

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCYELLE CALEGARI

MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS À BASE DE CARBOXIMETILCELULOSE CONTENDO  
INIBIDOR DE CORROSÃO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO EM  
REVESTIMENTO ORGÂNICO INTELIGENTE

CURITIBA

2020

FRANCYELLE CALEGARI

MICROCÁPSULAS BIOPOLIMÉRICAS À BASE DE CARBOXIMETILCELULOSE CONTENDO  
INIBIDOR DE CORROSÃO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO EM  
REVESTIMENTO ORGÂNICO INTELIGENTE

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cláudia E. B. Marino

Coorientador: Dr. Marcos Antônio Coelho Berton

CURITIBA

2020

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

C148m

Calegari, Francielle

Microcápsulas biopoliméricas à base de carboximetilcelulose contendo inibidor de corrosão: síntese, caracterização e avaliação em revestimento orgânico inteligente [recurso eletrônico] / Francielle Calegari. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2020.

Orientador: Cláudia Eliana Marino Zarbin – Coorientador: Marcos Antônio Coelho Berton

1. Revestimentos. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Secagem por pulverização. 4. Espectroscopia de impedância. 5. Eletroquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Cláudia Eliana Marino. III. Berton, Marcos Antônio Coelho. IV. Título.

CDD: 671.73

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FRANCYELLE CALEGARI** intitulada: **Microcápsulas biopoliméricas à base de carboximetilcelulose contendo inibidor de corrosão: síntese, caracterização e avaliação em revestimento orgânico inteligente**, sob orientação da Profa. Dra. **CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Maio de 2020.

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN

RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GELSON BISCAIA DE SOUZA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

JOÃO ANDRÉ DA COSTA TEDIM  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinado por : **JOÃO ANDRÉ DA COSTA TEDIM**  
Num. de Identificação: B121442080  
Data: 2020.05.14 09:04:43 +0100



## AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Engenharia Mecânica e de Química pela estrutura ofertada aos alunos. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. A CAPES pela bolsa concedida.

Agradeço também ao Instituto de Inovação em Eletroquímica do SENAI (ISI-EQ) e à Universidade de Aveiro pela infraestrutura e colaboração com este trabalho.

Aos orientadores, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia E. B. Marino e Dr. Marcos Antônio Coelho Berton, pela orientação, por todo o incentivo e todos esses anos de trabalho juntos.

Agradeço especialmente aos Professores Dr. Mário Ferreira e Dr. João Tedim por todo apoio e suporte no período de doutorado sanduíche em Portugal, na Universidade de Aveiro.

Aos Professores Dr.<sup>a</sup> Izabel C. R. Vidotti Miyata e Dr. Kleber F. Portella pelas contribuições e sugestões a este trabalho durante o exame de qualificação. Aos Professores Dr. Ramón S. C. Paredes, Dr. Gelson Biscaia de Souza, Dr. João Tedim e novamente Dr.<sup>a</sup> Izabel C. R. Vidotti Miyata, membros desta banca.

Gostaria de agradecer aos colegas e amigos do Grupo de Biomateriais e Eletroquímica: Débora, Leonardo, Gustavo, Eduardo e Rafael, agradeço por todas as contribuições, muito obrigada.

Agradeço ao pessoal do ISI-EQ (SENAI), Dr.<sup>a</sup> Raquel, Dr.<sup>a</sup> Agne, Alexandre, Tatiane, Camila, Flaviane, Dr. Paulo Roberto, Miguel, Nicolas e Sandra, por todo o apoio.

Agradeço aos colegas da Universidade de Aveiro, Ana, Alena, Diogo, Dr. Jorge, Dr. Kyril, Dr. Alexandre e especialmente às queridas Dr.<sup>a</sup> Isabel e Dr.<sup>a</sup> Cristina, que além da ajuda no desenvolvimento deste trabalho, se mostraram verdadeiras amigas.

Agradeço à *Renner Coatings* e à *Smallmatek*, empresas que me concederam conhecimento e materiais para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

Gostaria de agradecer a minha família, Rosimeire, João, Tatyane e Bibi. Muito obrigada por todo o carinho e companheirismo, eu amo vocês com todo o meu coração!

"It is not the critic who counts; not the man who points out how the strong man stumbles, or where the doer of deeds could have done them better. The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood; who strives valiantly; who errs, who comes short again and again, because there is no effort without error and shortcoming; but who does actually strive to do the deeds; who knows great enthusiasms, the great devotions; who spends himself in a worthy cause; who at the best knows in the end the triumph of high achievement, and who at the worst, if he fails, at least fails while daring greatly, so that his place shall never be with those cold and timid souls who neither know victory nor defeat."

Theodore Roosevelt

## PREFÁCIO

O enorme prejuízo diretamente resultante da corrosão de materiais metálicos e o impacto econômico correspondente são problemas mundiais. A utilização de revestimentos orgânicos (tintas) é o método mais simples de ser empregado para proteção anticorrosiva. No entanto, danos na integridade dos revestimentos convencionais conduzem ao ataque direto do substrato metálico por espécies agressivas e a corrosão do metal como resultado. Logo, existe uma grande necessidade de novos sistemas, como o de revestimentos inteligentes baseados na incorporação de microcápsulas estímulo-responsivas que liberam inibidores sob demanda, para melhorar a eficiência na proteção contra corrosão e proporcionar maior tempo de vida útil para o substrato metálico. Além disso, visando a demanda atual pela utilização de materiais com menor impacto ambiental e ainda valorizando uma importante matéria-prima, o presente projeto teve como fator inovador, o desenvolvimento de novos revestimentos inteligentes a partir de um polímero derivado de um biopolímero, a carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na).

Parte do trabalho envolvido na elaboração desta tese de doutorado foi realizado durante período sanduíche na Universidade de Aveiro sob orientação do Prof. Dr. Mário Guerreiro Silva Ferreira no âmbito do projeto Pesquisador Visitante Especial – PVE-CAPES, número 88881.064969/2014-01 e contou com a parceria entre os seguintes pesquisadores e instituições:

- ◆ Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cláudia E. B. Marino – Grupo de Biomateriais e Eletroquímica da Universidade Federal do Paraná – Brasil;
- ◆ Prof. Dr. Mário G. da S. Ferreira, Prof. Dr. João Tedim, Prof. Dr. Alexandre Bastos e Dr. Isabel Souza – Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro – Portugal;
- ◆ Dr. Marcos Coelho Berton – Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI-EQ) do grupo SENAI/Campus da indústria – Brasil;
- ◆ *Renner Coatings* – empresa voltada a soluções de alto desempenho para os negócios *de protective, performance, decorative e marine coatings*.

## ATUAÇÃO & PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- (1) **Período sanduíche na Universidade de Aveiro em Portugal**, sob orientação do Prof. Dr. Mário Ferreira no âmbito do projeto PVE-CAPES, número 88881.064969/2014-01, no período entre outubro/2016 e outubro/2017.
- (2) **Trabalho apresentado no formato de pôster no XVIII encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**: “Encapsulation of benzotriazole in carboxymethylcellulose microcapsules by spray drying” (setembro/2018).
- (3) **Trabalho apresentado no formato oral no XXII Congresso Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)**: “Biopolymer-based microreservoir for corrosion inhibitors encapsulation: application in organic coatings”(setembro/2019).
- (4) **Pedido de patente protocolado junto ao INPI**, intitulado "Microcápsula: sensor de moléculas de água", sob o número de processo BR102019018225-3 (setembro/2019).
- (5) **Artigo científico publicado na revista *Progress in Organic Coatings***: “Benzotriazole encapsulation in spray-dried Carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel” (janeiro/2020).

## Depósito do Pedido de Patente BR102019018225-3

Apoio - Coord. Propriedade Intelectual <apoio.pi@ufpr.br>

Seg, 02/09/2019 12:26

**Para:** fraancalegari@gmail.com <fraancalegari@gmail.com>; fran\_calegari@hotmail.com <fran\_calegari@hotmail.com>; brunosvik@gmail.com <brunosvik@gmail.com>; claudiamarino@ufpr.br <claudiamarino@ufpr.br>; claudiamarino@yahoo.com <claudiamarino@yahoo.com>  
**Cc:** equipept <equipept@googlegroups.com>

 1 anexos (2 MB)

Petição\_BR102019018225-3\_870190085792.pdf;

Prezados Inventores,

Foi protocolado junto ao INPI, em **02/09/2019**, o pedido de invenção intitulado "**Microcápsula: sensor de moléculas de água**", sob o número de processo **BR102019018225-3**.

Em anexo, protocolo do pedido.

A Agência de Inovação UFPR ficará responsável pelo acompanhamento do andamento do processo, junto ao INPI, e encaminhará eventuais exigências / dúvidas e despachos aos inventores.

Estamos à disposição para qualquer esclarecimento que se faça necessário.

Atenciosamente,

**Cláudia Romano**

Coordenação de Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia

+55 (41) 3360-7441

Rua João Negrão, nº 280 - 2º andar

CEP 80010-200

Centro - Curitiba - PR





## Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel

Francielle Calegari<sup>a,\*</sup>, Bruno C. da Silva<sup>c</sup>, João Tedim<sup>d</sup>, Mário G.S. Ferreira<sup>d</sup>,  
Marcos A.C. Berton<sup>b</sup>, Cláudia E.B. Marino<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Mechanical Engineering Department, Federal University of Paraná, 81531-980, Curitiba, Brazil

<sup>b</sup> SENAI Institute of Innovation in Electrochemistry, Av. Comendador Franco, 1341, 80215-090, Curitiba, Brazil

<sup>c</sup> Chemistry Department, Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil

<sup>d</sup> CICECO-Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Corrosion inhibitor encapsulation  
Carboxymethylcellulose microspheres  
Spray drying  
Organic coatings  
Active corrosion protection coatings

### ABSTRACT

Biopolymeric microspheres containing corrosion inhibitor benzotriazole (BTA) were prepared by a spray-drying technique using carboxymethylcellulose (CMC-Na) as encapsulating material. The resulting microspheres were characterized by FTIR, TGA, SEM and TEM analysis. Microspheres containing BTA have an average diameter of 1.1  $\mu\text{m}$ . FTIR analysis confirmed the presence of the core and encapsulating components. The release studies by UV-Vis spectrophotometry showed that the mechanism of inhibitor release from CMC-Na biopolymeric matrix is based on a hydrogel-swelling-driven mechanism triggered by water presence. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements on bare carbon steel in NaCl solution revealed that the presence of CMC-Na does not affect the corrosion inhibition mechanism associated with BTA. Furthermore, the microcapsules were added to an epoxy coating and its active corrosion protection performance was also investigated by EIS. The results obtained indicate that capsules loaded with BTA do not affect negatively the barrier properties of the coating, and contribute for the enhancement of the corrosion protection of the metallic substrate. Therefore, this work shows the potential application of carboxymethylcellulose microspheres for development of new environmentally-friendly microcontainers for corrosion inhibitors.

### 1. Introduction

Microencapsulation refers to a wide range of techniques that allows entrapment of active species within microcapsules. In other words, the active component is isolated from the surrounding environment by the encapsulating material in a confined space at microscale [1]. So far, different types of encapsulation techniques have been developed. These include interfacial polymerization, complex coacervation, layer-by-layer deposition, with spray drying being one of the most commonly used in industrial applications [2,3]. Microencapsulation by spray drying is a well-established technology with several advantages: simplicity, higher encapsulation efficiency and possibility for large-scale production when compared to some of the aforementioned methods. In addition, this technique is presented as a relatively low-cost, fast, reproducible and flexible way to obtain capsules [3].

The use of encapsulated agents is spread among different fields of application and encloses common features: isolation of active species

from the surroundings and controlled release depending on the triggering conditions from the surrounding media. Applications of encapsulated materials include food industry, pharmaceutical applications, cosmetics and personal care products, agriculture and protective coatings [3–7].

In the last decade much attention has been devoted to development of smart anticorrosive coatings based on nano/microcontainers for corrosion inhibitors [2,8]. The encapsulation of corrosion inhibitors has emerged to tackle the negative effect caused by the direct contact between inhibitor and coating matrix [2,8]. This interaction may lead not only to the degradation of the coating barrier properties but also to the inactivation of the corrosion inhibitor [7]. In addition, encapsulation of corrosion inhibitors can provide additional advantages in barrier protective systems, such as avoiding spontaneous leaching of inhibitor from the coating into the environment, thereby providing a release on demand as a function of the local environment conditions. In this way, protective coating with nano/microencapsulated corrosion inhibitors

\* Corresponding author at: Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Biomateriais e Eletroquímica, Universidade Federal do Paraná, 81531-980, Curitiba, Brazil.

E-mail address: [francielle.calegari@ufpr.br](mailto:francielle.calegari@ufpr.br) (F. Calegari).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105329>

Received 11 September 2018; Received in revised form 8 August 2019; Accepted 10 September 2019

Available online 19 October 2019

0300-9440/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

## RESUMO

A corrosão de estruturas metálicas ainda é um problema de importância mundial. Na última década, revestimentos inteligentes anticorrosivos vêm sendo descritos como a evolução de revestimentos orgânicos comerciais. Os revestimentos inteligentes com proteção ativa aos processos de corrosão se diferenciam de revestimentos orgânicos comuns por possuírem em suas matrizes nano/microrreservatórios para conter inibidores de corrosão, os quais são dispersos na matriz do revestimento. A microencapsulação de inibidores de corrosão emergiu principalmente devido às interações negativas entre estes e a matriz do revestimento. Entretanto, a principal vantagem do uso de microrreservatórios é a capacidade de liberar o inibidor armazenado de forma inteligente, baseado em um mecanismo estímulo-resposta. O desenvolvimento de microrreservatórios a partir de polímeros sintéticos derivados do petróleo vêm sendo substituídos por materiais inorgânicos ou ainda, por biopolímeros e seus derivados. Este trabalho fez uso de um polímero derivado de um biopolímero, a carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na). Desta forma, microrreservatórios de CMC-Na foram utilizados para o desenvolvimento de um sistema capaz de conter, proteger e liberar sob demanda um inibidor de corrosão, sendo esta última classe representada pelo benzotriazol (BTA). Para a produção das cápsulas de CMC-Na contendo BTA foi utilizada a técnica de *spray drying* (SD). As partículas obtidas foram caracterizadas segundo o seu tamanho médio e morfologia pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, onde foi possível observar partículas esféricas de natureza matricial e diâmetro médio de 1,48  $\mu\text{m}$ . A técnica de espectroscopia de absorção molecular no UV-visível permitiu determinar a eficiência de encapsulação da metodologia empregada (40%). Complementarmente, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para verificar a encapsulação do BTA. Por fim, as cápsulas foram incorporadas em um revestimento epoxídico comercial, o qual foi empregado como um sistema de proteção para o aço carbono 1020 e avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que a presença das partículas não interferiu na capacidade barreira do revestimento comercial testado. Além disso, foi possível verificar o estímulo de liberação do microrreservatório proposto, baseado no intumescimento da matriz encapsulante, devido ao contato com moléculas de água que permearam e difundiram através dos poros do revestimento e liberaram o benzotriazol inicialmente encapsulado. Esse efeito foi verificado principalmente pelo do parâmetro elétrico resistência de polarização ( $R_p$ ), uma vez que o revestimento inteligente proposto (RE-CMC.BTA) apresentou valores maiores em todos os tempos de imersão, quando comparado ao revestimento controle (RE). Após 1 h de imersão, verificou-se o valor de  $127,0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  para o sistema aditivado com cápsulas e  $17,3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  para o sistema padrão. Já após 24 h de imersão em solução salina ( $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ), observou-se o valor  $25,2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  para o sistema RE-CMC.BTA, contra  $3,81 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  para o sistema RE. Portanto, comparando os valores de  $R_p$  obtidos para os dois sistemas testados, pode-se considerar que o microrreservatório proposto melhorou a eficiência na proteção contra a corrosão do sistema de revestimento a base de resina epoxídica, proporcionando proteção ativa contra os processos corrosivos ao sistema de barreira, devido a presença do BTA encapsulado, o qual foi liberado somente após o estímulo dos microrreservatórios.

Palavras-chave: revestimentos inteligentes anticorrosivos, carboximetilcelulose de sódio, *spray drying* e espectroscopia de impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

Corrosion of metallic structures is still a problem of worldwide impact. In the last decade, smart anticorrosive coatings have been described as the evolution of ordinary available commercial coatings for metallic materials protection. This new class of coatings is based on the use of nano-/micro-containers for corrosion inhibitors storage, which are dispersed in the coating matrix. Encapsulation of corrosion inhibitors has emerged due to the possible degradation of the barrier properties of the protective coating by the interaction between free inhibitor and coating formulation. However, the main advantage of these systems is the capacity to release the encapsulated inhibitor based on a stimuli-dependent phenomenon, where the active material is delivered only on demand. With respect to the encapsulating material, synthetic organic polymers derived from petroleum are being replaced by inorganic particles or even by biopolymers. In this work, sodium carboxymethylcellulose (CMC-Na) microcapsules containing corrosion inhibitor benzotriazole were synthesized by spray-drying (SD) technique. The particles obtained by SD were characterized according to their mean size and morphology by scanning and transmission electron microscopy techniques. It was possible to observe spherical shaped particles of matrix nature and average diameter of 1.48  $\mu\text{m}$ . The UV-vis molecular absorption spectroscopy technique allowed to determine the encapsulation efficiency of the methodology used (40%). Additionally, Fourier transform infrared spectroscopy technique was used to verify the encapsulation of BTA in CMC-Na microcapsules. Finally, the proposed micro-reservoir was incorporated into a commercial epoxy coating, which was used as a protection system for AISI 1020 carbon steel and evaluated by electrochemical impedance spectroscopy technique. The results showed that the presence of the particles did not interfere with the barrier capacity of the commercial coating tested. Furthermore, the results also indicated that the mechanism of inhibitor release from CMC-Na biopolymeric matrix was based on a hydrogel-swelling-driven mechanism triggered by water molecules that permeated and diffused through the pores of the coating. This effect was verified by the electrical parameter polarization resistance ( $R_p$ ), once the proposed intelligent coating (RE-CMC.BTA) presented higher values when compared to the standard coating (RE). After 1 h of immersion time in aggressive medium ( $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ), the value of  $127.0 \times 10^3 \text{ cm}^2$  was verified for the system containing the proposed micro-reservoir and  $17.3 \times 10^3 \text{ cm}^2$  for the standard system. After 24 h of immersion time in saline medium, the value  $2.52 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  was obtained for the RE-CMC.BTA system, against  $3.81 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  for the RE system. Therefore, comparing  $R_p$  values obtained for the two systems tested, the proposed micro-reservoir improved the anticorrosive performance of the epoxy resin coating system, providing the coating system an active protection against corrosive processes, due to the presence of the encapsulated BTA, which was released only when the microreservoir was stimulated (on demand).

Keywords: smart anticorrosive coatings, sodium carboxymethylcellulose, spray drying and electrochemical impedance spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Representação de um esquema geral de pintura sobre um substrato metálico: *primer*, intermediário e acabamento.....23
- FIGURA 2 – Representação da estrutura química da resina epoxídica (éter diglicidílico do bisfenol A – DGEBA).....25
- FIGURA 3 – Representação das estruturas químicas a) das duas formas tautoméricas e b) em diferentes condições de pH do meio (BTAH<sub>2</sub><sup>+</sup> – forma catiônica predominante em pH < 1, BTAH – forma neutra predominante em pH entre 1 e 8,2 e BTA<sup>-</sup> – forma aniônica predominante em pH > 8,2) do benzotriazol. ....27
- FIGURA 4 – Representação esquemática da formação do filme adsortivo de moléculas de BTA sob um substrato de aço carbono em meio aquoso neutro (pH próximo de 7).....28
- FIGURA 5 – Ilustração esquemática sobre a atuação de um sistema de proteção por barreira (passivo) combinado a resposta ativa de nano/microrreservatórios, contendo um inibidor de corrosão por adsorção encapsulado.....30
- FIGURA 6 – Estrutura esquemática da a) celulose e da b) carboximetilcelulose de sódio, destacando a unidade repetitiva. Para a estrutura da CMC-Na, R representa a presença de hidrogênio (H) ou de grupos carboxilato de sódio (CH<sub>2</sub>COONa).....32
- FIGURA 7 – Ilustração esquemática sobre o mecanismo de liberação de um composto ativo a partir do intumescimento da uma matriz polimérica (hidrogel de polissacarídeo).....33
- FIGURA 8 – Ilustração esquemática sobre alguns dos diferentes tipos de morfologia de microcápsulas: (a) matricial, (b) parede-núcleo (tradução do inglês, *core-shell*), (c) parede-núcleo irregular, (d) com paredes múltiplas (tradução do inglês, *multi-wall*), (e) com mais de um núcleo e (f) agregado de microcápsulas.....35
- FIGURA 9 – Ilustração esquemática sobre o processo de formação de partículas por *spray drying* evidenciando as principais etapas envolvidas na formação da

partícula: (1) formação de gotículas, (2) início da evaporação de solvente e (3) formação de partículas.....	37
FIGURA 10 – Ilustração esquemática sobre o funcionamento do equipamento <i>spray dryer</i> a partir de 6 etapas.....	44
FIGURA 11 – Espectro de absorção molecular do benzotriazol (a) e curva de calibração utilizada para a determinação das concentrações de inibidor nos estudos de liberação (b) realizados em meio aquoso e temperatura ambiente. ...	48
FIGURA 12 – Fotografia de uma amostra de aço AISI 1020 embutida em molde de resina epoxídica. ....	50
FIGURA 13 – Fotografia de uma amostra aço AISI 1020 no formato de chapa retangular (10 x 5 x 0,1) cm, formato apropriado para a aplicação de revestimentos com o auxílio de um extensor. ....	50
FIGURA 14 – Fotografia das cápsulas de CMC-Na contendo o inibidor de corrosão BTA utilizadas no preparo do revestimento epoxídico inteligente. ....	51
FIGURA 15 – Fotografia da chapa de aço carbono AISI 1020 revestida com os tubos de acrílico afixados.....	52
FIGURA 16 – Fluxograma relacionando as amostras de aço carbono, técnicas eletroquímicas e meios de análise empregados. ....	53
FIGURA 17 – Circuito de corrente alternada (AC): potencial aplicado e corrente resultante. ....	55
FIGURA 18 – Representação dos diagramas de Nyquist (a), diagrama de Bode (b) e representação da célula de Randles a partir de circuitos elétricos equivalentes (c).....	56
FIGURA 19 – Medidas de $E_{ca}$ em função do tempo obtidas para as amostras de aço carbono nu imersas em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> na ausência (controle) (-----) e na presença de diferentes concentrações de BTA: (.....) 2 mmol L <sup>-1</sup> , (-----) 5 mmol L <sup>-1</sup> e (——) 10 mmol L <sup>-1</sup> .....	61
FIGURA 20 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> com diferentes tempos de imersão: (—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—▲—) 24h, (—■—) 48 h e (—●—) 72 h. Amostra controle: sem inibidor de corrosão no meio. ....	63
FIGURA 21 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> na presença de 2 mmol L <sup>-1</sup> de	

	BTA com diferentes tempos de imersão: (—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—▲—) 24 h, (—■—) 48 h e (—●—) 72 h.....	65
FIGURA 22	– Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu na presença de 5 mmol L <sup>-1</sup> (a) e 10 mmol L <sup>-1</sup> (b) de BTA em NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> com diferentes tempos de imersão:(—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—◇—) 24 h, (—▲—) 48 h, (—■—) 72 h e (—●—) 170 h.....	66
FIGURA 23	– Esquema ilustrativo sobre a atuação do BTA como inibidor de corrosão de comportamento adsorptivo na superfície de um substrato de aço carbono nu em meio salino.....	67
FIGURA 24	– Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento do aço carbono nu imerso em solução salina (NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> ) na ausência e na presença do inibidor de corrosão benzotriazol.....	69
FIGURA 25	– Valores calculados do parâmetro R <sub>p</sub> para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> em função do tempo de imersão na ausência (controle) (—▲—) e na presença de diferentes concentrações de BTA: 2 mmol L <sup>-1</sup> (—■—), 5 mmol L <sup>-1</sup> (—◇—) e 10 mmol L <sup>-1</sup> (—○—). .....	69
FIGURA 26	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas obtidas em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1 e (b) CMC.BTA-MS2. Magnificações: 3000 e 5000 K, respectivamente. ....	73
FIGURA 27	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas CMC.BTA-MS obtidas por spray drying em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS3, (b) CMC.BTA-MS4, (c) CMC.BTA-MS5 e (d) CMC.BTA-MS6. Magnificações: 3000 e 5000 K, respectivamente.....	74
FIGURA 28	– Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das microcápsulas obtidas em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1 (170 °C e 440 L h <sup>-1</sup> ), (b) CMC.BTA-M3(180 °C e 440 L h <sup>-1</sup> ) e (c) CMC.BTA-MS5 (190 °C e 440 L h <sup>-1</sup> ). .....	76
FIGURA 29	– Perfis de liberação do BTA das microcápsulas CMC-Na por espectroscopia no UV-vis, microcápsulas obtidas por <i>spray drying</i> em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1, (b) CMC.BTA-MS2, (c) CMC.BTA-MS3, (d) CMC.BTA-MS4, (e) CMC.BTA-MS5 e (f) CMC.BTA-MS6. ....	83

FIGURA 30 – Esquema ilustrativo demonstrando a síntese de partículas por <i>spray drying</i> : processo de evaporação do solvente após a atomização da solução (formação das gotículas) no interior da câmara de secagem. ....	84
FIGURA 31 – Imagens de MEV, MET e histogramas de distribuição de tamanho para as microcápsulas de CMC-Na a) sem e b) com BTA, preparadas por <i>spray drying</i> .....	86
FIGURA 32 – Imagem de TEM obtida de uma microcápsula de CMC-Na contendo BTA, microcápsula preparada pela técnica de <i>spray drying</i> . ....	87
FIGURA 33 – Espectros de FTIR dos materiais (a) CMC-Na, (b) cápsulas de CMC-Na, (c) cápsulas de CMC-Na contendo BTA e (d) BTA.....	88
FIGURA 34 – Esquema ilustrativo sobre a atuação das cápsulas de CMC-Na (“vazias”) como complexante dos íons ferro formados por meio dos processos de corrosão do aço carbono nu em meio salino.....	92
FIGURA 35 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> na presença de 0,75% das microcápsulas (a) CMC-MS e (b) CMC.BTA-MS com diferentes tempos de imersão: 1 h (—▲—), 24 h (—●—), 48 h (—■—) e 170 h (—△—). ....	93
FIGURA 36 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu após 24 h de imersão em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> na presença de (—△—) microcápsulas de CMC-Na com BTA (0,75%), (—■—) microcápsulas de CMC-Na (0,75%), (—●—) BTA livre (10 mmol L <sup>-1</sup> ) e (—◇—) controle.....	94
FIGURA 37 – Fotografias das superfícies das amostras de aço carbono nu após 48 h de imersão em NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> : (a) amostra controle, na presença de (b) 10 mmol L <sup>-1</sup> de BTA livre, (c) 0,75% de cápsulas de CMC-Na e (d) 0,75% de cápsulas de CMC-Na contendo BTA. ....	96
FIGURA 38 – Espectros de EIE: (a) diagramas de Nyquist obtidos para as amostras de aço carbono nu na presença de benzotriazol encapsulado (0,75%) (—▲—) 1 h, (—■—) 24 h, (—●—) 48 h e (—□—) 170 h ou livre (10 mmol L <sup>-1</sup> ) (—△—) 1 h, (—□—) 24 h, (—○—) 48 h e (—□—) 170 h em imersão em NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> . Ampliação do gráfico em altas frequências (b).....	97
FIGURA 39 – Esquema ilustrativo sobre a atuação do BTA como inibidor de corrosão de comportamento adsorptivo na superfície de um substrato de aço carbono	

em meio salino adicionado (a) livre ou (b) encapsulado nas microcápsulas de CMC-Na .....	98
FIGURA 40 – Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento do aço carbono nu imerso em solução salina (NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> ) na presença das cápsulas de CMC-Na (com e sem BTA encapsulado).....	98
FIGURA 41 – Evolução dos valores de R <sub>p</sub> calculados para as amostras de aço nu em função do tempo de imersão na ausência (controle) (—Δ—) e na presença de 10 mmol L <sup>-1</sup> de BTA livre (—□—), 0,75% de Cápsulas de CMC-Na (—●—) e 0,75% de cápsulas de CMC-Na contendo BTA (—◆—).....	99
FIGURA 42 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono revestidas com revestimento epoxídico padrão ( <b>RE</b> ) (—○—) e com revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA ( <b>RE-CMC.BTA</b> ) (—●—) após 1 hora de imersão em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> .....	102
FIGURA 43 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono revestidas com revestimento epoxídico padrão ( <b>RE</b> ) 1h (—○—), 4 h (—□—) e 24 h (—◇—) e com revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo benzotriazol ( <b>RE-CMC.BTA</b> ) 1h (—●—), 4 h (—■—) e 24 h (—◆—) em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> . Ampliação do diagrama em altas frequências para as amostras de aço revestidas com o revestimento padrão (b).....	104
FIGURA 44 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para simular o comportamento das amostras de aço carbono revestidas com o revestimento padrão (RE) e com o revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA (RE-CMC.BTA) em solução de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> . .....	105
FIGURA 45 – Esquema ilustrativo comparando a atuação dos sistemas de revestimento epoxídico testados: (a) RE – revestimento controle e (b) RE-CMC.BTA – revestimento aditivado com as cápsulas. ....	107

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química do aço AISI 1020 utilizado. ....	43
TABELA 2 – Condições experimentais avaliadas para o processo de produção das microcápsulas de carboximetilcelulose de sódio contendo benzotriazol por <i>Spray Dryer</i> .....	46
TABELA 3 – Valores de pH das soluções de NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L <sup>-1</sup> ) durante o processo de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em diferentes tempos de imersão. ....	60
TABELA 4 – Parâmetros experimentais avaliados durante a etapa de otimização do processo de produção das cápsulas de CMC-Na contendo BTA (CMC.BTA-MS) por <i>spray drying</i> .....	72
TABELA 5 – Resultados de distribuição de tamanho e diâmetro médio das cápsulas de CMC-Na contendo BTA (CMC.BTA-MS) obtidos durante a otimização do processo de produção por <i>spray drying</i> . ....	75
TABELA 6 – Resultados de rendimento de processo (RP%) e eficiência de encapsulação (EE%) obtidos durante a etapa de otimização do processo de produção das CMC.BTA-MS por <i>spray drying</i> .....	79
TABELA 7 – Valores de E <sub>ca</sub> obtidos para as amostras de aço nu após diferentes tempos de imersão em NaCl 50 mmol L <sup>-1</sup> na ausência (controle) ou na presença de: BTA livre em solução (10 mmol L <sup>-1</sup> ), cápsulas de CMC-Na contendo BTA (0,75%) e cápsulas de CMC-Na sem inibidor (0,75%). ....	90
TABELA 8 – Valores de E <sub>ca</sub> em função do tempo para as amostras de aço carbono revestidas com o revestimento epoxídico padrão (RE) e revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA (RE-CMC.BTA) imersas em meio a NaCl (50 mmol L <sup>-1</sup> ). ....	101
TABELA 9 – Parâmetros elétricos calculados a partir do <i>fitting</i> dos dados de EIE para o aço carbono revestido em meio a NaCl (50 mmol L <sup>-1</sup> ). RE: revestimento epoxídico padrão e RE-CMC.BTA: revestimento epoxídico aditivado com 5% (m/m) de microcápsulas de CMC-Na contendo BTA. ....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BTA – benzotriazol

CMC-Na – Carboximetilcelulose de sódio

$C_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica (dl – do inglês, *double layer*)

CPE – Elemento de Constante de Fase (do inglês, *constant phase element*)

$CPE_{BTA}$  – Elemento de Constante de Fase do filme de inibidor benzotriazol

$CPE_{dl}$  – Elemento de Constante de Fase da dupla camada elétrica

$CPE_{rev}$  – Elemento de Constante de Fase do revestimento

DGEBA – éter diglicídico do bisfenol A (do inglês, *diglycidylether of bisphenol A*)

$E_{ca}$  – Potencial de circuito aberto

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Espectroscopia UV-vis – Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

MBT – 2-mercaptobenzotriazol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PIB – Produto Interno Bruto

PVA – Álcool polivinílico (do inglês *Poly(vinylalcohol)*)

RE – Revestimento epoxídico comercial

RE-CMC.BTA – Revestimento epoxídico aditivado com cápsulas CMC.BTA

$R_{BTA}$  – Resistência do filme de inibidor benzotriazol

$R_p$  – Resistência de polarização

$R_{sol}$  – Resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência

SD – *Spray Drying*

SVET – Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (do inglês, *Scanning Vibrating Electrode Technique*)

W – Elemento de Warburg

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1	CORROSÃO: FERRO E AÇO CARBONO .....	20
2.1.1	Tipos de corrosão .....	21
2.2	PROTEÇÃO CONTRA PROCESSOS CORROSIVOS DE SUBSTRATOS METÁLICOS.....	22
2.2.1	Revestimentos Orgânicos .....	23
2.2.2	Inibidores de corrosão: benzotriazol.....	25
2.3	REVESTIMENTOS COM PROTEÇÃO ATIVA CONTRA A CORROSÃO .....	29
2.4	CARBOXIMETILCELULOSE COMO AGENTE ENCAPSULANTE.....	32
2.5	MICROENCAPSULAÇÃO POR <i>SPRAY DRYING</i> .....	34
2.6	MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	38
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	42
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
4.1	MATERIAIS: REAGENTES, SUBSTRATO METÁLICO E <i>PRIMER</i> (RESINA EPOXÍDICA).....	43
4.1.1	Reagentes.....	43
4.1.2	Substrato e resina epoxídica (veículo).....	43
4.2	MICROCÁPSULAS DE CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO CONTENDO BENZOTRIAZOL .....	44
4.2.1	Síntese das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA por <i>spray drying</i> .....	44
4.2.2	Caracterização das microcápsulas de CMC-Na contendo benzotriazol.....	46
4.3	SUBSTRATO METÁLICO: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	49
4.3.1	Amostras de aço carbono AISI 1020 .....	49
4.3.2	Amostras de aço AISI 1020 revestidas com resina epoxídica .....	50
4.4	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	52
4.4.1	Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) .....	54
4.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>59</b>

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO CONTENDO ÍONS CLORETO .....	59
5.2	ENCAPSULAÇÃO DO BTA EM MICROCÁPSULAS DE CMC-NA POR <i>SPRAY DRYING</i> : OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS & CARACTERIZAÇÃO .....	71
5.2.1	Morfologia e tamanho das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA.....	72
5.2.2	Teor de umidade das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA .....	77
5.2.3	Rendimento do processo e eficiência de encapsulação do benzotriazol em microcápsulas de CMC-Na.....	78
5.2.4	Estudos de liberação do benzotriazol das microcápsulas de CMC-Na.....	81
5.2.5	Caracterização dos microrreservatórios de CMC-Na contendo BTA.....	85
5.3	AVALIAÇÃO DOS MICRORRESERVATÓRIOS BIOPOLIMÉRICOS DE CMC-NA CONTENDO BTA EM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	89
5.3.1	Avaliação do mecanismo de inibição do BTA encapsulado em amostras de aço carbono em meio a solução contendo íons cloreto .....	89
5.3.2	Avaliação da resposta ativa aos processos corrosivos de um revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA aplicado sobre o aço carbono .....	100
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo que pode ser definido como a deterioração de um material por consequência da sua reação com o meio ambiente. Esse processo provoca alterações indesejáveis em materiais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais (FONTANA, 2005).

Pesquisas recentes mostram que os gastos mundiais direcionados à corrosão de metais e ligas metálicas (materiais, equipamentos e serviços envolvidos com a reparação, manutenção e substituição) são de aproximadamente US\$ 4 trilhões, ou seja, cerca de 4% do valor total do Produto Interno Bruto (PIB) mundial (GURRAPPÀ & YASHWANTH, 2015). Sob uma perspectiva mais agravante, este valor estimado não inclui os danos irreparáveis provocados ao meio ambiente, desperdício de recursos, perda de produção ou danos pessoais resultantes dos processos de corrosão (GURRAPPÀ & YASHWANTH, 2015). Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), no Brasil, estima-se que as perdas econômicas diretas e indiretas provocadas pelos processos de corrosão, nas mais diversas áreas, totalizam aproximadamente US\$ 10 bilhões ao ano.

De acordo com a Organização Mundial de Corrosão (THE WORLD CORROSION ORGANIZATION, 2017), a mudança do cenário atual seria viável por meio do uso de novas tecnologias de controle da corrosão, sendo possível poupar cerca de 25% dos gastos anuais calculados (GURRAPPÀ & YASHWANTH, 2015). Logo, existe a constante necessidade de desenvolver tecnologias inovadoras, ambiental e economicamente viáveis para combater, minimizar e monitorar os processos corrosivos.

Dentro deste contexto, a utilização de revestimentos orgânicos (usualmente tintas) é o método mais frequentemente empregado. Uma ampla variedade de estruturas de engenharia é protegida por este tipo de revestimento, de carros a aviões, estruturas metálicas presentes em fábricas de produtos químicos a equipamentos domésticos. A pintura, como técnica de proteção, apresenta uma série de vantagens importantes, tais como a facilidade de aplicação e de manutenção, boa relação custo-benefício, impermeabilização, diminuição da rugosidade superficial e finalidade estética (LYON *et al.*, 2017; SCHWEITZER, 2005).

Um revestimento orgânico atua de maneira a isolar a superfície metálica (substrato) do contato com o meio ambiente, impedindo assim a interação de espécies agressivas com o metal. No entanto, ao longo do tempo e com a exposição ao meio corrosivo, podem ocorrer alterações e defeitos (microfissuras e poros) no filme que

reveste o substrato, fazendo com que os agentes corrosivos tenham acesso direto à superfície metálica, iniciando os processos de corrosão (GRIGORIEV, 2015).

Uma alternativa inovadora para aumentar a durabilidade da proteção de substratos metálicos por meio do emprego de revestimentos é a utilização de revestimentos inteligentes com propriedades estímulo-responsivas para o controle ativo de processos corrosivos. Em outras palavras, podem ser empregados diferentes tipos de nano/microrreservatórios (RATNER *et al.*, 2012; SUBRAMANI & AHMED, 2011), os quais são carregados com inibidores de corrosão e então incorporados em revestimentos comerciais, oferecendo assim a possibilidade de liberação do material ativo somente quando requerido. Esta proposta pode levar à diminuição ou até ao bloqueio das reações de corrosão nas regiões afetadas por defeitos (exposição do substrato metálico), proporcionando um efeito de proteção ativo (BEKAS *et al.*, 2016). O desenvolvimento de novos nano/microrreservatórios envolve alguns aspectos importantes, como a compatibilidade com os componentes da matriz polimérica (revestimento), a capacidade de encapsular e manter o material ativo dentro de sua estrutura e a habilidade de liberar esse material somente quando houver estímulos externos ou processos de corrosão, proporcionando assim, a liberação controlada e/ou sob demanda (*on demand*) das espécies inibidoras encapsuladas. Existem diversos materiais que podem ser empregados para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento, tais como: hidróxidos duplo lamelares e outros materiais inorgânicos (haloisita, óxidos mesoporosos e etc.), nano/microrreservatórios empregando materiais orgânicos como os polímeros sintéticos a base de petróleo poli(ureia-formaldeído, melamina-formaldeído e poli(estireno sulfonato de sódio) ou os biopolímeros, como a quitosana, gelatina, e alginato (BEKAS *et al.*, 2016; SAMADZADEH *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2019; ULAETO *et al.*, 2017).

Nano/microrreservatórios baseados em biopolímeros e seus derivados, como a carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na), tem se tornado uma alternativa promissora devido ao seu baixo custo e capacidade de encapsular uma variedade de agentes ativos, como óleos vegetais, probióticos, compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros (ANAL & SINGH, 2007; MIRABEDINI *et al.*, 2012). A sua utilização como material encapsulante advém da sua capacidade em formar um hidrogel, quando na presença de água ou meios aquosos. Um hidrogel pode ser definido como um material constituído de redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas com habilidade de absorver água. Assim, a liberação do material ativo ocorre como uma resposta ao contato com o meio aquoso. Por

exemplo, um revestimento inteligente aditivado com microrreservatórios pode basear a liberação do inibidor de corrosão encapsulado no intumescimento do material encapsulante (hidrogel), estimulado pela presença de umidade proveniente da permeação de moléculas de água através do revestimento ou ainda por algum defeito (microfissura) no sistema de proteção. Além disso, apesar de pouco explorada no desenvolvimento de sistemas de proteção por barreira, segundo a literatura, a celulose é compatível com os sistemas de pintura baseados em revestimentos orgânicos (SOLOMON *et al.*, 2010; YABUKI *et al.*, 2016).

Os métodos comumente empregados para encapsular inibidores de corrosão baseiam-se principalmente em processos químicos e físico-químicos. Entretanto, processos físicos, como o *spray drying*, também podem ser empregados. O *spray drying* é considerado um processo de encapsulação de baixo custo e simplicidade experimental, além de resultar em elevados rendimentos de produto (DUBEY, 2009).

O estudo das propriedades estímulo-responsivas presentes nos revestimentos inteligentes tem crescido consideravelmente nos últimos anos (cerca de 290% na última década) (BEKAS *et al.*, 2016; GURRAPPA & YASHWANTH, 2015). Isto decorre do desafio em se obter revestimentos com proteção anticorrosiva eficiente com maior durabilidade e que necessitem de menor interferência humana durante o uso. Nesse contexto, uma das etapas fundamentais para o avanço científico nesta área, além do desenvolvimento de novos sistemas de proteção, é o emprego de metodologias que possibilitem monitorar e avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos propostos. A avaliação da eficiência da proteção de materiais metálicos conferida por revestimentos em sua superfície pode ser realizada empregando técnicas eletroquímicas, onde as principais são: Potencial de Circuito Aberto ( $E_{ca}$ ), Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET). O uso de técnicas eletroquímicas torna possível tanto a investigação dos mecanismos envolvidos nos processos corrosivos quanto a avaliação de revestimentos orgânicos e sua resistência à corrosão. Além disso, são técnicas de elevada precisão e credibilidade presentes em normas técnicas de órgãos internacionais, como a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) (ASTM, 2017; PREBAN, 1992).

Em resumo, a partir do presente trabalho buscou-se o desenvolvimento de um novo sistema de proteção ativo contra processos corrosivos para o aço carbono, baseado na incorporação de um inibidor de corrosão encapsulado na formulação de revestimentos

orgânicos comerciais à base de resina epoxídica. As cápsulas responsáveis pelo armazenamento do inibidor de corrosão benzotriazol foram produzidas a partir de um polímero derivado de um biopolímero, a carboximetilcelulose de sódio, por meio da técnica *spray drying*. Além disso, o sistema de proteção estímulo-responsivo foi avaliado qualitativamente e quantitativamente por técnicas eletroquímicas.

Esta tese está dividida em seis capítulos principais. Primeiro, uma revisão bibliográfica abordando sobre a corrosão, as consequências desta reação espontânea e as formas comumente utilizadas para o seu controle. Além disso, também será apresentado sobre a evolução dos revestimentos orgânicos comuns, os revestimentos inteligentes com proteção ativa aos processos corrosivos, os quais podem conter nano/microrreservatórios para que inibidores de corrosão sejam liberados de forma controlada e/ou sob demanda. No capítulo que segue, serão evidenciados os principais objetivos envolvidos para que este projeto de pesquisa fosse concebido. Já no terceiro capítulo, os materiais e métodos aplicados para o desenvolvimento de um revestimento inteligente a base de resina epoxídica contendo microcápsulas de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) preenchidas com benzotriazol (BTA) serão explicitados. No capítulo número cinco, serão expostos os principais resultados obtidos e a discussão dos mesmos. Em um primeiro momento, na seção 5.1, o BTA foi avaliado como inibidor de corrosão para o aço carbono AISI 1020. Após esta verificação, uma metodologia para a obtenção das microcápsulas estímulo-responsivas de CMC-Na contendo BTA foi desenvolvida por meio da técnica *spray drying* (seção 5.2). Em seguida, a microcápsula preparada foi avaliada na presença do aço nu, por meio das técnicas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (seção 5.3.1). Na seção 5.3.1, as mesmas técnicas eletroquímicas foram utilizadas para monitorar e comparar um revestimento epoxídico aditivado com o microrreservatório proposto com um revestimento epoxídico comercial. Por fim, no sexto e no sétimo capítulos, serão apresentadas as principais conclusões obtidas por esta pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

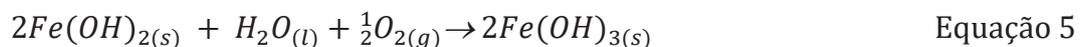
### 2.1 CORROSÃO: FERRO E AÇO CARBONO

Na natureza, a ocorrência da maioria dos metais encontra-se na forma de minérios constituídos principalmente por óxidos, sulfetos e halogenetos (estado termodinâmico mais estável) (BRAY, 1954; ROSENQVIST, 2004). Para a obtenção de um metal, a partir de seu minério, uma elevada quantidade de energia é necessária. Por outro lado, buscando o caminho reverso ao gasto de energia, os metais, logo após serem extraídos em sua forma elementar, apresentam uma propensão a retornar ao seu estado termodinamicamente mais favorável, por meio da corrosão (BRAY, 1954). Por exemplo, o ferro apresenta uma tendência natural em se combinar com o oxigênio e a água, ambos os quais se encontram na grande maioria dos ambientes naturais, formando óxidos hidratados de ferro (ferrugem) semelhantes em composição química ao minério de ferro inicial (hematita) (BRAY, 1954; HIHARA, 2015; ROSENQVIST, 2004).

A reação de corrosão do ferro, quando em contato com o meio ambiente (oxigênio e ou água), pode ser representada a partir das seguintes semi-reações eletroquímicas (POURBAIX & STAEBLE, 1973; PREBAN, 1992):

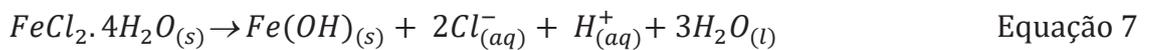
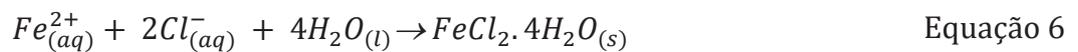


A reação anódica (Equação 1) representa o processo de dissolução do ferro, uma reação de oxidação que gera íons ferro e elétrons. Os elétrons gerados pela reação anódica são consumidos pela reação catódica, na presença de oxigênio (Equação 2) ou em meios desareados (Equação 3). Além das reações descritas, a formação de outros hidróxidos de ferro, como o hidróxido ferroso –  $Fe(OH)_2$  e hidróxido férrico –  $Fe(OH)_3$ , também pode ocorrer (Reações 4 e 5) (POURBAIX & STAEBLE, 1973; PREBAN, 1992):



Contudo, a reação de corrosão do ferro não dependerá somente de suas propriedades (propriedades intrínsecas ao material), mas também das condições do meio

em que está inserido (tais como a composição química, temperatura e pH) (REVIE & UHLIG, 2008). Por exemplo, em meio contendo íons cloreto em excesso (água do mar), o processo de corrosão (dissolução) do ferro também se inicia e se desenvolve de acordo com as semi-reações eletroquímicas representadas nas Equações 1, 2 e /ou 3. Entretanto, antes do acúmulo dos produtos de corrosão (ferrugem) na superfície do ferro, íons cloretos se adsorvem facilmente na superfície do metal (Equações 6 e 7). Por esse motivo, o processo de corrosão deste substrato é facilitado e acelerado pela presença de íons cloreto (HU *et al.*, 2014).



Apesar da sua elevada tendência termodinâmica em reagir com o meio, o ferro e, portanto, os aços estão entre os materiais metálicos mais amplamente utilizados. Segundo a Associação Mundial de Aço (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2017) a produção mundial do metal bruto em 2016 totalizou o montante de 1.630 milhões de toneladas.

Os aços são ligas de ferro com até 2,11% de carbono e podem conter outros elementos de liga, como manganês, silício e níquel e elementos residuais provenientes do processo de fundição, como fósforo e enxofre. O grupo de aços mais comuns, os aços carbono, compreende a mais ampla classe de materiais metálicos utilizados na engenharia e na indústria, os quais são formados por ligas ferrosas constituídas de ferro e carbono (DAVIS, 1996). Esses aços são classificados de acordo com a concentração de carbono em: baixo (0,25%), médio (entre 0,25% e 0,60%) e alto teor (acima de 0,60%) e estão entre os materiais metálicos menos resistentes aos processos corrosivos. Entretanto, os aços carbono são selecionados não por sua resistência à corrosão, mas devido as suas outras características, como boas propriedades mecânicas e facilidade de fabricação aliados ao baixíssimo custo (ROBERGE, 2012). Representativamente, o aço carbono utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o aço de classificação AISI 1020 (0,20 % de C).

### 2.1.1 Tipos de corrosão

A corrosão pode se manifestar sob diversas formas, as quais podem ser classificadas em cinco grupos principais: corrosão generalizada, corrosão localizada,

corrosão influenciada metalurgicamente, corrosão influenciada mecanicamente e indução de trincas pelo ambiente (CRAIG & POHLMAN, 1992).

A corrosão generalizada refere-se ao ataque corrosivo que acontece em toda a área superficial do material, ocasionando em uma perda uniforme de sua espessura. Este tipo de corrosão pode ser subdividido em atmosférica, aquosa, galvânica, biológica, em altas temperaturas, dentre outros. Por outro lado, a corrosão localizada consiste na degradação do material em locais específicos e engloba a corrosão por pites, por fenda, filiforme e corrosão biológica localizada. Os aços carbono são exemplos de materiais que se deterioram por corrosão generalizada, enquanto os materiais como os aços inoxidáveis (ligas de ferro com cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros elementos) ou as ligas de alumínio, geralmente estão sujeitos a corrosão localizada.

A corrosão influenciada metalurgicamente inclui os processos corrosivos que são induzidos pelas propriedades metalúrgicas do metal, como a corrosão intergranular, processo que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo.

A corrosão influenciada mecanicamente é definida como qualquer forma de corrosão que envolva um componente mecânico de desgaste ou fadiga (por exemplo, erosão, fricção e cavitação). Por fim, a indução de trincas pelo ambiente inclui os processos de corrosão que resultam em trincas e rachaduras em materiais devido a sua exposição ao meio, causadas por corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio, por exemplo (CRAIG & POHLMAN, 1992).

A principal forma de corrosão desencadeada em aços carbono é a corrosão generalizada, especialmente a corrosão em meio aquoso e atmosférica. A corrosão em meio aquoso, a qual engloba a corrosão atmosférica, foi o tipo de corrosão investigada nesse trabalho.

## 2.2 PROTEÇÃO CONTRA PROCESSOS CORROSIVOS DE SUBSTRATOS METÁLICOS

Uma das principais causas da corrosão é a instabilidade de materiais em sua forma metálica, os quais tendem a retornar aos seus estados termodinamicamente mais favoráveis, por diferentes mecanismos de corrosão. Os processos de corrosão se iniciam na superfície do metal que se encontra exposta ao meio corrosivo, situação essa que pode desencadear a deterioração total do material, caso medidas protetivas não sejam empregadas. Dentre as medidas de proteção existentes, as principais são: proteção catódica, proteção anódica, utilização de agentes inibidores de corrosão, uso de

revestimentos (metálicos, inorgânicos ou orgânicos) e a modificação da composição do material em si, como por exemplo, no caso das ligas, elementos como o cromo (Cr) e níquel (Ni) podem ser adicionados para aumentar a resistência à corrosão (CARMONA *et al.*, 2015; FINŠGAR & JACKSON, 2014; IZQUIERDO *et al.*, 2015; NGUYEN DANG *et al.*, 2015; OLSSON, 2017; SILVA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; ZARRAS & STENGER-SMITH, 2015).

### 2.2.1 Revestimentos Orgânicos

O uso de revestimentos orgânicos, como as tintas, é o método mais utilizado para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão. A sua principal função é proporcionar uma barreira física contra espécies corrosivas, protegendo assim a superfície metálica (substrato). Desta forma, um polímero orgânico também funciona como uma resistência ao fluxo de cargas iônicas e eletrônicas, o que se faz importante considerando que a maioria dos processos corrosivos envolve a transferência de carga (GRIGORIEV, 2015). Os principais critérios para o desenvolvimento de um bom sistema de proteção por barreira são (BIERWAGEN, 1996):

- aderência ao substrato metálico;
- boas propriedades de barreira (baixa difusão de espécies corrosivas e baixa condutividade);
- estabilidade química adequada para as condições climáticas do meio de aplicação;
- compatibilidade com pigmentos e outros componentes presentes na formulação do revestimento.

Para assegurar a proteção do substrato, o uso de revestimentos orgânicos é empregado em sistemas de multicamadas (sistemas de pinturas) (BIERWAGEN, 1996; SCHWEITZER, 2005). Um esquema comum de pintura (proteção por barreira), sem considerar a utilização de pré-tratamentos no substrato, está apresentado na Figura 1.

FIGURA 1 - Representação de um esquema geral de pintura sobre um substrato metálico: *primer*, intermediário e acabamento.



FONTE: adaptado de (SCHWEITZER, 2005).

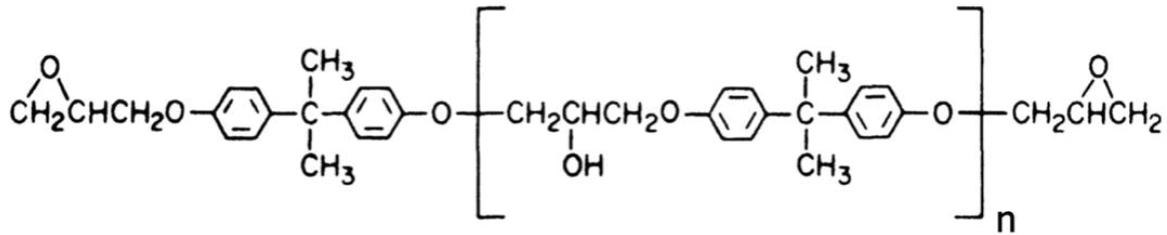
A espessura e a composição de cada camada são específicas à aplicação. Por exemplo, na indústria aeronáutica buscam-se as menores espessuras possíveis, posto que a massa dos revestimentos é um parâmetro importante para o gasto de combustível de uma aeronave. Assim, as espessuras mínimas de cada camada, *primer* e intermediário, podem atingir 5 e 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente (MAKHLOUF, 2014; TWITE & BIERWAGEN, 1998). Já, em outros casos, como em estruturas metálicas externas em geral (susceptíveis a exposição solar e umidade), a espessura indicada do *primer* está entre 75 e 150  $\mu\text{m}$  (SCHWEITZER, 2005).

Os revestimentos orgânicos, ou usualmente as tintas, são compostos principalmente por resinas (veículos fixos), pigmentos, aditivos e solventes (veículos voláteis). As resinas são consideradas a matriz do revestimento, isto é, a fase polimérica contínua na qual todos os outros componentes são incorporados, e, portanto, a responsável direta pela continuidade e formação do filme ou película do revestimento. O veículo fixo de um revestimento, de uma forma geral, pode ser constituído por um ou mais tipos de resina. Como consequência, a composição e a densidade das resinas empregadas são os fatores responsáveis por fornecerem algumas das principais características dos revestimentos, como permeabilidade, resistência química e resistência à radiação ultravioleta. Por esta razão, as tintas normalmente têm sua denominação associada ao da resina presente em sua composição, por exemplo: tinta alquídica – resina alquídica, tinta poliuretânica - resina de poliuretano, tinta acrílica – resina acrílica, tinta epóxi – resina epoxídica (BISCARO *et al.*, 2002; SCHWEITZER, 2005).

Os revestimentos epoxídicos constituem uma das classes de tintas anticorrosivas mais importantes devido às suas propriedades, tais como excelente resistência mecânica e estabilidade química, ótima adesão em substratos metálicos e melhor resistência aos meios alcalinos quando comparada à outros tipos de polímeros (SCHWEITZER, 2005). Por outro lado, as resinas epoxídicas não apresentam boa resistência à exposição de raios UV e, por esse motivo, sua aplicação ocorre na maioria das vezes como um *primer*.

A estrutura química base das resinas epóxi (éter diglicídico do bisfenol A – DGEBA) está apresentada na Figura 2 (FORSGREN, 2006; SCHWEITZER, 2005).

FIGURA 2 – Representação da estrutura química da resina epoxídica (éter diglicidílico do bisfenol A – DGEBA).



FONTE: adaptado de (MAY, 2018).

Os revestimentos orgânicos, apesar de compreenderem uma das abordagens para proteção contra a corrosão mais empregada, estão sujeitos à formação de poros, degradação e ao *stress* mecânico, ocasionados por intempéries e uso ao longo do tempo. A maioria dos defeitos frequentemente gerados, mesmo quando em escala micrométrica (poros e microfissuras), já são suficientes para induzir a atividade corrosiva (GRIGORIEV, 2015). Como resultado, têm sido desenvolvidos estudos de novas tecnologias com o objetivo de proporcionar avanços científicos na área de revestimentos orgânicos que possuam proteção anticorrosiva eficaz a longo prazo. Segundo alguns fabricantes, vale ressaltar ainda que a maioria dos sistemas comerciais baseados em tintas anticorrosivas existentes no mercado (*primer*, camada intermediária e acabamento) atingem a duração média entre 5 e 15 anos e devem ser renovados ao final deste período (CHANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2017).

### 2.2.2 Inibidores de corrosão: benzotriazol

Outro método importante para minimizar as perdas ocasionadas pelos processos corrosivos é o emprego de inibidores de corrosão, o qual é usado extensivamente em muitas aplicações industriais (por exemplo, automotiva, aeronáutica e de transformação) (FONTANA, 2005).

Os inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas que, quando adicionadas em concentrações específicas e adequadas à corrosividade do meio e susceptibilidade do substrato, previnem, reduzem e até eliminam os processos de corrosão. Esses compostos são comumente classificados segundo o seu mecanismo de ação em combater à corrosão, sendo que os principais são os de comportamento catódico, anódico e mistos (FONTANA, 2005).

Os inibidores catódicos atuam de forma a minimizar a taxa das reações de redução envolvidas no processo de corrosão de um substrato metálico, o mecanismo de inibição geralmente acontece por meio da formação de precipitados nas regiões catódicas formadas. Por sua vez, os inibidores anódicos, também conhecidos por inibidores passivantes, inibem as reações anódicas envolvidas a partir da formação de um filme protetor passivante na superfície metálica.

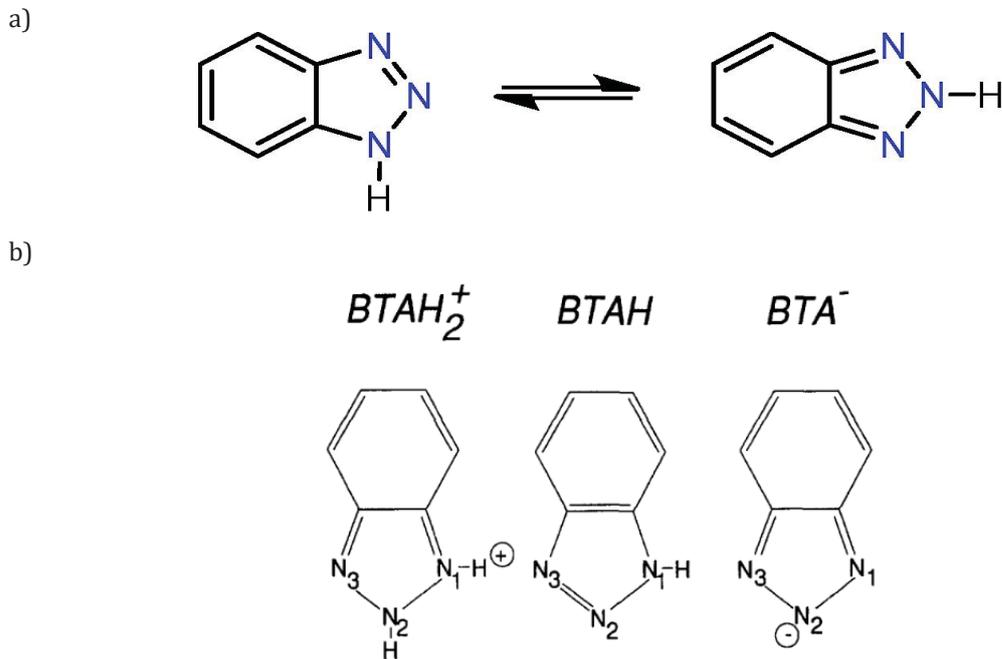
Os inibidores mistos agem sobre as áreas anódicas e catódicas geradas por processos corrosivos na superfície de um metal e, desta forma, contribuem para minimizar a taxa das reações de redução e oxidação envolvidas. Normalmente, os inibidores do tipo misto atuam a partir da formação de um filme protetor na superfície do substrato metálico. Esse filme funciona como uma barreira física entre o substrato metálico e o meio agressivo, interferindo na velocidade das reações eletroquímicas envolvidas. Neste grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, como os compostos tensoativos, os compostos nitrogenados, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio, entre outros (ASKARI *et al.*, 2018; OBOT *et al.*, 2019).

As películas de proteção formadas pelos inibidores de adsorção dependem principalmente do volume e da concentração do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e até mesmo o tipo de substrato. Assim, para uma adsorção efetiva do inibidor na superfície do metal, as forças de interação do metal com o inibidor devem ser superiores às forças de interação do metal com água (ou eletrólito) ou do inibidor com outros íons presentes do meio (REVIE, 2000).

O benzotriazol (BTA) (Figura 3a), uma amina aromática, é frequentemente empregado como inibidor de corrosão para proteger materiais como o cobre e as ligas de cobre, aços carbono, aços inoxidáveis, ligas de alumínio, entre outros materiais metálicos (KANNAN *et al.*, 2018; KOSEC *et al.*, 2010; MARKHALI *et al.*, 2013; MEHDIPOUR *et al.*, 2014; POPOVA & CHRISTOV, 2006; SABET BOKATI & DEHGHANIAN, 2018).

A estrutura química do benzotriazol em solução aquosa pode existir em três diferentes formas, dependendo do pH do meio de exposição (Figura 3b). A forma neutra (BTAH), com estequiometria  $C_6H_4N_3H$ , a forma catiônica ( $BTAH_2^+$ ), predominante em  $pH < 1$  ou carregada negativamente ( $BTA^-$ ), predominante em  $pH > 8,2$  (FAGEL & EWING, 1951; FINŠGAR & MILOŠEV, 2010).

FIGURA 3 – Representação das estruturas químicas a) das duas formas tautoméricas e b) em diferentes condições de pH do meio ( $\text{BTAH}_2^+$  – forma catiônica predominante em  $\text{pH} < 1$ ,  $\text{BTAH}$  – forma neutra predominante em  $\text{pH}$  entre 1 e 8,2 e  $\text{BTA}^-$  – forma aniônica predominante em  $\text{pH} > 8,2$ ) do benzotriazol.



FONTE: adaptado de (LOUKOPOULOS & KOSTAKIS, 2019; TROMANS & SUN, 1991).

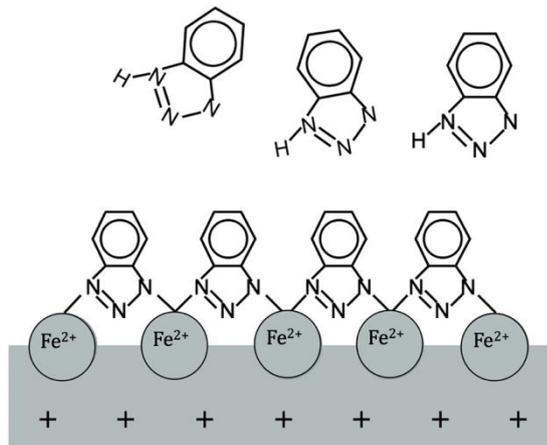
O bom desempenho do BTA como inibidor de corrosão ocorre devido à presença de átomos doadores de elétrons em sua estrutura, no caso o anel triazólico (átomos de nitrogênio), os quais promovem a formação de quelatos na superfície metálica (ligações covalentes) durante o processo de adsorção. As ligações covalentes formadas bloqueiam os sítios ativos da superfície do metal, o que reduz a velocidade do processo de dissolução do substrato metálico (REVIE, 2000).

Dentro desse contexto, estudos em substratos de ferro puro em meio neutro demonstraram que o BTA interage com os átomos de Fe por meio do anel triazólico (Fe- N) para a formação de um complexo, inibindo a corrosão do metal (YAO *et al.*, 2003). Segundo o grupo de Cao e colaboradores (2002), o filme formado entre o ferro e o BTA em meio neutro foi caracterizado pelo complexo  $[\text{Fe}(\text{II})\text{BTA}_2]_n$ , sugerindo a formação de ligações coordenadas Fe(II)-N (CAO *et al.*, 2002). A formação das ligações Fe-N e a deprotonação do anel triazólico provavelmente ocorrem quando a molécula neutra do BTA interage com a superfície do metal. Além disso, outros estudos demonstraram que o benzotriazol (e seus derivados), quando presente em sua forma catiônica, é capaz de adsorver-se sobre íons cloreto previamente adsorvidos nas superfícies de substratos

metálicos já em processo corrosivo, potencializando assim a proteção em meio salino (KHALED, 2003). Na Figura 4 está ilustrado esquematicamente um dos mecanismos propostos sobre a formação do complexo  $[\text{Fe(II)BTA}_2]_n$  na superfície de um substrato de aço carbono em meio neutro contendo o inibidor de corrosão BTA.

Sobre a quantidade de benzotriazol necessária para que ocorra a inibição da corrosão do ferro, o grupo de da Cunha (2009) observou que em baixas concentrações, o BTA não modifica o processo de dissolução do metal. Os autores constataram que o inibidor, quando em quantidades abaixo de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , possui forças de interação maiores com o eletrólito e com próprio ferro dissolvido (íons  $\text{Fe}^{2+}$ ) do que com o substrato metálico. Em um estudo relacionando a concentração de BTA com a sua característica de se adsorver na superfície do aço carbono, o grupo de Bokati e Dehghanian (2018), verificaram que a partir de  $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de BTA em meio salino, o inibidor possuiu a capacidade de recobrir aproximadamente 50% da superfície metal exposto com um filme protetivo (DA CUNHA *et al.*, 2009; SABET BOKATI & DEHGHANIAN, 2018).

FIGURA 4 – Representação esquemática da formação do filme adsorptivo de moléculas de BTA sob um substrato de aço carbono em meio aquoso neutro (pH próximo de 7).



Fonte: adaptado de (YAO *et al.*, 2003).

Com base na literatura científica apresentada, verificou-se a potencialidade de atuação do benzotriazol como inibidor dos processos corrosivos do aço carbono. Desse modo, este projeto de doutorado fez uso do BTA para o desenvolvimento de um sistema de proteção ativo.

### 2.3 REVESTIMENTOS COM PROTEÇÃO ATIVA CONTRA A CORROSÃO

A maneira mais fácil e comum para combinar o uso de revestimentos orgânicos (proteção passiva) com inibidores de corrosão (proteção ativa) é a partir da adição direta do inibidor à formulação de revestimentos. Contudo, essa mistura pode gerar alguns inconvenientes, como a lixiviação do composto inibidor para o meio ambiente ou, ainda, a ocorrência de reações entre o inibidor e os componentes da tinta, o que pode promover o enfraquecimento das propriedades de barreira física do sistema de proteção. A degradação das propriedades de barreira, resultantes da mistura direta, é a principal limitação que dificulta o desenvolvimento de sistemas de proteção ativos contra corrosão. Além disso, essas interações (entre o inibidor e os componentes da matriz) podem levar à desativação completa do inibidor (LIU *et al.*, 2018; LYON *et al.*, 2017; MAIA *et al.*, 2016).

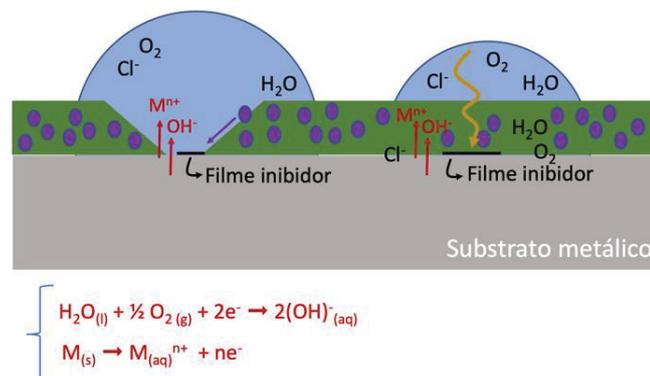
Para evitar as limitações mencionadas, inibidores de corrosão podem estar presentes em revestimentos orgânicos no interior de nano/microrreservatórios (ULAETO *et al.*, 2017). Revestimentos inteligentes com proteção ativa contra a corrosão incluem diferentes formas de armazenamento do composto ativo, os quais são liberados de maneira “inteligente” após receber algum estímulo específico, como mudanças locais de pH ocasionadas por processos corrosivos, *stress* mecânico, incidência de radiação UV, aumento da temperatura local (variação térmica), entre outros. Neste sentido, revestimentos inteligentes atuam não somente para minimizar o efeito negativo de interação entre a matriz polimérica e o inibidor de corrosão, mas também na liberação dos inibidores de forma controlada somente quando necessário (*on demand*), e, portanto, de maneira mais eficiente (BLAISZIK *et al.*, 2010; ESSER-KAHN *et al.*, 2011; ULAETO *et al.*, 2017).

Diversos tipos de sistemas de armazenamento e liberação controlada de inibidores de corrosão estão descritos na literatura. Como por exemplo, microcápsulas de poliuréia contendo 2-mercaptobenzotiazol (MBT) foram desenvolvidas por Maia e colaboradores (2016). Já, o grupo de Plawecka (2014) utilizou um nanorreservatório preparado a partir de polieletrólitos à base de polímeros sintéticos, o qual respondeu a variações de pH do meio para liberar ou reter o inibidor MBT. Ainda, sobre o uso de polímeros sintéticos derivados do petróleo, nanoesferas de poliestireno foram reportadas para conter inibidores de corrosão pelo grupo de Choi e colaboradores (2013) (CHOI *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2016; PLawecka *et al.*, 2014).

O uso de partículas inorgânicas também foi investigado, como no trabalho apresentado por Feng e colaboradores (2017), em que reservatórios à base de nanoesferas de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) contendo BTA compuseram um sistema de barreira para o aço carbono. Da mesma forma, nanoesferas de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) contendo benzotriazol, reportado por Liu e colaboradores (2018), foram utilizadas para o desenvolvimento de um revestimento epoxídico inteligente para o aço carbono. Outra abordagem utilizando compostos inorgânicos foi apresentada pelo grupo de Montemor (2012), onde estruturas do tipo hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram empregadas para armazenar o composto MBT. De maneira semelhante, o grupo de Serdechnova (2014) também utilizou estruturas de HDL para conter o inibidor de corrosão benzotriazol (FENG & CHENG, 2017; LIU *et al.*, 2018; MONTEMOR *et al.*, 2012; SERDECHNOVA *et al.*, 2014).

Na Figura 5, está ilustrado o mecanismo de atuação de alguns sistemas de revestimento inteligentes baseados na incorporação de nano/microrreservatórios, contendo inibidores de corrosão por adsorção. Conforme ilustrado na figura esquemática, um defeito mecânico (microfissura) ou a entrada de água através dos poros do revestimento permitem o contato do substrato metálico com a solução agressiva. A liberação do inibidor de corrosão pode ser estimulada por diversos mecanismo, tais como: o próprio rompimento do reservatório a partir de uma força mecânica; o início do processo corrosivo do substrato, o qual gera mudanças locais de pH do meio tornando a conformação do reservatório adequada para a liberação do inibidor; ou ainda baseado em um mecanismo de troca iônica, como no caso dos HDL, onde os íons cloreto são trocados por inibidores de corrosão.

FIGURA 5 – Ilustração esquemática sobre a atuação de um sistema de proteção por barreira (passivo) combinado a resposta ativa de nano/microrreservatórios, contendo um inibidor de corrosão por adsorção encapsulado.



Fonte: a autora (2019).

Inibidores de corrosão também podem ser armazenados por biopolímeros, ou ainda, por polímeros derivados de biopolímeros, os quais são polímeros ou copolímeros que podem ser obtidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como a celulose e seus derivados (carboximetilcelulose de sódio, ftalato de celulose, entre outros), dextrana, quitina e quitosana (JACOB *et al.*, 2018). O uso de polímeros de origem natural, e de seus derivados, tem atraído a atenção nos últimos anos devido à sua abundância e disponibilidade. Além disso, combinado a outras propriedades, como não-toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, oferecem a possibilidade de diversas aplicações (JACOB *et al.*, 2018; MOHANTY *et al.*, 2005; YABUKI *et al.*, 2016).

O grupo de Xing e colaboradores (2017) investigou a utilização de microcápsulas em gel de alginato, um biopolímero proveniente de algas marinhas, como reservatórios de liberação relativamente lenta (48 h) do inibidor de corrosão benzotriazol. Os estudos de liberação (espectroscopia no UV-vis) demonstraram que o intumescimento do material de parede da cápsula em meio aquoso foi o mecanismo responsável pela liberação do material de núcleo (XING *et al.*, 2017).

A quitosana, biopolímero proveniente da quitina, um polissacarídeo que pode ser encontrado na carcaça de crustáceos, foi utilizado para o preparo de um filme fino utilizado como reservatório para inibidores de corrosão. Análises por espectroscopia no UV-vis demonstraram que uma maior taxa de liberação do inibidor 2- mercaptobenzotiazol ocorreu em meio ácido (CARNEIRO *et al.*, 2013).

A celulose, polímero comumente obtido de plantas e outras fontes vegetais, foi utilizada no formato de nanofibras para armazenar o inibidor de corrosão nitrito de cálcio (YABUKI *et al.*, 2014). As nanofibras foram incorporadas na camada intermediária de um sistema de pintura epoxídico para o aço carbono e a liberação do inibidor de corrosão foi avaliada por EIE após a imersão das amostras revestidas em meio a solução de NaCl 0,5% (m/m). Os elevados valores de resistência de polarização (ordem de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) obtidos para o revestimento proposto, em comparação com o padrão (ordem de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), mostraram a atividade anticorrosiva do nitrito de cálcio liberado. Já, em outro trabalho proposto por Yabuki e colaboradores (2016), a influência de variações do pH do meio no mecanismo de atuação dos reservatórios baseado em nanofibras foi investigada. Os resultados indicaram que a liberação do inibidor molibdato de sódio ocorreu de maneira mais acentuada devido ao aumento do pH local (próximo a 11) gerado pela reação

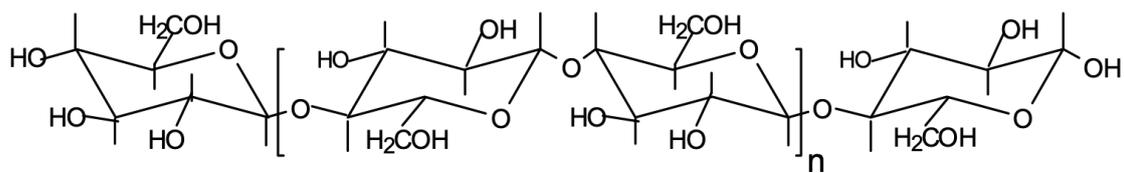
catódica, envolvida no processo de corrosão do aço. Segundo os autores, a presença de grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) gerou a dessorção do inibidor das fibras de celulose.

#### 2.4 CARBOXIMETILCELULOSE COMO AGENTE ENCAPSULANTE

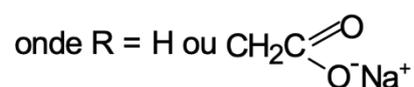
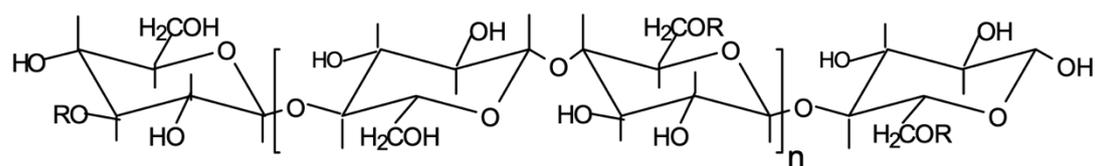
A celulose é o polímero de origem vegetal mais abundante do planeta terra, podendo ser obtida a partir da mais ampla variedade de plantas. A sua estrutura, representada na Figura 6a, é composta por cadeias de polissacarídeos lineares com grupos hidroxila ( $\text{OH}$ ) ligados a cada unidade repetitiva ( $\beta$ -glucose). Devido à presença das ligações intermoleculares de hidrogênio, proporcionada pelos grupos  $\text{OH}$ , a celulose não apresenta solubilidade em água e em diversos outros solventes, sendo um fator limitante para algumas aplicações, como por exemplo, que envolvam o uso de hidrogéis. A partir da modificação química desse biopolímero, por meio da substituição dos grupos hidroxilas por outros grupos funcionais, é possível a obtenção de derivados com propriedades diferentes, como a carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na), a hidroxipropilcelulose, o acetato de celulose, entre outros (LOPEZ *et al.*, 2015; SANNINO *et al.*, 2009).

FIGURA 6 – Estrutura esquemática da a) celulose e da b) carboximetilcelulose de sódio, destacando a unidade repetitiva. Para a estrutura da CMC-Na, R representa a presença de hidrogênio (H) ou de grupos carboxilato de sódio ( $\text{CH}_2\text{COONa}$ ).

a)



b)

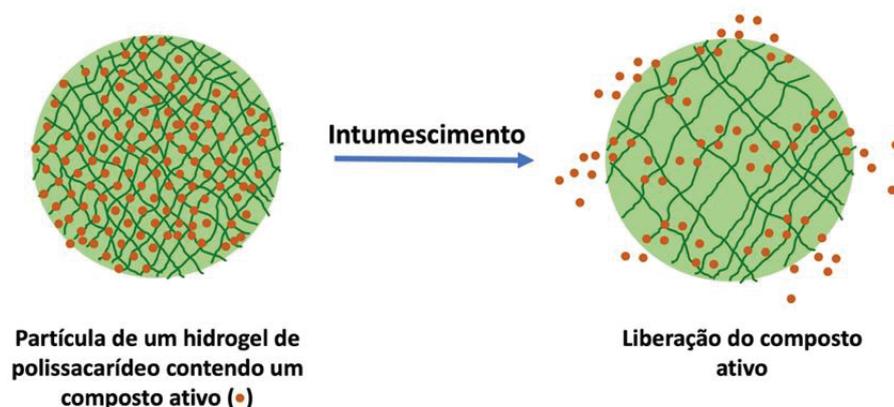


Fonte: adaptado de (SANNINO *et al.*, 2009).

A carboximetilcelulose de sódio (Figura 6b) é um éter aniônico derivado da celulose. Este derivado é obtido a partir da substituição parcial dos grupos hidroxilas presentes na cadeia da celulose por grupos carboxilatos de sódio ( $-\text{CH}_2-\text{COONa}$ ), os quais conferem um caráter hidrofílico ao polímero, proporcionando uma maior solubilidade em água. O grau de substituição é definido pela quantidade média de grupos  $\text{CH}_2\text{COONa}$  por monômero, com um máximo de 3 substituições (LOPEZ *et al.*, 2015). Além disso, a CMC-Na apresenta sensibilidade às variações de pH do meio (diferentes conformações estruturais), sendo o único polieletrólito derivado da celulose com esta característica (BARCLAY *et al.*, 2019; SANNINO *et al.*, 2009; WALLICK, 2014).

A CMC-Na, quando em contato com algum meio aquoso, apresenta alta capacidade de absorção de moléculas de água, devido à suas características hidrofílicas (ESPOSITO *et al.*, 1996). Assim, a água absorvida intumescer as redes poliméricas, sem as dissolver completamente, formando um hidrogel. Hidrogéis são redes de polímero tridimensionais hidrofílicas, nas quais é possível a imobilização de diversos compostos ativos e a liberação controlada dos mesmos. Isto significa que, cápsulas ou partículas formadas a partir da CMC-Na possuem a capacidade de absorver água (intumescer) em resposta às condições ambientes, e a partir desse mecanismo o material ativo encapsulado é liberado para o meio. Na Figura 7 está ilustrado o mecanismo de liberação de um composto ativo de um material polimérico com a natureza de formar um hidrogel na presença de água (ESPOSITO *et al.*, 1996; SANNINO *et al.*, 2009; VARNIER *et al.*, 2018).

FIGURA 7 – Ilustração esquemática sobre o mecanismo de liberação de um composto ativo a partir do intumescimento da uma matriz polimérica (hidrogel de polissacarídeo).



Fonte: adaptado de (BARCLAY *et al.*, 2019; MATALANIS *et al.*, 2011).

A característica de formar um hidrogel, combinada com a sua ótima capacidade em formar filmes, biocompatibilidade e biodegradabilidade, possibilita a aplicação da CMC-Na como agente encapsulante nas mais diversas áreas, desde a indústria farmacêutica em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos à agroindústria como agente de liberação controlada de pesticidas e nutrientes (ROY *et al.*, 2014; VASVÁRI *et al.*, 2018).

Apesar de pouco explorados, o uso de biopolímeros e seus derivados, como a CMC-Na, para o desenvolvimento de nano/microrreservatórios de inibidores de corrosão surge como uma alternativa com grande potencial de aplicação. Diferentemente dos sistemas comumente utilizados nesta área, os quais dependem de estímulos baseados no próprio rompimento do reservatório (força mecânica) ou no início do processo corrosivo do substrato para a liberação do inibidor de corrosão, o estímulo de um sistema a base de CMC-Na responde de forma muito mais simples e direta, o contato com a água. Nesse contexto, conforme discutido na seção 2.3, a entrada de eletrólito por poros existentes em revestimentos orgânicos poderá desencadear a liberação do inibidor encapsulado antes de atingir o substrato metálico. Assim, a água, composto intimamente ligado à reação catódica envolvida na reação de corrosão de metais, poderá alcançar o substrato metálico juntamente com o inibidor de corrosão previamente liberado (LIU *et al.*, 2018; ULAETO *et al.*, 2017).

Outra grande vantagem do uso desses materiais ocorre não só por serem biodegradáveis e não tóxicos ao meio ambiente, mas, também, por poderem ser preparados a partir de resíduos provenientes da agroindústria, como a palha de milho, casca de arroz, palha de trigo, bagaço de cana, entre outros. Dentro dessa perspectiva, o Brasil se destaca, pois é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, por conta disso, detém uma das maiores fontes de matéria-prima renovável a base de celulose. Assim, pesquisas envolvendo o uso da CMC-Na beneficiam o país, pois possibilitam o desenvolvimento de novas tecnologias a partir de rejeitos abundantes provenientes de recursos naturais, de forma a contribuir com novos produtos de baixo custo, agregado valor e baixo impacto ambiental (JACOB *et al.*, 2018; SINHA RAY & BOUSMINA, 2005).

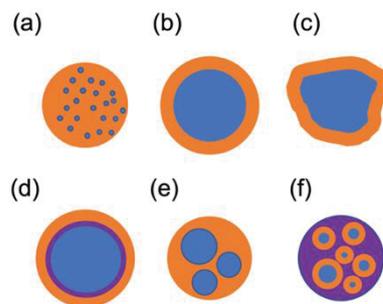
## 2.5 MICROENCAPSULAÇÃO POR *SPRAY DRYING*

A microencapsulação pode ser definida como uma técnica utilizada para aprisionar um material ativo (sólido, líquido ou gasoso) a partir de uma matriz protetora, a qual é

essencialmente inerte ao material que está sendo encapsulado. Desta forma, o componente ativo é isolado (protegido) do ambiente circundante pelo material encapsulante. Além disso, a microencapsulação também auxilia de modo a evitar a incompatibilidade da substância encapsulada com outros componentes presentes no meio e possibilita o desenvolvimento de diferentes mecanismos de liberação do material ativo, sendo este último o aspecto mais importante quando se trata de revestimentos anticorrosivos inteligentes (AGUIAR *et al.*, 2017; ULAETO *et al.*, 2017).

Dependendo da composição e da natureza do material encapsulante, das propriedades físico-químicas da(s) substância(s) ativa(s) e da técnica utilizada para microencapsulação, diferentes tipos de micropartículas podem ser obtidos, conforme apresentado na Figura 8. O composto, após ser encapsulado, geralmente permanece no núcleo de uma cápsula formada pelo agente encapsulante ou disperso na matriz do agente encapsulante (também denominada por microesfera). Alguns tipos de microcápsulas podem apresentar mais de um agente encapsulante ou ainda mais de um núcleo, construindo diferentes tipos de microestruturas e morfologias (ESSER-KAHN *et al.*, 2011; ESTEVINHO *et al.*, 2013; ULAETO *et al.*, 2017).

FIGURA 8 – Ilustração esquemática sobre alguns dos diferentes tipos de morfologia de microcápsulas: (a) matricial, (b) parede-núcleo (tradução do inglês, *core-shell*), (c) parede-núcleo irregular, (d) com paredes múltiplas (tradução do inglês, *multi-wall*), (e) com mais de um núcleo e (f) agregado de microcápsulas.



Fonte: adaptado de (ESTEVINHO *et al.*, 2013).

Existe uma variedade de técnicas para a encapsulação de inibidores de corrosão. A escolha da técnica depende de uma série de fatores, tais como: tamanho da partícula, propriedades físicas e químicas do material de núcleo e de parede, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo. Os métodos mais comumente utilizados para se encapsular esse tipo de composto podem ser classificados em três tipos: processos químicos (polimerização interfacial e polimerização *in situ*), processos físico-químicos

(coacervação e *layer-by-layer*) e processos físicos (*spray-drying*) (DUBEY, 2009; ULAETO *et al.*, 2017).

Os métodos químicos, os mais utilizados para a obtenção de microcápsulas do tipo *core-shell* preparadas a partir de polímeros sintéticos derivados do petróleo, ocorrem a partir da reação de polimerização do material encapsulante (monômero). No caso da polimerização *in situ*, por exemplo, essa reação ocorre na superfície de uma micela, a qual contém o material de núcleo estabilizado (emulsão). A principal vantagem dessa técnica consiste no controle preciso do tamanho das microcápsulas obtidas. Entretanto, possui complexidade experimental, dificuldade de automatização e baixo rendimento de produto. Dentre os métodos físico-químicos, a coacervação complexa é um método frequentemente utilizado para encapsular substâncias hidrofóbicas e é baseado na interação favorável entre polímeros de cargas opostas. Já, na técnica de *layer-by-layer*, a “parede” da cápsula é composta por polieletrólitos (geralmente polímeros sintéticos derivados do petróleo) de cargas opostas em multicamadas, e apresenta a característica de ser semipermeável e sensível a uma variedade de condições do meio, como pH, força iônica, entre outros (DA SILVA *et al.*, 2015; FRANÇA *et al.*, 2018; JYOTHI *et al.*, 2010; KOPEĆ *et al.*, 2015).

A técnica de *spray drying* (SD) consiste em um processo físico para a obtenção de nano/microcápsulas a partir da transformação de um produto no estado líquido (solução, emulsão ou suspensão) em um produto particulado (pó seco). Para que isso ocorra, a substância ativa é adicionada em uma solução que contém o material encapsulante, a qual é nebulizada (atomizada) em uma câmara aquecida (secagem a partir de um gás aquecido) de forma que partículas são formadas pela evaporação do solvente. Ou seja, é um processo no qual as partículas são formadas de forma quase instantânea, no mesmo momento em que são secas (RÉ, 1998; 2006).

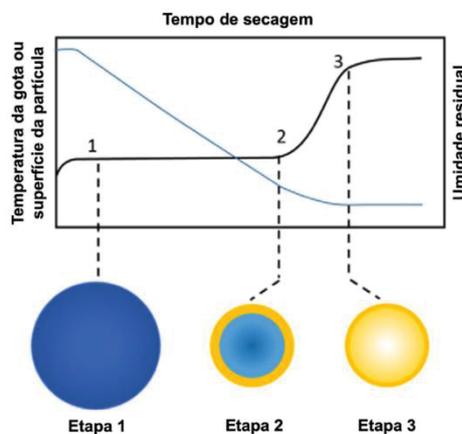
O processo de *spray drying* pode ser dividido em três etapas principais: atomização do líquido, etapa de evaporação do solvente com o auxílio de um gás de secagem em temperatura adequada e, por fim, a separação das partículas secas do gás de secagem, para a coleta das mesmas (sistema de ciclone). De forma geral, o ar atmosférico é utilizado no sistema, entretanto, dependendo das propriedades dos materiais envolvidos, gases inertes, como o nitrogênio, podem ser utilizados (RÉ, 1998).

Todas as etapas envolvidas no processo de SD influenciam diretamente o resultado final do produto obtido, desde a eficácia do processo de encapsulação e

obtenção das partículas (eficiência de encapsulação e rendimento de processo) até mesmo na morfologia da cápsula formada (CAL & SOLLOHUB, 2010).

Durante a etapa de secagem, ocorre a transferência de calor entre as gotículas formadas (atomização) e o gás aquecido, resultando na formação das partículas em milissegundos (Figura 9). Em um primeiro momento, as gotículas são aquecidas. Depois disso, a evaporação do solvente é iniciada, o que resulta na concentração de massa do material encapsulante na superfície da microestrutura formada (estrutura *core-shell*). Dependendo da natureza do material encapsulante e do material de núcleo e dos parâmetros experimentais envolvidos na técnica de *spray drying*, a cápsula obtida pode apresentar um formato do tipo *core-shell* ou matricial, conforme representado na última etapa do esquema ilustrativo da Figura 9. Entretanto, esse processo ocorre de forma extremamente rápida e está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas da solução atomizada (solução, emulsão ou dispersão). Por conta disso, normalmente a partir da técnica de SD se obtém cápsulas do tipo matricial quando uma solução homogênea é atomizada. Por outro lado, emulsões podem gerar cápsulas do tipo *core-shell*. Além disso, é na etapa 1 (Figura 9) que ocorre a maior perda de material ativo, quando não houve ainda a formação da “parede”, o que conseqüentemente ocasiona em uma diminuição na eficiência de encapsulação. Essa interdependência das variáveis envolvidas na técnica de *spray drying* faz com que sejam necessários estudos para se obter as melhores condições envolvidas no processo (RÉ, 1998; ROCCIA *et al.*, 2014; SINGH & VAN DEN MOOTER, 2016).

FIGURA 9 – Ilustração esquemática sobre o processo de formação de partículas por *spray drying* evidenciando as principais etapas envolvidas na formação da partícula: (1) formação de gotículas, (2) início da evaporação de solvente e (3) formação de partículas.



Fonte: adaptado de (SINGH & VAN DEN MOOTER, 2016).

A microencapsulação por SD é considerada econômica e flexível, podendo ser empregada para encapsular diferentes tipos de materiais de núcleo, como óleos vegetais, compostos orgânicos e inorgânicos. Possui a vantagem de não depender de alguma reação química, como a polimerização de um monômero, uma vez que esta técnica é regida por um processo físico, o qual envolve basicamente a precipitação dos materiais envolvidos. Ademais, é uma técnica que resulta em elevados rendimentos de produto, podendo chegar a valores próximos a 90% dependendo da quantidade de material atomizado, e apresenta facilidade de *scale up*, sendo uma das técnicas tradicionalmente utilizadas pela indústria (alimentícia, bioquímica, farmacêutica, entre outras). Entretanto, uma das principais vantagens na utilização desta técnica na produção de cápsulas biopoliméricas, é a possibilidade de minimizar a utilização de reagentes químicos de elevada toxicidade, geralmente utilizados na produção de cápsulas à base de polímeros sintéticos derivados do petróleo. Ou, ainda, por ser um processo quase que totalmente automatizado e independente do operador, permite a produção de materiais reproduzíveis em um equipamento de fácil operação e manuseio. Por outro lado, é um desafio a obtenção de materiais com tamanho uniforme e não é indicado para materiais sensíveis ao calor, como no caso das enzimas e outros microrganismos vivos (DUBEY, 2009; MASTERS, 1991).

Embora a utilização do *spray drying* não seja um método convencional empregado para a encapsulação de inibidores de corrosão, posto que pouquíssimos trabalhos são encontrados na literatura, esta técnica possui inúmeras vantagens para ser utilizada no processo de fabricação de microrreservatórios, pois possibilita a produção em grande escala com elevada reprodutibilidade. Ressalta-se que são vantagens muito importantes, principalmente para a aplicação em revestimentos orgânicos, uma das metodologias extensivamente aplicadas para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos (ZUO *et al.*, 2017).

## 2.6 MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os mecanismos que envolvem a corrosão metálica podem ser reunidos em quatro grupos: corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão a quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%) (FONTANA, 2005). A corrosão em meios aquosos é a mais frequente, em consequência de que a maioria dos

processos corrosivos envolve a reação do metal com o meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. Inclusive, a corrosão atmosférica é classificada como corrosão em meios aquosos, pois ocorre a partir da condensação da umidade na superfície do metal. Os dois primeiros grupos, corrosão em meios aquosos e oxidação e corrosão a quente, são caracterizados por processos essencialmente eletroquímicos. A natureza dos processos que ocorre nos dois outros grupos, corrosão em meios orgânicos e por metais líquidos, não é definida, em virtude de que os seus mecanismos ainda não foram totalmente estabelecidos. Isto posto, considera-se que a grande maioria dos mecanismos de corrosão são processos eletroquímicos (FONTANA, 2005).

Em face à natureza do fenômeno de corrosão, o uso de técnicas eletroquímicas se faz importante na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais (PREBAN, 1992). Desta forma, o desenvolvimento e, portanto, a avaliação e o monitoramento de revestimentos inteligentes com proteção ativa a processos corrosivos de substratos metálicos podem ser realizados a partir de técnicas eletroquímicas. As técnicas eletroquímicas comumente empregadas são: potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET).

Dentro desse contexto, no capítulo que segue estão apresentadas pesquisas desenvolvidas com o uso de técnicas eletroquímicas na investigação de processos corrosivos e sistemas de proteção baseados em revestimentos inteligentes.

As técnicas de  $E_{ca}$  e polarização potenciodinâmica foram utilizadas para avaliar a eficiência de diferentes moléculas derivadas dos compostos imidazol e benzimidazol como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido ( $\text{HCl} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (GUTIÉRREZ *et al.*, 2016). O simples monitoramento do  $E_{ca}$  foi utilizado para comparar termodinamicamente a atuação de diferentes inibidores de corrosão para o aço. Dentre os compostos orgânicos avaliados, o composto com a maior capacidade em inibir a corrosão do aço carbono foi o 6-bromo-1H-benzimidazol, com  $E_{ca}$  em torno de -450 mV. Os resultados obtidos por polarização DC corroboraram com as análises de  $E_{ca}$  e permitiram classificar os inibidores de corrosão como anódicos, catódicos ou mistos.

Um sistema de armazenamento e liberação controlada baseado em nanoesferas de óxido de cério contendo benzotriazol foi desenvolvido pelo grupo de Liu com o objetivo de melhorar a capacidade de proteção de um revestimento epoxídico para o aço carbono (LIU *et al.*, 2018). O emprego da técnica de EIE foi fundamental para mostrar a

importância do sistema de encapsulação, já que o inibidor livre no revestimento prejudicou as propriedades de barreira da resina epoxídica. Além disso, o revestimento epóxi puro apresentou valores cerca de 100 vezes menores do parâmetro elétrico de resistência de polarização ( $R_p$ ), parâmetro relacionado com a velocidade do processo de corrosão do substrato. Em resumo, pelos resultados apresentados conseguiu-se demonstrar a superioridade do sistema de proteção que combinou a proteção passiva (revestimento) com a proteção ativa (BTA encapsulado).

As técnicas EIE e SVET foram combinadas para investigar a incorporação de cápsulas do polímero sintético poliuréia, contendo o inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol em um revestimento sol-gel comercial (MAIA *et al.*, 2016). A partir do parâmetro elétrico resistência do revestimento ( $R_{rev}$ ) obtido por EIE, valores similares foram observados para os revestimentos padrão e contendo o inibidor encapsulado, mostrando que a presença dos microrreservatórios não influenciou negativamente as propriedades de barreira do revestimento comercial (valores na ordem de  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). Já, os resultados obtidos por SVET, realizados nas amostras revestidas com defeitos mecânicos, confirmaram que as cápsulas, além de não alterarem a eficiência do revestimento, responderam de maneira inteligente às variações do pH do meio como estímulo para liberação do inibidor de corrosão encapsulado por 72 horas, conferindo uma melhora no sistema de proteção.

A utilização da EIE também foi combinada com a técnica de SVET para comparar o desempenho de diferentes revestimentos aditivados com vários tipos de amins nanoencapsuladas como inibidores de corrosão. Para isto, sistemas de proteção à base de resina epoxídica foram preparados, contendo nanocápsulas do polímero sintético derivado do petróleo poliestireno, preenchidas com os diferentes inibidores (CHOI *et al.*, 2013). Antes do início dos experimentos, foram realizados defeitos nas superfícies das amostras de aço carbono revestidos. A partir dos parâmetros elétricos  $R_{rev}$  e  $R_p$  obtidos por EIE, as amins testadas foram classificadas em dois grupos diferentes. No primeiro, as amins que apresentaram a capacidade de se adsorver na superfície do substrato metálico, e, em função disso, de regenerar o sistema de barreira, valores constantes de  $R_{rev}$  e  $R_p$  próximos a  $10^7$  e  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente, após 4 dias de imersão. Já, no segundo grupo, as amins que apresentaram somente a habilidade de retardar os processos de corrosão do metal, valores de  $R_{rev}$  e  $R_p$  em torno de  $10^4$  e  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente, após 4 dias de imersão. A teoria levantada pelos autores pôde ser

confirmada a partir dos mapas de corrente obtidos por SVET. Foi observado nos sistemas contendo as amins do segundo grupo, que quando a liberação do inibidor se esgotava (em aproximadamente 5 horas), o substrato apresentava um aumento significativo de zonas anódicas (dissolução do metal). Já, com as amins do primeiro grupo, foi possível observar a repassivação da superfície metálica após o mesmo tempo de monitoramento.

Com base na revisão bibliográfica apresentada acima, observa-se que a técnica eletroquímica EIE é a mais indicada para um estudo sobre a evolução dos mecanismos de corrosão e proteção envolvidos. Além disso, corroborando com as análises por EIE, a técnica SVET permite o monitoramento em tempo real dos processos localizados que ocorrem em substratos metálicos a partir do mapeamento da superfície por imagens que indicam as regiões anódicas e catódicas.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar microcápsulas biopoliméricas estímulo-responsivas de carboximetilcelulose contendo o inibidor de corrosão benzotriazol para o desenvolvimento de revestimentos inteligentes à base de resina epoxídica para a proteção anticorrosiva do aço carbono AISI 1020.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os parâmetros experimentais envolvidos na técnica de *spray drying* para a obtenção de microcápsulas biopoliméricas à base de carboximetilcelulose de sódio, contendo o inibidor de corrosão benzotriazol;
- Caracterizar as microcápsulas quanto ao diâmetro, morfologia, composição e mecanismo de liberação do inibidor de corrosão em meio aquoso;
- Preparar revestimentos inteligentes (*on demand*) a partir da incorporação das microcápsulas com propriedades estímulo-responsivas à resina epoxídica comercial. Este revestimento será utilizado para recobrir as amostras de aço AISI 1020;
- Estudar e avaliar a resistência à corrosão do substrato de aço AISI 1020 recoberto pelo revestimento aditivado com as microcápsulas biopoliméricas em comparação ao revestimento comercial, por meio das técnicas eletroquímicas  $E_{ca}$  e EIE.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS: REAGENTES, SUBSTRATO METÁLICO E *PRIMER* (RESINA EPOXÍDICA)

#### 4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho apresentaram grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia. As soluções e diluições foram preparadas em água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore. As medidas de pH das soluções foram realizadas em pHmetro MS TECNOPON (modelo mPA210 – Brasil) com auxílio de um eletrodo de vidro combinado de Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Os reagentes benzotriazol (BTA), carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na, massa molecular média: 90 kDa) e poli(vinil álcool) (PVA, massa molecular média: 31-50 kDa) foram adquiridos da Sigma–Aldrich. O etanol foi obtido da Panreac. O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio foram adquiridos da Neon. O cloreto de sódio foi obtido da empresa Dinâmica.

#### 4.1.2 Substrato e resina epoxídica (veículo)

Os corpos de prova de aço AISI 1020 que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram obtidos na empresa Barranco Ferro e Aço Ltda. (Curitiba, PR – Brasil), a composição química dos substratos metálicos adquiridos está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Composição química do aço AISI 1020 utilizado.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
% em peso*	99,07	0,20	0,52	0,17	0,015	0,025
% em peso**	99,07	0,20	0,51	0,17	0,02	0,030

\* Composição química apresentada pelo fornecedor.

\*\* Composição química analisada com o auxílio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X portátil (MET7000, *Oxford Instruments* – UK), desvio padrão máximo igual a 0,007%.

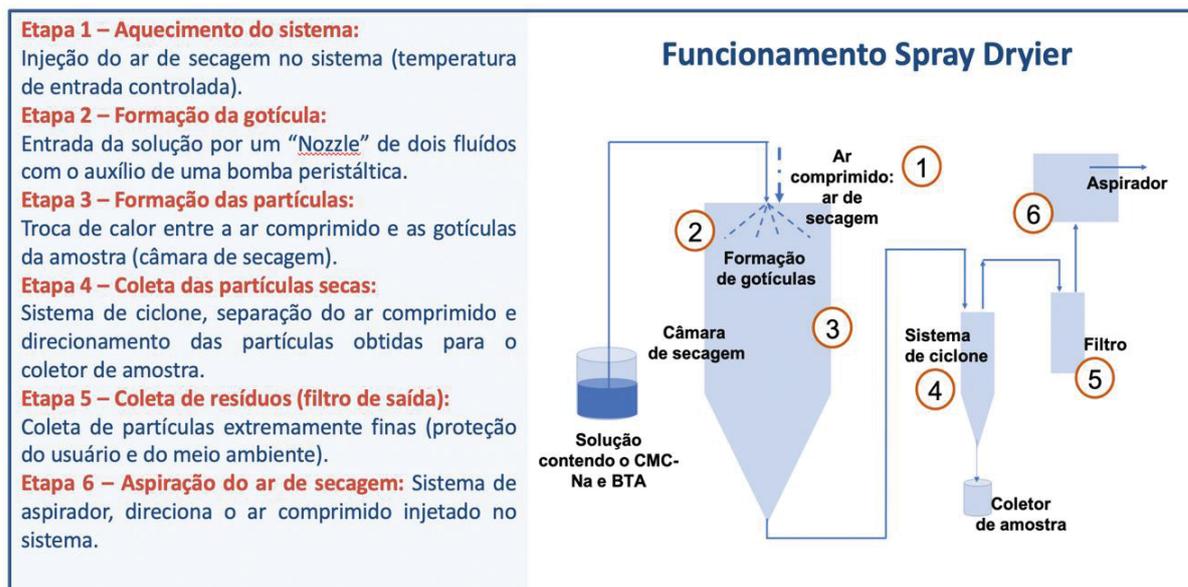
A resina epoxídica comercial e o endurecedor a base de poliamidas (*Sumadur 120 - Sherwin-Willians*) utilizados para revestir os corpos de prova de aço AISI 1020 foram fornecidos pela *Smallmatek*, empresa parceira na área de nano/microrreservatórios situada na cidade de Aveiro – Portugal (contato Dr. Frederico Maia).

## 4.2 MICROCÁPSULAS DE CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO CONTENDO BENZOTRIAZOL

### 4.2.1 Síntese das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA por *spray drying*

A microencapsulação do inibidor de corrosão benzotriazol (BTA) e a síntese das microcápsulas de carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) foram realizadas por meio da técnica de atomização (*spray drying*) em uma única etapa. A atomização é um processo contínuo, em que um líquido (ou emulsão) é transformado em um produto seco, na forma de pó. A técnica consiste basicamente em pulverizar a emulsão desejada para o interior de um compartimento (câmara de secagem) que recebe um fluxo de ar quente (ar comprimido), resultando na rápida evaporação da água (ou solvente utilizado) e na obtenção de partículas (DUBEY, 2009). Na Figura 10 está ilustrado o funcionamento de um equipamento de atomização em 6 etapas.

FIGURA 10 – Ilustração esquemática sobre o funcionamento do equipamento *spray dryer* a partir de 6 etapas.



FONTE: adaptado de (RÉ, 1998).

A etapa inicial do processo de síntese consistiu no preparo da solução que foi atomizada, formada tanto pelo material encapsulante (CMC-Na) quanto pelo material que foi encapsulado (BTA). Além destes materiais, foi utilizado o agente formador de filme poli(vinil álcool) (PVA) para auxiliar a formação da matriz biopolimérica de CMC-Na (VELÁSQUEZ-COCK *et al.*, 2018).

Primeiramente, uma solução aquosa de CMC-Na 5% (m/m) foi preparada sob agitação magnética constante por 24 h. Também sob agitação magnética, foram preparadas as soluções etanólica de BTA (5% m/m) e aquosa de PVA (5% m/m), sendo esta última preparada a 90 °C. Em seguida, quantidades adequadas das soluções previamente preparadas foram misturadas com o auxílio de um agitador magnético, para resultar em concentrações de 2,5%, 2,0% e 0,5% de CMC-Na, BTA e PVA, respectivamente. As viscosidades das soluções atomizadas foram verificadas com o auxílio de um reômetro rotacional (Kinexus lab+ Malvern Panalytical, Malvern – Reino Unido, localizado no laboratório do CICECO da Universidade de Aveiro – PT), para que a viscosidade máxima (100 cP) suportada pelo equipamento não fosse ultrapassada.

O processo de microencapsulação por *spray drying* foi conduzido em escala laboratorial a partir de um mini *spray dryer* (BUCHI B290, Flawil – Suíça, localizado nos laboratórios do ISI-EQ do grupo SENAI em Curitiba – BR e CICECO da Universidade de Aveiro – PT) utilizando ar atmosférico como ar de secagem. Segundo o fabricante, o tempo de residência médio das gotículas dentro do interior da câmara de secagem do equipamento utilizado é de aproximadamente 1,5 s. As proporções de cada componente envolvido no preparo da solução que foi atomizada, assim como os parâmetros experimentais do equipamento, foram fundamentadas em trabalhos correlatos publicados na literatura (ONEDA & RÉ, 2003; VELÁSQUEZ-COCK *et al.*, 2018). As microcápsulas preparadas com benzotriazol foram denominadas de CMC.BTA-MS.

O efeito dos parâmetros experimentais nas características físico-químicas das microcápsulas foi estudado. Para este propósito, os experimentos foram conduzidos com as seguintes condições: potência do aspirador (100%), fluxo da bomba peristáltica (2,5 mL min<sup>-1</sup>), fluxo do ar de secagem (440 e 600 L h<sup>-1</sup>) e temperatura de entrada do ar comprimido (170, 180 e 190 °C). As temperaturas selecionadas não ultrapassaram a temperatura de degradação dos compostos utilizados no preparo dos microrreservatórios (CALEGARI *et al.*, 2020; EL-SAYED *et al.*, 2011). As condições experimentais avaliadas estão resumidas na Tabela 2.

As microcápsulas obtidas a partir dos diferentes experimentos foram caracterizadas segundo as técnicas apresentadas na seção 4.2.2. Além do rendimento do processo, as partículas obtidas foram avaliadas segundo suas características físico-químicas (teor de umidade, eficiência de encapsulação, morfologia e distribuição de tamanho das partículas) além dos perfis de liberação do material encapsulado (BTA).

Após o estudo dos parâmetros utilizados no equipamento de atomização, os microrreservatórios foram produzidos segundo os valores considerados ótimos. Além disso, as condições experimentais consideradas ótimas também foram utilizadas para preparar microcápsulas de CMC-Na sem o BTA (CMC-MS), para efeitos de comparação. Todas as amostras de microcápsulas preparadas pelo processo de *spray drying* foram armazenadas em recipientes herméticos, os quais foram mantidos em dessecador.

TABELA 2 – Condições experimentais avaliadas para o processo de produção das microcápsulas de carboximetilcelulose de sódio contendo benzotriazol por *Spray Dryer*.

<b>Parâmetro experimental</b>	<b>Valores estudados</b>
<b>Temperatura de entrada (°C)</b>	170, 180 e 190
<b>Fluxo da bomba peristáltica (mL min<sup>-1</sup>)</b>	2,5
<b>Fluxo do ar de secagem (L h<sup>-1</sup>)</b>	440 e 600
<b>Potência do aspirador (%)</b>	100

#### 4.2.2 Caracterização das microcápsulas de CMC-Na contendo benzotriazol

Após o preparo das microcápsulas, as mesmas foram caracterizadas. Buscando-se otimizar o processo de produção das partículas por *spray drying*, cada diferente amostra obtida foi caracterizada segundo sua morfologia, distribuição de tamanho, eficiência de encapsulação, rendimento de processo, perfil de liberação do inibidor e teor de umidade. Adicionalmente, as cápsulas preparadas com a condição otimizada foram caracterizadas a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.

##### 4.2.2.1 Morfologia e distribuição de tamanho das cápsulas

A morfologia interna e externa das microcápsulas de CMC-Na (contendo ou não o inibidor de corrosão benzotriazol) foram caracterizadas por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). Para as análises de MEV foi utilizado o microscópio de bancada Hitachi (modelo TM3000 – Japão) com feixe de elétrons com energia de 15 keV. O microscópio JEOL (modelo JEM 1200EX-II – USA) com feixe de elétrons com energia de 120 keV foi utilizado para as análises de TEM.

Os tamanhos médios de partícula, assim como os histogramas (distribuições de tamanho), foram determinados a partir das imagens de MEV com o auxílio do programa de processamento “*ImageJ*” (BURGER & BURGE, 2009).

#### 4.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica utilizada para a identificação e análise estrutural de compostos químicos. Assim, as análises por FTIR serviram para investigar a presença do material de parede (CMC-Na) e do material de núcleo (BTA) nas cápsulas desenvolvidas, possibilitando confirmar se o inibidor de corrosão foi efetivamente encapsulado durante a etapa de preparo do microrreservatório, por *spray drying*.

Os espectros de FTIR das amostras de CMC-Na, BTA, cápsulas de CMC-Na sem inibidor e cápsulas de CMC-Na com o inibidor BTA foram adquiridos com um espectrômetro Bruker (modelo IFS55) equipado com uma célula de ATR horizontal em diamante de apenas uma reflexão (Golden Gate). A faixa de comprimento de onda utilizada foi entre 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras.

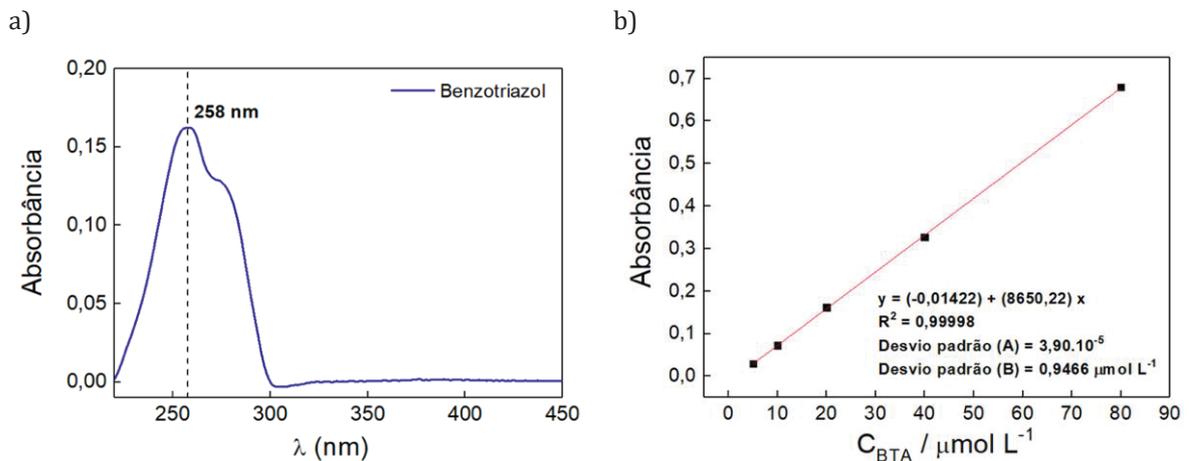
#### 4.2.2.3 Espectrofotometria de absorção molecular no UV-*vis* e eficiência de encapsulação

Os perfis de liberação do inibidor de corrosão BTA das microcápsulas de CMC-Na foram monitorados a partir do espectrofotômetro da *Perkin Elmer* (modelo LAMBDA 650 UV/*vis* – USA, equipamento localizado na UFPR no Departamento de Química). Antes dos estudos realizados com os microrreservatórios, além do espectro de absorção do BTA, foram realizadas curvas analíticas para o benzotriazol ( $\lambda = 258 \text{ nm}$ ) em triplicata, as quais apresentaram coeficientes de calibração maiores que 0,999 (Figura 11).

Em resumo, uma quantidade conhecida de cápsulas de CMC-Na contendo o inibidor BTA foi dispersa em água destilada, resultando em uma concentração de 0,2  $\text{mg mL}^{-1}$ . Uma alíquota da solução previamente preparada foi filtrada com o auxílio de uma seringa e um filtro de seringa (membrana de PTFE com tamanho de poro de 0,20  $\mu\text{m}$ ) e então transferidas para uma cubeta de quartzo juntamente com água destilada (fator de diluição: 10). Os perfis de liberação do BTA foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular no comprimento de onda de 258 nm. A porcentagem de inibidor

liberada foi determinada nos tempos: 5 min, 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h. Esta escala de tempo foi utilizada para todos os experimentos e três réplicas foram realizadas para cada amostra. O mesmo experimento foi realizado para as microcápsulas sem BTA encapsulado para verificar se a presença de CMC-Na estaria interferindo na metodologia aplicada para a determinação dos perfis de liberação.

FIGURA 11 – Espectro de absorção molecular do benzotriazol (a) e curva de calibração utilizada para a determinação das concentrações de inibidor nos estudos de liberação (b) realizados em meio aquoso e temperatura ambiente.



FONTE: a autora (2019).

A eficiência de encapsulação (EE%) para as diferentes microcápsulas sintetizadas foi estimada a partir dos experimentos realizados por espectrofotometria no UV-vis. A Equação 8 foi utilizada para o cálculo, onde  $m_{inicial}$  refere-se à quantidade de BTA adicionado na solução atomizada e  $m_{final}$  à quantidade de BTA encapsulado. O valor de inibidor encapsulado foi calculado a partir dos perfis de liberação, em específico ao valor de concentração correspondente a absorbância analisada em 96 h de experimento.

$$\text{Eficiência de encapsulação (EE\%)} = 100\% \times \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \quad \text{Equação 8}$$

#### 4.2.2.4 Teor de umidade

A porcentagem de umidade residual, ou seja, o teor de umidade (TU%) presente em cada amostra obtida pelo método de SD foi determinada utilizando-se uma estufa aquecida (Odontobrás EL 1.1 – Brasil) a  $102 \pm 2$  °C. Amostras das partículas com massa pré-determinada (massa inicial –  $m_{inicial}$ ) foram pesadas em uma balança analítica (Ohaus

AR2140 – EUA) até a massa das mesmas se tornarem constantes (massa final –  $m_{final}$ ). A umidade residual foi determinada a partir da diferença entre a massa inicial e final (Equação 9). Para fins estatísticos e qualidade dos resultados, o experimento foi realizado em triplicata e as amostras, até o momento de determinação do TU%, foram mantidas em um recipiente hermético, o qual foi armazenado no interior de um dessecador.

$$\text{Teor de umidade (TU\%)} = 100\% \times \frac{(m_{inicial} - m_{final})}{m_{inicial}} \quad \text{Equação 9}$$

### 4.3 SUBSTRATO METÁLICO: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

#### 4.3.1 Amostras de aço carbono AISI 1020

Foram preparadas amostras de aço carbono AISI 1020 em dois formatos diferentes. O primeiro formato foi adequado para os estudos com os corpos de prova sem revestimento. O segundo formato, para a aplicação de revestimentos nas amostras.

O primeiro formato (corpos de prova de aço carbono nu) foi utilizado nos estudos preliminares, os quais forneceram informações complementares para investigar o mecanismo de funcionamento do revestimento inteligente proposto. Para esta finalidade, amostras de aço carbono AISI 1020 (formato quadrangular – 1 x 1 cm) foram polidas com uma lixa d'água SiC (marca 3M) de granulometria 120 e limpas com água destilada, álcool e acetona e então, secas com jato de ar quente, respectivamente. Em seguida, fios de cobre foram fixados em uma das superfícies das amostras de aço previamente cortadas e limpas, e com o auxílio de uma tinta de prata, o contato elétrico foi assegurado, observando o período de 24 h para secagem da tinta de prata. Posteriormente, os conjuntos formados por placa de aço (área  $\cong 1\text{cm}^2$ ) e fio de cobre foram posicionados no interior de moldes plásticos, os quais foram preenchidos com resina epóxi e endurecedor na proporção 1:1. O intervalo de 3 dias foi respeitado para cura da resina. Após o tempo de cura da resina, as superfícies das amostras de aço foram expostas e então lixadas com lixas d'água de SiC (marca 3M) com as seguintes granulometrias: 120, 240, 320, 600, 1000 e 1200, sequencialmente. Por fim, as superfícies lixadas foram limpas com água destilada, álcool e acetona e secas com jato de ar quente, respectivamente. As amostras de aço embutidas em resina epoxídica estão apresentadas na Figura 12.

FIGURA 12 – Fotografia de uma amostra de aço AISI 1020 embutida em molde de resina epoxídica.



FONTE: a autora (2017).

O segundo formato de amostras de aço carbono foi necessário para que fosse possível a aplicação de revestimentos com o auxílio de um extensor, normalmente sugerido em normas. Para esse fim, chapas retangulares (10 x 5 x 0,1) cm foram cortadas e lixadas com lixas d'água de SiC (marca 3M – granulometrias 120, 240, 320, 600, 1000 e 1200, sucessivamente). Da mesma forma que o procedimento aplicado nas amostras embutidas em resina, as superfícies das chapas, após serem lixadas, também foram limpas com água destilada, álcool e acetona e secas com jato de ar quente, respectivamente. Na Figura 13 está apresentado uma das chapas de aço que foi utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho.

FIGURA 13 – Fotografia de uma amostra aço AISI 1020 no formato de chapa retangular (10 x 5 x 0,1) cm, formato apropriado para a aplicação de revestimentos com o auxílio de um extensor.



FONTE: a autora (2018).

#### 4.3.2 Amostras de aço AISI 1020 revestidas com resina epoxídica

Após o preparo adequado das superfícies das chapas de aço carbono, as amostras foram revestidas com um *primer* epoxídico. A resina epóxi e o endurecedor a base de poliamidas foram utilizados na proporção de 2:1, respectivamente, conforme indicado pelo fornecedor. O revestimento inteligente proposto foi preparado a partir da mistura do

revestimento epóxi comercial com um percentual de 5% (m/m) das microcápsulas de CMC-Na contendo benzotriazol. Uma fotografia das cápsulas utilizadas no preparo do revestimento aditivado pode ser verificada na Figura 14.

FIGURA 14 – Fotografia das cápsulas de CMC-Na contendo o inibidor de corrosão BTA utilizadas no preparo do revestimento epoxídico inteligente.



FONTE: a autora (2017).

Amostras de aço com o revestimento comercial sem partículas também foram preparadas, para fins de comparação com o revestimento proposto. Portanto, o *primer* epoxídico comercial puro foi o revestimento de referência (amostra controle).

Os revestimentos foram aplicados manualmente com o auxílio de um extensor para a formação de um filme de 120  $\mu\text{m}$  de espessura úmida sobre as chapas aço AISI 1020 retangulares (10 x 5 x 0,1) cm lixadas, limpas e secas. As amostras revestidas com o *primer* epoxídico contendo as microcápsulas de CMC-Na contendo o inibidor BTA foram denominadas RE-CMC.BTA e as amostras revestidas somente com o revestimento comercial puro foram denominadas RE.

A construção da célula eletroquímica foi realizada a partir da fixação de tubos de acrílico na superfície das amostras com uma cola epoxídica, delimitando uma área de exposição do aço revestido de 3,14  $\text{cm}^2$ . Cada chapa de aço revestida permitiu a fixação de três tubos de acrílico, resultando em três células eletroquímicas independentes por chapa (triplicata). Na Figura 15 observa-se uma fotografia das células eletroquímicas construídas a partir da superfície de uma chapa de aço revestida.

FIGURA 15 – Fotografia da chapa de aço carbono AISI 1020 revestida com os tubos de acrílico afixados.



FONTE: a autora (2017).

#### 4.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

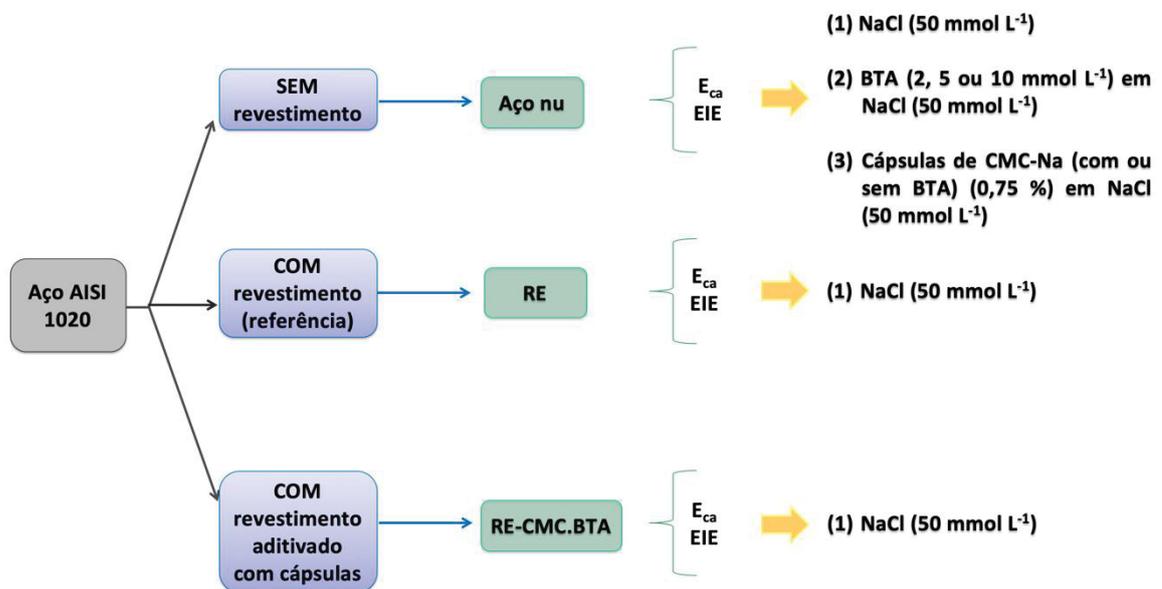
Os ensaios eletroquímicos foram divididos em três etapas. Inicialmente, foram realizados experimentos com os corpos de prova sem revestimento, com o aço nu. Nestes estudos, o aço carbono AISI 1020 foi investigado em meio corrosivo ( $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença de BTA livre em diferentes concentrações (2, 5 e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Amostras de aço nu também foram analisadas na presença das microcápsulas de CMC-Na (contendo ou não o inibidor de corrosão BTA) também em meio de  $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ . As análises em meio com concentrações crescentes de inibidor de corrosão foram utilizadas para verificar a quantidade adequada do composto para inibir os processos de corrosão do substrato metálico. As análises em meio contendo as microcápsulas livres em solução foram utilizadas para avaliar se a presença da CMC-Na promoveria alguma interferência no mecanismo de interação entre o BTA e a superfície do substrato de aço. Para fins de comparação, a quantidade de cápsulas adicionada livre no meio de análise foi relacionada com a concentração de BTA  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Estes resultados foram indispensáveis não só para investigar o mecanismo de inibição do BTA nos processos de corrosão do aço carbono, mas, também, para o entendimento do mecanismo estímulo-responsivo das microcápsulas e, por consequência, do revestimento inteligente proposto. Além disso, o pH do meio também foi monitorado durante os ensaios com as amostras de aço nu.

Por fim, as amostras revestidas foram estudadas por meio das técnicas eletroquímicas. Estes experimentos possibilitaram verificar a influência dos microrreservatórios nas propriedades barreira do revestimento epoxídico comercial, assim como investigar a capacidade estímulo-responsiva das cápsulas de CMC-Na

contendo benzotriazol. Portanto, nessa etapa, tanto as amostras revestidas com o revestimento padrão (controle – RE) quanto com o revestimento inteligente (aditivado com as microcápsulas – RE-CMC.BTA) foram analisadas e comparadas. O fluxograma apresentado na Figura 16 resume os ensaios eletroquímicos que foram conduzidos com as respectivas amostras e meios.

Métodos de proteção contra a corrosão de substratos metálicos geralmente são testados em meios extremamente agressivos ( $\cong 3,5\%$  de íons cloreto). Entretanto, todas as análises eletroquímicas foram realizadas em meio a cloreto de sódio  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , concentração representativa, posto que é descrita pela literatura científica para tais estudos (TEDIM *et al.*, 2011; ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012). Um meio menos agressivo se faz necessário para a análise, avaliação e estudo no desenvolvimento de novos revestimentos inteligentes. Isso para minimizar a velocidade dos processos de corrosão do substrato metálico, o que contribuiu para melhor interpretação dos mecanismos envolvidos não só no processo de dissolução do aço AISI 1020, mas também do próprio desempenho do revestimento inteligente proposto (FINŠGAR *et al.*, 2016).

FIGURA 16 – Fluxograma relacionando as amostras de aço carbono, técnicas eletroquímicas e meios de análise empregados.



FONTE: a autora (2019).

A seguir estão apresentadas as técnicas eletroquímicas que foram empregadas no presente trabalho para avaliação e monitoramento do revestimento inteligente baseado na incorporação das cápsulas estímulo-responsivas de CMC-Na contendo o inibidor BTA.

#### 4.4.1 Potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ )

Os processos de dissolução espontâneos de um metal na presença de um eletrólito (de baixa resistividade) fazem com que o metal assuma um potencial característico denominado potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) (FONTANA, 2005). As medidas de  $E_{ca}$  em função do tempo permitem acompanhar os processos espontâneos que estão ocorrendo na interface metal/eletrólito, além de fornecer informações sobre a estabilidade do metal em solução, ou do sistema em estudo. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência (FONTANA, 2005). Desse modo, medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas nos diferentes corpos de prova para obter experimentalmente os valores de potencial de circuito aberto correspondente a cada amostra em função do tempo de imersão em solução salina ( $\text{NaCl } 50\text{mmol L}^{-1}$ ), até atingir o estado estacionário de equilíbrio.

As medidas foram efetuadas em um potenciostato da *Gamry Instruments* (Modelo *Femtostat FAS2* – USA, localizado no laboratório do CICECO da Universidade de Aveiro – PT) empregando uma célula eletroquímica de dois eletrodos (eletrodos de trabalho: corpos de prova de aço nu e revestidos e eletrodo de referência: ECS –  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ).

#### 4.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método comumente utilizado para se caracterizar inúmeros sistemas eletroquímicos, como por exemplo, sensores eletroquímicos, baterias, processos de corrosão, sistemas de proteção baseados em revestimentos orgânicos, entre outros (ORAZEM & TRIBOLLET, 2011). A EIE pode ser considerada uma técnica não destrutiva, pois se pode optar pelo o uso da aplicação de uma perturbação pequena de potencial AC (corrente alternada – do inglês, *alternated current*) próxima ao potencial de corrosão do sistema em estudo, eliminando assim efeitos de polarização. Além disso, a perturbação de pequena amplitude, normalmente entre 5 e 10 mV, é necessária para garantir as condições de linearidade do sistema (PAR, 1985).

Para um sistema de resposta linear, a aplicação de uma pequena perturbação de potencial AC em função do tempo é expressa pela seguinte equação:

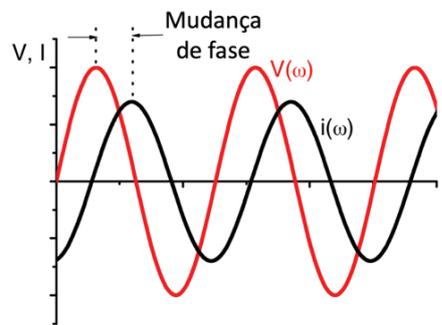
$$V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $V_0$  é a amplitude do potencial aplicado,  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  - frequência em Hertz) e  $t$  é o tempo. A resposta à perturbação de potencial é uma corrente AC de mesma frequência, porém com uma amplitude diferente ( $I_0$ ) e uma mudança de fase adicional  $\theta$  (graus).

$$I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{Equação 11}$$

Na Figura 17, pode-se observar graficamente o sinal alternado de potencial (E) em relação à resposta obtida de corrente (I), em função do tempo.

FIGURA 17 - Circuito de corrente alternada (AC): potencial aplicado e corrente resultante.



Fonte: adaptado de (PAR, 1985).

Uma equação análoga à lei de Ohm pode ser utilizada para descrever a relação entre o potencial  $E(t)$  e a corrente elétrica  $I(t)$  em função do tempo para circuitos de corrente AC (Equação 12):

$$Z(\omega) = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad \text{Equação 12}$$

Onde, a função  $Z(\omega)$  é definida como impedância do sistema e é medida em ohms ( $\Omega$ ).

A impedância de um sistema também pode ser expressa como um vetor em termos de números complexos, apresentando componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) (Equação 13).

$$Z(\omega) = Z'_{(real)}(\omega) + jZ''_{(imaginária)} \quad \text{Equação 13}$$

Onde,  $j$  é um número complexo, definido como  $j = \sqrt{-1}$ .

A utilização de números complexos permite representar a impedância de um sistema no plano complexo, a partir da relação entre a parte imaginária da impedância em função da parte real (diagramas de Nyquist, Figura 18a). Nesse caso, os dados obtidos em baixas frequências são apresentados à direita do diagrama e os dados obtidos em altas frequências são apresentados à esquerda.

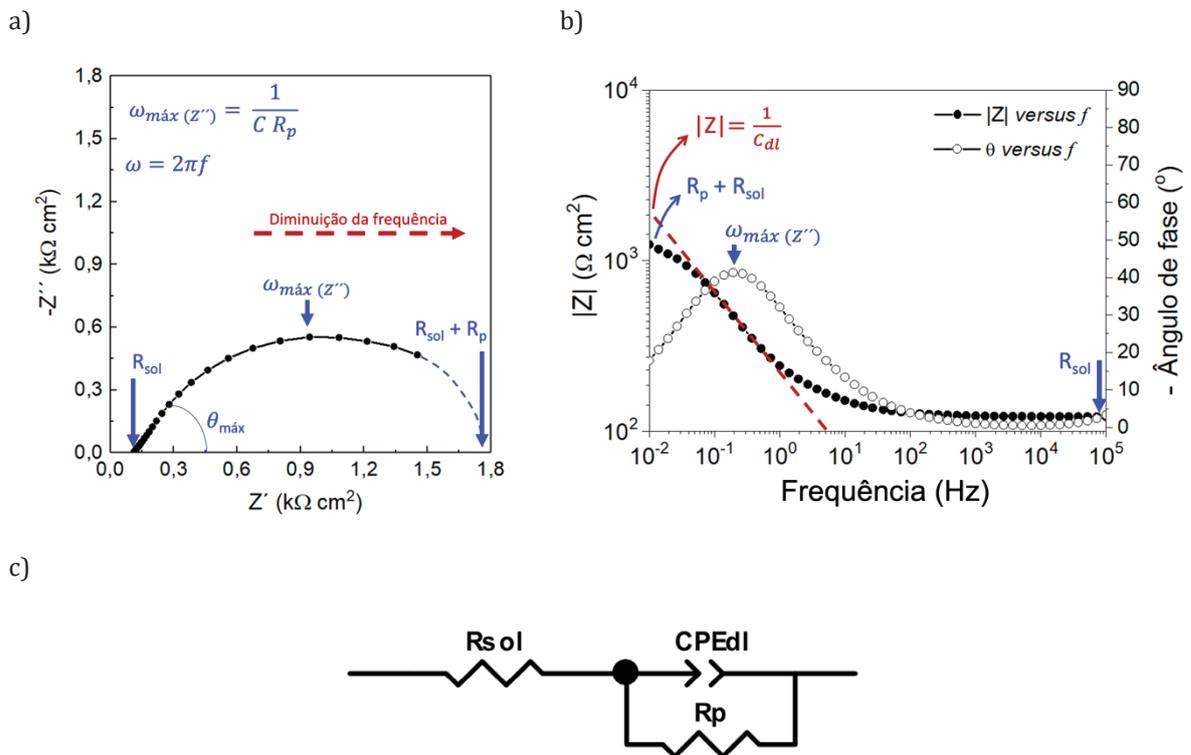
A magnitude da impedância ( $|Z|$ ) é dada por:

$$|Z| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \quad \text{Equação 14}$$

O ângulo de fase ( $\theta$ ) é definido por:

$$\theta = \arctg \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad \text{Equação 15}$$

FIGURA 18 – Representação dos diagramas de Nyquist (a), diagrama de Bode (b) e representação da célula de Randles a partir de circuitos elétricos equivalentes (c).



Fonte: adaptado de (WALTER, 1986).

Outra maneira de se representar a impedância de um sistema é a partir de diagramas Bode (Figura 18b), onde a magnitude de impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\theta$ ) são apresentados na forma gráfica em função da frequência. O diagrama de Bode

apresenta algumas vantagens em relação ao diagrama de Nyquist, como representar a frequência de forma explícita além de poder incluir as variações do ângulo de fase em função da frequência no mesmo gráfico.

A interpretação dos dados de impedância geralmente é associada com circuitos elétricos equivalentes, os quais buscam representar físico-quimicamente os processos eletroquímicos que estão ocorrendo no sistema. Esses sistemas são modelados utilizando elementos como resistores, capacitores e indutores. Na Figura 18c nota-se um exemplo de circuito elétrico simples, comumente empregado para calcular os parâmetros elétricos característicos de processos corrosivos de substratos metálicos:  $R_{sol}$  – resistência da solução,  $R_p$  – resistência de polarização e  $C_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica (dl – do inglês, *Double layer*).

Os parâmetros elétricos também podem ser determinados com auxílio dos diagramas. Pelo diagrama de Bode, o parâmetro  $C_{dl}$  é obtido em frequências intermediárias pela extrapolação da reta com inclinação -1 ( $\log \omega = 0$ ) a partir da Equação 16. Os valores de  $R_{sol}$  e  $R_p$  são determinados diretamente do diagrama de Bode, uma vez que em altas e baixas frequências, os valores de magnitude de impedância  $|Z|$  são independentes da frequência (WALTER, 1986).

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad \text{Equação 16}$$

Já, a partir do diagrama de Nyquist, em altas frequências, o valor da impedância é praticamente determinado pela resistência da solução ( $R_{sol}$ ). No extremo direito do semicírculo, quando o valor da frequência tende a 0 (interceptando o eixo real –  $Z'$ ), é possível definir a soma entre a resistência da solução ( $R_{sol}$ ) com a resistência de polarização ( $R_p$ ). Graficamente, o valor de  $C_{dl}$  só pode ser calculado a partir do valor da frequência. Entretanto, uma vez conhecido o valor da frequência correspondente ao valor máximo da impedância imaginária ( $\omega_{MÁX} Z''$ ), o valor da capacitância ( $C_{dl}$ ) pode ser calculado por meio da Equação 17.

$$\omega_{máx Z''} = \frac{1}{C_{dl} R_p} \quad \text{Equação 17}$$

Conforme apresentado, a técnica de EIE possibilita caracterizar um sistema segundo diversos parâmetros elétricos referentes aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface com um metal. Tais parâmetros, como a resistência de polarização

( $R_p$ ) e a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) podem fornecer informações específicas sobre os mecanismos de corrosão e até mesmo sobre a atuação de um revestimento orgânico e a proteção da superfície de um metal. Ou seja, pode-se monitorar os diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface metal-eletrólito, metal-revestimento e revestimento-eletrólito.

Inicialmente, as análises foram realizadas nas amostras de  aço carbono nu, em estudos que corroboraram na investigação sobre o funcionamento do revestimento inteligente com resposta ativa a processos corrosivos. Os experimentos foram conduzidos em meio a solução salina ( $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) com diferentes concentrações de BTA (2, 5 e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) ou contendo as microcápsulas de CMC-Na contendo ou não o inibidor de corrosão BTA (0,75%), o que tornou possível avaliar a importância de encapsular o inibidor de corrosão, assim como a influência do material encapsulante CMC-Na. Já, nas  amostras revestidas (revestimento epoxídico aditivado com cápsulas), a técnica foi empregada para avaliar, monitorar e comparar de forma quantitativa a resposta do revestimento proposto com o revestimento comercial.

As análises foram realizadas em um potenciostato da *Gamry Instruments* (Modelo *Femtostat FAS2* – USA, localizado no laboratório do CICECO – PT) com controlador PCI4 em potencial de circuito aberto a partir da aplicação de um potencial sinusoidal com 10 mV de amplitude na faixa de frequência entre 100 kHz e 10 MHz com amostragem de 7 pontos por década. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi empregada, onde um eletrodo de ECS –  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$  foi utilizado como eletrodo de referência, uma folha de platina (área  $30 \text{ mm}^2$ ) como contra eletrodo e os corpos de prova de aço carbono como eletrodos de trabalho. A área exposta das amostras de  aço nu foi de  $1 \text{ cm}^2$  e área exposta das amostras de  aço revestido foi de  $3,14 \text{ cm}^2$ . Todas as análises foram conduzidas em uma gaiola de Faraday para evitar interferências do tipo eletromagnéticas. Os dados obtidos foram tratados no software *GamryEchemAnalyst* (versão 5.61).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo de resultados e discussões do presente trabalho foi subdividido em três seções (5.1, 5.2 e 5.3). Na seção 5.1 foi apresentada uma investigação sobre os mecanismos envolvidos na atuação do benzotriazol como inibidor dos processos corrosivos do aço carbono. Uma vez confirmada a potencialidade de aplicação do BTA, o microrreservatório de CMC-Na contendo o inibidor foi obtido, o que envolveu um estudo sobre a influência dos parâmetros experimentais da técnica de *spray drying* nas características físico-químicas das microcápsulas sintetizadas (seção 5.2). Posterior a isso, na seção 5.3, a atuação estímulo-responsiva do microrreservatório biopolimérico contendo BTA foi avaliada na presença do aço nu. Por fim, um revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA foi utilizado para o desenvolvimento de um sistema de proteção inteligente (*on demand*) para o aço carbono.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO CONTENDO ÍONS CLORETO

Revestimentos inteligentes com proteção ativa contra a corrosão incluem nano/microrreservatórios contendo inibidores de corrosão. Esse sistema de proteção é uma combinação da proteção passiva do próprio revestimento, com a proteção ativa do inibidor encapsulado. No presente trabalho, o inibidor de corrosão benzotriazol (BTA) foi utilizado para conferir a proteção ativa ao sistema de barreira baseado em resina epoxídica. Antes de se avaliar a atuação do BTA encapsulado em sistemas de revestimento, foi necessário investigar o mecanismo de inibição do benzotriazol nos processos de corrosão do aço carbono AISI 1020.

Nesta seção, os processos de corrosão do aço carbono na presença de diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>) foram estudados pelas técnicas de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A atuação de inibidores de comportamento adsorptivo, que atuam a partir da formação de um filme protetivo na superfície de substratos metálicos, depende da concentração do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica, pH e composição do meio e até mesmo o tipo de substrato. Nesse contexto, foi possível investigar a eficiência do BTA como inibidor de corrosão para o aço, em função da concentração do inibidor no meio (GUTIÉRREZ *et al.*, 2016).

O benzotriazol em solução aquosa pode existir em diferentes formas em função do pH do meio de exposição. Por conta disso, investigou-se o pH do meio durante os ensaios de imersão das amostras de aço carbono nu em solução de NaCl (50 mmol L<sup>-1</sup>) sem (controle) e com diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – Valores de pH das soluções de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>) durante o processo de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em diferentes tempos de imersão.

<b>Tempo de imersão</b>	<b>pH meio: controle (sem inibidor)</b>	<b>pH meio: BTA 2 mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>pH meio: BTA 5 mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>pH meio: BTA 10 mmol L<sup>-1</sup></b>
<b>1 h</b>	5,40 ± 0,12	5,76 ± 0,06	5,72 ± 0,06	5,70 ± 0,06
<b>4 h</b>	8,30 ± 0,06	6,78 ± 0,10	6,75 ± 0,11	6,70 ± 0,12
<b>24 h</b>	8,50 ± 0,00	7,40 ± 0,10	7,14 ± 0,06	6,80 ± 0,12
<b>48 h</b>	8,60 ± 0,00	7,40 ± 0,12	7,14 ± 0,06	6,80 ± 0,12

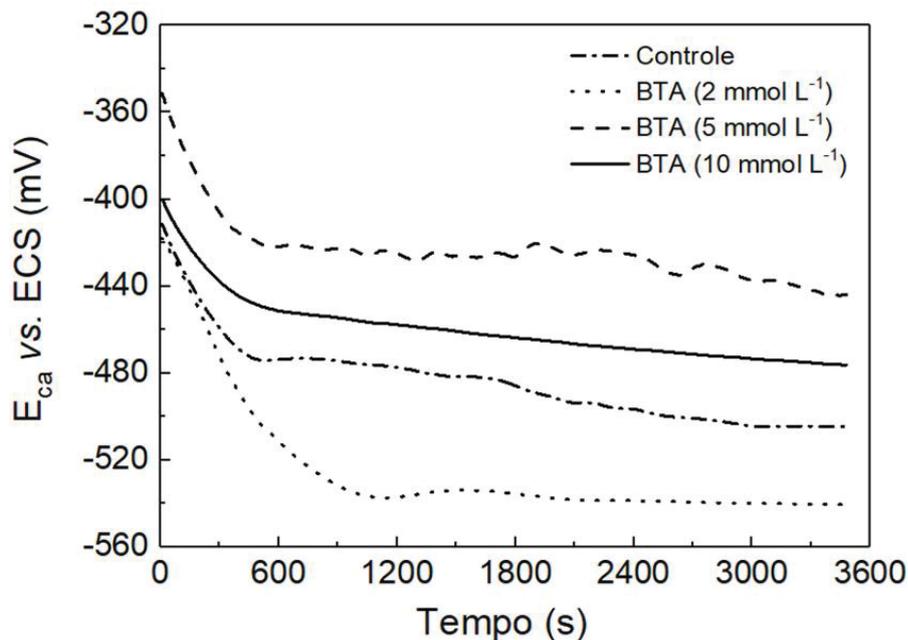
A partir dos dados apresentados na Tabela 3, após 48 h de imersão das amostras de aço carbono em meio salino com as diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>), foi possível verificar que os valores de pH variaram entre 5,70 e 7,40. Estes valores de pH sugeriram a presença do inibidor benzotriazol em sua forma neutra. A formação de moléculas de BTA no estado neutro é favorecida por meios com valores de pH entre 1,00 e 8,20 (FAGEL & EWING, 1951; FINŠGAR & MILOŠEV, 2010). Assim, caso seja verificada a formação de um filme de inibidor na superfície do aço carbono, a ligação ocorrerá entre os átomos de ferro e as moléculas de BTA na forma neutra, o que acontecerá concomitante a deprotonação do anel triazólico. Ou seja, as moléculas do inibidor devem perder um átomo de hidrogênio para que ligações coordenadas do tipo Fe(II)-N e, portanto, a formação do complexo [Fe(II)BTA<sub>2</sub>]<sub>n</sub> ocorram na superfície do substrato metálico (Yao et al. 2003).

Além disso, segundo os dados apresentados na Tabela 3 para as diferentes concentrações de BTA no meio, notou-se um aumento dos valores de pH em função do aumento do tempo de imersão, iniciando em aproximadamente 5,70 na primeira hora, passando para 7,40 (2 mmol L<sup>-1</sup>), 7,14 (5 mmol L<sup>-1</sup>) e 6,80 (10 mmol L<sup>-1</sup>) após 48 h. De forma análoga, para a amostra analisada no meio de controle (sem inibidor de corrosão),

verificou-se valores de pH com caráter mais ácido na primeira hora de imersão (5,40), seguido do aumento do pH do meio até 48 h de imersão (8,50). O comportamento observado pode estar relacionado com o mecanismo de corrosão do ferro em meio salino. O aumento dos valores de pH, ou seja, o aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  no meio, pode estar associado com a semi-reação catódica (Equação 2:  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-_{(aq)}$ ) envolvida no processo de corrosão do substrato metálico (POURBAIX & STAEBLE, 1973; PREBAN, 1992). Por esta razão, maiores concentrações de BTA podem ter contribuído para que valores menores de pH fossem gerados até a 48 h de imersão, com 7,14 (2 mmol  $\text{L}^{-1}$ ), 7,40 (5 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) e 6,80 (10 mmol  $\text{L}^{-1}$ ). Por outro lado, o pH na solução controle, na ausência do inibidor BTA, assumiu valores maiores (8,60) após 48 h de imersão, indicando maior concentração de íons  $\text{OH}^-$  no meio.

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para as amostras de aço nu na presença de diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) foi monitorado em relação ao eletrodo de referência (ECS) até se atingir o estado estacionário (1 h). Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de  $E_{ca}$  em função do tempo de imersão das amostras de aço carbono em solução de NaCl 50 mmol  $\text{L}^{-1}$  na ausência (controle) e na presença de diferentes concentrações do inibidor.

FIGURA 19 – Medidas de  $E_{ca}$  em função do tempo obtidas para as amostras de aço carbono nu imersas em solução de NaCl 50 mmol  $\text{L}^{-1}$  na ausência (controle) (·-·-·) e na presença de diferentes concentrações de BTA: (·-·-·) 2 mmol  $\text{L}^{-1}$ , (- - -) 5 mmol  $\text{L}^{-1}$  e (—) 10 mmol  $\text{L}^{-1}$ .



Fonte: a autora (2019).

Conforme apresentado na Figura 19, observou-se que na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor no meio, o  $E_{ca}$  se deslocou para valores mais negativos, mesmo em relação ao meio sem inibidor (controle, -505 mV). Além disso, o perfil obtido para a menor concentração de BTA apresentou diminuição do  $E_{ca}$  mais acentuada nos primeiros 600 s de imersão, passando de -418mV para -540 mV. O deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais negativos sugere a existência de uma competição na reação de complexação entre o inibidor e fontes de ferro presentes no meio: íons Fe(II) livres em solução (produto da corrosão do ferro) e o próprio substrato metálico carregado positivamente (carga 2+). Ou seja, em baixas concentrações, o benzotriazol complexa preferencialmente íons ferro dissolvidos em solução, o que favorece a dissolução do substrato. Com isso, o acúmulo dos produtos de corrosão (Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>, por exemplo) é retardado pela complexação dos íons Fe(II) livres e a superfície do aço fica mais disponível a espécies agressivas presentes no meio (íons cloreto, água e gás oxigênio dissolvido) (DA CUNHA *et al.*, 2009; SABET BOKATI & DEHGHANIAN, 2018).

Para as outras concentrações de BTA avaliadas (5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>), os potenciais evoluíram para valores menos negativos em comparação aos meios sem (controle) e com 2 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor. Na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> de BTA no meio, o  $E_{ca}$  monitorado para o aço carbono apresentou o valor menos negativo (próximo a -443 mV) ao fim de 1 h de imersão. Já, para concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA, o aço assumiu um valor estacionário, próximo a -475 mV, e se manteve constante desde o início do estudo.

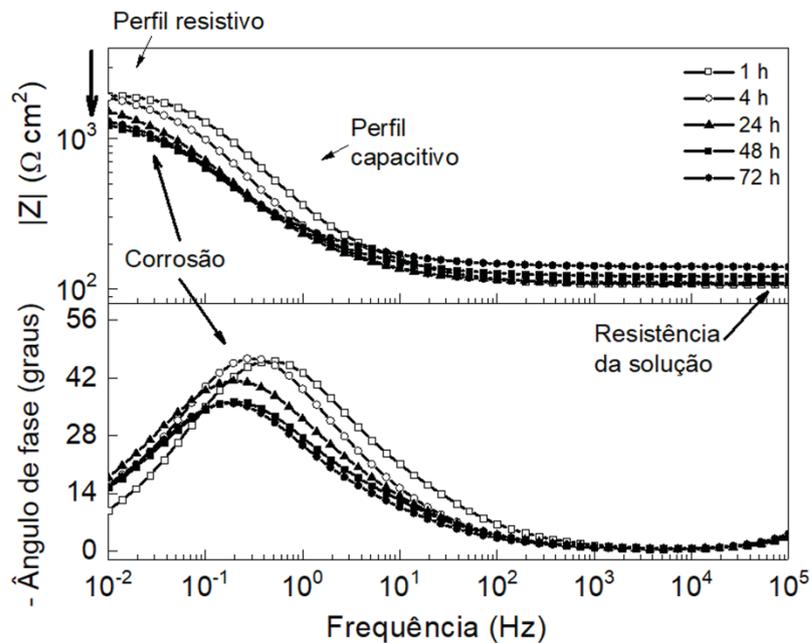
O deslocamento do  $E_{ca}$  para valores menos negativos, obtido para os meios com concentração de inibidor a partir de 5 mmol L<sup>-1</sup>, indicam uma menor tendência termodinâmica aos processos de dissolução. Isto sugere que o aço carbono AISI 1020, quando na presença do BTA, se torna menos susceptível ao processo de oxidação quando exposto a solução aquosa contendo íons Cl<sup>-</sup>. Por outro lado, a magnitude dos valores de  $E_{ca}$  obtidos para o aço na presença do BTA (5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>), indicam que a adição do inibidor livre em solução, nessas concentrações, contribui somente para diminuir a tendência à dissolução do aço (POPOVA & CHRISTOV, 2006).

Os processos de inibição do BTA e corrosão do aço carbono também foram investigados pela técnica de EIE. As análises foram realizadas em solução aquosa de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de diferentes concentrações de BTA (2, 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>). Os dados obtidos foram apresentados em diagramas de Bode (Figuras 20,

21 e 22). Nestes diagramas pode-se analisar o comportamento resistivo e/ou capacitivo do sistema eletroquímico em estudo, obter as magnitudes de impedância, presença de constantes de tempo características a processos de corrosão e proteção e correlacionar essas informações com a resistência à corrosão do aço em função do meio.

Na Figura 20 está apresentado o diagrama de Bode ( $|Z|$  versus  $f$  e  $-\theta$  versus  $f$ ), contendo os espectros obtidos para o aço nu, após diferentes tempos de imersão em NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>: 1 h, 4 h, 24 h, 48 h e 72 h.

FIGURA 20 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> com diferentes tempos de imersão: (—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—▲—) 24h, (—■—) 48 h e (—●—) 72 h. Amostra controle: sem inibidor de corrosão no meio.



Fonte: a autora (2019).

Observa-se que o valor da magnitude da impedância ( $|Z|$  em 10<sup>-2</sup> Hz) diminuiu em função do tempo de imersão, iniciando em 2,38 kΩ cm<sup>2</sup> e se tornando praticamente constante após o segundo dia de imersão (1,24 kΩ cm<sup>2</sup>). Ainda, no diagrama de Bode- $|Z|$ , verificou-se um perfil resistivo em altas frequências (10<sup>2</sup> Hz), o qual representa a resistência da solução ( $R_{sol}$ ) entre o eletrodo de trabalho (substrato de aço) e o eletrodo de referência (ECS). Valores de  $R_{sol}$  próximos a  $130 \pm 11 \Omega \text{ cm}^2$  foram obtidos. Esses valores estão em concordância com os resultados apresentados pelo grupo de Hu e

colaboradores (2014), os quais descreveram resistências de solução entre 170 e 240  $\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono imerso no período de 0,5 a 13 h, respectivamente, em

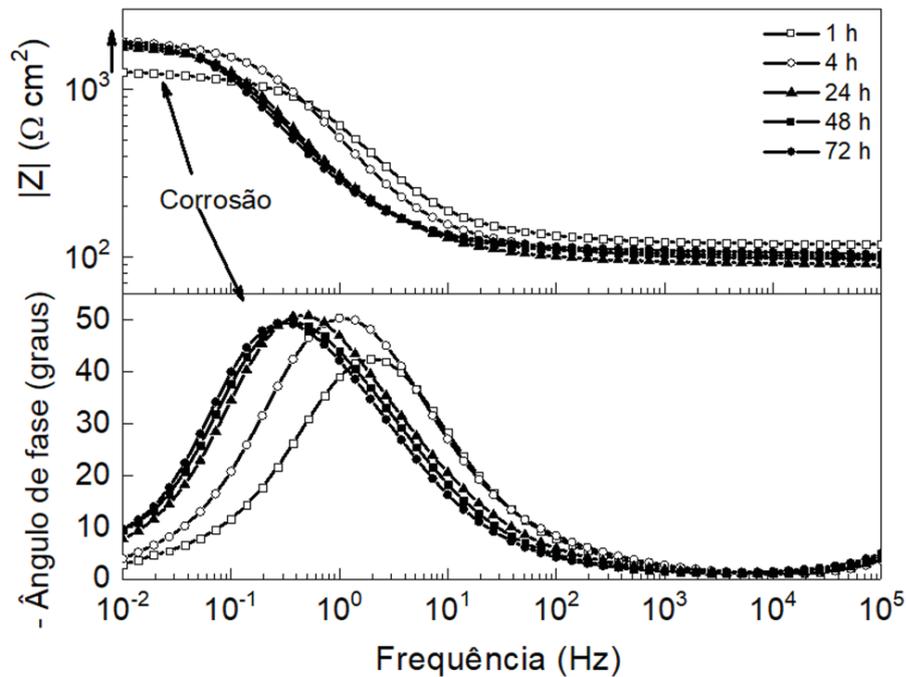
solução de cloreto de sódio ( $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (HU *et al.*, 2014). Essa resistência não depende somente da resistividade do eletrólito (concentração iônica, tipo de íons e temperatura), mas, também, pode ser influenciada pela distância entre os eletrodos, entre outros fatores. O perfil resistivo caracterizado pela  $R_{\text{sol}}$  é seguido por uma contribuição capacitiva e novamente um perfil resistivo, os quais indicam a resposta da dupla camada elétrica na interface substrato metálico/solução e a reação de corrosão do aço, respectivamente.

No gráfico Bode-ângulo de fase (Figura 20), notou-se a presença de uma constante de tempo em baixas frequências (entre  $10^2 - 10^{-2}$  Hz), a qual é característica dos processos que ocorrem na interface metal/eletrólito, no caso a corrosão do substrato metálico e a formação da dupla camada elétrica (WALTER, 1986). Esse comportamento, somado à diminuição dos valores de  $|Z|$  (em  $10^{-2}$  Hz), mostra a susceptibilidade do aço em corroer em meio contendo íons cloreto, assim como o aumento da taxa de corrosão com a evolução do tempo de imersão (SABET BOKATI & DEHGHANIAN, 2018; WALTER, 1986).

A adição de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  de BTA livre em solução modificou o processo de corrosão do aço carbono. Segundo o gráfico de magnitude da impedância em função da frequência (Figura 21), verificou-se um aumento no valor de  $|Z|$  em baixas frequências ( $10^{-2}$  Hz) após a primeira hora de imersão, seguido da estabilização em aproximadamente  $1,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Este valor foi cerca de 53% maior do que o obtido para o aço na ausência de inibidor no meio. A respeito da resistência da solução, valores semelhantes foram obtidos para o meio sem inibidor ( $100 \pm 11 \Omega \text{ cm}^2$ ). Já, no diagrama Bode- $\theta$ , notou-se a presença de apenas uma constante de tempo bem definida em baixas frequências (entre  $10^2 - 10^{-2}$  Hz), constante característica do processo de corrosão do aço (FINŠGAR *et al.*, 2016).

Os resultados apresentados na Figura 21 sugerem que a presença do BTA em baixa concentração foi capaz de diminuir a taxa de corrosão do aço carbono em meio contendo íons cloreto. Entretanto, considerando a magnitude dos valores de  $|Z|$  e a falta de indicativos da formação de um filme protetivo de inibidor nos perfis de impedância, os dados também indicaram que nessa concentração ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ), o BTA livre em solução possui baixa eficiência na inibição do processo de corrosão do substrato em meio salino (FINŠGAR *et al.*, 2016).

FIGURA 21 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> de BTA com diferentes tempos de imersão: (—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—▲—) 24 h, (—■—) 48 h e (—●—) 72 h.

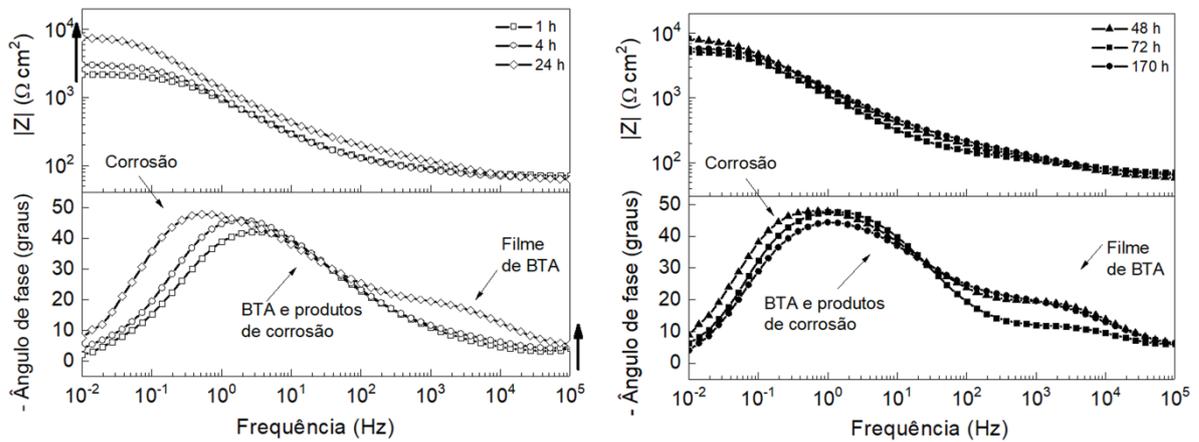


Fonte: a autora (2019).

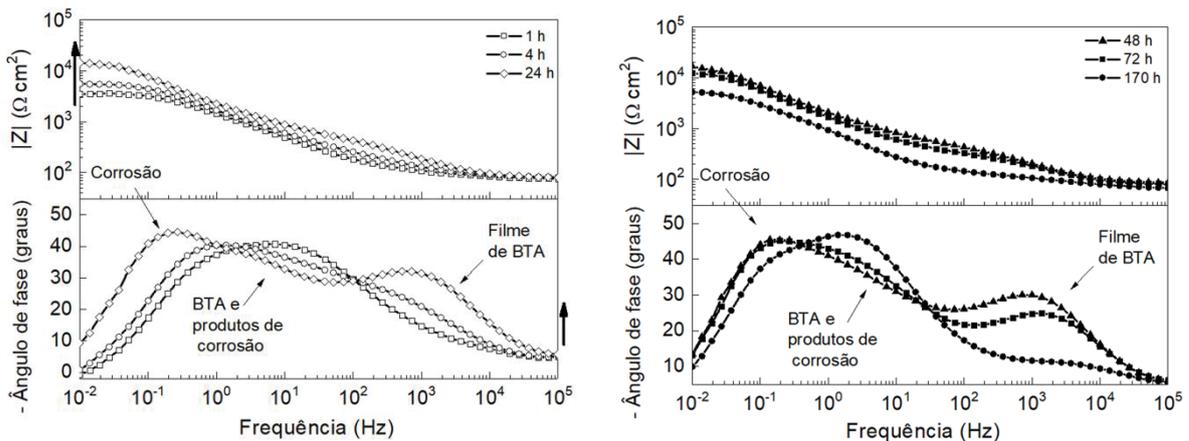
A indicação da formação de um filme de BTA para a proteção contra a corrosão do aço carbono pode ser observado a partir da Figura 22. À medida que a concentração de BTA aumentou para 5 mmol L<sup>-1</sup> (Figura 22a), duas constantes de tempo características à atuação do inibidor apareceram no diagrama Bode- $\theta$  em região de média e alta frequência. A primeira, localizada entre 10<sup>5</sup> – 10<sup>3</sup> Hz, começou a se formar após 24 h de imersão e pode indicar a presença do filme de BTA na superfície do aço (magnitude do ângulo de fase após 24 h, - 17°) (Finšgar et al. 2016). A segunda constante de tempo (10<sup>2</sup> – 10<sup>0</sup> Hz), sobreposta a constante característica ao processo de corrosão do substrato (10<sup>2</sup> – 10<sup>-2</sup> Hz), pode estar relacionada com os processos de adsorção e dessorção do BTA, que podem ter ocorrido de forma concomitante e contribuíram para a formação de um filme heterogêneo do inibidor.

FIGURA 22 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> (a) e 10 mmol L<sup>-1</sup> (b) de BTA em NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> com diferentes tempos de imersão: (—□—) 1 h, (—○—) 4 h, (—◇—) 24 h, (—▲—) 48 h, (—■—) 72 h e (—●—) 170 h.

(a) 5 mmol L<sup>-1</sup> de BTA:



(b) 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA:

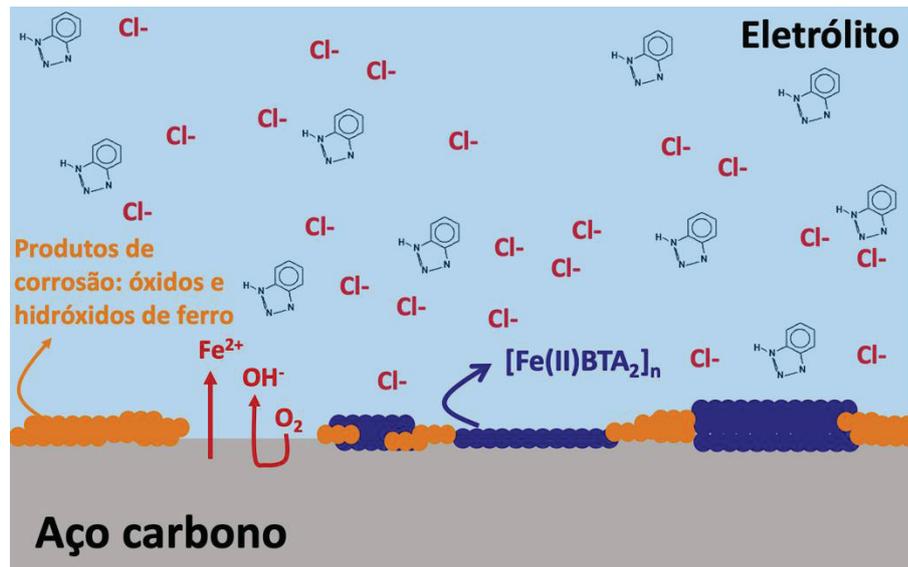


Fonte: a autora (2019).

A heterogeneidade do filme de inibidor formado pode estar relacionada com o seu mecanismo de formação (Figura 23), o qual pode ser descrito da seguinte maneira: durante o processo de corrosão do aço em meio salino, os átomos de ferro com carga 2+ (carga assumida pelo aço carbono em contato com o eletrólito), quando na presença de espécies corrosivas (oxigênio, H<sub>2</sub>O e íons cloreto), geram óxidos e hidróxidos de ferro. Na presença do BTA, a formação do complexo [Fe(II)BTA<sub>2</sub>]<sub>n</sub> pode ocorrer, impedindo a interação das espécies corrosivas presentes no meio com o substrato e, conseqüentemente, inibindo a própria corrosão do metal e a formação dos produtos de corrosão. O processo descrito pode não ocorrer de maneira constante e homogênea na

superfície do substrato. Ou seja, o filme de inibidor formado pode apresentar descontinuidades, diferentes espessuras e porosidade ao longo da superfície metálica (FINŠGAR *et al.*, 2016; MENNUCCI *et al.*, 2009).

FIGURA 23 – Esquema ilustrativo sobre a atuação do BTA como inibidor de corrosão de comportamento adsorptivo na superfície de um substrato de aço carbono nu em meio salino.



Fonte: adaptado de (SABET BOKATI & DEGHANIAN, 2018).

As mesmas constantes de tempo descritas para o meio contendo  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor foram verificadas nos espectros obtidos para o aço carbono em meio salino contendo  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de BTA. Contudo, a magnitude do ângulo de fase, referente à constante de tempo que indica a formação de um filme protetivo de BTA ( $10^5 - 10^3 \text{ Hz}$ ), aumentou a partir da primeira hora de imersão ( $-17^\circ$ ).

Para ambas as concentrações de BTA apresentadas na Figura 22 (a e b), observou-se que a magnitude do ângulo de fase, na região entre  $10^5 - 10^2 \text{ Hz}$ , aumentou até o primeiro dia de imersão (24 h). Na presença de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de BTA, o ângulo atingiu uma magnitude de  $-17^\circ$ , enquanto na presença de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $-32^\circ$ . Essa tendência pode estar associada à cinética do processo de formação do filme de inibidor, a qual envolve a reação de complexação entre átomos de ferro (substrato) e moléculas de benzotriazol. A adsorção das moléculas de BTA na superfície do substrato metálico possui cinética lenta, e, por isso, necessita de maior tempo para atingir o equilíbrio (POPOVA & CHRISTOV, 2006).

Sobre as oscilações na magnitude do ângulo de fase em altas frequências, após 48 h de imersão, estas podem estar associadas à natureza do filme de BTA formado. Com o

passar do tempo de imersão, um aumento na espessura do filme de BTA pode ocorrer, gerando um aumento na magnitude do ângulo de fase. Por outro lado, a formação de poros, perda de espessura e falhas no filme de inibidor podem acarretar uma diminuição do ângulo nessa região (SABET BOKATI & DEGHANIAN, 2018; SABET BOKATI *et al.*, 2017). Corroborando com essa premissa, verificou-se que na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup> de BTA, a diminuição dos valores  $|Z|$  (10<sup>-2</sup> Hz) entre 48 h e 72 h de imersão, de 8,5 kΩ cm<sup>2</sup> para 4,5 kΩ cm<sup>2</sup>, acompanharam uma diminuição dos valores do ângulo de fase entre 10<sup>5</sup> – 10<sup>2</sup> Hz, de -24° para -11°. Da mesma forma, na presença de 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA, a diminuição de  $|Z|$  (10<sup>-2</sup> Hz) entre 48 h e 170 h, de 17,8 kΩ cm<sup>2</sup> para 5,4 kΩ cm<sup>2</sup>, acompanhou a diminuição do ângulo de fase (10<sup>5</sup> – 10<sup>2</sup>Hz), de -30° para -12°. Um comportamento semelhante foi observado quando houve aumento dos valores de  $|Z|$  (10<sup>2</sup> Hz), onde se pôde observar o aumento das magnitudes de  $\theta$ . O que pode indicar instabilidade no filme de BTA, sugerindo que a adsorção e dessorção das moléculas de inibidor na superfície do aço ocorreram concomitantemente (MENNUCCI *et al.*, 2009).

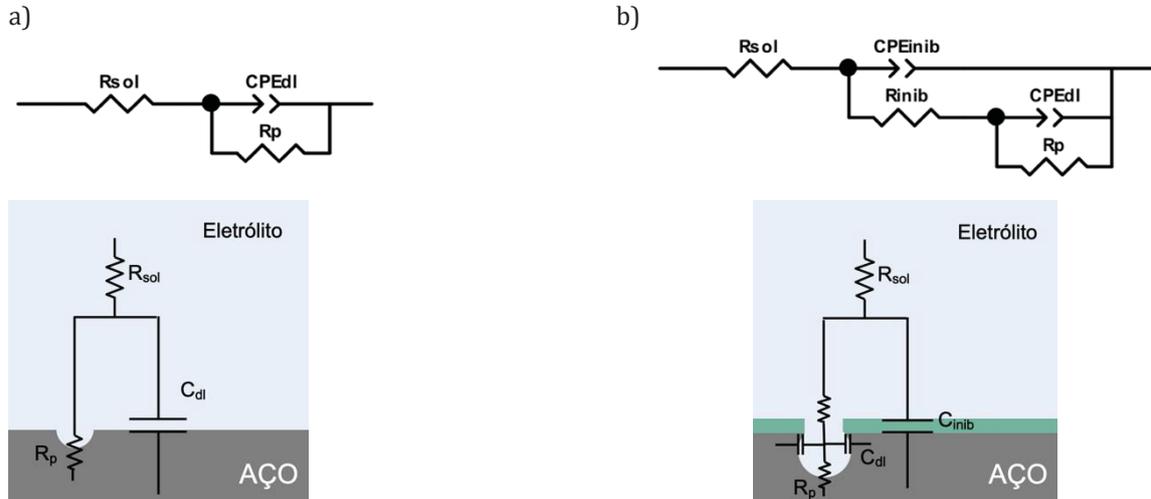
A respeito da resistência da solução, valores menores (70,1± 4,7Ω cm<sup>2</sup>) foram obtidos para os meios contendo 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA, possivelmente devido a uma maior concentração de inibidor no meio.

Para caracterizar quantitativamente a influência da concentração do BTA na inibição dos processos de corrosão do aço carbono, circuitos elétricos equivalentes foram utilizados para realizar o ajuste (*fitting*) dos dados de EIE (Figura 24). Os parâmetros elétricos envolvidos nos sistemas analisados foram:  $R_{sol}$  – resistência da solução,  $R_p$  – resistência de polarização,  $CPE_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica (dl – do inglês, *Double layer capacitance*),  $R_{inibidor}$  – resistência do filme de BTA e  $CPE_{inibidor}$  – capacitância do filme de BTA. O elemento de fase constante (CPE, do inglês – *Constant phase element*) foi utilizado em substituição ao capacitor ideal nos circuitos equivalentes, pois se trata de um sistema real e os desvios da idealidade de um sistema puramente capacitivo devem ser considerados (POPOVA & CHRISTOV, 2006; SABET BOKATI *et al.*, 2017; WALTER, 1986).

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 24a foi utilizado para os sistemas analisados em meio contendo somente íons cloreto (controle) ou na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> de BTA. Na menor concentração de BTA, supôs-se que somente algumas regiões do substrato metálico foram complexadas por moléculas do inibidor e não foi formado um filme na superfície do aço. Já, para os espectros obtidos em meio contendo 5

e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de BTA, onde a formação do filme de BTA pôde ser caracterizada por meio de constantes de tempo características (Figura 22b – Bode- $\theta$ ), o circuito apresentado na Figura 24b foi empregado.

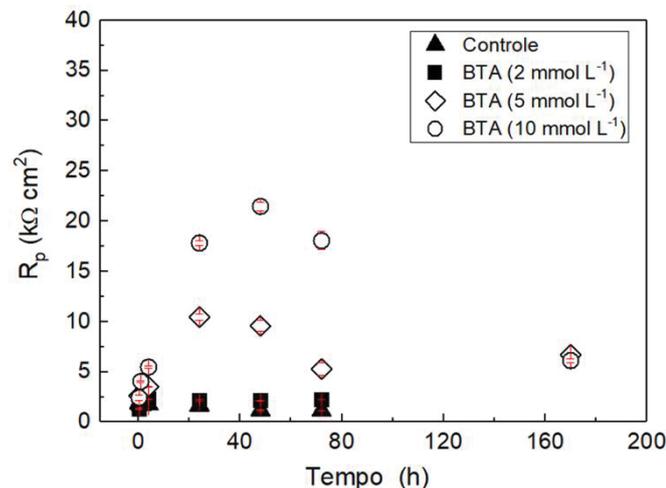
FIGURA 24 – Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento do  aço carbono nu  imerso em solução salina ( $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença do inibidor de corrosão benzotriazol.



Fonte: a autora (2019).

As amostras de aço avaliadas em meio salino, na ausência e na presença de diferentes concentrações de BTA, possuem em comum o parâmetro elétrico resistência de polarização ( $R_p$ ), o qual representa os processos eletroquímicos ativos que ocorrem na superfície do aço. Por conta disso, os sistemas foram comparados a partir da evolução dos valores de  $R_p$  em função do tempo de imersão (Figura 25).

FIGURA 25 – Valores calculados do parâmetro  $R_p$  para as  amostras de aço carbono nu  em solução de  $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$  em função do tempo de imersão na ausência (controle) (—▲—) e na presença de diferentes concentrações de BTA:  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  (—■—),  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  (—◇—) e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  (—○—).



Fonte: a autora (2019).

Foi possível verificar pelos resultados apresentados, que as amostras de aço carbono imersas na presença de 2 mmol L<sup>-1</sup> de BTA apresentaram baixos valores de  $R_p$ . Após 24 h de imersão, o valor de  $R_p$  calculado na presença da menor concentração de BTA foi de 2,1 kΩ cm<sup>2</sup>, e para o aço na ausência do inibidor foi de 1,6 kΩ cm<sup>2</sup>. Os valores de  $R_p$  se mantiveram praticamente constantes após 72 h de imersão para ambas as amostras, na ausência (controle) e na presença de BTA 2 mmol L<sup>-1</sup>.

As amostras analisadas na presença de 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA apresentaram valores mais elevados do parâmetro  $R_p$  em todos os tempos de imersão, o que sugere a ocorrência de uma atividade eletroquímica na superfície do substrato metálico inferior, ou seja, menor taxa de corrosão do aço. Para o meio contendo 5 mmol L<sup>-1</sup> de BTA, houve um aumento de 281% na resistência de polarização até o primeiro dia de imersão (10,5 kΩ cm<sup>2</sup>), seguido de uma diminuição de 51% até 72 h de imersão, passando para 5,2 kΩ cm<sup>2</sup>. Posterior a isso, após 170 h de imersão, houve um pequeno aumento no  $R_p$  (6,7 kΩ cm<sup>2</sup>). Um perfil semelhante foi observado para o meio contendo 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA. Até o segundo dia de imersão da amostra em meio salino, houve um aumento de 738% nos valores de  $R_p$  (21,4 kΩ cm<sup>2</sup>), seguido de uma diminuição de 66% até 170 h (6,11 kΩ cm<sup>2</sup>). O aumento dos valores de  $R_p$  até o primeiro ou segundo dia de imersão, verificados para os meios contendo 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, pode estar associado tanto com a cinética da reação de complexação do BTA na superfície do ferro, quanto com o aumento da espessura do filme protetivo. Já, as oscilações da resistência de polarização a partir do primeiro dia de imersão, podem estar relacionadas com a instabilidade da camada protetiva de inibidor formado ou ainda, com a presença de poros e imperfeições no filme de BTA (POPOVA & CHRISTOV, 2006; SABET BOKATI & DEHGHANIAN, 2018).

Em síntese, comparando as análises de potencial de circuito aberto apresentadas (Figura 19), valores mais nobres foram obtidos para o aço na presença de 5 e 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA. Por meio dos resultados de EIE, a partir de 5 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor no meio (valores de  $R_p$  cerca de 10 vezes maior) pôde-se verificar que o BTA inibe os processos de corrosão do aço em meio contendo íons cloreto. Assim, a partir dos resultados apresentados nesta seção, pode-se considerar que o BTA é um inibidor que apresenta potencialidade para ser incorporado no interior de microrreservatórios para ser empregado em sistemas de revestimentos com proteção ativa para substratos de aço carbono, uma vez que melhora a resistência à corrosão do aço.

## 5.2 ENCAPSULAÇÃO DO BTA EM MICROCÁPSULAS DE CMC-Na POR *SPRAY DRYING*: OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS & CARACTERIZAÇÃO

O microrreservatório desenvolvido tem como principal finalidade funcionar como um dispositivo capaz de armazenar e entregar inibidores de corrosão somente quando necessário (*on demand*). Uma vez verificada a potencialidade de aplicação do BTA como inibidor de corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio salino, a próxima etapa desta pesquisa de doutorado foi a síntese das cápsulas biopoliméricas de CMC-Na contendo benzotriazol, o que incluiu a otimização do processo de produção desse material.

O processo de *spray drying* pode ser resumido em três etapas principais. A primeira etapa consiste na atomização (formação de gotículas extremamente pequenas) de uma solução que é succionada para o interior da câmara de secagem com o auxílio de uma bomba peristáltica. Em seguida, as microgotas formadas ficam sujeitas à interação com o gás de secagem, o qual foi previamente aquecido a uma temperatura adequada. Durante esta fase (etapa de secagem), o solvente é evaporado, resultando na formação de um sólido (partículas). Na fase final do processo, as partículas formadas na etapa de secagem são separadas do gás de secagem por um sistema conhecido como ciclone e, então, direcionadas ao coletor de amostra. Desta forma, os parâmetros experimentais como temperatura de entrada e fluxo do gás de secagem desempenham um papel fundamental na eficiência do processo e, conseqüentemente, nas propriedades físico-químicas das partículas produzidas. Outro fator importante que deve ser observado é a temperatura de saída, a qual é derivada da temperatura de entrada, do fluxo do ar de secagem, da taxa de evaporação do solvente (propriedades do solvente) e da concentração de sólidos na solução atomizada. Em resumo, a temperatura de saída é conseqüência da troca de calor entre o ar de secagem e a solução atomizada. E, na prática, é a temperatura mais elevada que entra em contato com o material formado (CAL & SOLLOHUB, 2010; PRINN *et al.*, 2002).

A influência de algumas condições experimentais (fluxo do gás de secagem - FG e temperatura de entrada -  $T_{\text{entrada}}$ ) nas características físico químicas das partículas foi estudada. Todas as condições testadas foram avaliadas em termos do rendimento do processo (RP%), eficiência de encapsulação (EE%), teor de umidade (TU%), perfis de liberação do inibidor de corrosão, morfologia e distribuição de tamanho das partículas.

Os parâmetros experimentais avaliados e os códigos designados para cada experimento estão resumidos na Tabela 4.

TABELA 4 – Parâmetros experimentais avaliados durante a etapa de otimização do processo de produção das cápsulas de CMC-Na contendo BTA (CMC.BTA-MS) por *spray drying*.

<b>Código do experimento</b>	<b>Temperatura de entrada (°C)</b>	<b>Fluxo do gás de secagem (L h<sup>-1</sup>)</b>
CMC.BTA-MS1	170	440
CMC.BTA-MS2	170	600
CMC.BTA-MS3	180	440
CMC.BTA-MS4	180	600
CMC.BTA-MS5	190	440
CMC.BTA-MS6	190	600

### 5.2.1 Morfologia e tamanho das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA

A morfologia das microcápsulas obtidas por *spray drying* foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV para as microcápsulas produzidas nas diferentes condições. Pode ser observado que a homogeneidade de superfície e esfericidade das partículas foram características predominantes para todos os experimentos apresentados. A presença de superfícies homogêneas sugere que não houve o acúmulo do inibidor na superfície das partículas, em consequência de não ter sido observado a formação depósitos e incrustações superficiais de BTA. Isto pode ser considerado um indício que caso o BTA tenha sido encapsulado, o mesmo se encontra disperso no interior da partícula, ou seja, na matriz polimérica de CMC-Na (RÉ, 2006).

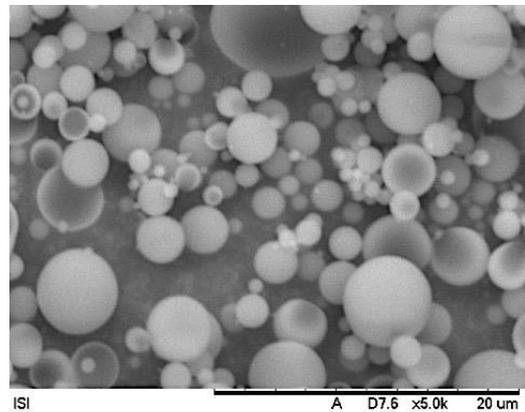
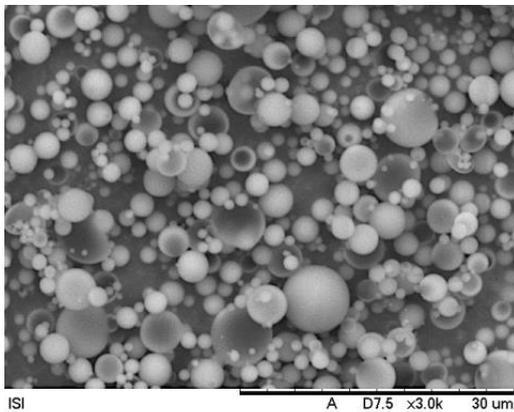
Os derivados de celulose, como a CMC-Na, são materiais encapsulantes comumente utilizados pela indústria farmacêutica e alimentícia. A utilização dessa classe de polímeros, no desenvolvimento de cápsulas, pode resultar em partículas de formato esférico e superfície homogênea (SINGH *et al.*, 2017). Outros fatores que podem ter contribuído para a formação de partículas com superfícies homogêneas, é a proporção adequada entre o material encapsulado e a matriz polimérica encapsulante (4:5) e a utilização do agente plastificante poli(vinil álcool) (PVA).

A adição de plastificantes é uma alternativa muito utilizada para reduzir a fragilidade, aumentar a flexibilidade, tenacidade, e resistência ao impacto de filmes

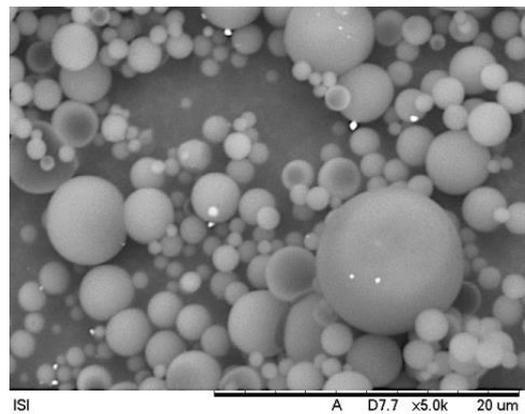
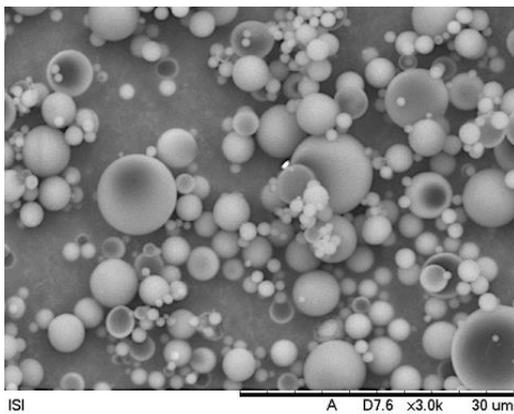
poliméricos. O uso de plastificantes, como o PVA, que apresentam alto ponto de ebulição e solubilidade em água, tem se mostrado adequado para a mistura com polímeros solúveis em água. Assim, a superfície lisa e homogênea das partículas obtidas também pode ser resultado da capacidade que o PVA possui em reduzir as interações intermoleculares presentes no polímero CMC-Na, aumentando a mobilidade das cadeias e melhorando, desta forma, as propriedades físicas do material resultante (MOHSIN *et al.*, 2011).

FIGURA 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas obtidas em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1 e (b) CMC.BTA-MS2. Magnificações: 3000 e 5000 K, respectivamente.

(a)



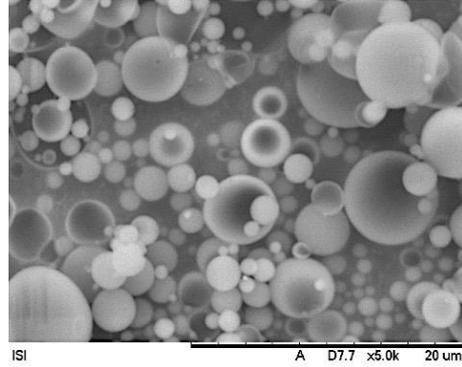
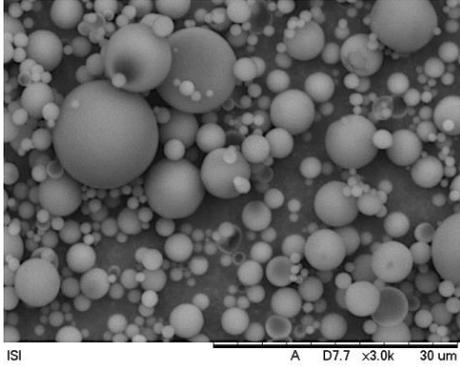
(b)



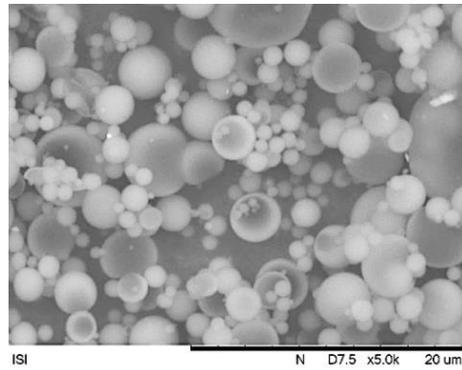
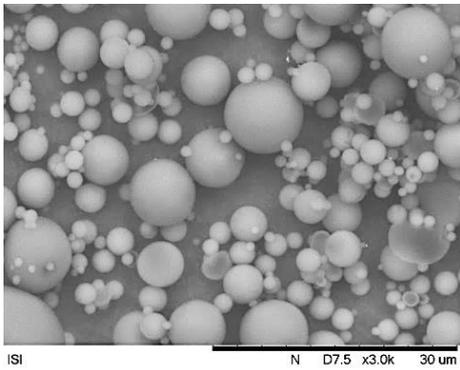
FONTE: a autora (2019).

FIGURA 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas CMC.BTA-MS obtidas por spray drying em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS3, (b) CMC.BTA-MS4, (c) CMC.BTA-MS5 e (d) CMC.BTA-MS6. Magnificações: 3000 e 5000 K, respectivamente.

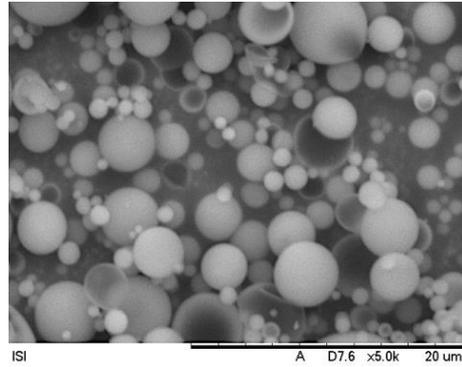
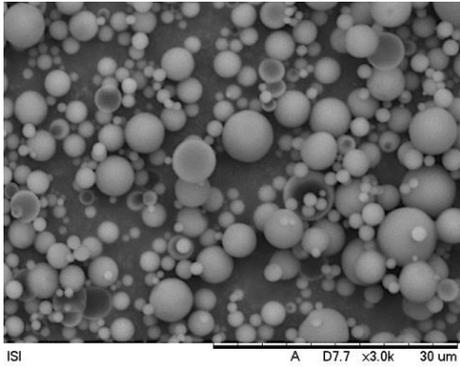
(a)



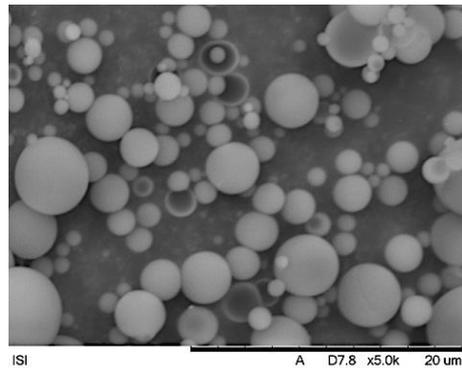
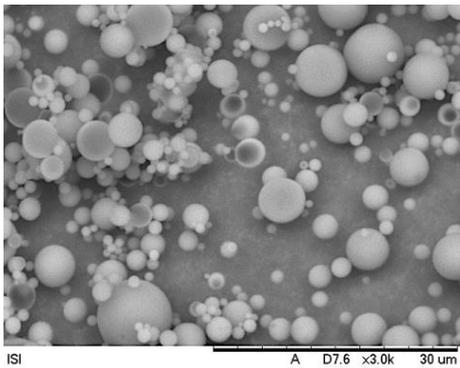
(b)



(c)



(d)



FONTE: a autora (2019).

A variação da temperatura de entrada ou do fluxo do ar de secagem não influenciaram significativamente a morfologia externa das microcápsulas. Essa característica tem maior relação com as propriedades dos materiais presentes na solução ou ainda, com a proporção entre o material encapsulante (CMC-Na e PVA) e o material encapsulado (BTA) (EL-SAYED *et al.*, 2011; SITTIPUMMONGKOL & PECHYEN, 2018).

A distribuição e o tamanho médio das partículas contendo BTA produzidas pelas diferentes condições experimentais estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – Resultados de distribuição de tamanho e diâmetro médio das cápsulas de CMC-Na contendo BTA (CMC.BTA-MS) obtidos durante a otimização do processo de produção por spray drying.

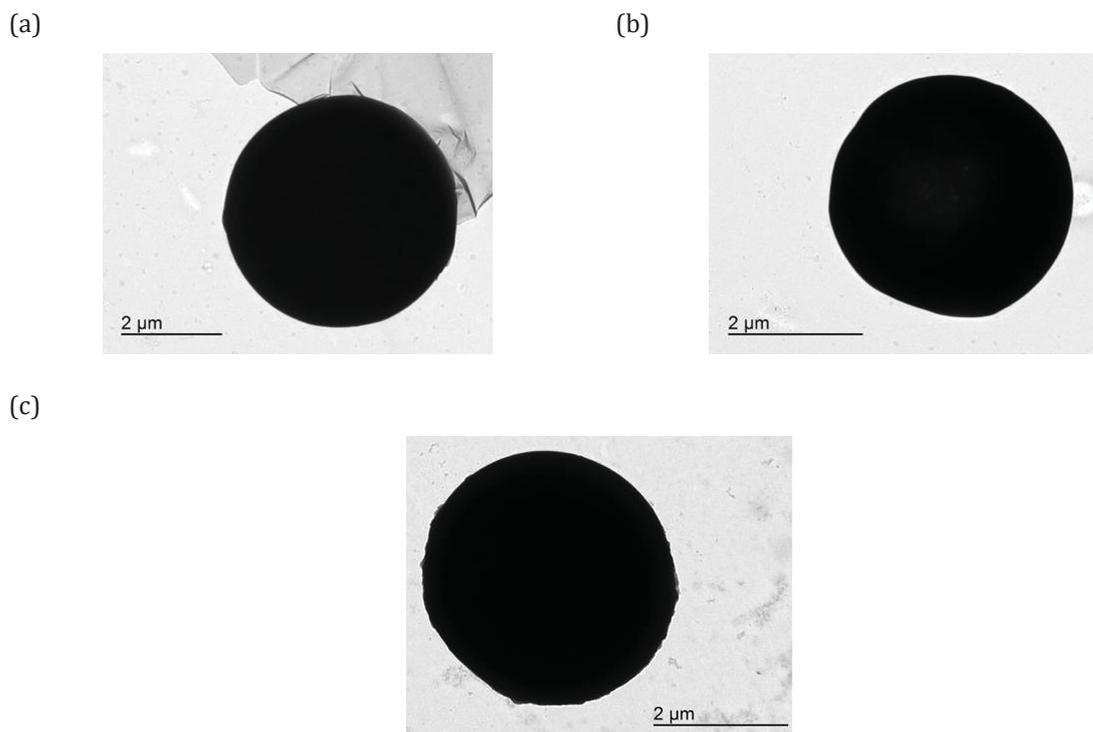
<b>Código do experimento</b>	<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	<b>FG (L h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distribuição de tamanho e diâmetro médio (µm)</b>
CMC.BTA-MS1	170	440	0,52 – 10,88 (1,5)
CMC.BTA-MS2	170	600	0,62 – 11,42 (2,1)
CMC.BTA-MS3	180	440	0,73 – 14,82 (2,3)
CMC.BTA-MS4	180	600	0,48 – 11,48 (1,8)
CMC.BTA-MS5	190	440	0,52 – 9,09 (2,0)
CMC.BTA-MS6	190	600	0,67 – 7,67 (1,8)

Temperatura de entrada (T<sub>entrada</sub>); fluxo do gás de secagem (FG).

Segundo mostrado na Tabela 5, foi observado que as condições avaliadas não influenciaram predominantemente no tamanho das partículas obtidas com as temperaturas de 170 e 180 °C. Entretanto, partículas menores, com tamanho máximo de 9,09 µm e 7,67 µm, foram obtidas a partir dos experimentos conduzidos a 190 °C (condições CMC.BTA-MS5 e 6, respectivamente). Temperaturas mais elevadas podem ocasionar uma diminuição no tamanho das partículas. Isso acontece em consequência da elevada taxa de evaporação do solvente, a qual gera a difusão turbulenta de líquido presente no interior das partículas, que conseqüentemente rompem a sua estrutura inicial, resultando na formação de partículas menores. Sobre a existência de polidispersidade no tamanho das cápsulas produzidas por todos os experimentos, esta é uma limitação do método de obtenção de partículas por *spray drying* (CAL & SOLLOHUB, 2010; ESTEVINHO *et al.*, 2013).

A morfologia interna das microcápsulas produzidas foi investigada com auxílio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As imagens obtidas por TEM das microcápsulas sintetizadas a partir das condições MS1 (170 °C e 440 L h<sup>-1</sup>), MS3 (180 °C e 440 L h<sup>-1</sup>) e MS5 (190 °C e 440 L h<sup>-1</sup>) estão apresentadas na Figura 28. Essas condições foram selecionadas, pois representam as três condições de T<sub>entrada</sub> testadas (170, 180 e 190 °C), onde o fluxo do gás de secagem foi mantido constante.

FIGURA 28 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das microcápsulas obtidas em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1 (170 °C e 440 L h<sup>-1</sup>), (b) CMC.BTA-M3(180 °C e 440 L h<sup>-1</sup>) e (c) CMC.BTA-MS5 (190 °C e 440 L h<sup>-1</sup>).



Fonte: a autora (2019).

Assim como foi observado pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 26 e 27, as cápsulas obtidas apresentaram formato esférico bem definido (Figura 28). Além disso, a partir das imagens de TEM, pode-se observar que não existiu uma distinção entre o material de parede e de núcleo, o que sugere uma estrutura densa, do tipo matricial, a qual é formada por uma rede polimérica de CMC-Na que contém moléculas de BTA dispersas e aglomeradas entre si. Geralmente, microcápsulas produzidas a partir de soluções por *spray drying* são do tipo matricial. O material ativo existe na forma de micropartículas ou microgotas distribuídas pela matriz polimérica encapsulante. Somado a isso, a CMC-Na é

conhecida por formar redes tridimensionais constituídas por cadeias poliméricas (PEPPAS & KHARE, 1993; RÉ, 1998).

A espessura de um revestimento protetor depende da aplicação final do material revestido e pode variar de centenas a alguns micrômetros (MONTEMOR, 2014). Dentro deste contexto, os microrreservatórios de CMC-Na contendo inibidor de corrosão BTA podem ser empregados em revestimentos orgânicos de várias espessuras, dado o seu pequeno tamanho. Além disso, as partículas obtidas não apresentaram depósitos e incrustações em suas superfícies, indicando que o BTA está disperso na região interna da cápsula. Isso indica que o microrreservatório CMC-Na irá impedir não só a lixiviação do BTA do sistema de proteção para o meio ambiente, mas também irá impedir que reações indesejáveis entre a formulação do revestimento e o inibidor de corrosão ocorram. Sendo estas, algumas das principais limitações de sistemas que utilizam a adição direta de inibidores em sistemas protetivos baseados em revestimentos orgânicos (LIU *et al.*, 2018; ULAETO *et al.*, 2017).

### 5.2.2 Teor de umidade das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA

O teor de umidade residual (TU%) presente em um material particulado é um fator importante a ser avaliado, pois pode afetar diretamente a estabilidade e, portanto, a validade do material em si, também conhecido como *shelf-life*. Conseqüentemente, baixas concentrações de água são desejáveis em materiais que se apresentam como um pó, sendo esta forma comumente usada na indústria (AGUIAR *et al.*, 2017).

Uma das grandes vantagens da utilização da técnica *spray drying* na microencapsulação de materiais ativos é o baixo teor de umidade das partículas obtidas. Essa é uma das principais razões desta técnica ser amplamente utilizada pela indústria alimentícia, já que compostos sensíveis a umidade e oxigênio devem estar encapsulados para não modificar as características do produto, como cor, cheiro e textura (AGUIAR *et al.*, 2017).

Os resultados obtidos de TU% para todos os experimentos apresentaram valores próximos a  $1,90\% \pm 0,21\%$ . Nas diferentes temperaturas utilizadas, 170, 180 e 190°C, mesmo com a variação do fluxo do gás de secagem, os valores de TU% obtidos não apresentaram qualquer dependência com os parâmetros experimentais. Ou seja, as condições adotadas não afetaram significativamente a percentagem de umidade nas amostras.

Na indústria alimentícia e farmacêutica, valores abaixo de 6% de teor de umidade são desejáveis para manter a estabilidade microbiológica (TAVARES *et al.*, 2012). Já, na indústria de tintas, na encapsulação de inibidores de corrosão, esse parâmetro não foi discutido ainda. Apesar disso, o microrreservatório aqui desenvolvido, à base de um polissacarídeo hidrofílico (CMC-Na), deve apresentar baixos valores de TU%, uma vez que o mecanismo estímulo-responsivo envolvido para liberar o material encapsulado é desencadeado pelo contato com a água. Em síntese, os resultados de TU% obtidos ( $1,90\% \pm 0,21\%$ ) para as microcápsulas de CMC-Na contendo BTA foram considerados satisfatórios, mostrando a viabilidade da técnica utilizada, *spray drying*.

### 5.2.3 Rendimento do processo e eficiência de encapsulação do benzotriazol em microcápsulas de CMC-Na

O rendimento de processo (RP%) e a eficiência de encapsulação (EE%) são fatores relevantes em processos de microencapsulação. O RP% relaciona a quantidade total de material obtido (partículas), com a concentração dos materiais precursores utilizados na etapa de síntese (solução atomizada). Já, o EE%, é a quantidade de material ativo encapsulado, em relação ao valor teórico adicionado na solução que foi atomizada. Ambos os fatores dependem dos parâmetros experimentais envolvidos no processo.

A técnica *spray drying* consiste em um processo de evaporação. Inicialmente, gotículas de elevada área superficial (tamanhos na ordem de  $\mu\text{m}$ ) são formadas na etapa de atomização. Em seguida, o solvente presente nas gotículas é evaporado em poucos segundos, a partir do fornecimento de energia pelo gás de secagem. Durante a última etapa, as partículas secas são separadas do gás de secagem pelo sistema de ciclone. Por consequência, a eficiência máxima do processo pode ser alcançada encontrando-se o equilíbrio ótimo entre a quantidade de energia (calor) fornecida e a quantidade de energia necessária (CAL & SOLLOHUB, 2010). A água foi o solvente utilizado no processo de encapsulação do BTA em partículas de CMC-Na, e seu ponto de ebulição ocorre em  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em condições padrão. Logo, a temperatura de entrada foi selecionada a partir deste valor. Isso para garantir que o processo de evaporação ocorresse já nas primeiras condições avaliadas. Entretanto, a partir de observações experimentais, a primeira temperatura de entrada que proporcionou a formação de partículas de CMC-Na foi de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Temperaturas menores que  $170\text{ }^\circ\text{C}$  não foram suficientes para secar as gotículas formadas

na etapa de atomização, resultando no acúmulo de uma grande quantidade de solução na câmara de secagem.

De acordo com a Tabela 6, os melhores resultados de RP% foram obtidos a partir dos procedimentos conduzidos com as condições experimentais 170 °C e 440 L h<sup>-1</sup> (CMC.BTA-MS1) com 63%, 170 °C e 600 L h<sup>-1</sup> (CMC.BTA-MS2) com 60% e 180 °C e 600 L h<sup>-1</sup> (CMC.BTA-MS4) com 60%.

TABELA 6 – Resultados de rendimento de processo (RP%) e eficiência de encapsulação (EE%) obtidos durante a etapa de otimização do processo de produção das CMC.BTA-MS por *spray drying*.

<b>Código do experimento</b>	<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>saída</sub> (°C)</b>	<b>FG (L h<sup>-1</sup>)</b>	<b>RP%</b>	<b>EE%</b>
<b>CMC.BTA-MS1</b>	170	86 ± 2	440	63 ± 1,44	40 ± 0,02
<b>CMC.BTA-MS2</b>	170	82 ± 2	600	60 ± 1,25	37 ± 0,009
<b>CMC.BTA-MS3</b>	180	82 ± 2	440	45 ± 1,18	38 ± 0,009
<b>CMC.BTA-MS4</b>	180	80 ± 2	600	60 ± 1,22	35 ± 0,02
<b>CMC.BTA-MS5</b>	190	106 ± 2	440	43 ± 1,49	39 ± 0,07
<b>CMC.BTA-MS6</b>	190	106 ± 2	600	48 ± 1,50	37 ± 0,01

Temperatura de entrada (T<sub>entrada</sub>); temperatura de saída (T<sub>saída</sub>); fluxo do gás de secagem (FG); rendimento de processo (RP%) e eficiência de encapsulação (EE%).

Comparando os resultados a partir da variação da temperatura de entrada, observou-se o efeito negativo do aumento desse parâmetro. A 440 L h<sup>-1</sup>, o aumento da T<sub>entrada</sub> acompanhou uma diminuição gradativa do rendimento dos processos, de 63% (MS1) passando por 45% (MS3) e por fim 43% (MS5) (Tabela 6). De modo semelhante, em consequência ao aumento de temperatura de 180 para 190 °C, uma diminuição nos valores de RP% também foi observada para os experimentos conduzidos a 600 L h<sup>-1</sup>, de 60% (MS4) para 48% (MS6). Entretanto, para o aumento de temperatura de 170 °C para 180 °C com fluxo do ar de 600 L h<sup>-1</sup>, houve estabilização do RP% (60% - MS2 e 4). Essa estabilização nos valores de RP% pode ter ocorrido devido a uma compensação gerada pelo fluxo do gás de secagem utilizado.

Como resultado ao aumento da temperatura, partículas extremamente secas podem se formar e se acumular entre a câmara de secagem e o sistema de ciclone, as quais se tornam indisponíveis para serem coletadas e, conseqüentemente, um decaimento nos valores RP% é observado. Esse efeito pode ser confirmado a partir dos valores de temperatura de saída, os quais se tornaram mais elevados nos experimentos conduzidos

a 190 °C, indicando o aumento da energia (calor) disponível no processo de evaporação (HE *et al.*, 1999; SU *et al.*, 2008).

Pela análise dos resultados a partir do aumento do fluxo do ar de secagem (mantendo a temperatura de entrada fixa), verificou-se que o aumento desse parâmetro teve uma influência positiva nos experimentos conduzidos a 180 e a 190°C. A 180°C, o aumento no fluxo do ar de secagem gerou um aumento no RP% de 45% (MS3) para 60% (MS4). Nos experimentos conduzidos a 190 °C, o aumento no fluxo do ar acarretou um aumento no RP% de 43% (MS5) para 48% (MS6). O aumento do fluxo do gás de secagem de 440 L h<sup>-1</sup> para 600 L h<sup>-1</sup> pode ter proporcionado uma diminuição no tempo de residência das gotículas o que, conseqüentemente, minimizou o efeito negativo provocado pelo aumento da temperatura. Maiores fluxos de gás de secagem acarretam em um aumento da velocidade do processo, fazendo com que a formação das partículas e coleta das mesmas no sistema de ciclone ocorra em um tempo inferior (CAL & SOLLOHUB, 2010).

Nos experimentos conduzidos a 170 °C, o aumento do fluxo do ar de secagem acompanhou um pequeno decaimento nos valores de RP%, de 63% (MS1) para 60% (MS2). Ou seja, o aumento do fluxo do ar e, portanto, a diminuição do tempo de residência das partículas, teve um efeito negativo nos experimentos conduzidos na menor temperatura estudada (170 °C). A combinação desses parâmetros experimentais (170 °C e 600 L h<sup>-1</sup>) pode ter acarretado em condições de evaporação do solvente e secagem das partículas menos eficientes (CAL & SOLLOHUB, 2010).

Os valores de RP% obtidos para a encapsulação do BTA a partir das microcápsulas de CMC-Na ficaram entre 37 e 63%. Considerando a escala laboratorial utilizada, os resultados de RP% foram considerados satisfatórios. A perda de produto pode ter sido ocasionada pela pequena quantidade de matéria-prima utilizada, quando comparado à escala industrial. Além disso, o tamanho reduzido das partículas também pode ter contribuído para a perda de rendimento, uma vez que nano/micropartículas podem ser aspiradas diretamente para o filtro do equipamento e, por essa razão, não foram coletadas pelo sistema de ciclone. Os experimentos conduzidos a 190 °C resultaram em rendimentos de processo menores do que os experimentos conduzidos a 170 e 180 °C, fato que inviabilizou a utilização dessa temperatura para a obtenção de um processo com resultados satisfatórios (CAL & SOLLOHUB, 2010).

Sobre a eficiência de encapsulação, os resultados obtidos para todos os experimentos estão resumidos também na Tabela 6. Os valores de EE% foram calculados a partir dos estudos de liberação realizados por espectroscopia de absorção molecular no UV-vis em solução aquosa. Para cada perfil de liberação obtido (seção 5.2.4), a concentração de BTA determinada em 96 h de ensaio foi considerada. Assim, após 96 h de contato com o meio aquoso, considerou-se que todo o inibidor encapsulado tenha sido liberado das cápsulas de CMC-Na, o que tornou possível a determinação da quantidade total de BTA encapsulado.

Segundo apresentado na Tabela 6, os resultados variaram entre 35 e 40%. As condições experimentais avaliadas não influenciaram predominantemente a eficiência de encapsulação do BTA pelas microcápsulas de CMC-Na. Provavelmente, a perda de inibidor de corrosão ocorreu na etapa inicial de evaporação do solvente. Nesta etapa, compostos mais voláteis podem ser carregados juntamente com o solvente, dado que não houve ainda a formação da “parede”, o que conseqüentemente ocasiona em uma diminuição na eficiência de encapsulação (Figura 9 – seção 2.5) (SINGH & VAN DEN MOOTER, 2016). Além dos parâmetros experimentais avaliados, a eficiência de encapsulação também depende da natureza dos materiais envolvidos e da composição da solução atomizada, isto é, teor de sólidos e relação entre material de núcleo e encapsulante (ROCCIA *et al.*, 2014). Conseqüentemente, a variação dos valores de EE% não foi observada uma vez que o material encapsulante e a proporção de polímero e inibidor de corrosão foram mantidos constantes, em todos os experimentos. Resultados semelhantes foram obtidos por Zuo e colaboradores (2017) na encapsulação de um inibidor de corrosão em microcápsulas de ácido polilático, com valores de EE% próximos a 40% (ZUO *et al.*, 2017). Da mesma forma, o grupo de Sansone (2013) chegou a 37% de eficiência de encapsulação durante o desenvolvimento de um sistema baseado em cápsulas de CMC-Na (SANSONE *et al.*, 2013). Já Puccetti e colaboradores (2018), durante o preparo de cápsulas de etilcelulose de sódio, obtiveram valores médios de EE% de 47% (PUC CETTI *et al.*, 2018).

#### 5.2.4 Estudos de liberação do benzotriazol das microcápsulas de CMC-Na

Outra característica físico-química verificada, para se determinar quais foram os parâmetros experimentais que proporcionaram a melhor condição de síntese do microrreservatório proposto por *spray drying*, foi o perfil de liberação do BTA do interior das cápsulas de CMC-Na. A liberação do material encapsulado pode depender da

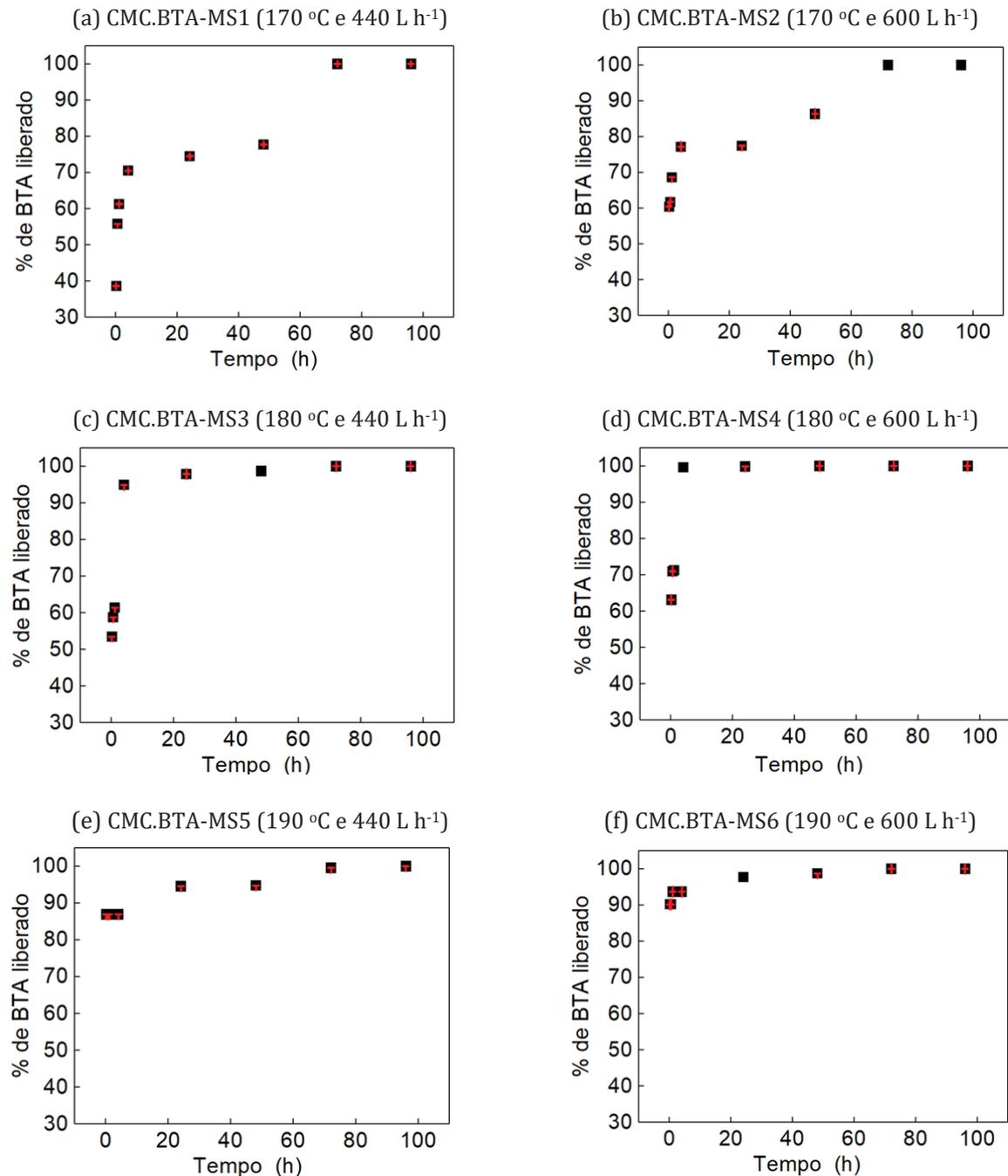
estrutura interna e externa da cápsula, assim como da natureza do material encapsulante e do meio, entre outros fatores.

Os estudos de liberação foram realizados em meio aquoso, essa condição foi selecionada dado que a matriz encapsulante, CMC-Na, possui a capacidade de liberar o BTA por um mecanismo de intumescimento. Quando moléculas de água são absorvidas pela rede biopolimérica hidrofílica, o material encapsulado começa a se solubilizar e a difundir através da matriz de CMC-Na (SANNINO *et al.*, 2009). Ademais, a água se faz presente na maioria dos ambientes de aplicação de um substrato metálico protegido por um revestimento orgânico. Dentro desse contexto, vale ressaltar que o contato da água com o metal ocorre somente quando há uma falha no sistema de proteção por barreira. Além disso, a água também está envolvida no mecanismo mais comum de corrosão do aço carbono, ou seja, corrosão em meios aquosos. Especificamente na reação catódica, a qual envolve a redução de moléculas água e/ou de oxigênio dissolvido em íons hidroxila (FONTANA, 2005; HU *et al.*, 2014).

Os perfis de liberação do material ativo (BTA) do interior das microcápsulas de CMC-Na estão apresentados na Figura 29.

Segundo os estudos apresentados na Figura 29, foram observadas liberações iniciais elevadas de BTA. A partir de 40% do inibidor encapsulado foi liberado após 5 minutos de contato das cápsulas com o meio aquoso. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza hidrofílica da matriz polimérica encapsulante de CMC-Na, pois permite a rápida entrada de água em sua estrutura, concomitante à difusão do material encapsulado (SANNINO *et al.*, 2009). Em seguida, para os experimentos conduzidos a 170 °C (MS1 – 440 L h<sup>-1</sup> e MS2 – 600 L h<sup>-1</sup>), foi observada uma liberação gradual da quantidade remanescente de BTA até o terceiro dia de análise (72 h), onde a formação de um platô foi verificada, indicando a liberação da concentração total de inibidor encapsulado. Entretanto, para as cápsulas produzidas com as temperaturas de entrada de 180 °C (MS3 – 440 L h<sup>-1</sup> e MS4 – 600 L h<sup>-1</sup>) e 190 °C (MS5 – 440 L h<sup>-1</sup> e MS6 – 600 L h<sup>-1</sup>), após a liberação inicial, a liberação do BTA remanescente ocorreu de forma muito mais rápida, e o platô foi formado antes de 24 h de experimento.

FIGURA 29 – Perfis de liberação do BTA das microcápsulas CMC-Na por espectroscopia no UV-vis, microcápsulas obtidas por *spray drying* em diferentes condições experimentais: (a) CMC.BTA-MS1, (b) CMC.BTA-MS2, (c) CMC.BTA-MS3, (d) CMC.BTA-MS4, (e) CMC.BTA-MS5 e (f) CMC.BTA-MS6.

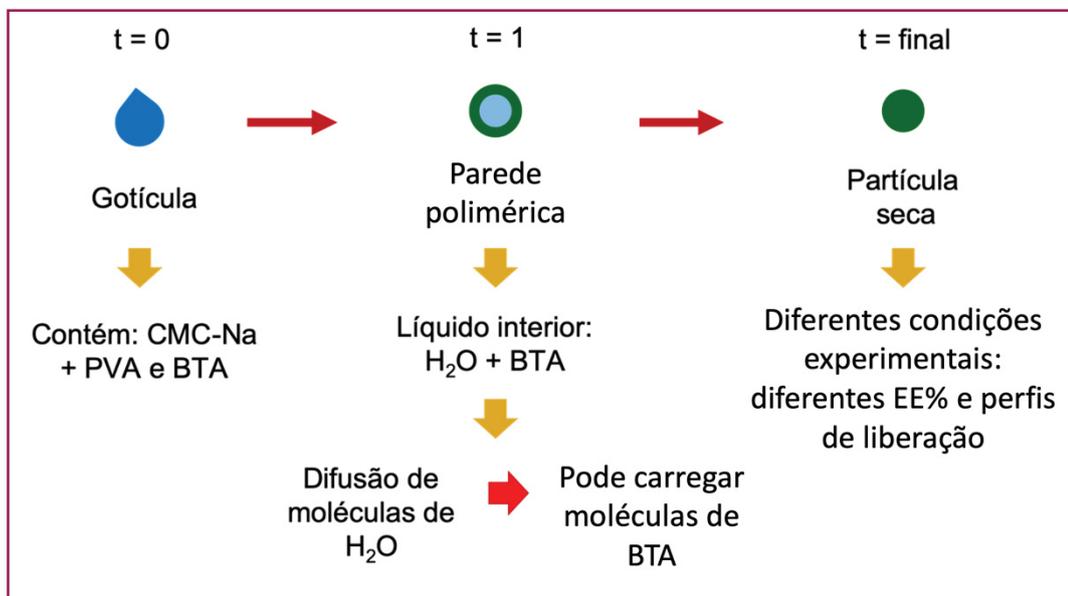


FONTE: a autora (2019).

Conforme discutido anteriormente, a eficiência do processo de formação de partículas por *spray drying* depende da energia (calor) adequada disponibilizada na etapa de secagem (RÉ, 1998; ZIAEE *et al.*, 2019). Essa energia irá determinar o mecanismo e a velocidade de evaporação do solvente das gotículas formadas, o que irá influenciar na

própria disposição do BTA na matriz polimérica encapsulante (RÉ, 1998; SINGH & VAN DEN MOOTER, 2016). Conforme esquematizado na Figura 30, na etapa de atomização, são formadas gotículas contendo o material de núcleo (BTA) e o material encapsulante (PVA e CMC-Na) dissolvidos. Posterior a isso, na etapa de evaporação do solvente, ocorre a rápida formação de uma parede polimérica, seguida da difusão da água do interior da estrutura *core-shell* até a formação de uma partícula densa do tipo matricial, onde o material ativo se encontra disperso na matriz polimérica (Figura 30). Entretanto, a saída de moléculas de água, do interior da cápsula formada durante o processo de secagem, ocasiona no acúmulo de material ativo próximo às extremidades da partícula. Quanto maior for a energia (calor) disponível para que esse processo ocorra, mais facilmente moléculas remanescentes de solvente, juntamente com moléculas de BTA, irão se transportar do interior da cápsula em direção as extremidades. Consequentemente, são observados perfis com liberação de maiores quantidade do material ativo já nos primeiros tempos de contato com o meio aquoso para as cápsulas obtidas em maiores temperaturas (180 e 190 °C) (JAFARI *et al.*, 2008; RÉ, 1998).

FIGURA 30 – Esquema ilustrativo demonstrando a síntese de partículas por *spray drying*: processo de evaporação do solvente após a atomização da solução (formação das gotículas) no interior da câmara de secagem.



Fonte: adaptado de (SINGH & VAN DEN MOOTER, 2016).

O microrreservatório proposto por este trabalho foi projetado para atuar como um dispositivo de liberação *on demand* para inibidores de corrosão em sistemas de

revestimento anticorrosivo para o aço carbono, material termodinâmica e cineticamente ativo em meio aquoso. Dentro desse contexto, o perfil de liberação que conferiu uma concentração inicial de BTA elevada, necessário para aplicações que necessitem da proteção imediata de substratos metálicos susceptíveis a processos de corrosão, como o aço carbono, seguido da liberação gradativa do inibidor remanescente, o que fornece proteção do substrato de forma prolongada, foi a condição experimental CMC.BTA-MS1 (170 °C e 440 L h<sup>-1</sup>). Segundo o estudo apresentado na Figura 29a, nos primeiros cinco minutos de contato das cápsulas com o meio aquoso, aproximadamente 40% do BTA foi liberado do interior das cápsulas de CMC-Na, seguido da liberação gradual do inibidor até o terceiro dia de imersão.

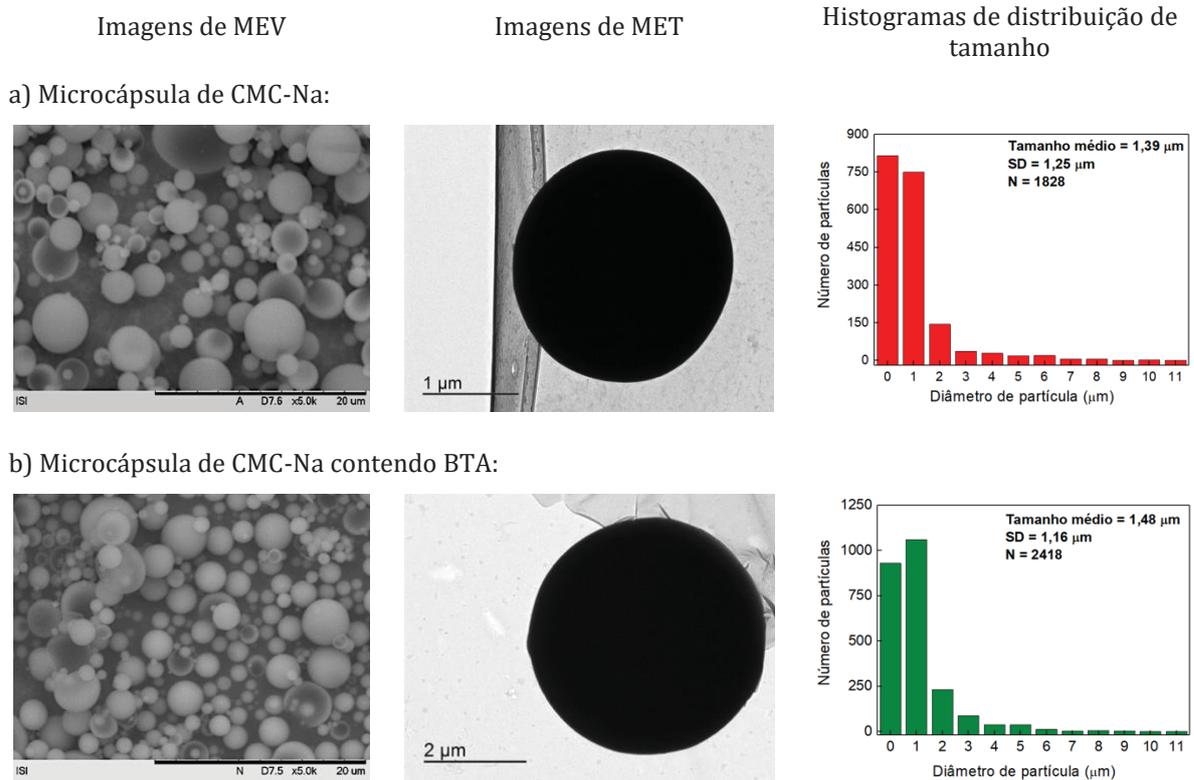
Ademais, os resultados obtidos a partir da técnica utilizada nesta etapa, espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta visível, também podem ser utilizados como um indício sobre a presença do BTA nas partículas obtidas. Portanto, a partir dos resultados apresentados, pode-se inferir que o BTA foi encapsulado pela técnica de *spray drying*.

### 5.2.5 Caracterização dos microrreservatórios de CMC-Na contendo BTA

A condição experimental CMC.BTA-MS1 (temperatura de entrada: 170 °C e fluxo do gás de secagem: 440 L h<sup>-1</sup>) foi selecionada para produzir os microrreservatórios de carboximetilcelulose contendo benzotriazol para os estudos de proteção contra à corrosão. Essa condição foi selecionada principalmente devido à obtenção de um rendimento de processo de 60% combinado a um perfil de liberação mais gradual do inibidor de corrosão encapsulado.

Microcápsulas de CMC-Na sem o inibidor de corrosão também foram preparadas a partir das condições experimentais otimizadas da técnica de *spray drying*. A técnica de MEV foi empregada para se comparar o formato, a morfologia e o tamanho das cápsulas preparadas, com e sem o inibidor de corrosão BTA. Conforme pode ser observado na Figura 31, ambas as cápsulas de CMC-Na analisadas, a) sem e b) com BTA, apresentaram um formato esférico e uniforme com uma ampla faixa de distribuição de tamanho. As partículas contendo BTA apresentaram distribuição de tamanho de 0,52–10,88 µm e tamanho médio de 1,48 µm. Para as microcápsulas somente de CMC-Na, um diâmetro médio de 1,39 µm com uma faixa de distribuição entre 0,2 e 10,6 µm foram verificados.

FIGURA 31 – Imagens de MEV, MET e histogramas de distribuição de tamanho para as microcápsulas de CMC-Na a) sem e b) com BTA, preparadas por *spray drying*.



Fonte: a autora (2019).

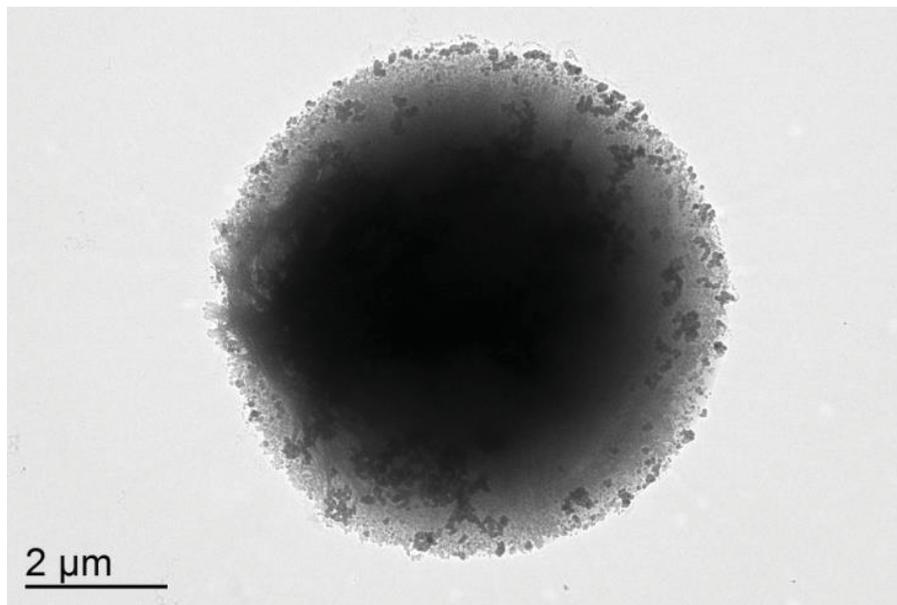
Um valor de diâmetro médio maior foi obtido para a cápsula preparada com BTA. Este resultado pode estar relacionado com a diferença de viscosidade entre as soluções atomizadas. A solução atomizada contendo inibidor, preparada a partir de uma solução etanólica de BTA, apresentou maior viscosidade (57 cP) do que a solução preparada sem BTA (33cP). Quanto maior a viscosidade de uma solução, maior será a resistência da solução em ser atomizada (formar gotículas). Por consequência, as partículas formadas pelo processo de *spray drying*, provenientes de soluções mais viscosas, são maiores. A ampla faixa de tamanho existente para os dois tipos de microcápsulas preparadas é uma característica da técnica de encapsulação utilizada, *spray drying* (FANG *et al.*, 2015; PIERUCCI *et al.*, 2006).

Ainda na Figura 31, podem ser visualizadas imagens de MET para as partículas sem (a) e com BTA (b). Análogo às imagens de MEV, o formato esférico e a superfície homogênea das cápsulas foram confirmadas. Além disso, também pode ser observada uma estrutura interna densa, sem distinção do material de núcleo, ou de uma cavidade oca, e o material encapsulante. Isso evidenciou a presença de uma estrutura matricial de

CMC-Na, onde, no caso da partícula preparada na presença do inibidor, o BTA estaria presente disperso na matriz encapsulante. Já no caso da partícula sem inibidor, uma partícula densa polimérica pode ter sido obtida (RÉ, 1998).

A estrutura interna da cápsula contendo BTA pode ser melhor visualizada na Figura 32, onde verifica-se a imagem de uma partícula após a exposição da mesma à um meio aquoso. Segundo a imagem apresentada, após o contato da cápsula com moléculas de água, o feixe de elétrons utilizado na análise de microscopia eletrônica de transmissão consegue atravessar a amostra e caracterizar a matriz polimérica de CMC-Na, a qual intumescceu com a presença de umidade.

FIGURA 32 – Imagem de TEM obtida de uma microcápsula de CMC-Na contendo BTA, microcápsula preparada pela técnica de spray drying.



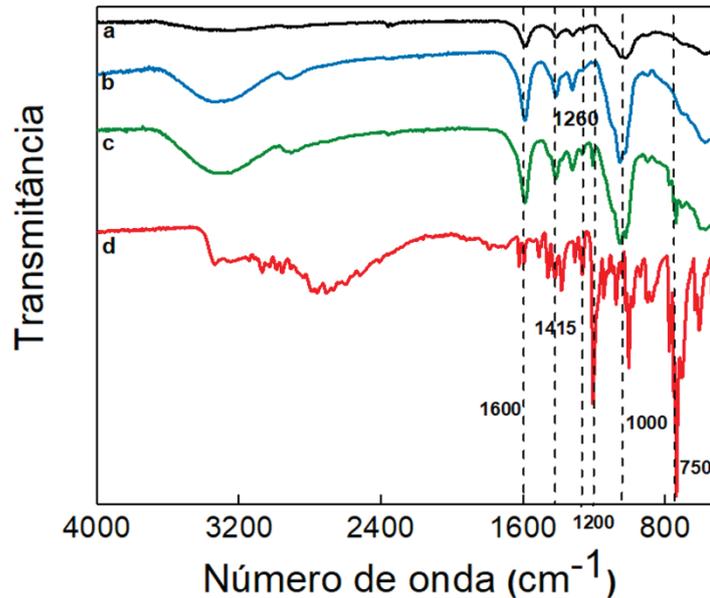
Fonte: a autora (2019).

Para confirmar a encapsulação do BTA nas microcápsulas de CMC-Na, realizaram-se análises de composição química das partículas sintetizadas (com e sem inibidor de corrosão) e seus principais componentes (CMC-Na e BTA) por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR (Figura 33).

Conforme observado no espectro referente a CMC-Na (Fig. 33a), na região considerada a “impressão digital” para esse derivado de celulose, duas bandas em  $1415\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carboxilato. Enquanto que as bandas de absorção entre  $1000$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , foram correlacionadas com o alongamento  $\text{-C-O-}$  presente no esqueleto

polissacarídeo (CHANG *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2017). Adicionalmente, as bandas presentes em  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos  $\text{-O-H}$  (grupos hidroxila) e  $\text{-C-H-}$  (VIEIRA *et al.*, 2009).

FIGURA 33 – Espectros de FTIR dos materiais (a) CMC-Na, (b) cápsulas de CMC-Na, (c) cápsulas de CMC-Na contendo BTA e (d) BTA.



Fonte: a autora (2019).

De acordo com as linhas pontilhadas presentes na Figura 33, todas as bandas relevantes que caracterizam a presença de carboximetilcelulose estão presentes nos espectros das partículas de CMC-Na sem (b) e com benzotriazol (c). Além disso, três bandas específicas do benzotriazol podem ser observadas somente no espectro da microcápsula contendo o inibidor de corrosão (espectro c). A primeira, em  $750\text{ cm}^{-1}$ , associada às vibrações entre átomos de carbono  $\text{sp}^2$  e hidrogênio ( $\text{=C-H}$ ) do anel aromático. A segunda, localizada em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , a qual caracteriza a presença da vibração da ligação  $\text{-N-N-}$  do anel triazólico. Por fim, em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , a banda de vibração típica do estiramento  $\text{-C-N-}$  (CHEN *et al.*, 2012; XING *et al.*, 2017).

Segundo essas análises (Figura 33), mais uma vez, pôde-se considerar que o inibidor de corrosão BTA foi efetivamente encapsulado nas microcápsulas do tipo matricial de CMC e, portanto, a técnica de *spray drying* pode ser considerada adequada para a encapsulação do inibidor de corrosão benzotriazol (LIU *et al.*, 2018; RAMEZANZADEH *et al.*, 2015).

### 5.3 AVALIAÇÃO DOS MICRORRESERVATÓRIOS BIOPOLIMÉRICOS DE CMC-Na CONTENDO BTA EM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Nos capítulos anteriores foi possível verificar que encapsulação do benzotriazol em microcápsulas de CMC-Na se mostrou viável. Nesta seção, o microrreservatório biopolimérico foi estudado a partir das técnicas eletroquímicas  $E_{ca}$  e EIE para se verificar a sua eficiência como um dispositivo de liberação *on demand* para o BTA utilizado na proteção do aço carbono. Inicialmente, os microrreservatórios foram avaliados livres em solução contendo íons cloreto, na presença do aço nu. Em seguida, um sistema de proteção por barreira ativo foi desenvolvido a partir da incorporação das microcápsulas em um revestimento epoxídico. Para estes estudos, amostras de aço carbono revestidas foram expostas ao meio agressivo e avaliadas segundo a sua eficiência de proteção anticorrosiva do substrato metálico.

#### 5.3.1 Avaliação do mecanismo de inibição do BTA encapsulado em amostras de aço carbono em meio a solução contendo íons cloreto

O processo de corrosão do aço carbono foi investigado pela técnica de EIE na presença das cápsulas de CMC-Na com e sem o inibidor de corrosão BTA. A partir dessas análises, foi possível verificar a influência da matriz encapsulante (carboximetilcelulose de sódio) na atuação do BTA como inibidor dos processos de dissolução do aço. As análises foram realizadas em solução aquosa de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>.

Segundo os estudos apresentados na seção 5.1, onde o BTA foi analisado livre em solução, houve maior eficiência na inibição do processo de corrosão do aço carbono na presença de 10 mmol L<sup>-1</sup> do inibidor. Considerando que a concentração de BTA encapsulada é conhecida, calculou-se a quantidade de cápsulas necessária para atingir a concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA no meio. Esse cálculo foi realizado da seguinte maneira: a solução atomizada foi projetada para que a cápsula fosse composta de 50% de CMC-Na, 40% de BTA e 10% de PVA. Teoricamente, isso significa que em 1,0 g de cápsulas, por exemplo, 0,4 g correspondem à quantidade de BTA. Entretanto, a eficiência de encapsulação da metodologia aplicada foi de 40%, ou seja, a quantidade real de BTA presente em 1,0 g de cápsulas de CMC-Na é de 0,16 g. Além disso, deve-se considerar que a quantidade em gramas de BTA presente em uma solução de 10 mmol L<sup>-1</sup>, em uma célula eletroquímica de 50 mL, é igual a 0,060 g. Logo, a quantidade necessária de cápsulas que

deve ser adicionada em uma célula eletroquímica de mesmo volume, para que a quantidade de inibidor seja a mesma, é de 0,375 g. Em porcentagem, esse valor é igual a 0,75%.

O uso de concentrações iguais de inibidor de corrosão no meio permitiu uma comparação mais precisa entre os dados obtidos para o inibidor adicionado livre e encapsulado. Assim, os resultados apresentados nessa seção foram comparados com os dados obtidos para as amostras de aço carbono nu em meio salino na ausência e na presença de BTA livre, na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> (resultados descritos na seção 5.1).

Concomitante aos estudos por EIE foi monitorado o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para as amostras de aço nu nos diferentes meios avaliados, onde foi possível analisar a estabilidade dos sistemas em estudo (Tabela 7).

TABELA 7 – Valores de  $E_{ca}$  obtidos para as amostras de aço nu após diferentes tempos de imersão em NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> na ausência (controle) ou na presença de: BTA livre em solução (10 mmol L<sup>-1</sup>), cápsulas de CMC-Na contendo BTA (0,75%) e cápsulas de CMC-Na sem inibidor (0,75%).

<b>Tempo de imersão</b>	<b>Controle (mV)</b>	<b>BTA livre (mV)</b>	<b>Cápsulas de CMC-Na contendo BTA (mV)</b>	<b>Cápsulas de CMC-Na (mV)</b>
<b>1 h</b>	-514	-432	-442	-398
<b>4 h</b>	-613	-482	-490	-535
<b>24 h</b>	-621	-510	-518	-746
<b>48 h</b>	-622	-518	-508	-761
<b>170 h (7 dias)</b>	-645	-545	-505	-730

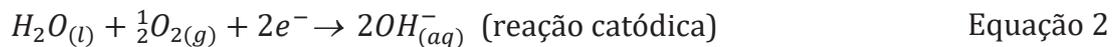
\* Desvio padrão máximo:  $\pm 0,0514$  mV

Conforme apresentado na Tabela 7, os valores de potencial de circuito aberto para os meios que não contém o inibidor de corrosão, ou seja, na presença das cápsulas “vazias” e somente em meio contendo íons cloreto (controle), possuíram os valores mais negativos. Comparativamente, esses resultados demonstraram que a presença do BTA tornou o aço carbono menos susceptível ao processo de dissolução, confirmando mais uma vez a sua atuação como inibidor de corrosão para o substrato metálico nestas condições. Contudo, as análises realizadas em meio contendo o BTA encapsulado apresentaram valores mais negativos nas primeiras 24 h de imersão, por volta de

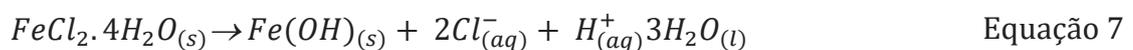
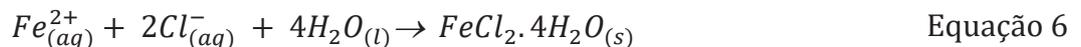
- 518 mV, quando comparado com os potenciais de equilíbrio analisados na presença do BTA livre (- 510 mV). Esse comportamento pode estar relacionado com a cinética de liberação do inibidor da matriz polimérica de CMC-Na. Segundo os estudos de liberação, o BTA foi liberado gradativamente, atingindo 75% de liberação em 24 h e o máximo (100%) após 72 h de contato com o meio aquoso. Como consequência, após as 24 h, o potencial de circuito aberto do aço assumiu os valores mais nobres (mais positivos) em função do tempo de imersão.

Além disso, verificou-se que o meio monitorado com as cápsulas de CMC-Na vazias (sem o inibidor) apresentou os valores mais negativos de  $E_{ca}$ , por volta de -730 mV, quando comparado com os outros meios apresentados, até mesmo quando comparado com a amostra controle (-660 mV).

O processo de dissolução do aço carbono em meio salino ocorreu, inicialmente, a partir das seguintes semi-reações:



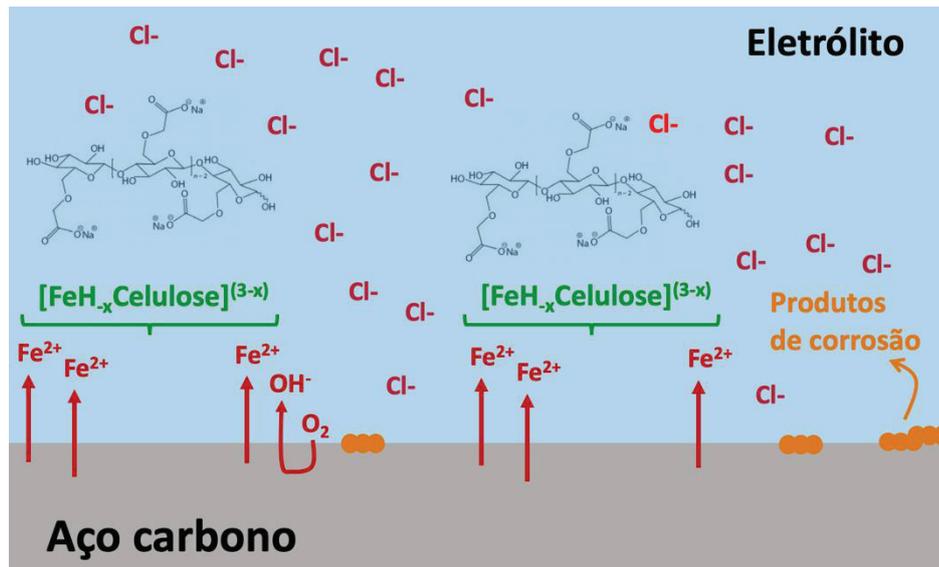
Em meio salino, antes que ocorra a formação e o acúmulo dos outros produtos da corrosão do aço (óxidos e hidróxidos de ferro), íons cloreto são facilmente adsorvidos na superfície do substrato metálico carregado positivamente. Consequentemente, o processo de corrosão do metal é facilitado e acelerado pela presença desses íons (HU *et al.*, 2014).



Segundo a literatura, a celulose e seus derivados, assim como a CMC-Na, apresentam a capacidade de complexar íons metálicos. Esse processo ocorre a partir de grupos hidroxila presentes na estrutura da CMC-Na, os quais podem formar complexos com íons metálicos (KONGDEE & BECHTOLD, 2004). Assim, a CMC-Na pode estar atuando como um agente complexante para os íons ferro formados, impedindo o acúmulo de produtos de corrosão na superfície do aço carbono. Consequentemente, isto pode estar contribuindo para que a superfície do aço fique exposta para a chegada de espécies agressivas, como os íons cloreto (KONGDEE & BECHTOLD, 2004). Na Figura 34 está

ilustrada esquematicamente a atuação das cadeias poliméricas de CMC-Na como complexante dos íons ferro formados devido ao processo de corrosão do aço.

FIGURA 34 – Esquema ilustrativo sobre a atuação das cápsulas de CMC-Na (“vazias”) como complexante dos íons ferro formados por meio dos processos de corrosão do aço carbono nu em meio salino.

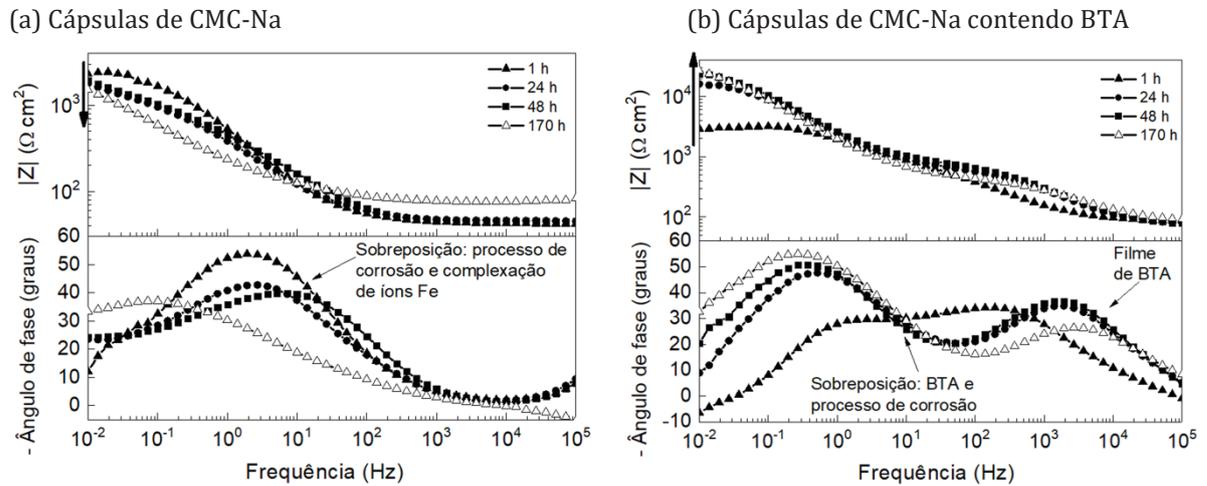


Fonte: a autora (2019).

Por outro lado, a capacidade da CMC-Na em complexar os íons ferro formados pelo processo de dissolução do aço também pode estar contribuindo para deixar a superfície do substrato mais disponível para o BTA. Por essa razão, têm-se que os potenciais de equilíbrio obtidos para o aço carbono em meio ao BTA encapsulado, mesmo após 170 h de imersão, tenham apresentados valores menos negativos, devido ao efeito complexante do polímero. Assim, a partir dessas análises, foi possível levantar a hipótese que a matriz encapsulante de CMC-Na participou do processo de dissolução do aço carbono.

O processo de corrosão do aço, em meio contendo as cápsulas de CMC-Na (com e sem inibidor), também foi caracterizado por EIE. Na Figura 35 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos para o aço nu após diferentes tempos de imersão em meio salino contendo 0,75% das microcápsulas (a) sem e (b) com BTA encapsulado: 1 h, 24 h, 48 h e 170 h.

FIGURA 35 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> na presença de 0,75% das microcápsulas (a) CMC-MS e (b) CMC.BTA-MS com diferentes tempos de imersão: 1 h (—▲—), 24 h (—●—), 48 h (—■—) e 170 h (—△—).



Na presença das partículas de CMC-Na “vazias” (sem BTA), foi observado uma diminuição dos valores de  $|Z|$  em função do tempo de imersão, em baixas frequências –  $10^{-2}$  Hz (Figura 35a). Após 170 h de imersão, valores na ordem de  $1,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  foram verificados. Em contraste, na presença das cápsulas contendo BTA (Figura 35b), notou-se que os valores de  $|Z|$  aumentaram em função do tempo de imersão até o segundo dia de análise ( $23,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ). Segundo os estudos de liberação (seção 5.2.3), após 48 h de imersão, estimou-se que cerca de 75% do BTA tenha sido liberado. Desta forma, este dado pode ser um indicativo da resposta estímulo-responsiva do microrreservatório biopolimérico, onde foi verificado que após a liberação de uma quantidade significativa do BTA encapsulado (cerca de 75% em 48 h), a taxa de corrosão do substrato metálico se manteve constante. Sobre a resistência da solução, mensurada em altas frequências ( $10^5$  Hz), um valor próximo a  $84,0 \pm 5,6 \Omega \text{ cm}^2$  foi obtido para o meio contendo as cápsulas com BTA e  $43,0 \pm 4,9 \Omega \text{ cm}^2$  para o meio com as cápsulas sem o inibidor. A maior resistência observada para o meio que contém a cápsula de CMC-Na contendo o inibidor pode estar relacionada com uma menor quantidade de íons ferro livre em solução, devido ao efeito complexante do derivado de celulose e inibidor do BTA.

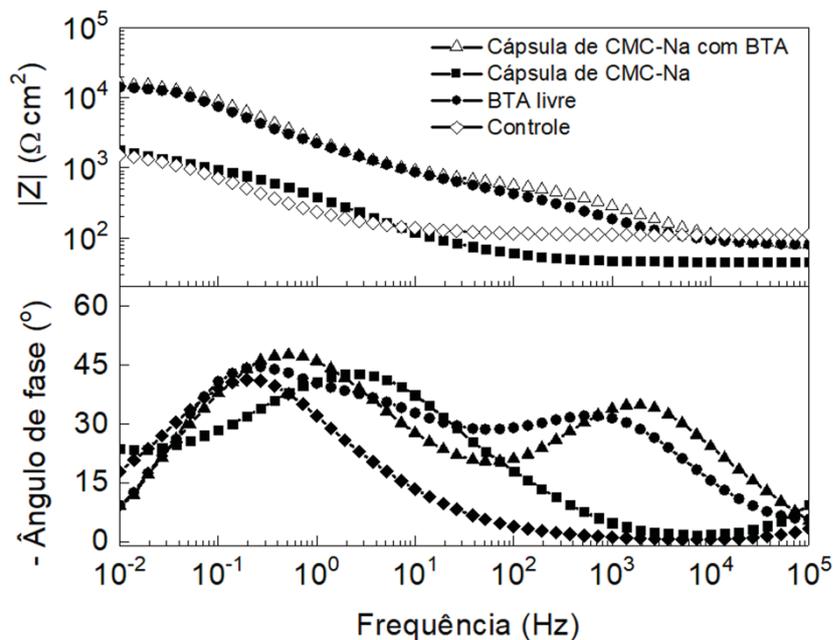
No diagrama Bode-ângulo de fase obtido para a cápsula que continha o inibidor, verificou-se a constante de tempo característica da formação do filme de BTA, entre  $10^5$ – $10^2$  Hz. Já, a segunda constante de tempo associada a presença do BTA, encontra-se

sobreposta a constante característica do processo de corrosão do substrato metálico ( $10^5 - 10^{-2}$  Hz) (FINŠGAR *et al.*, 2016; YAO *et al.*, 2003).

No diagrama Bode- $\theta$  obtido para o aço em meio as cápsulas sem o inibidor, possivelmente duas constantes de tempo foram sobrepostas ( $10^3 - 10^{-2}$  Hz). A primeira, associada ao processo de corrosão do aço e a segunda, pode estar relacionada ao processo de complexação de íons ferro pelas macromoléculas de CMC-Na.

Na Figura 36 está apresentada uma comparação geral entre todos os sistemas: aço nu imerso na presença do BTA livre, das microcápsulas de CMC-Na com e sem BTA e somente em meio de íons cloreto (controle), após 24 h em meio salino.

FIGURA 36 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono nu após 24 h de imersão em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup> na presença de (— $\Delta$ —) microcápsulas de CMC-Na com BTA (0,75%), (— $\blacksquare$ —) microcápsulas de CMC-Na (0,75%), (— $\bullet$ —) BTA livre (10 mmol L<sup>-1</sup>) e (— $\diamond$ —) controle.



Fonte: a autora (2019).

Novamente, notou-se a constante de tempo característica ao processo de corrosão do aço em todos os sistemas apresentados ( $10^2 - 10^{-2}$  Hz). Em contrapartida, somente os meios que foram analisados na presença do inibidor de corrosão (BTA livre e encapsulado) apresentaram as constantes de tempo características do inibidor ( $10^5 - 10^2$  Hz e  $10^2 - 10^0$  Hz). Além disso, não foram observadas diferenças significativas entre os valores de magnitude de impedância em baixas frequências dos sistemas contendo o BTA livre ou encapsulado, cerca de 16,0 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> para ambos os sistemas. Isto indica que ambas

as formas testadas de BTA atuaram segundo o mesmo mecanismo para inibir os processos de corrosão do aço carbono. Esses resultados corroboram com o mecanismo de liberação baseado no intumescimento da matriz polimérica de CMC-Na, proposto da seção anterior. Quando as partículas contendo BTA entram em contato com o meio aquoso e a matriz de CMC-Na absorve moléculas de água, o inibidor de corrosão encapsulado é liberado e atua de forma a diminuir a velocidade de corrosão do aço carbono (FINŠGAR *et al.*, 2016; POPOVA & CHRISTOV, 2006; SABET BOKATI & DEGHANIAN, 2018).

Ademais, o estímulo necessário para que a liberação do inibidor de corrosão seja desencadeada, a necessidade da presença de moléculas de água, faz com a cápsula de CMC-Na possa atuar como um dispositivo que detecta e, portanto, indica a presença de água no sistema de proteção, como um sensor. O que demonstra a potencialidade inovadora do microrreservatório de CMC em atuar com múltiplas funções, além de armazenar e liberar o inibidor de corrosão baseado em um mecanismo *on demand*, também pode ser utilizado para verificar a falha de sistemas de proteção de substratos metálicos, como no caso dos revestimentos orgânicos, a partir da detecção de água no sistema. Destaque-se ainda, que a água está envolvida no mecanismo mais comum de corrosão dos aços carbono, a corrosão em meios aquosos.

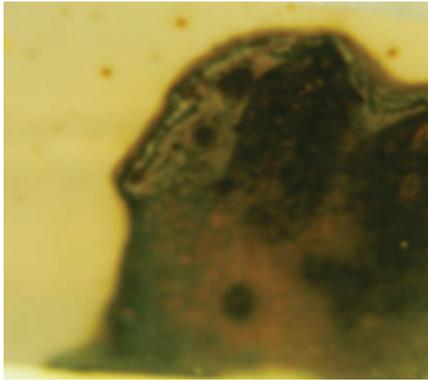
Sobre os valores de  $|Z|$  em baixa frequência para os meios que não contém BTA (controle e cápsula de CMC-Na “vazia”), segundo a Figura 36, notaram-se resultados muito semelhantes (aproximadamente  $1,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para ambos os sistemas). Em síntese, pode-se considerar que a CMC-Na, material de parede, não atuou como um inibidor no processo, ou ainda, como um acelerador, como no caso dos íons cloreto. Em vista disso, presume-se que a CMC-Na complexou os íons ferros formados próximos a superfície do aço, impedindo a formação de depósitos de produtos de corrosão e, portanto, contribuindo para que a superfície do aço se apresentasse ainda mais exposta para a chegada de espécies agressivas (como gás oxigênio dissolvido, íons cloreto e a própria água presente) e espécies inibidoras, como foi observado para o benzotriazol (KONGDEE & BECHTOLD, 2004).

A atuação da CMC-Na como agente complexante de íons ferro pôde ser confirmada pelas imagens apresentadas na Figura 37, as quais mostram fotografias da superfície de amostras de aço carbono nu após 48 h de imersão em NaCl. As amostras de aço expostas às soluções contendo as microcápsulas de CMC-Na (com e sem benzotriazol), revelaram superfícies menos recobertas com os produtos da corrosão do aço quando comparadas

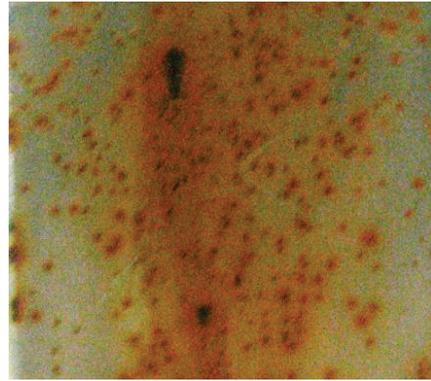
com as fotografias das amostras expostas à solução de NaCl sem (controle) e com BTA livre. Corroborando assim, com as discussões e interpretações até aqui apresentadas.

FIGURA 37 – Fotografias das superfícies das amostras de aço carbono nu após 48 h de imersão em NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>: (a) amostra controle, na presença de (b) 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA livre, (c) 0,75% de cápsulas de CMC-Na e (d) 0,75% de cápsulas de CMC-Na contendo BTA.

(a) Controle:



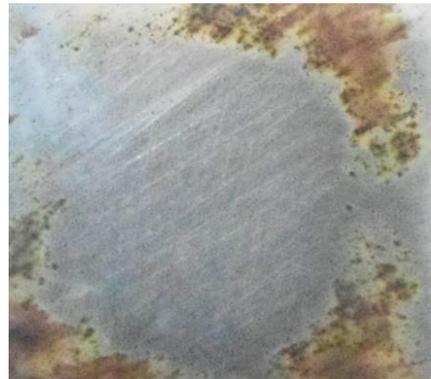
(b) BTA livre (10 mmol L<sup>-1</sup>):



(c) Cápsulas de CMC-Na (0,75%):



(d) Cápsulas de CMC-Na contendo BTA (0,75%):



Fonte: a autora (2019).

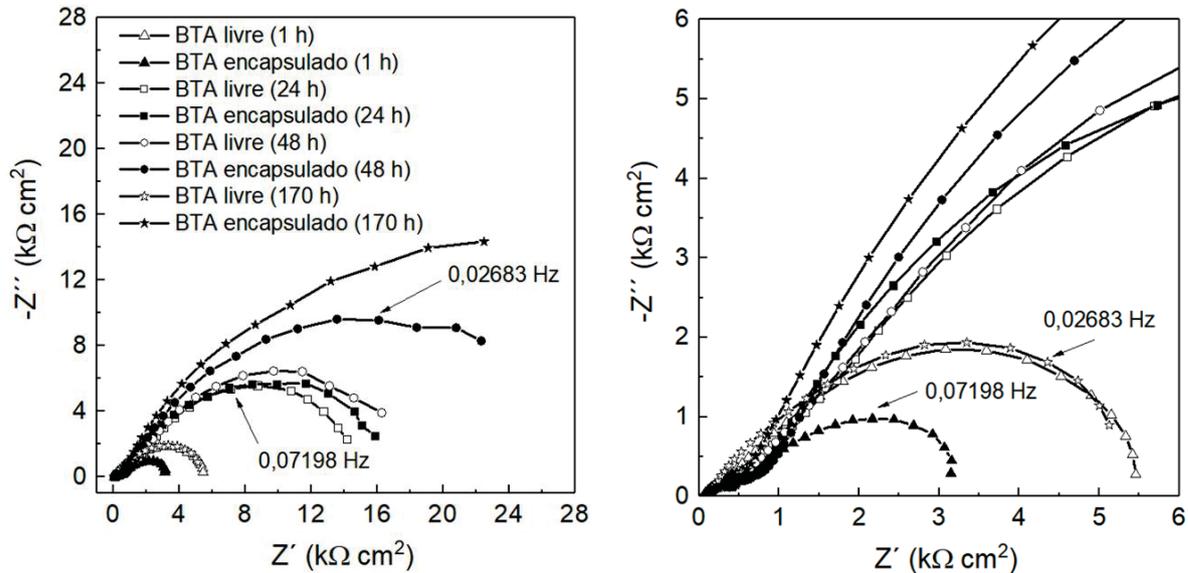
Para uma melhor análise da atuação do BTA presente no meio de forma livre ou encapsulado, na Figura 38 está apresentado uma comparação entre esses resultados a partir da análise de diagramas de Nyquist ( $-Z''$  – componente imaginária da impedância *versus*  $Z'$  – componente real da impedância) obtidos em diferentes tempos de imersão: 1 h, 24 h, 48 h e 170 h.

No plano complexo (Figura 38), observou-se a tendência à formação de dois semicírculos para ambas as amostras analisadas (BTA livre e encapsulado), e, conforme discutido a partir dos diagramas de Bode, os sistemas em estudo foram caracterizados por duas constantes do tempo, ou seja, dois processos cinéticos, os processos de corrosão (baixas frequências) e inibição (altas frequências) da corrosão do substrato metálico.

FIGURA 38 – Espectros de EIE: (a) diagramas de Nyquist obtidos para as amostras de aço carbono nu na presença de benzotriazol encapsulado (0,75%) (—▲—) 1 h, (—■—) 24 h, (—●—) 48 h e (—□—) 170 h ou livre (10 mmol L<sup>-1</sup>) (—△—) 1 h, (—□—) 24 h, (—○—) 48 h e (—□—) 170 h em imersão em NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>. Ampliação do gráfico em altas frequências (b).

(a) Diagrama de Nyquist:

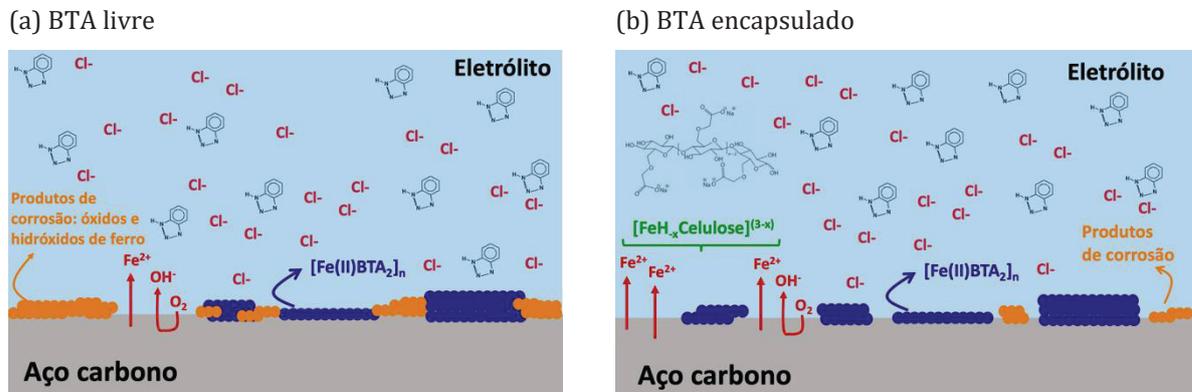
(b) Ampliação da região em altas frequências do diagrama apresentado:



Fonte: a autora (2019).

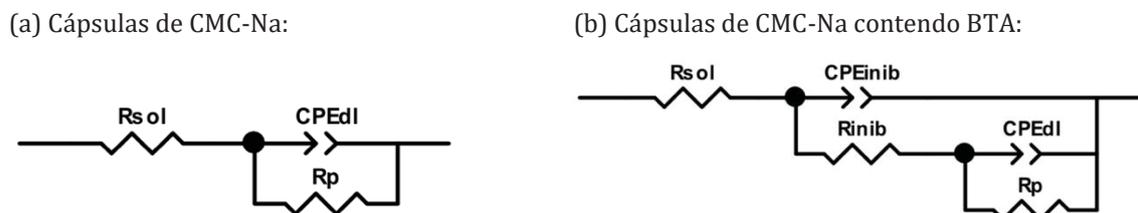
Inicialmente, verificou-se que após 1 h de imersão, o sistema com BTA livre em solução apresentou maior diâmetro de semicírculo (em altas frequências) em comparação com o sistema contendo BTA encapsulado. Após 24 h de imersão, ambos os meios avaliados apresentaram arcos capacitivos de diâmetros bastante semelhantes. Entretanto, após 170 h, somente o sistema contendo o BTA encapsulado apresentou um aumento no arco capacitivo, ou seja, o comportamento resistivo aumentou. Em contraste, uma diminuição expressiva ocorreu no diâmetro do arco capacitivo obtido para o aço na presença de BTA livre em solução, conforme discutido na seção 5.1. A comparação dos dados apresentados indica que a presença da CMC-Na pode estar auxiliando no processo de formação do filme de inibidor na superfície do substrato, a partir do mecanismo de complexação dos produtos de corrosão e, além disso, que o inibidor foi liberado gradativamente do interior das microcápsulas CMC-Na. Na Figura 39 está ilustrado esquematicamente uma comparação sobre a atuação do BTA como inibidor de corrosão do aço quando na ausência e na presença do material encapsulante, CMC-Na.

FIGURA 39 – Esquema ilustrativo sobre a atuação do BTA como inibidor de corrosão de comportamento adsorptivo na superfície de um substrato de aço carbono em meio salino adicionado (a) livre ou (b) encapsulado nas microcápsulas de CMC-Na.



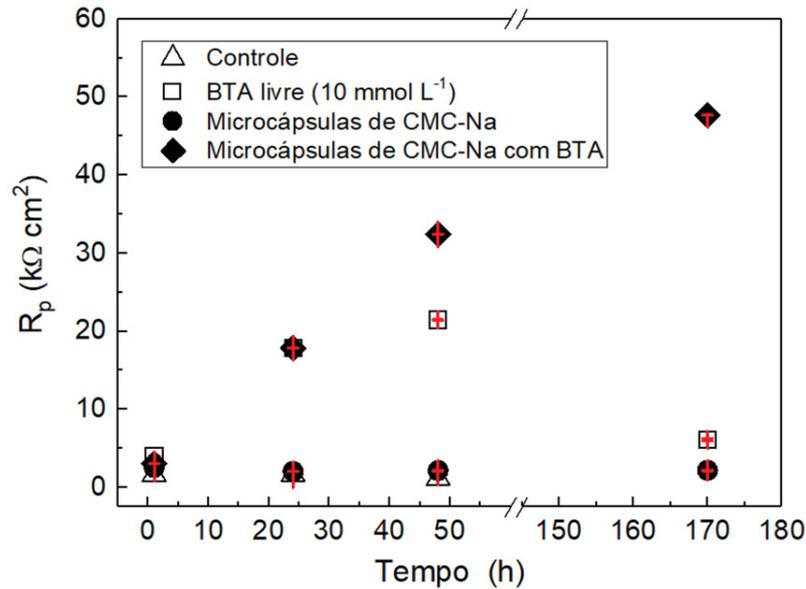
Circuitos elétricos equivalentes foram utilizados para realizar o ajuste (*fitting*) dos dados de EIE obtidos para o aço na presença das microcápsulas. Os parâmetros elétricos envolvidos foram:  $R_{sol}$  – resistência da solução,  $R_p$  – resistência de polarização,  $CPE_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica,  $R_{inibidor}$  – resistência do filme de BTA e  $CPE_{inibidor}$  – capacitância do filme de BTA. O circuito elétrico apresentado na Figura 40a foi utilizado para os sistemas analisados em meio contendo as microcápsulas de CMC-Na sem inibidor. Para os espectros obtidos em meio contendo as microcápsulas com BTA encapsulado, o circuito apresentado na Figura 40b foi empregado (POPOVA & CHRISTOV, 2006; SABET BOKATI *et al.*, 2017; WALTER, 1986).

FIGURA 40 – Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento do aço carbono nu imerso em solução salina ( $NaCl\ 50\ mmol\ L^{-1}$ ) na presença das cápsulas de CMC-Na (com e sem BTA encapsulado).



As amostras de aço expostas às diferentes soluções avaliadas foram comparadas a partir da variação dos valores de resistência de polarização ( $R_p$ ) em função do tempo de imersão (Figura 41).

FIGURA 41 – Evolução dos valores de  $R_p$  calculados para as amostras de aço nu em função do tempo de imersão na ausência (controle) (—△—) e na presença de 10 mmol L<sup>-1</sup> de BTA livre (—□—), 0,75% de Cápsulas de CMC-Na (—●—) e 0,75% de cápsulas de CMC-Na contendo BTA (—◆—).



Fonte: a autora (2019).

Para as amostras analisadas em meio contendo as cápsulas “vazias” e em meio somente a íons cloreto (controle), valores de  $R_p$  muito semelhantes foram obtidos, na ordem de 2,2 kΩ cm<sup>2</sup>, mesmo após 170 h de imersão. O que mostra que a CMC-Na não interferiu no processo de corrosão do aço em meio aquoso contendo íons cloreto.

Comparando os dados obtidos na presença do BTA, livre e encapsulado, verificou-se que após 24 h de imersão, valores semelhantes, próximos a 17,8 kΩ cm<sup>2</sup>, foram calculados. No entanto, com o passar do tempo de imersão (170 h), notou-se um aumento na resistência de polarização para o sistema contendo o BTA encapsulado, próximo a 48,0 kΩ cm<sup>2</sup>. Já, para a amostra analisada em meio ao BTA livre em solução, uma queda nos valores de  $R_p$  ocorreu (6,1 kΩ cm<sup>2</sup>), mostrando a instabilidade do filme de inibidor na superfície do aço. Desta forma, foi verificada maior eficiência da resposta do benzotriazol quando encapsulado, bem como o efeito prolongado de proteção contra a corrosão do substrato metálico.

A partir dos resultados apresentados nesta seção, pôde-se considerar que as microcápsulas de CMC-Na liberaram o inibidor benzotriazol encapsulado a partir de um mecanismo de intumescimento, pela absorção de moléculas de água. Posto isso, pode-se inferir que a encapsulação do benzotriazol pelas cápsulas biopoliméricas de CMC-Na

possui grande potencial de aplicação em sistemas de proteção contra à corrosão, pois conferiu a liberação gradativa do inibidor de corrosão encapsulado. Em síntese, o microrreservatório a base de CMC-Na desenvolvido se mostrou um sistema de armazenamento capaz de conter e liberar controladamente inibidores de corrosão.

Levando em consideração o estímulo proposto, o contato com o meio aquoso, as cápsulas de CMC-Na apresentaram potencialidade de aplicação em sistemas de proteção que necessitem da liberação *on demand* de compostos inibidores de corrosão bem como, que a presença de água indique e/ou inicie a própria degradação do sistema de proteção. Por exemplo, a deterioração de sistemas de proteção baseados em revestimentos orgânicos se inicia a partir da permeação de água através dos poros ou microfissuras que se formam na matriz polimérica, os quais são provocados ao longo do tempo e com a exposição às intempéries. Assim, a presença das microcápsulas de CMC-Na dispersas na matriz de sistemas de barreira orgânicos, que liberam o composto encapsulado apenas na presença de moléculas de água, detecta a presença de água e, por conta disso, também detecta a degradação do sistema de proteção. Em outras palavras, o microrreservatório de CMC-Na pode ser utilizado como um sensor para detectar a presença de água em ambientes em que a própria água desencadeie a deterioração ou qualquer efeito nocivo ao sistema ou material, como por exemplo em revestimentos orgânicos, no concreto armado, ou ainda nas mais diversas aplicações, como na indústria farmacêutica e alimentícia, em embalagens de alimentos e medicamentos.

### 5.3.2 Avaliação da resposta ativa aos processos corrosivos de um revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA aplicado sobre o aço carbono

Confirmada a viabilidade e potencialidade de aplicação do microrreservatório de CMC-Na contendo o inibidor BTA, uma quantidade pré-estabelecida das partículas (5,0% m/m) foi incorporada em um *primer* epoxídico comercial (RE-CMC.BTA).

O monitoramento do revestimento aditivado intacto permite avaliar a influência da presença das microcápsulas nas propriedades de barreira do revestimento epoxídico, bem como o mecanismo de atuação do microrreservatório proposto, em condições reais/comerciais. Apesar das ótimas propriedades de barreira da resina epoxídica, os revestimentos orgânicos, de uma forma geral, são permeáveis à moléculas de água,

oxigênio e outros eletrólitos, em maior ou menor grau (FORSGREN, 2006). Como a entrada de eletrólito através da camada protetiva é inevitável, espera-se que o contato do microrreservatório proposto com moléculas de água estimule um efeito de intumescimento da matriz polimérica de CMC-Na e gere a liberação do inibidor BTA encapsulado. Por conta disso, será possível conferir se a eficiência do sistema de proteção baseado em um revestimento epoxídico comercial é melhorada com a presença do inibidor encapsulado. Para comparação, amostras de aço carbono AISI 1020 revestidas somente com o revestimento epoxídico comercial (RE) também foram analisadas. Foram realizadas análises eletroquímicas pelas técnicas de Potencial de Circuito Aberto ( $E_{ca}$ ) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) para todas as amostras de aço revestidas foi monitorado em relação ao eletrodo de referência (ECS) até o estado estacionário (1 h) (Tabela 8).

TABELA 8 – Valores de  $E_{ca}$  em função do tempo para as amostras de aço carbono revestidas com o revestimento epoxídico padrão (RE) e revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA (RE-CMC.BTA) imersas em meio a NaCl (50 mmol L<sup>-1</sup>).

<b>Tempo de imersão</b>	<b>RE (mV)</b>	<b>RE-CMC.BTA (mV)</b>
<b>1 h</b>	-477	-366
<b>4 h</b>	-542	-405
<b>24 h</b>	-586	-502

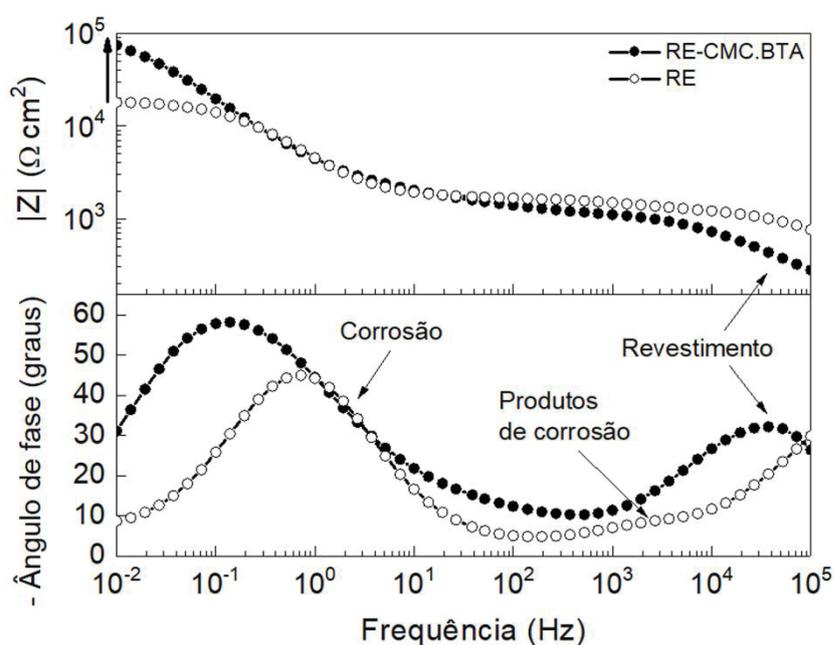
\* Desvio padrão máximo:  $\pm 0,0701$  mV

Conforme apresentado na Tabela 8, notou-se que os valores de potencial de circuito aberto diminuíram em função do tempo de imersão, para ambas as amostras de aço revestidas (RE e RE-CMC.BTA). Para o sistema RE-CMC.BTA (revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA), valores menos negativos de  $E_{ca}$  foram verificados quando comparado ao sistema com revestimento padrão (RE), por todo o intervalo de tempo estudado. Após 24 h de imersão, a amostra RE-CMC.BTA apresentou um potencial de circuito aberto de -502 mV, enquanto a amostra RE, - 586 mV. A partir dos resultados obtidos, verificou-se a permeação de eletrólito através dos revestimentos avaliados, já na primeira hora de imersão das amostras. Contudo, os resultados também sugeriram que a presença das microcápsulas conferiu proteção ativa ao revestimento,

como pôde ser observado pelos valores mais nobres de potencial de equilíbrio obtidos para amostra RE-CMC.BTA, que mostraram menor susceptibilidade do metal em corroer.

Os dados de impedância eletroquímica obtidos para as amostras de aço com o revestimento comercial padrão (RE) e aditivado com cápsulas (RE. CMC.BTA), após 1 h de imersão em solução salina, estão apresentados na Figura 42 em um diagrama de Bode ( $\log |Z|$  versus  $\log f$  e  $-\theta$  versus  $\log f$ ).

FIGURA 42 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono revestidas com revestimento epoxídico padrão (RE) (—○—) e com revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA (RE-CMC.BTA) (—●—) após 1 hora de imersão em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>.



Fonte: a autora (2019).

A partir dos diagramas de Bode-ângulo de fase ( $-\theta$  versus  $\log f$ ), observou-se a presença de três constantes de tempo para o revestimento padrão. A constante de tempo presente em baixas frequências ( $10^1 - 10^{-2}$  Hz), caracterizada pelo processo de dissolução do substrato metálico; em região intermediária (entre  $10^4$  e  $10^2$  Hz), verificou-se a presença de uma segunda constante, a qual pode indicar a precipitação de produtos do processo de corrosão do aço (óxidos e hidróxidos de ferro), os quais permaneceram aprisionados entre o substrato metálico e o revestimento (FASTRUP & SAARNAK, 1988); e a terceira constante de tempo, em altas frequências ( $10^5$  Hz), representando a região característica da atuação da camada protetiva (revestimento orgânico). Para o caso da amostra RE-CMC.BTA, também foi observada a formação das constantes de tempo que

caracterizaram a corrosão da amostra de aço carbono ( $10^1 - 10^{-2}$  Hz) e a presença do revestimento orgânico ( $10^5$  Hz). Contudo, não foi observada a formação da constante de tempo em região intermediária (entre  $10^2$  e  $10^4$  Hz), o que pode indicar que em uma hora de imersão não houve acúmulo de produtos de corrosão, provavelmente devido à atuação da matriz encapsulante CMC-Na como agente complexante de íons ferro. Sobre a constante que caracteriza a formação de um filme protetivo de BTA, a sua formação pode ter ocorrido de forma sobreposta a constante característica à barreira do revestimento orgânico (HIRAYAMA & HARUYAMA, 1991; MISZCZYK & DAROWICKI, 2018).

Sobre as magnitudes de  $|Z|$  ( $10^{-2}$  Hz) – Figura 42, notou-se um valor mais elevado para o revestimento aditivado com as cápsulas ( $82,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ), quando comparado ao revestimento padrão ( $18,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ), o que indica uma maior proteção do substrato de aço para o sistema contendo as cápsulas de CMC-Na com BTA.

Ainda, analisando o diagrama Bode- $\theta$ , foi observada uma magnitude de ângulo de fase ( $10^5$  Hz) de aproximadamente  $-40^\circ$  para ambas as amostras. Um revestimento ideal e não poroso, com propriedades de barreira intactas e natureza capacitiva, possui um ângulo de fase próximo a  $-90^\circ$  (AMIRUDIN & THIENY, 1995). Portanto, esse resultado, somado a presença da constante de tempo característica à ocorrência da corrosão do substrato metálico, pode estar associado à permeação de eletrólito através do revestimento e ao enfraquecimento das propriedades de barreira, já na primeira hora de imersão em meio salino (KENDIG & SCULLY, 1990).

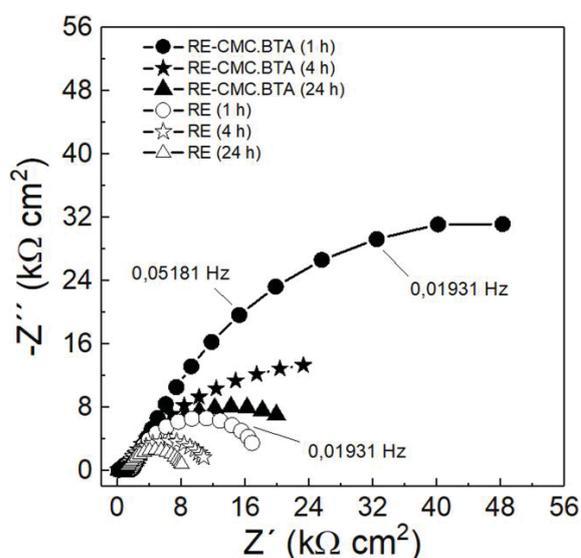
Os dados de EIE para as amostras RE e RE-CMC.BTA após 1 h, 4 h e 24 h de imersão em solução salina estão apresentados em diagramas de Nyquist ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) na Figura 43.

Observa-se pelo plano complexo apresentado na Figura 43, a tendência à formação de três semicírculos no diagrama de Nyquist para a amostra RE (revestimento epoxídico padrão). Os dois processos localizados em baixas e altas frequências caracterizam a presença da camada protetiva do revestimento e os processos de corrosão, respectivamente. Já o processo localizado entre as duas constantes mencionadas, pode estar associado com a difusão de espécies eletroativas ( $\text{H}_2\text{O}$ ), as quais limitam o processo de corrosão por difusão, pois é necessário que estas espécies atravessem os poros do revestimento, assim como os produtos de corrosão do aço acumulados entre o substrato e o revestimento, para que as reações de dissolução ocorram (AMIRUDIN & THIENY, 1995; FASTRUP & SAARNAK, 1988). Para o sistema de proteção aditivado com cápsulas

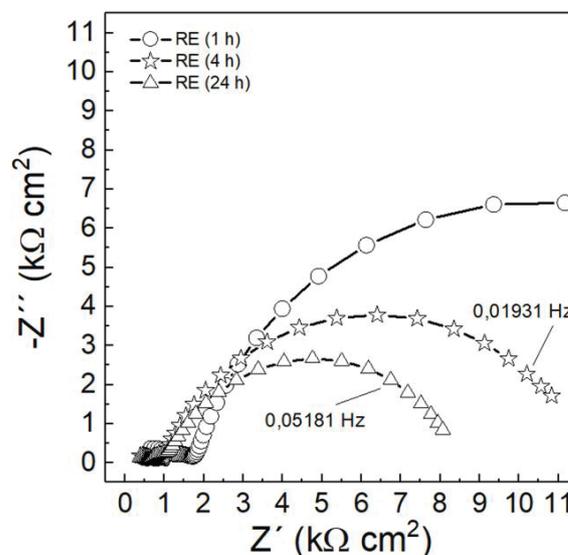
(RE-CMC.BTA), somente dois semicírculos foram verificados, os quais foram correlacionados com os processos identificados a partir espectro apresentado na Figura 42: corrosão do substrato e camada protetiva do revestimento.

FIGURA 43 – Espectros de EIE: diagramas de Bode obtidos para as amostras de aço carbono revestidas com revestimento epoxídico padrão (RE) 1 h (—○—), 4 h (—□—) e 24 h (—◇—) e com revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo benzotriazol (RE-CMC.BTA) 1 h (—●—), 4 h (—■—) e 24 h (—◆—) em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>. Ampliação do diagrama em altas frequências para as amostras de aço revestidas com o revestimento padrão (b).

(a) Diagrama de Nyquist:



(b) Ampliação da região em altas frequências do diagrama apresentado para a amostra RE:



Fonte: a autora (2019).

No plano complexo apresentado na Figura 43 observou-se, até 24 h de imersão, para as amostras RE-CMC.BTA, um comportamento resistivo mais elevado, quando comparado com o sistema RE. Além disso, notou-se que o comportamento resistivo do sistema RE-CMC.BTA diminuiu em função do tempo de imersão. Essa tendência pode ser consequência da permeação de eletrólito no sistema proteção. Desta forma, como resposta a entrada de eletrólito pelos poros do revestimento, pode-se considerar que o microrreservatório proposto apresentou liberação imediata do inibidor de corrosão BTA e, com o passar do tempo de imersão, o BTA remanescente continuou a ser liberado. Assim, pôde-se verificar que as microcápsulas de CMC-Na contendo BTA conferiram uma resposta de proteção ativa ao revestimento epoxídico. Os resultados apresentados também indicaram que as cápsulas biopoliméricas puderam ser utilizadas como sensor para a entrada de água no de revestimento, já que o inibidor só é liberado com a

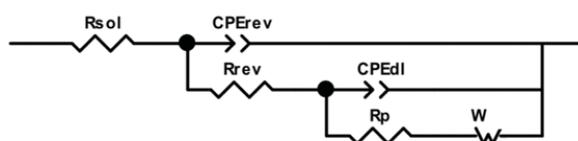
permeação de moléculas de água através do sistema de barreira. Além disso, vale ressaltar que o mecanismo de liberação do inibidor de corrosão, o intumescimento da matriz polimérica de CMC, possui a capacidade de atuar de forma a retardar a chegada de espécies agressivas (água, íons cloreto ou oxigênio dissolvidos) na superfície do substrato metálico. Sugerindo assim, que as microcápsulas de CMC tem a potencialidade de atuar antes mesmo do início dos processos de corrosão do substrato metálico.

A diminuição dos diâmetros dos semicírculos em função do tempo de imersão (baixas frequências) também foi observada para o sistema RE, entretanto os resultados indicaram menores magnitudes de resistência.

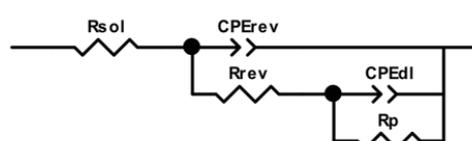
Dentro do contexto apresentado, os circuitos equivalentes propostos para o ajuste (*fitting*) dos dados das amostras de aço revestidas estão apresentados na Figura 44. No caso do revestimento aditivado com as cápsulas (Figura 44a), o circuito composto por  $R_{sol}$  – resistência da solução,  $R_{rev}$  – resistência do revestimento,  $CPE_{rev}$  – capacitância do revestimento,  $R_p$  – resistência de polarização e  $CPE_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica foi utilizado. O revestimento comercial foi representado pelo circuito apresentado na Figura 44b, onde um parâmetro de Warburg foi considerado ( $W$ ) para representar a ocorrência de processos difusionais (HIRAYAMA & HARUYAMA, 1991; LIU *et al.*, 2018; WALTER, 1986).

FIGURA 44 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para simular o comportamento das amostras de aço carbono revestidas com o revestimento padrão (RE) e com o revestimento epoxídico aditivado com as cápsulas de CMC-Na contendo BTA (RE-CMC.BTA) em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>.

(a) RE: revestimento padrão



(b) RE-CMC.BTA: revestimento aditivado com as microcápsulas de CMC-Na contendo BTA



Fonte: a autora (2019).

Os valores dos principais parâmetros elétricos calculados a partir do ajuste (*fitting*) dos dados estão apresentados na Tabela 9. O parâmetro elétrico resistência da solução ( $R_{sol}$ ) foi obtido a partir dos dados de EIE para o substrato metálico sem revestimento (aço nu) imerso em solução salina (seção 5.1), e foi fixado para o ajuste dos dados de impedância das amostras revestidas em  $0,13 \pm 0,01 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

TABELA 9 – Parâmetros elétricos calculados a partir do *fitting* dos dados de EIE para o  aço carbono revestido em meio a NaCl (50 mmol L<sup>-1</sup>). RE: revestimento epoxídico padrão e RE-CMC.BTA: revestimento epoxídico aditivado com 5% (m/m) de microcápsulas de CMC-Na contendo BTA.

Amostra	Tempo de imersão (h)	R <sub>rev</sub> (kΩ cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>rev</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>p</sub> (kΩ cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )
RE	1	1,81	0,0597	17,3	2,96
	4	1,00	0,0874	10,1	7,55
	24	0,71	0,454	3,80	2,01
RE-CMC.BTA	1	1,51	0,0270	127,0	2,70
	4	1,46	0,0365	46,7	2,85
	24	1,41	0,508	25,2	3,65

Fonte: a autora (2019).

A capacitância elétrica de um revestimento (CPE<sub>rev</sub>) é determinada pela sua área, espessura e constante dielétrica e pode ser representada pela Equação 17.

$$C_{rev} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 17}$$

Onde  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica relativa do revestimento  $\varepsilon_0$  é permissividade do vácuo (F cm<sup>-1</sup>),  $A$  é a área do revestimento (cm<sup>2</sup>) e  $d$  é a espessura do revestimento (HIRAYAMA & HARUYAMA, 1991).

Após 1 h de imersão das amostras de aço com o revestimento epoxídico contendo ou não as microcápsulas de CMC-Na (RE-CMC.BTA e RE) em solução aquosa, foram obtidos valores na ordem de 10<sup>-8</sup> F cm<sup>-2</sup> para o parâmetro elétrico CPE<sub>rev</sub>. Com o tempo de exposição em solução agressiva, foi observado um aumento nos valores, supostamente devido à difusão de moléculas de água a partir dos poros do revestimento. Segundo a literatura, a permissividade dielétrica da água é cerca de 20 vezes maior do que a permissividade dielétrica média de um revestimento orgânico, ou seja, a entrada de moléculas de água pode resultar em um aumento dos valores de CPE<sub>rev</sub> (KENDIG & SCULLY, 1990).

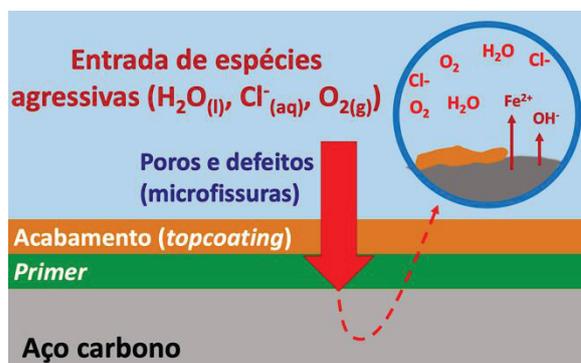
A impedância de um sistema composto por um revestimento intacto e não poroso, normalmente possui o perfil próximo ao de um capacitor puro. Porém, como consequência ao caminho condutivo gerado pela entrada de eletrólito, uma contribuição resistiva é observada para os sistemas de revestimento testados (RE e RE-CMC.BTA). Quando um sistema de barreira ainda não foi danificado, revestimentos orgânicos podem

apresentar elevada resistência, superior à  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ . De acordo com a Tabela 9, a ordem dos valores obtidos para o parâmetro  $R_{\text{rev}}$  após uma hora de imersão ( $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ), indicaram a presença de eletrólito em elevadas concentrações através do revestimento. Já, a tendência em diminuir dos valores de  $R_{\text{rev}}$  obtidos para o aço revestido com o revestimento padrão (RE), mostrou que as propriedades de barreira do revestimento comercial enfraquecem naturalmente quando em imersão em meio de íons cloreto. Por outro lado, os valores de  $R_{\text{rev}}$  obtidos para o sistema de proteção contendo as cápsulas, se manteve constante em função do tempo de imersão, o que pode estar associado com a formação de um filme de BTA na superfície do substrato (HIRAYAMA & HARUYAMA, 1991; LIU *et al.*, 2018).

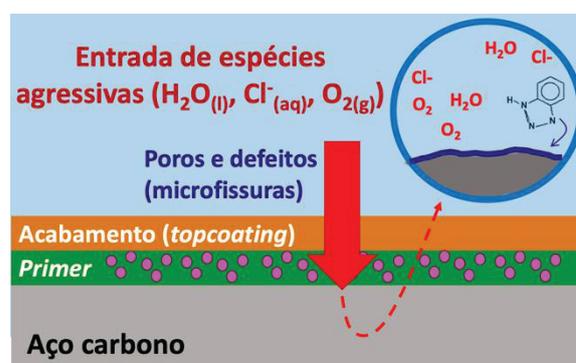
Quanto ao parâmetro  $R_p$  (resistência de polarização), o qual está intimamente relacionado com a velocidade de deterioração do substrato metálico (atividade eletroquímica), os valores indicaram maior taxa de corrosão para o sistema RE em todos os tempos de imersão avaliados. Assim, possivelmente após a liberação do inibidor de corrosão das microcápsulas de CMC-Na, houve a formação de um filme protetivo de BTA, devido à interação (complexação) entre as moléculas do inibidor com o substrato de aço. Essa premissa pode ser respaldada principalmente a partir dos valores de  $R_p$  obtidos após 24 h de imersão, quando grande parte do BTA encapsulado é liberado (cerca de 75%). O sistema RE-CMC.BTA apresentou um valor cerca de uma década maior ( $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ) do que o valor obtido para o sistema RE ( $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ). Na Figura 45 está ilustrado esquematicamente o mecanismo de funcionamento dos sistemas de proteção avaliados: com e sem a presença das microcápsulas de CMC-Na contendo BTA.

FIGURA 45 – Esquema ilustrativo comparando a atuação dos sistemas de revestimento epoxídico testados: (a) RE – revestimento controle e (b) RE-CMC.BTA – revestimento aditivado com as cápsulas.

(a) RE: revestimento padrão



(b) RE-CMC.BTA



Fonte: a autora (2019).

Os valores obtidos para a capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) formada entre a superfície do aço e o eletrólito, para os sistemas de proteção testados, apresentaram valores constantes e similares, na ordem de  $10^{-6}$  F  $cm^2$ , indicando que o acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito foi similar para ambos os revestimentos (LEAL *et al.*, 2018; SCHWEITZER, 2005).

Segundo os resultados discutidos e apresentados nesta seção, pode-se considerar que as microcápsulas de CMC-Na contendo o inibidor de corrosão BTA não interferiram negativamente na eficiência do revestimento epoxídico avaliado. E, principalmente, esses resultados também indicaram que a permeação do eletrólito, através do revestimento epoxídico, foi capaz de atuar como um estímulo para a liberação do inibidor de corrosão a partir do intumescimento da matriz encapsulante. Após o contato da CMC-Na com as moléculas de água, o BTA foi liberado de forma imediata e atuou como um inibidor de corrosão para o aço, diminuindo a taxa de corrosão do substrato (maiores valores de  $R_p$ ). Especificamente na reação catódica, a qual envolve a redução de moléculas água e/ou de oxigênio dissolvido em íons hidroxila. Os resultados também indicaram que o BTA remanescente nas cápsulas foi liberado de forma prolongada e sob demanda. Desta forma, infere-se que o sistema de armazenamento e liberação controlada para inibidores de corrosão a base do polímero CMC-Na conferiu proteção ativa ao revestimento epoxídico comercial e, portanto, pôde contribuir de forma a melhorar o sistema de proteção anticorrosivo, baseado em revestimento orgânico. Por fim, além da função estímulo responsiva do microrreservatório polimérico, este também foi capaz de atuar como um sensor à permeação de moléculas de água, conferindo assim uma vasta potencialidade de aplicação em sistemas de proteção de substratos metálicos onde a presença de moléculas de água e sua consequente permeação deva ser controlada, como em sistemas de revestimentos orgânicos utilizados nas indústrias automobilística, química e petroquímica e, até mesmo na indústria de construção civil, em armaduras de concreto.

## 6 CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado teve como um dos principais desafios desenvolver um processo simples e eficiente para produção de um sistema capaz de entregar inibidores de corrosão baseado em um mecanismo de liberação compatível com a aplicação requerida, revestimentos orgânicos com proteção ativa a processos corrosivos. Além disso, testar e avaliar o microrreservatório biopolimérico proposto em um sistema de proteção a base de resina epoxídica.

A partir da técnica de *spray drying* foi desenvolvida uma metodologia eficiente para a obtenção de um microrreservatório com baixo impacto ambiental, tanto a partir do material encapsulante envolvido, a carboximetilcelulose de sódio, quanto o processo (*spray drying*), o qual se demonstrou rápido, com bom rendimento e totalmente baseado em um sistema aquoso sem o uso de solventes tóxicos. Por meio das técnicas de caracterização das partículas obtidas, verificou-se que a morfologia das microcápsulas produzidas apresentou formato esférico e regular com natureza matricial e com diâmetro médio de 1,48  $\mu\text{m}$ , compatível a sistemas de revestimentos orgânicos. Além disso, os estudos de liberação por UV-vis mostraram uma liberação rápida e imediata do BTA encapsulado, com 40% de inibidor liberado nos primeiros cinco minutos de contato das cápsulas com o meio aquoso. O que tornou o microrreservatório adequado para os sistemas de proteção para o aço carbono AISI 1020, um substrato susceptível a corrosão em meio aquoso.

O microrreservatório obtido foi avaliado na presença do aço carbono nu por potencial de circuito aberto e EIE em meio salino. A partir dos resultados foi possível verificar que a presença da CMC-Na auxiliou positivamente a atuação do BTA como inibidor de corrosão do substrato metálico, pois contribuiu para que a superfície do aço carbono AISI 1020 estivesse mais disponível para que a reação de complexação com o inibidor ocorresse.

Por fim, as microcápsulas de CMC-Na contendo BTA foram aplicadas em revestimentos epoxídicos. As respostas obtidas pelas técnicas eletroquímicas sugeriram que a presença dos microrreservatórios não interferiu no efeito de barreira do revestimento epoxídico. E, além disso, uma das principais limitações dos revestimentos orgânicos, os quais podem apresentar porosidade e outros defeitos ao longo do tempo de exposição a ambientes agressivos, foram os responsáveis por permitirem a entrada de

eletrólito através da camada protetiva e desencadear a liberação do BTA das microcápsulas de CMC-Na. Um mecanismo de liberação imediato, o qual se mostrou adequado e conferiu uma resposta ativa quando houve a degradação da barreira física do revestimento epoxídico. Adicionalmente, a cápsula proposta pôde funcionar como um sensor para detectar a presença de água no revestimento, uma vez que o inibidor só é liberado quando moléculas de água permeiam através da camada protetiva. Ademais, segundo os valores do parâmetro elétrico resistência de polarização ( $R_p$ ), o BTA liberado das partículas de CMC-Na diminuiu a taxa de corrosão do substrato metálico em 634% na primeira hora de imersão e 563% após 24 horas de imersão, conferindo proteção ao aço carbono AISI 1020 nos estágios iniciais dos processos de corrosão.

Foi possível conferir uma melhora na eficiência anticorrosiva de revestimentos orgânicos comerciais, à base de resina epóxi, com a adição do sistema de liberação *on demand* baseado nos microrreservatórios biopoliméricos de CMC-Na contendo inibidor de corrosão. O microrreservatório proposto proporcionou características de proteção ativa ao revestimento comercial testado, pois liberou o inibidor de corrosão somente quando estimulado pela presença de moléculas de água, ocasionando em uma melhora na eficiência de proteção de substratos de aço carbono. Além disso, as microcápsulas de CMC- Na apresentaram potencial de aplicação em sistemas de proteção não aquosos, os quais degradam-se com a entrada de água na matriz polimérica, mesmo que em pequenas quantidades, e resultam na corrosão dos substratos metálicos adjacentes. Portanto, fornecem a possibilidade de serem utilizadas como um método sensível de se identificar de forma imediata a presença de água e com isso, a capacidade de reparar, substituir ou simplesmente informar a condição de sistemas de proteção, como os sistemas de revestimentos orgânicos utilizados na indústria automotiva e de construção civil.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Encapsulação de um pigmento (corante) para o desenvolvimento de uma cápsula sensor, capaz de identificar de forma inicial e visual a permeação de moléculas de água através do sistema de proteção baseado em revestimento orgânico.

## 8 REFERÊNCIAS

AGUIAR, J.; COSTA, R.; ROCHA, F.; ESTEVINHO, B. N. *et al.* Design of microparticles containing natural antioxidants: Preparation, characterization and controlled release studies. **Powder Technology**, 313, p. 287-292, 2017.

AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in organic coatings**, 26, n. 1, p. 1-28, 1995.

ANAL, A. K.; SINGH, H. Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery. **Trends in food science & technology**, 18, n. 5, p. 240-251, 2007.

ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; GHAFARI, S.; HAJIZADEH, A. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 58, p. 92-114, 2018.

ASTM. **Electrochemical Methods for Laboratory Corrosion Testing**. Acesso em: 06/11/2017.

BARCLAY, T. G.; DAY, C. M.; PETROVSKY, N.; GARG, S. Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, 221, p. 94-112, 2019.

BEKAS, D. G.; TSIRKA, K.; BALTZIS, D.; PAIPETIS, A. S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B: Engineering**, 87, p. 92-119, 2016.

BIERWAGEN, G. P. Reflections on corrosion control by organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, 28, n. 1, p. 43-48, 1996.

BISCARO, R. S.; BOTELHO, E. C.; TAKAHASHI, M. F. K.; FAEZ, R. *et al.* Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PAni-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz). **Polímeros**, 12, p. 318-327, 2002.

BLAISZIK, B. J.; KRAMER, S. L. B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S. *et al.* Self-Healing Polymers and Composites. *In*: CLARKE, D. R.;RUHLE, M., *et al* (Ed.). **Annual Review of Materials Research, Vol 40**. Palo Alto: Annual Reviews, 2010. v. 40, p. 179-211. (Annual Review of Materials Research).

BRAY, J. L. **Ferrous process metallurgy**. Wiley, 1954.

BURGER, W.; BURGE, M. J. **Digital Image Processing: An Algorithmic Introduction Using Java**. Springer London, 2009.

CAL, K.; SOLLOHUB, K. Spray Drying Technique. I: Hardware and Process Parameters. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 99, n. 2, p. 575-586, 2010.

CALEGARI, F.; DA SILVA, B. C.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. *et al.* Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, 138, p. 105329, 2020.

CAO, P. G.; YAO, J. L.; ZHENG, J. W.; GU, R. A. *et al.* Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Langmuir**, 18, n. 1, p. 100-104, 2002.

CARMONA, J.; GARCÉS, P.; CLIMENT, M. A. Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures. **Corrosion Science**, 96, p. 102-111, 2015.

CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERNANDES, S. C. M.; FREIRE, C. S. R. *et al.* Chitosan as a smart coating for controlled release of corrosion inhibitor 2-mercaptobenzothiazole. **ECS Electrochemistry Letters**, 2, n. 6, p. C19-C22, 2013.

CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X.; ANDERSON, D. P. Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 83, n. 2, p. 640-644, 2011.

CHEN, Z.; HUANG, L.; ZHANG, G.; QIU, Y. *et al.* Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, 65, p. 214-222, 2012.

CHOI, H.; KIM, K. Y.; PARK, J. M. Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets. **Progress in Organic Coatings**, 76, n. 10, p. 1316-1324, 2013.

CRAIG, B.; POHLMAN, S. L. **Forms of corrosion. In: ASM Handbook. Corrosion.** 9 ed. ed. ASM Internacional, 1992.

DA CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P.; CORDEIRO, G. G. O.; D'ELIA, E. *et al.* Electrochemical studies of the interface Fe/0.5molL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the presence of benzotriazole and tolytriazole. **Materials Chemistry and Physics**, 116, n. 2, p. 469-473, 2009.

DA SILVA, B. C.; DE OLIVEIRA, M.; FERREIRA, J. G. L.; SIERAKOWSKI, M. R. *et al.* Polyelectrolyte complexes from gum arabic and gelatin: Optimal complexation pH as a key parameter to obtain reproducible microcapsules. **Food Hydrocolloids**, 46, p. 201-207, 2015.

DAVIS, J. R. **Carbon and Alloy Steels.** ASM International, 1996.

DUBEY, R. Microencapsulation Technology and Applications. **2009**, 59, n. 1, p. 14, 2009.

EL-SAYED, S.; MAHMOUD, K. H.; FATAH, A. A.; HASSEN, A. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. **Physica B: Condensed Matter**, 406, n. 21, p. 4068-4076, 2011.

ESPOSITO, F.; DEL NOBILE, M. A.; MENSITIERI, G.; NICOLAIS, L. Water sorption in cellulose-based hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 60, n. 13, p. 2403-2407, 1996.

ESSER-KAHN, A. P.; ODOM, S. A.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. *et al.* Triggered Release from Polymer Capsules. **Macromolecules**, 44, n. 14, p. 5539-5553, 2011.

ESTEVINHO, B. N.; ROCHA, F.; SANTOS, L.; ALVES, A. Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications – A review. **Trends in Food Science & Technology**, 31, n. 2, p. 138-155, 2013.

FAGEL, J. E.; EWING, G. W. The Ultraviolet Absorption of Benzotriazole1a. **Journal of the American Chemical Society**, 73, n. 9, p. 4360-4362, 1951.

FANG, G.; WANG, Y.; DING, W.; HAN, N. *et al.* Self-immunity microcapsules for corrosion protection of steel bar in reinforced concrete. **Scientific Reports**, 5, p. 18484, 2015.

FASTRUP, B.; SAARNAK, A. AC impedance of painted and scribed steel panels under atmospheric exposure. **Progress in Organic Coatings**, 16, n. 3, p. 277-290, 1988.

FENG, Y.; CHENG, Y. F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel. **Chemical Engineering Journal**, 315, p. 537-551, 2017.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, 86, p. 17-41, 2014.

FINŠGAR, M.; MILOŠEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. **Corrosion Science**, 52, n. 9, p. 2737-2749, 2010.

FINŠGAR, M.; PETOVAR, B.; KHANARI, K.; MAVER, U. The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: Electrochemistry and surface analysis. **Corrosion Science**, 111, p. 370-381, 2016.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Tata McGraw-Hill, 2005.

FORSGREN, A. **Corrosion Control Through Organic Coatings**. CRC Press, 2006.

FRANÇA, D.; MEDINA, Â. F.; MESSA, L. L.; SOUZA, C. F. *et al.* Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. **Carbohydrate Polymers**, 196, p. 47-55, 2018.

GRIGORIEV, D. Chapter 8 - Anticorrosion Coatings with Self-Recovering Ability Based on Damage-Triggered Micro- and Nanocontainers A2 - Tiwari, Atul. *In*: RAWLINS, J. e HIHARA, L. H. (Ed.). **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. p. 283-333.

GURRAPPA, I.; YASHWANTH, I. V. S. Chapter 2 - The Importance of Corrosion and the Necessity of Applying Intelligent Coatings for Its Control. *In: TIWARI, A.; RAWLINS, J., et al (Ed.). Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. p. 17-58.

GUTIÉRREZ, E.; RODRÍGUEZ, J. A.; CRUZ-BORBOLLA, J.; ALVARADO-RODRÍGUEZ, J. G. *et al*. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, 108, p. 23-35, 2016.

HE, P.; DAVIS, S. S.; ILLUM, L. Chitosan microspheres prepared by spray drying. **International Journal of Pharmaceutics**, 187, n. 1, p. 53-65, 1999.

HIHARA, L. H. Chapter 1 - Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings. *In: TIWARI, A.; RAWLINS, J., et al (Ed.). Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. p. 1-15.

HIRAYAMA, R.; HARUYAMA, S. Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores. **Corrosion**, 47, n. 12, p. 952-958, 1991.

HU, J.; CAO, S.-a.; YIN, L.; GAO, Y. Electrochemical study on the corrosion of rusted carbon steel in dilute NaCl solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 61, n. 3, p. 139-145, 2014.

IZQUIERDO, J.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, B. M.; MARTÍN-RUIZ, L.; MENA, V. *et al*. Evaluation of the corrosion protection of steel by anodic processing in metasilicate solution using the scanning vibrating electrode technique. **Electrochimica Acta**, 178, p. 1-10, 2015.

JACOB, J.; HAPONIUK, J. T.; THOMAS, S.; GOPI, S. Biopolymer based nanomaterials in drug delivery systems: A review. **Materials Today Chemistry**, 9, p. 43-55, 2018.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, 26, n. 7, p. 816-835, 2008.

JYOTHI, N. V. N.; PRASANNA, P. M.; SAKARKAR, S. N.; PRABHA, K. S. *et al*. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, 27, n. 3, p. 187-197, 2010.

KANNAN, P.; JITHINRAJ, P.; NATESAN, M. Multiphasic inhibition of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>S gas environment. **Arabian Journal of Chemistry**, 11, n. 3, p. 388-404, 2018.

KENDIG, M.; SCULLY, J. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals. **CORROSION**, 46, n. 1, p. 22-29, 1990.

KHALED, K. F. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **Electrochimica Acta**, 48, n. 17, p. 2493-2503, 2003.

KONGDEE, A.; BECHTOLD, T. The complexation of Fe(III)-ions in cellulose fibres: a fundamental property. **Carbohydrate Polymers**, 56, n. 1, p. 47-53, 2004.

KOPEĆ, M.; SZCZEPANOWICZ, K.; MORDARSKI, G.; PODGÓRNA, K. *et al.* Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, 84, p. 97-106, 2015.

KOSEC, T.; LEGAT, A.; MILOŠEV, I. The comparison of organic protective layers on bronze and copper. **Progress in Organic Coatings**, 69, n. 2, p. 199-206, 2010.

LEAL, D. A.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; FERREIRA, M. G. S.; MARINO, C. E. B. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corrosion Science**, 130, p. 56-63, 2018.

LI, Z.; WANG, Y.; PEI, Y.; XIONG, W. *et al.* Effect of substitution degree on carboxymethylcellulose interaction with lysozyme. **Food Hydrocolloids**, 62, p. 222-229, 2017.

LIU, X.; GU, C.; WEN, Z.; HOU, B. Improvement of active corrosion protection of carbon steel by water-based epoxy coating with smart CeO<sub>2</sub> nanocontainers. **Progress in Organic Coatings**, 115, p. 195-204, 2018.

LOPEZ, C. G.; ROGERS, S. E.; COLBY, R. H.; GRAHAM, P. *et al.* Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 53, n. 7, p. 492-501, 2015.

LOUKOPOULOS, E.; KOSTAKIS, G. E. Recent advances in the coordination chemistry of benzotriazole-based ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, 395, p. 193-229, 2019.

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

MAIA, F.; YASAKAU, K. A.; CARNEIRO, J.; KALLIP, S. *et al.* Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. **Chemical Engineering Journal**, 283, p. 1108-1117, 2016.

MAKHLOUF, A. S. H. 6 - Protective coatings for automotive, aerospace and military applications: current prospects and future trends. *In: Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*: Woodhead Publishing, 2014. p. 121-131.

MARKHALI, B. P.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M.; SAYEBANI, M. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media. **Corrosion Science**, 75, p. 269-279, 2013.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. Longman Scientific & Technical, 1991.

MATALANIS, A.; JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. **Food Hydrocolloids**, 25, n. 8, p. 1865-1880, 2011.

MAY, C. **Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition**. CRC Press, 2018.

MEHDIPOUR, M.; NADERI, R.; MARKHALI, B. P. Electrochemical study of effect of the concentration of azole derivatives on corrosion behavior of stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Progress in Organic Coatings**, 77, n. 11, p. 1761-1767, 2014.

MENNUCCI, M. M.; BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement and Concrete Composites**, 31, n. 6, p. 418-424, 2009.

MIRABEDINI, S. M.; DUTIL, I.; FARNOOD, R. R. Preparation and characterization of ethyl cellulose-based core-shell microcapsules containing plant oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 394, p. 74-84, 2012.

MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K. Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance. **Progress in Organic Coatings**, 124, p. 296-302, 2018.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. CRC Press, 2005.

MOHSIN, M.; HOSSIN, A.; HAIK, Y. Thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol. **Materials Science and Engineering: A**, 528, n. 3, p. 925-930, 2011.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, 258, p. 17-37, 2014.

MONTEMOR, M. F.; SNIHIROVA, D. V.; TARYBA, M. G.; LAMAKA, S. V. *et al.* Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. **Electrochimica Acta**, 60, p. 31-40, 2012.

NGUYEN DANG, D.; LANARDE, L.; JEANNIN, M.; SABOT, R. *et al.* Influence of soil moisture on the residual corrosion rates of buried carbon steel structures under cathodic protection. **Electrochimica Acta**, 176, p. 1410-1419, 2015.

OBOT, I. B.; SOLOMON, M. M.; UMOREN, S. A.; SULEIMAN, R. *et al.* Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 79, p. 1-18, 2019.

OLSSON, C. O. A. Wet Corrosion of Stainless Steels and Other Chromium-Bearing Alloys. *In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*: Elsevier, 2017.

ONEDA, F.; RÉ, M. I. The effect of formulation variables on the dissolution and physical properties of spray-dried microspheres containing organic salts. **Powder Technology**, 130, n. 1, p. 377-384, 2003.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Wiley, 2011.

PAR, P. A. R. Application Note: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. 1985.

PEPPAS, N. A.; KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. **Advanced drug delivery reviews**, 11, n. 1, p. 1-35, 1993.

PIERUCCI, A. P. T.; ANDRADE, L. R.; BAPTISTA, E. B.; VOLPATO, N. M. *et al.* New microencapsulation system for ascorbic acid using pea protein concentrate as coat protector. **Journal of microencapsulation**, 23, n. 6, p. 654-662, 2006.

PLAWECKA, M.; SNIHIROVA, D.; MARTINS, B.; K.SZCZEPANOWICZ *et al.* Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvaneal substrates. **Electrochimica Acta**, 140, p. 282-293, 2014.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. **Corrosion Science**, 48, n. 10, p. 3208-3221, 2006.

POURBAIX, M.; STAEHLE, R. W. Electrochemical equilibria. *In: Lectures on electrochemical corrosion*: Springer, 1973. p. 83-183.

PREBAN, A. G. **Carbon Steels**. *In: ASM Handbook. Corrosion*. 9 ed. ed. ASM International, 1992.

PRINN, K. B.; COSTANTINO, H. R.; TRACY, M. Statistical modeling of protein spray drying at the lab scale. **Aaps Pharmscitech**, 3, n. 1, p. 32-39, 2002.

PUC CETTI, M.; GIOVAGNOLI, S.; ZELANTE, T.; ROMANI, L. *et al.* Development of Novel Indole-3-Aldehyde-Loaded Gastro-Resistant Spray-Dried Microparticles for Postbiotic Small Intestine Local Delivery. **J Pharm Sci**, 107, n. 9, p. 2341-2353, 2018.

RAMEZANZADEH, B.; GHASEMI, E.; ASKARI, F.; MAHDAVIAN, M. Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: Solution phase and coating phase studies. **Dyes and Pigments**, 122, p. 331-345, 2015.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. Elsevier Science, 2012.

RÉ, M.-I. Microencapsulation by spray drying. **Drying technology**, 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

RÉ, M.-I. Formulating Drug Delivery Systems by Spray Drying. **Drying Technology**, 24, n. 4, p. 433-446, 2006.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. Wiley, 2000.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4 ed. ed. John Wiley & Sons, 2008.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 2nd Ed. ed. McGraw-Hill Education, 2012.

ROCCIA, P.; MARTÍNEZ, M. L.; LLABOT, J. M.; RIBOTTA, P. D. Influence of spray-drying operating conditions on sunflower oil powder qualities. **Powder Technology**, 254, p. 307-313, 2014.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. Tapir Academic Press, 2004.

ROY, A.; SINGH, S. K.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, 12, n. 4, p. 453-469, 2014.

SABET BOKATI, K.; DEGHANIAN, C. Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6, n. 2, p. 1613-1624, 2018.

SABET BOKATI, K.; DEGHANIAN, C.; YARI, S. Corrosion inhibition of copper, mild steel and galvanically coupled copper-mild steel in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate. **Corrosion Science**, 126, p. 272-285, 2017.

SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M. *et al.* A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, 68, n. 3, p. 159-164, 2010.

SANNINO, A.; DEMITRI, C.; MADAGHIELE, M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications. **Materials**, 2, n. 2, p. 353-373, 2009.

SANSONE, F.; PICERNO, P.; MENCHERINI, T.; RUSSO, P. *et al.* Enhanced technological and permeation properties of a microencapsulated soy isoflavones extract. **Journal of Food Engineering**, 115, n. 3, p. 298-305, 2013.

SANTOS, L. R. L.; MARINO, C. E. B.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Silica/chitosan hybrid particles for smart release of the corrosion inhibitor benzotriazole. **European Polymer Journal**, 115, p. 86-98, 2019.

SCHWEITZER, P. E. P. A. **Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance**. CRC Press, 2005.

SERDECHNOVA, M.; KALLIP, S.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. Active self-healing coating for galvanically coupled multi-material assemblies. **Electrochemistry Communications**, 41, n. Supplement C, p. 51-54, 2014.

SILVA, R. S.; ALEMAN, C.; FERREIRA, C. A.; ARMELIN, E. *et al.* Smart Paint for anodic protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, 78, p. 116-123, 2015.

SINGH, A.; VAN DEN MOOTER, G. Spray drying formulation of amorphous solid dispersions. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 100, p. 27-50, 2016.

SINGH, P.; MEDRONHO, B.; ALVES, L.; DA SILVA, G. J. *et al.* Development of carboxymethyl cellulose-chitosan hybrid micro- and macroparticles for encapsulation of probiotic bacteria. **Carbohydrate Polymers**, 175, p. 87-95, 2017.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

SITTIPUMMONGKOL, K.; PECHYEN, C. Production, characterization and controlled release studies of biodegradable polymer microcapsules incorporating neem seed oil by spray drying. **Food Packaging and Shelf Life**, 18, p. 131-139, 2018.

SOLOMON, M.; UMOREN, S.; UDOSORO, I.; UDOH, A. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, 52, n. 4, p. 1317-1325, 2010.

SU, Y.; FU, Z.; ZHANG, J.; WANG, W. *et al.* Microencapsulation of Radix salvia miltiorrhiza nanoparticles by spray-drying. **Powder Technology**, 184, n. 1, p. 114-121, 2008.

SUBRAMANI, K.; AHMED, W. **Emerging Nanotechnologies in Dentistry: Processes, Materials and Applications**. Elsevier Science, 2011.

TAVARES, L.; FIGUEIRA, I.; MACEDO, D.; MCDUGALL, G. J. *et al.* Neuroprotective effect of blackberry (*Rubus* sp.) polyphenols is potentiated after simulated gastrointestinal digestion. **Food chemistry**, 131, n. 4, p. 1443-1452, 2012.

TEDIM, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; SALAK, A. N.; LISENKOV, A. *et al.* Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality. **Journal of Materials Chemistry**, 21, n. 39, p. 15464, 2011.

THE WORLD CORROSION ORGANIZATION. <http://corrosion.org/>. Acesso em: 19/12/2017.

TROMANS, D.; SUN, R. h. Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, 138, n. 11, p. 3235-3244, 1991.

TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, 33, n. 2, p. 91-100, 1998.

ULAETO, S. B.; RAJAN, R.; PANCRECIOS, J. K.; RAJAN, T. P. D. *et al.* Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. **Progress in Organic Coatings**, 111, p. 294-314, 2017.

VARNIER, K.; VIEIRA, T.; WOLF, M.; BELFIORE, L. A. *et al.* Polysaccharide-based hydrogels for the immobilization and controlled release of bovine serum albumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, 120, p. 522-528, 2018.

VASVÁRI, G.; KALMÁR, J.; VERES, P.; VECSENYÉS, M. *et al.* Matrix systems for oral drug delivery: Formulations and drug release. **Drug Discovery Today: Technologies**, 27, p. 71-80, 2018.

VELÁSQUEZ-COCK, J.; GÓMEZ H, B. E.; POSADA, P.; SERPA G, A. *et al.* Poly (vinyl alcohol) as a capping agent in oven dried cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, 179, p. 118-125, 2018.

VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. d. C.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. d. *et al.* Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material. **Carbohydrate Polymers**, 78, n. 4, p. 779-783, 2009.

WALLICK, D. Cellulose Polymers in Microencapsulation of Food Additives. p. 181-193, 2014.

WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, 26, n. 9, p. 681-703, 1986.

WANG, F.; ZHANG, F.; ZHENG, L.; ZHANG, H. Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel. **Applied Surface Science**, 423, n. Supplement C, p. 695-703, 2017.

WORLD STEEL ASSOCIATION. <https://www.worldsteel.org>. Acesso em: 06/11/2017.

XING, X.; WANG, J.; HU, W. Inhibition behavior of Cu-benzotriazole-calcium alginate gel beads by piercing and solidification. **Materials & Design**, 126, n. Supplement C, p. 322-330, 2017.

YABUKI, A.; KAWASHIMA, A.; FATHONA, I. W. Self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers served as pathways for the release of a corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, 85, p. 141-146, 2014.

YABUKI, A.; SHIRAIWA, T.; FATHONA, I. W. pH-controlled self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers providing an effective release of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, 103, p. 117-123, 2016.

YAO, J. L.; REN, B.; HUANG, Z. F.; CAO, P. G. *et al.* Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**, 48, n. 9, p. 1263-1271, 2003.

ZARRAS, P.; STENGER-SMITH, J. D. Chapter 3 - Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys. *In*: TIWARI, A.; RAWLINS, J., *et al* (Ed.). **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. p. 59-91.

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

ZIAEE, A.; ALBADARIN, A. B.; PADRELA, L.; FEMMER, T. *et al.* Spray drying of pharmaceuticals and biopharmaceuticals: Critical parameters and experimental process optimization approaches. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 127, p. 300-318, 2019.

ZUO, J.; ZHAN, J.; LUO, C.; DONG, B. *et al.* Characteristics and release property of polylactic acid/sodium monofluorophosphate microcapsules prepared by spray drying. **Advanced Powder Technology**, 28, n. 11, p. 2805-2811, 2017.