.



**Figura 51** – Curvas de cinética de cura de filmes de resina epoxídica com ou sem microcápsulas, com 100  $\mu\text{m}$  de espessura de camada úmida.

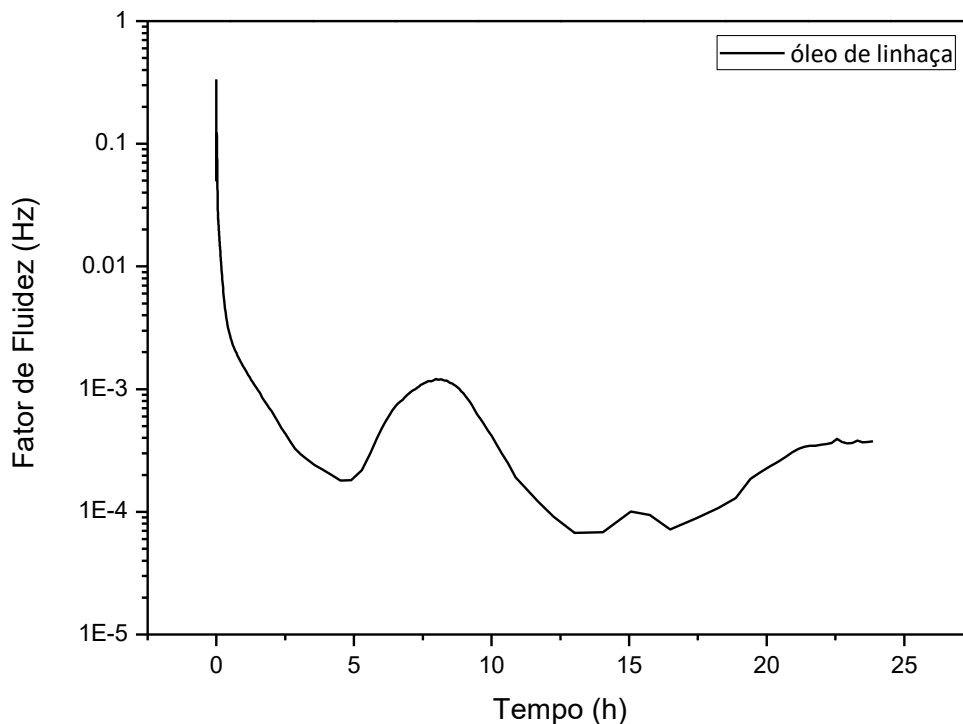
Analisando a Figura 51 é possível observar que os perfis das curvas de cinética de cura dos filmes de resina epoxídica pura e de resina epoxídica aditivada com microcápsulas MMC foram bem similares, ou seja, a presença das microcápsulas no filme do revestimento epoxídico não alterou as propriedades de cura do mesmo.

A resina aditivada com microcápsulas MCO também apresentou um comportamento de cinética de cura bem próximo da resina epoxídica sem aditivos nas primeiras 10 h de análise. Após 10 h, observa-se uma ligeira diferença entre as curvas. Esse aumento do fator de fluidez pode ser associado à maior heterogeneidade do revestimento aditivado com microcápsulas MCO após a secagem, já que estas não se dispersaram de forma efetiva na resina, se comparadas às microcápsulas MMC.

Inicialmente, os três tipos de revestimentos (Figura 51) apresentaram altos valores de fator de fluidez, devido à presença de solventes nos revestimentos, pois no estado líquido, as moléculas do filme apresentam constantes movimentos brownianos. A queda abrupta do fator de fluidez nos primeiros minutos da análise (aproximadamente 1 h) é devido à evaporação dos solventes presentes na mistura, e conseqüentemente, à

diminuição da agitação das moléculas. No período entre 1 h e 10 h de análise, houve decréscimo do fator de fluidez de forma lenta, o que pode estar associado ao rearranjo das moléculas do revestimento, devido às reações de cura da resina, como por exemplo, ligações cruzadas entre os grupos epóxi da resina e os grupos amino do endurecedor, o que aumenta a viscosidade do filme. O contínuo decréscimo do fator de fluidez entre 10 h e 20 h confirma a completa cura e consolidação do filme do revestimento. O ligeiro aumento do fator de fluidez após 20 h de análise pode estar associado à contração do filme do revestimento após a secagem.

Foi analisada também a cinética de cura de filmes de óleo de linhaça aplicados com 50  $\mu\text{m}$  de espessura de camada úmida, como está apresentado na Figura 52.



**Figura 52** – Curva de cinética de cura de filme de óleo de linhaça com 50  $\mu\text{m}$  de espessura de camada úmida.

Observando a Figura 52 percebe-se que nos primeiros 30 minutos de análise houve um decréscimo bastante acentuado do fator de fluidez, o que está relacionado à organização e estabilização das moléculas do óleo após a aplicação do filme sobre o substrato de vidro. Entre o período de 30 minutos e 5 h, o fator de fluidez decresceu numa taxa mais lenta, indicando o início das reações de cura oxidativa do óleo de linhaça e,

consequentemente, o rearranjo das moléculas, aumentando a viscosidade do filme e diminuindo os movimentos brownianos das moléculas. O aumento do fator de fluidez entre o período de 5 h e 7 h pode estar associado a possíveis contrações do filme causadas pelo empacotamento das moléculas após o início da cura. Entre 7 h e 13 h de exposição, o fator de fluidez do filme decresce novamente até cerca de  $7 \times 10^{-5}$  Hz, caracterizando a consolidação do filme. Após esse tempo, ainda é possível identificar dois picos de aumento do fator de fluidez, podendo novamente ser associado a contrações do filme após a sua secagem.



## 7. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e da discussão apresentada no desenvolvimento deste trabalho, é possível concluir:

A realização de vários testes de emulsões permitiu a escolha de uma emulsão suficientemente estável para ser utilizada no processo de polimerização *in situ* das microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça. A presença do surfactante Span 60 na emulsão aumentou a eficácia de encapsulação do óleo durante a síntese, e diminuiu significativamente a quantidade de óleo residual após a síntese.

As técnicas de caracterização realizadas permitiram confirmar que as microcápsulas com óleo de linhaça (MCO), bem como as microcápsulas com óleo de linhaça e multicamadas (MMC) foram obtidas com êxito.

As técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão possibilitaram a confirmação de que as microcápsulas são esféricas e mononucleares, e possuem uma faixa de distribuição de diâmetros desde 30 nm até 10  $\mu$ m, sendo adequadas para aplicação como aditivos em revestimentos anticorrosivos.

Realizando análises de espectroscopia no FTIR, comprovou-se que o óleo de linhaça foi encapsulado no núcleo das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), pois através da comparação dos espectros das microcápsulas vazias, das microcápsulas com óleo e do óleo de linhaça puro, identificou-se tanto bandas de absorção características do polímero poli(ureia-formaldeído) quanto bandas de absorção características do óleo de linhaça no espectro das microcápsulas MCO, confirmando que a parede das microcápsulas foi formada e o óleo de linhaça foi efetivamente encapsulado.

As análises térmicas permitiram confirmar a encapsulação do óleo de linhaça e indicar que houve adsorção das multicamadas sobre a superfície das microcápsulas. Além disso, foi possível estimar os percentuais de óleo de linhaça e poli(ureia-formaldeído) nas microcápsulas MCO, e os percentuais de óleo de linhaça, poli(ureia-formaldeído) e multicamadas nas microcápsulas MMC, indicando a proporção do núcleo e da parede das microcápsulas.

As medidas de potencial zeta possibilitaram comprovar a adsorção sucessiva das camadas de PEI, PSS e benzotriazol sobre a superfície das microcápsulas MMC,

confirmando que o inibidor de corrosão foi armazenado entre as camadas de polieletrólitos.

Os testes de liberação do benzotriazol em solução NaCl (0,05 mol/L) em diferentes valores de pH revelaram que as microcápsulas MMC liberam maior quantidade do inibidor de corrosão em meio salino ligeiramente ácido, o que é muito atrativo para a proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 em meio salino, pois o benzotriazol pode ser liberado de forma controlada em sítios específicos, como por exemplo, nas regiões anódicas da superfície do metal.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permitiram verificar a atuação das microcápsulas MCO e MMC quando adicionadas em revestimentos anticorrosivos sobre substratos de aço carbono 1020. Após a provocação de defeitos nos revestimentos, verificou-se que os revestimentos aditivados com microcápsulas apresentaram melhores propriedades de proteção contra a corrosão em relação ao revestimento sem microcápsulas, pois os revestimentos aditivados obtiveram propriedades auto-regenerativas (liberação do óleo de linhaça) e estímulo-responsivas (liberação controlada do benzotriazol).

Os testes de cinética de cura dos filmes de resina epoxídica sem aditivos e resina epoxídica aditivada com microcápsulas MCO ou MMC revelaram que as microcápsulas não provocaram alterações significativas nas propriedades de cura da resina. Além disso, a cinética de cura do filme de óleo de linhaça confirmou a ocorrência da cura oxidativa desse óleo secativo.

Pode-se afirmar que a síntese das microcápsulas com dupla-função foi bem-sucedida, pois foi possível encapsular os dois agentes ativos, ou seja, o óleo de linhaça e o benzotriazol. Além disso, as microcápsulas sintetizadas possuem alto potencial para aplicação em revestimentos orgânicos, como tintas, pois podem fornecer propriedades inteligentes a estes revestimentos, ou seja, auto-regeneração do filme de revestimento quando ocorre algum dano na barreira passiva e liberação controlada do inibidor de corrosão em ambiente agressivo, aumentando a proteção contra a corrosão.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar diferentes polieletrólitos catiônicos e aniônicos para a preparação das multicamadas sobre a superfície das microcápsulas, adaptando o valor do pH de liberação do inibidor de corrosão.
- Encapsular outros tipos de inibidores de corrosão e avaliar sua eficiência de proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1020.
- Variar os percentuais de adição de microcápsulas nos revestimentos epoxídicos e investigar a performance de proteção contra a corrosão do aço carbono de acordo com o percentual de aditivos.
- Avaliar a taxa de liberação do benzotriazol pelas microcápsulas em diferentes valores de pH.
- Encapsular outro agente auto-regenerativo no interior das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), substituindo o óleo de linhaça.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR, M. R. *et al.* Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. In: ASHAMMAKHI, N.; REIS, R. L.; CHIPELLINI, E. **Topics in Tissue Engineering**, v. 3, cap. 6, p. 1-27, 2007.

ASTM INTERNATIONAL. **D1654: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments**. United States: ASTM, 2008.

BERTON, M.A.C. *et al.* Cure characteristics of industrial commercial paint using Diffusion Wave Spectroscopy and the some properties of paint film determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: **Proceedings of the 1st International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry**, p. 77-84, 2014.

BÖHNI, H. Localized Corrosion of Passive Metals. In: **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2. ed, p. 173-190, 2000.

BRUN, A.; DIHANG, H.; BRUNEL, L. Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, p. 181-191, 2008.

CHOI, H. *et al.* Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2354-2362, 2012.

CORROSÃO E PROTEÇÃO. São Paulo: Associação Brasileira de Corrosão, ano 10, n. 48, jul./set. 2013.

COSMO, B.M.N. *et al.* Linhaça *Linum usitatissimum*, Suas Características. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 189-196, 2014.

COTTING, F.; AOKI, I.V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, 2015.

CRAIG, B.; POHLMAN, S.L. Forms of Corrosion – Introduction. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 174-176, 1992.

DECHER, G. *et al.* Layer-by-layer assembled multicomposite films. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 3, p. 32-39, 1998.

DEMADIS, K.D.; PASPALAKI, M.; THEODOROU, J. Controlled Release of Bis(phosphonate) Pharmaceuticals from Cationic Biodegradable Polymeric Matrices. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 5873-5876, 2011.

DESHMUKH, P.K. *et al.* Stimuli-sensitive layer-by-layer (LbL) self-assembly systems: Targeting and biosensory applications. **Journal of Controlled Release**, v.166, p. 294-306, 2013.

ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. Dordrecht: Springer Science + Business Media, 1993.

FALCÓN, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109-118, 2014.

FERREIRA, M.G.S. **Corrosão de Materiais**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2001.

FERREIRA, M.G.S. **Corrosão e Proteção de Materiais – Revestimentos Inteligentes**. Notas de Aula de Disciplina do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFPR, 10-14 de agosto de 2015.

FINSGAR, M.; MILOSEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2737-2749, 2010.

FLEIGE, E; QUADIR, M. A.; HAAG, R. Stimuli-responsive polymeric nanocarriers for the controlled transport of active compounds: Concepts and application. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 866-884, 2012.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. Singapura: McGraw-Hill, 1987.

FRAKER, A.C. Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 3313-3339, 1992.

FRAUCHES-SANTOS, C. *et al.* A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

GHOSH, S.; BHATKHANDI, P. Encapsulation of PCM for thermo-regulating fabric application. **International Journal of Organic Chemistry**, v. 2, p. 366-370, 2012.

GUO, S. *et al.* Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-graft-poly(2-(N, N-dimethylamino) ethyl methacrylate) nanoparticles: pH dependent thermo-sensitive multifunctional carriers for gene and drug delivery. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 6935-6941, 2010.

HALL, C.D.; PANDA, S.S. Chapter One - The Benzotriazole Story. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 119, p. 1-23, 2016.

HIHARA, L.H. Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. In: **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. p. 1-15, 2015.

HUANG, M.; ZHANG, H.; YANG, J. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 65, p. 56-566, 2012.

JAFARI, A.H.; HOSSEINI, S.M.A.; JAMALIZADEH, E. Investigation of Smart Nanocapsules Containing Inhibitors for Corrosion Protection of Copper. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9004-9009, 2010.

JYOTHI, N. V. N. *et al.* Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, v. 27, p. 187-197, 2010.

KHALED, K.F. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2493-2503, 2003.

LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, p. 303-313, 1999.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LEWIS, S.R. *et al.* Reactive nanostructured membranes for water purification. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 21, p. 8577-8582, 2011.

LIU, F.; URBAN, M.W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 3-23, 2010.

MAREK, M.I. Fundamentals of Corrosion – Introduction. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 16-18, 1992.

MARKHALI, B.P. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 75, p. 269-279, 2013.

MATSUSHIMA, I. Localized Corrosion of Iron and Steel. In: **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2. ed, p. 561-567, 2000.

MORA-HUERTAS, C.E.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 385, p.113-142, 2010.

NACE INTERNATIONAL. **Basic Corrosion Course Handbook**. Houston: NACE, 2000.

NATALIE, C.A. Electrode Processes. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 18-20, 1992.

PAPAVINASAM, S. Corrosion Inhibitors. In: **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2. ed, p. 1089-1105, 2000.

PAR – Princeton Applied Research. **Application Note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**, p. 1-13, 1985.

PIRON, D.L. Potential Versus pH (Pourbaix) Diagrams. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 36-48, 1992.

POPOVA, A; CHRISTOV, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3208-3221, 2006.

POURBAIX, M. **Lectures on Electrochemical Corrosion**. New York: Plenum Press, 1973.

PREBAN, A.G. Carbon Steels. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 1225-1236, 1992.

QIN, R. *et al.* Preparation and characterization of a novel poly(urea-formaldehyde) microcapsules with similar reflectance spectrum to leaves in the UV-Vis-NIR region of 300-2500 nm. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 737-743, 2012.

REVIE, R.W.; UHLIG, H.H. **Corrosion and Corrosion Control**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

SAMADZADEH, M. *et al.* A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159-164, 2010.

SANDER, J. *et al.* **Anticorrosive Coatings**. Hanover: Vincentz Network, 2010.

SCHMALJOHANN, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, p. 1655-1670, 2006.

SCHWEITZER, P.A. **Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance**. Florida: Taylor & Francis Group, 2006.

SHCHUKIN, D.G. *et al.* Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 112, n. 4, p. 958-964, 2008.

SHCHUKIN, D.G. *et al.* Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1672-1678, 2006.

SHOESMITH, D.W. Kinetics of Aqueous Corrosion. In: **ASM Handbook**. Corrosion, 9. ed., v. 13, p. 49-52, 1992.

SILVA, D.K. *et al.* Benzotriazole and Tolytriazole as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel 1008 in Sulfuric Acid. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 24, p. 323-335, 2006.

SONAWANE, S.H. *et al.* Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole. **Chemical Engineering Journal**, v.189-190, p. 464-472, 2012.

SURYANARAYANA, C.; RAO, K.C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 72-78, 2008.

SZABÓ, T.; TELEGDI, J.; NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor – Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 136-142, 2015.

ULLAH, H. *et al.* Synthesis and Characterization of Urea-formaldehyde Microcapsules Containing Functionalized Polydimethylsiloxanes. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 168-175, 2016.

VAN DEN BERG, J. D. J.; VAN DEN BERG, K. J.; BOON, J. J.; Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 950, p. 195-211, 2002.

WALTER, G.W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, p. 681-703, 1986.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

YANG, J. L. *et al.* Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. **Macromolecules**, v. 41, p. 9650-9655, 2008.

ZHAO, C. *et al.* Polymeric pH-sensitive membranes - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1499-1520, 2011.

ZHELUDKEVICH, M.L. *et al.* Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 208-217, 2005.

ZHELUDKEVICH, M.L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314-323, 2012.

ZHU, D.Y.; RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49-50, p. 175-220, 2015.

ZUK, M. *et al.* Linseed, the multipurpose plant. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 165-177, 2015.