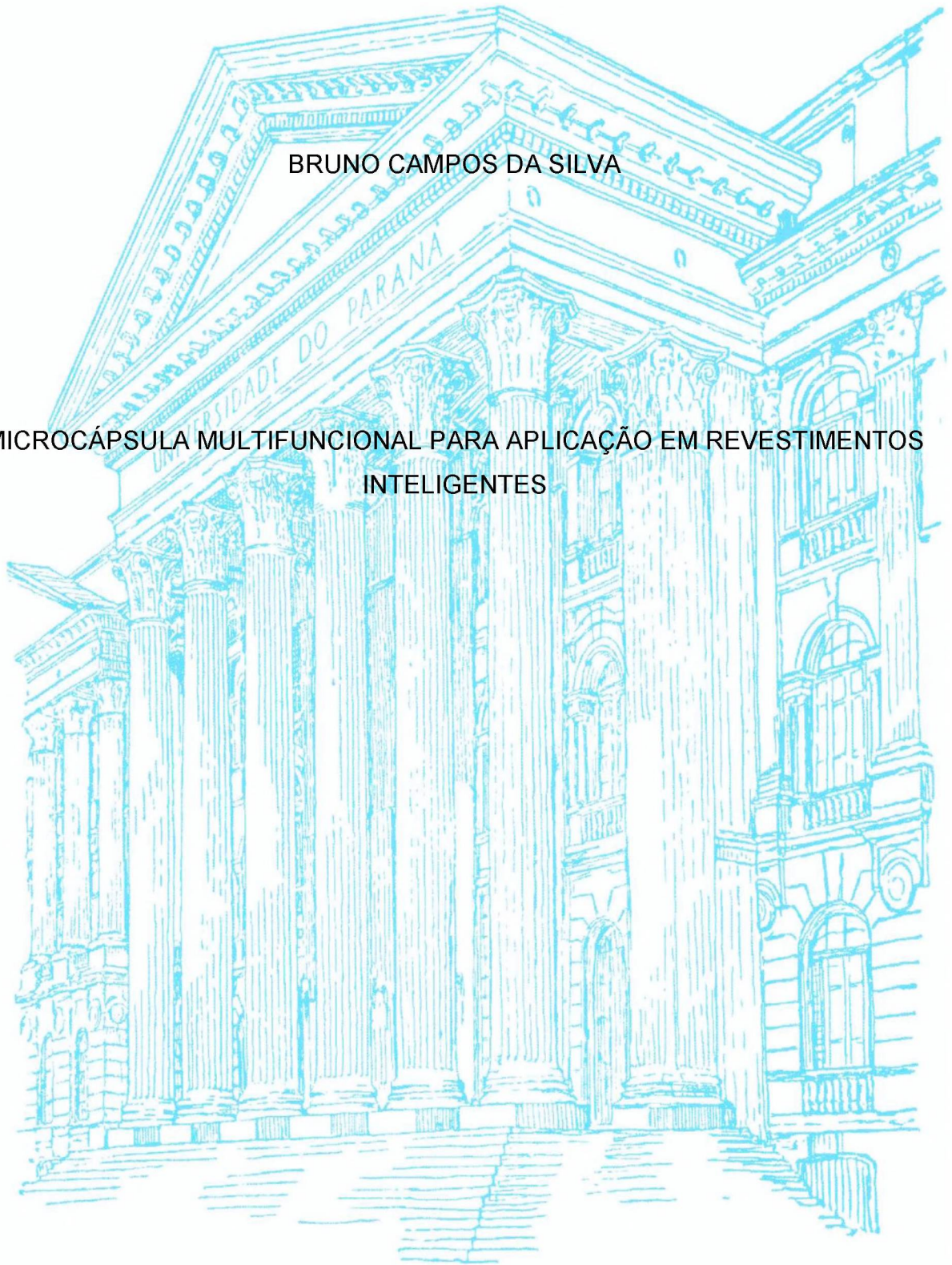


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO CAMPOS DA SILVA

MICROCÁPSULA MULTIFUNENCIONAL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
INTELIGENTES



CURITIBA

2018

BRUNO CAMPOS DA SILVA

MICROCÁPSULA MULTIFUNCIONAL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
INTELIGENTES

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor
em Físico-Química.

Orientadora: Dra. Izabel Cristina Riegel-Vidotti

Coorientadora: Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586m

Silva, Bruno Campos da

Microcápsula multifuncional para aplicação em revestimentos inteligentes /
Bruno Campos da Silva. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Izabel Cristina Riegel-Vidotti. Coorientadora: Cláudia Eliana
Bruno Marino.

1. Corrosão. 2. Revestimentos. 3. Polímeros. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Riegel-Vidotti, Izabel Cristina. III. Marino, Cláudia Eliana Bruno. VI.
Título.

CDD: 620.11223

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

**MICROCÁPSULA MULTIFUNCIONAL PARA APLICAÇÃO EM
REVESTIMENTOS INTELIGENTES**

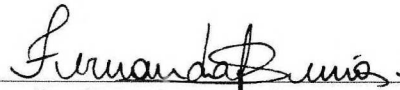
por

BRUNO CAMPOS DA SILVA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



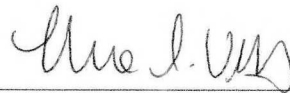
Prof.^a Dr.^a Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Fernanda Fogagnoli Simas
Dep. de Biologia Celular – UFPR



Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
Dep. de Eng. Química – UTFPR



Prof.^a Dr.^a Elisa Souza Orth
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de agosto de 2018.

“Cos amores de minha vida, Amanda e Murilo”

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dra. Izabel Cristina Riegel-Vidotti pela orientação, companheirismo e amizade. Uma parceria que vem desde minha graduação. Tenho orgulho de ser seu orientado e parceiro de empreitadas acadêmicas.

Agradeço à professora Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino pela coorientação e por que me apresentou um ramo novo, pelo constante incentivo, seu bom astral e boas ideias.

Agradeço ao professor Dr. Mário Guerreiro Silva Ferreira da Universidade de Aveiro, Portugal, e membros do seu grupo de pesquisa, pela acolhida em solo português, pela infraestrutura cedida e pelos conhecimentos compartilhados.

Agradeço aos membros da banca: professora Elisa Orth pelas avaliações sempre claras e precisas, que também vem me acompanhando desde o início do projeto. Ao professor Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela disponibilidade e contribuições já feitas desde a qualificação e defesa da tese. À professora Dra. Fernanda Fogagnoli Simas pelas parcerias, conversas, contribuições que vem desde o início do projeto. Ao professor Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa pela disponibilidade e contribuição ao trabalho.

Agradeço à Capes pela bolsa durante meu doutorado/doutorado sanduíche (Portugal).

Agradeço à coordenação do curso, professora Dra. Jaísa Fernandes Soares e Marcelino, por auxiliarem e estarem sempre prontos a responder e resolver as questões referentes ao doutorado sanduíche e a pós graduação como um todo.

Aos meus pais, Bernadeth Campos da Silva e Odair Barbosa da Silva, que mesmo longe, me apoiam e incentivam a progredir.

Aos meus colegas do GPMIn e GBio, pelas conversas, discussões, que sempre geram bons frutos e me fazem refletir e crescer academicamente.

À minha esposa, que sempre me deu apoio, com amor e carinho, me incentivando a dar o meu melhor. E um agradecimento especial, por me proporcionar a melhor experiência de minha vida, pois como fruto desse amor, veio o Murilo, que na reta final desta etapa dessa jornada veio para alegrar a todos. Muito Obrigado!

"A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê." (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O desenvolvimento de sistemas microencapsulados estímulo-responsivos trouxe grandes avanços tecnológicos, permitindo o desenvolvimento de materiais inteligentes, como no caso da proteção de metais contra a corrosão, no desenvolvimento de revestimentos inteligentes, que são capazes de detectar reações de corrosão e promover a liberação de compostos que atuam inibindo o processo corrosivo. O uso de polímeros naturais no desenvolvimento de revestimentos inteligentes para proteção contra a corrosão ainda é discreto. Este trabalho teve como objetivo desenvolver microcápsulas multifuncionais com liberação programada de multiativos, a partir de polímeros naturais, pela combinação das técnicas de microencapsulação para aplicação em revestimentos inteligentes. As microcápsulas foram obtidas pelo método de coacervação polieletrólítica entre alginato de sódio e gelatina, para o encapsulamento de óleo de linhaça e benzotriazol, utilizando nitrato de cério como reticulante da parede da microcápsula. Os resultados mostraram que foi possível obter microcápsulas com tamanho micrométrico e baixa polidispersão de tamanhos ($14,3 \pm 3,7 \mu\text{m}$), carregadas com três inibidores de corrosão, capazes de atuar por mecanismos de liberação distintos: rompimento mecânico (óleo de linhaça + benzotriazol), difusão (benzotriazol) e troca iônica (Ce(III)). Ensaio eletroquímico mostraram que o complexo Alg/Ce³⁺, composição presente na parede da microcápsula, foi capaz de armazenar e liberar cério no meio e promover a redução do processo corrosivo do zinco, aço AISI 1020 (Fe-C) e liga de alumínio AA2024 em meio salino, comprovando que o Ce(III) é liberado por troca iônica com produtos de corrosão de substratos metálicos, bem como ser usado como componente de parede de microcápsulas (agente reticulante). As cápsulas multifuncionais foram capazes de proteger o aço Fe-C por pelo menos 2 dias em meio salino com concentrações de inibidores (benzotriazol e cério(III)) inferiores ao relatado na literatura, mostrando a melhora de performance dos inibidores de corrosão e a atuação prolongada do sistema encapsulado. Dessa forma, os resultados obtidos mostraram que é possível combinar diferentes tipos de inibidores de corrosão em um sistema único, compondo uma microcápsula multifuncional com três inibidores de corrosão com mecanismos distintos de liberação no meio (sistema multi-estímulo-multi-responsivo) e obter uma resposta mais efetiva na proteção contra a corrosão de metais, em meio salino, com proteção prolongada, por uma síntese simples, com baixa geração de resíduos e utilizando matérias primas renováveis, trazendo pela primeira vez o uso de um polímero natural como trocador iônico na proteção de metais contra a corrosão, com grande potencial para a aplicação em revestimentos inteligentes.

Palavras-chave: coacervação polieletrólítica; coacervação complexa; revestimentos inteligentes; proteção contra corrosão, cério, benzotriazol, óleo de linhaça.

ABSTRACT

The development of microencapsulated stimuli-responsive systems has brought about great technological advances, allowing the development of intelligent materials, such as in the protection of metals against corrosion, in the development of smart coatings, which are capable of detecting corrosion reactions and promoting the release of compounds that act to inhibit the corrosion process. The use of natural polymers in the development of intelligent coatings for protection against corrosion is still discreet. This work aimed to develop multifunctional microcapsules with programmed release of multiactives, from natural polymers, by the combination of microencapsulation techniques for application in smart coatings. The microcapsules were obtained by the polyelectrolytic coacervation method between sodium alginate and gelatin, for the encapsulation of linseed oil and benzotriazole, using cerium nitrate as a crosslinker of the microcapsule shell. The results showed that it was possible to obtain microcapsules with micrometric size and low polydispersity ($14.3 \pm 3.7 \mu\text{m}$), loaded with three corrosion inhibitors, able to act through distinct release mechanisms: mechanical rupture (linseed oil + benzotriazole), diffusion (benzotriazole) and ion exchange (Ce (III)). Electrochemical tests showed that the Alg/Ce³⁺ complex, present in the shell of the microcapsule, was able to store and release cerium in the medium and to promote the reduction of the corrosion process of zinc, AISI 1020 (Fe-C) and AA2024 aluminum alloy in saline media, confirming that Ce(III) is released by ion exchange with corrosion products of metallic substrates, as well as being used as shell component of microcapsules (crosslinking agent). The multifunctional capsules were able to protect the Fe-C steel for at least 2 days in saline medium with inhibitor concentrations (benzotriazole and cerium (III)) lower than that reported in the literature, showing the performance improvement of the corrosion inhibitors and the performance of the encapsulated system. Thus, the results showed that it is possible to combine different types of corrosion inhibitors in a single system, composing a multifunctional microcapsule with three corrosion inhibitors with different release mechanisms in the medium (multi-stimulus-multi-responsive system) and obtaining a more effective response in the protection against corrosion of metals, in saline media, with prolonged protection, by a simple synthesis, with low generation of residues and using renewable raw materials, bringing for the first time the use of a natural polymer as ion exchanger in the protection against corrosion, with great potential for application in intelligent coatings

Key-words: polyelectrolyte coacervation; complex coacervation; smart coatings; corrosion protection, cerium, benzotriazole, linseed oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelos de microcápsulas: (A) microcápsula mononuclear, (B): microcápsula com parede dupla, (C): microcápsula polinuclear, (D): microcápsula polinuclear com núcleos individualizados por parede secundária	22
Figura 2 – Esquema dos tipos de liberação.....	23
Figura 3 – A) Estrutura do monossacarídeo ácido β -D-manurônico B) Estrutura do monossacarídeo ácido α -L-gulurônico C) Exemplo da sequência de monossacarídeos na cadeia do alginato: bloco G, bloco M sequência aleatória – GGMMGM ²³	26
Figura 4 – Estrutura "egg-box" formada pela interação de blocos G com cátions multivalentes. Modelo baseado em Paques et al. ³¹	27
Figura 5 – Estrutura proposta para AGP: modelo "wattle blossom" ⁴⁴	28
Figura 6 – Esquema da estrutura do colágeno e da gelatina	30
Figura 7 – Álcool polivinílico parcialmente hidrolisado (esquerda). Álcool polivinílico completamente hidrolisado (direita).....	31
Figura 8 – Esquema da estrutura dos géis obtidos por gelificação interna ^{31,59}	34
Figura 9 – Esquema da estrutura dos géis obtidos por gelificação externa ^{31,59}	34
Figura 10 – Esquema do estado estacionário em sistemas miniemulsionados ⁶¹	36
Figura 11 – Corrosão uniforme	39
Figura 12 – Corrosão por placas	40
Figura 13 – Corrosão alveolar.....	40
Figura 14 – Corrosão por pites	41
Figura 15 – Corrosão galvânica.....	41
Figura 16 – Modificação do potencial e corrente de corrosão pela presença de um inibidor anódico. Adaptado de Dariva e Galio ⁷¹	44
Figura 17 – Modificação do potencial e corrente de corrosão pela presença de um inibidor catódico. A) Reação de corrosão na ausência de inibidor; B) Reação de corrosão na presença de inibidor. Adaptado de Dariva e Galio ⁷¹	45
Figura 18 – Formas tautoméricas do benzotriazol.....	47
Figura 19 – Estrutura proposta para o complexo polimérico formado pela interação de benzotriazol com o cobre [Cu(I)BTA] _n ⁷⁹	48
Figura 20 – Estrutura dos triglicerídeos de ácidos graxos do óleo de linhaça	49
Figura 21 – Gráfico de Nyquist de um processo corrosivo do aço carbono em meio salino	52
Figura 22 – Gráfico de Bode de um processo corrosivo do aço carbono em meio salino	54
Figura 23 – Gráfico de Nyquist de um modelo com impedância de Warburg – adaptado de Carvalho et al. ⁸⁷	56
Figura 24 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Método 1	58

Figura 25 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Método 2	59
Figura 26 – Determinação do pH de formação de complexo polieletrólítico entre gelatina e alginato de sódio. ○ – Quantidade relativa de ácido gulurônico ionizado. ☆ – Quantidade relativa de ácido manurônico ionizado. ● – Quantidade relativa de gelatina protonada	60
Figura 27 – ① Fluxograma do método de obtenção de microgéis por gelificação ionotrópica por gotejamento. ② Esquema do aparato de preparo dos géis	62
Figura 28 – Fluxograma do método de obtenção de microgéis por miniemulsão inversa/gelificação ionotrópica.....	63
Figura 29 – Esquema de obtenção de nanogéis por gelificação ionotrópica com difusão controlada	64
Figura 30 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Cápsulas multifuncionais.....	66
Figura 31 – Preparo do substrato metálico para avaliação da inibição da corrosão. 1) Chapa metálica cortada 1x1x0,1 cm; 2) Solda do fio de contato; 3) Fixação da chapa em resina epóxi; 4) Polimento do metal; 5) Fixação de fita adesiva para permitir retenção de líquido sobre o metal .	69
Figura 32 - Sistema de eletrodos para análise de SVET	70
Figura 33 – Sistema de eletrodos para análise de EIE e curva de polarização.....	71
Figura 34 – Microscopia óptica de cápsulas de alginato-gelatina encapsulando óleo de linhaça obtidas em condições ideais de complexação. ① ② ③ ④ ⑤ – Microcápsulas polinucleares. ⑥ ⑦ – Microcápsulas mononucleares.....	74
Figura 35 – Microscopia óptica de microcápsulas de alginato-gelatina encapsulando óleo de linhaça obtidas em condições não ideais de complexação.....	75
Figura 36 – Microscopia óptica da etapa de formação dos coacervados no processo de coacervação complexa.....	75
Figura 37 – Etapas de microencapsulamento de óleo de linhaça pelo complexo polieletrólítico entre gelatina e alginato de sódio: ① Formação dos coacervados com baixa afinidade ao óleo. ② Aumento da afinidade coacervado-óleo pela adição de tensoativo. ③ Encapsulamento do óleo pelos coacervados	77
Figura 38 – Avaliação do grau de hidratação, reidratação, troca iônica e aspecto dos beads de alginato/cátions Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Ce^{3+}	79
Figura 39 – EIE da liga de alumínio em NaCl 50 mmol L^{-1} ① EIE (Nyquist) da liga de alumínio: ● 2 h de imersão; ● 12 h de imersão; ② EIE (Bode) da liga de alumínio: — $ Z $ 2 h de imersão; — $ Z $ 12 h de imersão; --- Fase 2 h de imersão; --- Fase 12 h de imersão; ③ EIE (Nyquist) da liga de alumínio com adição de <i>beads</i> Alg/Ce^{3+} (5 g L^{-1}); ● 2 h de imersão; ● 12 h de imersão; ④ EIE	

(Nyquist) da liga de alumínio com adição de <i>beads</i> Alg/Ce ³⁺ (5 g L ⁻¹): — Z 2 h de imersão; — Z 12 h de imersão; --- Fase 2 h de imersão; --- Fase 12 h de imersão	84
Figura 40 – Curva de polarização da liga de Alumínio 2024 imersa em NaCl 50 mmol L ⁻¹ com e sem adição de partículas de Alg/Ce ³⁺ (5 g L ⁻¹) após 1 h de imersão	85
Figura 41 – Mapa de corrosão para o AA2024 com e sem adição de Alg/Ce ³⁺ em NaCl 50 mmol L ⁻¹ obtida por SVET	86
Figura 42 – ① Gráfico de Resistencia de solução, Resistencia da camada de cério e Resistencia de polarização em função do tempo do aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce ³⁺ . ② Valores de capacitância da camada de cério em função do tempo determinados por dois modelos matemáticos	88
Figura 43 – Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância eletroquímicas. ① Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. ② Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce ³⁺	89
Figura 44 – Gráfico de Bode (Z vs f) dos espectros de impedância eletroquímicas. ① Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. ② Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce ³⁺	90
Figura 45 – Gráfico de Bode (fase vs f) dos espectros de impedância eletroquímicas. ① Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. ② Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce ³⁺	91
Figura 46 – Esquema do mecanismo proposto de estímulo-responsividade das partículas Alg/Ce ³⁺ , tendo como substrato o alumínio.....	92
Figura 47 – Esquema da formação das camadas de passivação de Al ₂ O ₃ , Ce-Al-OH e Ce(OH) ₃ sobre a superfície da liga de alumínio	94
Figura 48 – Esquema da formação da camada de passivação de Ce(OH) ₃ sobre a superfície do aço na presença de produtos de corrosão.....	95
Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas multifuncionais secas.....	99
Figura 50 – Distribuição de tamanho das microcápsulas multifuncionais por análise de imagem de microscopia	100
Figura 51 – Espectros de FTIR-ATR para Alginato de sódio, gelatina tipo “A”, óleo de linhaça, benzotriazol e Cap multi.....	101
Figura 52 – Termogravimetria (linha sólida) DTA (linha tracejada) das amostras em atmosfera de O ₂ . A – Análise térmica da amostra de alginato de sódio. B – Análise térmica da amostra de microcápsula multifuncional. C – Análise térmica da amostra de alg/Ce ³⁺ _{nano} . D – Análise térmica da amostra de alg/Ce ³⁺ _{micro}	103
Figura 53 – Imagem da superfície do aço AISI 1020: A) antes da imersão em NaCl 50 mmol L ⁻¹ ; B) 7 dias de imersão – aço; C) 7 dias de imersão – aço + Alg/Ce ³⁺ 1%; D) 7 dias de imersão – aço + Cap 1%.....	105

Figura 54 – Espectros de impedância eletroquímica do aço Fe-C em NaCl 50 mmol L ⁻¹ contendo 1% de microcápsula multifuncional.....	106
Figura 55 – Espectros de impedância eletroquímicas do aço AISI 1020 em solução de NaCl 50 mmol L ⁻¹ com BTA (2, 5 e 10 mmol L ⁻¹).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de Potenciais Padrão de Redução em solução aquosa a 25°C.....	42
Tabela 2 – Resumo dos resultados da avaliação do aspecto e grau de hidratação dos <i>beads</i> Alg/ Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ e Zn ²⁺	78
Tabela 3 – Resultados da avaliação macroscópica da inibição de corrosão dos <i>beads</i> Alg/Ce ³⁺ em NaCl 50 mmol L ⁻¹ em substratos metálicos	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV	- ultra violeta
AISI 1020	- aço carbono contendo 0.2% de carbono
AA2024	- liga de alumínio-cobre-magnésio
Fe-C	- liga de aço Ferro-Carbono
M	- ácido manurônico
G	- ácido gulurônico
AG	- arabinogalactana
AGP	- complexo arabinogalactana-proteína
GP	- glicoproteína
PVA	- álcool polivinílico
\bar{M}_w	- massa molar ponderal média
PEC	- complexo polieletrólítico
PI	- ponto isoelétrico
m/m	- relação massa/massa
m/v	- relação massa/volume
pka	- cologaritmo da constante de ionização
G	- energia livre de Gibbs
ΔG	- variação da energia livre de Gibbs
λ	- comprimento de onda
n_{ox}	- número de oxidação
ppm	- partes por milhão
MBT	- mercaptobenzotriazol
BTA	- benzotriazol
BTA _{aq}	- benzotriazol aquoso
BTA _{ads}	- Benzotriazol adsorvido
EIE	- espectroscopia de impedância eletroquímica
Eca	- potencial de circuito aberto
SVET	- técnica de varredura por eletrodo vibratório
FRA	- <i>Frequency Response Analysis</i>
AC	- Corrente alternada
DC	- corrente contínua

E	- Potencial
I	- Corrente
Z	- impedância total
Z	- módulo da impedância total
Ω	- ohm
mHz	- milihertz
Hz	- hertz
kHz	- kilohertz
Z_{re}	- parte real da impedância
Z_{im}	- parte imaginária da impedância
j	- densidade de corrente
θ	- ângulo de fase
R_{sol}	- resistência da solução
R_p	- resistência de polarização
C_{dc}	- capacitância de dupla camada
ω	- frequência angular
f	- frequência linear
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
Abs	- valor da absorbância do sobrenadante
USP	- farmacopeia dos Estados Unidos
PIB	- produto Interno Bruto

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objeto de estudo	18
1.2. Objetivos	21
1.2.1. Geral.....	21
1.2.2. Objetivos específicos.....	21
2. REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1. Microcápsulas e suas aplicações	22
2.2. Polímeros formadores de parede	24
2.2.1. Alginato de sódio.....	25
2.2.2. Goma arábica	27
2.2.3. Gelatina	28
2.2.4. Álcool polivinílico.....	30
2.3. Métodos de encapsulamento.....	32
2.3.1. Complexação polieletrólítica.....	32
2.3.2. Gelificação ionotrópica	33
2.3.3. Miniemulsão	35
2.4. Revestimentos inteligentes	37
2.5. Corrosão de metais	38
2.5.1. Agentes anticorrosivos	43
2.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1. Materiais	57
3.2. Triagem do método de encapsulamento	57
3.2.1. Controle dos parâmetros da técnica de Complexação Polieletrólítica	57
3.2.2. Avaliação do alginato como componente ativo da parede da cápsula.....	61
3.2.3. Avaliação do alginato com trocador de íons Ce^{3+}	65
3.3. Método de encapsulamento – Cápsulas multifuncionais	65
3.4. Caracterização de microcápsulas.....	66
3.4.1. Tamanho e distribuição de tamanhos.....	66
3.4.2. Potencial zeta	67
3.4.3. Espectroscopia no infravermelho	67
3.4.4. Análise termogravimétrica	67
3.4.5. Espectroscopia no UV-vis.....	67
3.5. Ensaio de resistência à corrosão	68
3.5.1. Corpos de prova.....	68
3.5.2. Inspeção macroscópica da inibição de corrosão	69

3.5.3.	Curva de polarização.....	69
3.5.4.	Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET).....	69
3.5.5.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1.	Triagem do método de encapsulamento	72
4.1.1.	Controle dos parâmetros da técnica de complexação polieletrólítica.....	72
4.1.2.	Avaliação do alginato como componente ativo da parede da cápsula.....	77
4.1.3.	Avaliação do alginato como trocador de íons Ce^{3+}	83
4.2.	Método de encapsulamento de multiativos	97
4.3.	Caracterização de microcápsulas.....	98
4.3.1.	Tamanho e distribuição de tamanhos.....	98
4.3.2.	Identidade química e perfil de degradação térmica.....	100
4.3.3.	Resistência à corrosão	104
5.	CONCLUSÃO	109
6.	REFERÊNCIAS	111

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objeto de estudo

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular, no qual uma membrana envolve e protege o citoplasma e os demais componentes e exerce, ao mesmo tempo, outras funções, como controlar a entrada e a saída de material na célula.¹ A partir dessa ideia, técnicas de microencapsulamento começaram a ser desenvolvidas com o intuito de proteger um ativo. Esse método consiste na formação de uma barreira envolvendo a substância a ser encapsulada, que pode ser sólida, líquida ou gasosa. Essa barreira pode possuir propriedades estímulo-responsivas, ou seja, a capacidade de modificar as suas propriedades, e por consequência da microcápsula, frente a uma alteração das propriedades do meio ou frente a um estímulo direto. Os estímulos podem ser químicos ou físicos e podem desfazer ou modificar as cápsulas, desencadeando a liberação do material encapsulado, controladamente. A liberação controlada faz com que o conteúdo encapsulado seja disponibilizado de forma mais eficiente e específica, permitindo a otimização do uso do ativo encapsulado.²

Uma metodologia muito usada para a obtenção de microcápsulas é a coacervação polieletrólítica (também conhecida como coacervação complexa), que se baseia na interação entre polieletrólitos de cargas opostas. Quando ocorre na presença de dois fluidos imiscíveis, a neutralização global das cargas causa a separação de fases, onde a fase rica em polímero (complexo polieletrólítico), ao coalescer sobre a fase apolar (ou menos polar), forma um revestimento contínuo, dando origem à parede da microcápsula.³⁻⁷

O desenvolvimento de cápsulas capazes de reter e modificar a liberação de múltiplos compostos em um sistema único vem ganhando cada vez mais espaço, pois é muito vantajoso encapsular diversos princípios ativos em uma única cápsula, possibilitando que cada composto encapsulado seja liberado de forma independente, quer seja por estímulos específicos, ou ainda de forma coordenada. Estes avanços trazem grandes possibilidades de aplicação nas mais diversas áreas, permitindo o desenvolvimento de sistemas inteligentes, como por exemplo na área farmacêutica. Em 2011, pesquisadores do Instituto de Tecnologia da Geórgia (EUA) projetaram uma cápsula de hidrogel com múltiplos compartimentos nanométricos com o potencial de ser usada para entregar diferentes tipos de ativos simultaneamente.⁸ Dois anos depois

microcápsulas gastrorretentivas com liberação controlada e sustentada de múltiplos fármacos cardiovasculares foram desenvolvidas na Universidade Tecnológica de Nanyang em Singapura.⁹ Recentemente um sistema de liberação de múltiplos fármacos foi desenvolvido com potencial aplicação em quimioterapia para o tratamento de câncer, que na maioria dos casos necessita de uma combinação de vários fármacos.¹⁰ Em 2016, pesquisadores da Universidade Tecnológica de Nanyang, em Singapura, desenvolveram microcápsulas carregadas com três fármacos (carbidopa, levodopa e entacapona) com liberação controlada para o tratamento da doença de Parkinson.¹¹

Esses exemplos mostram o crescente desenvolvimento dos sistemas que encapsulam múltiplos ativos, havendo uma concentração de pesquisas na área farmacêutica, sendo pouco explorados nas outras áreas, como por exemplo na área de engenharia de materiais, na qual pode ser destacado a subárea de proteção contra corrosão, pois os metais e suas ligas possuem uma grande aplicabilidade nos mais diversos setores tecnológicos devido às suas propriedades mecânicas, ductilidade, condutibilidade, aparência, dentre outras. Porém, estão susceptíveis a agressões provocadas pelo meio que levam à ocorrência de corrosão, que acaba por modificar as propriedades originais e provocar danos muitas vezes irreversíveis.

Os custos direto e indireto para corrigir os problemas causados pela corrosão são muito elevados, atingindo a ordem de 3,4% do PIB global, o que representa cerca de U\$ 2,5 trilhões de dólares.¹² Como uma forma de combater o problema causado pela ocorrência da corrosão, o uso de revestimentos em superfícies metálicas é uma das abordagens mais utilizadas para promover proteção e aumentar a longevidade e fiabilidade dos metais para assegurar o desempenho de peças revestidas a longo prazo, assim como o valor do produto dos materiais revestidos. Existem vários tipos de revestimentos que podem ser utilizados para proteção contra a corrosão, podendo ser orgânicos,¹³ metálicos ou inorgânicos.¹⁴ Esses revestimentos podem ser usados individualmente ou em combinação, resultando em multicamadas. Os revestimentos orgânicos têm como finalidade estabelecer uma barreira entre a superfície metálica e o meio, principalmente entre a água e as espécies dissociadas, agindo como protetor contra a corrosão, atuando como uma barreira física. Embora o revestimento seja uma boa barreira contra a corrosão, a eficácia do revestimento orgânico se baseia principalmente na força de adesão interfacial entre a superfície metálica e o revestimento. Mesmo com uma ótima adesão interfacial, o tempo é um fator limitante

da vida útil do revestimento, pois está sujeito à degradação como uma consequência dos efeitos exteriores, tais como a presença de íons agressivos, radiação UV, temperatura e ação mecânica, o que leva à abertura de poros e propagação de trincas por onde a água e as espécies dissociadas podem difundir e alcançar a interface metálica resultando no início do processo corrosivo.¹⁵ Com isso, novos revestimentos anticorrosivos de proteção ativa têm sido propostos na literatura para diversos tipos de substratos metálicos.¹⁶⁻¹⁸ Os sistemas de revestimento baseados na liberação controlada de espécies que combatem a corrosão a partir de micro e nanoreservatórios inteligentes incorporados em um polímero ou uma matriz de revestimento híbrido apresentam-se como os mais promissores, por permitirem a fácil incorporação dos inibidores no revestimento, de maneira a isolar o ativo do meio, o que eleva sua durabilidade e evita reações com a matriz do revestimento, e ainda traz a capacidade de responder a estímulos, garantindo o uso sob demanda dos ativos incorporados.¹⁶⁻¹⁸ Sendo assim, os avanços nas tecnologias de microencapsulamento são de elevada importância, pois trazem uma ferramenta no desenvolvimento de sistemas de revestimento anticorrosivos cada vez mais eficientes.

Como os avanços na pesquisa química estão cada vez mais comprometidos com a conservação da saúde humana e do ambiente, técnicas como a coacervação polieletrólítica apresentam a vantagem de permitirem o uso de matérias primas renováveis, serem desenvolvidas em condições brandas e gerarem poucos resíduos.

Desta forma esse trabalho tem como objetivo desenvolver micro/nanocápsulas com propriedade de liberação programada de vários ativos por um processo simples, rápido e com matérias primas de fontes renováveis e avaliar o potencial de aplicação em revestimentos inteligentes.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

Desenvolver e avaliar a proteção contra corrosão de microcápsulas inteligentes com liberação programada de multiativos a partir de polímeros naturais pela combinação das técnicas de microencapsulação para aplicação em revestimentos inteligentes.

1.2.2. Objetivos específicos

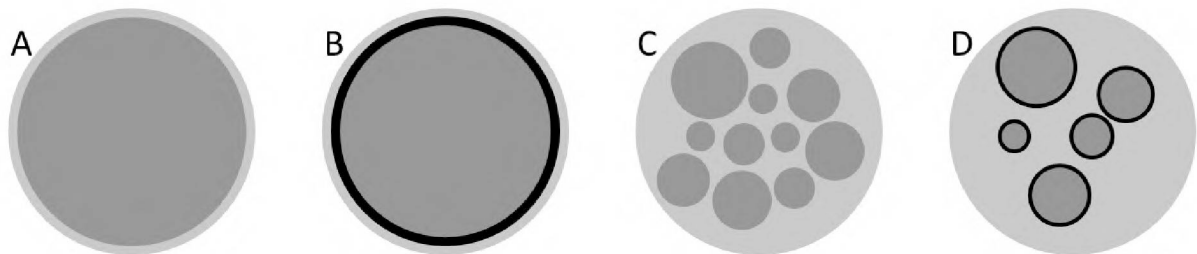
- Desenvolver do processo de encapsulamento de compostos hidrofóbicos com polímeros naturais;
- Avaliar o alginato como polímero formador de parede;
- Avaliar o alginato como trocador de cátions metálicos;
- Avaliar os parâmetros críticos do processo de microencapsulamento;
- Avaliar o complexo alginato-cério como inibidor de corrosão em meio salino;
- Desenvolver o processo de encapsulamento para obtenção de cápsulas multifuncionais;
- Obter microcápsulas multifuncionais contendo óleo de linhaça, benzotriazol e cério;
- Caracterizar das cápsulas obtidas quanto ao tamanho, distribuição de tamanho, morfologia e potencial zeta;
- Avaliar a microcápsula multifuncional como inibidor de corrosão por técnicas eletroquímicas, em substratos de aço AISI 1020 e liga de alumínio AA2024 em meio salino.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Microcápsulas e suas aplicações

O processo de microencapsulação é definido como um método de revestimento de partículas, gotículas ou gás pela formação de uma barreira contínua, podendo apresentar estruturas diferentes, tais como partículas constituídas por um núcleo interno contendo o material encapsulado recoberto por uma camada contínua de polímero de espessura variável, chamada de microcápsula. Podem apresentar um núcleo nitidamente concentrado na região central ou ter mais de um núcleo, ou ainda várias paredes para um mesmo núcleo (Figura 1), sendo classificado como sistema reservatório.^{6,19,20}

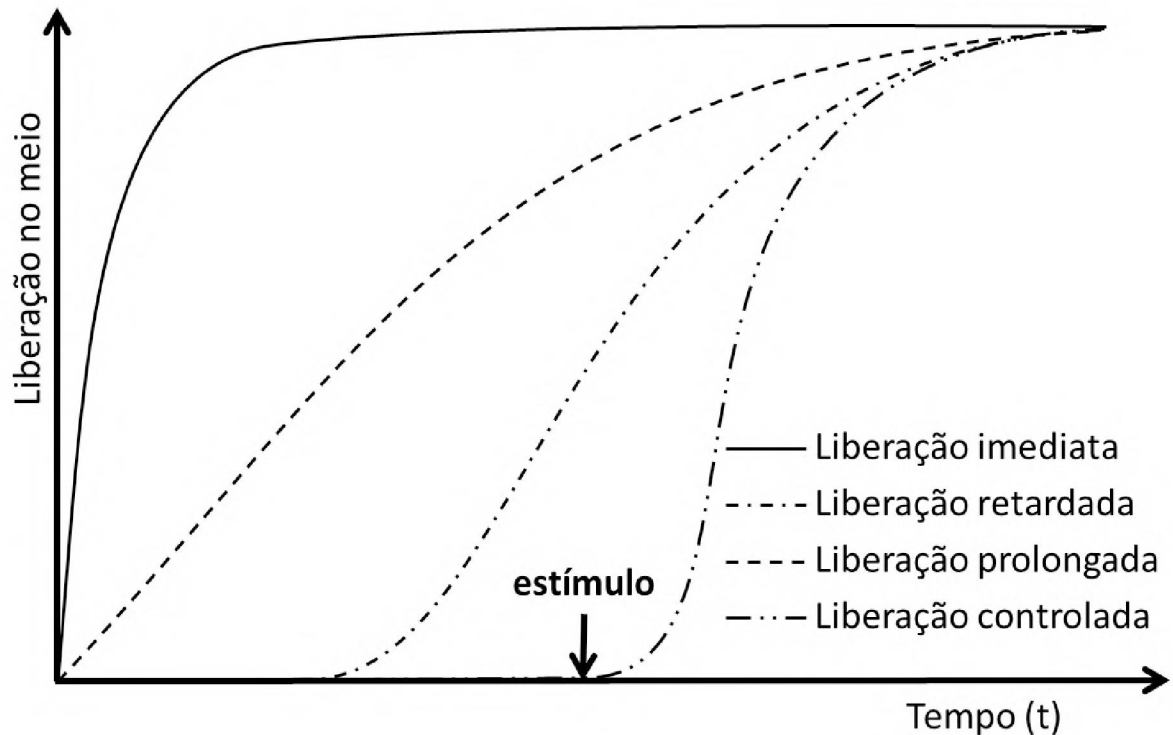
Figura 1 – Modelos de microcápsulas: (A) microcápsula mononuclear, (B): microcápsula com parede dupla, (C): microcápsula polinuclear, (D): microcápsula polinuclear com núcleos individualizados por parede secundária



O conteúdo encapsulado pode ser liberado no meio sob velocidade e condição específicas (Figura 2), de acordo com a escolha dos materiais e estruturação da cápsula. Vários sistemas de liberação podem ser desenvolvidos, tais como:

- Liberação imediata: o ativo é liberado instantaneamente a partir do contato com o meio;
- Liberação retardada: o ativo é liberado a partir de um determinado tempo em contato com o meio;
- Liberação prolongada: o ativo é liberado aos poucos durante um período de tempo superior ao sistema de liberação imediata;
- Liberação controlada: o ativo é liberado no meio a partir de um estímulo específico, podendo apresentar qualquer uma das características de liberação citadas acima.

Figura 2 – Esquema dos tipos de liberação



As microcápsulas são geralmente empregadas para melhorar o desempenho do material encapsulado ou criar novas aplicações, como por exemplo, proteger contra fatores ambientais, como a luz, evitando a autoxidação, pela supressão da formação de radicais alquila, ou ainda reduzindo a ocorrência da fotoxidação, por formar uma barreira impedindo o contato com o oxigênio singlete. Permite também modificar propriedades físico químicas importantes do material encapsulado tais como solidificar um ativo líquido, separar componentes reativos ou incompatíveis, reduzir a taxa de migração do material do núcleo para o ambiente externo, evitar reações prematuras de um substrato, mascarar compostos de sabor indesejável, melhorar solubilidade e/ou incorporação em sistemas secos do material encapsulado, dentre outras.^{20,21}

Alguns dos objetivos da microencapsulação são: solidificar um ativo líquido, reduzir as interações do ativo com fatores ambientais, como por exemplo, susceptibilidade ao pH, retardando alterações que podem resultar em perda de aroma, alteração de cor ou perda de propriedades do princípio ativo; separar componentes reativos ou incompatíveis; reduzir a taxa de migração do material do núcleo para o

ambiente externo; evitar reações prematuras de um substrato; mascarar compostos de sabor, odor ou cor indesejável; promover melhor solubilidade do material encapsulado e melhorar a incorporação em sistemas secos.²² Outro importante objetivo é permitir que a liberação do material do núcleo ocorra lentamente com o tempo, ou a partir da ocorrência de um certo evento. A liberação controlada ajuda a evitar a utilização ineficiente e a perda de compostos durante o processamento, permite a liberação precisa de baixas doses do material encapsulado, reduz a perda de material por proteger o ativo enquanto encapsulado e liberar somente quando necessário, otimizando o uso e concentração necessária para exercer o mesmo efeito.^{6,22}

Sistemas multiativos trazem todos os benefícios citados acima com a vantagem de que vários materiais diferentes podem ser combinados em um sistema único, o que possibilita a coordenação da liberação dos ativos, como por exemplo, liberar os diferentes núcleos em uma sequência específica, ou ainda liberar um núcleo específico de forma independente frente a um estímulo específico, fazendo com que um único sistema encapsulado seja capaz de atuar frente a diferentes situações.

2.2. Polímeros formadores de parede

Os polímeros aplicados no processo de encapsulação por coacervação são os responsáveis por formar a parede da microcápsula e dependem de algumas características específicas para que possam ser aplicados neste método, sendo as principais:

- Solubilidade em água;
- Um dos polímeros deve ser aniônico e o outro catiônico;
- A carga de pelo menos um dos polímeros deve ser controlada;
- Preferencialmente pelo menos um dos polímeros deve apresentar propriedade tensoativa;
- Inerte em relação ao meio que a cápsula pretende ser aplicada;
- Inerte em relação ao núcleo.

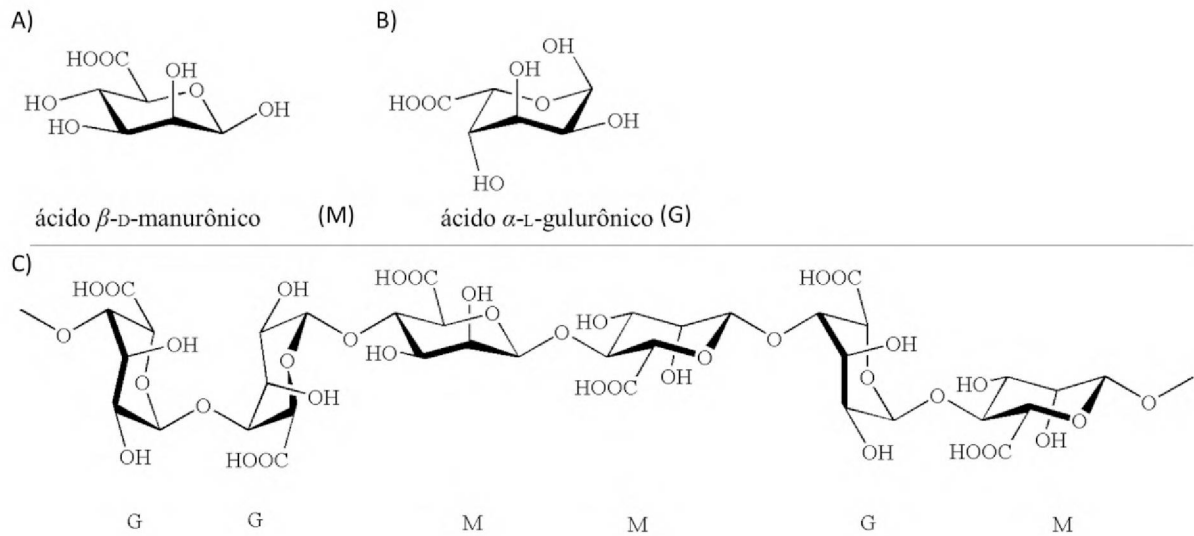
Para atender estas características, usualmente emprega-se polímeros poliânions e proteínas, pois as proteínas possuem a carga líquida de sua estrutura dependente de pH, podendo apresentar carga negativa ($\text{pH} < \text{ponto isoeletrico}$), carga neutra ($\text{pH} = \text{ponto isoeletrico}$) ou carga positiva ($\text{pH} > \text{ponto isoeletrico}$).

2.2.1. Alginato de sódio

O alginato é um polímero de ocorrência natural, tipicamente extraído de algas marrons (*Phaeophyceae*), incluindo *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*,²³ e vem sendo amplamente estudado e utilizado para diversas aplicações pela sua biocompatibilidade, baixa toxicidade, custo relativamente baixo e gelificação moderada pela adição de cátions polivalentes, como Ca^{2+} e Fe^{3+} .²³⁻²⁶ Outra fonte deste biopolímero é por biossíntese bacteriana, a partir de *Azotobacter* e *Pseudomonas*, que, atualmente possibilita a produção de materiais com características previamente determinadas, ajustando-se as condições de cultura, através de manipulações genéticas nos microrganismos produtores e por de processos in vitro que utilizam enzimas liases ou epimerases. Este conjunto de possibilidades permite a elaboração de alginatos com composição definida.^{23,27} Recentes avanços na regulação da biossíntese de alginato em bactérias, e sua relativa facilidade de modificação permitem, cada vez mais, a produção de alginato com propriedades específicas, o que amplia bastante suas aplicações.²³

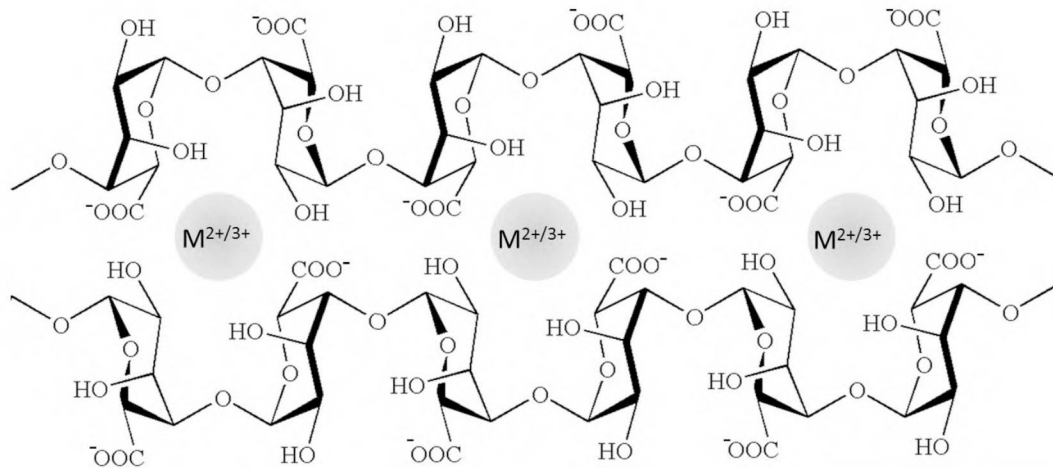
O alginato é um copolímero linear em bloco, composto por ácido α -L-gulurônico e ácido β -D-manurônico unidos por ligação glicosídica 1→4, configurado como um copolímero em bloco, no qual possui blocos homopoliméricos de ácido manurônico (Bloco M) e de ácido gulurônico (Bloco G) intercalados por regiões de estruturas alternadas (Bloco MG).^{23-26,28-30} A proporção dos blocos varia dependendo da fonte natural, como representado na Figura 3. Alginatos obtidos de diferentes fontes diferem nos teores de M e G, assim como o comprimento de cada bloco.

Figura 3 – A) Estrutura do monossacarídeo ácido β -D-manurônico B) Estrutura do monossacarídeo ácido α -L-gulurônico C) Exemplo da sequência de monossacarídeos na cadeia do alginato: bloco G, bloco M sequência aleatória – GGMMGM²³



O alginato possui a capacidade de interagir com cátions bivalentes e trivalentes e formar ligações cruzadas ao trocar os íons Na^+ , possibilitando a interação entre várias cadeias vizinhas, levando à formação de um hidrogel. Esse mecanismo de gelificação é chamado de gelificação iônica.³¹ A gelificação ocorre pela interação entre os grupos carboxílicos e hidroxilas dos ácidos urônicos G e M e o cátion polivalente.^{24,26} Porém, a interação entre cadeias é amplamente sensível à conformação dos polímeros, que afeta a disponibilidade e o grau de interação dos grupos com os cátions reticulantes.^{24,26} Quando há interação somente entre blocos G, as interações são mais fortes que os demais blocos (Figura 3 e Figura 4) devido a conformação dos blocos G, que se organizam em estruturas conhecidas por “*egg-box*” (Figura 4), o que possibilita a interação do cátion tanto com os grupos carboxilato quanto com os grupos hidroxila, interagindo de forma mais efetiva entre o íon multivalente e o polissacarídeo, o que torna o gel mais forte, rígido, poroso e quebradiço. Já para as interações com o bloco M ou blocos mistos MG, isso não acontece, pois formam estruturas mais abertas, o que favorece a interação do cátion preferencialmente com os grupos carboxila, o que faz com que o gel obtido seja mais fraco e maleável.^{23,32}

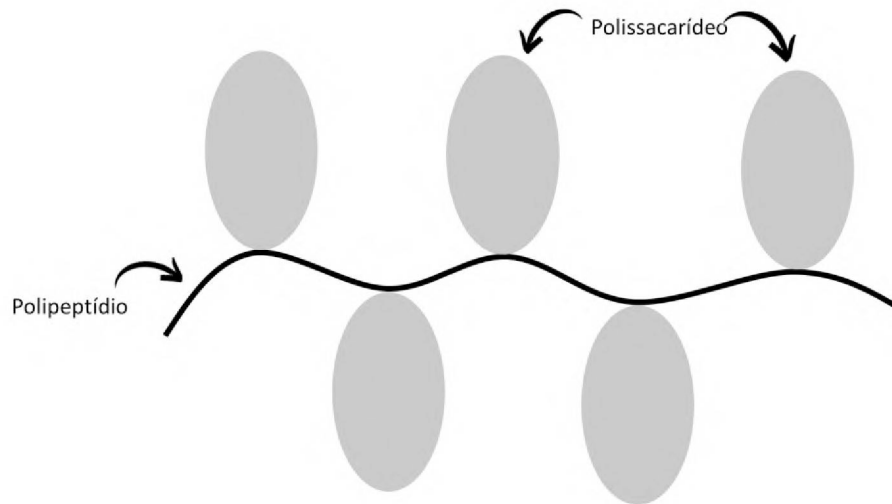
Figura 4 – Estrutura "egg-box" formada pela interação de blocos G com cátions multivalentes. Modelo baseado em Paques et al.³¹



2.2.2. Goma arábica

A goma arábica, também conhecida como goma acácia, é a mais antiga e mais conhecida das gomas naturais. É um polissacarídeo complexo, altamente ramificado, ácido, obtido como uma mistura de sais de cálcio, magnésio e potássio, pertencente ao grupo das arabinogalactanas. A goma arábica pode ser dividida em três frações: A fração arabinogalactana (AG), representando cerca de 85% da composição total da goma arábica, é composta por uma cadeia principal de β -D-galactopiranosose com ligação (1 \rightarrow 3) e cadeias laterais compostas por duas a cinco unidades de β -D-galactopiranosose ligadas à cadeia principal por ligações (1 \rightarrow 6). Ambas as cadeias contêm unidades de α -L-arabinofuranose, α -L-rhamnopiranosose, β -D-glucuronopiranosose, e ácido 4-O-metil-glucurônico, sendo os dois últimos principalmente como unidades terminais.³³⁻⁴² É classificada como um polissacarídeo polieletrólito aniônico pertence ao grupo das arabinogalactanas. A fração *arabinogalactana-proteína* (AGP), que representa cerca de 10% da composição total da goma arábica, é composta por um complexo formado por várias cadeias polissacarídicas ligadas a uma cadeia de proteína, originando uma estrutura conhecida como "wattle blossom" (Figura 5) com elevada massa molar (\bar{M}_w por volta de 1×10^6 a 2×10^6 g mol⁻¹).⁴³

Figura 5 – Estrutura proposta para AGP: modelo "wattle blossom"⁴⁴



A fração AGP possui um importante papel na estabilização de interfaces devido ao caráter hidrofílico da parte polissacarídica e ao caráter anfifílico da parte proteica, pela presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos provenientes dos resíduos de aminoácido que a compõe.^{43,45,46} A fração glicoproteína (GP), representa cerca de 5% da composição total da goma arábica, composta principalmente por cadeias proteicas/peptídicas livres.

A goma arábica é considerada atóxica e possui ampla aplicação na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, de tintas, colas, dentre outras, devido a atuar como emulsificante, modificadora de reologia, estabilizante, inibidora de cristalização e agente espumante.^{35,47-50}

2.2.3. Gelatina

Gelatina é uma proteína de origem animal, solúvel em água (em temperaturas entre 38 – 40°C), com massa molar entre 20k e 100k g mol⁻¹, resultante da hidrólise do colágeno geralmente proveniente de osso, peles e tecidos conectivos de suínos e bovinos.⁵¹⁻⁵³

A gelatina é um polieletrólito anfótero por apresentar em sua composição tanto grupos ácidos quanto grupos básicos ao longo da sua cadeia. É composta por ~13% de lisina e arginina (aminoácidos catiônicos), ~12% de ácido glutâmico e aspártico (aminoácidos aniônicos), e ~11% de aminoácidos hidrofóbicos (leucina, isoleucina,

metionina e valina). Glicina (apolar, porém muito curto para participar de interações hidrofóbicas), prolina (hidrofóbico) e hidroxiprolina (hidrofilico) compõem o restante dos aminoácidos da gelatina.⁵³

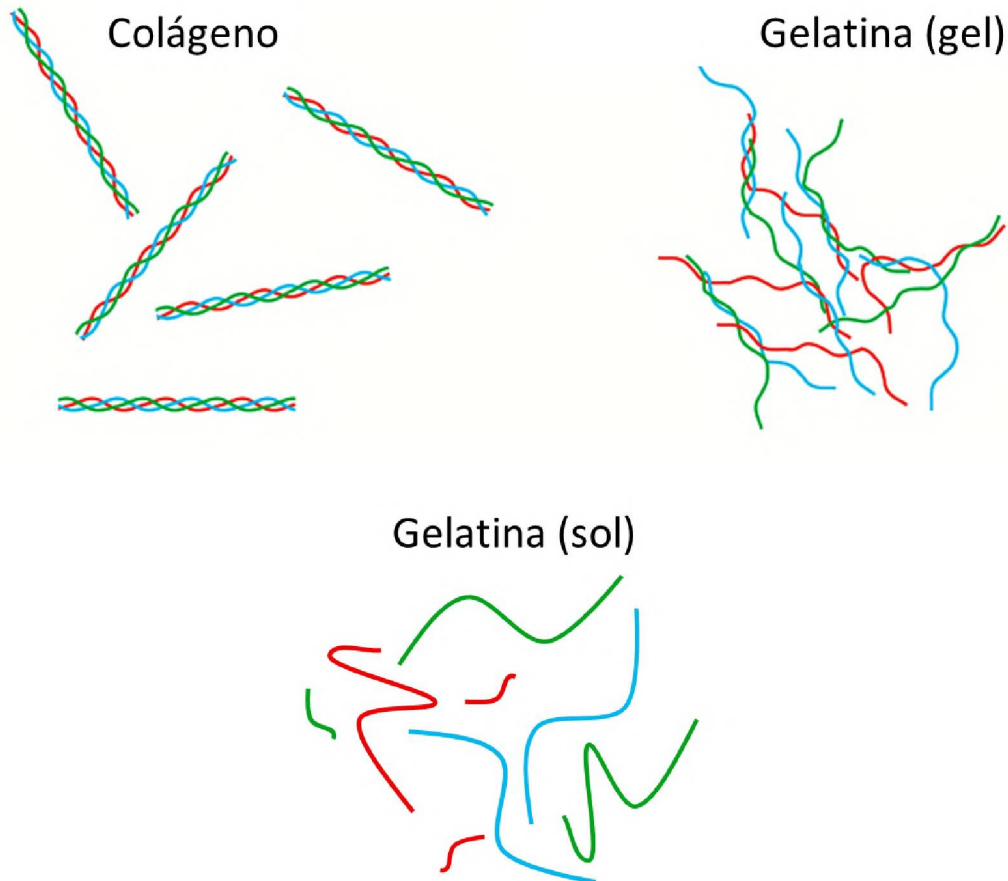
As gelatinas comerciais podem ser agrupadas de acordo com a sua origem, e principalmente pelo processo de fabricação, sendo as mais comuns entre elas, a do tipo A e a do tipo B:

- Tipo A (catiônica): obtida, principalmente, a partir de peles suínas nas quais passam por um tratamento em meio ácido (ponto isoelétrico de 7,0 a 9,4);⁵¹⁻⁵³
- Tipo B (aniônica): obtida a partir de ossos ou pele bovina, que passa por um tratamento em meio alcalino (ponto isoelétrico de 4,5 a 5,3).⁵¹⁻⁵³

As diferenças nos valores de ponto isoelétrico das gelatinas tipo A e B estão relacionadas com efeito do tipo de processo de fabricação, no qual o processo alcalino converte a glutamina em ácido glutâmico e a asparagina em ácido aspártico. Assim, a proporção de ácido aspártico e ácido glutâmico é maior na gelatina do tipo B do que no tipo A.⁵³

Como a gelatina é produzida a partir de matérias primas ricas em colágeno, suas estruturas são semelhantes, se organizando na forma de uma α -hélice, que consiste em repetições contínuas de sequências de aminoácidos glicina-X-Y em que X é predominantemente prolina e Y é principalmente hidroxiprolina.⁵⁴ No colágeno a cadeia α adota uma conformação do tipo hélice de mão esquerda devido à elevada recorrência da sequência primária glicina-prolina-hidroxiprolina, que causa impedimento estérico pela proximidade dos anéis que compõem a prolina e hidroxiprolina, que é instável quando isolada. Quando três α -hélices interagem entre si, elas se enrolam em torno de um eixo comum, dando origem a uma tripla hélice de mão direita estável, estabilizada por ligações de hidrogênio intra e intercadeia.⁵⁴ A estrutura da gelatina é diferente da estrutura do colágeno porque as hélices são parcialmente recuperadas durante o processo de formação do gel, podendo formar uma estrutura de cadeia dupla pela interação de duas cadeias α ou por uma cadeia α que cria um laço (Figura 6). Da mesma forma, uma estrutura tripla pode ser formada por três cadeias α diferentes, ou por duas cadeias α , uma das quais forma uma alça, ou por apenas uma cadeia α com duas alças.⁵³ É uma macromolécula natural muito versátil para a aplicação em processos de microencapsulamento por possibilitar o controle da carga global (catiônica, aniônica ou neutra) em função do controle do pH.

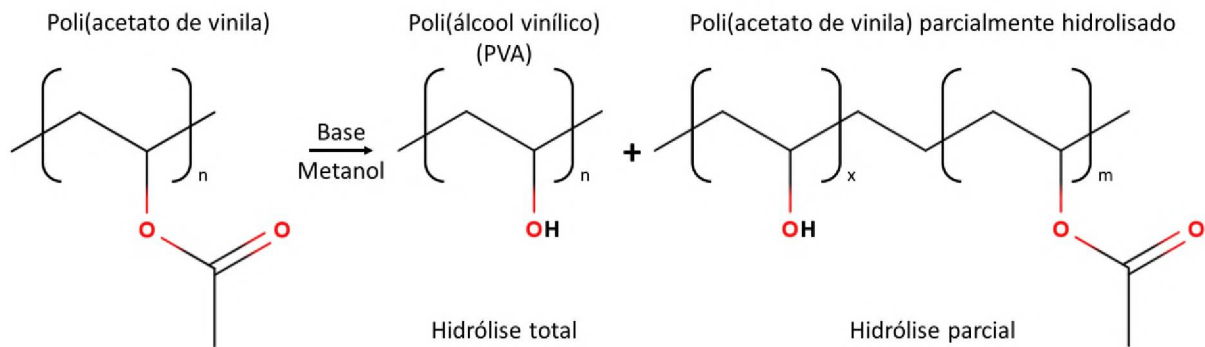
Figura 6 – Esquema da estrutura do colágeno e da gelatina



2.2.4. Álcool polivinílico

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero linear, poli-hidroxilado, sintético, solúvel em água, facilmente degradável por organismos biológicos, obtido a partir da hidrólise do acetato de polivinila (Figura 7). Suas propriedades dependem do grau de hidrólise de tal forma que, quanto maior o grau de hidrólise, maior o grau de cristalização, que está relacionando ao aumento das forças intermoleculares, temperaturas de fusão e transição vítrea, e maior solubilidade em água.^{55,56}

Figura 7 – Álcool polivinílico parcialmente hidrolisado (esquerda). Álcool polivinílico completamente hidrolisado (direita)



A estrutura do PVA é altamente estável e quimicamente inerte devido à sua cristalização, gerada pela presença dos grupos hidroxila das cadeias poliméricas adjacentes, que interagem por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, resultando na formação de cristalitos.⁵⁶

Os hidrogéis de PVA, devido à sua susceptibilidade à ligação de hidrogênio e cristalização excessiva, geralmente oferecem uma baixa capacidade de hidratação, e conseqüentemente, baixo grau de inchamento.⁵⁶

Por ser um álcool secundário poli-hidroxilado, sofre esterificação com compostos inorgânicos e orgânicos. Reage com ácido bórico e bórax para formar ésteres cíclicos. Forma géis insolúveis reagindo com poli (ácido acrílico) e poli (ácido metacrílico) por complexação intercadeias.⁵⁶ Sofre eterificação interna, perdendo moléculas de água na presença de ácidos minerais ou álcalis, e a adição de *Michael* com ligações duplas ativadas. O PVA pode formar compostos de acetal intramoleculares e intermoleculares usando diferentes aldeídos, e pode ser reticulado quimicamente usando aldeídos bifuncionais como o glutaraldeído ou o glioxal.⁵⁶

O PVA possui ótimas propriedades de barreira ao oxigênio quando comparado com qualquer outro polímero conhecido, além de possuir boas propriedades de formação de filme, resistência à tração, flexibilidade e dureza. Porém, por ser higroscópico, deve ser protegido da umidade para evitar a degradação de sua permeabilidade ao oxigênio.⁵⁵⁻⁵⁷ Devido à propriedade de barreira a oxigênio, é uma excelente opção de escolha para a constituição de parede de microcápsulas que precisam proteger o agente encapsulado contra a ocorrência de oxidação.

2.3. Métodos de encapsulamento

2.3.1. Complexação polieletrólítica

A complexação polieletrólítica, também conhecida por coacervação complexa, é um método amplamente utilizado para obtenção de microcápsulas devido sua simplicidade e baixa geração de resíduos. É um fenômeno coloidal usado tipicamente para encapsular compostos lipofílicos. A coacervação complexa consiste na separação de fases espontânea pela formação de um complexo polieletrólítico (PEC) insolúvel entre dois ou mais polímeros, como resultado de interações eletrostáticas. O pH do meio possui uma função muito importante neste método, pois este afeta o grau de ionização dos grupos funcionais dos polieletrólitos e, conseqüentemente a formação dos complexos proteína-polissacarídeo. Ao misturar um polímero aniônico e uma proteína, a complexação irá ocorrer quando o pH do meio for inferior ao ponto isoelétrico (PI) ou ao pH de equivalência elétrica da proteína, pois esta condição garante a protonação dos grupos amino da proteína, tornando-a carregada positivamente.⁵ Por exemplo, com o sistema gelatina/goma arábica, uma gelatina é carregada negativamente acima do seu ponto isoelétrico (entre 6 e 9), enquanto que a goma arábica é sempre carregada negativamente em solução com $\text{pH} > 2$ pela desprotonação dos ácidos urônicos. Por conseguinte, começando com uma solução estável de gelatina e goma arábica hidratada com um $\text{pH} > \text{PI}$, a acidificação do meio leva a formação de cargas elétricas opostas pela protonação dos grupos amina da gelatina, que levará à separação de fases pela formação do complexo polieletrólítico.^{3,6,19}

A microencapsulação ocorre quando os coacervados, se auto organizam sobre a gotícula de óleo, formando um revestimento contínuo, dando origem à parede da microcápsula. A auto organização é fomentada pela energia acumulada no processo de emulsificação, de tal forma que os coacervados, por possuírem caráter anfifílico, migram para a interface óleo-água e reduz a tensão interfacial das gotículas da emulsão, levando à uma maior estabilidade e redução da energia do sistema. O passo final é o endurecimento da parede de coacervado e isolamento das microcápsulas. As microcápsulas formadas por este método apresentam elevada eficiência de encapsulamento, atingindo valores de até 99%. Não requerem elevadas temperaturas durante seu preparo e o material de parede envolve todo o núcleo, garantindo proteção e isolamento. Quando a parede possui propriedades estímulo-

responsivas, permite o controle de liberação baseado em temperatura, pH e força mecânica.^{5,6}

O tamanho típico das cápsulas obtidas por coacervação complexa encontra-se na faixa de 20 a 800 μm .⁵⁸ O controle da temperatura, agitação, pH e concentração são cruciais para o controle das características da cápsula e a reprodutibilidade do método.³

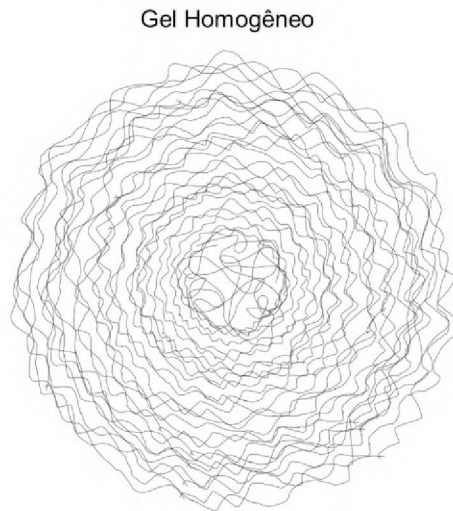
2.3.2. Gelificação ionotrópica

A gelificação ionotrópica consiste na capacidade de polieletrólitos formarem ligações cruzadas na presença de contraíons, dando origem a hidrogéis. Este método permite o encapsulamento de materiais sensíveis às condições do meio, como por exemplo temperaturas elevadas e variação de pH. Vários polieletrólitos de fonte renovável podem ser usados para obter géis por este método, tais como quitosana, alginato, fibrina, colágeno, gelatina, dentre outros.⁵⁹

Os géis podem ser obtidos por diversos métodos aplicando o princípio da gelificação ionotrópica, como por gotejamento, spray ou em meios emulsionados. A gelificação ionotrópica pode ser realizada basicamente de duas maneiras:

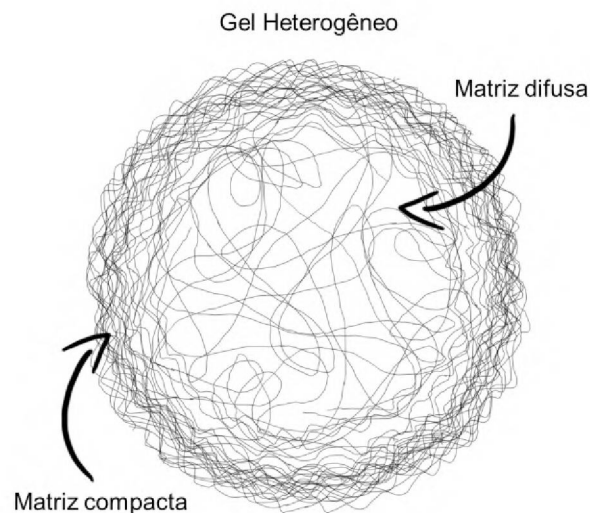
- Gelificação interna: A fonte de íons reticulantes é um sal com solubilidade dependente de pH, como o carbonato de cálcio e o tartarato de cálcio. Este sal insolúvel é adicionado na solução polimérica com o pH ajustado para a condição na qual o sal não se solubilize. Com o controle do pH o íon pode ser disponibilizado de forma controlada, possibilitando maior regulação na formação do gel reticulado. O gel formado possui uma estrutura homogênea e porosa (Figura 8). Para que a interação do cátion com o polímero seja adequada, o sal deve ser solúvel em pH maior que o pka do polímero, garantindo que os grupos ácidos estejam carregados ao entrar em contato com o íon reticulante.^{31,59}

Figura 8 – Esquema da estrutura dos géis obtidos por gelificação interna^{31,59}



- Gelificação externa: A fonte de íons reticulantes advém do meio externo. A solução polimérica é adicionada em um meio contendo os íons reticulantes. A difusão iônica ocorre do meio externo para o meio interno da gotícula da solução polimérica, formando inicialmente um filme ao redor da gotícula, que vai aumentando e dando origem a uma camada de gel compacta com poros pequenos na extremidade mais externa da gotícula. A parte mais interna do gel é mais difusa pois o adensamento da região mais externa vai dificultando a difusão dos íons para o centro da partícula. A maior parte das cadeias poliméricas migra para as extremidades, formando um gel estruturado (Figura 9).^{31,59}

Figura 9 – Esquema da estrutura dos géis obtidos por gelificação externa^{31,59}



Géis obtidos por gelificação interna e gelificação externa diferem em várias propriedades, tais como a força da matriz, rigidez, tamanho dos poros e permeabilidade. Na gelificação interna, os hidrogéis obtidos são homogêneos e mais propensos à sinérese, enquanto que a gelificação externa proporciona a formação de um hidrogel mais compacto, com poros menores, menos homogêneo. A massa molar do polímero influencia a homogeneidade do gel no processo externo, pois quanto maior a massa molar, maior a homogeneidade do gel devido a redução da cinética de complexação por maiores restrições do movimento da macromolécula no meio. Já para o processo interno, a massa molar influencia na força do gel, sendo que quanto maior a massa molar do polímero, maior o grau de emaranhamento da matriz do gel, o que eleva a força final da matriz.⁵⁹

A gelificação ionotrópica também pode ser usada em combinação com outros métodos de encapsulamento, como um método de reticulação. Como tal, traz a vantagem de ser um método rápido, brando e não depender de agentes químicos agressivos ao meio ambiente.

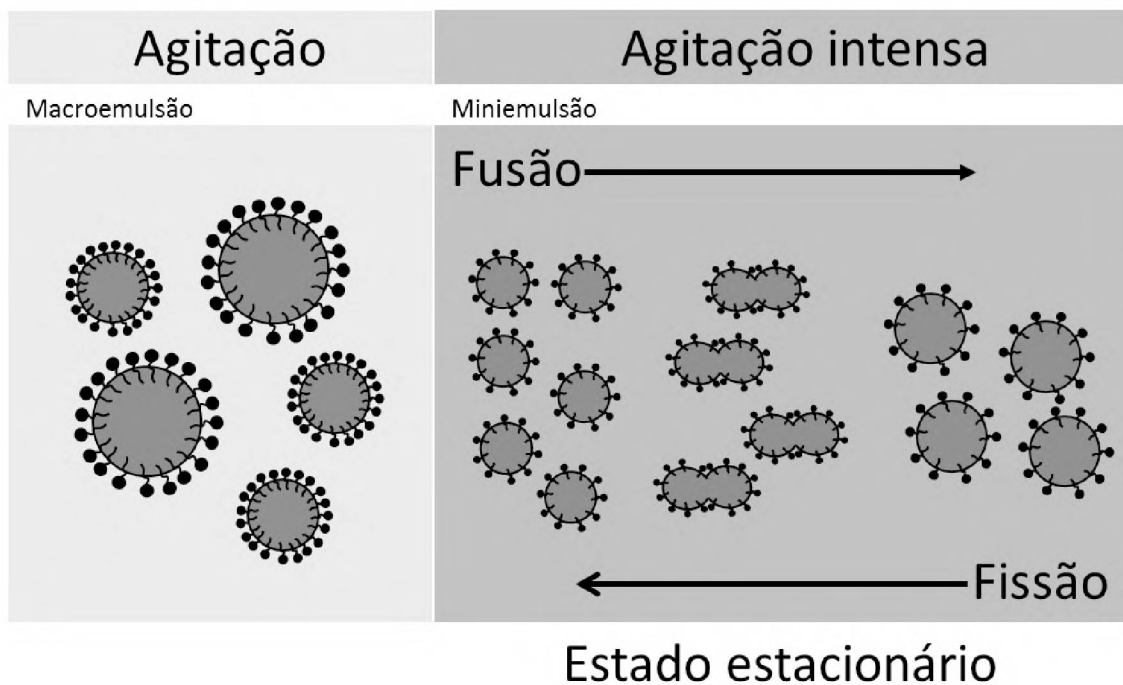
2.3.3. Miniemulsão

Miniemulsões são emulsões formadas por gotículas muito pequenas, estáveis contra coalescência por colisão e contra degradação por difusão molecular (*Ostwald ripening*). Abrangem uma ampla faixa de tamanhos, podendo variar de ~1 µm a ~50 nm. A estabilização contra coalescência por colisão se dá pelo uso de tensoativos capazes de exercer efeito estérico, eletrostático ou pela combinação destes efeitos, sempre usados em concentrações inferiores à concentração micelar crítica. A estabilização contra *Ostwald ripening* é mediada pela ação de um coestabilizante, como por exemplo, hexadecano, polibutadieno e álcool cetílico. A grande afinidade destes compostos pela fase dispersa e a baixíssima solubilidade na fase dispersante faz com que migrem para o interior das gotículas e permaneçam por elevados períodos de tempo sem sofrer difusão, exercendo efeito osmorregulador. A baixa polidispersão do tamanho das gotículas da emulsão também contribui para a estabilização contra a degradação por difusão molecular.^{60,61} Dependendo da finalidade da miniemulsão preparada não há a necessidade do uso de coestabilizante.

O preparo das miniemulsões exige uma etapa de pré-emulsão seguida por uma intensa agitação (ultrassom ou homogeneizador de alta pressão). O uso de altas

energias é necessário para que se atinja o chamado estado estacionário, condição na qual a velocidade de fissão de uma gotícula se iguale à velocidade de fusão entre duas gotículas. A formação do estado estacionário garante que o tamanho mínimo possível seja atingido, favorecendo a obtenção de gotículas com tamanhos muito semelhantes, reduzindo a polidispersão do sistema (Figura 10). Através da manipulação da concentração e natureza dos tensoativos é possível controlar o tamanho das miniemulsões em uma ampla gama de tamanhos, sendo que o fato da concentração usada se encontrar sempre abaixo da concentração de agregação crítica garante que não haja a ocorrência de micelas. Porém, a energia interfacial é significativamente maior que zero devido à cobertura incompleta da superfície pelas moléculas dos tensoativos.⁶⁰

Figura 10 – Esquema do estado estacionário em sistemas miniemulsionados⁶¹



As miniemulsões se mostraram ser muito eficientes para a síntese de materiais, uma vez que permitem o uso de todo tipo de monômeros para a formação de partículas imiscíveis na fase contínua. Cada gotícula pode ser tratada como um nanorreator, tornando possível uma variedade de reações de polimerização para a obtenção de nanopartículas poliméricas em uma escala muito mais ampla que a polimerização heterogênea.^{60,61}

O controle do tamanho das gotículas é feito pela escolha do tensoativo e sua concentração, intensidade e tempo da ultrassonicação, tipo de emulsão e composição das fases da emulsão.

O uso da miniemulsão em processos de microencapsulamento traz a possibilidade de melhor controle da etapa de emulsificação, possibilitando um ajuste no tamanho e homogeneidade mais eficiente das partículas obtidas do que quando usado uma emulsão convencional.

2.4. Revestimentos inteligentes

Os revestimentos são uma cobertura aplicada à uma superfície com o intuito de promover a proteção, decoração ou ambos.⁶² A proteção ocorre pelo efeito de barreira dado pela formação de um filme contínuo sobre a superfície do substrato. Quando este revestimento é capaz de responder a determinados estímulos, e essa resposta ocorre de forma eficiente, este é chamado de revestimento inteligente.⁶³ De maneira mais específica, um revestimento inteligente é capaz de detectar alterações em seu ambiente, interagir e responder a alterações, mantendo a integridade de sua composição. Esses revestimentos podem responder à luz, pH, fatores biológicos, pressão, temperatura, polaridade, etc.

Vários tipos de revestimentos inteligentes estão sendo desenvolvidos na atualidade, como por exemplo, em dispositivos antimicrobianos e anti-inflamatórios (implantes e medicamentos sob demanda), tintas termocrômicas reversíveis, piezoelétricas, comutação hidrofílica / hidrofóbica, autolimpeza, com capacidade de resposta a pH.

Quando esses revestimentos são voltados para proteção contra corrosão, devem oferecer uma barreira física efetiva, impedindo o acesso de espécies agressivas à interface metálica, e, caso a barreira de proteção for danificada, deve ter a capacidade de inibir o processo de corrosão. Para isso, essa proteção requer o uso de pigmentos anticorrosivos ou inibidores de corrosão que protejam o metal subjacente.

Várias estratégias são usadas para se desenvolver revestimentos inteligentes para proteção de metais contra a corrosão, como por exemplo, o uso de micro ou nanoreservatórios carregados com espécies ativas.⁶⁴ Este tipo de abordagem permite

o desenvolvimento de dois tipos de revestimentos voltados para a proteção contra a corrosão:

- Revestimento capaz de recuperar as propriedades de barreira física após sofrer um dano mecânico. Para isso os reservatórios carregam agentes polimerizáveis, que quando liberados no meio por rompimento mecânico polimerizam e reconstituem parcialmente o dano sofrido;
- Revestimento capaz de inibir/reduzir o processo de corrosão por meio de uso de agentes inibidores de corrosão. Para isso os reservatórios carregam agentes inibidores de corrosão, que podem ser liberados por diversos estímulos, como pH, rompimento mecânico, hidratação, luz, temperatura, dentre outros.

A grande vantagem trazida por estes novos sistemas é a capacidade de otimização do uso dos agentes anticorrosivos, que podem ser armazenados e disponibilizados somente quando necessário, sem a necessidade de intervenção externa, aumentando a eficiência da proteção pelo estímulo.⁶²⁻⁶⁴ O próprio revestimento é capaz de responder a diversas condições de forma adequada, o que garante o aumento da vida útil do material protegido.

2.5. Corrosão de metais

A corrosão dos metais é um fenômeno que ocorre naturalmente, comumente definido como a deterioração resultante de uma reação química ou eletroquímica com o ambiente.⁶⁵ Este fenômeno ocorre porque os metais não ocorrem na natureza em sua forma pura (com exceção de poucos, como o ouro e platina), normalmente são quimicamente ligados a outras substâncias em minérios, como sulfetos, óxidos, etc. Esses metais precisam passar por processos que gastam energia para serem separados e isolados na forma pura (processo metalúrgico), resultando em produtos com valores maiores de energia livre de Gibbs (G). Pelo ponto de vista da termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) governa a tendência das reação ocorrerem ou não, de tal forma que quanto mais negativa é o valor de ΔG , maior é a tendência da reação ocorrer. Com isso, os metais puros obtidos pelo processo metalúrgico contêm mais energia ligada, representando um estado de energia mais elevado do que o encontrado na natureza. Como a matéria tende a permanecer no estado menos energético, os metais tendem a liberar essa energia acumulada por meio de reações de corrosão. Dessa forma, a diminuição da energia

livre de Gibbs do sistema é a força motriz para as reações espontâneas acontecerem.^{65,66}

As reações eletroquímicas envolvem perda e ganho de elétrons de valência através de reações de oxidação e redução. A redução é o ganho de elétrons pelos átomos ou grupo de átomos, provocando a diminuição do número de oxidação (n_{ox}), enquanto que a oxidação é a perda de elétrons pelos átomos, ou grupos de átomos, causando o aumento do n_{ox} . Em uma célula eletroquímica as reações de oxidação são também definidas como reações anódicas, e as reações de redução como reações catódicas, na qual a oxidação ocorre no ânodo e a redução ocorre no cátodo.⁶⁷ Em um processo corrosivo, como por exemplo no caso do ferro, que reage em presença de água e oxigênio, os átomos de ferro se oxidam, perdendo elétrons, enquanto os átomos de oxigênio recebem elétrons, se reduzindo.⁶⁷ 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.⁶⁷

A corrosão pode iniciar quando uma superfície metálica apresenta potenciais de eletrodo diferentes, ocasionando o surgimento de zonas anódicas e catódicas. O motivo para o aparecimento destas zonas são diversos e podem ser usados para classificar o tipo de corrosão, com por exemplo:

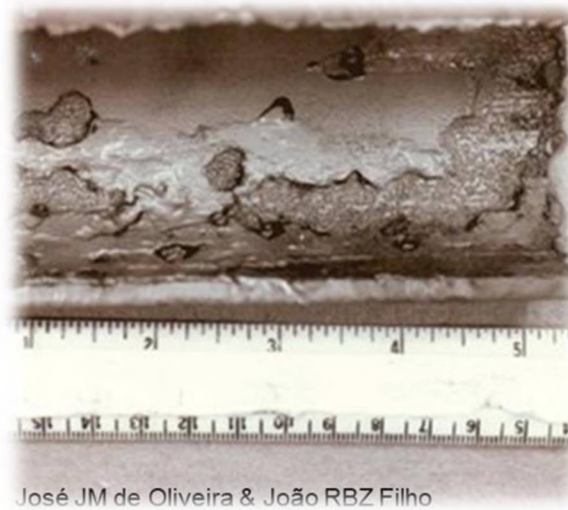
- Corrosão uniforme: corrosão eletroquímica que ocorre em toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme de espessura (Figura 11). Também é conhecida por corrosão generalizada.

Figura 11 – Corrosão uniforme



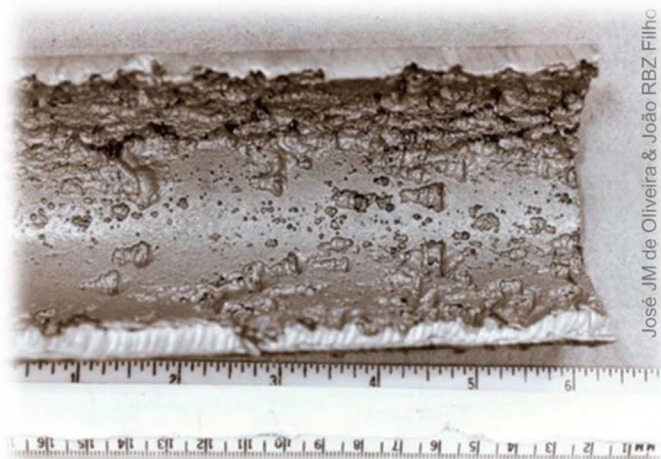
- Corrosão localizada: ocorre em uma pequena área da superfície. Pode ser subdividida em vários tipos, como por exemplo:
 - Por placas: Corrosão que se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda extensão formando placas com escavações (Figura 12).

Figura 12 – Corrosão por placas



- Alveolar: Corrosão que se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro (Figura 13).

Figura 13 – Corrosão alveolar



- Puntiforme ou Pite: Corrosão que ocorre em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro (Figura 14).

Figura 14 – Corrosão por pites



- Corrosão galvânica: surgem quando dois metais ou ligas metálicas diferentes são colocados em contato elétrico na presença de um eletrólito (Figura 15). Um metal irá corroer em preferência ao outro, de tal forma que o metal mais nobre é o cátodo e o menos nobre o anodo da reação de corrosão (Tabela 1).

Figura 15 – Corrosão galvânica



Tabela 1 – Tabela de Potenciais Padrão de Redução em solução aquosa a 25°C

Meia reação	Potencial Padrão E° (volts)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.38
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.41
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.23
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	0.16
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
$\text{IO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.49
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.52
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0.54
$\text{ClO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.59
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.80
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	0.85
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	0.90
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	1.44
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.49
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1.82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2.01
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

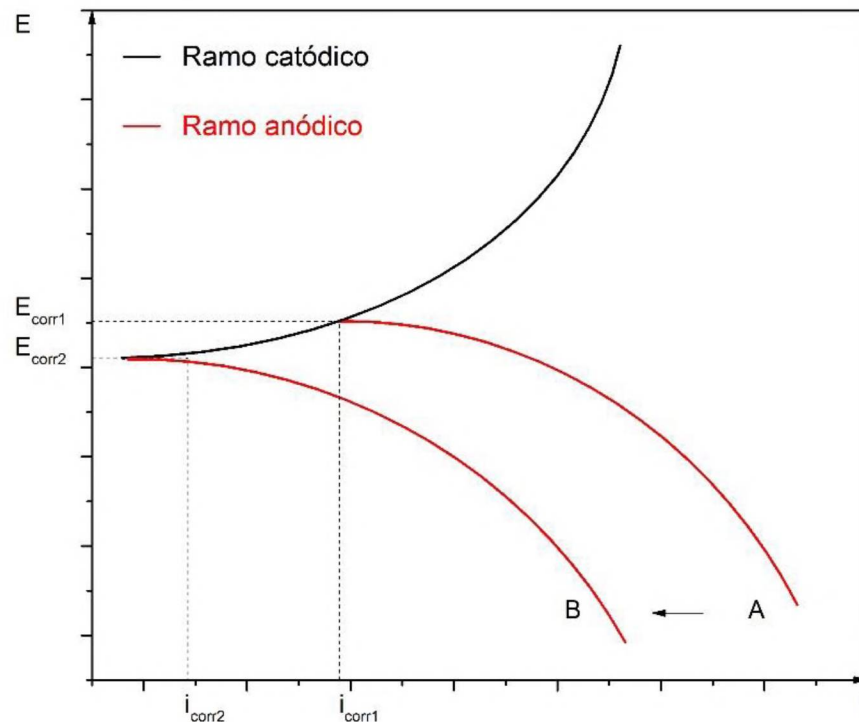
2.5.1. Agentes anticorrosivos

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas capazes de reduzir, retardar ou impedir a corrosão do metal quando adicionadas em pequenas quantidades ao ambiente em que um metal corroeria.⁶⁸ A eficácia dos inibidores de corrosão depende da severidade do ambiente corrosivo bem como dos metais ou ligas a serem protegidos. Os inibidores de corrosão costumam ser a maneira mais econômica de prevenir ou controlar a corrosão, pois permitem a utilização de metais com custo mais baixo, como a categoria dos aços Fe-C, em ambiente corrosivo, como meio salino.

Os inibidores podem ser classificados quanto ao mecanismo de atuação, podendo ser:

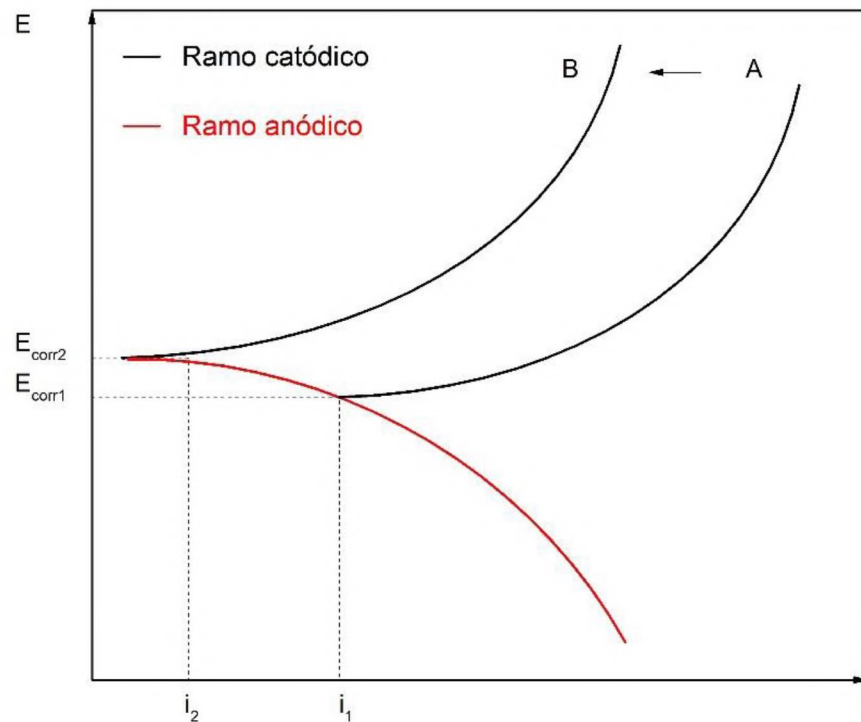
- Inibidor anódico: reagem com os íons metálicos produzidos na reação anódica (reação de oxidação) formando hidróxidos insolúveis que são depositados na superfície do metal como um filme insolúvel e impermeável ao íon metálico, reduzindo a densidade de corrente anódica (Figura 16).^{69,70} Caso a concentração do inibidor não seja adequada, o filme protetor formado não recobrirá toda a superfície metálica, deixando os locais do metal expostos, levando à ocorrência de corrosão localizada. Concentrações abaixo do valor crítico torna os metais mais susceptíveis do que sem inibidores, pois levam à ocorrência de corrosão devido à redução na área anódica em relação à catódica, ou pode acelerar a corrosão, como a corrosão generalizada, devido à perda total da passividade. Os inibidores anódicos podem ser ânions oxidantes, como o cromato, nitrito e nitrato, que podem passivar o metal na ausência de oxigênio, e íons não oxidantes, como fosfato, tungstato e molibdato, que requerem a presença de oxigênio para passivar o metal.⁷⁰

Figura 16 – Modificação do potencial e corrente de corrosão pela presença de um inibidor anódico. A) Reação de corrosão na ausência de inibidor; B) Reação de corrosão na presença de inibidor. Adaptado de Dariva e Galio⁷¹



- Inibidor catódico: impede a ocorrência da reação catódica do metal produzindo compostos insolúveis que precipitam seletivamente em sítios catódicos devido à alcalinidade desses sítios. O depósito de um filme compacto e aderente sobre o metal restringe a difusão de espécies redutíveis nessas áreas, aumentando a resistência da superfície e a difusão de oxigênio e dos elétrons condutores nestas áreas. Estes inibidores causam alta inibição catódica. O inibidor catódico é independente da concentração, portanto, eles são consideravelmente mais seguros que o inibidor anódico.⁶⁹ Inibidores catódicos, como os compostos de arsênio e antimônio, atuam dificultando a recombinação e a liberação de hidrogênio. Outros íons, tais como cálcio, zinco ou magnésio, podem precipitar como óxidos para formar uma camada protetora no metal. Há também compostos como o sulfito de sódio (Na_2SO_3), que sequestram oxigênio e impedem a despolarização catódica causada pelo oxigênio.⁷⁰

Figura 17 – Modificação do potencial e corrente de corrosão pela presença de um inibidor catódico. A) Reação de corrosão na ausência de inibidor; B) Reação de corrosão na presença de inibidor. Adaptado de Dariva e Galio⁷¹



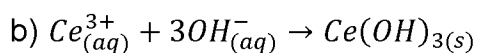
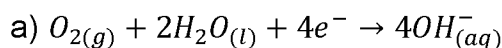
- Inibidor adsortivo: atuam através de um processo de adsorção superficial, no qual uma molécula adsorvida forma um filme hidrofóbico protetor na superfície do metal, que fornece uma barreira. Devem ser solúveis ou dispersíveis no meio.⁶⁹ Como o processo de adsorção é favorecido quando há a presença de grupos polares, a eficiência dos inibidores adsortivos está relacionada à presença de átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio na molécula, compostos heterocíclicos, elétrons π ou grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos ionizáveis.⁶⁹ Assim como os inibidores anódicos, são dependentes da concentração do inibidor adsortivo para garantir a cobertura efetiva da superfície metálica. Alguns exemplos de inibidores adsortivos são aminas, mercaptobenzotiazol (MBT), benzotriazol, compostos de nitrogênio heterocíclico, ácido ascórbico, ácido succínico, triptamina, cafeína e extratos de substâncias naturais. Alguns inibidores adsortivos podem atuar na fase de vapor (inibidor de corrosão volátil), como no caso do benzoato dicicloexilamônio, nitrito ou benzoato de diisopropilamônio, benzoato ou carbonato de etanolamina.⁶⁹

2.5.1.1. Cério

O cério, metal pertencente ao grupo 3 da tabela periódica, é o segundo elemento da série dos lantanídeos. Descoberto em 1803, é o elemento de terra rara mais abundante, sendo equivalente à quantidade de cobre, e superior a metais como cobalto, chumbo e estanho. É encontrado em minerais como alanita, cerita, samarskita, monazita e bastnazita. Possui dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , sendo que dentre os metais raros com estado de oxidação IV, somente o cério (IV) é estável em meio aquoso, apesar de que, dependendo do contraíon, o potencial de redução do Ce^{4+} a Ce^{3+} varia de 1,3 a 1,7 V, o que é um indicativo de que Ce^{4+} é termodinamicamente instável em meio aquoso e tende a oxidar água a oxigênio.^{72,73}

Os metais de terras raras têm baixa toxicidade⁷⁴ e podem ser considerados produtos economicamente competitivos.⁷⁵ Possuem várias aplicações, como na agricultura, pecuária (suplementos alimentícios), tintas, ceras de polimento, indústria eletrônica, e mais recentemente como substituto do cromato na proteção contra corrosão, principalmente para proteção do alumínio.⁷²

O efeito de inibição da corrosão gerado pelos íons de metais raros ocorre pela inibição catódica em vários metais e ligas metálicas. Os cátions trivalentes de metais raros sofrem hidrólise em meio aquoso e formam íons hidroxilados complexos.⁶⁸ A composição do íon depende do cátion lantanídeo e do ânion adicionado no meio. Os hidróxidos de terra rara são solúveis em meio ácido e insolúveis em meio alcalino, não possuindo propriedades anfóteras. Para o hidróxido de Ce(III), o pH crítico de precipitação é 8,57 (100 ppm).^{68,72} Neste caso, quando o pH do meio for maior que 8,57 a precipitação é termodinamicamente favorecida. Em meio aquoso aerado, a principal reação de oxidação é a redução do oxigênio (Equação 1 – a).⁷² Essa redução do oxigênio promove alcalinização local nos sítios catódicos, induzindo a precipitação dos hidróxidos de Ce(III) nestas áreas (Equação 1– b).⁷²



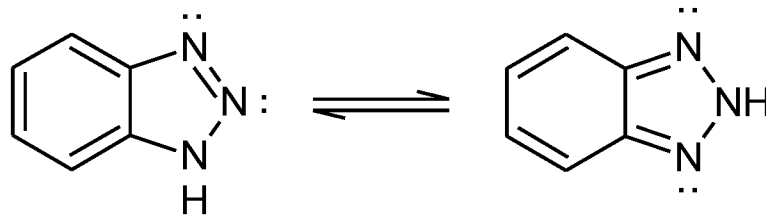
Equação 1

2.5.1.2. Benzotriazol

O benzotriazol (BTA) e seus derivados são os inibidores de corrosão mais utilizados, pois, formam complexos muito estáveis com metais de transição.⁷⁶ O benzotriazol é muito conhecido e eficiente para a proteção do cobre e suas ligas.⁷⁷

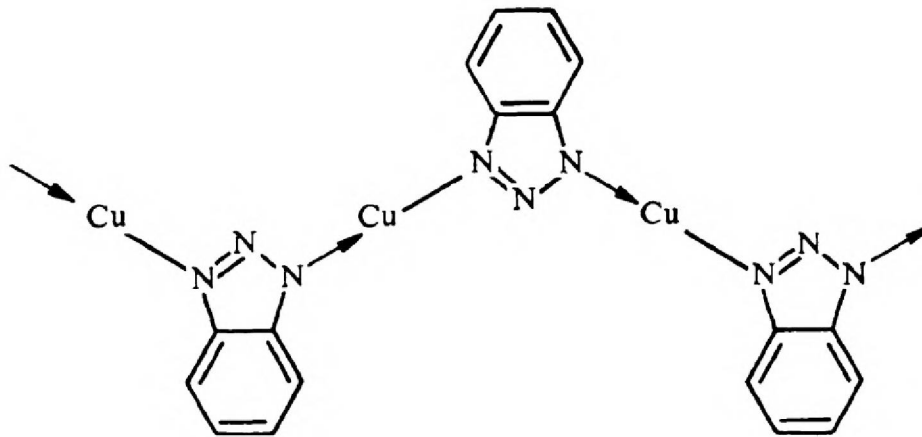
Este inibidor é um composto orgânico triazólico com fórmula $C_6H_5N_3$ que pode ser encontrado nas seguintes formas tautoméricas (Figura 18).

Figura 18 – Formas tautoméricas do benzotriazol



Pode atuar como um ácido fraco, liberando um próton (pka 8,2), ou uma base fraca, aceitando um próton devido ao par de elétron isolado do átomo de nitrogênio.⁷⁸ Por outro lado, pode utilizar os pares de elétrons existentes nos átomos de nitrogênio para formar um composto de coordenação na superfície metálica.⁷⁷ Um mecanismo proposto para explicar o mecanismo de inibição do BTA em eletrólitos aquosos é a adsorção na superfície metálica. Pesquisas recentes mostram que o BTA se liga à superfície do cobre, em uma orientação vertical ou inclinada, pelo nitrogênio triazólico, o que favorece a interação lateral entre si devido os momentos dipolos das moléculas adsorvidas.⁷⁹ A proteção é dependente da concentração de BTA, pois a elevação da concentração de BTA_{aq} desloca o equilíbrio BTA_{aq}/BTA_{ads} , proporcionando um maior grau de cobertura superficial e conferindo mais proteção. Pesquisadores também sugerem a formação de uma película protetora formada pela complexação de íons metálicos com o benzotriazol, dando origem a um filme polimérico na superfície do metal (Figura 19) que estabiliza ainda mais o filme protetor.⁷⁹

Figura 19 – Estrutura proposta para o complexo polimérico formado pela interação de benzotriazol com o cobre $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ ⁷⁹

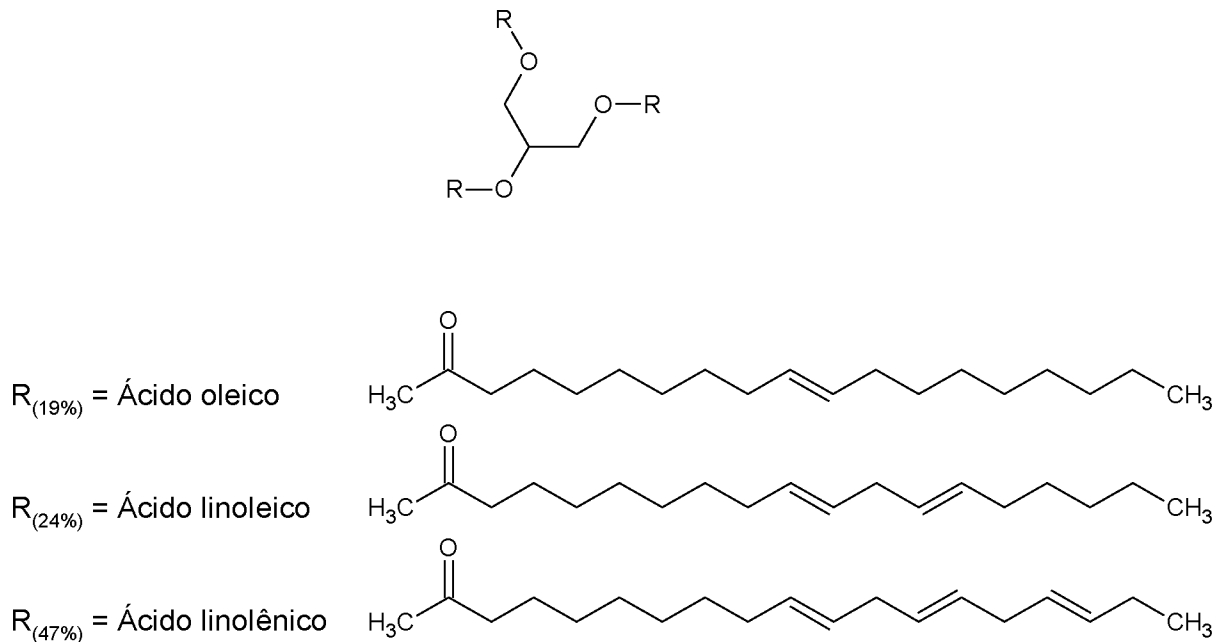


Apesar de o benzotriazol formar complexos com vários metais, como o $[\text{FeII}(\text{BTA})_2]_n$ ⁸⁰ e $[\text{Ni-BTA}]_n$ ⁸⁰ a altíssima afinidade ao cobre, faz com que seja um dos inibidores mais eficientes para a corrosão do cobre e suas ligas em meio aquoso.

2.5.1.3. Óleo de linhaça

O óleo de linhaça, produzido a partir do subproduto da indústria têxtil de linho, é um óleo poli-insaturado constituído por uma mistura aleatória de triglicerídeos de ácidos graxos saturados (ácido palmítico e ácido esteárico) e insaturados (ácido oleico, linoleico e linolênico), sendo que o ácido linolênico é majoritário na composição dos triglicerídeos (Figura 20). Também pode conter monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres e ésteres de glicerol.⁸¹

Figura 20 – Estrutura dos triglicerídeos de ácidos graxos do óleo de linhaça



O elevado nível de ácido linolênico contribui para que o óleo de linhaça tenha a capacidade de formar um filme contínuo com boas propriedades ópticas e mecânicas após ser espalhado em uma camada fina. A formação do filme ocorre quando as ligações duplas dos ácidos graxos insaturados no óleo reagem entre si na presença de oxigênio e formam uma rede polimérica, resultando na camada líquida evoluindo para um filme sólido.⁸¹ Este processo de endurecimento surge como resultado da autoxidação ou fotoxidação seguida por polimerização e reticulação. O ácido oleico, como um ácido monoinsaturado, pode ser oxidado somente em temperaturas elevadas, enquanto poli-insaturados, como os ácidos linolênico e linoleico, sofrem oxidação mesmo à temperatura ambiente. Por este motivo o óleo de linhaça cura lentamente ao ar, à temperatura ambiente, sem usar um catalisador.⁸¹ Metais, luz, calor e enzimas aceleram a oxidação de ácidos insaturados. Dentre os metais que catalisam a oxidação e polimerização, estão o Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} .⁸¹

Microcápsulas contendo agentes formadores de filme como material de núcleo, resinas, óleos vegetais e silanos, têm a capacidade de reparar defeitos mecânicos como microfissuras e arranhões no revestimento.⁸² No caso do óleo de linhaça, quando liberado reage com o oxigênio no ar para gerar um novo filme de

barreira para proteger a região de microtrincas contra a corrosão.^{81,83} Com isso o contato entre a superfície metálica e o meio corrosivo é bloqueado pelo filme formado, reduzindo a taxa de corrosão ou impedindo o início da reação. Trabalhos recentes têm mostrado interesse na aplicação de óleo de linhaça como inibidor de corrosão e comprovam o efeito positivo na proteção de superfícies metálicas pela formação de um filme hidrofóbico.⁸¹⁻⁸⁶ Esse filme apresenta excelente propriedade anticorrosiva, porém, sistemas microencapsulados podem apresentar performance limitada em período prolongado, o que é atribuído à problemas na adesividade entre o filme formado e a matriz do revestimento danificado, que favorece o surgimento de caminhos para a migração de espécies reativas, e não às características de barreira do filme de óleo de linhaça.⁸⁵

2.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é essencialmente uma técnica de estado estacionário capaz de acessar fenômenos cinéticos cujos tempos de relaxamento variam em muitas ordens de grandeza. Um único procedimento experimental, abrangendo um intervalo suficientemente amplo de frequências, permite que vários processos interfaciais sejam investigados. EIE é um dos principais métodos para investigar mecanismos de reação interfacial.^{87,88} 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.^{84,89}

Na teoria AC, onde a frequência é diferente de zero, o potencial (E) e a corrente elétrica (I) variam com o tempo e a equação que relaciona E e I é análoga à equação da lei de Ohm (Equação 2).^{84,89}

$$E = IZ$$

Equação 2

Z é definido como impedância, o equivalente da resistência em AC. Os termos resistência e impedância denotam uma oposição ao fluxo de elétrons ou corrente, onde, em circuitos de corrente contínua (DC), apenas os resistores produzem esse efeito. No entanto, nos circuitos AC, além dos resistores, capacitores e indutores

também impedem o fluxo de elétrons. Dessa forma, a impedância corresponde à soma de todos elementos opostos ao fluxo de elétrons: resistores, capacitores e indutores.⁸⁹ Os valores de impedância também são medidos em ohms (Ω).

A técnica de EIE consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com pequena amplitude (normalmente entre 5 mV e 10 mV) em uma faixa de frequência (normalmente entre 1 mHz e 100 kHz). A resposta é gerada também como um sinal AC, que pode sofrer mudanças na amplitude e fase em função da interação com a amostra.^{84,89}

A impedância é convenientemente expressa como um vetor em termos de números complexos, apresentando componentes real (Z_{re}) e imaginária (Z_{im}), como mostra a Equação 3.

$$\begin{aligned} \text{a) } Z_{total} &= Z_{re} + jZ_{im} \\ \text{b) } j &= \sqrt{-1} \end{aligned} \quad \text{Equação 3}$$

A magnitude absoluta da impedância é dada pela Equação 4:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + (jZ_{im})^2} \quad \text{Equação 4}$$

O ângulo de fase (θ), que mede a defasagem da corrente em relação ao potencial é obtido pela Equação 5:

$$\text{Tan}\theta = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad \text{Equação 5}$$

Os resultados obtidos em um ensaio de EIE são:

- Componente real da tensão (E')
- Componente imaginário da tensão (E'')

Ou:

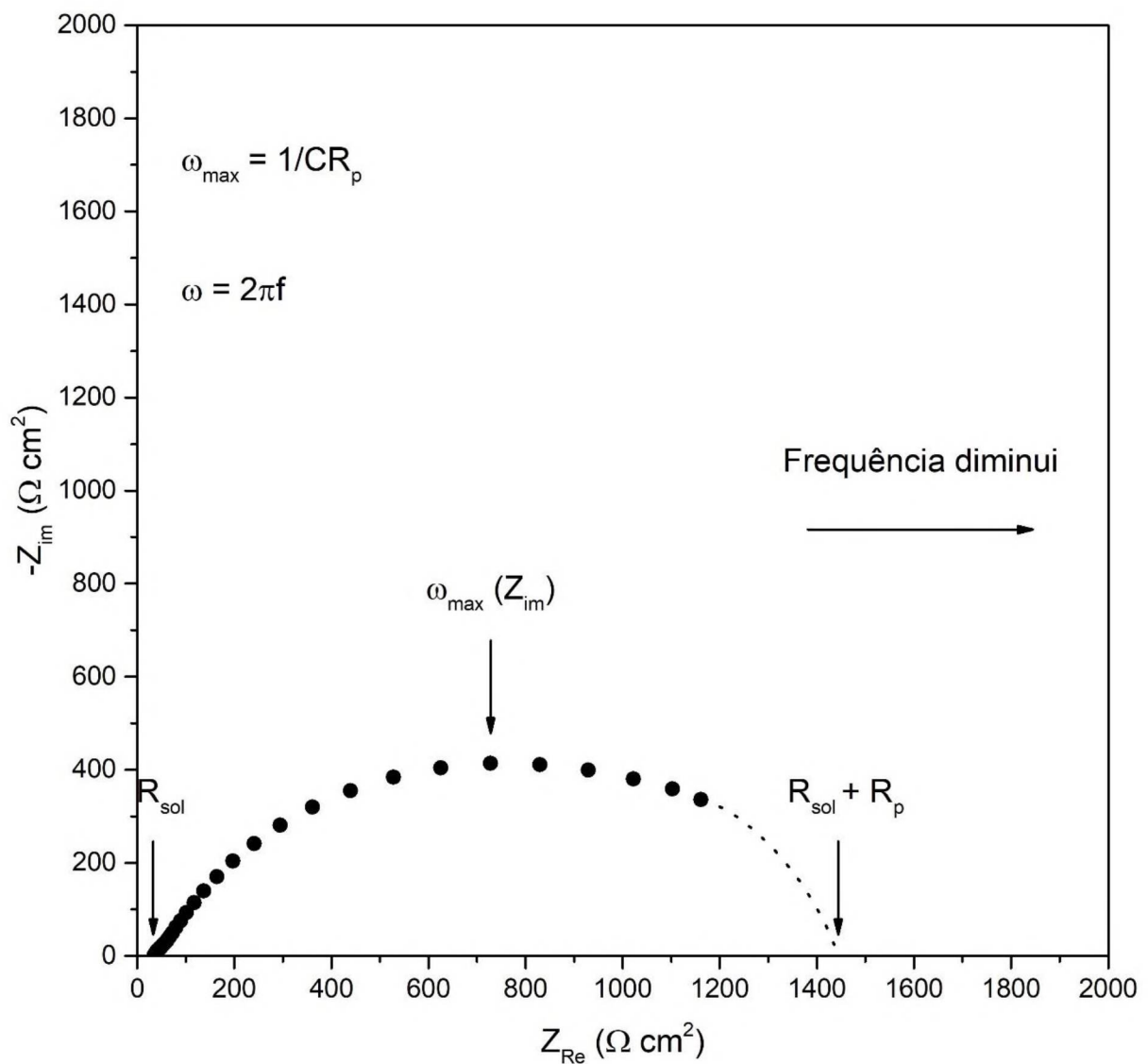
- Componente real da corrente (I')
- Componente imaginário da corrente (I'')

A partir desses dados brutos, o deslocamento do ângulo de fase (θ) e a impedância total (Z) podem ser calculados para cada frequência aplicada, bem como muitas outras funções de impedância.⁸⁹ Existem vários formatos para representar esses dados, sendo que cada formato oferece vantagens específicas para revelar características de um dado sistema químico.

- Nyquist

É dado pela representação de Z_{re} vs Z_{im} para cada frequência (Figura 21).

Figura 21 – Gráfico de Nyquist de um processo corrosivo do aço carbono em meio salino



O gráfico de Nyquist tem várias vantagens: o formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica, sendo fácil extrapolar o semicírculo para a esquerda, até o eixo x, para ler a resistência da solução (R_{sol}) em alta frequência.⁸⁹ Quando a frequência tende a zero, os pontos tendem a interceptar o eixo real, onde pode ser determinado o valor de $R_{sol} + R_p$. É possível ainda determinar a capacitância (C) através de uma equação que relaciona a frequência do ponto onde Z_{im} obtém valor máximo com C e R_p de acordo com a Equação 6.⁸⁹

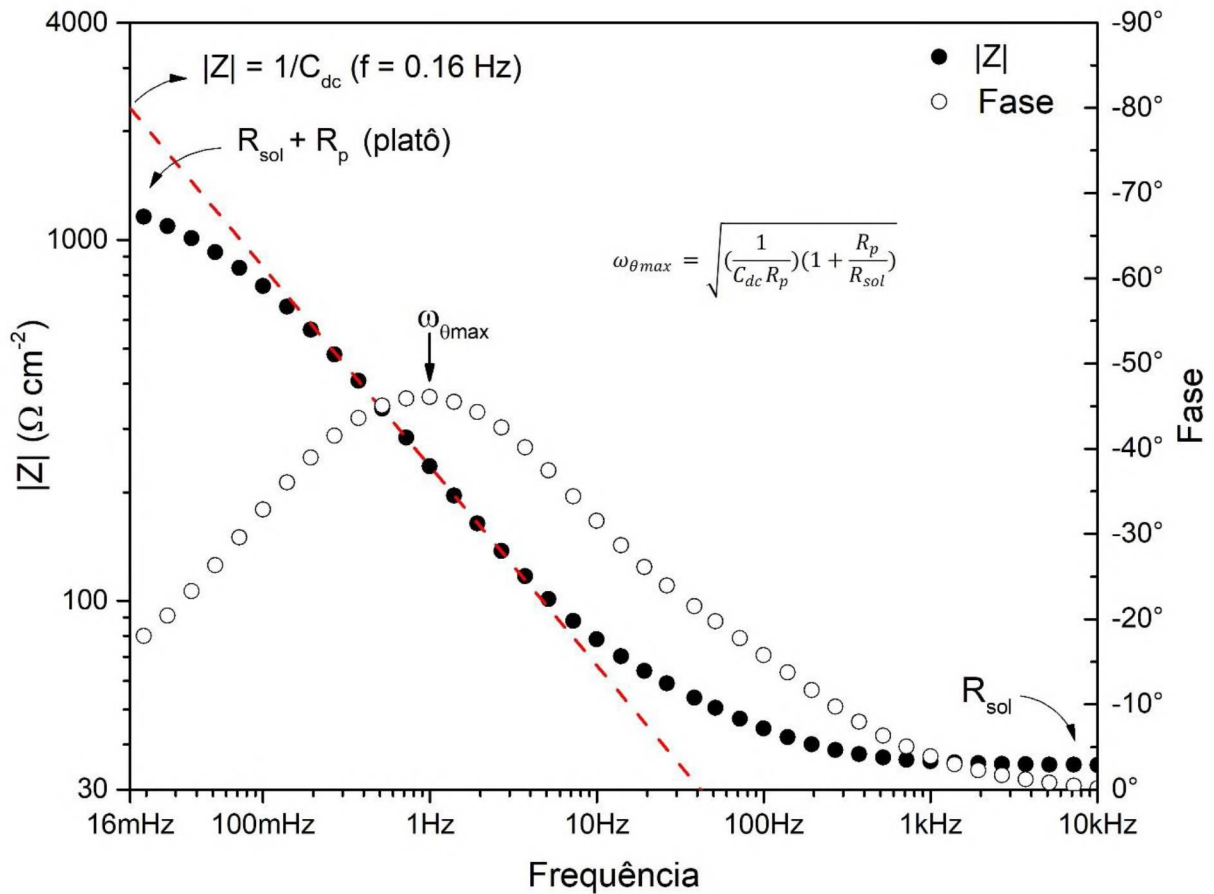
$$\omega_{max} = \frac{1}{CR_p} \quad \text{Equação 6}$$

A forma da curva (geralmente um semicírculo) não depende da resistência, o que possibilita comparar os resultados de duas experiências separadas que diferem apenas na posição do eletrodo de referência.⁸⁹ Outra vantagem desta representação gráfica é que ele enfatiza os componentes do circuito que estão em série. Porém, tem algumas desvantagens, como por exemplo, a frequência, que não aparece explicitamente. Apesar da resistência de solução (R_{sol}) e resistência de polarização (R_p) poderem ser facilmente lidas diretamente do gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente com o conhecimento da frequência. Se elementos de alta e baixa impedância estiverem em série, provavelmente o elemento de elevada impedância encobrirá a resposta do elemento de baixa impedância.⁸⁹

- Bode

A representação de Bode consiste na representação gráfica da impedância absoluta (em escala logarítmica) e o deslocamento de fase da impedância em função da frequência (em escala logarítmica) (Figura 22).

Figura 22 – Gráfico de Bode de um processo corrosivo do aço carbono em meio salino



O diagrama de Bode tem algumas vantagens sobre a representação de Nyquist. No gráfico de Bode os valores de frequência são explícitos, fornecendo uma descrição mais clara do comportamento dependente de frequência do sistema eletroquímico do que o gráfico de Nyquist, no qual os valores de frequência são implícitos em vez de explícitos. Permite uma extrapolação mais efetiva de dados de frequências mais altas. A escala logarítmica possibilita que uma ampla faixa de frequência seja plotada no gráfico, sendo que é dado um peso igual para cada década. O gráfico de Bode também mostra amplos intervalos de $|Z|$ no mesmo conjunto de eixos, sendo uma vantagem quando a impedância depende fortemente da frequência, como é o caso de um capacitor.⁸⁹ No gráfico $\log |Z|$ vs $\log \omega$ a impedância é dominada por R_{sol} e o \log de R_{sol} pode ser lido a partir do platô horizontal na região de altas frequências. Nas regiões de baixas frequências a resistência à polarização também contribui, e o \log de $R_{sol} + R_p$ pode ser lido a partir do platô horizontal. Nas frequências intermediárias essa curva deve ser uma linha reta com uma inclinação de

-1. Extrapolando esta linha para o eixo $\log |Z|$ em $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$, $f = 0,16$ Hz) produz o valor de capacitância de dupla camada (C_{dc}) pela Equação 7.⁸⁹

$$|Z| = \frac{1}{C_{dc}} \quad \text{Equação 7}$$

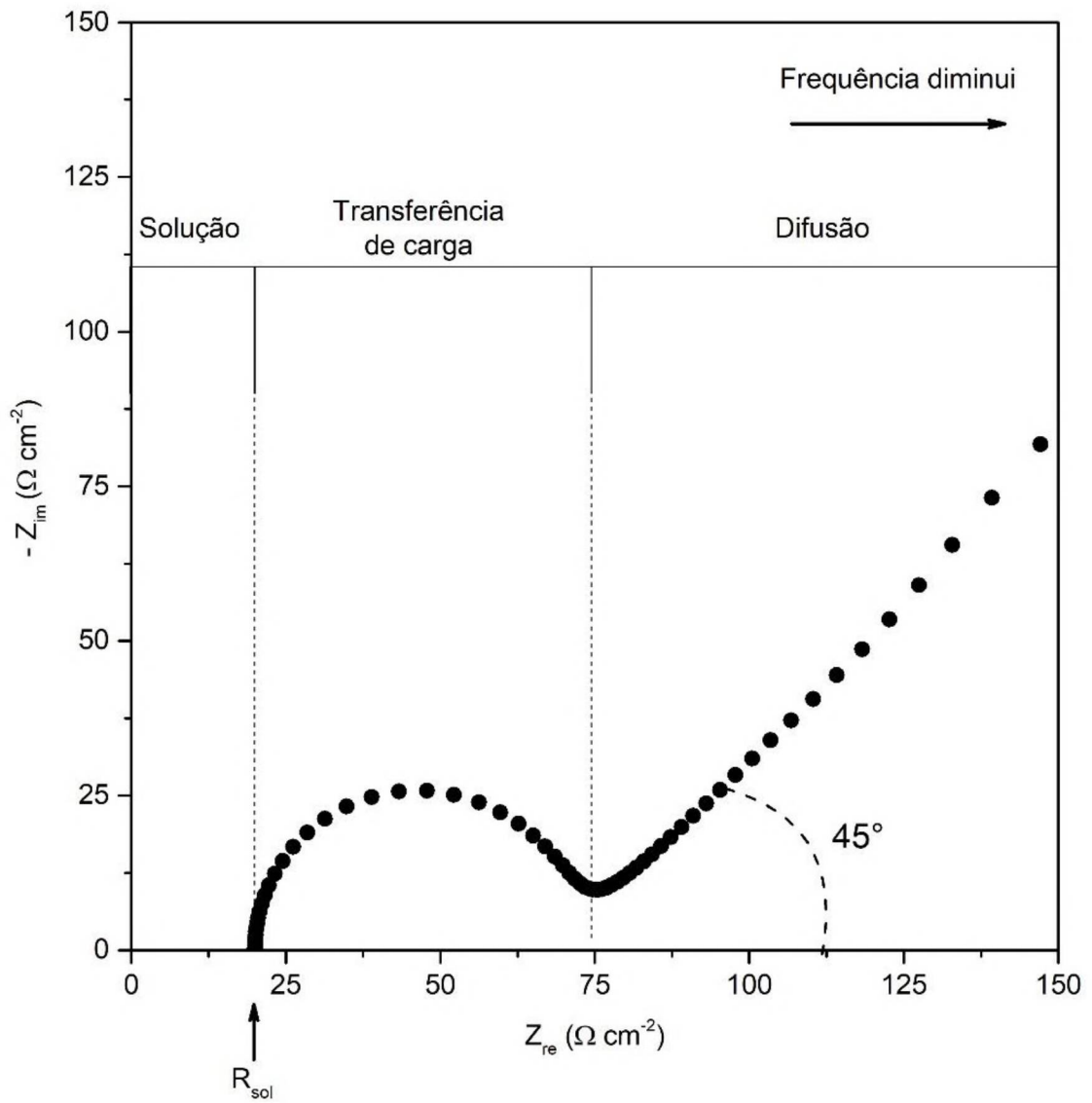
A representação de Bode também mostra o ângulo de fase θ . Quando o comportamento do sistema eletroquímico é dominado pela resistência, nos limites de alta e baixa frequência da Figura 22, o ângulo de fase é quase zero. Nas frequências intermediárias o θ aumenta à medida que o componente imaginário da impedância aumenta. A capacitância de dupla camada (C_{dc}), pode ser calculada a partir da Equação 8.⁸⁹

$$\omega_{\theta_{max}} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{dc}R_p}\right)\left(1 + \frac{R_p}{R_{sol}}\right)} \quad \text{Equação 8}$$

Onde $\omega_{\theta_{max}}$ é a frequência, em radianos, na qual o deslocamento de fase da resposta é máximo.

Quando o mecanismo de uma reação de corrosão eletroquímica é controlado parcialmente ou totalmente por processos de transporte de massa por difusão, a chamada “impedância de Warburg” é considerada. Neste caso, a corrente é defasada 45° do potencial aplicado, e no espectro de Nyquist, a impedância de Warburg é caracterizada por uma reta que forma um ângulo de 45° com o eixo real, como está apresentado na figura 23.^{84,87,89}

Figura 23 – Gráfico de Nyquist de um modelo com impedância de Warburg – adaptado de Carvalho et al.⁸⁷



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O alginato de sódio, a goma arábica, o álcool polivinílico (99% hidrolisado), a gelatina tipo “A”, o benzotriazol 1-H, ácido tânico e o óleo de linhaça foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todos os sais metálicos (NaCl , CaCl_2 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeCl_2 , CuSO_4 , ZnCl_2) e solventes (etanol, acetona, isopropanol) usados nesse trabalho foram de grau analítico. O óleo de soja (grau alimentício) e óleo mineral (USP) foi obtido no mercado local.

Os substratos metálicos usados para os ensaios eletroquímicos foram o aço AISI 1020, liga de alumínio 2024 (AA2024), zinco e cobre (1cm x 1 cm x 1 mm).

3.2. Triagem do método de encapsulamento

Esta etapa tem o objetivo de avaliar e otimizar métodos de encapsulamento e avaliar os materiais de parede para o desenvolvimento do método final de obtenção de cápsulas multifuncionais.

3.2.1. Controle dos parâmetros da técnica de Complexação Polieletrólítica

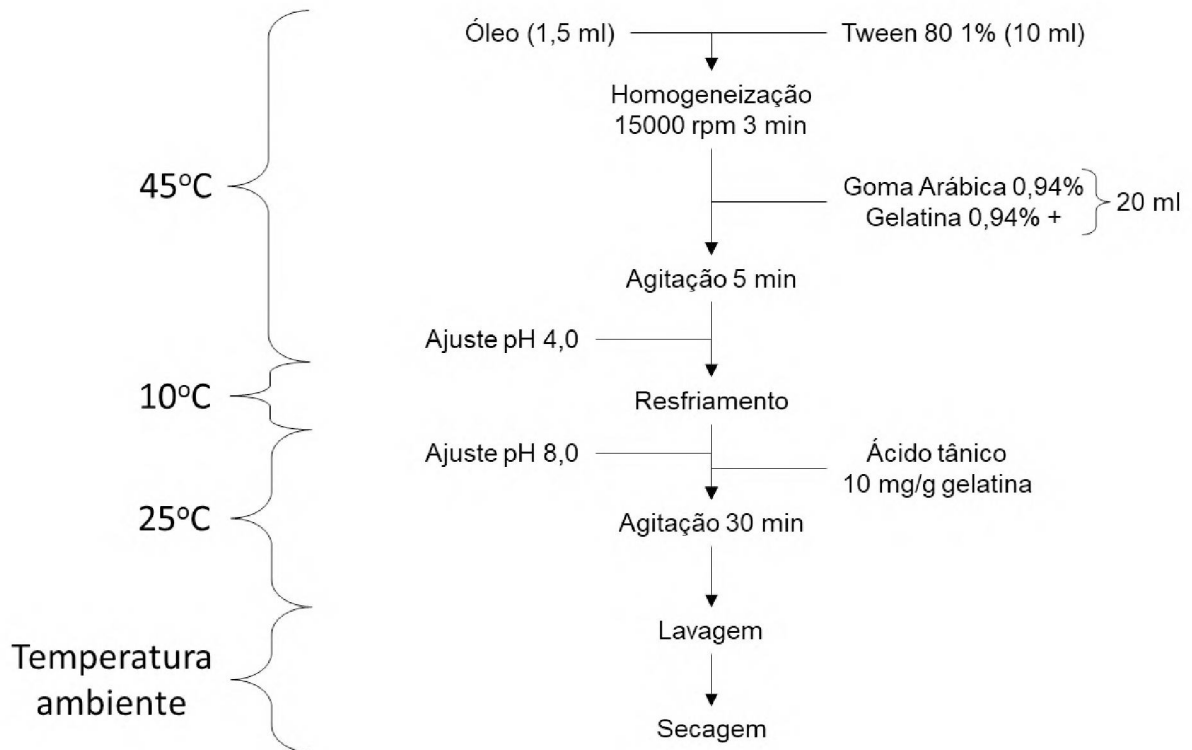
As microcápsulas obtidas pelo método de complexação polieletrólítica foram baseadas no método descrito por Thies e Lamprecht *et al.*^{7,90} Dois tipos de microcápsulas foram avaliados:

- Método 1: Gelatina tipo A + goma arábica

O procedimento, resumido na Figura 24, consistiu em preparar uma emulsão adicionando 1,5 mL de óleo de soja em 10 mL (45°C) de solução de 1% de polisorbato 80 (45°C), seguido por homogeneização a 15000 rpm por 3 minutos. 20 mL de solução contendo 0,94% (m/m) de goma arábica e 0,94% (m/m) de gelatina (45°C) foi vertida sobre a emulsão e agitada por 5 minutos. O pH foi corrigido para 4,0, sob agitação, pela adição de HCl 0,05 mol L^{-1} . O sistema foi resfriado a 10°C, sob agitação constante. A reticulação foi realizada a 25°C, adicionando ácido tânico na proporção de 10 mg por g de gelatina, e o pH do meio foi ajustado para 8,0 por adição de NaOH

0,05 mol L⁻¹ e mantido por 30 minutos sob agitação. Após o período de reticulação as cápsulas foram filtradas à vácuo em papel de filtro com funil de Büchner e lavadas com isopropanol até completa secagem.

Figura 24 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Método 1



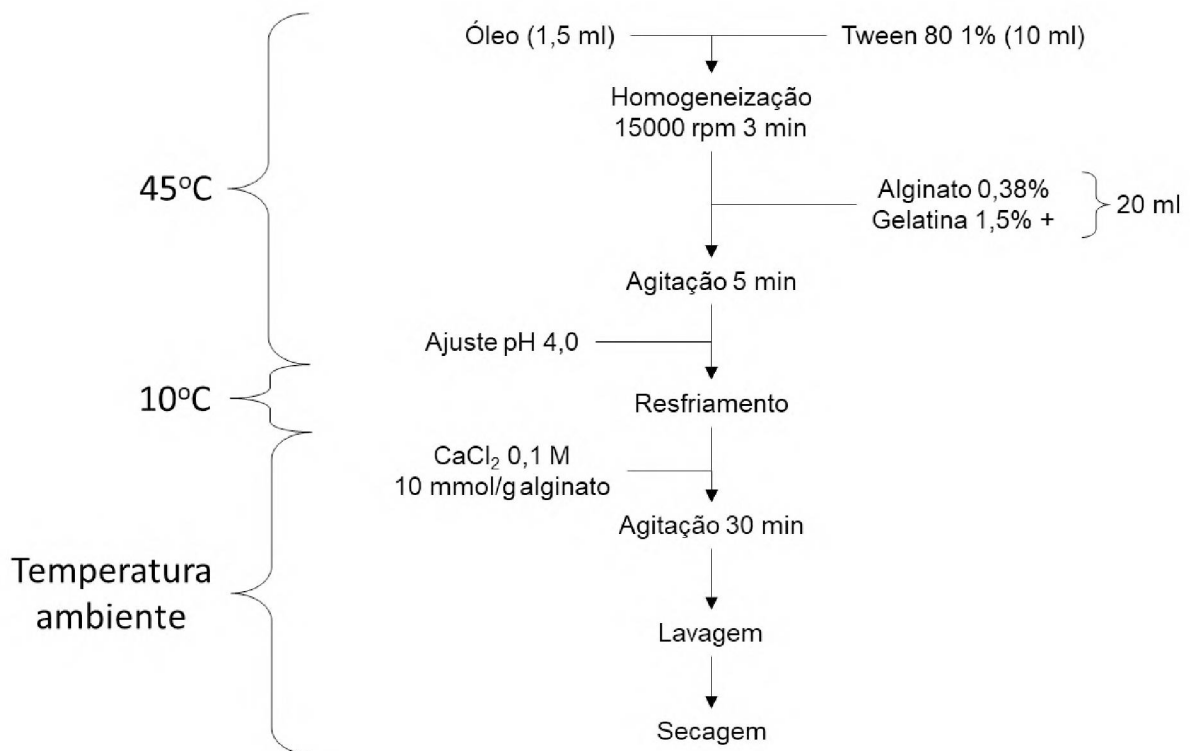
- Método 2: Gelatina tipo A + alginato de sódio

O procedimento de preparo, resumido na Figura 25, consistiu em preparar uma emulsão adicionando 1,5 mL de óleo de soja em 10 mL (45°C) de solução de 1% de polisorbato 80 (45°C), seguido por homogeneização a 15000 rpm por 3 minutos. 20 mL de solução contendo 0,38% (m/m) de alginato e 1,5% (m/m) de gelatina (45°C) foi vertida sobre a emulsão e agitada por 5 minutos. O pH foi corrigido para 4,0, sob agitação, pela adição de HCl 0,05 mol L⁻¹. O sistema foi resfriado a 10°C, sob agitação constante (Figura 15). A reticulação foi realizada a temperatura ambiente adicionando CaCl₂ na proporção de 10 mmol por g de alginato e mantido por 30 minutos sob agitação. Após o período de reticulação as cápsulas foram filtradas à

vácuo em papel de filtro com funil de Büchner e lavadas com isopropanol até completa secagem.

O pH de complexação usado para a coacervação entre gelatina/goma arábica foi 4,0 conforme dados da literatura.⁴

Figura 25 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Método 2



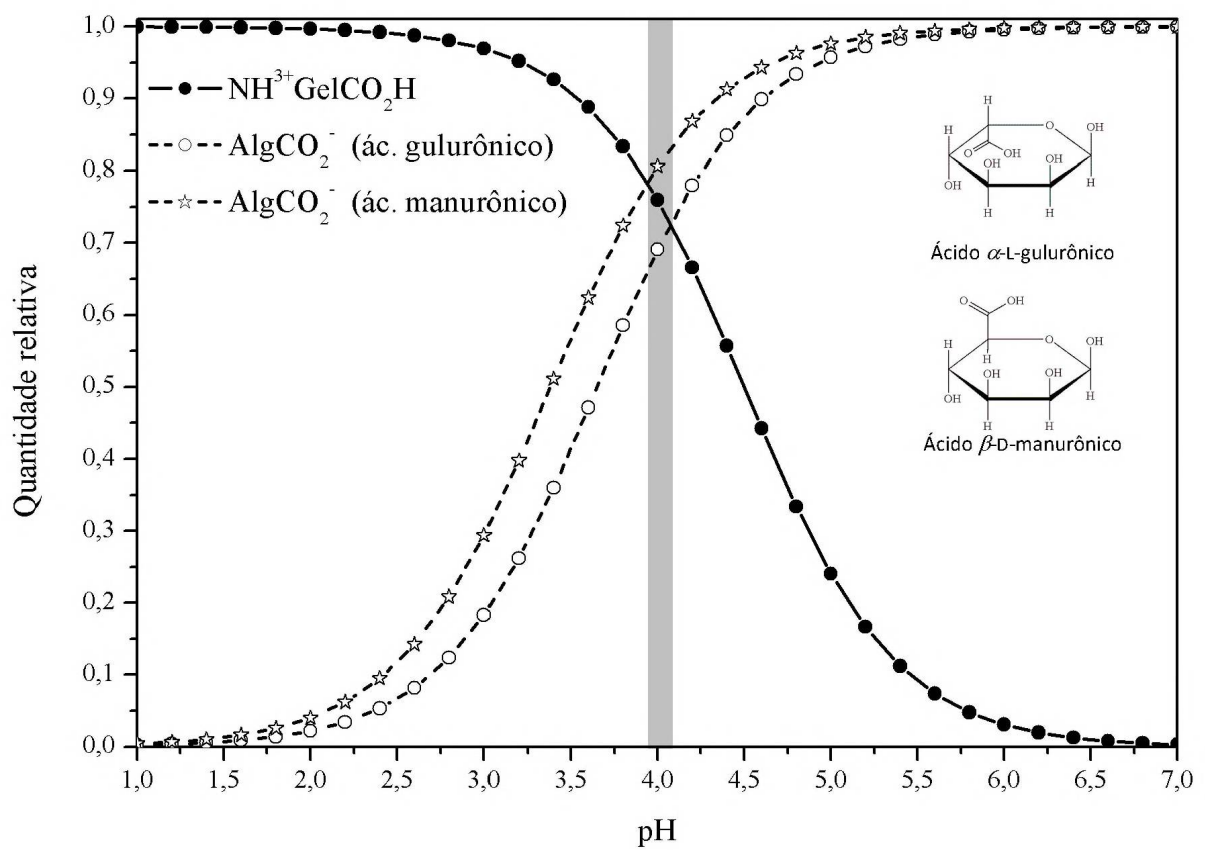
O pH de complexação entre gelatina e alginato de sódio foi estimado a partir da análise do *pka* das macromoléculas pela determinação do grau de ionização dos grupos amina e ácidos urônicos em função do pH da gelatina e alginato, respectivamente, pelo uso da Equação 9 – a e Equação 9 – b. Considerando que o alginato é constituído por uma mistura variável de ácido gulurônico e ácido manurônico, foi usado os valores de *pka* destes grupos isoladamente. Foram usados valores de *pka* de 4,50, 3,38 e 3,65 para gelatina tipo “A”, ácido manurônico e ácido gulurônico, respectivamente, obtidos em literatura.^{4,91} O pH de complexação determinado foi de aproximadamente 4,0, conforme representado na Figura 26, que se encontra no intervalo entre o pH dos grupos ácidos isolados.

$$a) \alpha_{\text{alginato}} = 100 - \frac{100}{1+10^{(pH-pKa)}}$$

Equação 9

$$b) \alpha_{\text{gelatina}} = 100 - \frac{100}{1+10^{(pKa-pH)}}$$

Figura 26 – Determinação do pH de formação de complexo polieletrólítico entre gelatina e alginato de sódio. ○ – Quantidade relativa de ácido gulurônico ionizado. ☆ – Quantidade relativa de ácido manurônico ionizado. ● – Quantidade relativa de gelatina protonada



3.2.2. Avaliação do alginato como componente ativo da parede da cápsula

3.2.2.1. Gelificação ionotrópica

As micropartículas obtidas por gelificação ionotrópica foi realizada segundo os esquemas:

- Gelificação ionotrópica por gotejamento

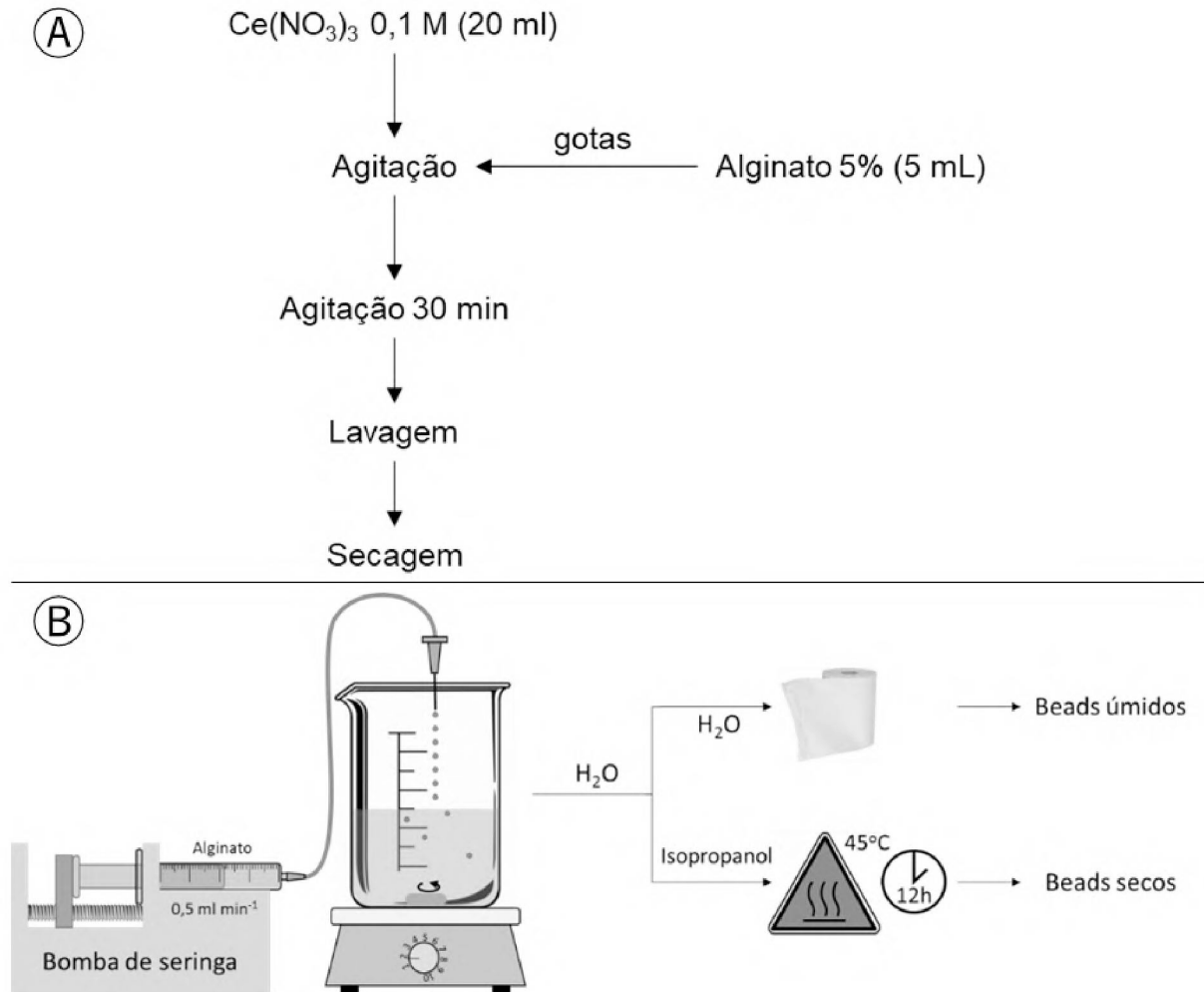
Os *beads* de alginato foram preparados pelo método de gelificação iônica por gotejamento (Figura 27). Para isso a solução de alginato 2% (m/v) foi colocado em uma seringa de vidro de 5 mL acoplada a uma agulha de insulina. 5 mL da solução de alginato foi gotejada sobre 20 mL da solução reticulante ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com o auxílio de uma bomba de seringa, com fluxo de $200 \mu\text{L min}^{-1}$. Os *beads* formados foram mantidos na solução reticulante por 30 min para total reticulação do alginato. Os *beads* obtidos foram lavados 5 vezes com água destilada.

A secagem dos *beads* foi dividida em duas partes:

a) Secagem do excesso de água (*beads* úmidos): Os *beads* foram colocados sobre uma folha de papel absorvente para a remoção do excesso de água livre;

b) Secagem para completa remoção de água (*beads* secos): Os *beads* secos foram obtidos por secagem em estufa por 12 h a 45°C .

Figura 27 – (A) Fluxograma do método de obtenção de microgéis por gelificação ionotrópica por gotejamento. (B) Esquema do aparato de preparo dos géis

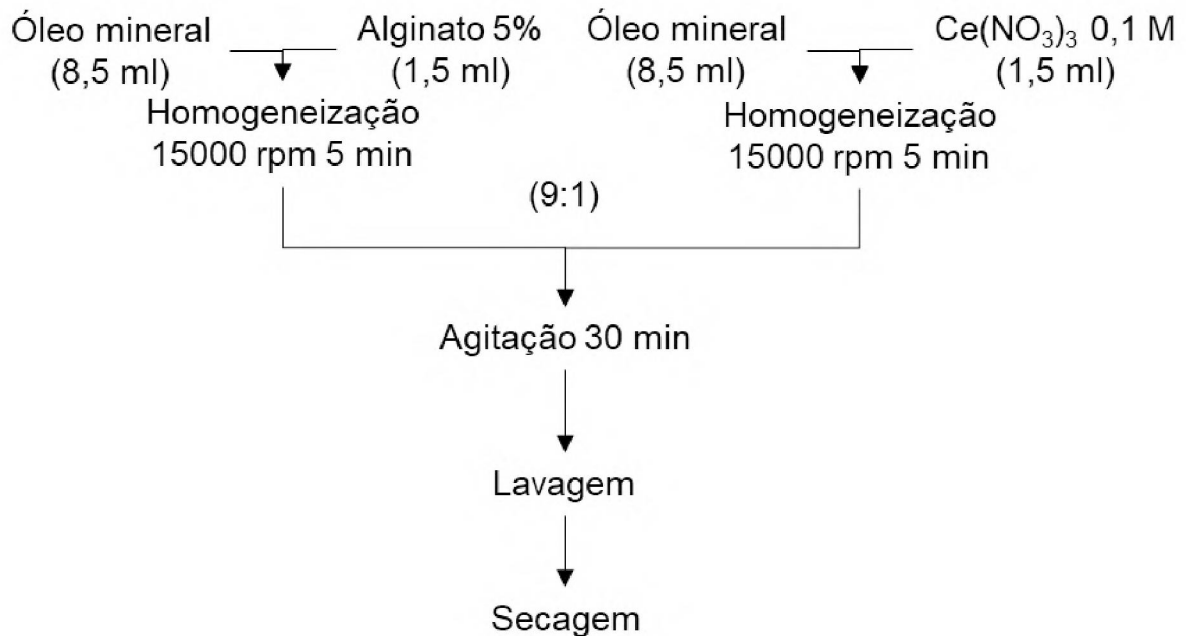


- Gelificação ionotrópica em miniemulsão inversa

O procedimento de preparo de microgéis foi baseado no método descrito por Ethirajan *et al.*⁹², que consiste na combinação de duas miniemulsões inversas A e B, onde A contém gotículas de alginato e B contém gotículas de nitrato de cério (Figura 28). Para o preparo da miniemulsão inversa A, 1,5 mL de solução de alginato 5% m/m foi adicionado a 8,5 mL de óleo mineral e homogeneizado a 15000 rpm por 5 minutos para se obter uma miniemulsão estável. A miniemulsão B foi preparada adicionando 1,5 mL de solução de Ce(NO₃)₃ (0,1 mol L⁻¹) e 8,5 mL de óleo mineral, posteriormente homogeneizado a 15000 rpm por 5 minutos. Imediatamente após isso,

a miniemulsão inversa B foi adicionada à miniemulsão inversa A (relação volumétrica: 9:1) e a mistura foi agitada por 30 minutos para a formação dos microgéis.

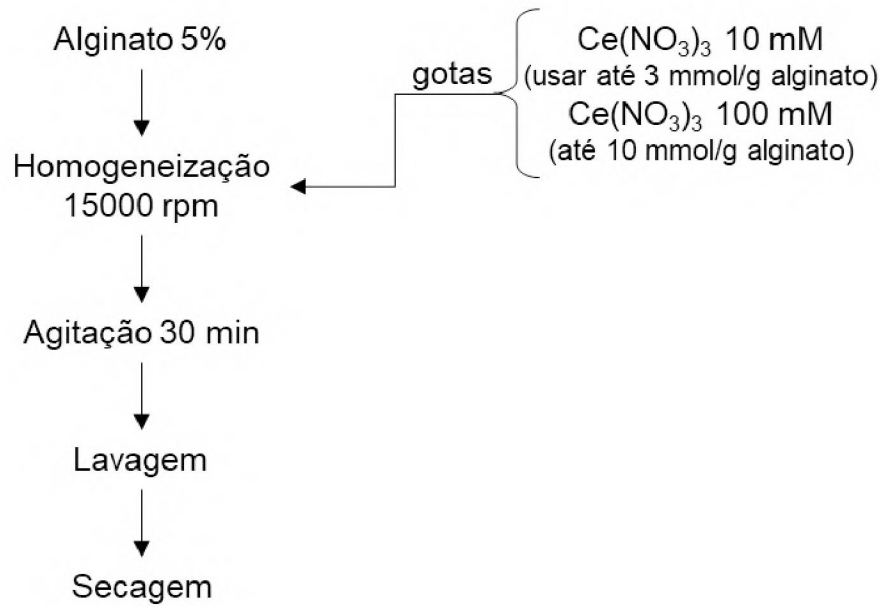
Figura 28 – Fluxograma do método de obtenção de microgéis por miniemulsão inversa/gelificação ionotrópica



- Gelificação ionotrópica por difusão controlada

Os *beads* de alginato preparados pelo método de gelificação ionotrópica por difusão controlada consiste na adição lenta de solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (10 mmol L^{-1}) na solução de alginato 5% (m/v) sob agitação intensa (15000 rpm) até atingir a concentração de 3 mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ por grama de alginato. Depois uma solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mais concentrada (100 mmol L^{-1}) é usada e continua-se a adição lenta sob agitação intensa (15000 rpm) até atingir a concentração de 10 mmol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ por grama de alginato. Após a adição da solução reticulante, os microgéis formados foram mantidos na solução reticulante, sob agitação, por 30 min para total reticulação do alginato (Figura 29). Após o período de reticulação os microgéis foram filtradas vácuo em papel de filtro com funil de Büchner e lavados com isopropanol até completa secagem.

Figura 29 – Esquema de obtenção de nanogéis por gelificação ionotrópica com difusão controlada



3.2.2.2. Interação do alginato com diferentes cátions

Beads de alginato foram obtidos por gelificação ionotrópica por gotejamento, conforme descrito no tópico 3.2.2.1 usando diferentes cátions metálicos como reticulantes: Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CaCl_2 , CuSO_4 , ZnCl_2 respectivamente). Os *beads* secos (0,1 g) foram adicionados em diferentes meios (20 mL) contendo NaCl , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, CuSO_4 ou ZnCl_2 (50 mmol L^{-1}) para avaliar se ocorre alguma interação com os íons presentes no meio, por um período de 24 h. Após este período, os *beads* foram secos em papel toalha e colocados em papel milimetrado para avaliação das características macroscópicas (cor, forma, aspecto, diâmetro), com a finalidade de detectar alterações que evidenciem a troca iônica. Estes cátions foram escolhidos por fazerem parte da composição das ligas metálicas mais comumente usadas na indústria, tais como o aço carbono (Fe^{2+} e Fe^{3+}), ligas de alumínio (Al^{3+}), cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}) e latão (Zn^{2+} e Cu^{2+}).

3.2.3. Avaliação do alginato com trocador de íons Ce^{3+}

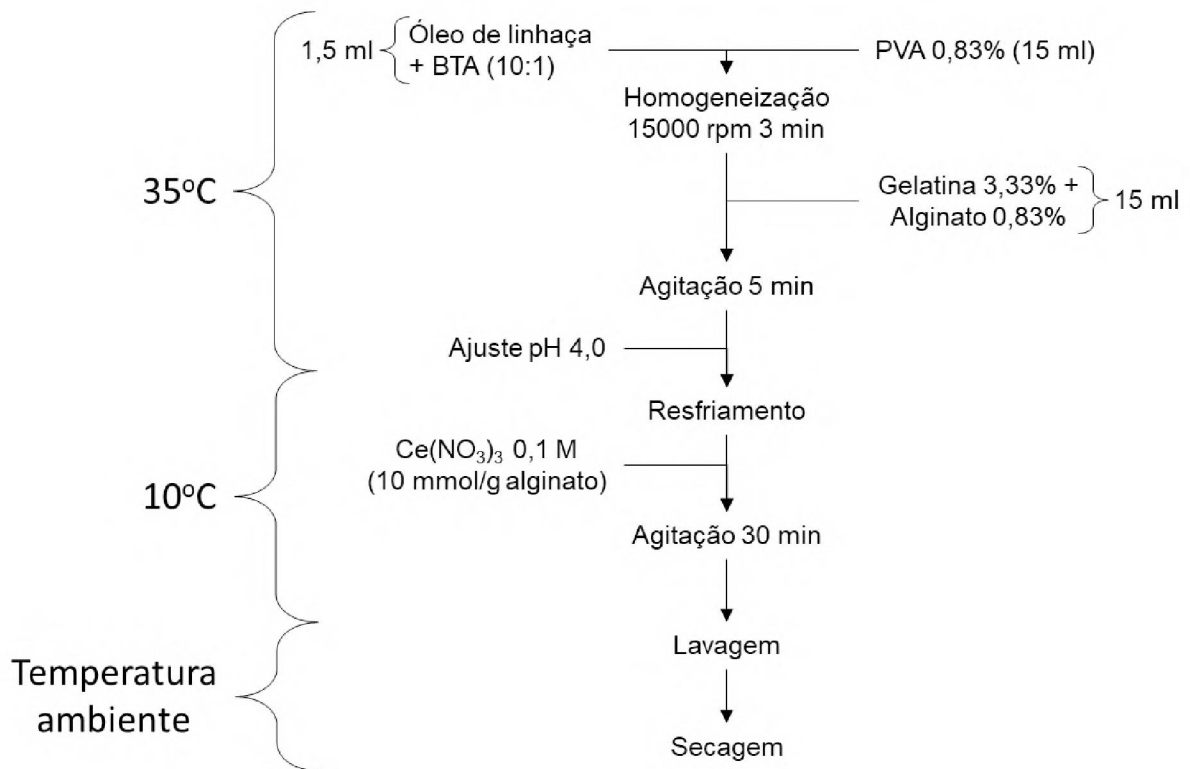
Os *beads* secos de Alg/ Ce^{3+} foram avaliados em ensaios de resistência à corrosão para se verificar a capacidade de liberação do cério a partir da matriz de alginato com a finalidade de avaliar a potencial aplicação do alginato como um componente ativo da parede da microcápsula, sendo capaz de atuar como um reservatório de íons cério, liberando-os quando necessário. Métodos descritos no tópico 3.5.

3.3. Método de encapsulamento – Cápsulas multifuncionais

A partir dos resultados obtidos na etapa de triagem, o método de encapsulamento para obtenção de microcápsulas multifuncionais segue descrito abaixo.

As microcápsulas foram obtidas via complexação de gelatina tipo A e alginato de sódio conforme esquema da Figura 30. O procedimento de preparo consistiu em dissolver 1 g de BTA em 1 mL de etanol e 9 mL de óleo de linhaça. Preparou-se uma emulsão adicionando 1,5 mL de óleo de linhaça com BTA em 15 mL (35°C) de solução de 0,83% (m/v) de PVA (35°C), seguido por homogeneização a 15000 rpm por 3 minutos. Verteu-se 20 mL de solução contendo 0,83% de alginato e 3,33% de gelatina (35°C) sobre a emulsão e agitar por 5 minutos. O pH foi corrigido para 4,0, sob agitação, pela adição lenta de HCl 0,01 mol L⁻¹. O sistema foi resfriado a 10°C, sob agitação constante. A reticulação foi realizada a temperatura ambiente adicionando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 mol L⁻¹) na proporção de 10 mmol por g de alginato e mantido por 30 minutos sob agitação. Após o período de reticulação as cápsulas foram filtradas à vácuo em papel de filtro com funil de Büchner e lavadas com isopropanol até completa secagem.

Figura 30 – Fluxograma do método encapsulamento por coacervação complexa – Cápsulas multifuncionais



3.4. Caracterização de microcápsulas

As análises foram realizadas em colaboração com o Professor Dr. Mário Guerreiro Silva Ferreira da Universidade de Aveiro, Portugal, durante doutorado sanduiche, e em colaboração com o Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (Curitiba-PR).

3.4.1. Tamanho e distribuição de tamanhos

O tamanho e distribuição de tamanhos das microcápsulas foram calculados por análise de imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica, de pelo menos 300 unidades de cada amostra, com o auxílio do software *open source ImageJ*

3.4.2. Potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento *Zetasizer nano series ZS90* (Malvern Instruments), e em equipamento *ZetaPALS zeta potential analyser* (Brookhaven). Para a medição do potencial zeta as amostras foram previamente lavadas e redispersas em água ultrapura. Os valores de potencial zeta são uma média obtida por pelo menos 10 leituras por amostra calculados usando a equação de *Smoluchowski*.

3.4.3. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros foram obtidos em Espectrômetro Bruker IFS55 equipado com célula ATR Golden Gate horizontal.

3.4.4. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Labsys TG-DSC16 (Setaram), com aquecimento até 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera de O₂.

3.4.5. Espectroscopia no UV-vis

A quantificação de cério encapsulado em relação ao alginato (mg g⁻¹) foi realizada recolhendo a alíquota do sobrenadante do método descrito no tópico 3.2.2, subtópico *Gelificação ionotrópica por gotejamento*, e quantificando em espectrofotômetro UV-Vis ($\lambda = 253 \text{ nm}$). A concentração de cério complexado foi calculada conforme descrito na Equação 10.

$$[Ce]/Alg = \frac{\left(\frac{[Ce]i \times Vol_{Ce(NO_3)_3}}{Vol_{Ce(NO_3)_3} + \left(Vol_{alg} - \left(\frac{a \times [Alg] \times Vol_{alg}}{1000 \times (1 - a)} \right) \right)} - \frac{Abs - 0.006}{0,745} \right)}{Vol_{alg} \times [Alg]} \quad \text{Equação 10}$$

$[Ce]_i$ = concentração inicial de cério (mmol L^{-1})

$Vol_{Ce(NO_3)_3}$ = volume da solução de nitrato de cério (L)

Vol_{alg} = volume da solução de alginato (L)

$[Alg]$ = concentração da solução de alginato (g L^{-1})

α = grau de hidratação dos beads de Alg/Ce³⁺ (%)

Abs = valor da absorbância do sobrenadante

3.5. Ensaios de resistência à corrosão

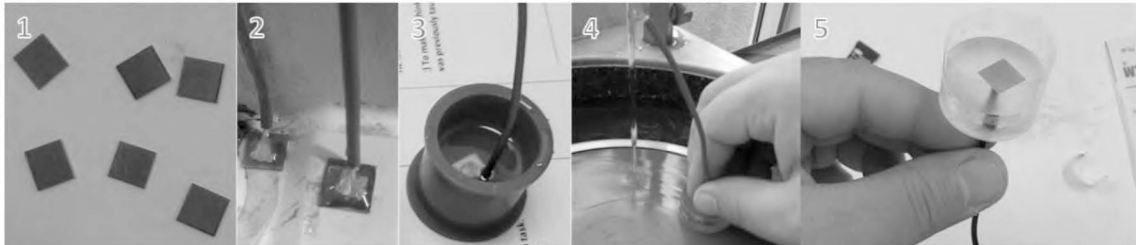
Os ensaios de resistência à corrosão foram realizados em colaboração com o Professor Dr. Mário Guerreiro Silva Ferreira da Universidade de Aveiro, Portugal, durante doutorado sanduiche.

3.5.1. Corpos de prova

O preparo dos corpos de prova de aço AISI 1020, Liga de alumínio 2024, Zinco e Cobre foi realizado como descrito a seguir.

As placas metálicas foram cortadas na dimensão de 1 cm x 1 cm (Figura 31 – 1) e um contato elétrico foi soldado em um dos lados da chapa (Figura 31 – 2). As placas com o contato foram embutidas em resina epoxídica (Figura 31 – 3). Após a cura da resina as amostras foram polidas em lixa água de carbetto de silício, sequencialmente, com granulometria mesh 320, 400, 600, 800 e 1200 (Figura 31 – 4), com auxílio de uma politriz. Cada lixa foi usada até a marcação da lixa anterior não ficar visível, sendo posteriormente lavadas com água destilada e acetona. A resina foi envolvida com fita adesiva para servir como reservatório da solução salina (Figura 31 – 5). Todos os ensaios realizados utilizou-se o volume final de 10 mL.

Figura 31 – Preparo do substrato metálico para avaliação da inibição da corrosão. 1) Chapa metálica cortada 1x1x0,1 cm; 2) Solda do fio de contato; 3) Fixação da chapa em resina epóxi; 4) Polimento do metal; 5) Fixação de fita adesiva para permitir retenção de líquido sobre o metal



3.5.2. Inspeção macroscópica da inibição de corrosão

O ensaio foi realizado adicionando aos corpos de prova preparados segundo metodologia descrita no item 3.5.1, solução de NaCl 50 mmol L⁻¹ contendo os *beads* secos em estudo, por 120 h, à temperatura ambiente em câmara úmida para evitar evaporação da solução. A ocorrência de corrosão foi avaliada por inspeção visual.

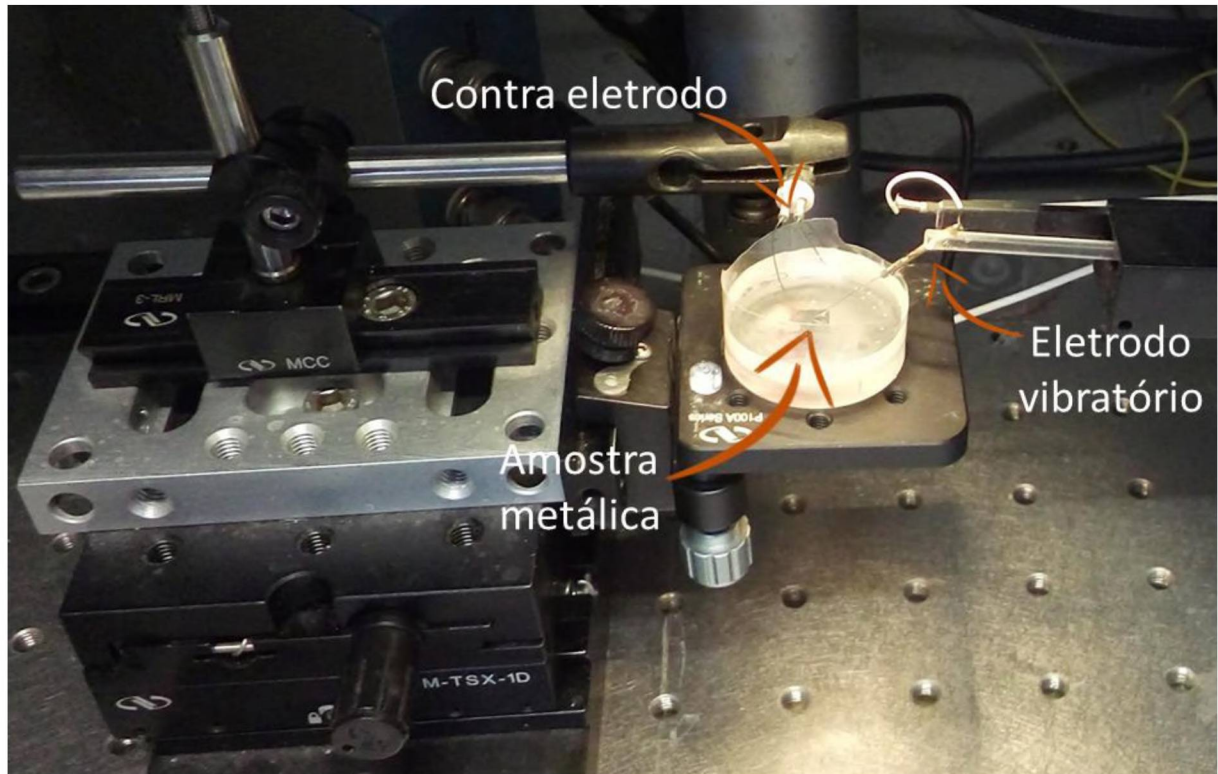
3.5.3. Curva de polarização

A curva de polarização para os substratos AA2024 e Aço AISI 1024, após 1 h de imersão em NaCl 50 mmol L⁻¹, com e sem adição de *beads* de Alg/Ce³⁺ (5 g L⁻¹), foi obtida faixa de potencial de -1,4 V a -0,5 V com velocidade de varredura de 0,01 mV/s.

3.5.4. Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

As medidas SVET foram feitas usando o equipamento da *Applicable Electronics Inc.* (Figura 32), com microeletrodo de platina (10 µm), frequência de vibração nos eixos x e z de 115 e 69 Hz respectivamente, e amplitude de vibração de 10 µm a uma distância de 100 µm da superfície. Os mapas foram compostos por 35 x 35 pontos com intervalo de 0,2 s entre cada medida, em solução de NaCl 50 mmol L⁻¹. As regiões catódicas são representadas pela cor azul e anódicas pela cor vermelha.

Figura 32 – Sistema de eletrodos para análise de SVET

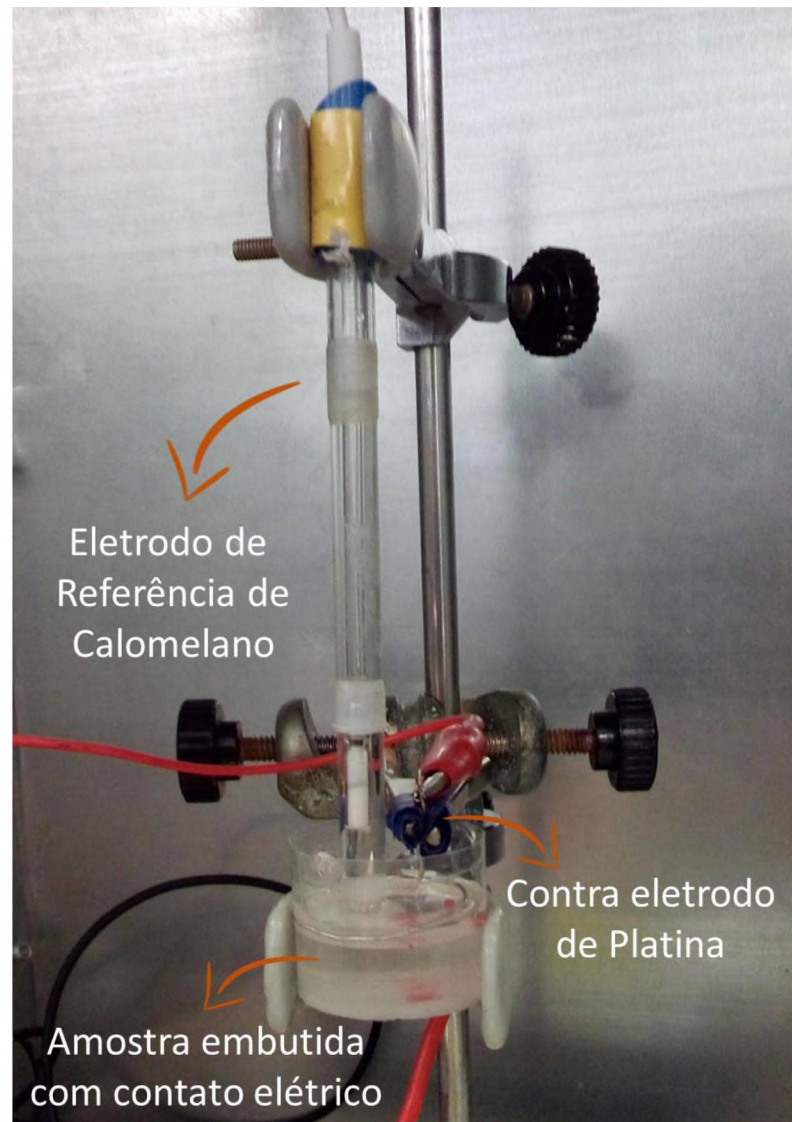


A técnica de SVET permite a obtenção de um mapa das reações catódicas e anódicas que estão ocorrendo na superfície do metal avaliado com maior sensibilidade do que a observação visual.

3.5.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As análises foram realizadas em um potenciostato/galvanostato com módulo acoplado de EIE empregando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos em meio salino de NaCl 50 mmol L⁻¹ (Figura 33). A variação de frequência foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de 10 mV. O potencial DC aplicado foi determinado após acompanhamento do potencial de circuito aberto (E_{ca}) por 1 h antes do início do ensaio. Os gráficos de FRA (*Frequency Response Analysis*) foram acompanhados para evitar a polarização da amostra durante os ensaios de EIE.

Figura 33 – Sistema de eletrodos para análise de EIE e curva de polarização



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Triagem do método de encapsulamento

4.1.1. Controle dos parâmetros da técnica de complexação polieletrólítica

O método de complexação polieletrólítica é um método voltado para o encapsulamento de compostos hidrofóbicos. O óleo de soja foi usado como núcleo modelo nos ensaios de triagem. Inicialmente foram escolhidos polímeros naturais conhecidos para a avaliação da capacidade de controle de tamanho das cápsulas obtidas (goma arábica e a gelatina tipo A) e uma metodologia de preparo já descrita. Para atingir o objetivo de obter cápsulas com o tamanho inferior a 20 μm com baixa polidispersão de tamanhos e alta eficiência de encapsulação, algumas modificações no método foram realizadas:

- A emulsão foi preparada somente com uma solução de tensoativo, para que o tamanho, estabilidade e homogeneidade pudessem ser facilmente controlados pela escolha do tipo, quantidade de tensoativo e condições de homogeneização;
- Os polímeros foram adicionados no meio emulsionado ao mesmo tempo e já com a diluição final, para reduzir o tempo de execução da técnica.

Com o método 1 foi possível obter cápsulas de gelatina/goma arábica com tamanhos bem reduzidos e baixa polidispersão de tamanhos ($1,19 \mu\text{m} \pm 0,18 \mu\text{m}$) e elevada eficiência de encapsulamento ($>85\%$). As cápsulas apresentaram valores de potencial zeta de +19 mV.

Ao trocar a goma arábica por alginato de sódio, no método 2 (Figura 25), buscou-se a adição de uma propriedade de retenção iônica à parede da cápsula, o que permite o desenvolvimento de uma cápsula capaz de reter um composto hidrofóbico no núcleo e um polímero na parede, compondo, assim, uma cápsula bifuncional. As cápsulas de gelatina/alginato de sódio apresentaram grande polidispersão, apresentando tamanhos de 400 nm a $> 10 \mu\text{m}$, com potencial zeta de aproximadamente -20 mV.

A grande variação de tamanho observada para as cápsulas de gelatina/alginato foi devido a uma particularidade do alginato, que durante a etapa de ajuste de pH, se mostrou altamente sensível à velocidade de acidificação do meio, pois quanto mais rápido a velocidade de acidificação, maior a probabilidade das cadeias de alginato precipitarem devido à redução de solubilidade pela diminuição dos grupos ionizados, o que levou a um aumento da interação polímero-polímero e

consequente formação de nanoprecipitados, o que acabam competindo com a formação de complexos alginato-gelatina. Desta forma é de extrema importância o controle da concentração da solução ácida usada e a velocidade da etapa de controle do pH no processo de encapsulamento por coacervação complexa usando alginato como um dos polímeros formadores de parede.

O processo de microencapsulamento por coacervação complexa apresenta várias etapas que influenciam diretamente as características da microcápsula e a eficiência do método. Dentre as etapas importantes estão a velocidade de agitação, o ajuste do pH, a concentração dos polímeros, a característica do composto hidrofóbico que será encapsulado.

A velocidade de agitação interfere principalmente nas características da emulsão preparada, o que pode influenciar diretamente no tamanho das microcápsulas, pois compõem seu núcleo. Caso a emulsão seja muito grosseira, com tamanhos de gotas muito grandes e heterogêneos, as microcápsulas também apresentarão tamanhos elevados e com grande tendência de apresentar polidispersão elevada de tamanhos. Outra influência importante nas características da microcápsula é a obtenção de microcápsulas polinucleares ou mononucleares (Figura 34). Quando o tamanho das gotículas da emulsão formada aproxima-se do tamanho final das microcápsulas, a possibilidade de obtenção de cápsulas mononucleares é maior, enquanto que quando as gotículas são muito menores que o tamanho final das microcápsulas a possibilidade de obtenção de cápsulas polinucleares é maior. A agitação também interfere na formação dos coacervados poliméricos durante a etapa de correção do pH, onde existe uma faixa de velocidade de agitação ideal, capaz de permitir a formação dos coacervados (Figura 34) e evitar seu rompimento (Figura 35). Quando a agitação é muito grande, os coacervados são desfeitos e uma massa polimérica amorfa é formada, reduzindo a eficiência de encapsulamento, aumentando o resíduo e instabilidade do processo.

Figura 34 – Microscopia óptica de cápsulas de alginato-gelatina encapsulando óleo de linhaça obtidas em condições ideais de complexação. (A) (B) (D) (E) – Microcápsulas polinucleares. (C) (F) – Microcápsulas mononucleares

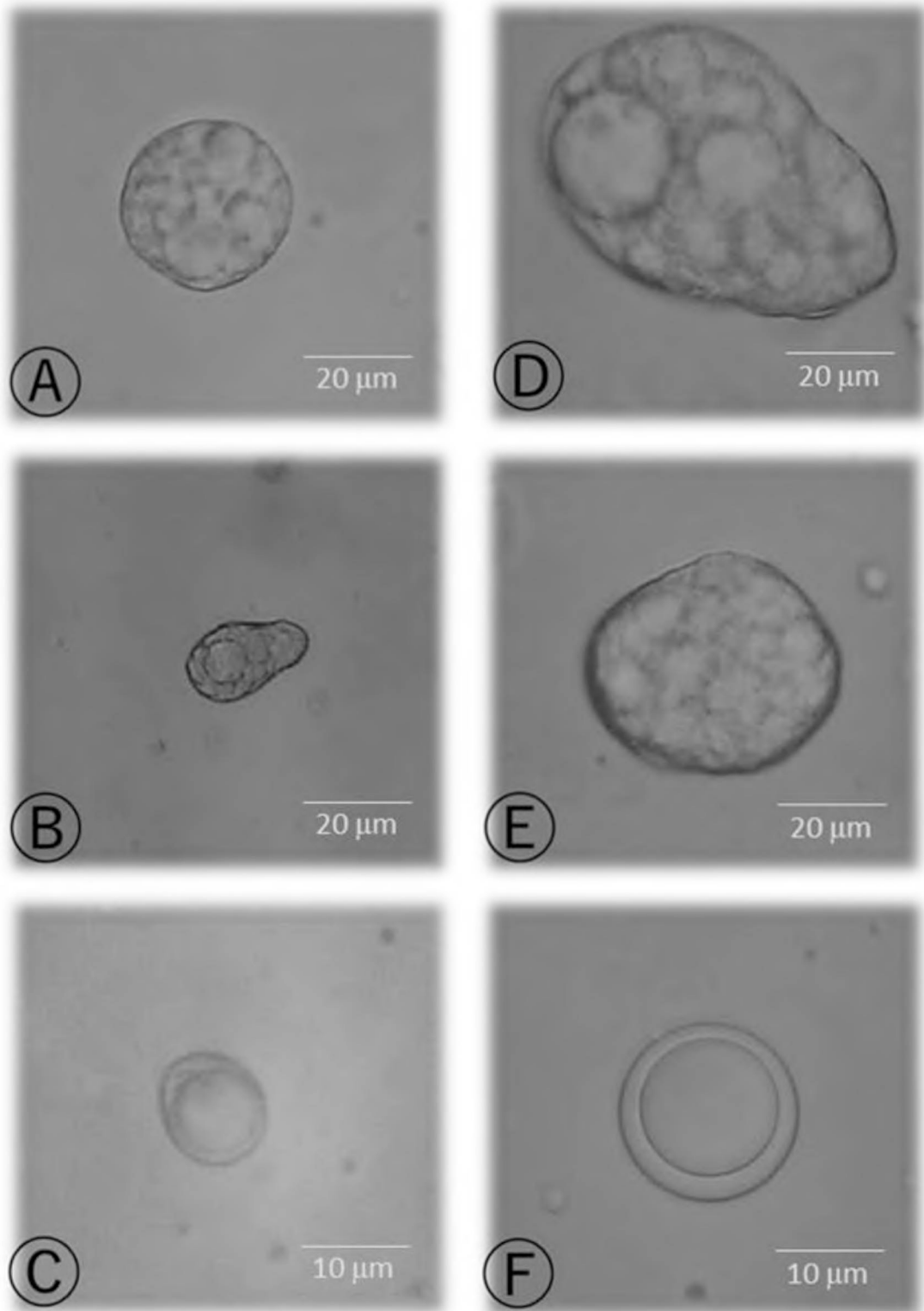
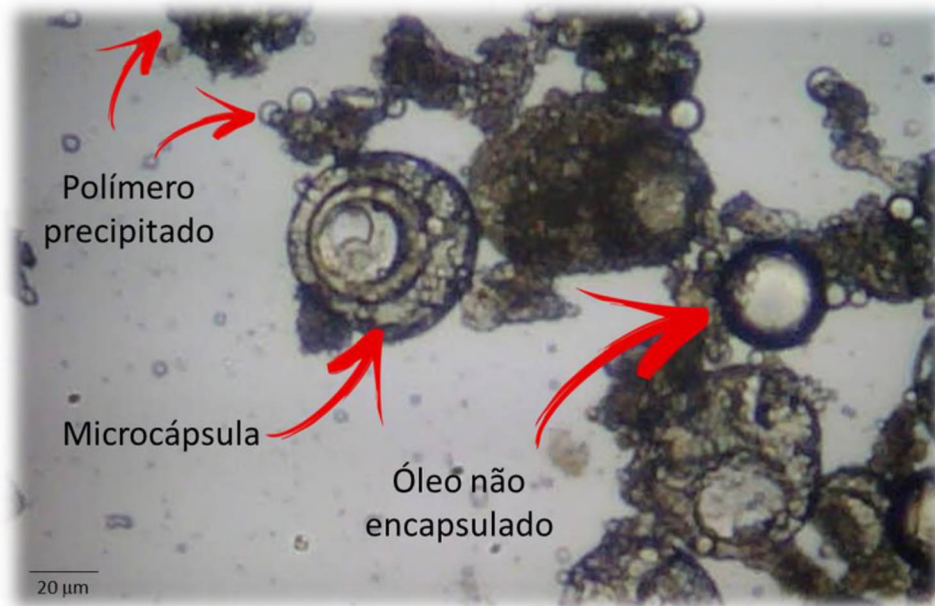
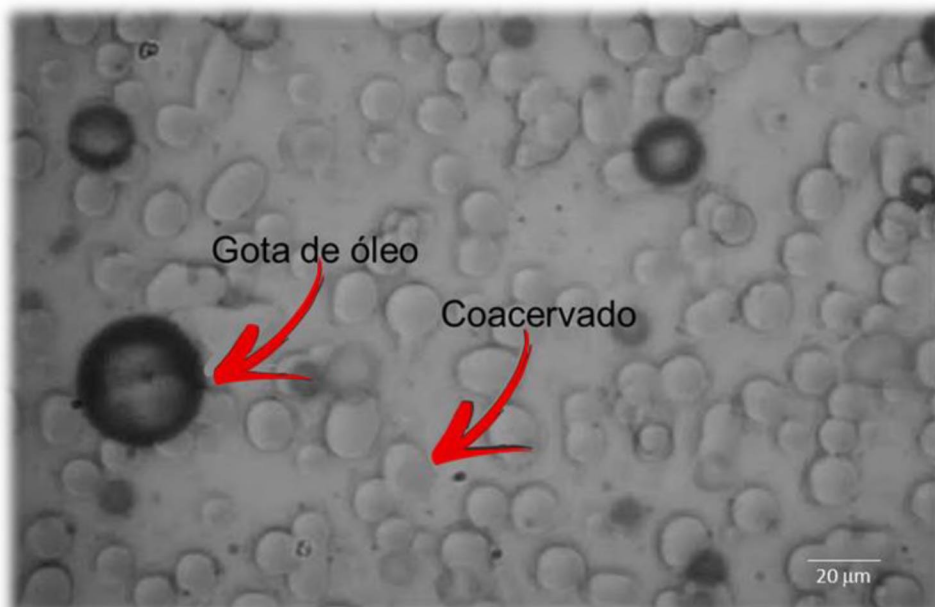


Figura 35 – Microscopia óptica de microcápsulas de alginato-gelatina encapsulando óleo de linhaça obtidas em condições não ideais de complexação



O ajuste do pH é a etapa que equilibra as cargas opostas dos polímeros do meio e leva à interação entre os polímeros, que por sua vez originam os coacervados (Figura 36).

Figura 36 – Microscopia óptica da etapa de formação dos coacervados no processo de coacervação complexa

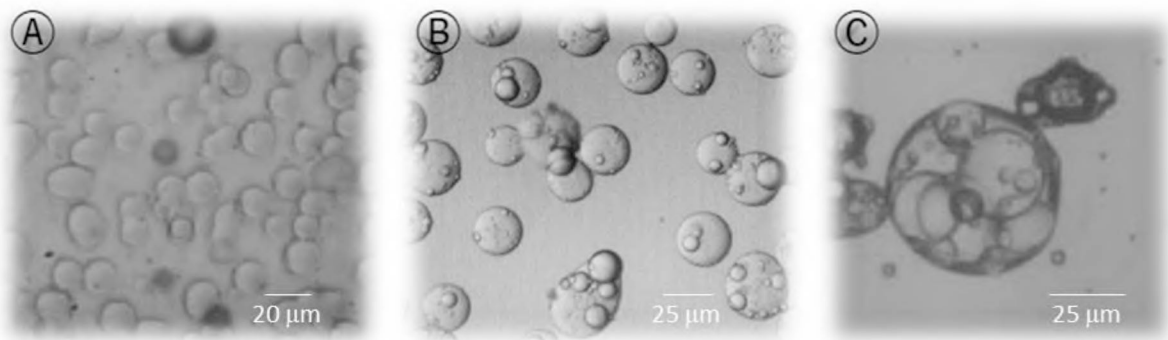


Alguns polímeros, como o alginato de sódio, são altamente sensíveis à velocidade de ajuste do pH. Quando a acidificação do meio é muito rápida, interações intracadeia são favorecidas, o que leva à uma competição da interação do alginato e o polímero de carga oposta e a interação dos grupos internos do alginato. Isso ocorre porque o alginato de sódio é um polímero linear constituído por ácido gulurônico e ácido manurônico, dois monossacarídeos ácidos (Figura 3). Quando ocorre a acidificação rápida do meio, vários grupos próximos são protonados e reduzem a repulsão local, induzindo um enovelamento do polímero. Esse princípio é aplicado para a obtenção de géis de alginato, conhecido por gelificação ácida. O valor do pH também é muito importante para que ocorra a formação de coacervados com o maior aproveitamento dos polímeros no meio. Quando o ajuste do pH não é adequado, não ocorrerá o equilíbrio de carga entre os grupos catiônicos e aniônicos dos dois polímeros, levando a uma interação incompleta. A característica do coacervado também é afetada, pois apresentará maior hidrofiliçidade devido a presença de grupos carregados, o que interfere na capacidade de estabilização da interface óleo-água da emulsão e, conseqüentemente, à formação da parede da microcápsula. A concentração dos polímeros é outro fator que influencia no tamanho dos coacervados, uma vez que quanto maior a concentração no meio, menor o tamanho dos coacervados. A concentração não pode ser muito elevada, caso contrário não formará coacervados e ocorrerá precipitação. A concentração máxima que possibilita a formação de coacervados é por volta de 3,5% de macromoléculas no meio. Valores superiores tendem a formar grandes agregados e flocos devido à concentração muito elevada.

A característica do composto hidrofóbico também influencia no processo de encapsulação, pois a energia interfacial entre o óleo e a água é o potencial químico que faz com que os coacervados se organizem na interface e formem uma parede polimérica, pois a formação da parede da microcápsula leva a uma redução da energia total do sistema. Mas para que isso ocorra o coacervado tem que ser capaz de migrar para a interface e reduzir a energia o suficiente para compensar a redução entrópica promovida pela organização da parede (Figura 36 e Figura 37 – A). Para isso é necessário que os coacervados possuam domínios hidrofóbicos que possibilitem a interação com o núcleo da microcápsula, e domínios hidrofílicos para interagir com o solvente. Quando o núcleo é muito hidrofóbico, há a necessidade do uso de tensoativos para reduzir a energia interfacial e aumentar a afinidade do núcleo com o

coacervado (Figura 37 – B). O óleo de linhaça e o óleo de soja são dois exemplos deste caso. O óleo de soja (EHL = 6) é menos hidrofóbico do que o óleo de linhaça, sendo facilmente encapsulado pelo complexo alginato-gelatina. Por outro lado, o óleo de linhaça necessita do uso de tensoativos para aumentar a compatibilidade entre os coacervados alginato-gelatina com o óleo, que possui maior hidrofobicidade (ELH = 3,15)⁹³ (Figura 37 – C).

Figura 37 – Etapas de microencapsulamento de óleo de linhaça pelo complexo polieletrólítico entre gelatina e alginato de sódio: (A) Formação dos coacervados com baixa afinidade ao óleo. (B) Aumento da afinidade coacervado-óleo pela adição de tensoativo. (C) Encapsulamento do óleo pelos coacervados



4.1.2. Avaliação do alginato como componente ativo da parede da cápsula

Foi possível obter *beads* de alginato reticulado com todos os cátions avaliados (Figura 38), resultando em géis de aproximadamente $2,1 \pm 0,1$ mm, com exceção dos *beads* formados com Al^{3+} , que apresentaram um formato mais alongado, tipo gota (diâmetro maior: $2,8 \pm 0,1$ mm diâmetro menor: $2,0 \pm 0,1$ mm), e os *beads* de Fe^{3+} , diferentemente dos demais, possuem diâmetro maior ($2,9 \pm 0,2$ mm). Essa diferença na morfologia apresentada entre os géis de $\text{Alg}/\text{Al}^{3+}$ e os demais pode ser explicada pela diferença na cinética de reticulação, a qual é mais lenta para o Al^{3+} , o que leva à deformação do gel formado provocado pelo impacto da gota da solução polimérica ao cair sobre a solução reticulante. Os demais géis são rapidamente reticulados, formando uma película protetora que mantém a forma, não sofrendo tanto com o efeito de deformação.

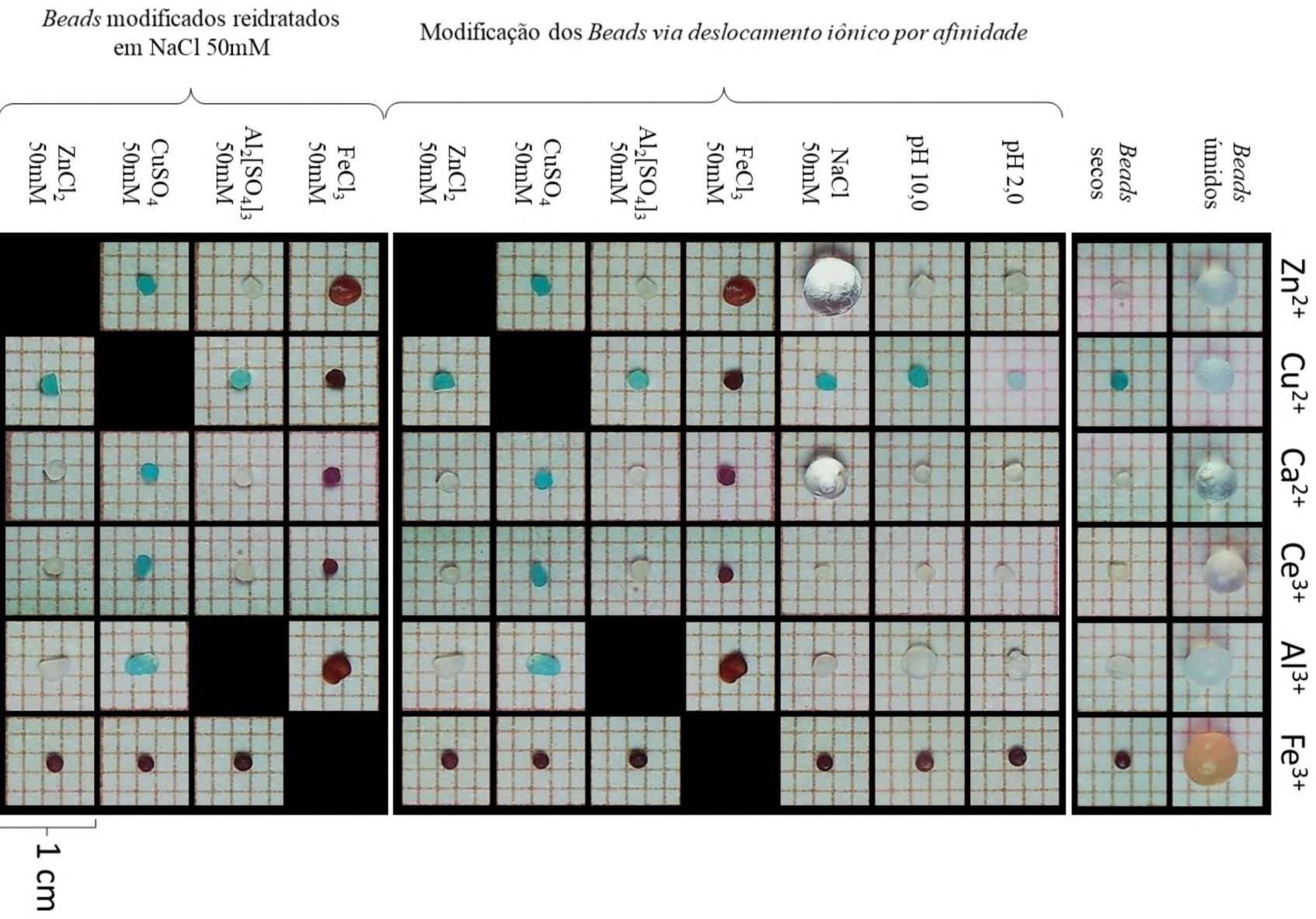
Para avaliar as características dos géis obtidos e do efeito do cátion reticulante, os *beads* foram secos e reidratados em soluções de diferentes valores de pH e íons dissolvidos (Figura 38). Todos os *beads* mantiveram o formato após a secagem. As amostras obtidas são compostas por aproximadamente 96% de água e 4% de matéria seca (Tabela 2). Observa-se uma pequena diferença para os *beads* de Fe^{3+} (97% de água e 3% de matéria seca) e de Ce^{3+} (95% de água e 5% de matéria seca).

Os géis de alginato reticulados com o Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} e Cu^{2+} , não reidrataram quando imersos nas soluções de pH 2, pH 10 e NaCl 50 mM. Em contrapartida, os géis de Ca^{2+} e Zn^{2+} apresentaram grande capacidade de reidratação quando imersos em solução de NaCl 50 mmol L⁻¹ e a amostra Alg/Al³⁺ mostrou leve hidratação em pH 10, com expansão radial do gel.

Tabela 2 – Resumo dos resultados da avaliação do aspecto e grau de hidratação dos *beads* Alg/ Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}

Beads Alg/Mⁿ⁺	Características							
	Ø úmido (mm)		Ø seco (mm)		Redução Ø	Massa seca	Massa de água	
Fe³⁺	2,9	± 0,2	1,0	± 0,05	65%	3%	97%	
Al³⁺	2,0	± 0,2	1,6	± 0,21	20%	4%	96%	
Ce³⁺	2,2	± 0,1	1,0	± 0,13	55%	5%	95%	
Ca²⁺	2,2	± 0,1	1,0	± 0,14	55%	4%	96%	
Cu²⁺	2,0	± 0,1	1,1	± 0,08	45%	4%	96%	
Zn²⁺	2,2	± 0,1	1,1	± 0,12	50%	4%	96%	

Figura 38 – Avaliação do grau de hidratação, reidratação, troca iônica e aspecto dos beads de alginato/cátions Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Ce^{3+} .



Os *beads* secos foram colocados em soluções de FeCl_3 , $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$, CuSO_4 e ZnCl_2 a fim de avaliar a ocorrência de troca do íon presente no gel formado com o íon livre em solução e o efeito nas características do gel. Após o período de imersão, os *beads* foram recolhidos das soluções teste e adicionados à solução de NaCl 50 mmol L^{-1} e foi observado a ocorrência de alteração da capacidade de reidratação dos *beads* imersos em solução de NaCl . Dessa forma a perda da capacidade de reidratação nos géis Alg/Zn^{2+} e Alg/Ca^{2+} é um indício da modificação do gel, enquanto que para as demais amostras, o aumento da capacidade de inchamento dos géis indica modificação estrutural, pois os complexos Alg/Ca^{2+} e Alg/Zn^{2+} são sensíveis à presença de Na^+ , enquanto que para os demais o oposto é verdadeiro. Nenhuma das amostras apresentaram capacidade de reidratação, indicando que houve a modificação dos géis Alg/Ca^{2+} e Alg/Zn^{2+} enquanto que os demais géis não sofreram modificações na presença de Ca^{2+} e Zn^{2+} .

Todas as amostras interagiram com o íon Fe^{3+} da solução, levando a modificações na coloração e aspecto do gel. As amostras Alg/Fe^{3+} não interagiram com nenhum íon avaliado, o que indica que o cátion Fe^{3+} possui a maior afinidade pelo alginato dentre os íons avaliados. Os íons Cu^{2+} também apresentaram grande capacidade de interação com os géis, interagindo com todas as amostras, exceto Alg/Fe^{3+} . A amostra Alg/Al^{3+} apresentou uma mudança de coloração para uma tonalidade de azul menos intensa que as demais amostras quando na presença de íons Cu^{2+} , o que pode estar relacionado à menor capacidade de troca que as amostras Alg/Ce^{3+} e Alg/Zn^{2+} . Esse efeito foi observado também para os *beads* Alg/Cu^{2+} na presença de íons Al^{3+} , os quais apresentaram redução na coloração, sugerindo que ocorre troca entre os cátions no gel, porém de forma menos intensa que observado para o Fe^{3+} . Os *beads* Alg/Ca^{2+} interagiram com todos os cátions, sendo que a modificação provocada pela interação com Al^{3+} e Zn^{2+} foi detectada pela alteração da capacidade de inchamento (redução e aumento, respectivamente). Já os *beads* Alg/Zn^{2+} foram modificados por todos os cátions avaliados, indicando que é o que possui a menor afinidade pelo alginato, sendo incapaz de permanecer complexado quando na presença de Fe^{3+} , Al^{3+} e Cu^{2+} . Após a interação das amostras Alg/Zn^{2+} com as soluções metálicas, nenhum dos *beads* sofreu inchamento, o que pode ser relacionado à modificação do gel por todos os cátions avaliados, confirmando a menor afinidade do zinco pelo alginato frente aos outros metais avaliados. A afinidade

observada, em ordem crescente: $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$, estando de acordo com dados reportados na literatura.^{24,26}

Um ensaio a parte foi feito com $FeCl_2$ para avaliar a capacidade de resposta dos *beads* Alg/ Ce^{3+} em interagir também com Fe^{2+} . O resultado obtido mostra mudança de coloração semelhante ao que ocorre para o íon Fe^{3+} , confirmando que os *beads* Alg/ Ce^{3+} possuem a capacidade de interagir tanto com Fe^{2+} quanto com Fe^{3+} , sendo que, no caso do Fe^{2+} , possivelmente está ocorrendo uma reação de oxirredução entre os cátions Ce^{4+} e Fe^{2+} , formando Ce^{3+} e Fe^{3+} .⁷²

As características observadas para os *beads* formados com os diferentes cátions se dá pela diferença na interação metal/polímero. O grupo de pesquisa do *Institut Charles Gerhardt Montpellier*,^{24,26} investigou qual o tipo de ligação formada entre o alginato e vários tipos de metais multivalentes. Segundo esses pesquisadores o Ca^{2+} interage com o alginato por ligação de caráter iônico, assim como todos os metais da família 2A da tabela periódica, evidenciado pela distância entre os átomos participantes da ligação, indicando que não houve sobreposição de orbitais.²⁶ Já os metais de transição interagem predominantemente por ligação covalente-coordenada, confirmado pela distância interatômica mais curta, ou seja, ocorre sobreposição de orbitais.²⁴ Esse fato contribui para a explicação do comportamento dos *beads* Alg/ Ca^{2+} em presença de NaCl. A ligação de natureza iônica parece facilitar a saída do Ca^{2+} e entrada de outros íons como o Na^+ pela maior distância interatômica da ligação Alg- Ca^{2+} , bem como pela pequena diferença de raio iônico entre os dois cátions (Na^+ - 102 pm; Ca^{2+} - 100 pm).⁹⁴ A troca do cátion Ca^{2+} pelo Na^+ leva à desconstrução do gel, que, por sua vez fica mais frouxo e interage com a água mais facilmente e em maior escala, levando a um aumento no grau de reidratação.

No caso do Alg/ Zn^{2+} o raio iônico parece não ser um fator determinante na troca com o íon Na^+ (Zn^{2+} - 74 pm),⁹⁴ sendo mais significativa a força de interação entre o zinco e o alginato. Esta interação possui caráter predominantemente covalente-coordenada, porém, possui maior grau de reidratação em NaCl do que o gel formado com cálcio. Esse fenômeno ocorre devido à baixa afinidade do cátion com o alginato que, mesmo interagindo covalentemente, possui intensidade inferior ao observado para os demais metais de transição avaliados. Isto se dá pelas características eletrônicas do Zn^{2+} , que possui todos os orbitais preenchidos, ou seja, possui uma configuração eletrônica *closed-shell*, o que leva à formação de uma ligação mais fraca com o alginato. Além disso, a água de hidratação do Zn^{2+} contribui

para a redução da força de interação com o alginato.²⁶ Por consequência o zinco presente no gel é facilmente trocado pelos metais avaliados nesse trabalho, que possuem interação mais intensa com o alginato.

O comportamento observado para os géis Alg/Fe³⁺ é explicado pela elevada interação do íon com grupos carboxilato do alginato, de caráter covalente-coordenada. O raio iônico reduzido do ferro III (60 pm)⁹⁴ explica a formação de um gel mais compacto e denso, dificultando muito a penetração de moléculas de água no gel desidratado. O maior volume dos *beads* úmidos contendo ferro podem estar relacionados com a distância de ligação entre os cátions Fe³⁺ e o oxigênio de carboxilas e entre o oxigênio de hidroxilas presentes no alginato, a qual é menor no primeiro caso e maior no segundo.²⁴ As duas interações estão presentes quando ocorre a formação do gel, porém, após a secagem as interações Fe³⁺---O(OH) são substituídas por Fe³⁺---O(COO⁻) pela maior afinidade, resultando em um encurtamento na distância média de ligação, tornando a rede tridimensional do gel mais compacta.

Os íons Cu²⁺ possuem a maior afinidade pelo alginato dentre os cátions divalentes avaliados nesse trabalho. As amostras Alg/Cu²⁺ sofrem modificação pelos íons Fe³⁺ e Al³⁺ guiado pela diferença de afinidade.

Os íons Ce³⁺ possuem a menor afinidade pelo alginato dentre os cátions trivalentes avaliados nesse trabalho, assemelhando-se muito com o Cu²⁺ em relação à força de interação. Esta semelhança, juntamente com o menor raio iônico do Cu²⁺, favorecem a ocorrência de troca iônica do Ce³⁺ e Cu²⁺. Já para os íons trivalentes Fe³⁺ e Al³⁺ a troca é mais favorecida pela maior diferença de afinidade.

O Ce³⁺ possui um elevado interesse na prevenção de processos corrosivos, pois formam hidróxido de cério, um composto insolúvel de baixa toxicidade que, ao precipitar na superfície metálica, forma um filme passivante, inibindo a corrosão.⁷³

Os resultados obtidos mostram que a amostra Alg/Ce³⁺ apresenta grande potencial para aplicação em revestimentos contra corrosão, uma vez que o gel formado serve de reservatório para os íons de cério, que, na presença de íons Fe³⁺, Al³⁺ e Cu²⁺, são liberados no meio, podendo então formar os hidróxidos insolúveis e passivar a superfície metálica. Os íons responsáveis pelo deslocamento do cério da matriz do gel seriam originários do processo corrosivo na superfície metálica. Portanto, o gel Alg/Ce³⁺ seria indicado para aplicar para a proteção de ligas metálicas que contenham os elementos ferro, alumínio e cobre.

4.1.3. Avaliação do alginato como trocador de íons Ce^{3+}

Inicialmente foi feita uma avaliação visual da inibição de corrosão, utilizando os *beads* secos de Alg/Ce^{3+} em vários substratos metálicos imersos em NaCl 50 mmol L^{-1} . Os resultados resumidos na Tabela 3 mostram que as partículas foram eficientes para a proteção da liga de alumínio e para o zinco, os quais não mostraram sinais de corrosão pelo período de 120 h (Liga de alumínio: concentrações 5,0, 2,5 e 2,0 g L^{-1} ; Zinco: 2,5 g L^{-1}). Para a liga de alumínio, cobre e aço Fe-C, os géis adicionados nas concentrações de 0,5 g L^{-1} e 2,5 g L^{-1} , respectivamente, apresentaram atividade limitada, havendo sinais de corrosão no período inferior a 72 h de imersão.

Tabela 3 – Resultados da avaliação macroscópica da inibição de corrosão dos *beads* Alg/Ce^{3+} em NaCl 50 mmol L^{-1} em substratos metálicos

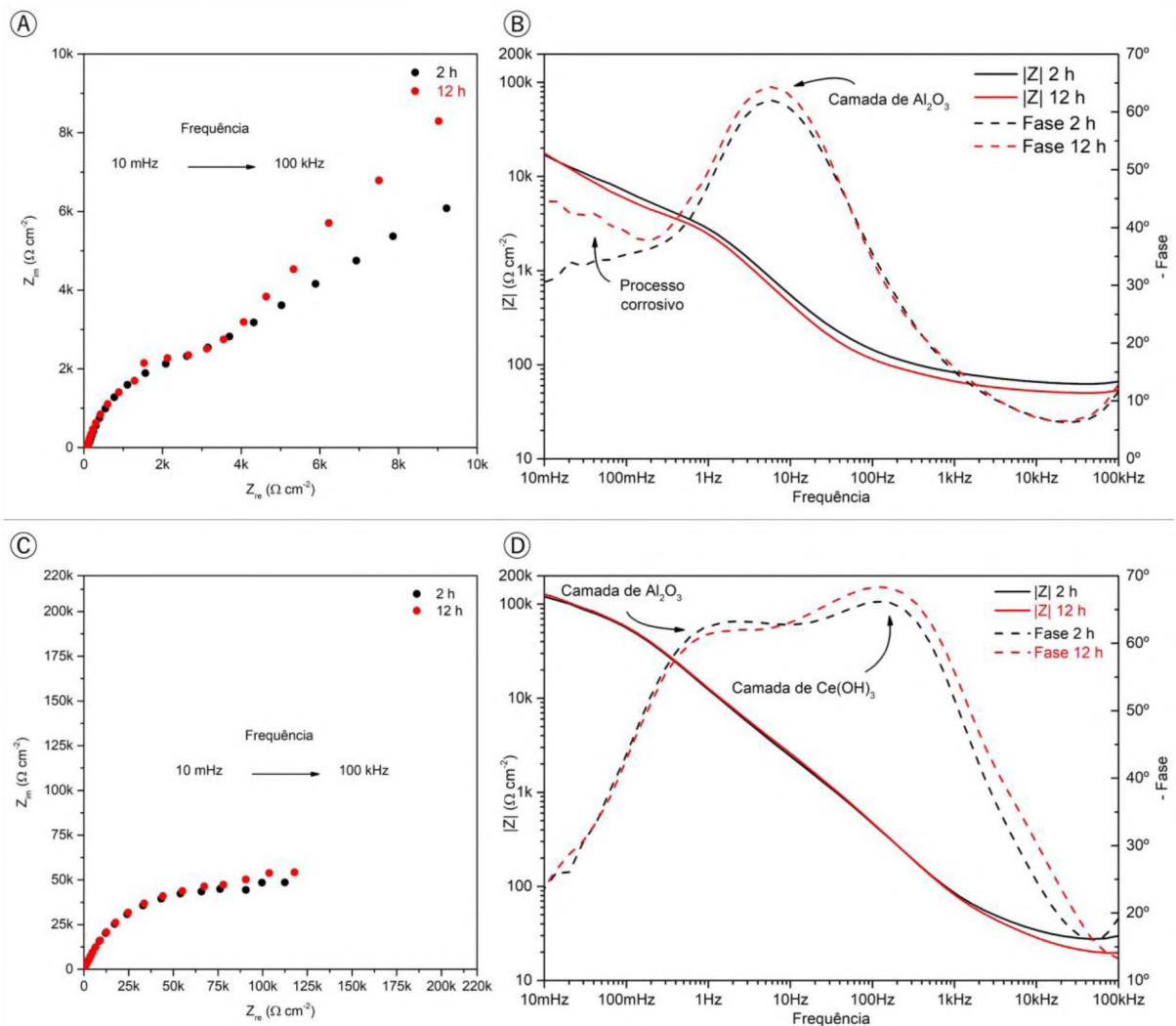
Metal	Concentração de <i>beads</i>	Tempo	Ocorrência de Corrosão
Alumínio AA2024	5,0 g L^{-1}	120 h	Não
Alumínio AA2024	2,5 g L^{-1}	120 h	Não
Alumínio AA2024	2,0 g L^{-1}	120 h	Não
Alumínio AA2024	1,0 g L^{-1}	120 h	Sim
Alumínio AA2024	0,5 g L^{-1}	< 72 h	Sim
Aço 1020	2,5 g L^{-1}	< 72 h	Sim
Zn	2,5 g L^{-1}	120 h	Não
Cu	2,5 g L^{-1}	< 72 h	Sim

O espectro de impedância eletroquímica para a liga de alumínio em NaCl 50 mmol L^{-1} com e sem adição de Alg/Ce^{3+} (5 g L^{-1}) após 2 e 12 h de imersão, representado pelo gráfico de Bode (Figura 39 – B e D), mostra que, independente da frequência, a impedância do eixo $\log |Z|$ na presença dos *beads* é uma ordem de magnitude maior do que da liga na ausência dos *beads*. O gráfico de fases para a amostra sem adição dos *beads* (Figura 39 – B) apresenta uma constante de tempo na região de média frequência ($\sim 10 \text{ Hz}$) relacionada à camada de passivação do alumínio, constituída de Al_2O_3 , e uma constante de tempo na região de baixa frequência ($< 100 \text{ mHz}$), relacionado à reação de corrosão do substrato.

A adição dos *beads* leva ao deslocamento da constante de tempo relacionada a uma camada passiva de Al_2O_3 para frequências mais baixas ($\sim 1 \text{ Hz}$) e o surgimento de uma segunda constante de tempo na região de frequências maiores ($\sim 150 \text{ Hz}$),

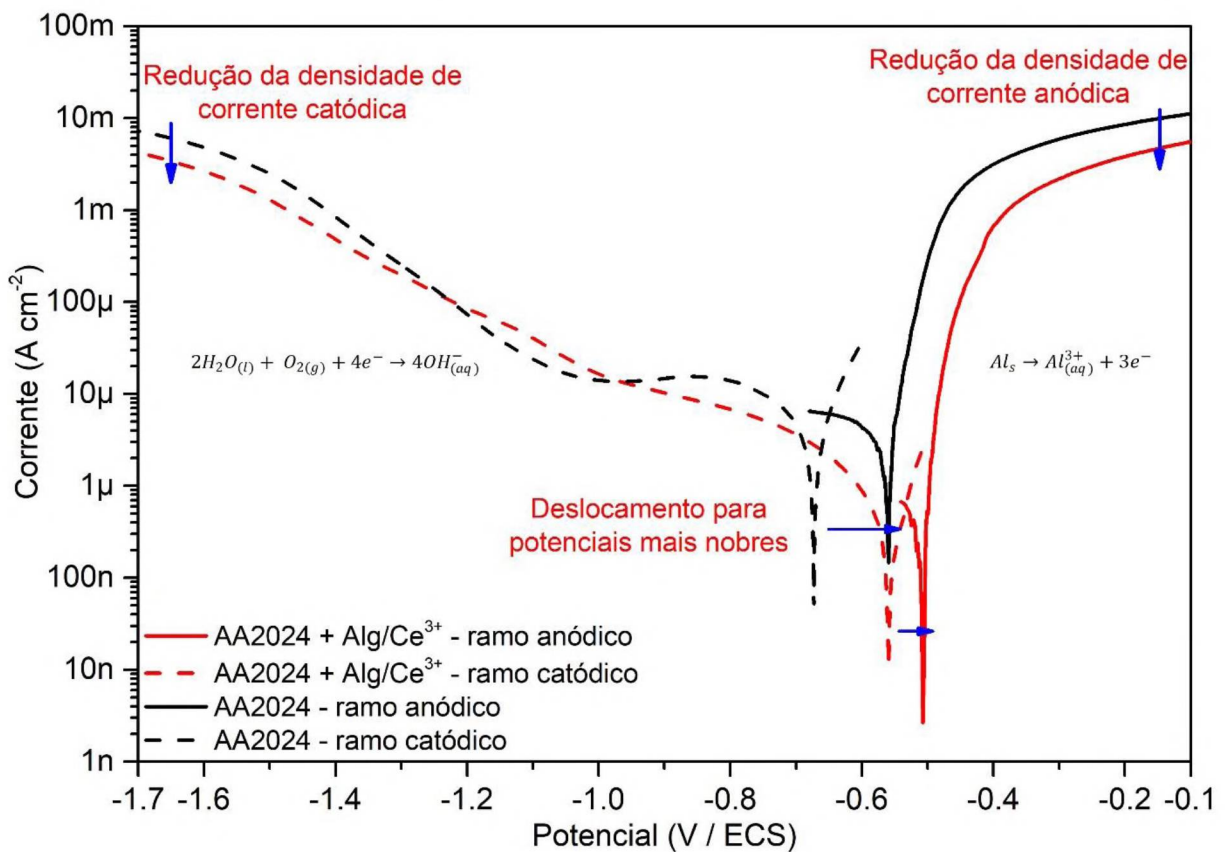
relacionada à presença da camada de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (Figura 39 – D), indicando que possivelmente houve a deposição da camada de cério ocorre sobre a camada de óxido de alumínio.⁹⁵ Esses resultados indicam que o cério está sendo liberado no meio e atuando na superfície metálica, aumentando a resistência à corrosão no meio estudado, sendo que não foi observado a ocorrência de corrosão nas amostras com os *beads*.

Figura 39 – EIE da liga de alumínio em NaCl 50 mmol L^{-1} (A) EIE (Nyquist) da liga de alumínio: ● 2 h de imersão; ● 12 h de imersão; (B) EIE (Bode) da liga de alumínio: — $|Z|$ 2 h de imersão; — $|Z|$ 12 h de imersão; --- Fase 2 h de imersão; --- Fase 12 h de imersão; (C) EIE (Nyquist) da liga de alumínio com adição de *beads* Alg/Ce^{3+} (5 g L^{-1}): ● 2 h de imersão; ● 12 h de imersão; (D) EIE (Nyquist) da liga de alumínio com adição de *beads* Alg/Ce^{3+} (5 g L^{-1}): — $|Z|$ 2 h de imersão; — $|Z|$ 12 h de imersão; --- Fase 2 h de imersão; --- Fase 12 h de imersão



O resultado do ensaio de curva de polarização obtido para a liga de alumínio apresenta diferentes intensidades de corrente entre as reações catódica e anódica, o que mostra que as reações ocorrem com cinéticas diferentes, sendo que a reação anódica possui a maior densidade de corrente, indicando que o processo corrosivo do substrato é limitado pela reação catódica mais lenta (Figura 40).⁹⁶

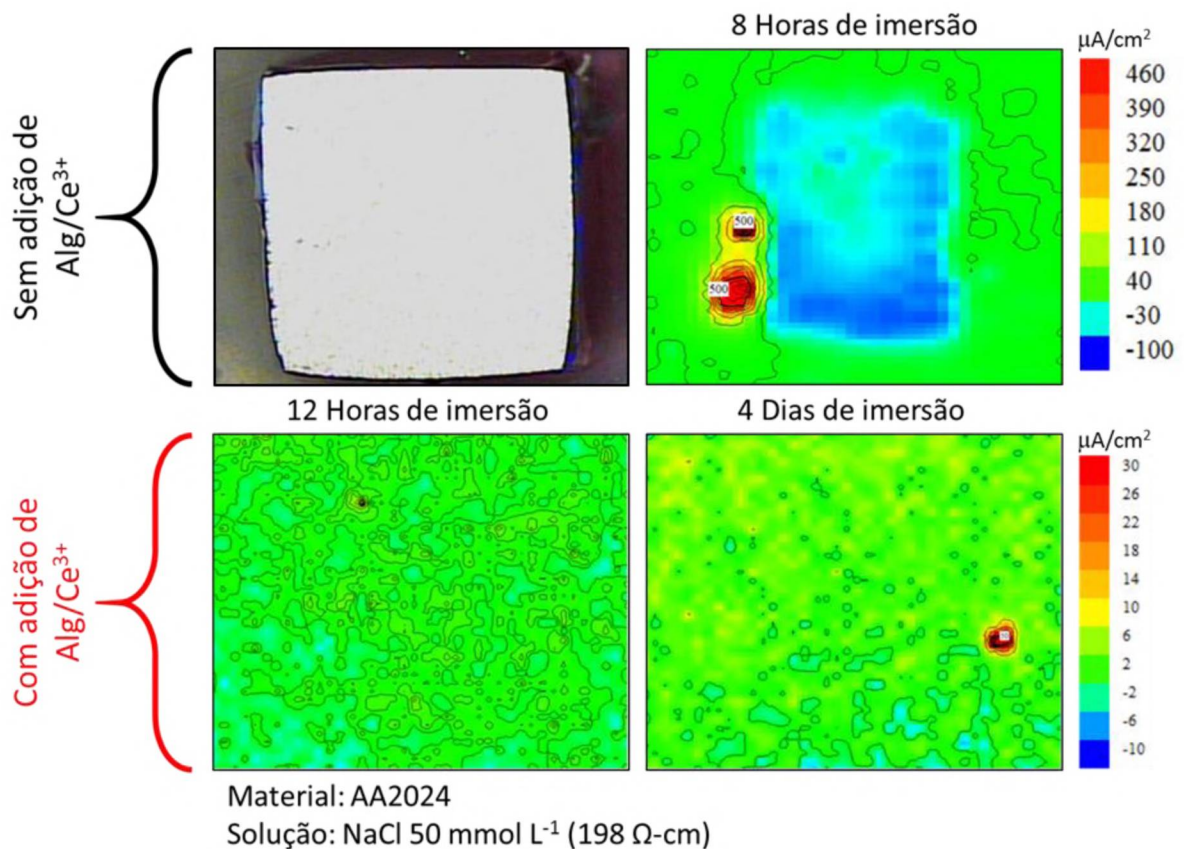
Figura 40 – Curva de polarização da liga de Alumínio 2024 imersa em NaCl 50 mmol L⁻¹ com e sem adição de partículas de Alg/Ce³⁺ (5 g L⁻¹) após 1 h de imersão



O potencial de corrosão observado entre a polarização catódica e anódica pode estar relacionado com a irreversibilidade da reação por causa da modificação da interface pela deposição do óxido de alumínio. Observa-se uma redução na densidade de corrente nas amostras com os *beads* (11,15 mA cm⁻² sem *beads* e 5,53 mA cm⁻² com *beads* – corrente anódica em potencial de -100 mV), indicando um aumento na resistência à corrosão. A adição das partículas Alg/Ce³⁺ deslocaram a curva para regiões de potencial mais próximas de zero (deslocamento de ~0,15 V), amplificando o efeito barreira na interface metal/solução, reduzindo a cinética da reação. Quando comparado a redução promovida pela adição das partículas, a variação do E_{corr}

catódico é maior que para E_{corr} anódico. Estes resultados coincidem com o fato de que os íons Ce^{3+} livres reagem com o OH^- resultantes da reação no ramo catódico da corrosão na superfície metálica, formando $\text{Ce}(\text{OH})_3$, um hidróxido com baixa solubilidade que precipita e forma uma camada passivante na região catódica do metal ativo,⁷³ corroborando com os resultados obtidos pela EIE, bem como a análise por SVET (Figura 41), que mostra que a corrosão do AA2024 foi inibida quando imerso em NaCl pelo período de 4 dias.

Figura 41 – Mapa de corrosão para o AA2024 com e sem adição de $\text{Alg}/\text{Ce}^{3+}$ em NaCl 50 mmol L^{-1} obtida por SVET



Quando as amostras são aplicadas para a proteção do substrato de aço Fe-C, os espectros de impedância para os ensaios apresentaram maior passivação da superfície por volta do quarto dia de imersão, atingindo o valor de aproximadamente 100 $\text{k}\Omega\text{ cm}^2$ de resistência de polarização, mantendo estes valores elevados por 36 h antes de começar a regredir (Figura 42 – A).

Os espectros de impedância obtidos para o metal com 1% de microgéis de Alg/Ce³⁺ mostraram um aumento da impedância ao longo do tempo, que atingiu um valor máximo após 84 horas de imersão e permaneceu constante por pelo menos 36 horas, e então começou a decair (Figura 43 – B e Figura 44 – B). Nas primeiras 6 horas de imersão, pode-se observar um processo de relaxação na região de baixa frequência (< 30 mHz – Figura 44 – B), relacionado à reação inicial de corrosão, responsável por iniciar a liberação do cério das microcápsulas. Com o passar do tempo, esse processo de constante de tempo muda para regiões de frequências maiores provavelmente por causa da deposição da camada protetora de cério. O aumento dos valores de impedância total ao longo do tempo também está correlacionado com a formação da camada protetora de cério, evidenciando a liberação de cério das cápsulas. A concentração de cério liberada das cápsulas é suficiente para formar e sustentar uma camada protetora efetiva sobre a superfície do metal por 108 horas. Após esse período, o reservatório de cério é esgotado e a concentração de cério liberada está abaixo do mínimo necessário para manter a integridade da camada protetora. Como a camada protetora existe em um equilíbrio dinâmico entre os fenômenos de deposição e dissolução, e este equilíbrio é sensível à concentração dos reagentes e condições do meio, a depleção do cério leva a uma diminuição na capacidade da camada protetora formada de se regenerar da dissolução constante, que leva à formação de defeitos na barreira e, conseqüentemente, à diminuição da impedância do sistema, como observado na variação dos valores de resistência (Figura 42 – A) e capacitância da camada passivante ao longo do tempo (Figura 42 – B).

Para as amostras de aço sem adição de microcápsulas, os espectros de EIE mostram que a superfície é mais ativa e sofre um processo de corrosão em pleno andamento, sempre apresentando valores reduzidos de impedância ao longo do tempo (Figura 43 – A e Figura 44 – A). No gráfico de Bode (fases) observa-se dois processos de relaxação, um situado na região de baixa frequência (~ 50 mHz – Figura 44 – A), relacionado à reação de corrosão, e outro em região de média frequência (~ 40 Hz), correspondente à deposição de produtos de corrosão na superfície do metal. A oscilação nos valores de $|Z|$ durante o ensaio ocorre pelo constante processo de deposição, oxidação e desprendimento dos produtos de corrosão do aço.

Figura 42 – (A) Gráfico de Resistência de solução, Resistência da camada de cério e Resistência de polarização em função do tempo do aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce³⁺. (B) Valores de capacitância da camada de cério em função do tempo determinados por dois modelos matemáticos

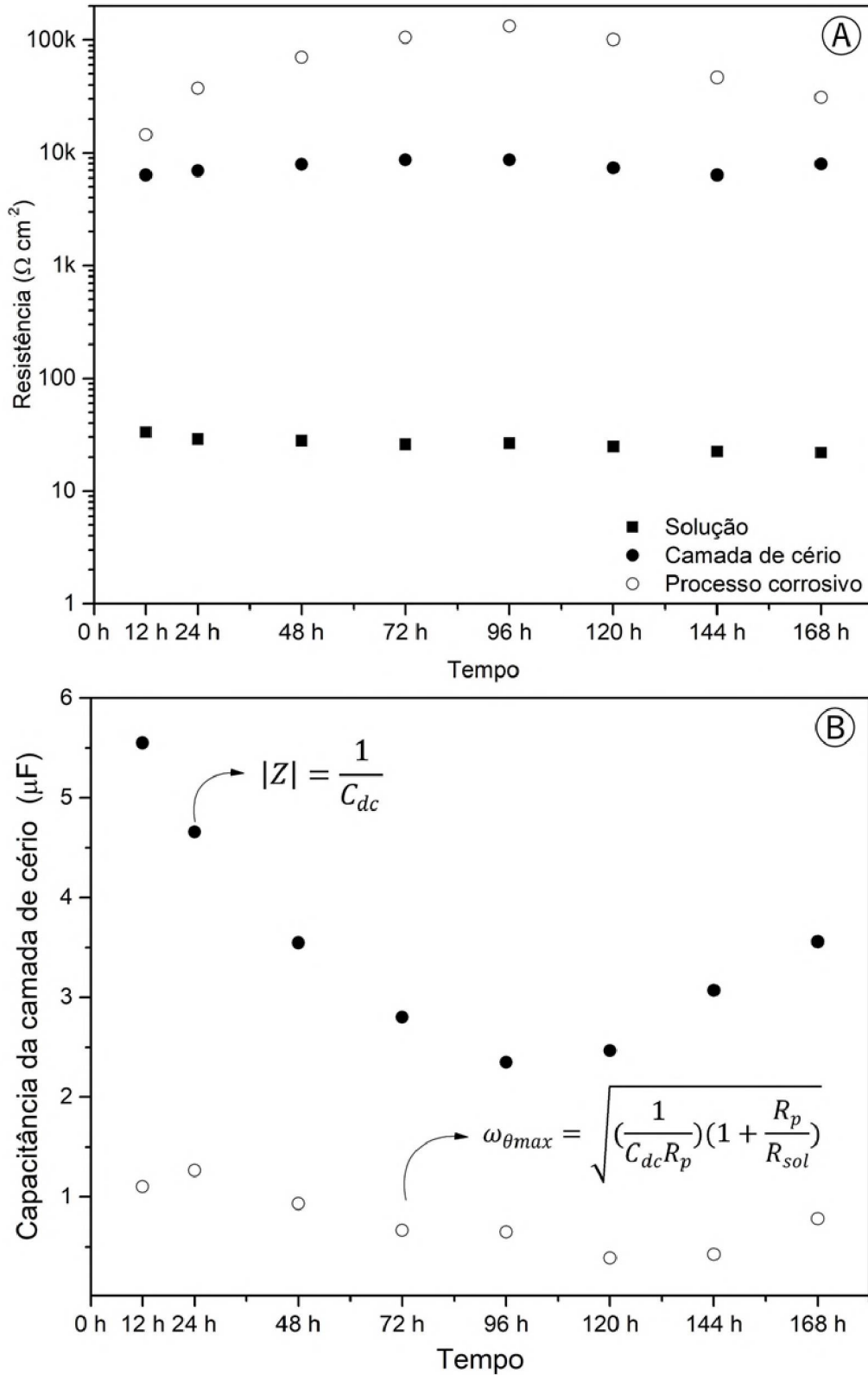


Figura 43 – Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância eletroquímicas. (A) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. (B) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce³⁺

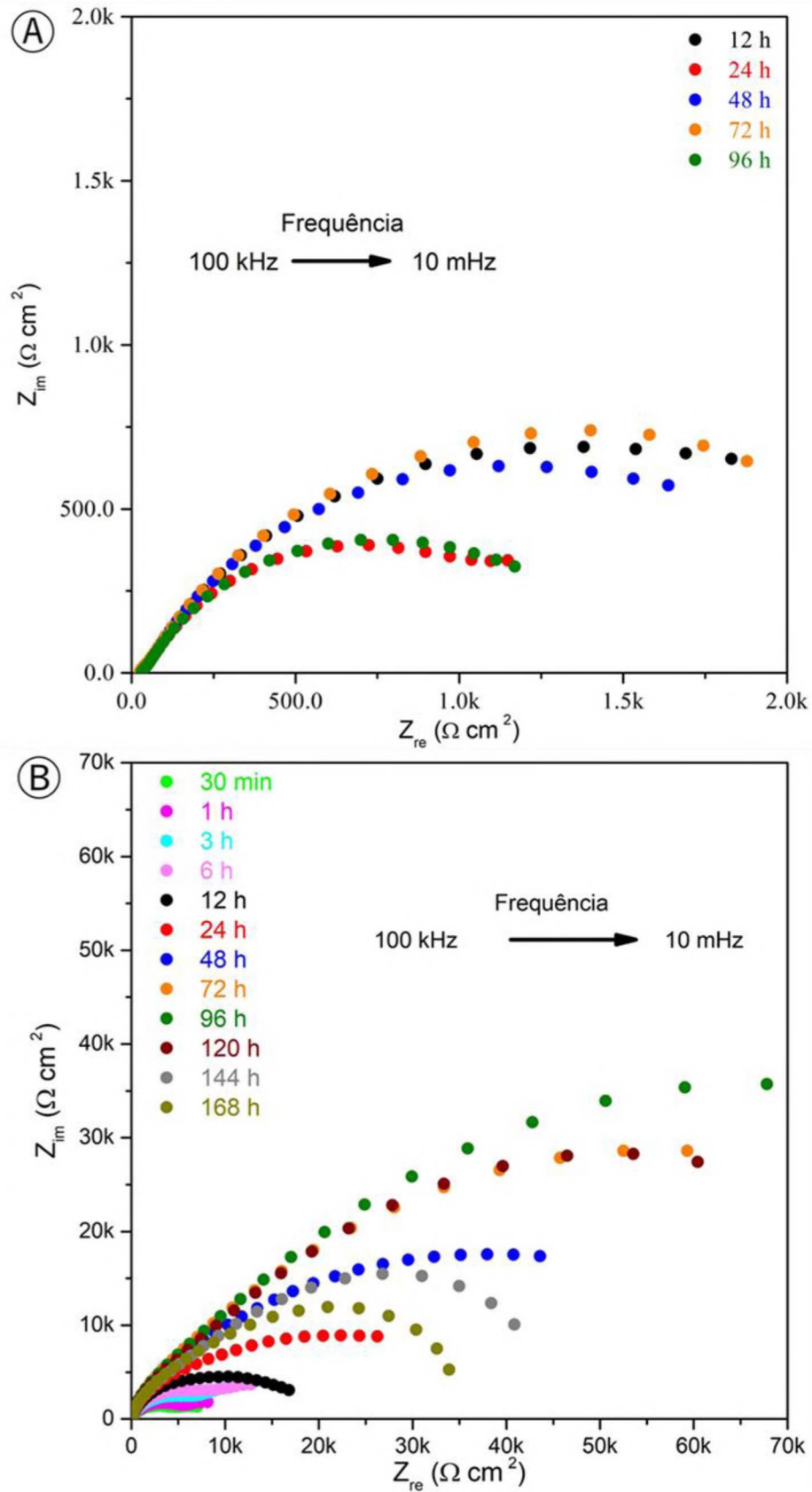


Figura 44 – Gráfico de Bode ($|Z|$ vs f) dos espectros de impedância eletroquímicas. (A) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. (B) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/ Ce^{3+}

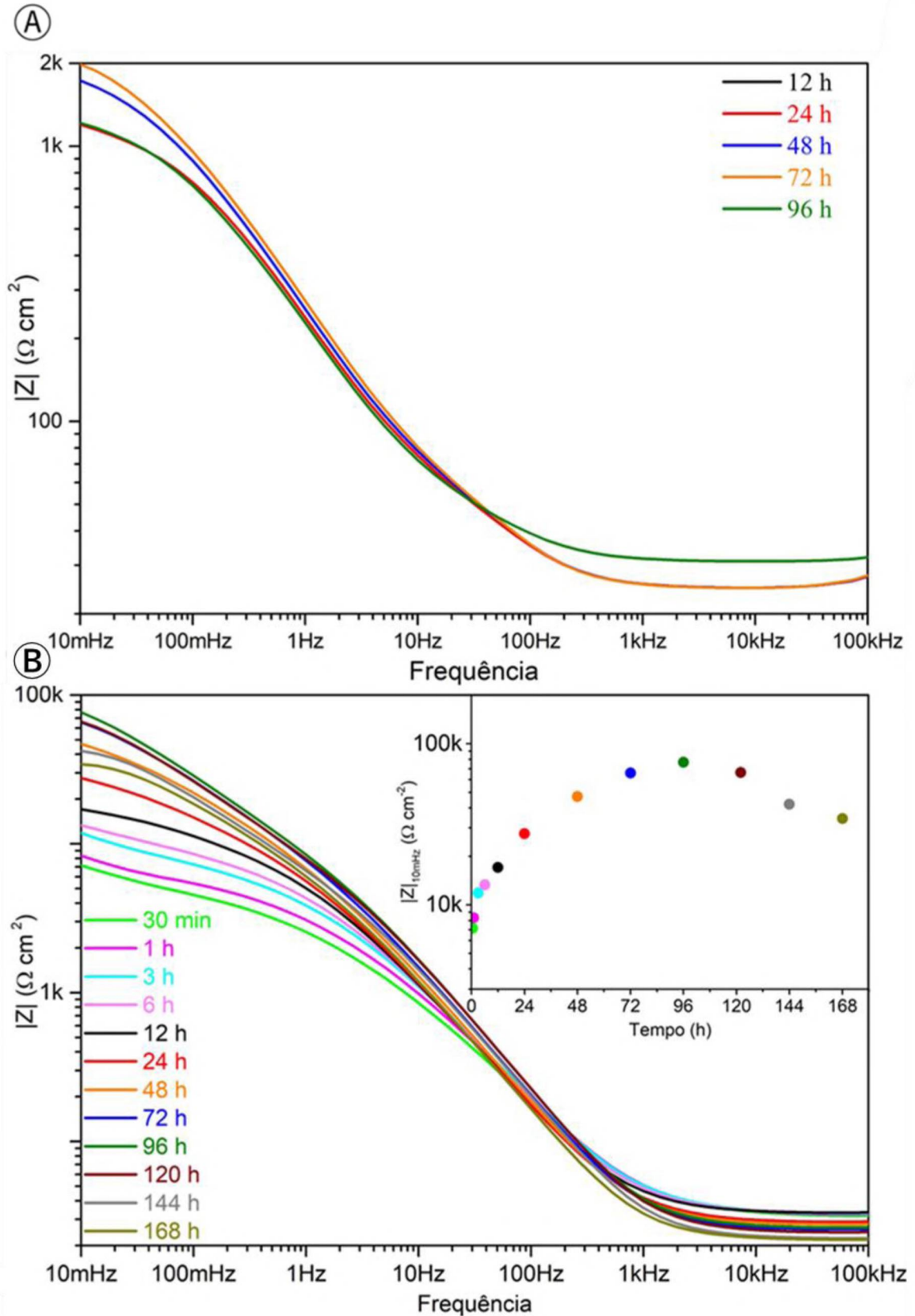
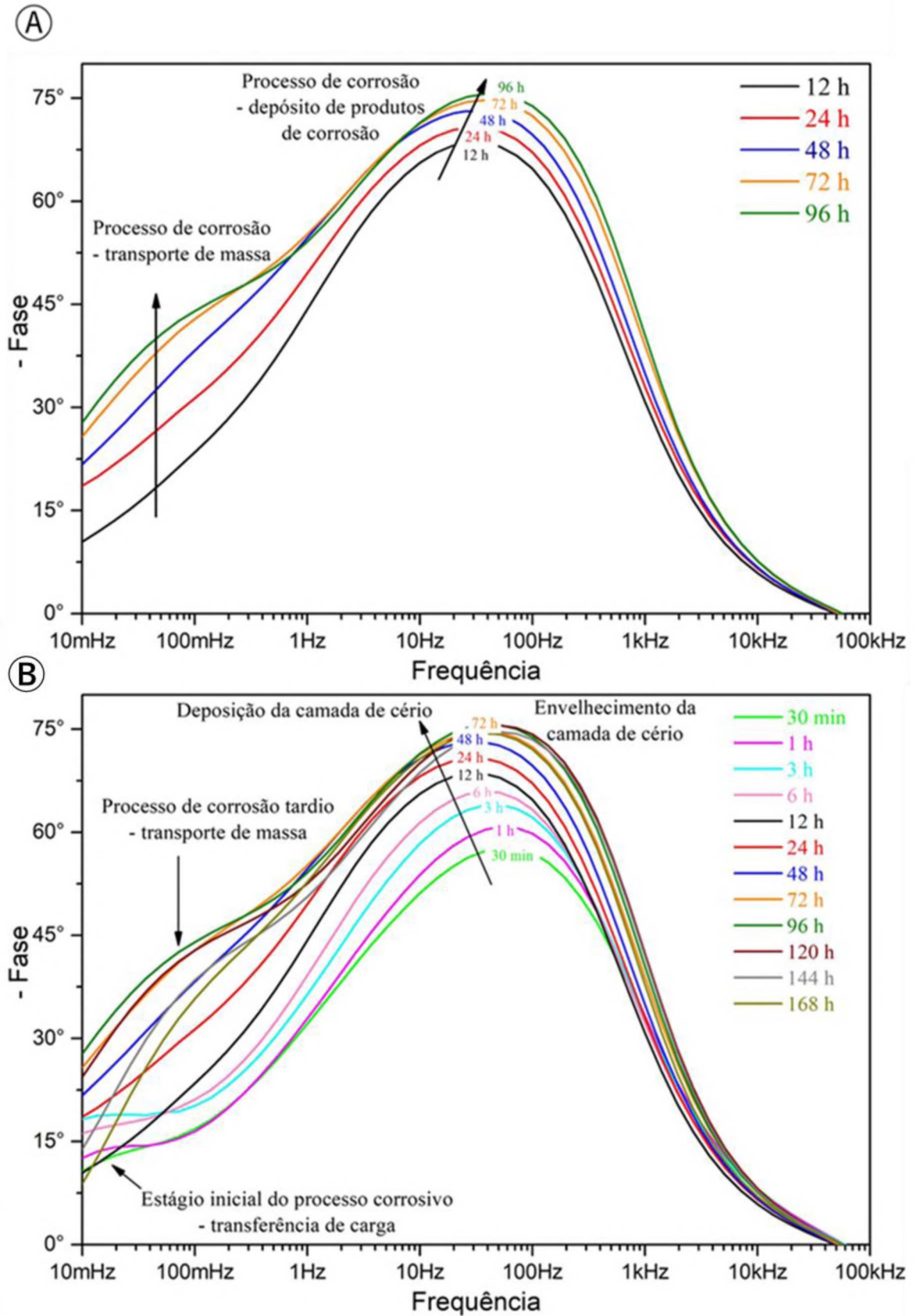
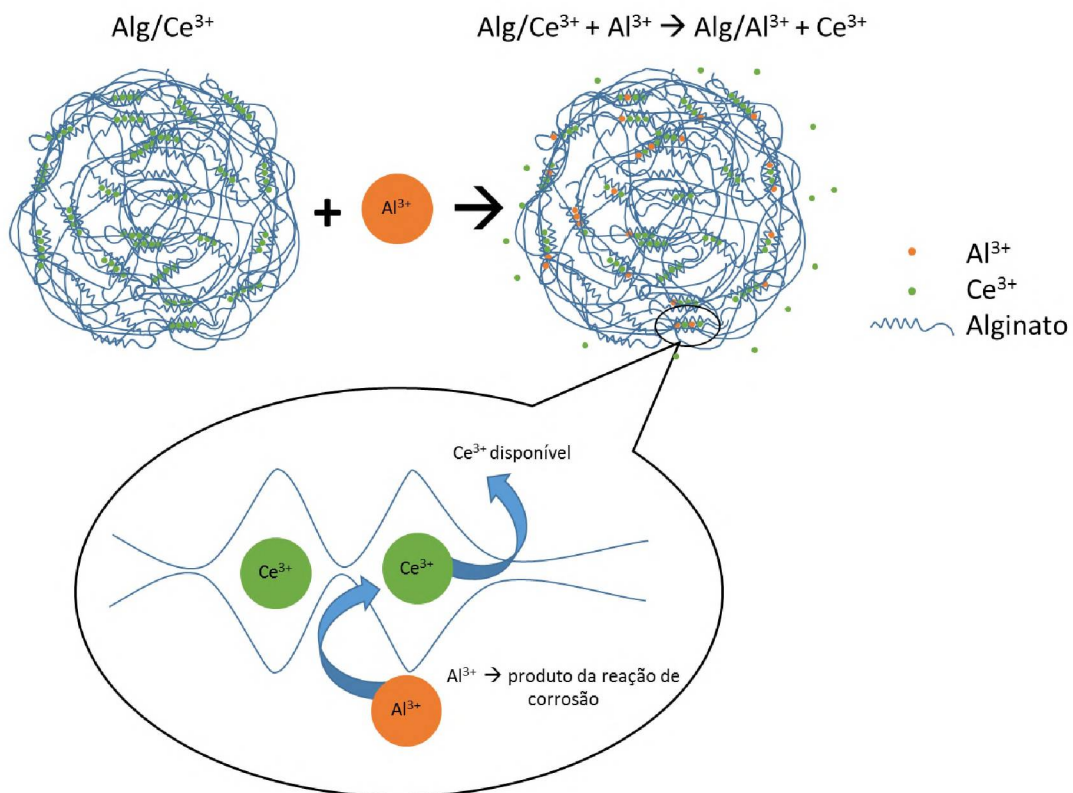


Figura 45 – Gráfico de Bode (fase vs f) dos espectros de impedância eletroquímicas. (A) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM. (B) Aço Fe-C em solução de NaCl 50 mM contendo 1% de Alg/Ce³⁺



Levando em consideração que os géis Alg/Ce³⁺ não sofreram modificações nos ensaios citados no item 4.1.2, quando imerso em meio salino de NaCl 50 mmol L⁻¹, mas sofreram alterações na presença de íons Al³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, considera-se que a resposta observada nos ensaios eletroquímicos são provenientes da reação de troca iônica entre os íons Al³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ (provenientes da corrosão do AA2024 e Fe-C, respectivamente), que deslocam o cério presente nos *beads*, que ficam disponíveis no meio para atuarem na superfície metálica, evidenciando a possibilidade de uso de alginato como um reservatório de cério, com a propriedade estímulo-responsiva de liberar quando em presença de um cátion de maior afinidade. Quando em solução, a difusão dos cátions Ce³⁺ aprisionados no gel ocorre a partir da troca iônica por espécies de maior afinidade, como o Al³⁺ no caso da liga AA2024 e Fe²⁺ e Fe³⁺ no caso do aço carbono. Ao passo que ocorre a troca, mais cátions Ce³⁺ se liberam e ficam disponíveis para interagir com a superfície ativa do metal, podendo, então, formar/recompôr a camada passivante (Figura 46).

Figura 46 – Esquema do mecanismo proposto de estímulo-responsividade das partículas Alg/Ce³⁺, tendo como substrato o alumínio

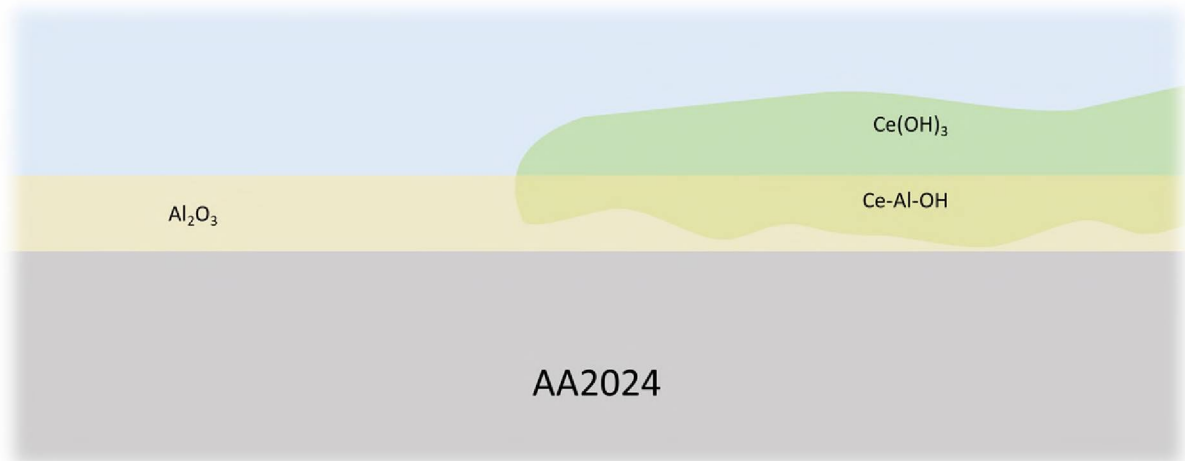


Todas as técnicas eletroquímicas sugerem a formação do filme passivante de $\text{Ce}(\text{OH})_3$. O aumento da resistência de polarização é o principal indicativo do aumento da resistência à corrosão, pois significa que o transporte dos elétrons está enfrentando maior resistência, o que leva a uma redução da velocidade da reação eletroquímica em andamento na superfície do substrato metálico.

Para o AA2024 sem adição dos *beads*, o filme passivante formado foi homogêneo, recobrando toda a superfície do substrato, porém a resistência à corrosão que a camada de Al_2O_3 promove é baixa devido à presença de íons Cl^- , que desestabilizam a camada de óxido, degradando localmente e levando à ruptura da barreira.⁹⁷ Com a adição dos *beads* $\text{Alg}/\text{Ce}^{3+}$ ocorre a formação de uma segunda camada passivante pelo depósito de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e uma camada intermediária formada por um complexo Ce-Al-OH . Esse filme secundário é o responsável pelo surgimento da constante de tempo na região de frequência entorno de observado no espectro de impedância (Figura 39). O deslocamento observado da constante de tempo do espectro de impedância eletroquímica pode estar relacionado com uma mudança na característica do filme de Al_2O_3 pela formação do complexo Ce-Al-OH , que é fixado na superfície, tanto do metal quanto do óxido, por processo de quimissorção,⁶⁸ provocando o deslocamento da constante de tempo para regiões de frequência menores, o que sugere que o processo está mais próximo da interface metálica (Figura 47).

A variação de tempo não influenciou a resistência de polarização tanto na ausência quanto na presença dos *beads*, o que indica que o crescimento das camadas de passivação, tanto de Al_2O_3 quanto de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, se dá em potencial constante. Dessa forma, a espessura das camadas crescem até atingir um potencial específico para cada material. Qualquer deformidade no filme leva a uma nova deposição e regeneração. Se a velocidade da reação de corrosão for superior a velocidade de regeneração do filme passivante, haverá corrosão.

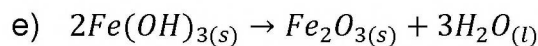
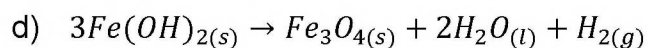
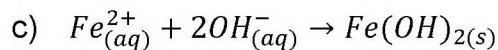
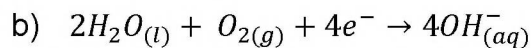
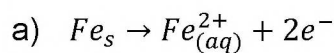
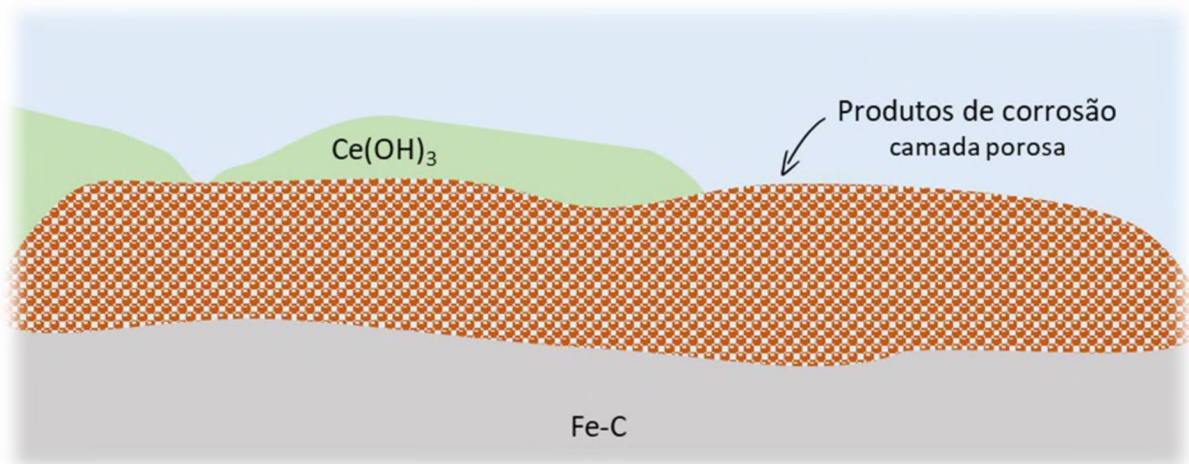
Figura 47 – Esquema da formação das camadas de passivação de Al_2O_3 , Ce-Al-OH e $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sobre a superfície da liga de alumínio



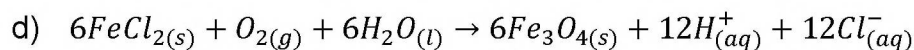
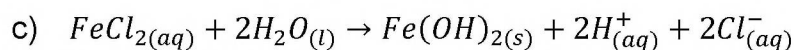
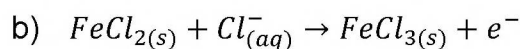
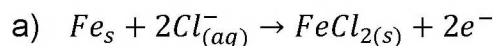
Para o aço carbono sem adição dos *beads*, no espectro de bode (fase), pode ser observado a presença de duas constantes de tempo, uma na região de altas frequências, relacionadas ao depósito de produtos de corrosão, e outra na região de baixas frequências, relacionadas ao transporte de massa do processo corrosivo. Na corrosão do aço, na presença de O_2 , as principais reações que ocorrem são a dissolução do ferro no sítio anódico (Equação 11 – a) e a redução do oxigênio no sítio catódico Equação 11 – b). Os principais produtos de corrosão formados são $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Equação 11 – c), que se decompõe a Fe_3O_4 (Equação 11 – d). $\text{Fe}(\text{OH})_2$ também pode oxidar e formar Fe_2O_3 (Equação 11 – e). Já em meio com cloreto as reações de corrosão são intensificadas, pois os produtos de corrosão FeCl_2 (Equação 12 - a) e FeCl_3 (Equação 12 - b) são solúveis e, ao serem formados, difundem para o meio e aceleram a dissolução do metal.^{98,99} Também ocorre a liberação de prótons no meio, aumentando a acidez e, conseqüentemente, a velocidade da reação de corrosão (Equação 12 – c; Equação 12 – d).^{98,99} Diferente do observado para o alumínio, os produtos de corrosão do ferro formam uma camada porosa que não funciona como barreira às espécies reativas, além de sofrer grande variação volumétrica durante a mudança do estado oxidativo dos produtos formados, o que leva ao rompimento da película formada, o que faz com que não ocorra a passivação da superfície. Quando há cério livre no meio, esse reagem com o OH^- resultantes da reação no ramo catódico da corrosão na superfície metálica (Equação 11 – a), formando $\text{Ce}(\text{OH})_3$, porém, se a deposição do filme passivante ocorrer sobre o produto de corrosão do aço, haverá

redução da capacidade protetora do filme depositado, pois a adesividade estará comprometida, bem como a integridade do filme, pois está depositado sobre uma superfície porosa e fracamente fixada no substrato (Figura 48). Além do mais, mesmo que a camada de cério forneça proteção contra corrosão, abaixo da camada existe várias espécies ativas adsorvidas nos poros dos produtos de corrosão do aço, o que garante o avanço da reação de corrosão. Por este motivo os ensaios indicam uma melhor proteção do alumínio do que do aço 1020.

Figura 48 – Esquema da formação da camada de passivação de $Ce(OH)_3$ sobre a superfície do aço na presença de produtos de corrosão



Equação 11



Equação 12

Quando observamos a performance dos géis de Alg/Ce³⁺, os resultados mostram um aumento de uma ordem de grandeza na impedância do aço, o que pode estar relacionado à ocorrência de outro fenômeno, pois o aumento não pode ser explicado somente pela deposição do filme passivante de cério. Esse efeito está ligado à propriedade de troca iônica do alginato, que atua removendo os íons Fe²⁺ do meio e, conseqüentemente, reduzindo a formação de depósitos de produtos de corrosão, e, além disso, libera os cátions de cério, que ficam disponíveis para formarem a camada protetora diretamente sobre a superfície metálica, o que aumenta a eficiência da barreira formada por reduzir o efeito deletério citado acima. A performance desse sistema é mediada pela competição entre a velocidade de formação de íons Fe^{2+/3+}, a velocidade de captura dessas espécies pelo gel de alginato e a velocidade de formação dos depósitos de óxido/hidróxido de cério e ferro. Pode-se deduzir que a velocidade de captura de íons de ferro e deposição do filme passivante de cério é elevada durante as primeiras 84 h, depois as velocidades se igualam, durante um período de aproximadamente 36 h. Após este período o alginato começa a saturar com íons ferro e o depósito de cério fica reduzido, a diminuição da velocidade de complexação dos produtos de corrosão fica inferior à velocidade de formação dos produtos de corrosão, que conseqüentemente leva à falha da barreira protetora.

Quando comparamos os resultados obtidos para Alg/Ce³⁺, levando em consideração que possui 2,4% de Ce(III) em sua composição, a concentração máxima de cério no meio, nas condições do ensaio, é de 1,7 mmol L⁻¹. Dados da literatura mostram que Ce(NO₃)₃ na concentração de 10 mmol L⁻¹ não protege o aço contra corrosão em meio salino.¹⁰⁰ Esses resultados mostram que o efeito protetor do Ce³⁺ foi melhorado pela atuação do alginato. Além do efeito de limpeza exercido pelo alginato, a ausência do contraíon NO₃⁻ também tem um papel importante, pois quando usado nitrato de cério diretamente em solução, o contraíon NO₃⁻ promove o aumento da acidez do meio e, conseqüentemente, ativação do processo corrosivo. No caso do microgel Alg/Ce³⁺, o alginato é o contraíon do cério.

Todos os resultados mostram que o alginato possui o potencial de ser usado como polímero formador de parede de microcápsulas, além de possuir a funcionalidade de trocador iônico, que pode ser explorada para armazenar cátions com atividade inibidora de corrosão na parede da microcápsula, possibilitando o desenvolvimento de sistemas microencapsulados multifuncionais capazes de

carregar vários agentes ativos. Esse trabalho reporta pela primeira vez a aplicação do alginato com a finalidade de carregar e liberar cério para prevenção/redução de corrosão.

4.2. Método de encapsulamento de multiativos

A cápsula obtida combina três princípios ativos aplicados à proteção contra corrosão:

- Óleo de linhaça: principal componente do núcleo da microcápsula. Apresenta-se na forma líquida, funcionando como um veículo para o armazenamento de benzotriazol. O óleo de linhaça também é um princípio ativo, atuando como um inibidor físico por ser capaz de formar um filme hidrofóbico após reagir com oxigênio e fazer ligações cruzadas. A liberação deste composto é desencadeada por rompimento mecânico da cápsula;

- Benzotriazol: um inibidor orgânico que atua por adsorção à superfície metálica, bem como pela interação com produtos de corrosão. Armazenado no núcleo, dissolvido no óleo de linhaça, pode ser liberado de duas formas: por liberação mecânica, sendo liberado juntamente com o óleo de linhaça; por difusão quando a cápsula estiver em um meio hidratado, mediado pela solubilidade parcial deste composto na água (aproximadamente 20 g L⁻¹);

- Ce³⁺: é o cátion reticulante do alginato presente na parede da microcápsula. Neste caso a parede da microcápsula atua como um reservatório para o cério, que é um inibidor inorgânico que atua pela formação de um hidróxido insolúvel que precipita e origina um filme passivante na superfície metálica. A liberação ocorre por troca iônica com policátions provenientes do processo corrosivos de metais e ligas metálicas, principalmente pela interação com as espécies Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ e em menor extensão, Cu²⁺. Uma característica muito importante deste sistema é a capacidade de manter o reservatório de cério independentemente da integridade da microcápsula, dando a potencialidade de atuar várias vezes em um mesmo local, dependendo do tipo e grau de dano no local, pois mesmo após liberar e consumir os ativos situados no núcleo, enquanto o reservatório de cério não for trocado por outros cátions, esse reservatório permanecerá ativo.

A composição estimada dos ativos na microcápsula multifuncional é de 75,1% de óleo de linhaça, 3,7% de BTA e 0,6% de Ce³⁺.

4.3. Caracterização de microcápsulas

4.3.1. Tamanho e distribuição de tamanhos

As microcápsulas secas se apresentaram como um pó fino, de fluxo livre e coloração levemente amarelada. Pela imagem de MEV, foi possível visualizar que as microcápsulas multifuncionais obtidas apresentaram morfologia esférica, levemente irregular com poros na superfície (Figura 49). Os poros observados foram gerados pelo ambiente de pressão reduzida durante a aquisição das imagens, como pode ser observado no canto esquerdo da Figura 49 (setas), onde pode ser visualizado o conteúdo encapsulado extravasando da microcápsula. As microcápsulas apresentaram tamanho médio de $14,3 \pm 3,7 \mu\text{m}$ (Figura 50) e potencial zeta de $-7,3 \pm 1,8 \text{ mV}$. Pela Figura 49 pode se observar a presença de alguns aglomerados, que se desfazem após a suspensão em meio aquoso com agitação moderada.

O método foi eficaz no controle de tamanhos e distribuição de tamanhos das cápsulas obtidas, resultando em cápsulas de tamanho reduzido (inferior a $20 \mu\text{m}$) e com baixa variação de tamanhos, além de ser um processo *one pot synthesis* para a obtenção de um sistema encapsulado contendo três ativos diferentes, que respondem por estímulos diferentes para a liberação dos ativos no meio, com o uso de polímeros naturais em um processo realizado em meio aquoso com baixa geração de resíduos, sem a necessidade de uso de glutaraldeído, um reagente com elevado grau de toxicidade, principalmente para o meio ambiente, na etapa de reticulação das cápsulas.

Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas multifuncionais secas

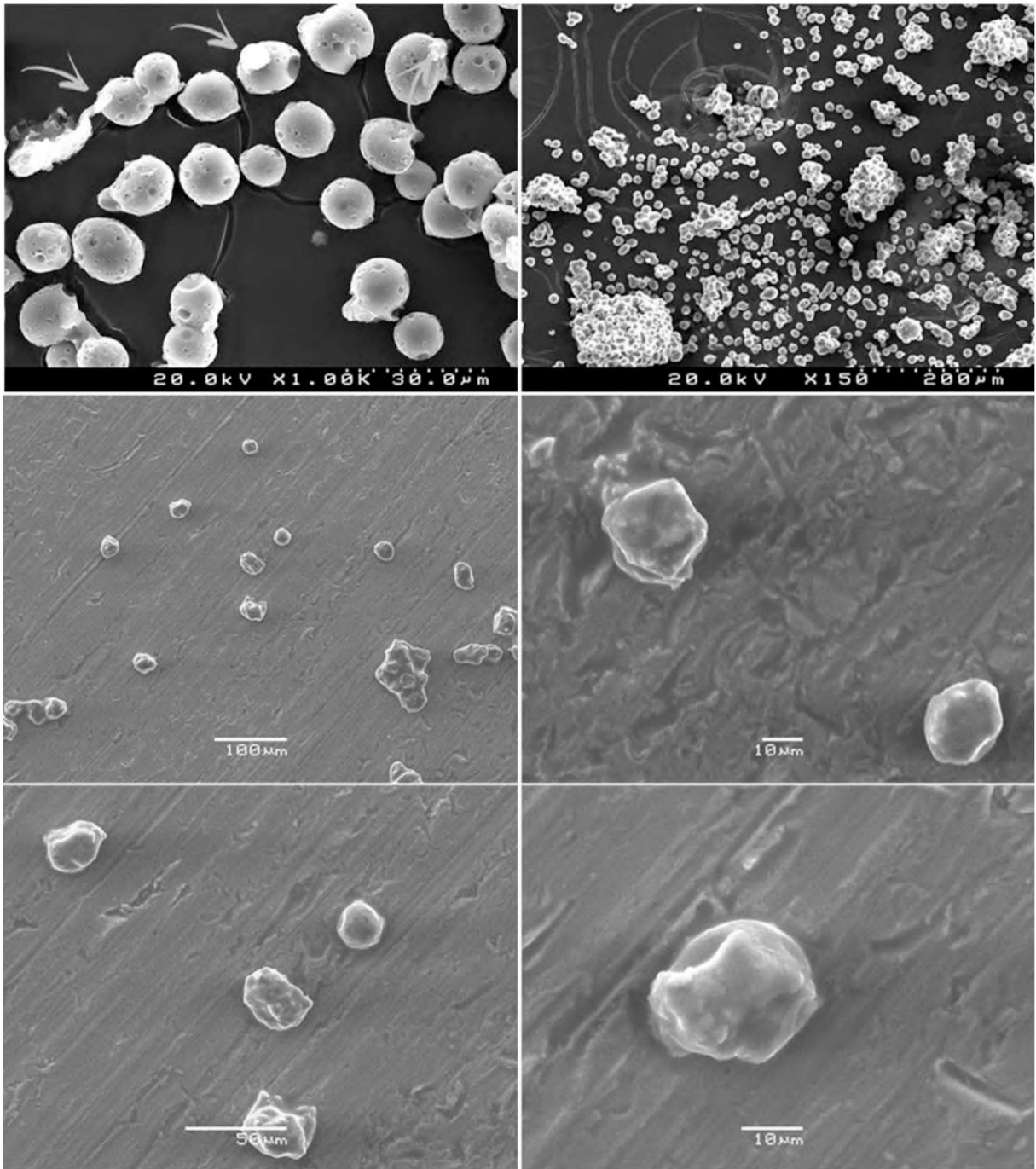
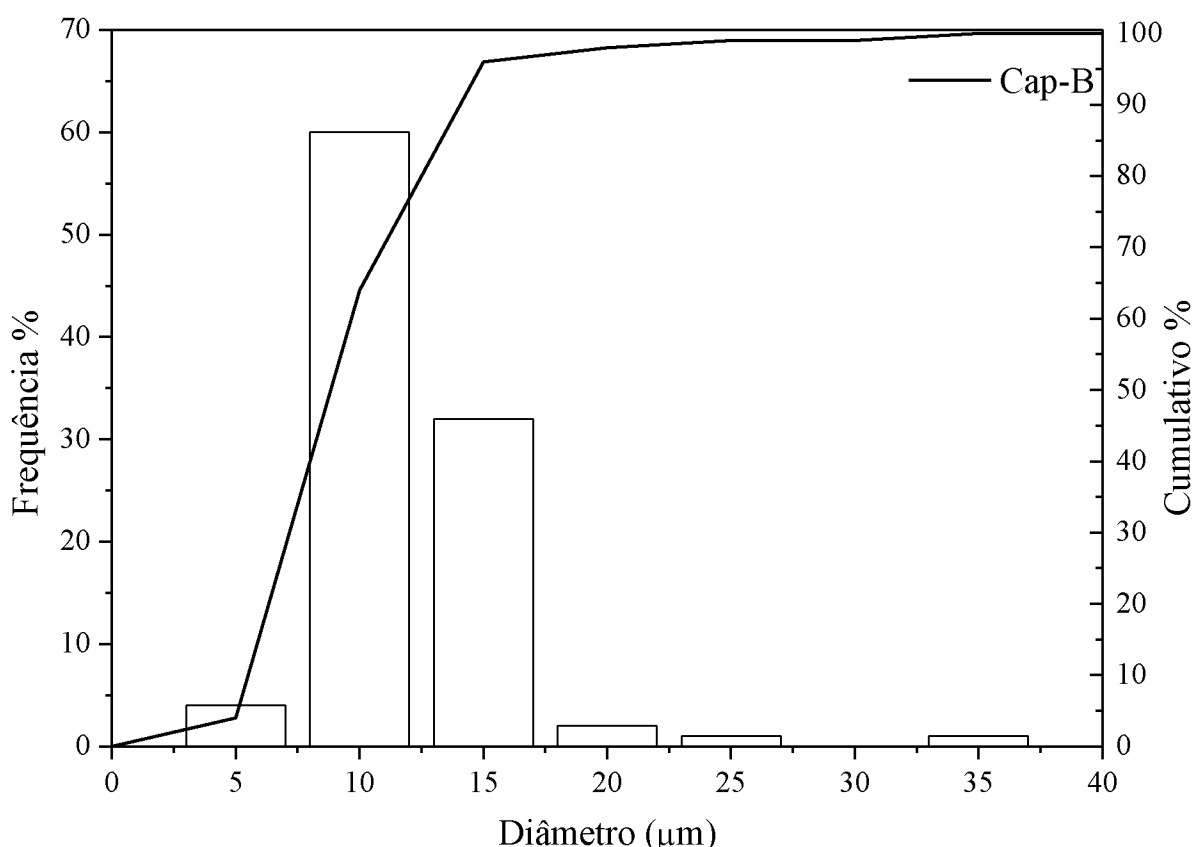


Figura 50 – Distribuição de tamanho das microcápsulas multifuncionais por análise de imagem de microscopia



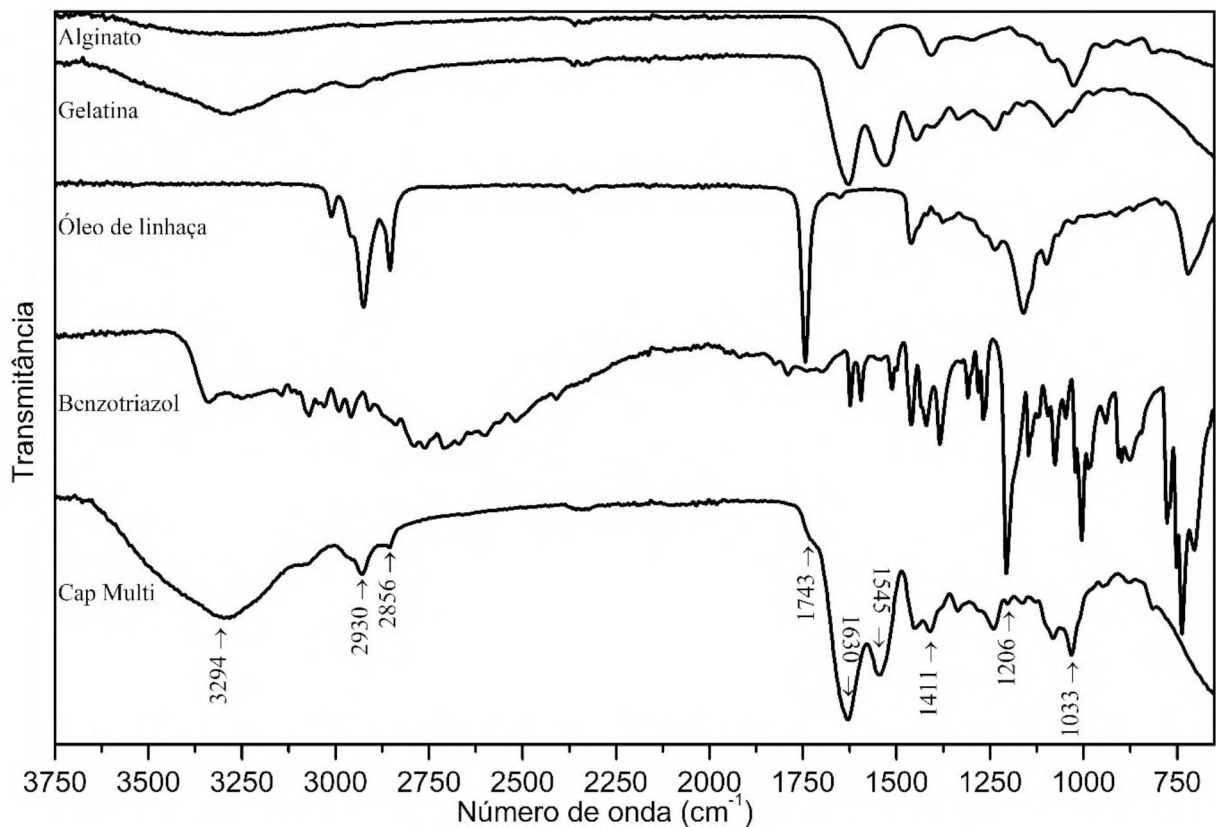
4.3.2. Identidade química e perfil de degradação térmica

Os espectros de infravermelho representados na Figura 51 apresentam bandas na região de 2930 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , atribuídos principalmente aos componentes lipídicos do óleo de linhaça.¹⁰¹ Nas regiões de 1743 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} , aparecem estiramentos atribuídos à ligação $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$, respectivamente, característico do grupo carboxílico dos ácidos graxos do óleo de linhaça.¹⁰¹ As bandas em 1630 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} correspondem principalmente aos estiramentos para amida I e II, respectivamente, proveniente da gelatina.¹⁰² As bandas na região 1033 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ da ligação glicosídica e dos grupos carboxilato do alginato.¹⁰³ A banda na região 1206 cm^{-1} corresponde principalmente ao dobramento do anel benzênico (*in-plane*) do benzotriazol.¹⁰⁴

As bandas do óleo de linhaça não apresentaram deslocamento, indicando que não sofreu interação com os componentes da microcápsula nem com o benzotriazol.

Já para a gelatina, um deslocamento para maiores números de onda foi observado para o sinal referente ao grupamento amida II, para o sinal referente à ligação de hidrogênio do grupo amida na região de 3294 cm^{-1} e do grupo hidroxila na região de 3520 cm^{-1} , o que pode ser relacionado à formação de ligações de hidrogênio da amida com os componentes da parede da microcápsula.¹⁰⁵

Figura 51 – Espectros de FTIR-ATR para Alginato de sódio, gelatina tipo “A”, óleo de linhaça, benzotriazol e Cap multi



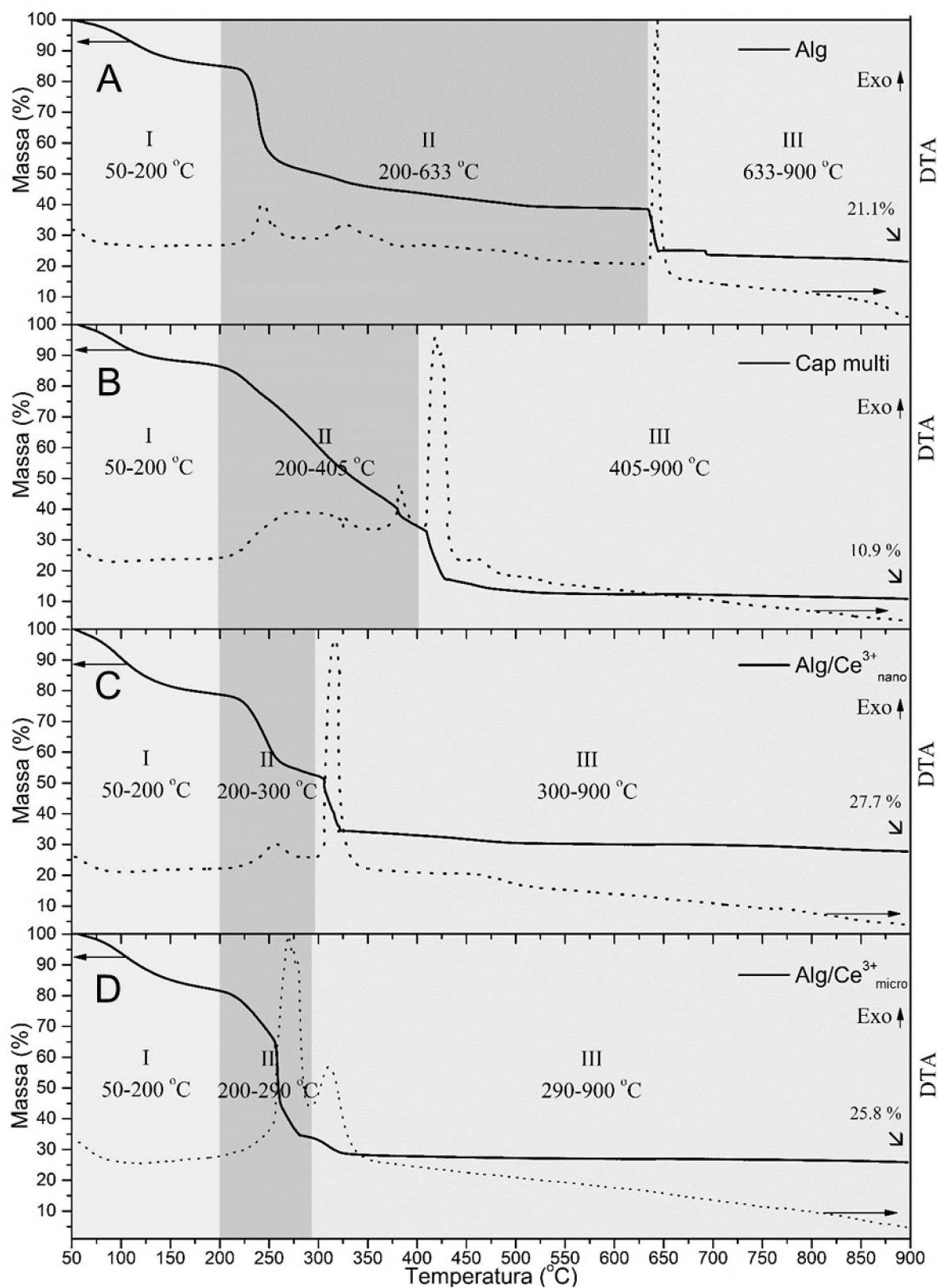
As curvas de análise térmica das amostras analisadas (Figura 52) podem ser divididas em três regiões principais: A primeira região pode ser atribuída à perda de água, em um evento endotérmico, na qual as moléculas de água absorvem energia para mudarem de estado.^{28,30,106,107} Uma segunda região, atribuída à degradação dos compostos, em vários eventos exotérmicos, podendo ser relacionado à liberação de energia pelo rompimento de ligações químicas e interações intra e intermoleculares.^{28,30,106,107} Uma terceira região, também com eventos exotérmicos, devido à oxidação de resíduos carbonáceos com formação de CO_2 , CO e,^{28,30,106,107} no caso de alginato de sódio, Na_2CO_3 .¹⁰⁷ Já para as amostras $\text{Alg/Ce}^{3+}_{\text{nano}}$ e

Alg/Ce³⁺_{micro} (Figura 52 – C e Figura 52 – D, respectivamente), o fenômeno exotérmico está relacionado com a oxidação de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ pelo O₂, formando CeO₂ como produto.¹⁰⁷ O efeito de aumento da área superficial também pode ser observado, onde as partículas micrométricas apresentam um processo mais difuso enquanto que as partículas nanométricas apresentam processos mais agudos.

Considerando que o resíduo das amostras Alg/Ce³⁺_{micro} e Alg/Ce³⁺_{nano} é CeO₂, e para as amostras Alg é Na₂CO₃, pode-se estimar que a quantidade de cério em Alg/Ce³⁺_{micro} é de 21,0% e 22,6% em Alg/Ce³⁺_{nano}, e a quantidade de sódio no alginato corresponde a 9% da massa.

A microcápsula multifuncional também apresenta três regiões nas curvas (Figura 52 – B), com uma primeira região com um evento endotérmico que, assim como as demais amostras relaciona-se à perda de água.^{28,30,106,107} Uma segunda região com dois processos exotérmicos, sendo o primeiro abrangendo uma ampla faixa térmica (200 – 350°C) atribuída à degradação dos compostos poliméricos e do benzotriazol e um segundo evento exotérmico (370 – 400°C) referente à oxidação de ácidos graxos insaturados do óleo de linhaça. A terceira região, também com dois eventos exotérmicos, um na faixa de 400 a 440°C relacionado à completa degradação e volatilização do óleo de linhaça, e outro entre 440 e 490°C devido à oxidação de resíduos carbonáceos com formação de CO₂, CO e,^{28,30,106,107} formação de CeO₂¹⁰⁷. Eventos menores podem ser observados entre 490 e 900°C, estando relacionados à oxidação de resíduos carbonáceos com formação de CO₂ e CO. A microcápsula multifuncional apresentou o menor percentual de resíduo, aproximadamente 10,9%. Esse valor reduzido ocorre por causa da composição mais complexa da cápsula, que contém óleo de linhaça em sua constituição, que é totalmente volatilizado, bem como o PVA e BTA, que também possuem pouco resíduo sólido após a degradação térmica.

Figura 52 – Termogravimetria (linha sólida) DTA (linha tracejada) das amostras em atmosfera de O₂. A – Análise térmica da amostra de alginato de sódio. B – Análise térmica da amostra de microcápsula multifuncional. C – Análise térmica da amostra de Alg/Ce³⁺_{nano}. D – Análise térmica da amostra de Alg/Ce³⁺_{micro}.



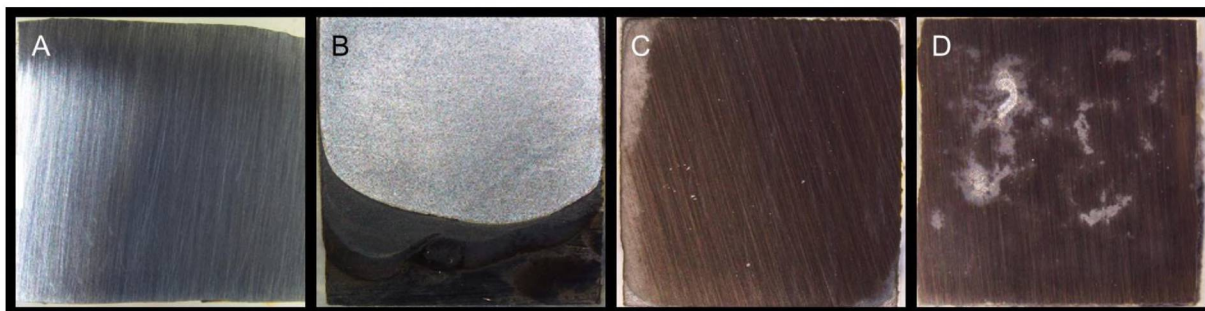
4.3.3. Resistência à corrosão

As imagens das amostras de aço após 7 dias de imersão em NaCl 50 mmol L⁻¹ (Figura 53 – A) apresentaram corrosão homogênea com depósito de produtos de corrosão com a coloração negra. O produto formado condiz com as características do Fe₃O₄, que pode ser proveniente de reações de oxidação do aço em meio aquoso em presença de oxigênio (Equação 11 – e) e cloreto (Equação 12 – d).

A agressividade do meio contendo cloreto ocorre porque os produtos gerados pelo processo corrosivo do substrato são solúveis, como no caso do FeCl₂, fazendo com que o íon cloreto volte para o meio e promova a dissolução do aço, bem como aumentando a concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺, o que causa a aceleração da reação de corrosão. Em contrapartida, quando Alg/Ce³⁺ é adicionado no meio, a maior concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺ ativa o mecanismo de liberação de Ce³⁺, que atuará inibindo o andamento da corrosão, como podemos observar na Figura 53 – C, onde a superfície do aço apresenta menos ocorrência de corrosão, com a presença de algumas regiões de corrosão homogênea nas bordas do substrato. Podemos observar a presença de alguns pontos brancos distribuídos na superfície da amostra, formados pelo depósito de microgéis, que se incrustaram na superfície, bem como pela ocorrência de corrosão localizada. Os ensaios com microcápsula multifuncional (Figura 53 – D) mostraram que estas foram capazes de proteger o substrato de aço, também com sinais de corrosão homogênea nas bordas do corpo de prova, porém em menor extensão do que as outras amostras. A superfície do substrato também apresentou incrustações de cápsulas situadas nas regiões esbranquiçadas, assim como as amostras contendo Alg/Ce³⁺, porém em maior escala. Foi observado sinais de corrosão localizada.

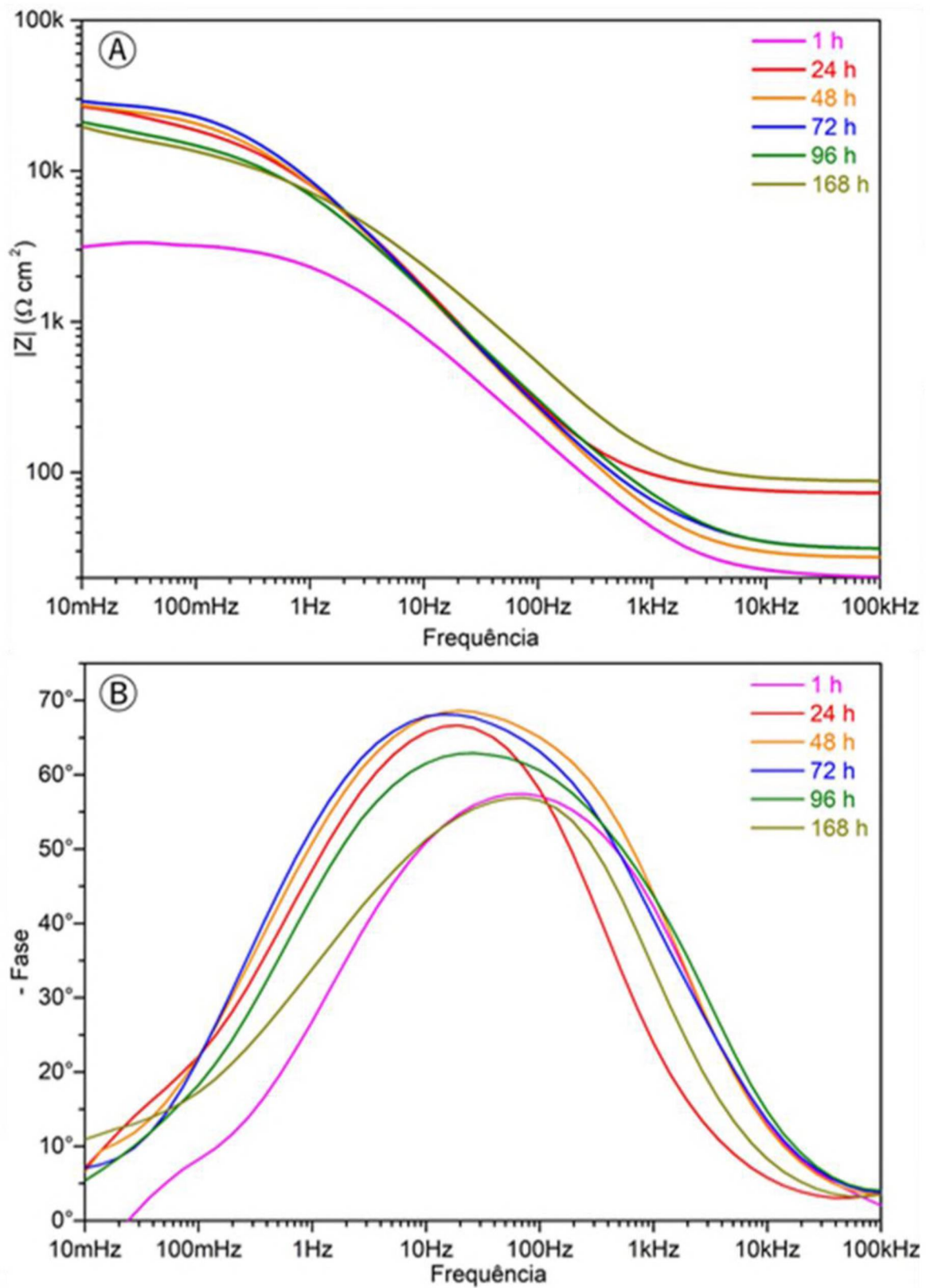
Os resultados obtidos mostram visualmente que o alginato é capaz de atuar como um carreador de íons cério e disponibilizá-lo por troca iônica com produtos de corrosão, protegendo o substrato, como o aço Fe-C, que foi protegido contra a corrosão por pelo menos 4 dias em meio com NaCl (50 mmol L⁻¹). Confirmam também que as cápsulas desenvolvidas foram capazes de proteger o substrato metálico por pelo menos 2 dias em meio com NaCl (50 mmol L⁻¹) em concentrações de inibidores inferiores aos resultados reportados na literatura,¹⁰⁰ mostrando a melhora de performance quando aplicados no sistema multifuncional.

Figura 53 – Imagem da superfície do aço AISI 1020: A) antes da imersão em NaCl 50 mmol L⁻¹; B) 7 dias de imersão – aço; C) 7 dias de imersão – aço + Alg/Ce³⁺ 1%; D) 7 dias de imersão – aço + Cap 1%



Os espectros de impedância para os ensaios contendo 1% de microcápsula multifuncional (Figura 54) apresentaram maior passivação da superfície no terceiro dia de imersão, atingindo o valor de aproximadamente 30 k Ω cm² de resistência de polarização, regredindo após este período. Na representação de fases de Bode (Figura 54), ao contrário do que ocorre com Alg/Ce³⁺, não podemos identificar dois processos ocorrendo na superfície, mas sim uma única constante de tempo, ocupando uma ampla faixa de frequência do espectro, o que é provavelmente devido à sobreposição de processos nessa faixa de frequência, com constantes de tempo muito próximas.

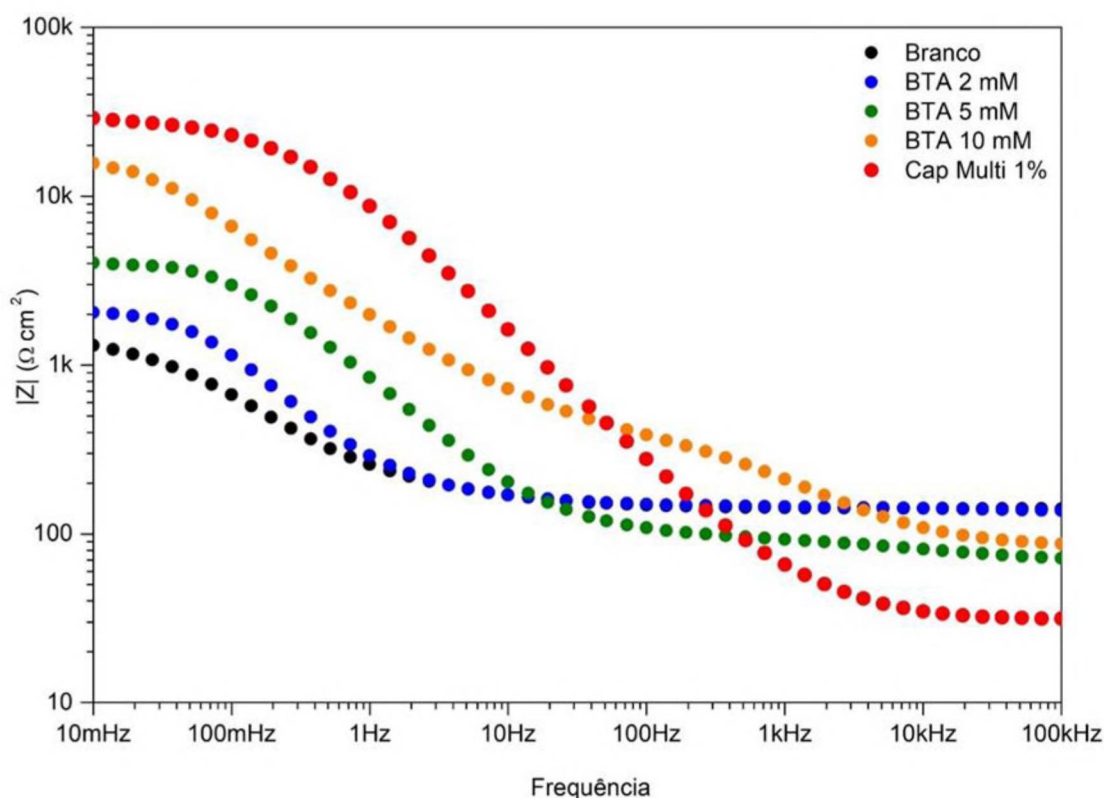
Figura 54 – Espectros de impedância eletroquímica do aço Fe-C em NaCl 50 mmol L⁻¹ contendo 1% de microcápsula multifuncional



Quando avaliamos a composição da cápsula, podemos observar que a concentração dos inibidores no meio disponibilizada pelas microcápsulas multifuncionais, nessas condições do ensaio, é muito baixa ($3,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de BTA e $0,42 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ce^{3+}). Nesse caso o efeito inibidor desencadeado pode ser atribuído a um efeito sinérgico entre o cério, o benzotriazol e o efeito de limpeza da superfície do metal pelo alginato presente na parede da microcápsula. O efeito de limpeza da superfície garante maior eficiência dos inibidores porque, como no caso do benzotriazol, que precisa adsorver na superfície metálica para exercer seu efeito inibidor, bem como no caso do cério, um inibidor catódico que precipita e forma um filme protetor nas regiões catódicas, a interação dos inibidores com a superfície é um parâmetro chave para uma boa resposta de inibição à corrosão.

Ensaio prévios mostram que o BTA só possui atividade sobre o aço em meio salino em concentrações superiores a 10 mmol L^{-1} , concentração na qual é capaz de gerar uma resistência de polarização na ordem de $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ após 3 dias de imersão em $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 55).

Figura 55 – Espectros de impedância eletroquímicas do aço AISI 1020 em solução de $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ com BTA (2, 5 e 10 mmol L^{-1})



Estes resultados corroboram para a afirmação de que a cápsula obtida foi capaz de carregar três tipos diferentes de inibidores de corrosão, e que dois deles, o cério e o benzotriazol, foram liberados no meio sem a abertura da cápsula por rompimento mecânico. O Cério foi liberado da parede da cápsula mediante troca iônica com íons provenientes da corrosão do substrato metálico e o benzotriazol foi liberado por difusão a partir da hidratação da microcápsula. Ambos os inibidores atuaram no substrato e inibiram/reduziram a ocorrência de corrosão mesmo em concentrações inferiores às reportadas na literatura, indicando que, além dos inibidores, a própria cápsula (alginato) é capaz de interagir com o meio e melhorar a resposta de proteção do substrato.

5. CONCLUSÃO

O alginato de sódio foi capaz de complexar com íons cério e formar um hidrogel, que atua como um reservatório desse íon com atividade anticorrosiva. Quando em presença de cátions metálicos como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} , esse sistema é capaz de realizar troca iônica e disponibilizar o cério(III) no meio para atuar como inibidor de corrosão. O uso de alginato como trocador de íons ativos é inovador sendo reportado pela primeira vez na literatura.

Ensaio eletroquímico mostraram que o complexo Alg/Ce³⁺ foi capaz de disponibilizar cério no meio e reduzir o processo corrosivo do zinco, aço Fe-C e liga de alumínio AA2024 em meio salino, comprovando que o alginato pode atuar como um carreador de íons cério e disponibilizá-lo, por troca iônica com produtos de corrosão, protegendo substratos metálicos, bem como ser usado como componente de parede de microcápsulas.

Os resultados obtidos pelo método de microencapsulação por complexação polieletrólítica, em associação com a técnica de miniemulsão mostraram que foi possível obter uma microcápsula capaz de reter compostos tanto hidrofílicos (cério) quanto compostos hidrofóbicos (óleo de linhaça, benzotriazol) com tamanho micrométrico e baixa polidispersão de tamanhos, tornando possível a obtenção de uma microcápsula carregada com 3 inibidores de corrosão, capaz de atuar por mecanismos de liberação distintos para cada composto carregado: o óleo de linhaça e o benzotriazol são liberados por rompimento mecânico; o benzotriazol, por possuir solubilidade parcial em água, pode ser liberado por difusão quando a parede da cápsula é hidratada; o cério é liberado por troca iônica com polycátions provenientes do processo corrosivos de metais e ligas metálicas, principalmente pela interação com as espécies Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e em menor extensão, Cu^{2+} . O alginato também traz outra propriedade para o sistema, atuando como um removedor de produtos de corrosão, principalmente no caso do aço, que atua complexando os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do meio e, conseqüentemente, reduzindo a formação de depósitos de produtos de corrosão, que não possuem propriedade passivante, e libera os cátions de cério, que ficam disponíveis para formarem a camada protetora diretamente sobre a superfície metálica, o que aumenta a eficiência da barreira passivante formada. Outro efeito benéfico do complexo alginato-cério é a remoção da interferência negativa causada pelo contraíon do sal de cério, como por exemplo o nitrato do nitrato de cério, que aumenta a acidez e pode causar aceleração do processo corrosivo contrapondo o

efeito protetor do cério. Nesse complexo o alginato atua como o contraíon e não altera o pH do meio.

Uma característica muito importante deste sistema é a capacidade de manter o reservatório de cério independentemente da integridade da microcápsula, dando a potencialidade de atuar várias vezes em um mesmo local, dependendo do tipo e grau de dano, pois mesmo após liberar e consumir os ativos situados no núcleo, esse reservatório permanecerá ativo enquanto o cério não for trocado por outros cátions.

As cápsulas multifuncionais foram capazes de proteger o aço Fe-C em meio salino com concentrações de inibidores inferiores ao relatado na literatura, mostrando a melhora de performance quando aplicados no sistema multifuncional. Quando comparado com o uso de benzotriazol em solução salina, as microcápsulas multifuncionais apresentaram maior efeito protetor, o que pode ser atribuído à atuação dos inibidores de corrosão liberados pela microcápsula.

Sendo assim, os resultados obtidos mostram que é possível combinar diferentes tipos de inibidores de corrosão em um sistema único, compondo uma microcápsula multifuncional e obter uma resposta mais efetiva na proteção contra a corrosão de metais, em meio salino, com proteção prolongada, por uma síntese simples, com baixa geração de resíduos e utilizando matérias primas renováveis, trazendo pela primeira vez o uso de um polímero natural como trocador iônico na proteção de metais contra a corrosão, com grande potencial para a aplicação em revestimentos inteligentes.

6. REFERÊNCIAS

1. Suave J et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. *Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal*. 2006;7(2):12-20.
2. Grahnén A et al. Comparative multiple-dose pharmacokinetics of controlled-release levodopa products. *European Neurology*. 1992;32(6):343-348.
3. Lemetter CYG et al. Control of the morphology and the size of complex coacervate microcapsules during scale-up. *AIChE Journal*. 2009;55(6):1487-1496.
4. da Silva BC et al. Polyelectrolyte complexes from gum arabic and gelatin: Optimal complexation pH as a key parameter to obtain reproducible microcapsules. *Food Hydrocolloids*. 2015;46:201-207.
5. Siow L-F. Effect of pH on garlic oil encapsulation by complex coacervation. *Journal of Food Processing & Technology*. 2012;04(01).
6. Leimann FV. Microencapsulação de óleo essencial de capim limão utilizando o processo de coacervação simples. 2008.
7. Thies C. The reaction of gelatin/gum arabic coacervate gels with glutaraldehyde. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1973;44(1):133-141.
8. Hu X et al. One-Pot Synthesis of Microcapsules with Nanoscale Inclusions. *Macromolecular Rapid Communications*. 2011;32(18):1461-1466.
9. Lee WL et al. Gastric-floating microcapsules provide controlled and sustained release of multiple cardiovascular drugs. *J Mater Chem B*. 2013;1(8):1090-1095.
10. Xiao W et al. Dual stimuli-responsive multi-drug delivery system for the individually controlled release of anti-cancer drugs. *Chemical Communications*. 2015;51(8):1475-1478.
11. Baek J-S et al. Multi-drug-loaded microcapsules with controlled release for management of Parkinson's disease. *Small*. 2016;12(27):3712-3722.
12. Varney J et al. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*.; 2016.
13. Grundmeier G et al. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*. 2000;45(15-16):2515-2533.
14. Maaß P. Corrosion and corrosion protection. In: *Handbook of Hot-Dip Galvanization*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011:1-19.

15. Palumbo G. Smart coatings for corrosion protection by adopting microcapsules. *Physical Sciences Reviews*. 2016;1(5).
16. Tedim J et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. *Corrosion Science*. 2012;55:1-4.
17. Dias SAS et al. Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. *Corrosion Science*. 2012;62:153-162.
18. Zheludkevich ML et al. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*. 2012;82:314-323.
19. Azeredo H. Encapsulação: Aplicação à tecnologia de alimentos. *Alimentos e Nutrição*. 2008;16.
20. Jyothi Sri S et al. Microencapsulation: A review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2012;3:P509-P531.
21. Turek C, Stintzing FC. Stability of essential oils: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2013;12(1):40-53.
22. Singh MN et al. Microencapsulation: A promising technique for controlled drug delivery. *Research in pharmaceutical sciences*. 2010;5(2):65-77.
23. Lee KY, Mooney DJ. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 2012;37(1):106-126.
24. Menakbi C et al. Complexation of trivalent metal cations to mannuronate type alginate models from a density functional study. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016;120(15):3615-3623.
25. Sarker B et al. Fabrication of alginate-gelatin crosslinked hydrogel microcapsules and evaluation of the microstructure and physico-chemical properties. *Journal of Materials Chemistry B*. 2014;2(11):1470.
26. Agulhon P et al. Structure of alginate gels: Interaction of diuronate units with divalent cations from density functional calculations. *Biomacromolecules*. 2012;13(6):1899-1907.
27. Ertesvåg H et al. Mannuronan C-5-epimerases and their application for in vitro and in vivo design of new alginates useful in biotechnology. *Metabolic Engineering*. 1999;1(3):262-269.
28. Soares JP et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. *Eclética Química*. 2004;29(2):57-64.
29. Kumbar SG, Aminabhavi TM. Preparation and characterization of

- interpenetrating network beads of poly(vinyl alcohol)-grafted-poly(acrylamide) with sodium alginate and their controlled release characteristics for cypermethrin pesticide. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;84(3):552-560.
30. Liu Y et al. Bio-based nickel alginate and copper alginate films with excellent flame retardancy: preparation, flammability and thermal degradation behavior. *RSC Advances*. 2015;5(79):64125-64137.
 31. Paques JP et al. Preparation methods of alginate nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014;209:163-171.
 32. Emmerichs N et al. Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation binding sites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2004;34(1-2):73-79.
 33. Renard D et al. Acacia senegal gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. *Biomacromolecules*. 2006;7(9):2637-2649.
 34. Tosin FFS. Polissacarídeos da goma de exsudato e da polpa dos frutos de *Prunus persica*: Caracterização estrutural e análises reológicas. 2008.
 35. Verbeken D et al. Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2003;63(1):10-21.
 36. Whistler RL. Exudate gums. In: *Industrial Gums*. Elsevier; 1993:309-339.
 37. Ali BH et al. Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology*. 2009;47(1):1-8.
 38. Aspinnall GO. Classification of polysaccharides. In: *The Polysaccharides*. Elsevier; 1983:1-9.
 39. Li X et al. Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-association. *Food Hydrocolloids*. 2009;23(8):2394-2402.
 40. Idris OHM et al. Characterisation of gum from *Acacia senegal* trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. *Food Hydrocolloids*. 1998;12(4):379-388.
 41. Tischer CA. Oligossacarídeos redutores naturais das gomas comerciais arábica, ghatti e tragacanto: análise estrutural comparativa. 2002.
 42. Cornelsen PA et al. Native and structurally modified gum arabic: Exploring the effect of the gum's microstructure in obtaining electroactive nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2015;119:35-43.
 43. Mahendran T et al. New insights into the structural characteristics of the

- arabinogalactan–protein (AGP) fraction of gum arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008;56(19):9269-9276.
44. Williams PA, Phillips GO. Gum arabic. In: *Handbook of Hydrocolloids*. Elsevier; 2009:252-273.
 45. Grein A et al. Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum. *Carbohydrate Polymers*. 2013;92(1):312-320.
 46. Jayme M. et al. Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids*. 1999;13(6):459-465.
 47. Yadav MP et al. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. *Food Hydrocolloids*. 2007;21(2):297-308.
 48. Cozic C et al. Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. *Food Hydrocolloids*. 2009;23(7):1930-1934.
 49. Gils PS et al. Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2010;46(2):237-244.
 50. Leong YK et al. Effects of gum arabic macromolecules on surface forces in oxide dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;182(1-3):263-268.
 51. Imeson AP et al. On the nature of the interaction between some anionic polysaccharides and proteins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1977;28(8):661-668.
 52. Duconseille A et al. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocolloids*. 2015;43:360-376.
 53. Elzoghby AO. Gelatin-based nanoparticles as drug and gene delivery systems: Reviewing three decades of research. *Journal of Controlled Release*. 2013;172(3):1075-1091.
 54. Bailey AJ, Light ND. *Connective Tissue in Meat and Meat Products*. Elsevier Applied Science; 1989.
 55. Gaaz T et al. Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. *Molecules*. 2015;20(12):22833-22847.
 56. Muppalaneni srinath. Polyvinyl alcohol in medicine and pharmacy: A perspective. *Journal of Developing Drugs*. 2013;02(03).
 57. Nyflött Å et al. The influence of moisture content on the polymer structure of

- polyvinyl alcohol in dispersion barrier coatings and its effect on the mass transport of oxygen. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017;14(6):1345-1355.
58. Thies C. Microcapsules. In: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Elsevier; 2003:3892-3903.
 59. Patil P et al. A review on ionotropic gelation method: Novel approach for controlled gastroretentive gelspheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2012;4:27-32.
 60. Caruso F, ed. *Colloids and Colloid Assemblies*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003.
 61. Landfester K, Musyanovych A. Hydrogels in miniemulsions. In: Pich A, Richtering W, eds. *Chemical Design of Responsive Microgels*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011:39-63.
 62. Khanna AS. *High-Performance Organic Coatings*. (Khanna AS, ed.). Elsevier; 2008.
 63. Baghdachi J, Provder T. *Smart Coatings III*. Vol 1050. (Baghdachi J, Provder T, eds.). Washington, DC: American Chemical Society; 2010.
 64. Clingerman M. Smart coatings definitions and opportunities. 2014.
 65. Revie RW, Uhlig HH. *Corrosion and Corrosion Control*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2008.
 66. Marcus P. Introduction to the fundamentals of corrosion. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International; 2003:3-4.
 67. Covino J, S. B. *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International; 2003.
 68. De Damborenea J et al. Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions. In: *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. Elsevier; 2014:84-116.
 69. G. C, F. A. Corrosion inhibitors – Principles, mechanisms and applications. In: *Developments in Corrosion Protection*. InTech; 2014.
 70. Roberge PR. *Handbook of Corrosion Engineering 2/E*. McGraw-Hill Education; 2012.
 71. Dariva CG, Galio AF. Corrosion inhibitors – principles, mechanisms and applications. In: *Developments in Corrosion Protection*. InTech; 2014.
 72. Behrsing T et al. The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion

- inhibitors. In: *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. Elsevier; 2014:1-37.
73. Yasakau KA et al. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(11):5515-5528.
74. Mishra AK et al. Corrosion inhibition of 6061-SiC by rare earth chlorides. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007;54(1):37-46.
75. Claux B et al. Electrochemical reduction of cerium oxide into metal. *Electrochimica Acta*. 2011;56(7):2771-2780.
76. Ababneh A et al. Effect of benzotriazole derivatives on steel corrosion in solution simulated carbonated concrete. *Jordan Journal of Civil Engineering*. 2009;3:91-102.
77. Finšgar M, Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*. 2010;52(9):2737-2749.
78. Alvarez-Builla J et al., eds. *Modern Heterocyclic Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
79. Allam NK et al. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2009;39(7):961-969.
80. Cao PG et al. Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced raman spectroscopy. *Langmuir*. 2002;18(1):100-104.
81. Juita et al. Low temperature oxidation of linseed oil: A review. *Fire Science Reviews*. 2012;1(1):3.
82. Kurt Çömlekçi G, Ulutan S. Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems. *Progress in Organic Coatings*. 2018;121:190-200.
83. Leal DA et al. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corrosion Science*. 2018;130:56-63.
84. Leal DA. Síntese e caracterização de microcápsulas com dupla-função contendo óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em revestimentos anticorrosivos inteligentes. 2016.
85. Wang H, Zhou Q. Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating. *Progress in Organic Coatings*. 2018;118:108-115.
86. Behzadnasab M et al. Evaluation of corrosion performance of a self-healing

- epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*. 2017;105:212-224.
87. Carvalho LA de et al. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*. 2006;29(4):796-804.
 88. Macdonald DD. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 1990;35(10):1509-1525.
 89. PAR. Application note AC-1: Basics of electrochemical impedance spectroscopy. 1985:1-13.
 90. Lamprecht A et al. Characterization of microcapsules by confocal laser scanning microscopy: structure, capsule wall composition and encapsulation rate. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2000;49(1):1-9.
 91. Stephen AM. *Food Polysaccharides and Their Applications*. Taylor & Francis; 1995.
 92. Ethirajan A et al. Synthesis and optimization of gelatin nanoparticles using the miniemulsion process. *Biomacromolecules*. 2008;9(9):2383-2389.
 93. Al Achi A, Shrivastava P. Preparation of flaxseed oil emulsions. *Journal of Pharmaceutical & Scientific Innovation*. 2015;4(4):215-216.
 94. Schaeffer, Jr CD et al. Data for general, organic, and physical chemistry.
 95. Palomino LEM et al. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2003;14(4):651-659.
 96. Rendón MV et al. Evaluation of the corrosion behavior of the al-356 alloy in NaCl solutions. *Química Nova*. 2011;34(7):1163-1166.
 97. Natishan PM, O'Grady WE. Chloride ion interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion: A review. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014;161(9):C421-C432.
 98. Craig BD et al. *Handbook of Corrosion Data*. ASM International; 1994.
 99. Sherif E-SM. Corrosion and corrosion inhibition of pure iron in neutral chloride solutions by 1,1'-thiocarbonyldiimidazole. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011;6:3077-3092.
 100. Bendinelli E et al. Cerium as corrosion inhibitor for carbon steel. 2016.
 101. Almeida EL de et al. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo

- diferentes cantidades de óleo de baru. *Polímeros*. 2016;26(2):176-184.
102. Kong J, Yu S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*. 2007;39(8):549-559.
 103. Li P et al. Chitosan-alginate nanoparticles as a novel drug delivery system for nifedipine. *International journal of biomedical science : IJBS*. 2008;4(3):221-228.
 104. Dokken K et al. Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to monitor changes in plant structure in response to soil contaminants. *Proc Waste Res Technol*. 2011.
 105. Zhao J, Wang J. Uncovering the sensitivity of amide-II vibration to peptide-ion interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016;120(36):9590-9598.
 106. Rahman M et al. Preparation and characterization of gelatin-based PVA film: Effect of gamma irradiation. *International Journal of Polymeric Materials*. 2011;60(13):1056-1069.
 107. Li M et al. Synthesis of cerium oxide particles via polyelectrolyte controlled nonclassical crystallization for catalytic application. *RSC Adv*. 2014;4(2):992-995.