

SUELEN DA ROCHA GOMES

Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo metacriloxipropiltrimetoxisilano como formador de filme

São Paulo

2019

SUELEN DA ROCHA GOMES

**Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo
metacriloxipropiltrimetoxisilano como formador de filme**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências**

**São Paulo
2019**

SUELEN DA ROCHA GOMES

**Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo
metacriloxipropiltrimetoxisilano como formador de filme**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientadora
Prof^a. Dra. Idalina Vieira Aoki**

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Gomes, Suelen da Rocha

Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo metacriloxipropiltrimetoxisilano como formador de filme / S. R. Gomes -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

146 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Revestimentos autorreparadores I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki, por todo o apoio para o desenvolvimento deste trabalho. Por seus ensinamentos, sua solidariedade, sua cumplicidade, por todas as risadas, por seus puxões de orelha, por sua paciência, enfim, por toda a ajuda ao longo dessa jornada. O exemplo que levo é o modo como a senhora abraça sua vida profissional com extrema dedicação.

Agradeço a minha família, pais e irmãos, por sua paciência e por relevarem as ausências em alguns momentos, principalmente na etapa final do meu mestrado. A minha irmã Kelly que contribuiu imensamente durante o início do meu mestrado por me mostrar e ensinar como deve ser um texto acadêmico.

Agradeço ao pessoal do LEC por compartilharem as inseguranças, as dúvidas, o conhecimento e, também, agradeço aos momentos de descontração/risadas/piadas. Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse concluir esta etapa.

Ao meu grande amigo, Tiago Mendes Ferrer, que tive a sorte de conhecer no processo seletivo e que foi o meu companheiro em tudo. Agradeço por todas as risadas, as broncas, pelos seus conselhos, por nossa união durante o PAE, por tantos outros motivos que, se mencionasse todos eles, esta seção não teria fim.

Agradeço a outra grande amiga, Bruna Barros de Mattos Corrêa, que me ensinou muito sobre a parte experimental e, não somente isso, agradeço por nossas conversas, por seus conselhos, por sua preocupação com meus resultados, por sua ajuda na obtenção das tintas, enfim, por sua amizade.

A minha amiga mineirinha, Brunela Pereira da Silva, obrigada por compartilhar comigo todo o seu conhecimento nesta área (você é tão inteligente!!!), por ser tão companheira e por me ouvir nos momentos de cansaço e preocupação, principalmente, naqueles em que tudo parecia dar errado.

Agradeço à Tereza Regina, muito mais que a nossa técnica de laboratório, você é uma mãezona que cuida de todos nós. Agradeço por ouvir meus desabafos e inseguranças e por todos os almoços maravilhosos do grupo.

Agradeço ao Márcio Bispo e ao Emerson, do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, por me ajudarem a jatear os meus corpos de prova.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da Poli/USP, em especial, ao pessoal da secretaria (Elisete, Graça e Alexandre) e ao

Tadeu (sempre tão educado), da Oficina, que sempre tão atencioso me ajudou ao cortar minhas chapas.

Agradeço a Universidade de São Paulo e a Escola Politécnica da USP por possibilitarem a realização do curso de pós-graduação.

Agradeço a CAPES pelo incentivo da bolsa de mestrado.

RESUMO

A corrosão é um processo eletroquímico espontâneo e, sabendo que diversos metais estão sujeitos a este fenômeno, a sua deterioração é inevitável, o que impõe à comunidade científica desafios para retardar tal efeito. A literatura sobre o tema aponta como uma das ações mais recorrentes para alcançar esse retardo a aplicação superficial de películas poliméricas, dentre as quais destaca-se o desenvolvimento de revestimentos inteligentes. A incorporação na tinta de formadores de filmes encapsulados confere ao revestimento a característica de autorreparação, e a escolha de silanos como agentes reticulantes se destaca positivamente, uma vez que o filme gerado pela molécula apresenta caráter hidrofóbico. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é verificar, primeiro, a melhor condição de reticulação do silano (metacriloxipropiltrimetoxisilano) na presença de radiação ultravioleta e, segundo, se a adição de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo metacriloxipropiltrimetoxisilano encapsulado e também um híbrido (metacriloxipropiltrimetoxisilano/metilmetacrilato) encapsulado, em uma tinta epóxi base solvente confere ao metal proteção contra a corrosão pelo efeito de autorreparação. Para isso, estudou-se a cinética de polimerização do formador de filme e o seu encapsulamento em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina). Determinada a melhor condição de encapsulamento, corpos de prova de aço carbono foram pintados com a tinta contendo as microcápsulas produzidas. O efeito de autorreparação – desencadeado pela ruptura das microcápsulas ao se provocar um defeito mecânico no revestimento - foi comprovado pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) e por ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.

Palavras-chave: Revestimentos inteligentes. Microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina). Metacriloxipropiltrimetoxisilano. Metilmetacrilato. Corrosão. Autorreparação

ABSTRACT

Corrosion is a spontaneous electrochemical process and, knowing that several metals are subjected to this phenomenon, its deterioration is inevitable, which imposes challenges for scientific community to delay this effect. The literature on this subject points out, as one of the most recurrent actions to achieve this delay, the superficial application of polymer films, which stands out the development of smart coatings with self-healing properties. The incorporation of encapsulated film formers gives to coatings the self-healing-ability, and the choice of silanes as film-forming agent stands out positively since the film has a hydrophobic character. In this context, the aims of this study are, firstly, verify the best crosslinking condition of silane induced by UV light and, secondly, investigate whether the addition of poly(urea-formaldehyde-melamine) microcapsules containing methacryloxysilane and a hybrid (methacryloxysilane/methylmethacrylate) into the solvent-based epoxy coating brings protection to the metal against corrosion by self-healing effect. For this purpose, the polymerization kinetics of the film former by ultraviolet radiation and their encapsulation in poly(urea-formaldehyde-melamine) microcapsules were studied. Given the best encapsulation condition, carbon steel panels were coated with the self-healing paint. The self-healing effect - triggered by the rupture of the microcapsules caused by an induced mechanical defect in the coating - was demonstrated by techniques as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibrating electrode technique (SVET) and by accelerated corrosion tests in salt spray chamber.

Keywords: Smart coatings. poly(urea-formaldehyde-melamine) microcapsules. Methacryloxypropyltrimethoxysilane. Methylmethacrylate. Corrosion. Self-healing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição das folhas em uma lamela de haloisita.....	21
Figura 2 - Estrutura tubular de haloisitas.....	21
Figura 3 - Reação de formação de um polissiloxano a partir da hidrólise de um alcóxissilano seguida de uma reação de condensação	27
Figura 4 - Rota de preparação de um polímero com grupos alcóxidos: (i) copolimerização do metacrilato de metila e do 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano e (ii) policondensação dos grupos Si(OCH ₃) para formação da rede polimérica.....	30
Figura 5 - Rota de preparação de um híbrido funcionalizado: (i) funcionalização de um poliestireno sulfonado com 3-aminopropiltrimetoxissilano e (ii) policondensação dos grupos Si(OCH ₃) para formação da rede polimérica.....	30
Figura 6 - Mecanismo de cura por radiação ultravioleta do metacriloxipropiltrimetoxissilano.....	34
Figura 7 - Esquema de encapsulamento por coacervação	38
Figura 8 - Método de encapsulamento camada por camada: (A) imersão de um substrato em soluções de polieletrólitos de cargas opostas e (B) formação de cápsula oca pelo uso de um molde (núcleo) recoberto por polieletrólitos	40
Figura 9 - Representação de Nyquist.....	42
Figura 10 - Representação de Bode	43
Figura 11 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b,c) para aço carbono revestido com resina epóxi dopadas como inibidores de corrosão.....	44
Figura 12 - Representação esquemática do fluxo iônico medido pela técnica de SVET.....	45
Figura 13 - Aspecto dos corpos de prova revestidos com um primer alquídico contendo nanocontêineres após 0h e 96h de exposição à câmara de névoa salina.	47
Figura 14 - Estrutura molecular dos formadores de filmes encapsulados [metilmetacrilato (MMA) e metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS)] e dos fotoiniciadores testados [éter isobutílico de benzoína (BIE) e benzofenona (BZF)] ..	49
Figura 15 – Fluxograma dos ensaios de cinética de cura para as misturas MPTS:BIE e MPTS:BZF avaliadas nas razões mássicas 75:25 e 98:02	50
Figura 16 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo óleo de linhaça descrito na patente WO2014/032130 A1	52

Figura 17 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS	54
Figura 18 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS	58
Figura 19 – Medidor de camada úmida do tipo pente da marca Medtec, de modelo MED-360	63
Figura 20 – Medidor de espessura Dualscope® MP40 da Fischer® e máscara utilizada para a realização das medidas de espessura de camada seca	64
Figura 21 – Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios	65
Figura 22 – Microbroca manual utilizada na realização dos defeitos nos ensaios de EIE	66
Figura 23 – Esquema representativo das medições por SVET das amostras revestidas contendo ou não as microcápsulas	67
Figura 24 – Filmes de MPTS:BIE, após 5 dias de cura, com razão mássica MPTS:BIE de 98:02 (Figura 23 ^a) e de 75:25 (Figura 23 ^b)	71
Figura 25 – Efeito da redução do pH, causado pela adição de formaldeído, na morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS	75
Figura 26 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS realizadas em pH neutro	76
Figura 27 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS após ajustes na relação goma arábica e MPTS	77
Figura 28 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS contendo 1,2 g de melamina	79
Figura 29 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS contendo 1,5 g de melamina	79
Figura 30 - Melhor rota de síntese obtida para a obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS:BIE (razão mássica de 98:02) ...	81
Figura 31 – Influência da variação de temperatura e de pH para valores de energia de ativação (E) e coeficiente da taxa de reação (k) durante a reação de polimerização ureia-formaldeído	83
Figura 32 – Microcápsulas de poli(ureia-melamina) sintetizadas em pH 6 e temperatura de polimerização de 30 °C	84

Figura 33 – Espectros de infravermelho obtidos para a mistura MPT:BIE, para as microcápsulas de intactas contendo MPTS:BIE e para as microcápsulas rompidas	85
Figura 34 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (1:1 m/m) obtidas para todos os ensaios da Tabela 4	88
Figura 35 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (4:1 m/m) obtidas seguindo o protocolo indicado na Figura 15	89
Figura 36 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (4:1 m/m) obtidas para todos os ensaios da Tabela 5	89
Figura 37 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (2:1 m/m) obtidas seguindo o protocolo indicado na Figura 16. À direita, percebe-se buracos na parede da microcápsula (a microscopia é uma ampliação da microcápsula mostrada à esquerda)	94
Figura 38 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) após aumento da quantidade de goma arábica	95
Figura 39 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) utilizando rotação de 4600 rpm e rampa de aquecimento de 5°C/h com $T_{inicial} = 45^{\circ}C$	96
Figura 40 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) sintetizadas em pH neutro	96
Figura 41 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) obtidas pelas condições do ensaio Q (indicadas na Tabela 14)	97
Figura 42 - Melhor rota de síntese obtida para a obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m) para a razão MMA/MPTS (2:1 m/m)	99
Figura 43 - Espectros de infravermelho obtidos para a mistura MMA/MPTS:BIE, para as microcápsulas de intactas contendo MMA/MPTS:BIE e para as microcápsulas rompidas	100

Figura 44 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas	106
Figura 45 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 24 e 48 horas	107
Figura 46 - Diagramas de Nyquist para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6, 9, 24 e 48 horas.	108
Figura 47 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os sistemas sem defeito	109
Figura 48 – Outros modelos de circuitos equivalentes testados com os dados de EIE do sistema com microcápsulas sem defeito	110
Figura 49 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os sistemas com defeito	112
Figura 50 - Modelos de circuitos equivalentes com parâmetros que se relacionam com o processo difusivo	114
Figura 51 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas	115
Figura 52 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 24 e 48 horas	116
Figura 53 - Diagramas de Nyquist para os sistemas de pintura sem microcápsulas , com e sem defeito, e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE , com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6, 9, 24 e 48 horas	117
Figura 54 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os sistemas sem defeito	118
Figura 55 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os sistemas com defeito	120

Figura 56 – Influência do tempo de imersão na resistência da tinta dos sistemas sem defeito	123
Figura 57 – Efeito de autorreparação pela da comparação da resistência da tinta com o aumento do tempo de imersão.	124
Figura 58 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as amostras sem microcápsulas, com microcápsula contendo MPTS:BIE e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE após 3, 9 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L.....	126
Figura 59 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta sem microcápsulas expostos à névoa salina durante 720 horas.....	128
Figura 60 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta com microcápsulas contendo MPTS:BIE encapsulado expostos à névoa salina durante 720 horas	129
Figura 61 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE encapsulado expostos à névoa salina durante 720 horas	130
Figura 62 - Destacamento das chapas submetidas aos ensaios de corrosão por névoa salina para avaliação do grau de delaminação e de corrosão segundo norma ISO 4628-8	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Abreviação, nome químico e grupo funcional dos precursores alcóxisilanos mais empregados no processo sol-gel.....	29
Tabela 2 - Componentes da cápsula poli(ureia-formaldeído-melamina) e indicação da faixa percentual (em massa) sugerida no processo de síntese da patente WO2014/032130 A1	51
Tabela 3 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS..	55
Tabela 4 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 1:1	59
Tabela 5 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 4:1	59
Tabela 6 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 2:1	60
Tabela 7 – Influência da disponibilidade dos fotoiniciadores, BZF e BIE, na cinética de polimerização para razões mássicas de MPTS:fotoiniciador de 75:25 e 98:02....	69
Tabela 8 – Resultados para o tempo de cura para as razões mássicas de MPTS:BIE de 90:10, 94:06 e 96:04	70
Tabela 9 – Resultados dos ensaios realizados indicados na Tabela 10 para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS	73
Tabela 10 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poi(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS ..	74
Tabela 11 – Percentual mássico dos componentes utilizados na obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS:BIE (98:02 m/m)	80
Tabela 12 – Frequência de vibração identificadas nos espectros da Figura 33	85
Tabela 13 – Resultados dos ensaios realizados indicados na Tabela 14 para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS (2:1 m/m).....	91

Tabela 14 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 2:1	92
Tabela 15 - Percentual mássico dos componentes utilizados na obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m) para a proporção mássica de MMA/MPTS de 2:1.....	98
Tabela 16 - Frequência de vibração identificadas nos espectros da Figura 43.....	101
Tabela 17 - Valores de espessura de camada seca, em micrômetros, para o sistema sem microcápsulas, com microcápsulas contendo MPTS:BIE e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE.....	104
Tabela 18 - Valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIE ao circuito equivalente da Figura 47 na avaliação dos sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 h de imersão	110
Tabela 19 - Valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIE ao circuito equivalente da Figura 49 na avaliação dos sistemas com defeito após 6, 9 e 24 h de imersão	112
Tabela 20 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes da Figura 54 na avaliação dos sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 h de imersão	119
Tabela 21 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos do circuito equivalente da Figura 55 na avaliação dos sistemas com defeito após 6, 9 e 24 h de imersão	121
Tabela 22 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação dos sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 horas de imersão	122
Tabela 23 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação dos sistemas com defeito após 6, 9 e 24 horas de imersão	122

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	Revestimentos orgânicos com efeito autorreparador	19
2.1.1	Aditivos com inibidores de corrosão encapsulados.....	22
2.1.2	Aditivos com formadores de filmes encapsulados	24
2.2	Silanos como formadores de filmes	26
2.2.1	Filmes híbridos de silanos.....	28
2.2.2	Silanos como agentes ativos para autorregeneração de revestimentos protetores	32
2.3	Encapsulamento do formador de filme ou inibidor	35
2.3.1	Método de encapsulamento por coacervação.....	37
2.3.2	Método de encapsulamento por polimerização por emulsão	38
2.3.3	Método de encapsulamento Layer-by-Layer	39
2.3.4	Determinação da eficiência do encapsulamento	40
2.4	Técnicas para avaliação do efeito autorreparador nas tintas.....	41
2.4.1	Técnicas eletroquímicas.....	41
2.4.1.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	41
2.4.1.2	Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET).....	44
2.4.2	Ensaio acelerados	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Materiais.....	48
3.2	Métodos	48
3.2.1	Avaliação da cinética de cura dos formadores de filmes metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) e metilmetacrilato (MMA).....	48
3.2.2	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina).....	51

3.2.2.1	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura metacriloxipropiltrimetoxissilano:éter isobutílico de benzoína (MPTS:BIE).....	52
3.2.2.2	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo o híbrido metilmetacrilato/metacriloxipropiltrimetoxissilano:éter isobutílico de benzoína (MMA/MPTS:BIE).....	56
3.2.3	Caracterização das microcápsulas obtidas por espectroscopia na região do infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura.....	61
3.2.4	Determinação da quantidade de MPTS e de MMA/MPTS encapsulado	61
3.2.5	Aditivação das microcápsulas na tinta	62
3.2.6	Aplicação da tinta em chapas de aço carbono 1020 e medida de espessura de camada seca	62
3.2.7	Ensaio de EIE.....	64
3.2.8	Ensaio com SVET	66
3.2.9	Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Avaliação da cinética de cura dos formadores de filmes metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e metilmetacrilato (MMA).....	68
4.2	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura metacriloxipropiltrimetoxissilano:éter isobutílico de benzoína (MPTS:BIE)	72
4.2.1	Caracterização das microcápsulas por espectroscopia na região do infravermelho e determinação da quantidade de MPTS encapsulado	84
4.3	Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo o híbrido metilmetacrilato/metacriloxipropiltrimetoxissilano:éter isobutílico de benzoína (MMA/MPTS:BIE).....	87
4.3.1	Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 1:1.....	87
4.3.2	Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 4:1.....	88

4.3.3	Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 2:1.....	90
4.3.3.1	Caracterização das microcápsulas por espectroscopia na região do infravermelho..	100
4.4	Aplicação da tinta em chapas de aço carbono 1020 e medida de espessura de camada seca	102
4.5	Ensaio de EIE.....	105
4.5.1	Ensaio de EIE para as microcápsulas contendo MPTS:BIE.....	105
4.5.2	Ensaio de EIE para as microcápsulas contendo o híbrido MMA/MPTS:BIE.....	114
4.5.3	Comparação dos sistemas MMA/MPTS:BIE e MPTS:BIE	122
4.6	Ensaio com SVET	124
4.7	Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	127
5	CONCLUSÕES.....	132
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
	REFERÊNCIAS.....	135

1 INTRODUÇÃO

A degradação dos metais pela corrosão é um processo inevitável e as ações propostas para retardar a deterioração visam não somente reduzir as perdas materiais e financeiras como também minimizar os processos de manutenção a fim de prolongar a vida útil do metal. A literatura especializada no tema indica que uma das ações mais recorrentes é a aplicação de películas poliméricas, pois elas dificultam a exposição direta ao meio agressivo retardando a cinética das reações catódicas e anódicas. Entretanto, a aplicação destes revestimentos não garante que o metal esteja protegido em sua totalidade, pois o tempo de vida útil desse filme é comprometido pelo intemperismo ambiental, químico e físico. [1–3]

Desse modo, a elaboração de revestimentos mais robustos que não sejam tão vulneráveis às intempéries impõe-se como uma das instigações da comunidade científica. Sendo assim, o desenvolvimento de revestimentos inteligentes vem ao encontro dessa lacuna pois, neles são incorporados materiais (como substâncias reticulantes ou inibidores de corrosão) encapsulados agregando ao filme a característica de autorreparação. O fenômeno de autorreparação pode ser visualizado, por exemplo, pela ocorrência de um defeito mecânico na tinta protegido por esses revestimentos. Se, no momento em que o defeito for feito houver a ruptura das microcápsulas, o material encapsulado preencherá a região exposta do metal e formará um filme protetor no local do defeito. [4,5]

No entanto, são diversos os obstáculos para a produção desses revestimentos inteligentes tais como, o tamanho das microcápsulas, a seleção da melhor matriz polimérica, a seleção das substâncias reticulantes e dos formadores de filmes (monômeros), as condições para reticulação do filme, entre outros. Nesta perspectiva, como opção de agente reticulante destaca-se a escolha de silanos pelo fato da maioria das moléculas apresentarem baixa viscosidade, possuírem em sua estrutura molecular uma longa cadeia apolar que confere hidrofobicidade ao filme e serem facilmente encapsulados devido a sua baixa massa molecular. [2,6–9]

Nesse estudo foram desenvolvidos dois revestimentos inteligentes pela adição de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo formadores de filmes encapsulados. No primeiro foram adicionadas microcápsulas com o monômero metacriloxipropiltrimetoxisilano encapsulado e, no segundo, foram adicionadas microcápsulas contendo um híbrido (composto pelo

metacriloxipropiltrimetoxisilano e pelo metilmetacrilato) encapsulado. A proposta foi verificar se o fenômeno de autorreparação poderia ocorrer pela exposição à radiação ultravioleta e avaliar se o filme formado oferecia proteção à corrosão.

Na maioria dos revestimentos inteligentes desenvolvidos, a reparação autônoma acontece em altas temperaturas e pelo uso de catalisadores.[10] O destaque deste estudo recai quando o fenômeno ocorre na condição de cura por radiação eletromagnética, que é justificado pelas recentes pesquisas que exploram a ocorrência dessas regenerações em condições de temperaturas amenas e, inclusive, na ausência de catalisadores. [11]

Portanto, o desenvolvimento de um revestimento inteligente capaz de se autorreparar pela exposição à luz ultravioleta, pode atender as expectativas da comunidade científica no que se refere ao desenvolvimento de processos com menores tempos, baixos custos energéticos e ambientalmente amigáveis.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Revestimentos orgânicos com efeito autorreparador

Em virtude de suas características físicas, como rigidez e resistência, os metais e suas ligas são usados em diversas estruturas da marinha, da aeronáutica, da construção civil e do patrimônio cultural. No entanto, por serem suscetíveis à corrosão, geram perdas de energia e de material, além do aumento de despesas financeiras em razão da adoção de práticas para retardar o processo corrosivo. [1]

Uma prática comum de preservação dos materiais metálicos é a aplicação dos revestimentos orgânicos que conferem ao substrato propriedades singulares, como resistência mecânica, boa aparência e bioatividade. [2] Logo, seu uso retarda a cinética das reações catódicas e anódicas já que dificulta o contato de espécies agressivas ao substrato. [3] Em componentes metálicos que operam em ambientes aquosos e salinos, o emprego desses revestimentos é crítico, pois, uma de suas limitações é a impossibilidade de retardar a corrosão quando a camada sofre algum tipo de defeito. [2]

Na aplicação de revestimentos orgânicos, o filme polimérico é vulnerável a alterações físicas e químicas e alguns elementos (composição da tinta, condições de cura, adesão, escolha errada do tipo tinta para determinado substrato, aplicação incorreta do revestimento), combinados ou isolados, podem estimular falhas e diminuir o tempo de vida útil do metal. Por exemplo, o aparecimento de fissuras que, por serem de difícil detecção e reparação, tornam o metal mais suscetível ao processo corrosivo. [3,4]

Ainda que a proteção conferida pelos revestimentos orgânicos seja eficaz e apresente menor custo em relação a outros métodos, obstáculos como a manutenção da estabilidade do filme (a difusão da água, de oxigênio, de sais solúveis e de alguns poluentes prejudicam sua propriedade de barreira) e a obtenção de robustez mecânica ainda precisam ser ultrapassados. [3]

Posto isto, a habilidade de autorreparação, intrínseca em alguns sistemas biológicos, inspira o desenvolvimento de revestimento orgânicos com esta propriedade. Para este estudo, destaca-se o desenvolvimento de revestimentos com características similares, cuja composição contém substâncias encapsuladas que permitem a ação autorreparadora sem necessidade de qualquer intervenção

externa. [11] Os sistemas que possuem essa habilidade são classificados em duas categorias de acordo com o modo de reparação. [12]

- INTRÍNSECO: materiais que são capazes de reparar um defeito por meio dos seus próprios componentes.

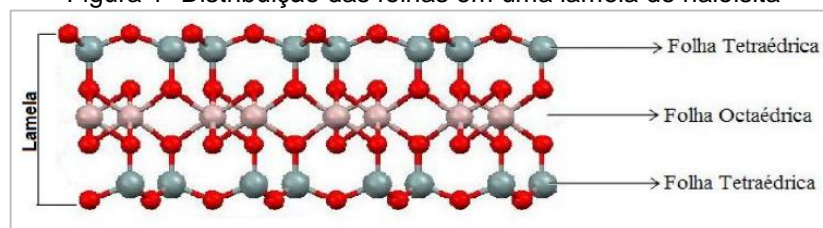
- EXTRÍNSECO: materiais nos quais o agente com propriedade reparadora deve ser incorporado na matriz.

Quando comparado ao sistema intrínseco, o extrínseco é vantajoso na medida em que sua aplicação pode ser feita em diversos sistemas poliméricos e a reparação dos defeitos é melhor alcançada. [12] Neste estudo, o modo de reparação empregado foi o extrínseco que exige que uma substância reticulante seja encapsulada em microcápsulas e estas sejam inseridas na matriz polimérica. Na ocorrência de um defeito ou fissura, as microcápsulas são rompidas e o material encapsulado preenche a região do defeito, reparando-a. [13]

Logo, a reprodução de um sistema autorreparador extrínseco é feita a partir da incorporação de carregadores à matriz seja por carregadores inorgânicos preenchidos com o agente reparador (nanocontêineres) ou por carregadores esféricos (microcápsulas poliméricas) igualmente preenchidos com o monômero. [13]

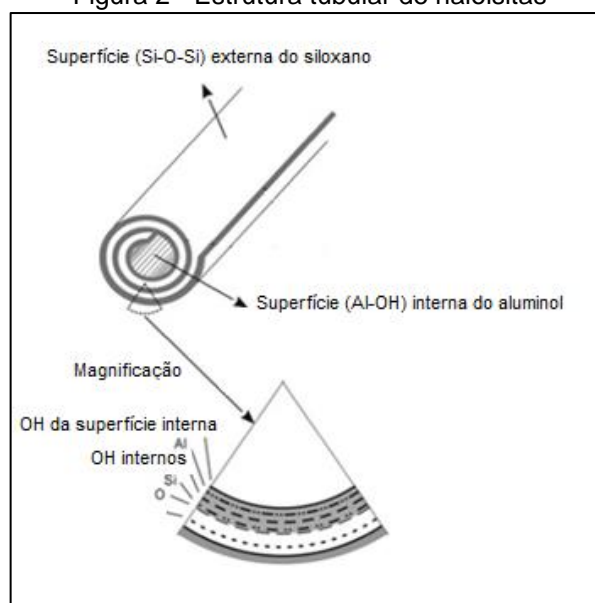
Diversos são os materiais que compõem os carregadores inorgânicos, tais como, nitreto de boro, nanotubos de carbono, argilominerais e materiais mesoporosos. [14–16] Para os materiais compostos por argilominerais, por exemplo, a inserção do monômero é facilitada pela organização espacial dos átomos que formam tubos ou cavidades naturais. A haloisita é um argilomineral à base de silicato de alumínio bastante utilizado como carregador tubular, pois, consiste de cilindros ocos formados por múltiplas lamelas decorrentes do processo de condensação de folhas tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio (Figura 1 e Figura 2) O emprego de materiais mesoporosos também é favorável devido ao grande volume de poros presentes em sua estrutura tornando-os excelente opção para sistemas de liberação. [14,16,17]

Figura 1- Distribuição das folhas em uma lamela de haloisita



Fonte: Zatta, 2010. [16]

Figura 2 - Estrutura tubular de haloisitas



Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2016. [18]

Por sua vez, nos carregadores esféricos a formação da parede externa protetora acontece pela utilização de materiais poliméricos como poli(ureia-formaldeído), etilcelulose, metilcelulose, polisobutileno, poliésteres, poliuretano, polietilenoglicóis. [19–21] O estudo pioneiro a explorar o mecanismo de autorreparação foi apresentado para um compósito de matriz epoxídica na qual foram adicionados diretamente na matriz um catalisador de Grubb, em fase sólida, e microcápsulas contendo o monômero dicitlopentadieno. A fissura provocada na matriz rompeu as microcápsulas, liberando o monômero líquido, que reagiu com o catalisador e formou uma rede polimérica reparando o dano sofrido em 75%. [5]

Para obtenção do efeito autorreparador em revestimentos orgânicos, duas estratégias podem ser utilizadas: a dopagem da tinta diretamente com inibidores de corrosão e a dopagem de materiais ativos encapsulados. A dopagem direta pode causar interações indesejáveis entre o inibidor e matriz e modificar as propriedades de barreira do revestimento. [2] A segunda estratégia supera essas limitações, pois

as cápsulas são divididas em duas partes: núcleo e casca. No núcleo há o componente ativo envolto pela casca (parede externa) cuja função será a de proteger e/ou armazenar este material ativo. Deste modo, encapsula-se o agente que promoverá a autorreparação para minimizar as interações indesejáveis com a matriz polimérica e, no momento da fissura ou defeito, o material encapsulado é liberado retardando o processo corrosivo. [5] É importante que a parede da cápsula seja impermeável para prevenir vazamentos do material ativo e que as cápsulas produzidas sejam química e mecanicamente estáveis e, também, compatíveis com a matriz. [2]

Nos revestimentos orgânicos, as cápsulas funcionam como aditivos otimizando as propriedades de barreira mediante resposta a um estímulo externo, como calor, radiação, indução mecânica, pH, umidade e temperatura. Deste modo, o emprego destes revestimentos autorreparadores configura-se como uma alternativa e/ou uma nova estratégia aos métodos de proteção convencionais, já que o tempo de vida útil do filme é, em sua maioria, prolongado gerando uma redução de gastos com manutenção. [2]

2.1.1 Aditivos com inibidores de corrosão encapsulados

A maioria dos inibidores de corrosão são bases de Lewis, logo, são moléculas que em sua estrutura molecular possuem heteroátomos com um ou mais pares de elétrons não compartilhados que podem ser doados a um eletrófilo, ocupando seus orbitais moleculares vazios. [22] Quando dissolvidos em um meio corrosivo, pela transferência de elétrons, adsorvem-se na superfície metálica, protegendo-a do processo corrosivo. [23–25] Contudo, sua adição direta em revestimentos orgânicos nem sempre aumenta o desempenho anticorrosivo, pelo contrário, pode diminuí-lo. O inibidor 2-mercaptobenzotiazol utilizado para proteção de ligas de alumínio, apenas confere proteção à liga quando dissolvido no eletrólito; ao ser diretamente disperso em uma tinta promove um efeito prejudicial à matriz e é desativado. [26]

Para facilitar a adição dos inibidores nas tintas utiliza-se o método de encapsulamento, uma vez que a parede externa protetora evita a interação entre o inibidor e a matriz. Entretanto, o seu encapsulamento é desafiador, pois prevalecem inibidores de tamanho molecular grande que precisam reparar áreas de defeito de vários tamanhos, o que, por sua vez, requer uma cápsula também maior (para

comportar grande volume do agente reparador) dificultando sua dispersão uniforme na tinta. Isto pode implicar na redução da propriedade de barreira do revestimento devido ao tamanho e/ou incompatibilidade com a matriz, o que aumentaria a porosidade do filme e a suscetibilidade ao processo corrosivo. [2,26]

Portanto, muitas e diferentes estratégias de encapsulamento para inibidores podem ser aplicadas, mas sua seleção depende do mecanismo de ativação desejado, do tipo de inibidor a ser encapsulado e do tipo de tinta onde serão incorporados. Atualmente, é recorrente o emprego de nano/microcontêineres carregados com inibidores de corrosão, pois são capazes de liberar os inibidores de corrosão no momento em que o substrato está em contato com o eletrólito, por variados mecanismos de ativação, sendo os mais comuns por mudança de pH, difusão, ruptura mecânica e processo de troca iônica. [26–28]

Em um estudo comparativo do efeito que nanocontêineres de sílica mesoporosa de diferentes tamanhos, carregados com mercaptobenzotiazol, causariam em uma matriz polimérica, Borisova et al. (2013) identificaram que quanto maior seu tamanho, menor é o efeito de barreira da matriz. No que se refere ao efeito do tamanho de nanocontêineres na performance da autorreparação e na ação anticorrosiva, o estudo demonstra, pelos resultados fornecidos pela técnica de varredura por eletrodo vibratório, que para dois nanocontêineres de diâmetro 80nm e 700nm, o de maior diâmetro apresentou acentuada corrosão e pior foi a performance de autorreparação, provavelmente, pela introdução de tensão e defeitos relacionados ao tamanho e a formação de grandes aglomerados na tinta. [29]

Em outro estudo realizado com o propósito de investigar a liberação do inibidor dodecilamina, em diferentes condições de pH, utilizando nanocontêiner de sílica, Falcón, Batista e Aoki (2014) concluíram que em pH ácido a resposta do nanocontêiner foi melhor, pois a liberação do inibidor foi quatro vezes mais rápida que em condições de pH básico e neutro. Foram observados também o efeito de reparação na tinta e diminuição da cinética de corrosão pela ação da dodecilamina através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por ensaios acelerados de corrosão. [30]

Várias moléculas e sais podem ser utilizados como inibidores de corrosão, dentre os quais destaca-se o uso de sais de terras raras, principalmente, os sais compostos por cério. Para melhor compreensão do efeito autorreparador promovido por inibidores de corrosão, uma resina epóxi foi aditivada com inibidores

encapsulados em poliestireno. Cotting e Aoki (2016) identificaram pelos ensaios de EIE, pela técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) e de corrosão acelerada, que tanto a autorreparação quanto a proteção contra a corrosão foram promovidas pela adição dos inibidores de corrosão octilsilanol e íons Ce (III) encapsulados em microcápsulas de poliestireno. Concluíram, também, que a aditivação melhorou o desempenho protetor, inclusive, em ensaios de imersão em solução salina superiores a 120 horas. [31]

2.1.2 Aditivos com formadores de filmes encapsulados

Ao utilizar formadores de filmes encapsulados nos revestimentos autorreparadores são desejáveis algumas características para essas substâncias para que a polimerização do material seja adequada e o filme formado proteja o metal da corrosão. Alguns parâmetros importantes são: boa capacidade de espalhamento ao longo da superfície metálica, facilidade de penetração em fendas, característica hidrofóbica para o filme formado, entre outros. [32] Logo, a seleção de novos materiais formadores de filmes (mistura de polímeros, preparação de híbridos orgânicos/inorgânicos) e a investigação de condições que acelerem o processo de reticulação são propostas para a otimização de processos que visam menores tempos de fabricação, menores custos e uso de compostos de baixa toxicidade ao meio ambiente. [33]

Neste estudo será desenvolvido dois revestimentos inteligentes pela adição de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo formadores de filmes encapsulados: em um será encapsulado um silano, o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), e no outro uma mistura entre o MPTS e o metilmetacrilato (MMA). As duas moléculas atendem aos parâmetros citados para seleção de um bom formador de filme e possuem baixa toxicidade ao meio ambiente. Destaca-se, ainda, que os silanos apresentam bom comportamento de reparação - devido à facilidade de reticulação – podendo ser encapsulados para obtenção de um sistema de reparação extrínseca.

Diversos experimentos que envolvem o conceito de reparação são essenciais para a compreensão do uso de silanos encapsulados como agentes de autorreparação. Sendo assim, o levantamento bibliográfico de autores como Song, Y.K., White, S.R. e Cho, S.H., destacam o encapsulamento de aditivos e são um recorte teórico importante para o desenvolvimento da proposta deste estudo.

Pioneiro, o estudo de White et al. (2001) obteve êxito ao conseguir que a recuperação da matriz ocorresse autonomicamente e serviu como referência para publicações subsequentes que difundiram a aplicação das cápsulas em diversos materiais e áreas. [5] O estudo de Caruso et al. (2008) observou que algumas variáveis como tamanho da microcápsula, tipo de matriz, tipo de catalisador e os estímulos externos poderiam afetar a performance da autorreparação. [34]

A fim de melhorar a capacidade autônoma de reparação, outros materiais e novas condições foram estudadas, destacando-se, a redução do tamanho das cápsulas e a seleção de substâncias que polimerizassem na presença de umidade ou oxigênio, diminuindo a utilização de catalisadores. [10,35–39] Também se tornaram tema de investigação compostos orgânicos formadores de filme como: óleo de linhaça, óleo de tungue, metilmetacrilato e isocianatos. [40–43]

Um sistema de encapsulamento quimicamente estável composto por polimetilssiloxano hidroxifuncionalizado, polidietoxissiloxano e por dibutil estanho dilaurato (um catalisador organometálico) foi tema de um estudo feito por Cho, White e Braun (2009). Nesse sistema, apenas o catalisador foi encapsulado em microcápsulas de poliuretano e o material ativo foi adicionado diretamente no revestimento de vinil éster de epóxi ficando em uma fase separada. Para apresentar o material ativo em fase separada, foram analisados vários itens como imiscibilidade e distribuição do tamanho das gotas na matriz. Ainda assim, os autores observaram que baixos valores de eficiência de recuperação foram obtidos, menores, inclusive, que os apresentados na pesquisa pioneira indicada por White et al. (2001), porém, o sistema apresentou bons resultados para o emprego de materiais ativos a base de silanos como materiais autorreparadores. [44]

O estudo de um formador de filme orgânico realizado por Szabó, Teledgi e Nyikos (2015) identificou habilidades de autorreparação e de resistência à corrosão ao encapsularem óleo de linhaça combinado com um inibidor de corrosão, a octadecilamina. A combinação óleo de linhaça/octoato de cobalto/octadecilamina foi superior em comparação às combinações óleo de linhaça/ octoato de cobalto e óleo de linhaça/octadecilamina. [43]

A fim de avaliarem a eficiência de reparação em termoplásticos à temperatura ambiente, Celestine, Sottos e White (2015) aditivaram uma matriz acrílica com microcápsulas contendo polimetilmetacrilato (PMMA) e anisol e observaram que os melhores resultados de reparação - com base na recuperação da tenacidade à

fratura - foram obtidos em um intervalo de 3 dias sendo que o máximo de eficiência atingido foi de 89%. Concluíram, ainda, que a eficiência na reparação mostrou ser dependente tanto do tempo de cicatrização ou reparação como da concentração de microcápsulas. [40]

A reação de reparação governada pelas condições de umidade foi estudada por Yi et al. (2015). Nessa pesquisa, materiais derivados de isocianato (diisocianato de isoforona e difenilmetano diisocianato) foram encapsulados em cápsulas de melamina-formaldeído e adicionados em uma resina epóxi. Por meio de ensaios de EIE e de ensaios de imersão, associados à microscopia eletrônica de varredura (MEV), os autores concluíram que o ataque corrosivo foi interrompido pela formação de um material sólido na região do defeito. [42]

Portanto, os estudos destacados acima apresentam algumas opções de formadores de filme, principalmente aqueles à base de silanos, e diferentes condições de cura - uso de catalisadores ou endurecedores, cura térmica - para obtenção do efeito de autorreparação.

2.2 Silanos como formadores de filmes

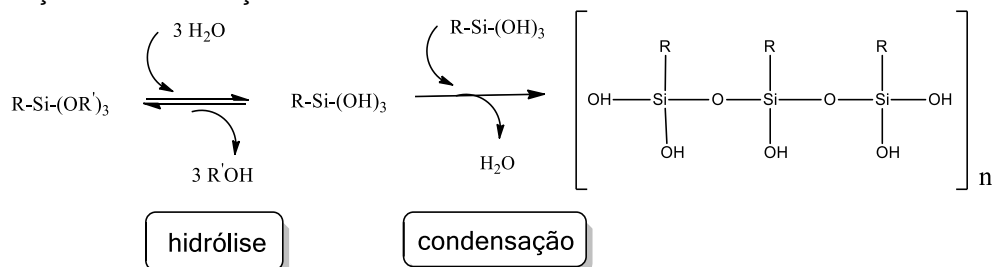
A maioria dos mecanismos anticorrosivos baseia-se, principalmente, na passivação da superfície metálica e/ou na geração de uma nova barreira física isolante na área danificada. O uso de silanos organofuncionais, com longa cadeia hidrofóbica, estabeleceu um novo mecanismo de proteção através da combinação sinérgica da característica hidrofóbica do filme com o efeito de passivação do substrato metálico. [2]

Os compostos a base de silanos são estudados em razão da crescente necessidade do emprego de tecnologias “verdes” nas indústrias. Silanos tem fórmula geral $R'-Si-(RO)_3$, sendo R' uma cadeia de hidrocarbonetos, funcionalizada ou não, e RO grupos alcóxi facilmente hidrolisáveis. Em materiais compostos por silanos, maiores aderências em substratos metálicos são obtidas mediante reações de hidrólise dos grupos alcóxi. A partir da formação de grupos $Si-OH$, as reações de condensação passam a ocorrer produzindo polissiloxanos, ou seja, a reação de condensação produz oligômeros que contêm grupos tetraédricos de silício e átomos de oxigênio que formam pontes $Si-O-Si$ (Figura 3). [7]

As propriedades do oligômero formado dependem do grau de polimerização e de ligações cruzadas (reticulação) que são influenciadas pela seleção dos reagentes

e pelo uso de reticulantes (como ácidos, alta temperatura ou radiação eletromagnética). [7]

Figura 3 - Reação de formação de um polissiloxano a partir da hidrólise de um alcóxissilano seguida de uma reação de condensação



Fonte: Adaptado de Pantoja et al., 2010. [45]

As condições ótimas de formação dos polissiloxanos dependerão das condições do processo de hidrólise, sendo o pH, a estrutura molecular do silano e concentração do silano em solução itens importantes a serem observados. Eles se ligam ao metal por ligações covalentes do tipo Si-O-Metal, formadas a partir da reação entre silanol e hidroxila presentes na superfície metálica após tratamento alcalino. [6] O pH é um importante catalisador da reação, pois, a formação das ligações Si-O-Si e Si-O-Metal está diretamente relacionada a quantidade de grupos alcóxi hidrolisáveis do silano. [6]

A fim de identificar a influência do pH na catálise da reação de hidrólise para o γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano, foram estudadas reações de hidrólise em pH 2, 4, 6, 8 e 10, ajustadas com ácido acético ou hidróxido de sódio. Os pesquisadores Pantoja et al. (2010) observaram que longos tempos de reação e menores taxas de hidrólise ocorreram em pH neutro. Concluíram que o aumento da acidez diminuiu o tempo de hidrólise, pois, as maiores taxas foram obtidas para as soluções com pH 2 e 4, e, pelos espectros de infravermelho, identificaram que o pH 4 era a melhor condição estudada. [45]

Desse modo, os polissiloxanos, popularmente conhecidos como silicones, justamente por polimerizarem entre si podem ser utilizados como materiais com propriedades reparadoras para formação de filmes protetores em metais porque sua longa cadeia apolar confere hidrofobicidade à superfície.[14] Soma-se a isso o fato de que os polissiloxanos, no estado físico líquido, são mais estáveis, suas viscosidades mudam pouco com a temperatura, e, em sua maioria, são de pequena massa molecular, característica favorável para seu encapsulamento. [7]

2.2.1 Filmes híbridos de silanos

A proteção atribuída pela aplicação de revestimentos orgânicos, inorgânicos ou metálicos ao metal também está associada ao preparo/tratamento de sua superfície. Para protegê-lo adequadamente é aconselhado que sejam depositadas diferentes camadas de revestimentos, cada uma com finalidade de proteção específica, dentre as quais se destacam: a camada de pré-tratamento, a de *primer* e de *topcoat*. [2]

O processo de pré-tratamento, conhecido por fosfatização e cromatização, tem como finalidade a proteção à corrosão e o aumento da aderência entre o revestimento orgânico e o metal. Este processo é altamente eficiente, porém, é um processo que envolve altos custos operacionais e emprega materiais tóxicos e carcinogênicos. Logo, é fundamental o desenvolvimento de alternativas menos tóxicas e com menores custos. [46]

Dentre os materiais estudados como alternativa aos pré-tratamentos convencionais, os filmes híbridos orgânicos/inorgânicos apresentam-se como uma opção ambientalmente amigável, porque não geram resíduos e não exigem lavagem após o tratamento do substrato. [1] Eles possuem propriedades sinérgicas de ambos os componentes como: baixa expansão térmica, dureza, resistência ao calor do componente inorgânico e elasticidade, baixa constante dielétrica, entre outros. [47]

A combinação dos componentes orgânico e inorgânico confere ao material produzido propriedades exclusivas e diferenciadas daquelas que lhe deram origem. [48] Os componentes inorgânicos contribuem para o aumento da resistência à corrosão e adesão ao substrato metálico, e os componentes orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos; como, por exemplo, as tintas. [47,49]

Uma das principais vias de obtenção de materiais híbridos orgânico/inorgânico é o processo sol-gel, conhecido há mais de um século e empregado em escala industrial apenas em 1939. [50] Sua principal vantagem é que ocorre em temperaturas baixas diminuindo a deterioração e volatilização das espécies. [1] Existem dois modos de preparar o revestimento por sol-gel: o método inorgânico e o método orgânico. No método inorgânico a evolução da rede polimérica se dá pela formação de uma suspensão coloidal, geralmente um óxido, e, na sequência, sua gelificação forma a rede em uma fase líquida contínua. Já o

método orgânico, que é o mais empregado, é iniciado com uma solução de um alcóximetálico em um solvente orgânico de baixo peso molecular, como etanol e água. A formação do sol-gel ocorre em várias etapas: hidrólise, condensação e polimerização do monômero, crescimento de partículas, aglomeração seguida pela formação das redes e espessamento do líquido. [1]

Os filmes híbridos baseados em silanos são, também, apontados como um “pré-tratamento verde” e destacam-se pela geração de resíduos menos tóxicos e pelos menores custos com tratamento de resíduos. [46] Pelo método orgânico, as reações envolvidas para os alcóxissilanos são muito mais brandas em relação aos alcóximetálicos de titânio, zircônio ou alumínio, o que torna viável sua aplicação. Além disso, uma extensa variedade de alcóxissilanos, contendo vários grupos funcionais como acrilatos, vinila e aminas, estão disponíveis comercialmente. [1,46] A Tabela 1 demonstra alguns destes alcóxissilanos.

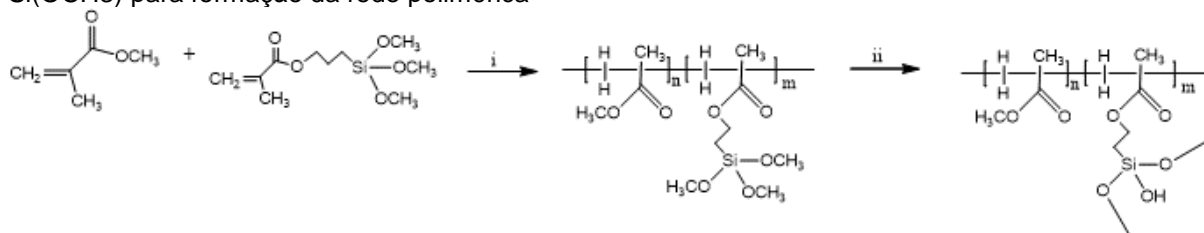
Tabela 1 - Sigla, nome químico e grupo funcional dos precursores alcóxissilanos mais empregados no processo sol-gel

Sigla	Nome químico	Grupo funcional
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TMOS	Tetrametilortosilicato	
VTMS	Viniltrimetoxissilano	Vinila
APS	3-Aminopropiltrimetoxissilano	Amina
GPTMS	3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano	Glicidoxi
MPTS	γ -Metacriloxipropiltrimetoxissilano	Metacriloxi
MTMS	Metiltrimetoxissilano	Metila

Fonte: Adaptado de Wang e Bierwagen, 2009. [1]

Acrescentam-se dois modos de preparação de híbridos contendo silanos: a preparação com grupos alcóxidos e a preparação pela funcionalização de um polímero. [48] No primeiro preparo (Figura 4) é possível que uma rede polimérica de siloxanos seja formada pela combinação de dois ou mais monômeros que, ao reagirem, formam um co-polímero com grupos alcóxidos ao longo da cadeia.

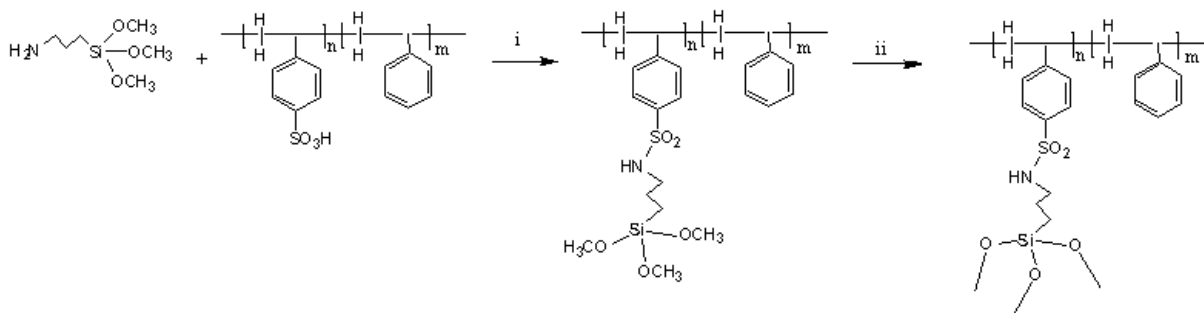
Figura 4 - Rota de preparação de um polímero com grupos alcóxidos: (i) co-polimerização do metacrilato de metila e do 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano e (ii) policondensação dos grupos Si(OCH₃) para formação da rede polimérica



Fonte: Adaptado de José e Prado, 2005. [48]

No segundo, um polímero pode ser modificado quimicamente e grupos alcóxidos podem ser introduzidos (Figura 5). Após reações de hidrólise e condensação os domínios de siloxanos são produzidos.

Figura 5 - Rota de preparação de um híbrido funcionalizado: (i) funcionalização de um poliestireno sulfonado com 3-aminopropiltrimetoxissilano e (ii) policondensação dos grupos Si(OCH₃) para formação da rede polimérica



Fonte: Adaptado de José e Prado, 2005. [48]

Kunst et al. (2013) pesquisaram diferentes condições de cura cuja finalidade era avaliar a proteção contra a corrosão conferida por um filme híbrido. O híbrido, composto por 3-trimetoxissililpropilmetacrilato/tetraetoxissilano com nitrato de cério, foi submetido a diferentes mecanismos de cura: secagem ao ar, cura térmica e cura por radiação UV. Os resultados indicaram que todos os filmes apresentaram cobertura regular, mas com descontinuidades. O filme curado ao ar apresentou maiores quantidades de grupos hidrofílicos, sua cura foi ineficiente sem formação de ligações covalente Si-O-Si, facilitando o contato com eletrólito o que diminuiu sua capacidade de barreira contra a corrosão. O sistema com cura por radiação UV apresentou os melhores resultados nos testes de aderência da tinta, nos ensaios de EIE e de corrosão acelerada. [47]

Autores, como Deflorian et al. (2010), Lakshmi, et al (2014) e Yu et al. (2015), defendem que o emprego de inibidores de corrosão, em particular os que contém átomos de cério, pode ser feito para otimizar a performance dos filmes híbridos. [51–53] O estudo de Yu et al. (2015) investiga a proteção de um filme híbrido formado por glicidoxipropiltrimetoxisilano e n-propóxido de zircônio aditivado com sais de cério para uma liga de alumínio 2A12. As análises de EIE, os ensaios de corrosão acelerada e de espectroscopia na região do infravermelho indicaram que a adição de 0,01 mol/L do inibidor retardou o processo corrosivo melhorando as propriedades do filme. [53]

No estudo de Anagua e Aoki (2016) foi investigada a influência da adição de íons cério (III) e cério (IV) em um híbrido composto por glicidoxipropiltrimetoxisilano/tetraetilortosilicato/ γ -aminopropiltrimetoxisilano usado como pré-tratamento para a liga de alumínio 2024. Pelos ensaios de EIE e SVET, os autores concluíram que a adição desses íons aumentou a proteção ao substrato, inclusive, em ensaios de imersão com tempos de exposição maiores que 96h. [54]

Embora os polissiloxanos apresentem excelentes propriedades e sejam reconhecidos como materiais hidrofóbicos, flexíveis e com baixa temperatura de transição vítrea, sua aplicação pode ser limitada devido ao alto custo e baixa coesividade. Porém, seu uso associado aos monômeros orgânicos resulta em materiais ainda melhores e, quanto maior for a diferença entre suas propriedades, maior é a probabilidade do novo material adquirir as características individuais de seus precursores. O uso do monômero orgânico metilmetacrilato é uma boa opção devido ao seu baixo custo, boa coesividade e excelente propriedade de formação de filme. [55]

Tittelboom et al. (2011) e Yang et al. (2011) investigaram o uso do metil metacrilato como agente autorrepador em materiais cimentícios autorreparadores. [56,57] No estudo de Yang et al. (2011), o monômero metilmetacrilato e um catalisador (trietilborano) foram encapsulados e adicionados em um compósito cimentício. O uso do monômero melhorou a resistência à trinca e a resistência sob carga de fadiga, além do efeito de autorreparação ser confirmado por análises de MEV.

O emprego de metacriloxipropiltrimetoxisilano e de metilmetacrilato foi avaliado na produção de um filme híbrido como pré-tratamento para aço carbono. O híbrido, composto por tetraortosilicato/metacriloxipropiltrimetoxisilano/metil

metacrilato, desenvolvido por Anágua (2016) apresentou excelentes propriedades de aderência ao substrato, além de ser resistente à corrosão já que, em ensaios de EIE com tempo de imersão de 120 dias, a ordem de grandeza do valor do módulo de impedância foi de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [58]

Os estudos que envolvem o uso do metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e o metilmetacrilato (MMA), por exemplo, na produção de filmes híbridos sintetizados pelo processo de sol-gel e na síntese de microcápsulas com a casca híbrida formada pela copolimerização entre o MMA e o MPTS, indicam que os materiais produzidos possuem boas propriedades químicas, físicas e mecânicas e podem retardar a cinética de corrosão em metais. [8,58,59]

De modo geral, a literatura indica que a produção de filmes híbridos é uma opção viável à proteção de metais; uma vez que o filme formado possui características hidrofóbicas e relevante aderência, retardando, dessa maneira, a cinética de corrosão.

2.2.2 Silanos como agentes ativos para autorregeneração de revestimentos protetores

Os silanos por apresentarem características que retardam o processo de corrosão vem sendo indicados como materiais promotores do efeito de autorreparação devido à formação da malha polimérica. [14] Apesar do desenvolvimento de materiais com propriedades de autorreparação ser promissor, em muitos estudos divulgados a ocorrência do fenômeno está condicionada a altas temperaturas e ao início da reação ser governado por catalisadores organometálicos. [11,60] O uso desses catalisadores em sistemas poliméricos é bem recorrente porque é grande o efeito na reação de polimerização. Os organoestanhados, por exemplo, embora sejam utilizados por não favorecerem reações paralelas indesejáveis, são sensíveis à hidrólise, seu mecanismo de reação não é muito compreendido e sua atividade no processo de cura é variada. [10]

Para ultrapassarem essas limitações, os pesquisadores buscaram otimizar as condições de cura dos filmes utilizando outras opções de catalisadores e/ou condições de temperaturas menores. [61] Nesse sentido, Cho, White e Braun (2012) ao notarem que o efeito de autorreparação usando polidimetilssiloxanos ocorria em temperaturas maiores que $50 \text{ }^\circ\text{C}$, divulgaram um estudo em que exploraram sistemas que pudessem apresentar uma catálise muito mais reativa pela

combinação de diferentes catalisadores organometálicos a base de estanho em diferentes temperaturas. Para os materiais de epóxi e viniléster aditivados com os agentes autorreparadores polidimetilssiloxanos e polidietoxissiloxano, os autores obtiveram baixas medidas de recuperação de fratura, porém, concluíram que os resultados foram promissores e importantes para identificar novas combinações para futuros estudos. [11]

Outro estudo que sugere processos mais brandos investigou o efeito de autorreparação sem o uso de catalisador. Os autores Song e Chung (2013), estudaram um sistema formado por microcápsulas contendo polidimetilssiloxano e cianamida que respondia à luz UV e, por análises de MEV e por testes eletroquímicos, concluíram que o sistema apresentou boa eficiência de reparação ratificando a possibilidade de se atingir a autorreparação em condições naturais. [62]

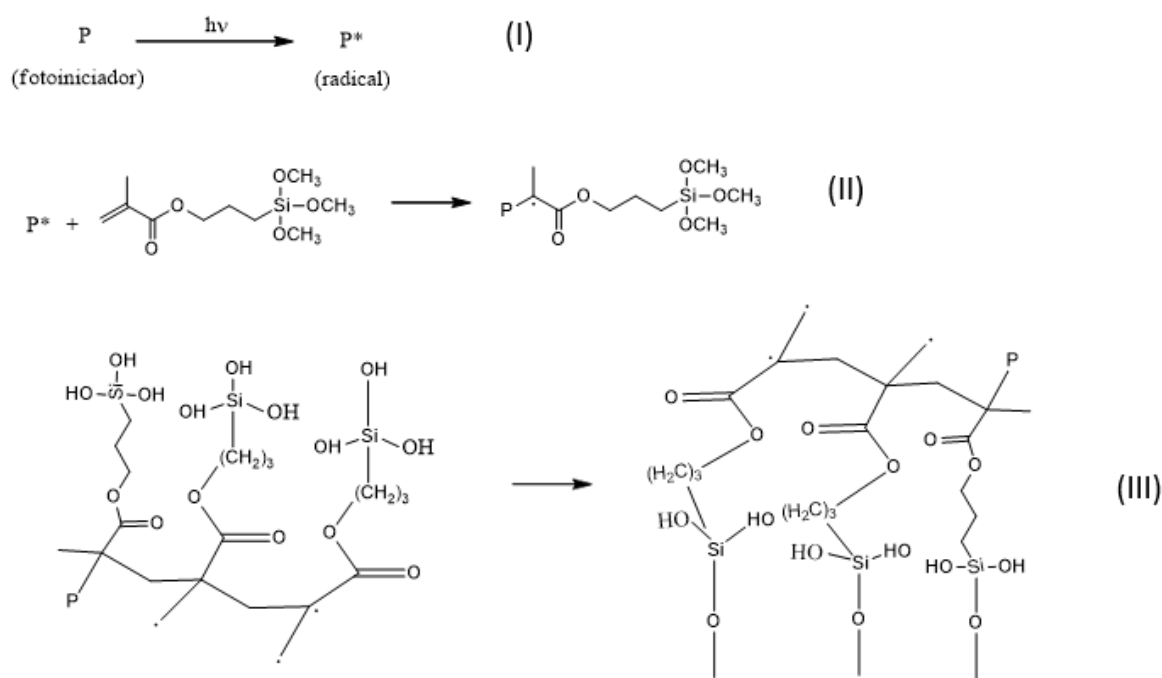
Recentemente, têm sido investigados novos sistemas com processos menos caros e de vias mais práticas, para que a autorreparação ocorra na ausência de catalisadores, em condições de temperatura mais brandas ou em condições naturais. [12,42,43,63] Entre eles, destaca-se o emprego do sistema curável em luz UV que é vantajoso, frente aos processos de cura “termoinduzidos”, por seu curto tempo de processamento, baixo custo energético e polimerização livre de solventes, gerando um processo ambientalmente amigável. [64] A Figura 6 apresenta o mecanismo de reação da formação de um filme curável em luz UV que ocorre pela homopolimerização dos grupos metacrilato através da adição de um fotoiniciador. [65]

O fotoiniciador é decomposto pela radiação UV formando radicais livres (reação I) que reagem com as ligações do tipo π do polímero (reação II), gerando uma alta densidade de ligações cruzadas que tornam o polímero termofixo e insolúvel (reação III). Constata-se, então, a forte dependência que o processo de cura por luz ultravioleta tem pelo fotoiniciador. Por isso, a escolha correta do fotoiniciador é determinante para o êxito do processo porque a velocidade de cura depende da geração dos radicais livres. É importante conjugar, adequadamente, a fonte de radiação e o fotoiniciador para que toda a radiação fornecida seja de fato usada na produção destes radicais. [66]

Com o propósito de investigar a corrosão em concreto, Song et al. (2013) estudaram um sistema fotoinduzido em que o revestimento aplicado, preparado pelo processo sol-gel, foi aditivado com microcápsulas de ureia-formaldeído contendo,

em seu núcleo, polidimetilssiloxano funcionalizado com metacriloxipropil e éter isobutílico de benzoína (um fotoiniciador). O sistema apresentou boa capacidade de reparação e proteção eficaz contra a deterioração imposta por água e por íons cloreto para o concreto. [12]

Figura 6 - Mecanismo de cura por radiação ultravioleta do metacriloxipropiltrimetoxissilano



Fonte: Adaptado de Handbook of Polymer Reaction Engineering e de Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. [65,66]

Zhao et al. (2014) também exploraram um sistema induzido por luz UV formado por microcápsulas de ureia-formaldeído carregadas com um pré-polímero de poliuretano/acrilato e um fotoiniciador (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona). As microcápsulas, em diferentes concentrações (mg/mL) e diâmetros (μm), foram utilizadas para aditivação de um revestimento poliuretânico base água e concluiu-se que a proteção anticorrosiva do filme contendo microcápsulas foi muito mais eficiente em relação ao filme poliuretânico base água sem microcápsulas devido à combinação do efeito hidrofóbico e da catálise mais rápida na formação do filme. [67]

Chen et al. (2015) produziram um filme hidrofóbico utilizando microcápsulas que respondiam na presença de radiação UV. As microcápsulas, formadas por dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de silício (SiO_2) contendo fluoralquilsilano em seu interior, foram adicionadas em uma emulsão de resina de polissiloxano solúvel em

água, e o revestimento foi aplicado com um extensor em placas de alumínio. Ao realizarem testes de intemperismo acelerado em câmara de QUV por 96 horas de exposição, os autores observaram, através de medições de ângulo de contato, por análises de MEV e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que a hidrofobicidade do revestimento aumentava devido à liberação das moléculas de fluoralquilsilano sob a luz UV. As nanopartículas de TiO_2 reagem sob a radiação UV e o silano era liberado pela decomposição da parede polimérica da microcápsula. O uso de SiO_2 , que compunha a parede, garantia que o polímero não degradasse muito rápido e a liberação do silano fosse lenta. Ao realizarem testes de imersão em água por 168 horas, verificaram que o revestimento perdia a hidrofobicidade, porém, ele recuperava essa propriedade ao ser novamente exposto à radiação UV indicando que as microcápsulas continuavam a liberar o silano nessa condição. [63]

Embora, o mecanismo de reação para formação desses filmes seja simples e existam reações de autorreparação na natureza induzida por radiação UV, poucos são os registros de sistemas extrínsecos que respondem nesta condição, assim como, são poucos os avanços de sua aplicação na área de tintas. [37] Desse ponto de vista, a pesquisa proposta é inovadora.

2.3 Encapsulamento do formador de filme ou inibidor

O encapsulamento de materiais ocorre em diversos processos naturais e a formação de uma pérola, por exemplo, é resultado do encapsulamento de organismos invasores por uma concha. Para que a reparação extrínseca seja observada é necessário o encapsulamento de substâncias, porém, o encapsulamento pode ser feito por outras razões como, por exemplo, para melhorar a eficiência de um material em longo prazo e estabilizá-lo contra a degradação ambiental.

Trata-se de uma prática bem difundida e sua aplicação pode ser vista em adesivos, cosméticos, agrodefensivos, inseticidas, na indústria farmacêutica e na alimentícia. [4,68–74]

Existem diferentes tipos de armazenadores que são frequentemente utilizados para encapsular inibidores de corrosão ou formadores de filme. De modo geral, o encapsulamento pode ser feito em carregadores baseados em compostos

inorgânicos, em cápsulas poliméricas, em cápsulas mesoporosas, em cápsulas baseadas em polieletrólitos de multicamadas e muitos outros materiais. [2]

Inicialmente, as microcápsulas eram grandes com diâmetros maiores que 100 μm pois se adequavam a uma aplicação específica. Muitas destas cápsulas realizavam reações secundárias com o ar; não eram estáveis termicamente e, muitas vezes, as paredes formadas eram porosas o suficiente para permitir o vazamento das substâncias encapsuladas. [60,75] Para ampliar suas aplicações percebeu-se a importância da redução de seus tamanhos, e diversos estudos envolvendo a síntese de cápsulas menores começaram a ser divulgados. [36]

White et al. (2007) investigaram, de modo teórico e empírico, como o tamanho das cápsulas influenciava no desempenho da autorreparação. Foram realizadas fissuras em moldes de resina epóxi (com geometria do tipo TDCB) contendo microcápsulas com diferentes diâmetros médio volumétrico (63 μm , 151 μm e 386 μm). Os autores estudaram o desempenho da reparação em função da quantidade de agente reticulante encapsulado e, por cálculos matemáticos, o desempenho da reparação em função da quantidade teórica disponível por unidade de área da fissura. Eles identificaram que um maior desempenho de autorreparação é alcançado com microcápsulas maiores, pois, a liberação do agente reticulante é maior por unidade de área da fissura. Identificaram também que para fissuras pequenas (menores que 3 μm) microcápsulas com diâmetros inferiores a 30 μm conseguem reparar satisfatoriamente o defeito. Os autores concluem que ao se estabelecer a relação entre o tamanho da microcápsula, a quantidade de agente reticulante encapsulado e o volume da fissura, é possível produzir sistemas autorreparadores para reparar tipos específicos de danos. [36]

Portanto, para se ter êxito na fabricação dos revestimentos orgânicos com propriedades autorreparadoras, na etapa de encapsulamento, do inibidor ou do formador de filme, devem ser observados com atenção vários parâmetros (a substância a ser encapsulada, o diâmetro dos carregadores, o tipo de carregador desejado e outros), pois, eles são importantes para que o encapsulamento ocorra adequadamente. [4]

As técnicas de encapsulamento podem ser divididas em três grupos principais: encapsulamento por método químico, por método físico-químico e por método físico. Dentre os métodos físicos, podem ser citados os de coacervação, de *spray-drying* e o de arranjo camada por camada, mais conhecido por *layer-by-layer*.

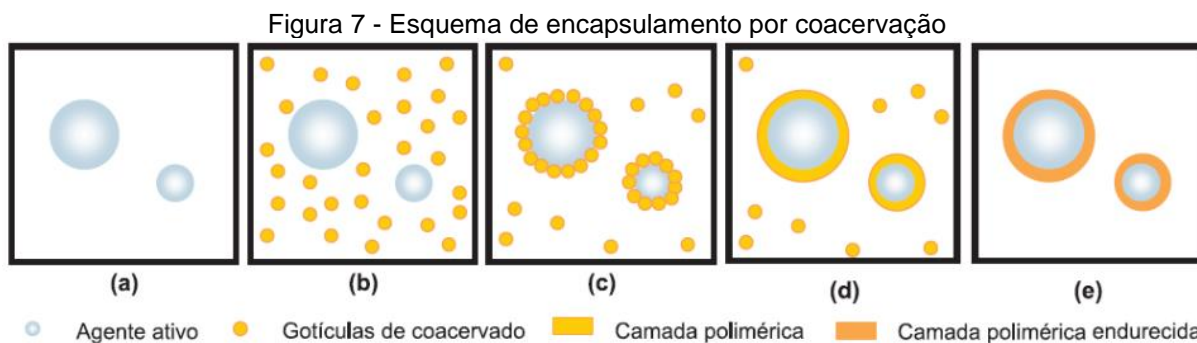
Entre os químicos, os mais utilizados são evaporação do solvente e polimerização por emulsão. [37] Os métodos de coacervação, polimerização por emulsão e o *layer-by-layer*, são reportados em vários estudos de encapsulamento de inibidores de corrosão e de formadores de filmes. Neste estudo, será utilizado o método de polimerização por emulsão para o encapsulamento do metacriloxipiltrimetoxisilano e do metilmetacrilato. [26–28,30,68–70,76]

2.3.1 Método de encapsulamento por coacervação

A coacervação é um método físico de encapsulamento; podendo ser executado de duas diferentes formas: a simples e complexa. Em ambos, o mecanismo de encapsulamento é o mesmo e se diferenciam no fato de que na coacervação simples o agente de dessolvatação é adicionado para a separação de fase, enquanto que, na coacervação complexa ocorre a complexação entre dois polímeros de cargas opostas. [75]

A coacervação simples consiste na dispersão do material do núcleo em uma solução polimérica aquosa homogênea. A formação da microcápsula, ou seja, a deposição do polímero sobre o material ativo decorre da formação do coacervado por uma alteração no pH ou na temperatura. [75,77]

A coacervação complexa, muito empregada na indústria de alimentos, têxtil, agrícola e de fármacos, ocorre quando, em uma solução aquosa de dois polímeros, há uma alteração no pH, próximo do ponto isoelétrico de um deles, deixando-os com cargas elétricas opostas. O encapsulamento (Figura 7) consiste, primeiramente, na dispersão do material ativo (geralmente um óleo) em um dos polímeros e, posteriormente, pela adição do segundo polímero ocorre a precipitação do material insolúvel (coacervado). Iniciando a deposição na superfície do material ativo construindo, assim, a parede da microcápsula. Trata-se, resumidamente, de um processo de separação de fases induzida por interações eletrostáticas, entre polímeros de cargas opostas, iniciado por uma alteração de pH, por temperatura ou por adição de um sal à solução. [75,77]



Fonte: Müller, 2011 [71]

Portanto, além das diferentes formas de encapsulamento por coacervação, duas condições essenciais são necessárias para o processo ocorrer com sucesso: o material do núcleo deve ser compatível com o coacervado e ser insolúvel no meio de coacervação. Entretanto, coacervados muito grandes podem heterocoagular com as gotas do material ativo gerando morfologias muito complexas e partículas muito grandes que podem não ser totalmente encapsuladas devido ao incompleto recobrimento do material do núcleo pelas partículas do coacervado. [77]

Um estudo abordou o encapsulamento, por esta técnica, de óleos essenciais e aromas a fim de estabelecer critérios para a seleção de agentes de encapsulamento convencionais. Nele, foi exposto que o encapsulamento de óleos essenciais e aroma é feito pela interação entre proteínas e polissacarídeos de cargas opostas e, a partir disso, verificou-se a eficiência da coacervação - em diversas composições proteína/polissacarídeo - permitindo estabelecer parâmetros adequados para melhor encapsulamento. [78]

2.3.2 Método de encapsulamento por polimerização por emulsão

Este processo requer um surfactante, monômeros insolúveis ou pouco solúveis na fase contínua (que se encontram sob a forma de gotas estabilizadas pelo surfactante) e um iniciador solúvel na fase contínua [79]. Em geral, nessa técnica de encapsulamento, o material do núcleo é emulsionado em uma etapa conhecida por “primeira emulsificação”; nesta as gotas do material que compõem o núcleo são formadas e seus tamanhos são controlados pela taxa de agitação do processo. No estágio seguinte, etapa conhecida por “segunda emulsificação”, as gotas do núcleo são cobertas por uma membrana formando as microcápsulas. [80]

Na “primeira emulsificação” é crítico o controle do tamanho da gota do material que compõe o núcleo, pois, são desejadas gotas de tamanho favorável e

uma distribuição de tamanho limitada. Logo, como esses fatores influenciam a segunda emulsificação, é equivocado tentar compreender o mecanismo de encapsulamento que ocorre na segunda etapa separadamente da primeira. [80]

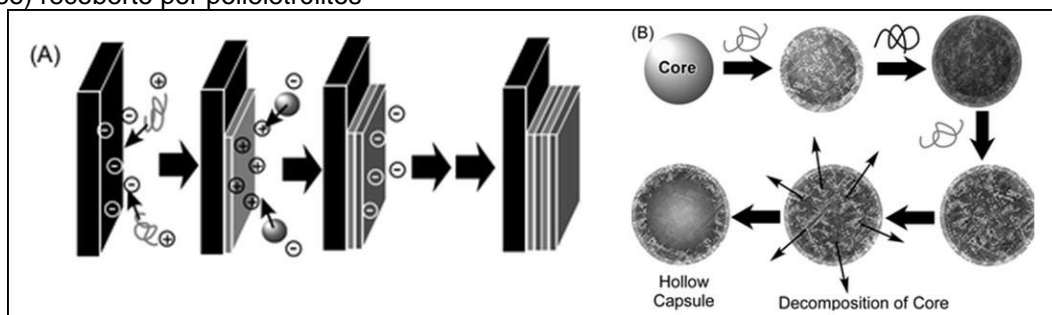
As cápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) são preparadas por esse método. Resinas amínicas, como ureia e melamina, são utilizadas para formar a parede das cápsulas com formaldeído através da reação de polimerização por condensação. A reação entre ureia e formaldeído forma metiloureia que, em condições ácidas, condensa para originar o material da casca. [76]

Recentemente, Aoki et al. (2014) patenteou um processo de encapsulamento, por meio desta técnica devido à possibilidade de inserção de “aditivos preparados a partir da dispersão de microcápsulas em solventes orgânicos”. [81] As microcápsulas contendo agentes reparadores permitem ao revestimento de base epóxi adquirir a capacidade de se autorregenerarem em decorrência de um dano sofrido, além de não apresentarem problemas de estabilidade em solventes utilizados nos revestimentos comerciais.

2.3.3 Método de encapsulamento Layer-by-Layer

As microcápsulas são compostas por várias camadas, através de autoarranjo eletrostático, compondo um filme fino multicamada, de variadas propriedades óptica, magnética e elétrica sobre substrato sólido. [30] Nesse processo, o uso de polieletrólitos é recorrente e pode ser feito, em um processo cíclico, pela imersão de um substrato em soluções de polieletrólitos de cargas opostas, ou pelo uso de um molde (núcleo). Um exemplo de molde é o colóide (dispersão de nanopartículas), que é recoberto através da adsorção de polieletrólitos em sua superfície e que, posteriormente, sofre um processo de decomposição gerando uma microcápsula oca de característica orgânica, inorgânica ou híbrida (Figura 8). [75]

Figura 8 - Método de encapsulamento camada por camada: (A) imersão de um substrato em soluções de polieletrólitos de cargas opostas e (B) formação de cápsula oca pelo uso de um molde (núcleo) recoberto por polieletrólitos



Fonte: Ariga, 2009. [82]

Devido a possibilidade de uso de diferentes núcleos e diferentes polieletrólitos é possível a formação de filmes com diversas propriedades. [75] Tais filmes, em uma superfície sólida, são obtidos através de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, agentes complexantes e afinidade biológica. [83] Os nanocontêineres podem ser produzidos por esse processo. Sua principal vantagem está, justamente, no tamanho, uma vez que a obtenção de filmes de baixa espessura é favorecida, no entanto, a baixa capacidade de armazenamento do material ativo, em torno de 20-30% massa, é sua principal desvantagem em relação às cápsulas produzidas por emulsão, pois estas armazenam, aproximadamente, 50-90% em massa. [84]

2.3.4 Determinação da eficiência do encapsulamento

A eficiência do encapsulamento pode ser avaliada por um método de separação analítico quantitativo que envolve a separação de um elemento em sua forma mais pura possível. A análise gravimétrica permite a separação de dois componentes por diversos processos tais como: efeito térmico (filtração, destilação, evaporação e secagem), efeito de solubilidade (extração com solvente, cristalização e precipitação), troca iônica, diálise e liofilização. Dentre os processos disponíveis, um dos mais utilizados é a extração com solvente. Embora a separação seja um processo simples e dependa principalmente de mecanismos físicos (a mistura sólido-líquido é agitada seguida de filtração ou centrifugação e pesagem antes e depois da extração) é importante verificar a dependência das interações químicas já que envolvem interações entre o solvente e o soluto. [67,85]

2.4 Técnicas para avaliação do efeito autorreparador nas tintas

2.4.1 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas são excelentes ferramentas para avaliar a eficiência da proteção à corrosão para diferentes tipos de revestimentos autorreparadores, pois permitem concluir se o uso do revestimento contendo as microcápsulas é vantajoso e eficaz para retardar a evolução do processo corrosivo. Como são muitas as técnicas eletroquímicas que podem ser usadas na análise de revestimentos autorreparadores (as mais indicadas são as não destrutivas) e não há um padrão ou guia indicando quais técnicas fornecem informações consistentes sobre o processo, nesta dissertação serão utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de varredura com eletrodo vibratório - *Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET).

2.4.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Por meio da EIE pode-se obter dados relativos a evolução dos processos corrosivos e avaliar a performance de um revestimento aplicado no metal. Nesta técnica, um potencial alternado (sinal senoidal) é aplicado no eletrodo de trabalho que responde com uma corrente também alternada, em uma determinada faixa de frequência, permitindo que os processos do eletrodo e interfaces sejam determinados sequencialmente. [86]

A vantagem de aplicar a técnica de EIE para investigar a proteção contra a corrosão pela aplicação de revestimentos é que com ela se obtém uma visão mais completa do processo de deterioração da tinta, pois as medidas de capacitância tendem a aumentar com o tempo de imersão devido à absorção de eletrólito. Contudo, pode ocorrer sobreposição das constantes de tempo dificultando a identificação das reações de interface em uma determinada faixa de frequência. Para facilitar a avaliação e melhor interpretação dos espectros de EIE, pode-se simular circuitos equivalentes e, assim, elucidar os mecanismos de reação do sistema. [87]

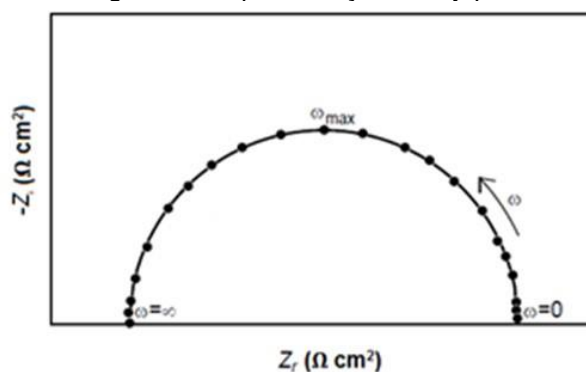
Entretanto, a principal dificuldade dessa interpretação é escolher de forma adequada o circuito equivalente usado na modelagem das curvas, pois para um mesmo conjunto de dados experimentais pode-se simular diversos circuitos

equivalentes todos com excelentes ajustes. A escolha do circuito deve, portanto, ser orientada pela combinação do melhor ajuste matemático ao melhor sentido físico do sistema para que a degradação do revestimento seja avaliada de modo correto.

A escolha de um modelo inadequado ou que apresente alguns dos parâmetros fixados com valores incorretos, pode, por exemplo, calcular a resistência do revestimento incorretamente e a tinta obter uma classificação para o grau de proteção errada. [87,88]

A representação gráfica dos espectros de EIE pode ser feita de diferentes maneiras. As mais comuns são: a representação de Nyquist e a representação de Bode. Na representação de Nyquist (Figura 9) são plotados os valores de impedância real e imaginária (Z_{real} versus $Z_{\text{imaginária}}$) e o formato da curva dá indícios de possíveis mecanismos de reação. Se um semicírculo perfeito é traçado, a resposta da impedância corresponde a um processo controlado por uma única energia de ativação. Quando múltiplos semicírculos aparecem, indicam que mais de uma constante de tempo descreve o processo. O uso desta representação gráfica na avaliação de revestimentos não é muito utilizado pois além de não se observar claramente a dependência da frequência pelo processo, pode ocorrer a sobreposição de constantes de tempos e os valores de resistividade da tinta serem calculados de forma errada. [89]

Figura 9 - Representação de Nyquist

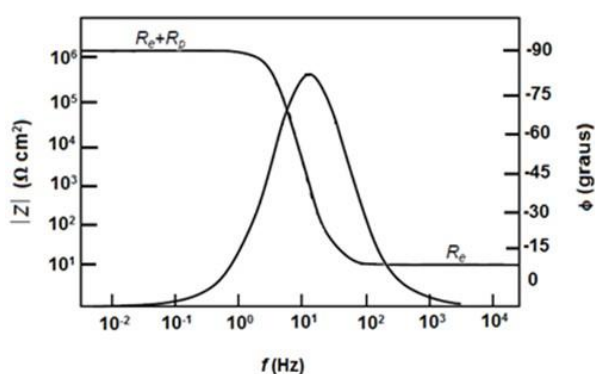


Fonte: Adaptado de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [89]

A representação de Bode (Figura 10) correlaciona dados de módulo de impedância, frequência e ângulo de fase. Normalmente, são plotados dois gráficos: um, com os dados de módulo da impedância e de frequência ($\log |Z|$ versus \log frequência) e outro, com os ângulos de fase e os dados de frequência (ϕ versus \log frequência). Neste diagrama, o módulo de impedância e o ângulo de fase são

plotados como uma função da frequência permitindo identificar mais facilmente comportamentos importantes do processo por toda a faixa de frequência analisada. [89] O uso desta representação gráfica na avaliação de revestimentos é mais utilizado porque nela as regiões de resistência e capacitância são melhores distinguidas e as pequenas mudanças eletroquímicas no sistema são melhores identificadas pela informação do ângulo de fase, que é um indicador muito sensível. [87]

Figura 10 - Representação de Bode



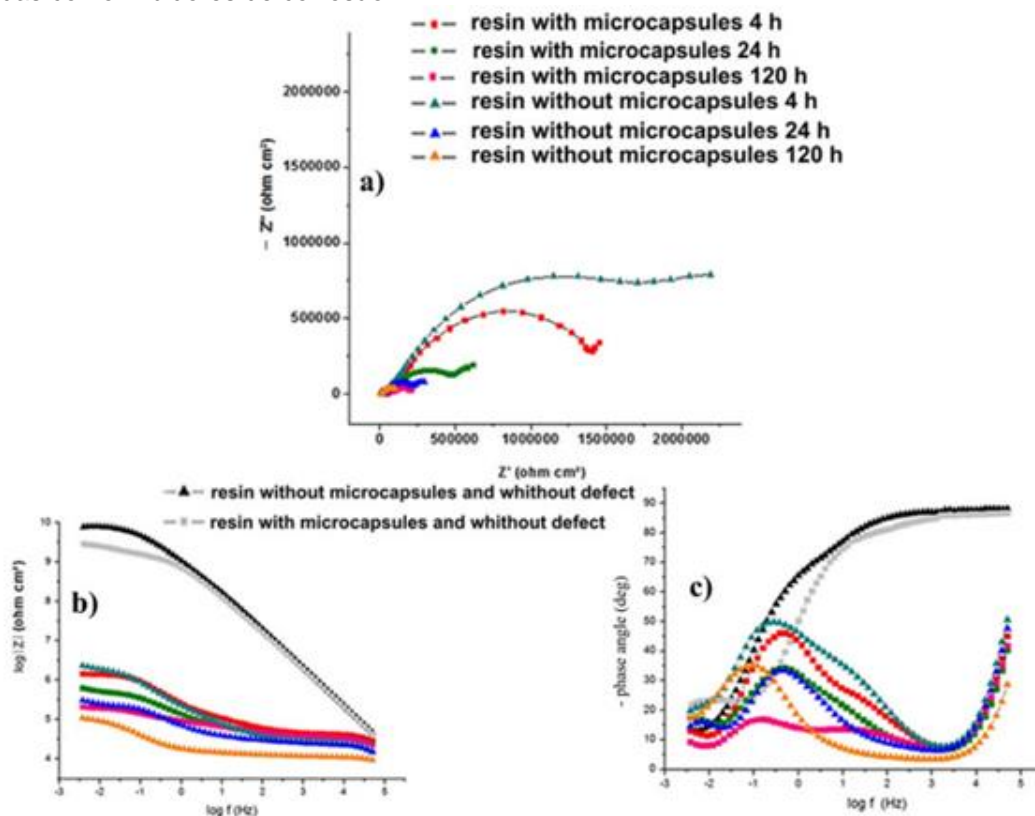
Fonte: Electrochemical Impedance Spectroscopy. [89]

Para comprovação do efeito de proteção que a condição de cura do filme confere ao metal, no estudo de Knust et al. (2013), apresentado na seção 2.2.1, os diagramas de Bode foram obtidos a partir do ensaio realizado durante 72 horas de imersão em solução NaCl 5%. Os autores observaram que os módulos de impedância foram mais elevados para os sistemas com as películas híbridas quando comparadas ao substrato de aço galvanizado sem revestimento. Ainda, na primeira hora de imersão, as películas com secagem ao ar e temperatura ambiente apresentaram módulos de impedância maiores que as películas de cura UV. Porém, o sistema de cura fotoinduzido foi o único que, em 24h de imersão, obteve maior módulo de impedância enquanto os outros sistemas, para este mesmo tempo de imersão, apresentaram valores próximos àqueles observados para o aço galvanizado não revestido. [47]

Outro estudo que comprovou o efeito autorreparador por EIE foi apontado na seção 2.1.1, no qual Cotting e Aoki (2016) aditivaram uma resina epóxi com silanol e sais de terras raras encapsulados. Pela Figura 11 observa-se que, após 5 dias de imersão em solução NaCl 0,05%, o sistema com microcápsulas apresentou valores de impedância maiores em relação ao sistema sem microcápsulas. Ressalta-se

ainda, pelo diagrama de Bode, que a impedância também é alta para o sistema com defeito contendo microcápsulas, comprovando a liberação do material contido no núcleo, bem como, o efeito de autorreparação. [31]

Figura 11 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b,c) para aço carbono revestido com resina epóxi dopadas como inibidores de corrosão



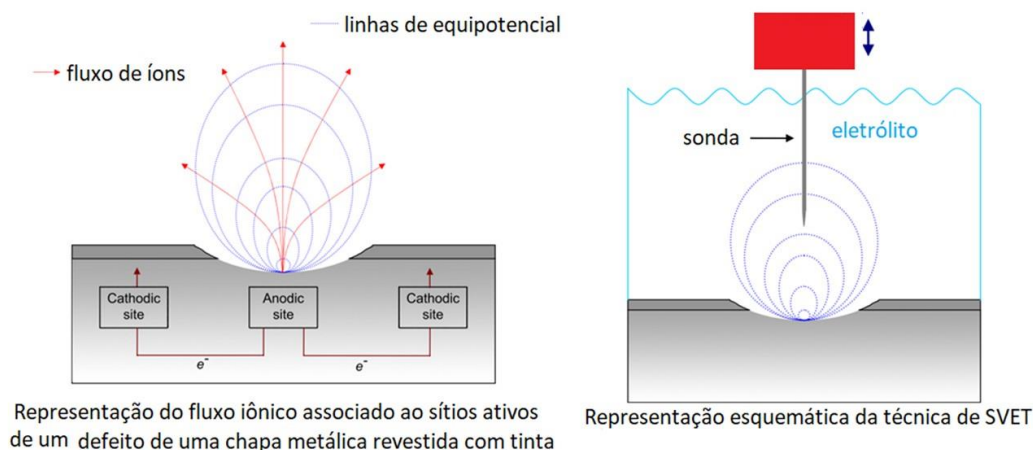
Fonte: Cotting e Aoki, 2016. [31]

2.4.1.2 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET)

A técnica de varredura por eletrodo vibratório (*Scanning Vibrating Electrode Technique -SVET*) é uma técnica localizada e não destrutiva na qual uma sonda vibratória mede a diferença de potencial em uma superfície metálica imersa em um eletrólito. O fluxo de elétrons resultado das reações eletroquímicas entre o metal e o eletrólito é equilibrado pelo fluxo de corrente iônica no eletrólito gerando um gradiente de potencial no local que está eletroquimicamente ativo. A sonda detecta esse gradiente medindo o potencial em uma distância entre ela e a amostra, e o sinal lido é convertido para densidade de corrente iônica. Logo, a técnica de SVET mede a distribuição local de fluxos aniônicos e catiônicos ao longo da superfície que estão relacionados à atividade de corrosão. [88,90,91]

A Figura 12 mostra um esquema das linhas de corrente e de equipotencial que se estabelecem em solução a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica.

Figura 12 - Representação esquemática do fluxo iônico medido pela técnica de SVET



Fonte: Adaptado de Rossi et al., 2008. [92]

Esta técnica é adequada para superfícies cuja corrosão se apresenta de modo uniforme e pode ser utilizada na avaliação do efeito de autorreparação, para avaliar o desempenho de inibidores de corrosão e investigar corrosão por pite, galvânica, microbiológica e corrosão sob tensão. [86,90,91]

Muitos fatores influenciam os resultados de SVET, como a diferença de densidade de corrente entre a área de investigação e seus arredores, a sensibilidade do detector de corrente, a distância da sonda da superfície, a amplitude de vibração e resistividade da solução. Esta técnica é bastante utilizada nos estudos das propriedades de autorreparação de revestimentos orgânicos, monitorando a densidade de corrente em um defeito localizado. As medições mostram que a densidade de corrente na superfície do defeito é muito pequena quando comparada aos valores de densidade de corrente do metal sem a presença do filme protetor. [86,90–97]

A influência do tamanho de um nanocontêiner na eficiência de autorreparação foi comprovada pela técnica de SVET no estudo de Borisova et al. (2013). O corpo de prova revestido com diferentes concentrações de MBT contendo um defeito (3 mm comprimento, 20 micrometros de largura e 60 micrometros de profundidade) foi exposto a um ambiente corrosivo (solução de NaCl 0,1 M) por 12 horas. As medidas

de correntes anódicas em função do tempo de imersão foram baixas e os autores concluíram que a habilidade de autorreparação foi satisfatória pela combinação da boa adesão e propriedades de barreira do revestimento testado. [29]

Em outro estudo, Falcon, Batista e Aoki (2014) comprovaram o efeito autorreparador por SVET. No estudo, corpos de prova, revestidos com uma tinta aditivada - com nanocontêineres carregados com dodecilamina – e uma tinta não aditivada, foram imersos em solução NaCl 0,01 M por até 18,5 horas. Os autores observaram que, no tempo de imersão de 1,5 horas, as amostras revestidas com tinta sem nanocontêineres apresentaram aumento na densidade de corrente anódica na região do defeito. Até o final do tempo de imersão em solução salina, que foi de 18,5 horas, as amostras comportaram-se do mesmo modo com altos valores de corrente anódica. Em relação aos corpos de provas revestidos com tintas dopadas com nanocontêineres, a partir de 0,5 hora de exposição, identificaram diminuição na corrente anódica, na região do defeito, que permaneceu constante até o término do tempo de exposição. [30]

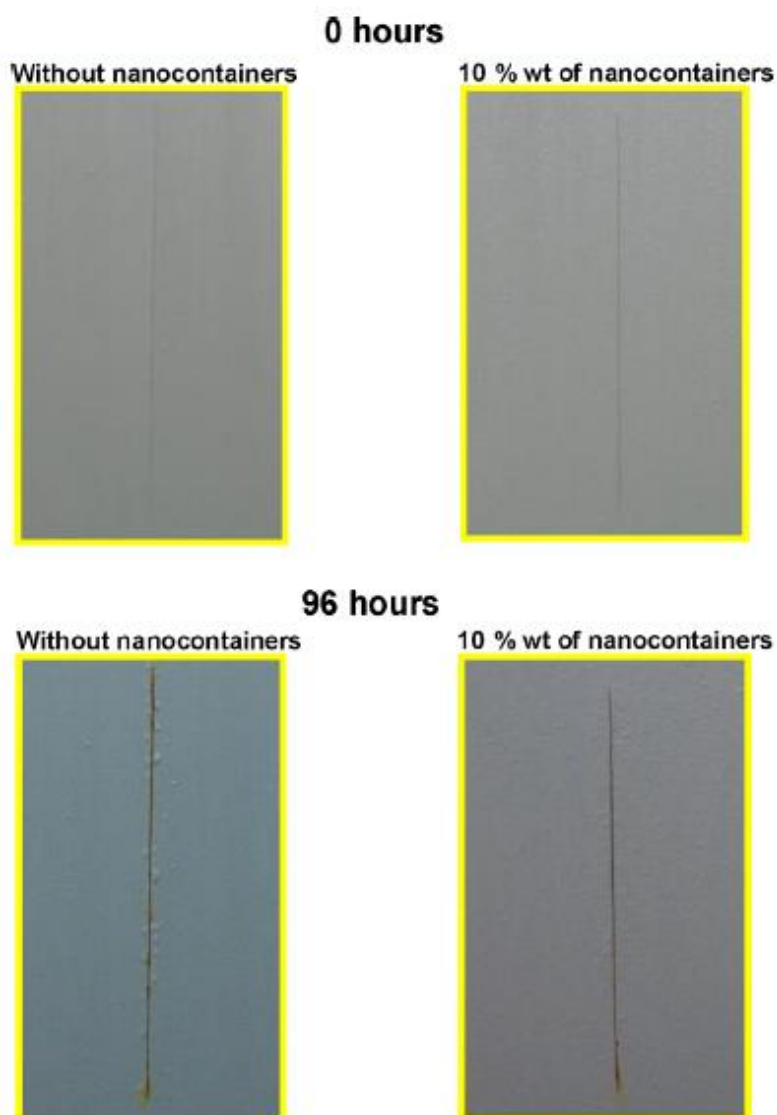
2.4.2 Ensaios acelerados

Os ensaios de corrosão, acelerados e não acelerados, são utilizados para avaliar o desempenho dos revestimentos. Nos testes não acelerados, os corpos de prova são sujeitos a um ambiente atmosférico e, após um período de exposição prolongada, é avaliada a resistência à corrosão atmosférica. [98] Os ensaios acelerados, como névoa salina e ensaios cíclicos, são realizados em equipamentos que simulam condições críticas, sob as quais o corpo de prova deverá ficar exposto. O ensaio de névoa salina é conduzido em câmara fechada, onde os corpos de prova são expostos por um período em determinada temperatura e umidade de atmosfera marítima. [99] Nos ensaios cíclicos, o corpo de prova fica exposto a diferentes condições ambientais intercaladas como névoa salina, umidade elevada, umidade baixa, condição ambiente e imersão, além de baixas temperaturas e radiação UV. Esses ensaios permitem a identificação de falhas, quanto à morfologia e estrutura, similares às observadas em exposições naturais. [99]

Nos ensaios em câmara de névoa salina realizado por Falcón, Batista e Aoki (2014), corpos de prova revestidos com um primer alquídico, com e sem nanocontêineres, foram expostos à atmosfera salina por 96 horas (Figura 13). No estudo verificou-se que a corrosão foi mais acentuada para o substrato revestido

sem a adição de nanocontêineres e constatou-se que a aditivação do primer alquídico com 10% em massa de nanocontêineres promoveu proteção contra a corrosão, pela ação da dodecilamina, visualizado pelo efeito de autorreparação no local do defeito. [30]

Figura 13 - Aspecto dos corpos de prova revestidos com um primer alquídico contendo nanocontêineres após 0h e 96h de exposição à câmara de névoa salina



Fonte: Falcón, Batista e Aoki, 2014. [30]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nos ensaios eletroquímicos foram utilizadas peças de aço carbono 1020 nas dimensões 100 x 150 x 5 mm.

O formador de filme a base de silanos, o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), foi adquirido da Sigma Aldrich.

Os fotoiniciadores éter isobutílico de benzoína (BIE) e benzofenona (BZF), ambos da Sigma Aldrich, foram gentilmente cedidos pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

A tinta utilizada foi a Interbond 998PB, tinta epóxi alto sólidos de base solvente da marca International da International/Akzo Nobel.

Outros reagentes utilizados como ureia, formaldeído, cloreto de sódio, cloreto de amônio, resorcinol, melamina, goma arábica, xileno, álcool etílico e acetona apresentavam grau de pureza P.A.

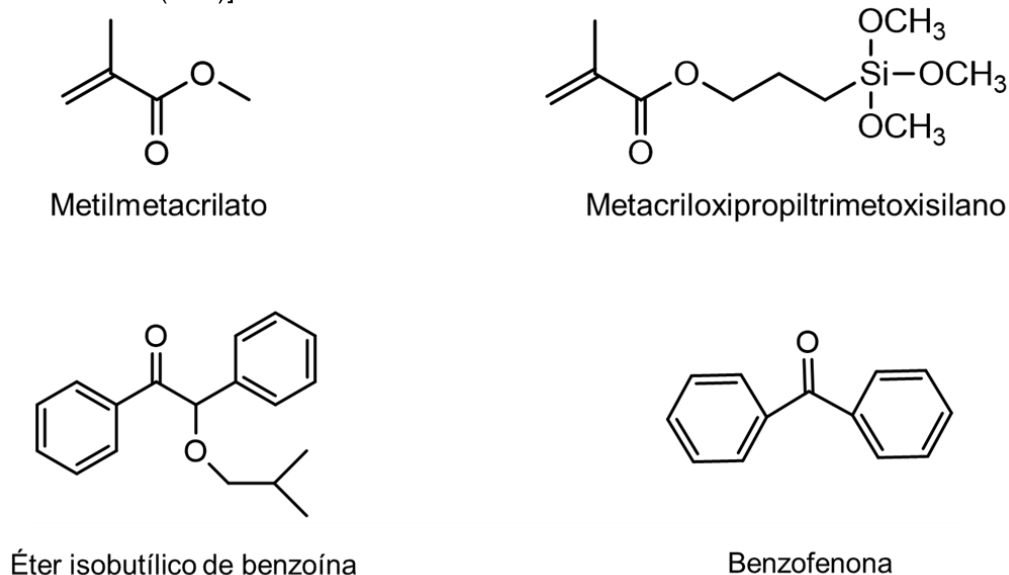
3.2 Métodos

3.2.1 Avaliação da cinética de cura dos formadores de filmes metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) e metilmetacrilato (MMA)

Para avaliar a formação do filme por cura por radiação UV foram testados dois fotoiniciadores: a benzofenona (BZF) e o éter isobutílico de benzoína (BIE). A seleção dos fotoiniciadores foi baseada de acordo com suas propriedades de cura (perfil de absorbância, eficiência e reatividade) e suas propriedades físicas (solubilidade nos monômeros MPTS e MMA). A escolha da BZF justifica-se pelo composto ser um fotoiniciador reconhecido e já ser utilizado por diversas indústrias como de tintas, cosmética e embalagens. A escolha do BIE foi feita a partir do estudo de Song et al (2013) que verificou o efeito de autorreparação em condições de cura UV utilizando silanos. [12]

Na Figura 14 estão representadas as estruturas moleculares dos fotoiniciadores e dos monômeros utilizados nessa dissertação.

Figura 14 - Estrutura molecular dos formadores de filmes encapsulados [metilmetacrilato (MMA) e metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS)] e dos fotoiniciadores testados [éter isobutílico de benzoína (BIE) e benzofenona (BZF)]



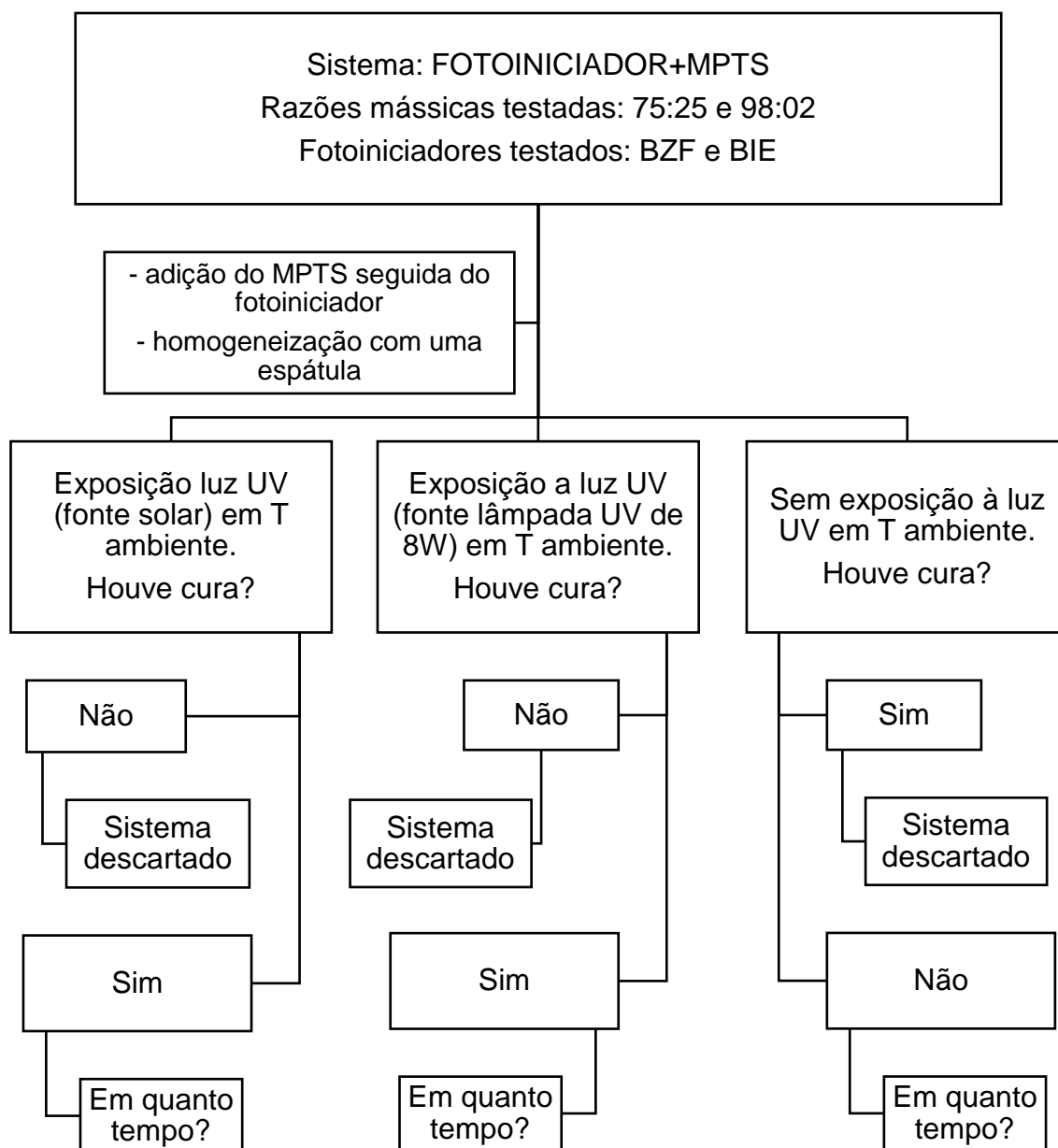
Fonte: Autoria própria

Como ambas as moléculas avaliadas (MPTS e MMA) possuem em sua estrutura molecular grupos acrílico, os testes de cura por UV foram feitos apenas com o MPTS já que a adição do MMA apenas aumentaria a disponibilidade desses grupos para reagir com a molécula de fotoiniciador. Portanto, definida a melhor proporção entre MPTS e fotoiniciador, ela também foi utilizada para os filmes compostos pelo híbrido MMA/MPTS.

Então, para avaliar a eficiência e a reatividade dos fotoiniciadores selecionados, inicialmente foram feitas misturas de 5 g entre MPTS e cada fotoiniciador, com razões mássicas de MPTS:fotoiniciador de 75:25 e de 98:02. A cura ao toque de cada mistura foi avaliada em três condições diferentes: ambiente a 25 °C com exposição à luz UV cuja fonte era uma lâmpada de luz UVA de 8W, ambiente a 25°C com exposição à luz UV cuja fonte era a radiação solar e ambiente a 25 °C sem exposição à luz UV.

Por exemplo, para a mistura de 5 g de MPTS:BZF na razão mássica 75:25, foram colocados em um béquer 3,75 g de MPTS e 1,25 g de fotoiniciador. O sistema foi homogeneizado com uma espátula e transferido para uma placa de Petri de vidro e exposto aos três ambientes diferentes de cura. A cada hora as placas eram monitoradas até que se observasse a cura total dos filmes ao toque. O fluxograma da Figura 15 ilustra o arranjo experimental desta etapa de testes.

Figura 15 – Fluxograma dos ensaios de cinética de cura para as misturas MPTS:BIE e MPTS:BZF avaliadas nas razões mássicas 75:25 e 98:02



Realizados os experimentos indicados no fluxograma da Figura 15, o melhor fotoiniciador (BZF ou BIE) foi selecionado e na etapa seguinte foram testadas outras razões mássicas entre o MPTS e o fotoiniciador para que a melhor condição de cura fosse visualizada. Deste modo, foram feitos outros ensaios de cinética de cura variando o percentual (em massa) de fotoiniciador em 4%, 6% e 10%. A cura de cada uma das misturas foi avaliada nas mesmas condições anteriores (indicadas na Figura 15), logo, foram expostas ao ambiente a 25 °C com exposição à luz UV cuja

fonte era uma lâmpada de luz UVA de 8W, ao ambiente a 25°C com exposição à luz UV cuja fonte era a radiação solar e ao ambiente a 25 °C sem exposição à luz UV.

Por exemplo, para uma mistura de 5 g de MPTS/fotoiniciador contendo 10% (em massa) de fotoiniciador, foram colocados em um béquer 4,5 g de MPTS e 0,5 g de fotoiniciador. O sistema foi homogeneizado com uma espátula e transferido para uma placa de Petri de vidro e exposto aos três ambientes diferentes de cura. A cada hora as placas eram monitoradas até que se observasse a cura total dos filmes.

3.2.2 Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina)

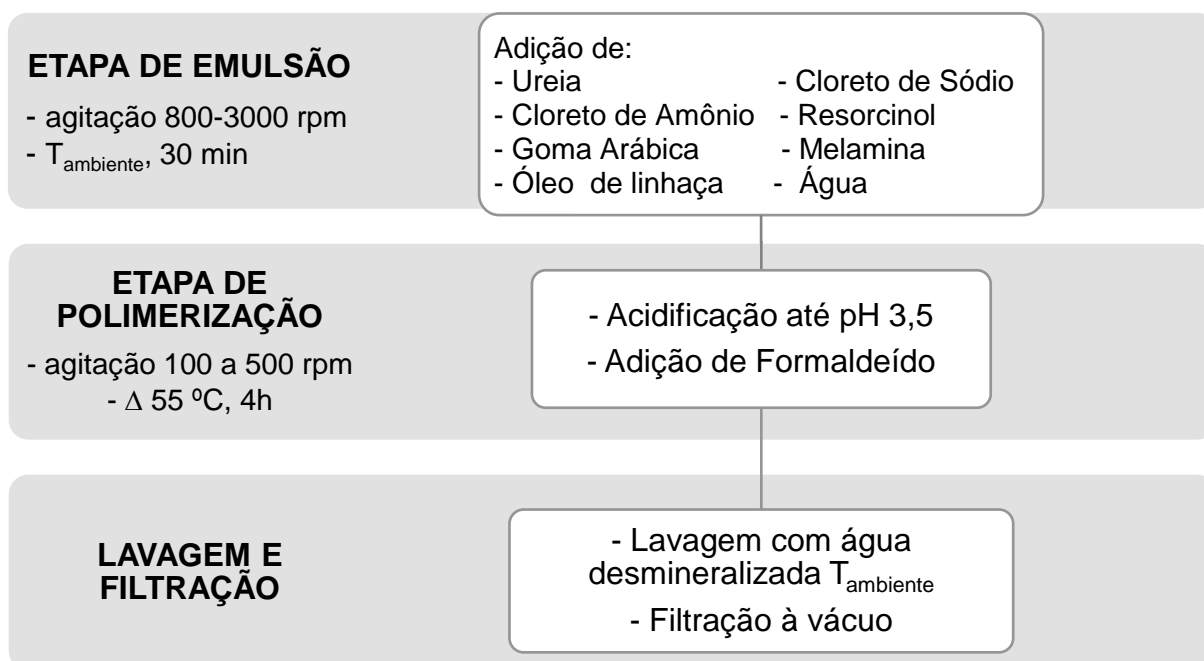
A técnica de encapsulamento adotada foi a de polimerização por emulsão, sendo as cápsulas produzidas compostas por ureia-formaldeído-melamina. A síntese das microcápsulas foi baseada no método desenvolvido por Aoki et al. (2014). Descrito na patente WO2014/032130 A1 [81]. Resumidamente, a síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) está indicada no fluxograma da Figura 16 e a Tabela 2 contém as faixas percentuais (em massa) de todos os reagentes que compõem a microcápsula de poli(ureia-formaldeído-melamina).

Tabela 2 - Componentes da cápsula poli(ureia-formaldeído-melamina) e indicação da faixa percentual (em massa) sugerida no processo de síntese da patente WO2014/032130 A1

Componentes	Faixa % (em massa)
Ureia	1 – 3
Formaldeído	3 – 5
Cloreto de amônia	0,1 – 0,2
Resorcinol	0,1 – 0,2
Cloreto de Sódio	2 – 3
Goma arábica	0,1 – 0,5
Melamina	0,1 – 0,3
Óleo	10 – 15
Água	75 – 85

Fonte: Patente WO2014/032130 A1.[81]

Figura 16 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo óleo de linhaça descrito na patente WO2014/032130 A1



3.2.2.1 Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura metacriloxipropiltrimetoxisilano:éter isobutílico de benzoína (MPTS:BIE)

Reproduzindo o protocolo indicado na patente de Aoki et al (2014) notou-se que o encapsulamento do formador de filme MPTS não era possível, pois a emulsão desestabilizava-se rapidamente após a acidificação da solução. Tendo como referência a formulação indicada na patente, novas formulações foram testadas variando a faixa percentual mássica de alguns componentes, pH da reação, temperatura e substituição de alguns componentes para que fosse possível a síntese das microcápsulas. Todos os parâmetros variados estão representados no fluxograma da Figura 17. As alterações não foram feitas aleatoriamente, mas sim, a partir da observação inicial de que em pH ácido a emulsão se desestabilizava. Inicialmente, a etapa de polimerização foi otimizada, seguida da etapa de emulsão e da etapa de lavagem e filtração. Inicialmente, uma condição era modificada e todos os outros parâmetros indicados na patente eram fixados. A partir dos resultados individuais positivos, foram realizadas combinações possíveis entre as variáveis

para melhorar as condições de síntese das microcápsulas. A Tabela 3 apresenta todas as combinações testadas para o encapsulamento do formador de filme MPTS.

Todos os ensaios seguiram a seguinte rota: em um béquer eram adicionados a ureia, o cloreto de sódio, o cloreto de amônia, o resorcinol, a melamina, a goma arábica e a água. Com o auxílio de um agitador magnético todos os componentes eram homogeneizados até a completa dissolução. Em seguida, a solução era colocada em agitação mecânica utilizando um agitador T25 digital Ultra-Turrax® da marca IKA e, após 5 minutos de agitação a 5400 rpm, a fase óleo era adicionada. A fase óleo era composta pelo formador de filme MPTS misturado com o fotoiniciador, previamente dissolvido seguindo a razão mássica MPST:BIE de 98:02. A emulsão permanecia sob agitação por 30 minutos e depois o béquer era levado a um banho de aquecimento sob agitação mecânica a 80 rpm. Na sequência, o ajuste do pH era feito e o formaldeído adicionado. O sistema era mantido em aquecimento e agitação por 4 horas. Por último, as microcápsulas eram lavadas e filtradas à vácuo. A morfologia das microcápsulas para todas as formulações testadas apresentadas na Tabela 3 foram verificadas por microscopia eletrônica em um equipamento da Tescan modelo Vega3 LM no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 17 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poi(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS

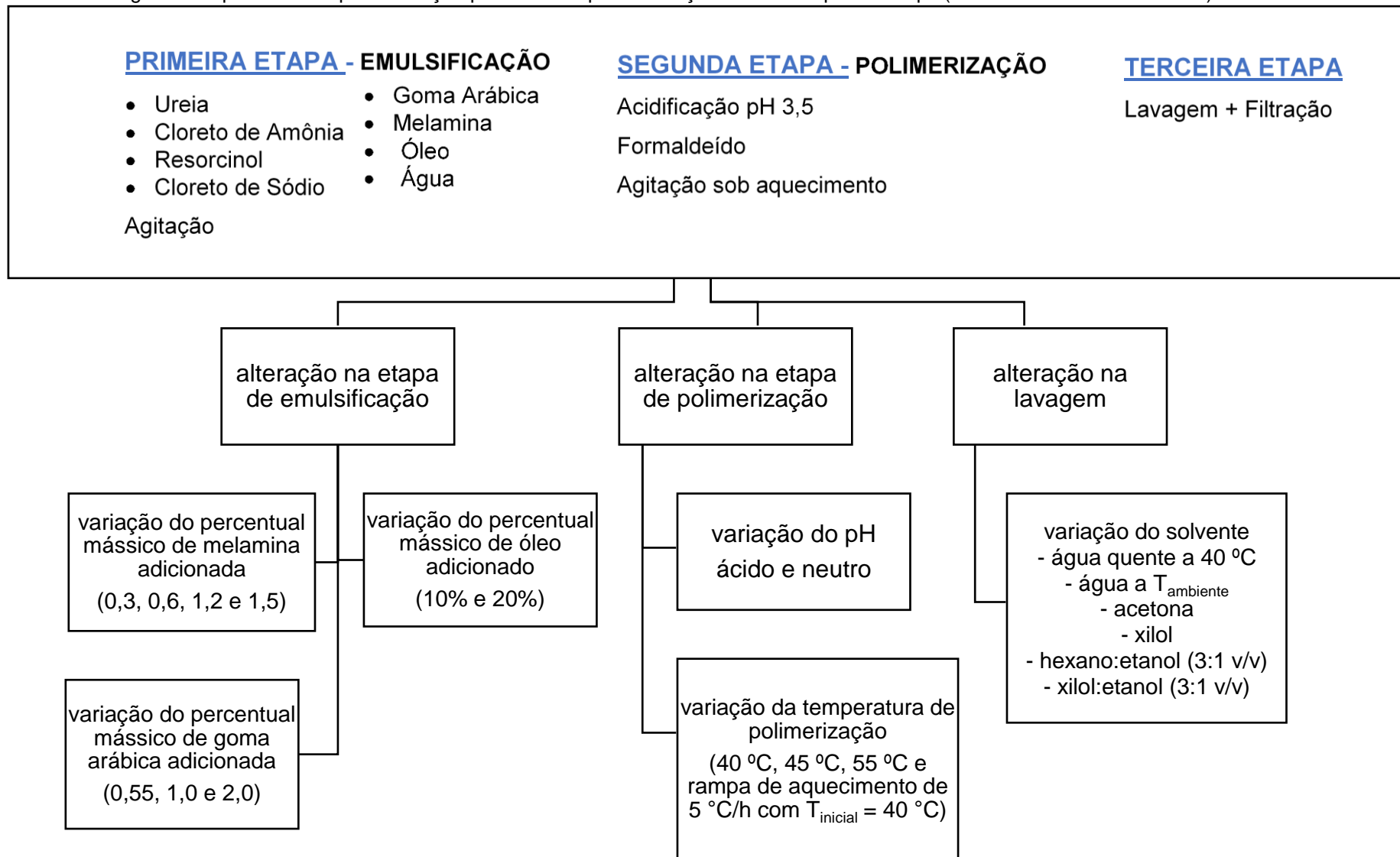


Tabela 3 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS

Variável estudada	ETAPA DE EMULSÃO									ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO					ETAPA DE LAVAGEM E FILTRAÇÃO							
	Óleo (% em massa)		Goma arábica (% em massa)			Melamina (% em massa)				pH		Temperatura (°C)			Solvente							
Condição	10	20	0,5	1,0	2,0	0,3	0,6	1,2	1,5	Ácido	Neutro	40	45	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Água a 40 °C	Acetona	Xilol	Hexano: etanol (3:1 v/v)	Xilol: etanol (3:1 v/v)	
reprodução da patente (A)		X	X			X				X				X		X						
B		X	X			X					X			X		X						
C		X	X			X					X	X		X		X						
D		X	X			X					X		X			X						
E		X	X			X					X		X		X	X						
F	X		X			X					X	X				X						
G	X			X		X					X	X				X						
H	X				X	X					X	X				X						
I	X				X	X	X				X	X				X						
J	X				X	X		X			X	X				X						
K	X				X	X			X		X	X				X						
L	X				X	X		X			X	X				X						
M	X				X	X		X			X	X				X		X				
N	X				X	X		X			X	X				X		X				
O	X				X	X		X			X	X				X		X	X			
P	X				X	X		X			X	X				X		X	X	X		X

*

* Nesta tabela estão mencionados apenas os itens que foram modificados com relação aos percentuais descritos na Tabela 2. Por exemplo, no ensaio B, na etapa de emulsão foram modificados os percentuais mássicos do óleo, goma arábica e melamina e na etapa de polimerização apenas o pH foi modificado. Todos os outros parâmetros eram mantidos, logo, os percentuais mássicos dos outros componentes (ureia, cloreto de sódio, cloreto de amônio, resorcinol e água), a temperatura de polimerização e a lavagem/filtração eram os mesmos que o indicado na Tabela 2 e Figura 16.

3.2.2.2 Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo o híbrido metilmetacrilato/metacriloxipropiltrimetoxisilano:éter isobutílico de benzoína (MMA/MPTS:BIE)

O encapsulamento desse híbrido também teve como referência a formulação indicada na patente de Aoki et al. (2014). Em vista da fase óleo ser composta por uma mistura de MMA e MPTS, foram avaliadas as microcápsulas formadas em 3 razões mássicas MMA:MPTS: 1:1, 2:1 e 4:1. Além desta variável, também foram variadas a faixa percentual de alguns componentes, pH da reação, velocidade de agitação, temperatura e substituição de alguns componentes para que a melhor condição de encapsulamento fosse alcançada. Todos os testes estão representados no fluxograma da Figura 18. As alterações foram feitas seguindo a mesma linha de raciocínio adotada para o encapsulamento do formador de filme MPTS, pelo fato do híbrido conter uma fração do silano e existir a possibilidade dessa fase óleo se comportar de maneira semelhante ao verificado na etapa de encapsulamento do MPTS. Inicialmente, reproduziu-se a patente de Aoki et al (2014). Para as três razões mássicas de MMA:MPTS. Posteriormente, foram realizados os testes em que uma condição era modificada e todos os outros parâmetros eram fixos. A partir dos resultados individuais positivos, foram realizadas combinações possíveis entre as variáveis para melhorar as condições de síntese das microcápsulas. As Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 apresentam todas as combinações testadas para o encapsulamento do formador de filme híbrido MMA/MPTS.

Todos os ensaios seguiram a seguinte rota: em um béquer eram adicionados a ureia, o cloreto de sódio, o cloreto de amônia, o resorcinol, a melamina, a goma arábica e a água. Com o auxílio de um agitador magnético todos os componentes eram homogeneizados até a completa dissolução. Em seguida, a solução era colocada em agitação mecânica utilizando um agitador T25 digital Ultra-Turrax[®] da marca IKA e, após 5 minutos de agitação, a fase óleo era adicionada. A fase óleo era composta pelo formador de filme híbrido MMA/MPTS misturado com o fotoiniciador, previamente dissolvido seguindo a razão mássica MMA/MPST:BIE de 98:02. O preparo desse híbrido foi feito em outro béquer, em que foi adicionado o MPTS, o MMA e o BIE e, juntos, foram homogeneizados manualmente com uma espátula. A emulsão permanecia sob agitação por 30 minutos e depois o béquer era levado a um banho de aquecimento sob agitação mecânica a 80 rpm. Na sequência,

o ajuste do pH era feito e o formaldeído adicionado. A morfologia das microcápsulas para todas as formulações testadas apresentadas nas Tabelas 4, 5 e 6 foram verificadas por microscopia eletrônica em um equipamento da Tescan modelo Vega3 LM no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 18 – Fluxograma do processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS

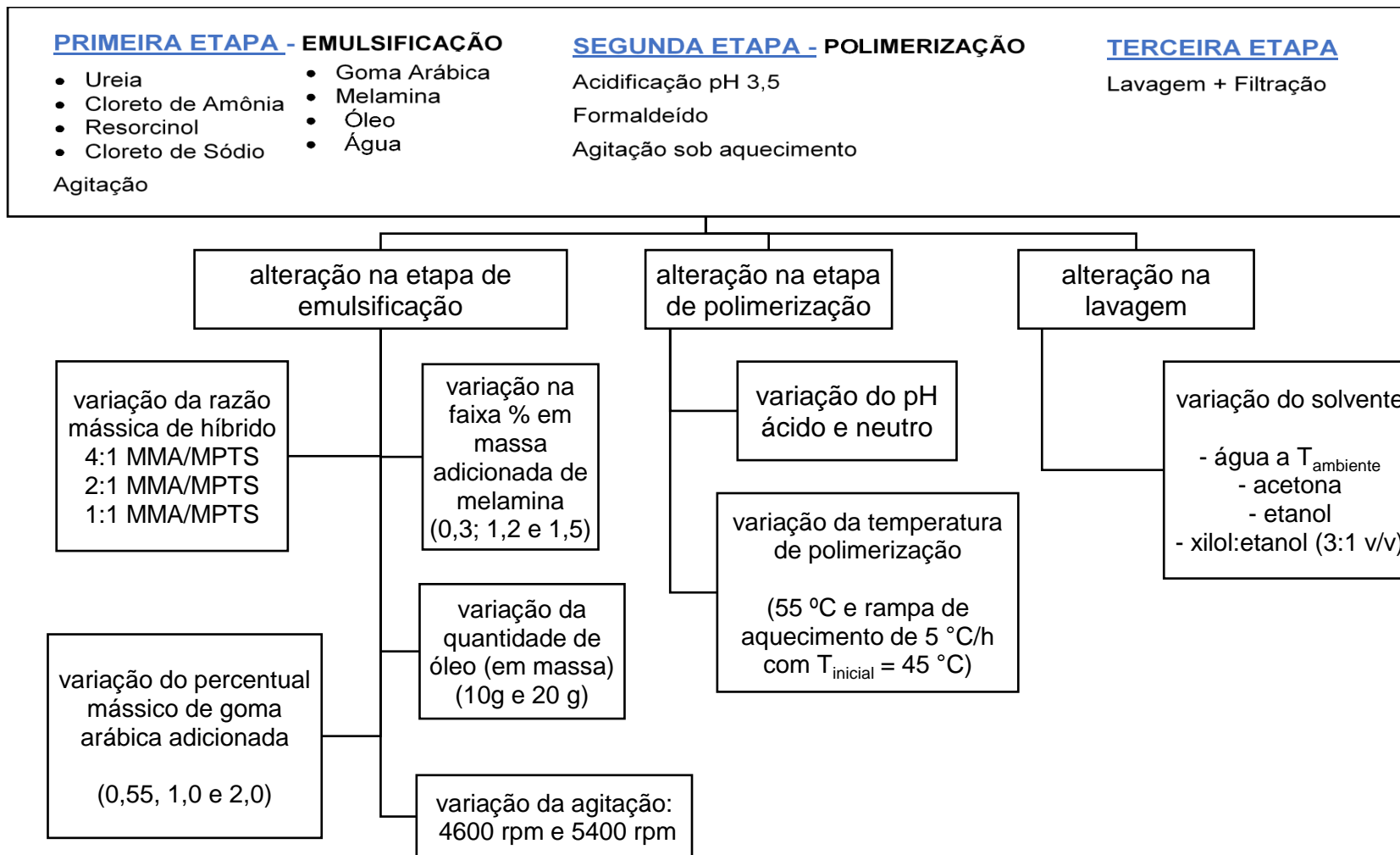


Tabela 4 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 1:1

Variável estudada	ETAPA DE EMULSÃO			ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO		ETAPA DE LAVAGEM E FILTRAÇÃO	
	Óleo (% em massa)	Goma arábica (% em massa)		pH		Solvente	
Condição	20	0,55	1,0	Ácido	Neutro	Água a T _{amb}	Acetona
Reprodução da patente (A)	X	X		X		X	
B		X			X		
C	X	X			X	X	X
E	X		X		X	X	
E	X		X		X	X	X

Tabela 5 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 4:1

Variável estudada	ETAPA DE EMULSÃO		ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO		ETAPA DE LAVAGEM E FILTRAÇÃO		
	Óleo (% em massa)		Temperatura		Solvente		
Condição	10	20	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Etanol	Xilol + Etanol
Reprodução da patente (A)		X	X		X		
B		X		X	X	X	
C		X		X	X		X
D	X			X	X	X	
E	X			X	X		X

†

† Nas Tabelas 4 e 5 estão mencionados apenas os itens que foram modificados com relação aos percentuais descritos na Tabela 2. Por exemplo, no ensaio B da Tabela 5, na etapa de emulsão foram modificados os percentuais mássicos do óleo, na etapa de polimerização apenas o pH foi modificado e na etapa de lavagem foi acrescentado o uso de etanol. Todos os outros parâmetros eram mantidos. Os percentuais mássicos dos outros componentes da etapa de emulsão e de polimerização eram os mesmos que o indicado na Tabela 2 e Figura 16.

Tabela 6 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 2:1

Variável estudada	ETAPA DE EMULSÃO						ETAPA DE POLIMERIZAÇÃO						ETAPA DE LAVAGEM E FILTRAÇÃO		
	Goma arábica (% em massa)			Melamina (% em massa)			Agitação (rpm)		pH		Temperatura (°C)		Solvente		
Condição	0,55	1,0	2,0	0,3	1,2	1,5	4600	5400	Ácido	Neutro	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Acetona	Xilol + Etanol
Reprodução da patente (A)	X			X				X	X		X		X		
B	X			X				X	X		X		X	X	
C	X			X				X	X		X		X		X
D	X			X				X	X			X	X		X
E	X			X				X	X			X	X		X
F			X	X				X	X		X		X		
G			X	X				X	X		X		X	X	
H			X	X				X	X			X	X	X	
I		X		X				X		X	X		X		
J		X		X				X		X	X		X	X	
K	X			X				X				X	X		
L	X			X				X		X		X	X		X
M	X							X	X			X	X		X
N	X							X	X			X	X		X
O			X		X			X				X	X		X
P			X		X			X		X		X	X		X
Q	X			X			X		X			X	X		X
R			X		X		X			X		X	X		X
S			X			X	X					X	X		X
T	X				X		X		X			X	X		X

‡

‡ Nesta tabela estão mencionados apenas os itens que foram modificados com relação aos percentuais descritos na Tabela 2. Por exemplo, no ensaio B, na etapa de emulsão foram modificados os percentuais mássicos de goma arábica e melamina e na etapa de lavagem foi acrescentado o uso de acetona. Todos os outros parâmetros eram mantidos. Os percentuais mássicos dos outros componentes (ureia, cloreto de sódio, cloreto de amônio, resorcinol e água), a temperatura de polimerização e a lavagem/filtração eram os mesmos que o indicado na Tabela 2 e Figura 16.

3.2.3 Caracterização das microcápsulas obtidas por espectroscopia na região do infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura

Definida a melhor rota de encapsulamento dos formadores de filmes, as microcápsulas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (para confirmar se ocorreu o encapsulamento) e por microscopia eletrônica de varredura (para verificar a morfologia das microcápsulas).

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos para as microcápsulas rompidas, para as microcápsulas intactas e para as misturas MMA/MPTS:BIE e MPTS/BIE, ambas na razão mássica de 98:02. Os ensaios foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo em um equipamento PerkinElmer Spectrum Versão 10.03.09. As microcápsulas rompidas foram preparadas utilizando um almofariz e pistilo de porcelana: 1,0 g das microcápsulas intactas foram maceradas, lavadas com acetona e filtradas à vácuo. A etapa de maceração, lavagem e filtração foi repetida 3 vezes para completa remoção do óleo.

As microscopias foram obtidas em um equipamento da Tescan modelo Vega3 LM no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.2.4 Determinação da quantidade de MPTS e de MMA/MPTS encapsulado

Em um almofariz e pistilo foi macerado 1,0 grama de cada microcápsula na presença de acetona e, após a maceração, o material foi mantido em banho de ultrassom por 5 minutos. Em seguida, foi filtrado à vácuo. Para garantir completa extração do material encapsulado, o material foi novamente macerado com acetona, submetido ao banho de ultrassom por mais 5 minutos e filtrado à vácuo. O material retido no papel de filtro e a solução filtrada foram secos em estufa à 60 °C por 24 horas. Após este período, eles foram pesados. A porcentagem de material encapsulado presente na amostra foi determinada pela Equação (1). [100]

$$\% \text{ encapsulado} = \frac{\text{massa do material filtrado}}{\text{massa total de microcápsulas}} \times 100 \quad (1)$$

3.2.5 Aditivação das microcápsulas na tinta

O revestimento orgânico testado foi uma tinta epóxi alto sólidos base solvente, a Interbond 998PB da marca International. A preparação do sistema epóxi foi realizada de acordo com a recomendação do fabricante, ou seja, 3 partes do componente A foram misturados a 1 parte do componente B.

A incorporação das microcápsulas para os dois formadores de filme ocorreu da seguinte maneira: foram adicionados 15% de microcápsulas no componente A, em relação à massa de sólidos totais, e com auxílio de uma espátula o sistema foi homogeneizado lentamente por 10 minutos para minimizar a aglomeração das partículas. Em seguida, o componente B foi adicionado.

3.2.6 Aplicação da tinta em chapas de aço carbono 1020 e medida de espessura de camada seca

As chapas de aço carbono foram jateadas com granelhas de aço angular (tamanho nominal 0,4 mm) no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) até se obter um perfil de rugosidade entre 50 μm e 60 μm . As medidas de rugosidade foram feitas com um rugosímetro digital da marca Mitutoyo modelo SJ-310 e em todas as chapas foi utilizando uma máscara com 9 áreas delimitadas para que a amostragem fosse a mais representativa possível.

A aplicação da tinta foi feita com uso de trincha de 1 polegada e foram pintadas chapas com tinta dopada com microcápsulas contendo o MPTS encapsulado, chapas com tinta dopada com microcápsulas contendo o MMA/MPTS encapsulado e chapas com tinta sem microcápsulas. Para cada formador de filme encapsulado foram pintados 8 corpos de prova sendo 4 deles reservados aos ensaios de EIE, 3 aos ensaios acelerados de névoa salina e 1 ao ensaio de SVET. Para a tinta sem microcápsulas também foram pintados 8 corpos de prova sendo 4 deles reservados aos ensaios de EIE, 3 aos ensaios acelerados de névoa salina e 1 ao ensaio de SVET.

As chapas destinadas aos ensaios de EIE e névoa salina receberam duas demãos de tintas. Como o desejado era que a espessura de camada seca fosse de 200 μm , foi aplicada uma camada úmida de, aproximadamente, 200 μm em cada demão. A espessura das camadas de tinta úmida foi medida com um medidor de camada úmida tipo pente na faixa de 0 – 360 μm da marca Medtec[®], que pode ser

visualizado na Figura 19. Nas chapas pintadas com tinta com microcápsulas, a primeira demão foi pintada com a tinta dopada com microcápsulas e a segunda demão com a tinta sem microcápsulas.

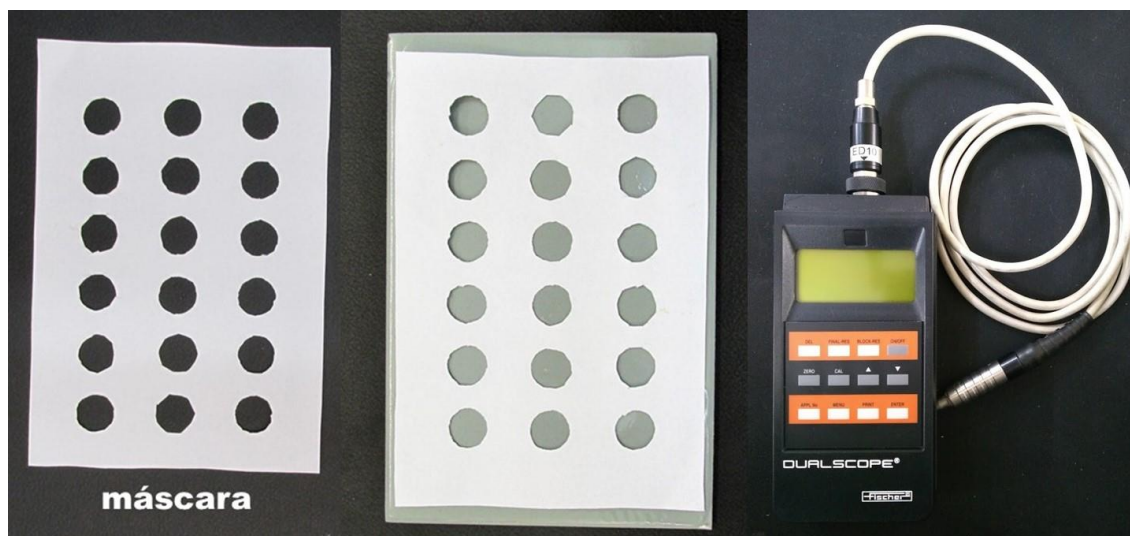
Figura 19 – Medidor de camada úmida do tipo pente da marca Medtec, de modelo MED-360



As chapas destinadas aos ensaios de SVET receberam uma demão de tinta de, aproximadamente, 200 μm de camada úmida. Como apenas uma demão é aplicada foram preparadas uma chapa pintada com tinta com microcápsulas e outra chapa pintada com tinta sem microcápsulas. A aplicação de uma única demão é necessária porque nos ensaios de SVET a sonda deve estar posicionada a uma distância muito pequena do substrato metálico e uma camada de tinta muito espessa influencia na altura da sonda e prejudica as medidas de densidade de corrente iônica a partir da superfície da amostra.

As medidas de espessura de camada seca foram feitas com um medidor de espessura Dualscope[®] MP40 da Fischer[®] e em todas as chapas foi utilizada uma máscara contendo 18 posições (Figura 20) para que a amostragem fosse representativa. As medidas foram feitas após 7 dias da aplicação da tinta, período indicado pelo fabricante para a cura total do revestimento. Todas as chapas pintadas somente foram avaliadas após este período de cura.

Figura 20 – Medidor de espessura Dualscope® MP40 da Fischer® e máscara utilizada para a realização das medidas de espessura de camada seca

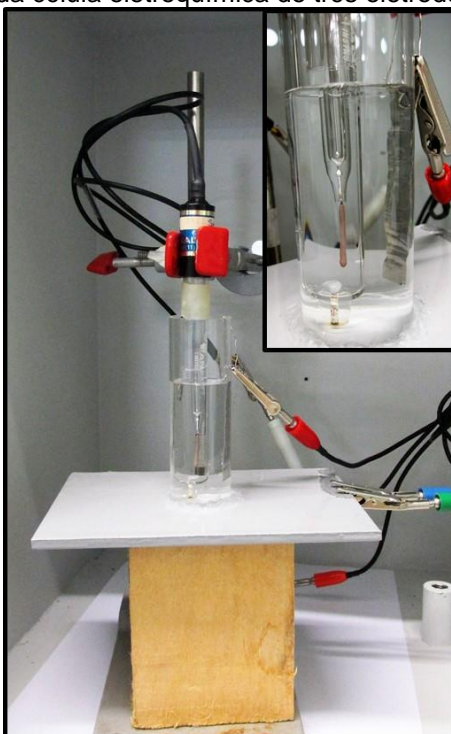


3.2.7 Ensaios de EIE

As medidas de EIE foram feitas em potencial de circuito aberto (OCP) utilizando-se um potenciostato/galvanostato/analizador de frequência da marca Gamry Instruments modelo Reference 600™, controlado pelo software Gamry Framework.

A célula utilizada nos ensaios, indicada na Figura 21, continha 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L, eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (sat) e contra eletrodo de platina cuja área de exposição era de 5 cm². O eletrodo de trabalho eram as chapas de aço carbono 1020 (100 x 150 x 5 mm) pintadas e a área analisada era delimitada por um tubo de vidro colado com silicone de cura neutra sobre a superfície pintada. A área exposta do eletrodo de trabalho em todos os ensaios foi de 5,31 cm².

Figura 21 – Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios



O monitoramento do OCP ocorreu por 3 horas e as medidas de EIE foram feitas com amplitude de perturbação de potencial de 10 mV rms e 10 medidas por década logarítmica de frequência. As medidas de EIE foram realizadas para tempos de imersão de 3, 6, 9, 24 e 48 horas em solução de NaCl 0,1 mol/L em quatro eletrodos de trabalho diferentes:

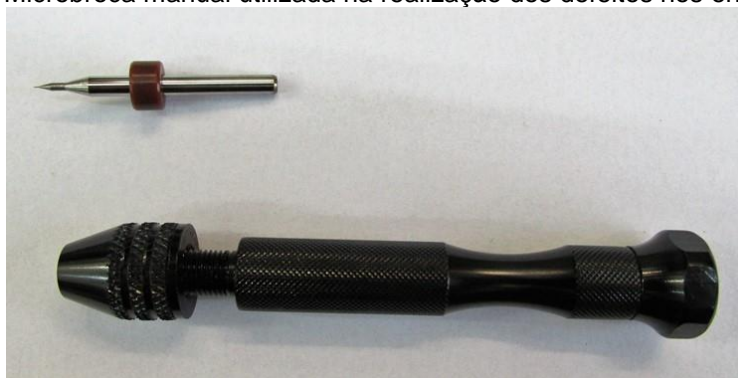
- chapa pintada sem microcápsulas sem defeito (SMC_SDF)
- chapa pintada com microcápsulas sem defeito (CMC_SDF)
- chapa pintada sem microcápsulas com defeito (SMC_CDF)
- chapa pintada com microcápsulas com defeito (CMC_CDF)

Os defeitos realizados foram feitos com um mandril de microbroca manual e uma microbroca de 0,1 mm (Figura 22), e em toda perfuração era medida a continuidade elétrica com um multímetro para garantir que o metal estaria exposto ao eletrólito e também o defeito era visualizado em microscópio óptico para confirmação de que havia uma região do metal exposta e sem resquícios de tinta. As chapas com microcápsulas que receberam o defeito ficaram expostas durante 3 dias à radiação UV (fornecida por uma lâmpada UVA de 8W) antes que o ensaio de EIE fosse realizado. A exposição é necessária para que o agente autorreparador fosse curado antes que o eletrólito fosse adicionado no tubo.

Com as medidas de EIE para os eletrodos de trabalho CMC_SDF e SMC_SDF foi verificada a influência da adição das microcápsulas na propriedade de proteção por barreira da tinta. Já com as medidas realizadas para os eletrodos de trabalho CMC_CDF e SMC_CDF foi verificado o efeito de autorreparação e avaliada a proteção do substrato pela formação do filme no local do defeito provocado.

Para os substratos que receberam defeito, a faixa de frequência analisada foi de 10 kHz a 5 MHz e para as chapas sem defeito a faixa de frequência analisada foi de 100 kHz a 30 MHz.

Figura 22 – Microbroca manual utilizada na realização dos defeitos nos ensaios de EIE

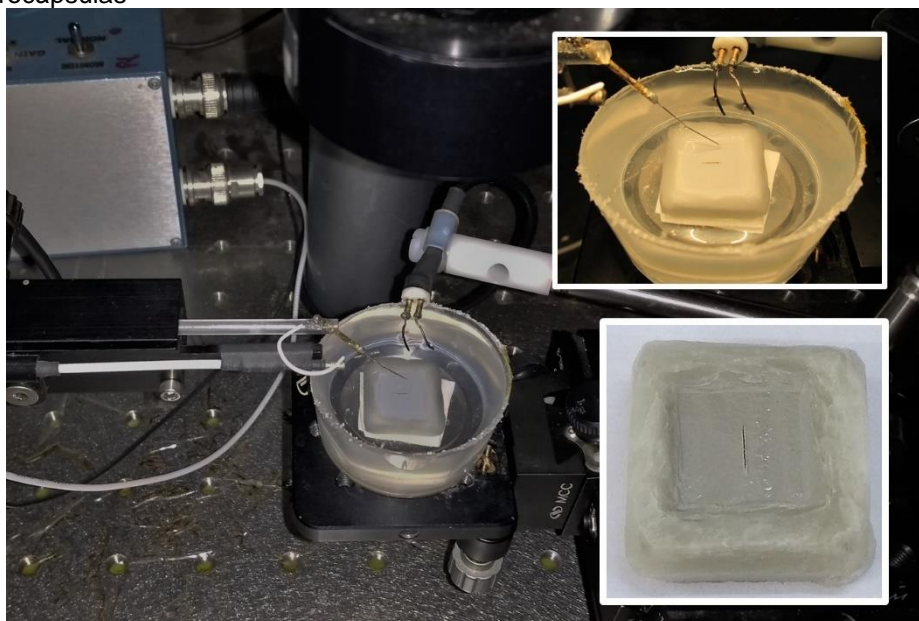


3.2.8 Ensaios com SVET

As medidas de densidade de corrente iônica foram feitas em equipamento da *Applicable Electronics*, controlado pelo software *ASET-Sciencewares*, no qual a sonda estava a 100 μm acima da região do metal e o eletrólito usado foi uma solução de NaCl 0,01 mol/L. As medidas de SVET foram obtidas após 3, 9 e 24 horas de imersão para os corpos de prova sem microcápsulas, com microcápsulas contendo MPTS:BIE (98:02 m/m) e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m). As chapas destinadas ao ensaio de SVET foram cortadas em quadrados de dimensões 15 x 15 mm, as bordas foram lixadas com lixa grana 120 para remoção de rebarbas e protegidas com cera de abelha. Os defeitos foram feitos com um estilete comum – um corte de 3 mm de comprimento – antes de ser imerso no eletrólito sempre era visualizado em microscópio óptico se o substrato metálico havia sido alcançado pelo corte e se a área exposta não continha resquícios de tinta. Antes que o ensaio fosse realizado, as chapas com microcápsulas que receberam o corte ficaram expostas durante 1 dia à radiação UV (fornecida por uma lâmpada

UVA de 8W) para que o agente autorreparador curasse. O arranjo da célula para os ensaios de SVET e o corpo de prova revestido com cera de abelha podem ser visualizados na Figura 23.

Figura 23 – Esquema representativo das medições por SVET das amostras revestidas contendo ou não as microcápsulas



3.2.9 Ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina

Os ensaios foram realizados em equipamento da Bass Equipamentos Ltda, modelo CCGS-STD-01/2017. E de acordo com a norma ABNT NBR 8094. As bordas das chapas foram protegidas com fita de demarcação amarela e com um estilete foi feito um corte vertical de 10 cm na região central da chapa. Após o corte, as chapas com microcápsulas ficaram expostas durante 3 dias à radiação UV (fornecida por uma lâmpada UVA de 8W) para que o agente autorreparador fosse curado antes que as chapas fossem colocadas na câmara de névoa salina. A duração do ensaio foi de 720 horas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da cinética de cura dos formadores de filmes metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) e metilmetacrilato (MMA)

A fim de assegurar que o efeito de autorreparação ocorresse de modo apropriado e que o filme formado fornecesse proteção adequada ao metal, foi necessário investigar algumas condições que influenciavam na reação radicalar. Sabe-se que para o silano utilizado, o MPTS, a cura por radiação UV ocorre por reações de adição, logo, para garantir que o melhor filme fosse produzido foi importante conhecer o melhor iniciador da polimerização, a cinética do processo de reticulação, a disponibilidade do formador de filme, a melhor condição de cura, entre outros fatores. [66,101–106]

A seleção dos fotoiniciadores foi baseada de acordo com suas propriedades de cura (perfil de absorbância, eficiência e reatividade) e de suas propriedades físicas (solubilidade no monômero e baixa volatilidade). Assim, duas razões mássicas de MPTS:fotoiniciador – 75:25 e 98:02 – foram estudadas, a fim de identificar se a disponibilidade do fotoiniciador influenciaria na cinética de formação do filme. Os resultados estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Influência da disponibilidade dos fotoiniciadores, BZF e BIE, na cinética de polimerização para razões mássicas de MPTS:fotoiniciador de 75:25 e 98:02

Fotoiniciador	Razão mássica MPTS:fotoiniciador	Exposição à luz UV/Fonte	Tempo de exposição (horas)	Ocorreu cura?
BZF	75:25	Não	48	Não
BZF	75:25	Sim/Lâmpada	12	Não
BZF	75:25	Sim/Solar	10	Não
BZF	98:02	Não	48	Não
BZF	98:02	Sim/Lâmpada	12	Não
BZF	98:02	Sim/Solar	8	Não
BIE	75:25	Não	48	Não
BIE	75:25	Sim/Lâmpada	24	Sim
BIE	75:25	Sim/Solar	5	Sim
BIE	98:02	Não	48	Não
BIE	98:02	Sim/Lâmpada	30	Sim
BIE	98:02	Sim/Solar	10	Sim

De acordo com a Tabela 7, não ocorreu a cura do filme para as placas que não foram expostas à radiação UV; esse resultado era esperado, pois, o fotoiniciador somente forma radicais livres quando exposto à radiação. Assim, o resultado reforça que sem a mínima exposição à luz UV a cura do filme não ocorre.

Ainda pela Tabela 7, observa-se que a BZF não apresentou resultados satisfatórios para as proporções testadas durante o período de monitoramento. Em contrapartida, as soluções contendo o BIE curaram independente da proporção entre o monômero e o fotoiniciador e da fonte de radiação UV avaliados.

Para os filmes curados cuja fonte era a luz solar, o filme de proporção 75:25 curou em um tempo menor que o de proporção 98:02, o que é justificado pela quantidade de BIE presente no primeiro. Ressalta-se que nos ensaios feitos por exposição direta à luz solar, no momento em que foram realizados, era inverno e a exposição ao sol não foi intensa. Essa condição indica que é possível que a cura do filme ocorra ainda que a exposição à radiação UV seja mínima.

O processo de reticulação do filme ocorre através de reações de adição em cadeia apresentando três etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a

terminação. A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres e quanto maior for a taxa de iniciação, maior será a quantidade de radicais livres e maior será a taxa de polimerização. [101]

Na cura do filme por radiação UV, a etapa de iniciação ocorre pela adição de um fotoiniciador que absorve a energia da luz e a converte em energia química para formar novas ligações químicas. Portanto, a adição do fotoiniciador é importante porque a molécula é excitada eletronicamente a um nível de energia mais alto dando início a polimerização. Ao absorver a energia da luz incidente e formar um radical, o fotoiniciador se liga ao monômero dando origem a um núcleo reativo que se adiciona a outra molécula de monômero e assim, sucessivamente, faz com que a molécula cresça dando origem ao polímero. [101]

Concluiu-se, então, que o BIE era o fotoiniciador mais adequado para a proposta do estudo, porém, foi investigado se haveria uma melhor proporção entre o MPTS e o BIE que gerasse filmes melhores em menores tempo de cura. Foram avaliadas as razões mássicas de MPTS:BIE de 96:04, 94:06 e 90:10, e os resultados obtido estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados para o tempo de cura para as razões mássicas de MPTS:BIE de 90:10, 94:06 e 96:04

Proporção MPTS:BIE	Exposição à luz UV/Fonte	Ocorreu cura?	Tempo de exposição (h)
90:10	Não	Não	48
90:10	Sim/Lâmpada	Sim	17
90:10	Sim/Solar	Sim	2
94:06	Não	Não	48
94:06	Sim/Lâmpada	Sim	22
94:06	Sim/Solar	Sim	2
96:04	Não	Não	48
96:04	Sim/Lâmpada	Sim	27
96:04	Sim/Solar	Sim	1

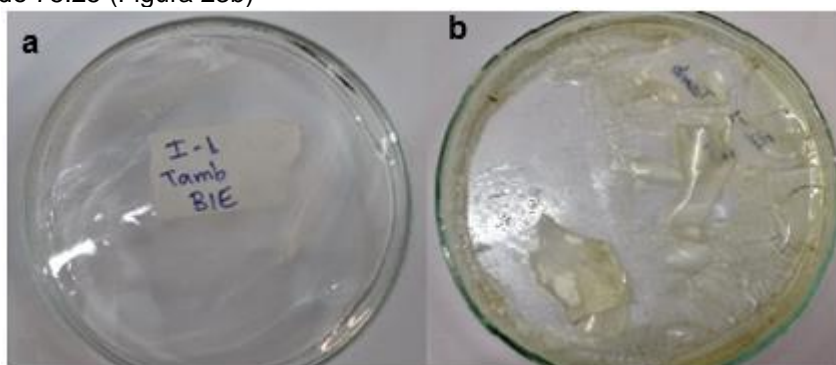
Comparando os resultados das Tabela 7 e Tabela 8, conclui-se que todas as proporções testadas para a condição com lâmpada na Tabela 8 apresentaram menores tempos de cura. Os resultados reforçam que com o aumento da quantidade de fotoiniciador, menor é o número de horas necessário para a cura do filme.

Comparando, por exemplo, apenas os resultados cuja fonte de luz UV era a lâmpada UVA, a razão mássica 90:10 poderia ser utilizada em todo o estudo já que nesta condição a cura total foi de 17 horas. Entretanto, como o intuito do teste também era encontrar uma mistura que gerasse filmes com menos trincas e em curtos tempos de cura, o aspecto do filme formado foi um item importante a ser observado e, ele também foi considerado para a seleção da melhor razão mássica entre o BIE e o MPTS.

Para todos os ensaios apresentados nas Tabela 7 e Tabela 8, após a cura total, surgiram trincas e fissuras nos filmes. Como a cura por radiação é um processo rápido, o aparecimento de trincas é consequência da alta velocidade com que as ligações cruzadas são formadas, incentivando a retração do filme. [66] No mecanismo de reação do filme formado entre o MPTS e o BIE, apresentado na Figura 6, o fotoiniciador é decomposto pela radiação UV formando radicais livres que reagem com as ligações do tipo π do monômero, gerando uma alta densidade de ligações cruzadas tornando o filme polimérico termofixo e insolúvel. [66,101]

As fissuras no filme de razão mássica MPTS:BIE 75:25 surgiram no dia seguinte à cura total. Já o aparecimento das trincas para as razões mássicas 90:10, 94:06 e 96:04 ocorreu após 5 dias, porém, no filme com 10 % de BIE as fissuras eram maiores em comparação as fissuras dos filmes contendo 4% e 6 % de BIE. A proporção 98:02 trincou após 25 dias. O aspecto dos filmes para as razões mássicas de MPTS:BIE de 75:25 e 98:02, após 5 dias da cura, pode ser conferido na Figura 24.

Figura 24 – Filmes de MPTS:BIE, após 5 dias de cura, com razão mássica MPTS:BIE de 98:02 (Figura 23^a) e de 75:25 (Figura 23^b)



Como em formulações que utilizam a cura UV, é recomendado que a concentração do fotoiniciador seja pequena para que algum produto resultante da fotorreação não afete a qualidade do revestimento, concluiu-se que a razão mássica MPTS:BIE de 98:02 era a mais adequada para dar continuidade ao estudo. [66]

Essa mesma razão mássica foi utilizada para o formador de filme híbrido MMA/MPTS. A próxima etapa seria o encapsulamento dos formadores de filme misturados com o éter isobutílico de benzoína.

4.2 Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura metacriloxipropiltrimetoxisilano:éter isobutílico de benzoína (MPTS:BIE)

O encapsulamento deste formador de filme somente foi possível após uma série modificações no protocolo indicado na patente de Aoki et al. (2014), variando componentes e/ou seu percentual mássico adicionado, pH da reação, temperatura e solventes. Algumas combinações entre as variáveis estudadas foram realizadas para melhorar as condições de síntese das microcápsulas. A Tabela 9 apresenta o resultado para cada teste realizado e para seu melhor entendimento foi reproduzida a Tabela 3 , nomeada agora como Tabela 10, que detalha a formulação de cada teste. Deste modo, compreende-se mais facilmente como a modificação dos parâmetros influenciou na síntese das microcápsulas.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios realizados indicados na Tabela 10 para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS

Ensaio	Resultado
A	Emulsão desestabiliza
B	Excesso de óleo, temperatura muito alta, desestabiliza a emulsão
C	Temperatura adequada, emulsão se mantém estável durante toda a polimerização, óleo sobrenadante, microcápsulas murchas
D	Óleo sobrenadante, temperatura muito desestabiliza a emulsão
E	Rampa de aquecimento não funciona; no início emulsão fica estável, mas com aquecimento gradual as microcápsulas ficam murchas.
F	Temperatura adequada, óleo sobrenadante, microcápsulas murchas
G	Temperatura adequada, óleo sobrenadante, microcápsulas murchas
H	Temperatura adequada, sem óleo sobrenadante, microcápsulas menos murchas
I	Temperatura adequada, sem óleo sobrenadante, microcápsulas murchas
J	Melhor condição encontrada, microcápsulas ainda um pouco murchas, mas aparentam ter a parede melhor polimerizada
K	Excesso de melamina, microcápsulas murchas
L	Uso de água quente não melhora a lavagem
M	Uso de acetona piora a lavagem; microcápsulas ficaram murchas
N	Uso de xilol piora a lavagem; microcápsulas ficaram murchas
O	Uso de hexano:etanol não melhora a lavagem
P	MELHOR CONDIÇÃO DE SÍNTESE

Tabela 10 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poi(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS

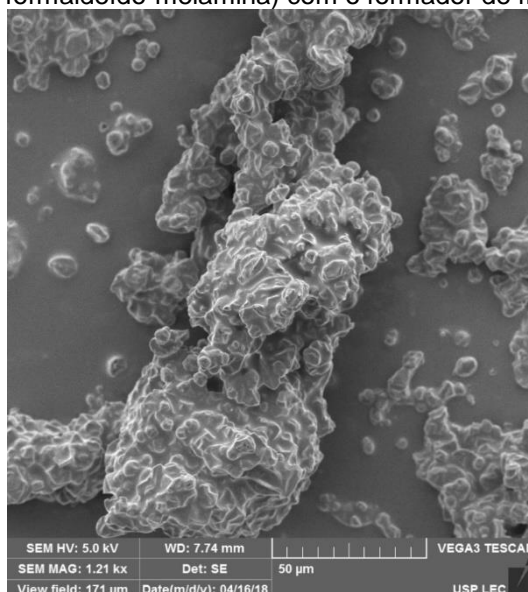
Variável estudada	Etapa de emulsão									Etapa de polimerização					Etapa de Lavagem e Filtração						
	Óleo (% em massa)		Goma arábica (% em massa)			Melamina (% em massa)				pH		Temperatura (°C)			Solvente						
Condição	10	20	0,5	1,0	2,0	0,3	0,6	1,2	1,5	Ácido	Neutro	40	45	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Água a 40 °C	Acetona	Xilol	Hexano: etanol (3:1 v/v)	Xilol: etanol (3:1 v/v)
reprodução da patente (A)		X	X			X				X				X		X					
B		X	X			X					X			X		X					
C		X	X			X					X	X				X					
D		X	X			X					X		X			X					
E		X	X			X					X				X	X					
F	X		X			X					X	X				X					
G	X			X		X					X	X				X					
H	X				X	X					X	X				X					
I	X				X		X				X	X				X					
J	X				X			X			X	X				X					
K	X				X				X		X	X				X					
L	X				X			X			X	X				X	X				
M	X				X			X			X	X				X		X			
N	X				X			X			X	X				X			X		
O	X				X			X			X	X				X				X	
P	X				X			X			X	X				X					X

Como foram realizados muitos ensaios, foi dada ênfase à rota de síntese que possibilitou o encapsulamento do MPTS. Portanto, foram discutidas somente as alterações que geraram resultados significativos e esclarecedores para o processo.

Obedecendo igualmente o protocolo indicado na patente de Aoki et al. (2014) notou-se que o encapsulamento do formador de filme MPTS não era possível, pois a emulsão desestabilizava-se rapidamente após a acidificação da solução. Esta quebra da emulsão ocorria devido à hidrólise do MPTS. Alguns estudos avaliam a influência do pH na hidrólise do MPTS. [45,107–110] Eles apontam que as reações de hidrólise para o MPTS ocorrem com maior facilidade e velocidade em pH ácido (abaixo de 5) e em pH básico (acima de 8,0). Portanto, a etapa de polimerização em pH 3,5 (conforme indicado na patente) facilmente leva à síntese de silanol prejudicando o encapsulamento do monômero. Por esses estudos foi compreendido que a etapa de polimerização deveria ocorrer em pH neutro e, portanto, a acidificação com HCl 0,1 mol/L seria dispensada.

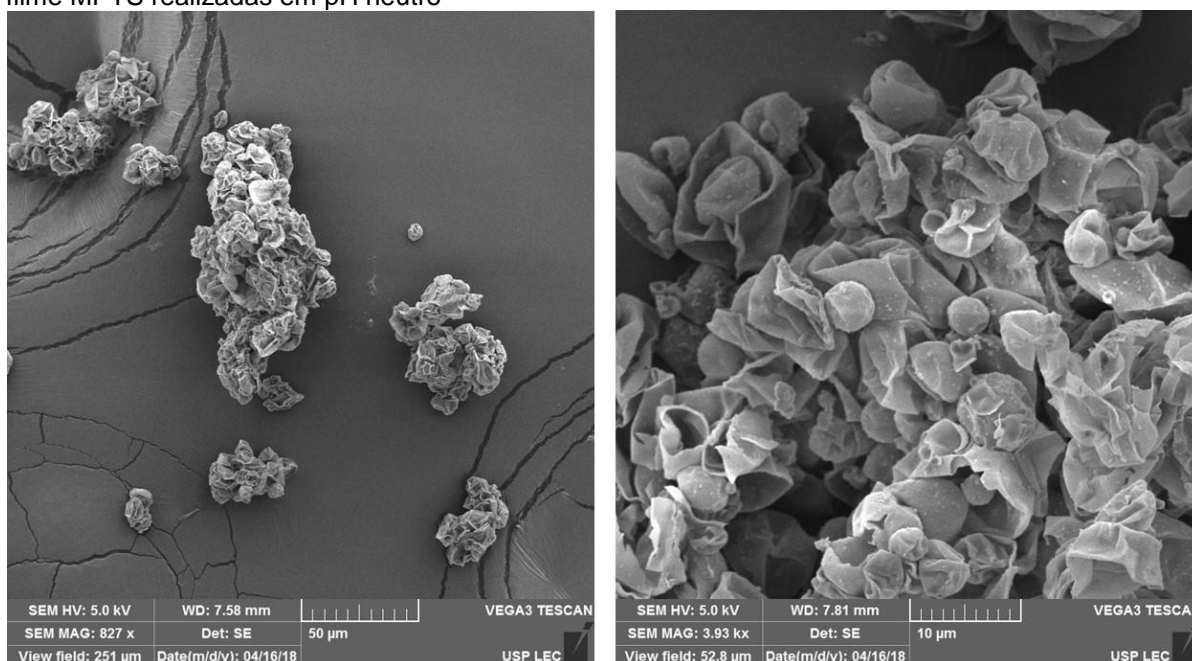
Ao reproduzir a rota sem a acidificação, verificou-se que após a adição de todo o formaldeído a solução perdia a turbidez em menos de 30 minutos e o aspecto do produto formado (visualizado na Figura 25) não foi como o esperado. Esta condição foi reproduzida algumas vezes e o pH foi monitorado durante o processo. Constatou-se que após a adição do formaldeído o pH da emulsão abaixava para 4,5. Provavelmente, nessas condições as reações de hidrólise do MPTS eram favorecidas e a formação da parede polimérica esférica não ocorria.

Figura 25 – Efeito da redução do pH, causado pela adição de formaldeído, na morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS



Para evitar a hidrólise do silano e manter o pH neutro, em paralelo à adição do formaldeído foram adicionadas gotas de uma solução de NaOH 2,5% e monitorado o pH para garantir que a emulsão não desestabilizasse. A Figura 26 mostra que o aspecto do produto formado pelo controle do pH é de um material um pouco menos aglomerado. A imagem forneceu indícios de que a casca foi formada, porém, ela era frágil e impossibilitou o aprisionamento do óleo no núcleo.

Figura 26 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS realizadas em pH neutro

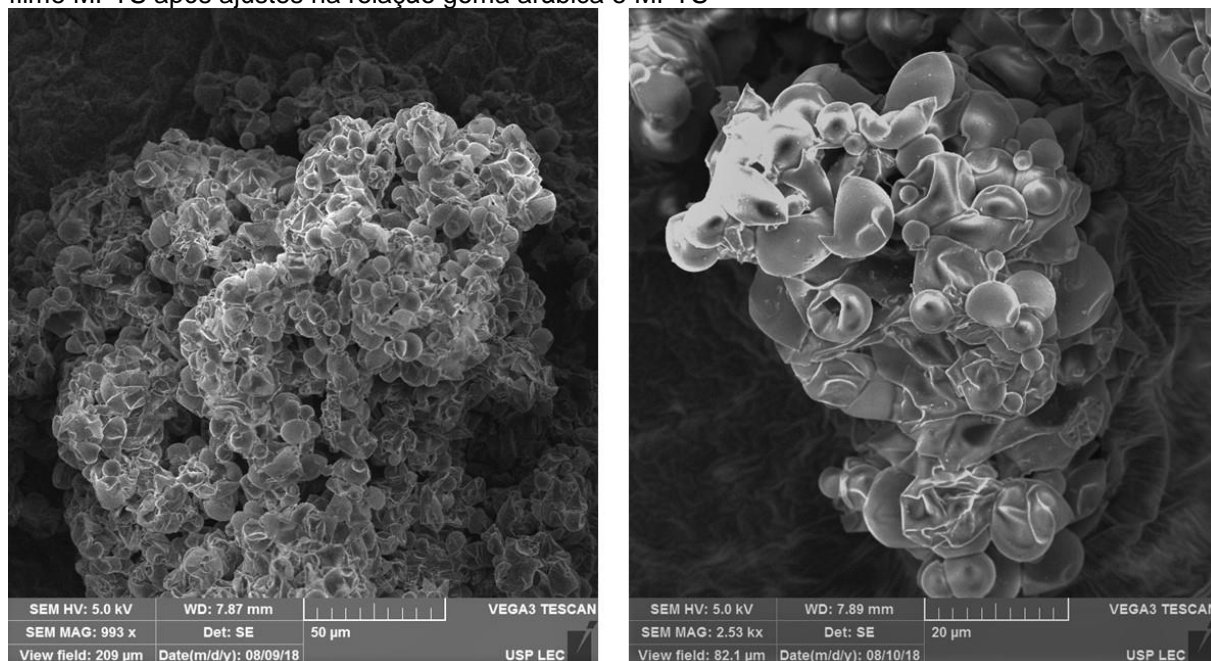


Entendido o efeito do pH, constatou-se que a temperatura da reação de polimerização também estava prejudicando o encapsulamento pois, mesmo em condições neutras, a solução ia perdendo a turbidez até um momento em que ficava translúcida. Foram tiradas alíquotas para acompanhamento no microscópio óptico e notava-se que as gotículas iam desaparecendo ao longo do processo. O produto formado apresentava o mesmo aspecto da Figura 25 e foi preciso identificar qual seria a temperatura ideal para o encapsulamento deste formador de filme. Como na etapa de polimerização, a temperatura é um parâmetro importante, foram feitos testes fixando a temperatura em 40 °C, em 45 °C , em 55 °C e, também, testando rampa de aquecimento com variações de 5°C/h com temperatura inicial de 40°C. [111,112] A melhor temperatura encontrada foi a de 40 °C, pois durante toda a etapa de polimerização a solução permaneceu turva enquanto que, nas outras condições

as soluções ficavam translúcidas com o tempo. O aspecto do produto formado na temperatura de 40 °C foi semelhante ao da Figura 26.

Após a definição do pH e da temperatura de polimerização, outros parâmetros que precisaram ser ajustados foram as quantidades de óleo e de tensoativo. Reproduzindo a fórmula da patente de Aoki et al. (2014), mantendo o pH neutro e a etapa de polimerização em 40 °C, ao término das 4 horas visualizava-se uma porção de óleo na superfície da solução. Provavelmente a relação entre a quantidade de óleo e de tensoativo indicada na patente não eram as ideais para esse formador de filme. [113,114] Por esse motivo, foram feitos testes variando o percentual mássico de óleo e de goma arábica e a melhor relação encontrada foi para a adição de 2,0 g de goma arábica e 10 g de MPTS. O aspecto das microcápsulas formadas usando a nova relação encontrada pode ser conferido na Figura 27.

Figura 27 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS após ajustes na relação goma arábica e MPTS



Pela Figura 27 nota-se que as microcápsulas formadas apresentam formato um pouco mais esférico que as da Figura 26, porém, a maioria delas ainda estava murcha (a parede continuava muito frágil), estavam muito aglomeradas e a lavagem apenas com água não era adequada porque ao toque as microcápsulas eram muito pegajosas.

A fim de minimizar a aglomeração e retirar subprodutos da parede das microcápsulas outros solventes na etapa de lavagem foram usados. Além da

lavagem inicial com água a T_{ambiente} , mais duas lavagens com outro solvente eram feitas. Foram testados água quente a 40 °C, acetona, xilol, hexano:etanol (3:1 v/v) e xilol:etanol (3:1 v/v). O melhor solvente foi a mistura xilol:etanol (3:1 v/v) que facilitou a retirada de subprodutos diminuindo o efeito pegajoso, porém, não eliminou por completo a aglomeração.

Como alguns estudos indicam que microcápsulas de poli(melamina-formaldeído) apresentam bom desempenho devido sua alta dureza e robustez mecânica, foram feitos testes aumentando a quantidade de melamina na fórmula para enrijecer a casca polimérica. [112,115–119] Como a faixa percentual mássica indicada na patente de Aoki et al. (2014) é pequena (0,1 a 0,3 %), a síntese foi reproduzida aumentando a quantidade de melamina para 0,6 g, 1,2 g e 1,5 g e utilizando as melhores condições anteriormente encontradas de pH, temperatura, relação óleo/tensoativo e lavagem. Para as três condições testadas o melhor valor foi o de 1,2 g. A adição de 0,6 g não foi suficiente para melhorar o aspecto da casca e a adição de 1,5 g se mostrou excessiva pois a parede ficou mais deformada. O aspecto das cápsulas para as adições de 1,2 g e 1,5 g de melamina testadas podem ser vistas, respectivamente, na Figura 28 e Figura 29.

Pela Figura 28, percebe-se que o aspecto da parede melhorou, as microcápsulas ficaram melhor definidas, embora, continuaram a apresentar algumas deformações na casca. Nesta condição, foi possível verificar o tamanho das microcápsulas (a maioria apresentou diâmetro inferior a 20 μm) que não havia sido possível identificar anteriormente pela grande quantidade de microcápsulas rompidas.

Figura 28 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS contendo 1,2 g de melamina

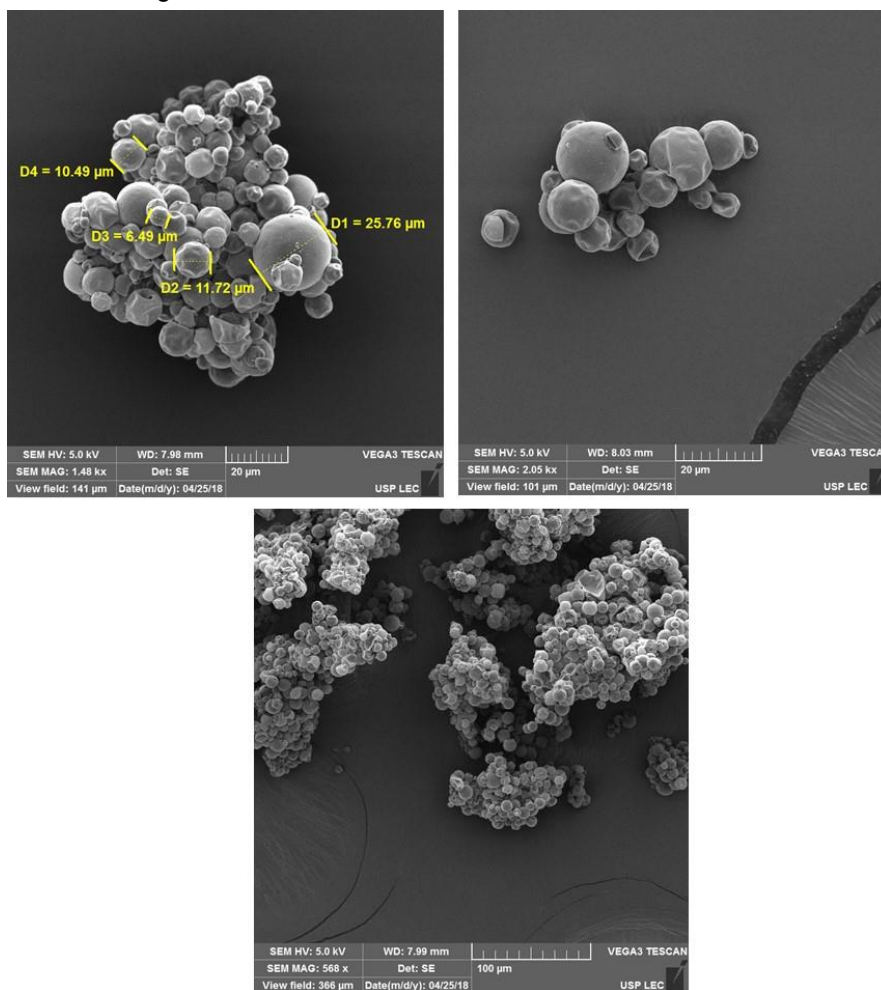
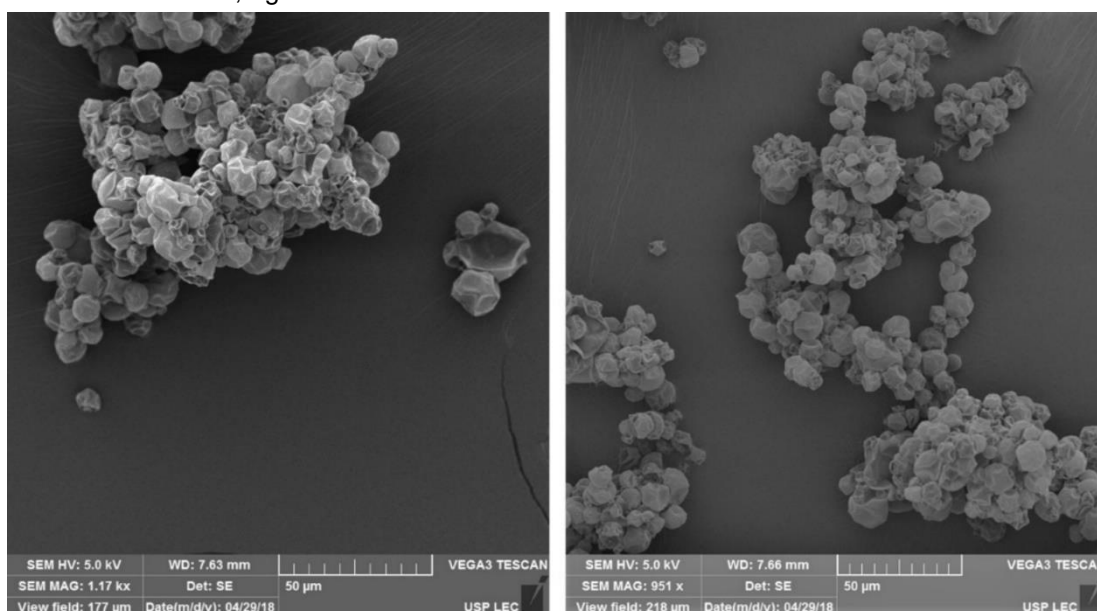


Figura 29 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MPTS contendo 1,5 g de melamina

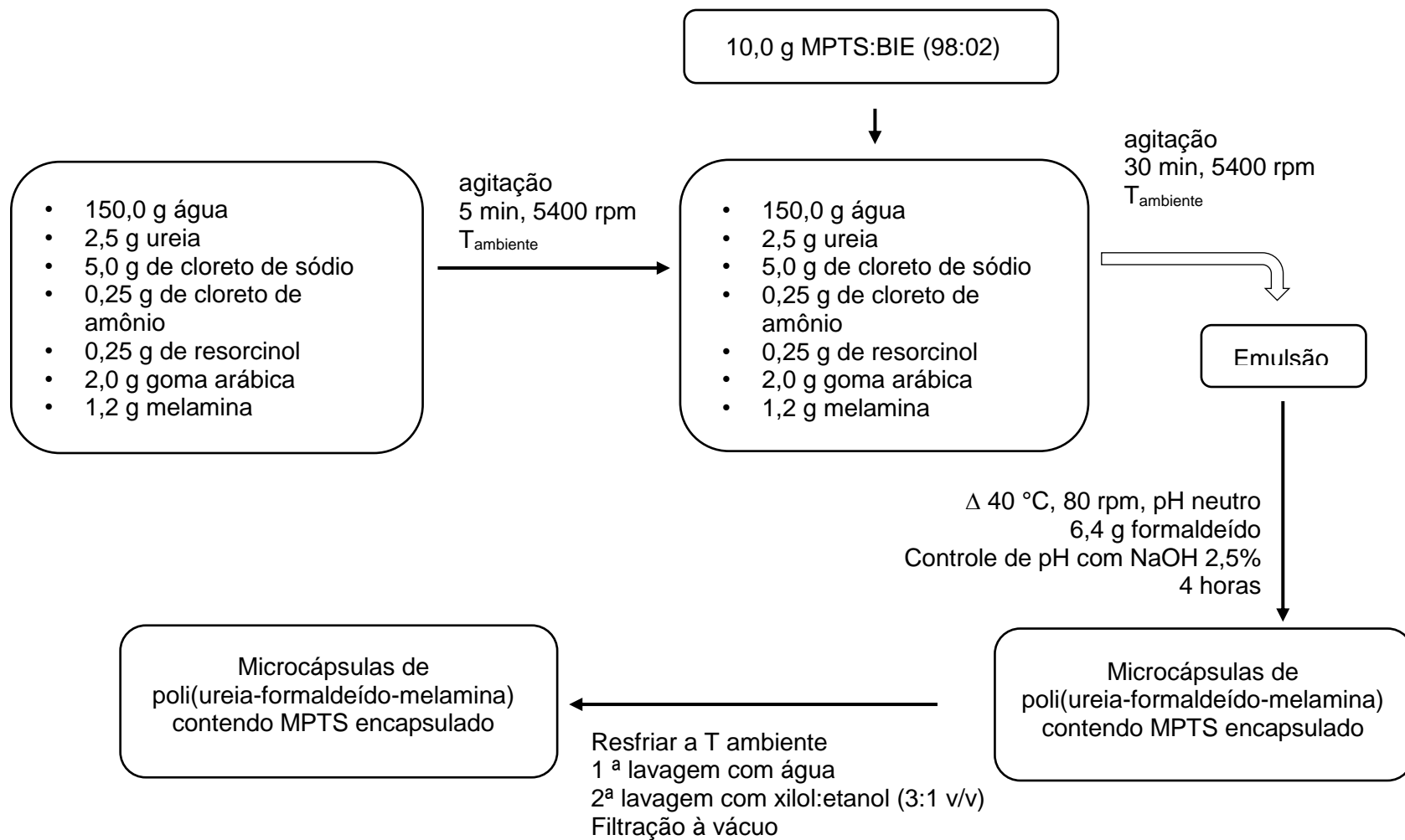


Ao término dos testes, a melhor formulação encontrada foi reproduzida no fluxograma da Figura 31 e o valor percentual (em massa) dos reagentes está descrito na Tabela 11.

Tabela 11 – Percentual mássico dos componentes utilizados na obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS:BIE (98:02 m/m)

Componentes	Valor % (em massa)
Ureia	1,41
Formaldeído	3,60
Cloreto de amônia	0,14
Resorcinol	0,14
Cloreto de Sódio	2,81
Goma arábica	1,13
Melamina	0,67
MPTS	5,63
Água	84,47

Figura 30 - Melhor rota de síntese obtida para a obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MPTS:BIE (razão mássica de 98:02)



Analisando a morfologia das microcápsulas (Figura 28) sintetizadas de acordo com a rota descrita na Figura 30, nota-se que as condições de encapsulamento não foram otimizadas o suficiente para que a casca polimérica apresentasse o formato mais esférico com a casca melhor definida. [119,120] Os motivos para as microcápsulas contendo MPTS encapsulado apresentarem morfologia diferente do esperado são esclarecidos por estudos que avaliam a cinética da reação de polimerização entre ureia-formaldeído e melamina-formaldeído. [111,121–123]

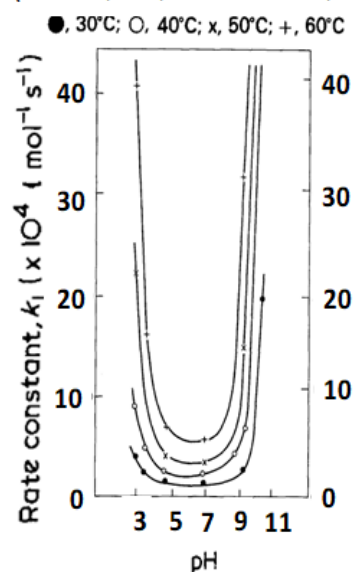
Os estudos de Nair e Francis (1983) avaliam a cinética da reação de polimerização de ureia-formaldeído. Em diferentes valores de pH (3,0, 4,7, 7,0 e 9,4) e de temperatura (30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C). [111] Os autores concluem que a polimerização pode ocorrer em todas as faixas de pH e temperatura testadas, porém, a cinética da reação varia significativamente para cada condição. A Figura 31 mostra a influência da temperatura e do pH para o coeficiente da taxa de reação da reação de ureia com formaldeído. Pelos valores descritos para a taxa de reação e energia de ativação percebe-se que a cinética é mais favorecida em meios ácidos, seguida de meios básicos e, por último, em condições de pH neutro. Acrescenta-se que a combinação do pH com a temperatura favorece ainda mais a velocidade da reação de polimerização de ureia-formaldeído. Para temperaturas acima de 50 °C, o coeficiente da taxa de reação é maior e, portanto, maior será a velocidade dessa reação. Comparando com a condição de temperatura e pH utilizadas no encapsulamento do MPTS (40 °C e pH neutro) menores são as taxas de reação e, portanto, menor é a densidade de reticulação da parede.

Figura 31 – Influência da variação de temperatura e de pH para valores de energia de ativação (E) e coeficiente da taxa de reação (k) durante a reação de polimerização ureia-formaldeído

Coefficiente da taxa de reação (k1) e a energia de ativação (E) para as reações de ureia com formaldeído (U = 0,25 M, F = 0,25 M)

pH	Temperature (°C)	Rate (second-order) ($\times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E (kcal mol ⁻¹)
3.0	40	8.93	
3.0	50	22.15	17.2
3.0	60	40.64	
4.7	40	2.21	
4.7	50	3.79	11.44
4.7	60	6.71	
7	30	1.13	
7	40	1.94	10.5
7	50	3.20	
7	60	5.37	
9.4	30	3.26	
9.4	40	6.61	16.7
9.4	50	14.61	

Reação de ureia e formaldeído em diferentes pH (ureia = 0,25 M, formaldeído = 0,25 M):

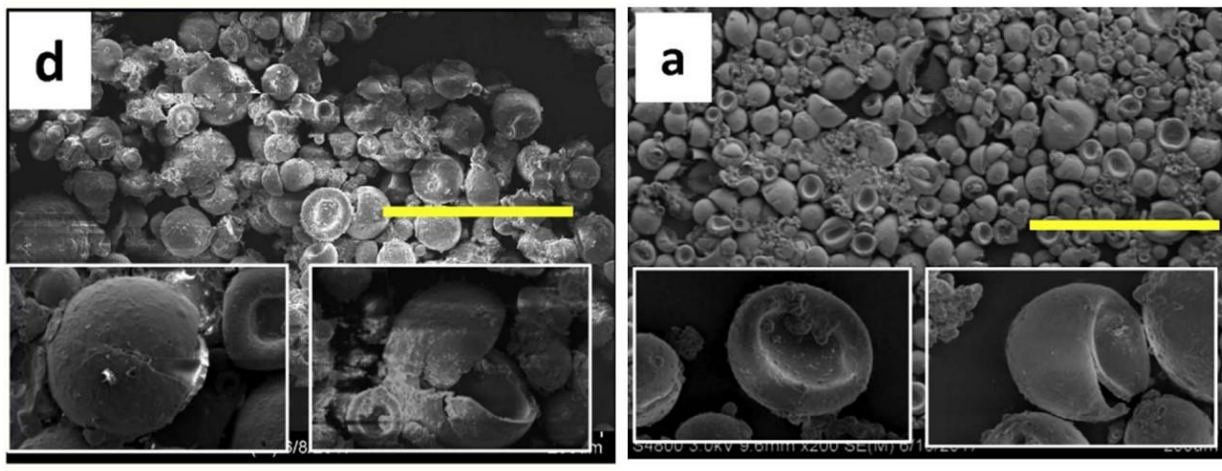


Fonte: Adaptado de Nair e Francis, 1983. [111]

Embora o aumento da quantidade de melamina tenha melhorado satisfatoriamente a morfologia das microcápsulas, ele não foi suficiente para impedir que algumas deformações surgissem. O estudo de Zeng e Pilla (2018) também verifica a influência do pH (faixa de 3,0-6,6) e da temperatura (30 °C, 50 °C e 70 °C) na morfologia das microcápsulas de poli(melamina-formaldeído). Nas condições de pH neutro e temperatura entre 30 °C e 50 °C os pesquisadores também obtiveram microcápsulas um pouco murchas, mostradas na Figura 32, e referiram-se ao seu aspecto como *bowel-like conformation*, ou seja, obtiveram microesferas menos estáveis mecanicamente e um pouco murchas devido à lenta reticulação entre a melamina e o formaldeído. [112]

Pode-se concluir que as deformações na casca são resultados das condições de pH e temperatura utilizadas na etapa de polimerização, pois, para estas condições o grau de reticulação da parede polimérica é baixo.

Figura 32 – Microcápsulas de poli(ureia-melamina) sintetizadas em pH 6 e temperatura de polimerização de 30 °C



Fonte: Zeng e Pilla, 2018. [112]

4.2.1 Caracterização das microcápsulas por espectroscopia na região do infravermelho e determinação da quantidade de MPTS encapsulado

A comprovação de que ocorreu o encapsulamento do formador de filme MPTS pode ser vista nos espectros na região do infravermelho na Figura 33. A Tabela 12 reúne as principais frequências de vibração das ligações químicas para os materiais analisados sem detalhar se as deformações axiais e angulares são simétricas ou assimétricas. O espectro obtido para o monômero está de acordo com diversos estudos envolvendo o uso de MPTS.

Figura 33 – Espectros de infravermelho obtidos para a mistura MPT:BIE, para as microcápsulas de intactas contendo MPTS:BIE e para as microcápsulas rompidas

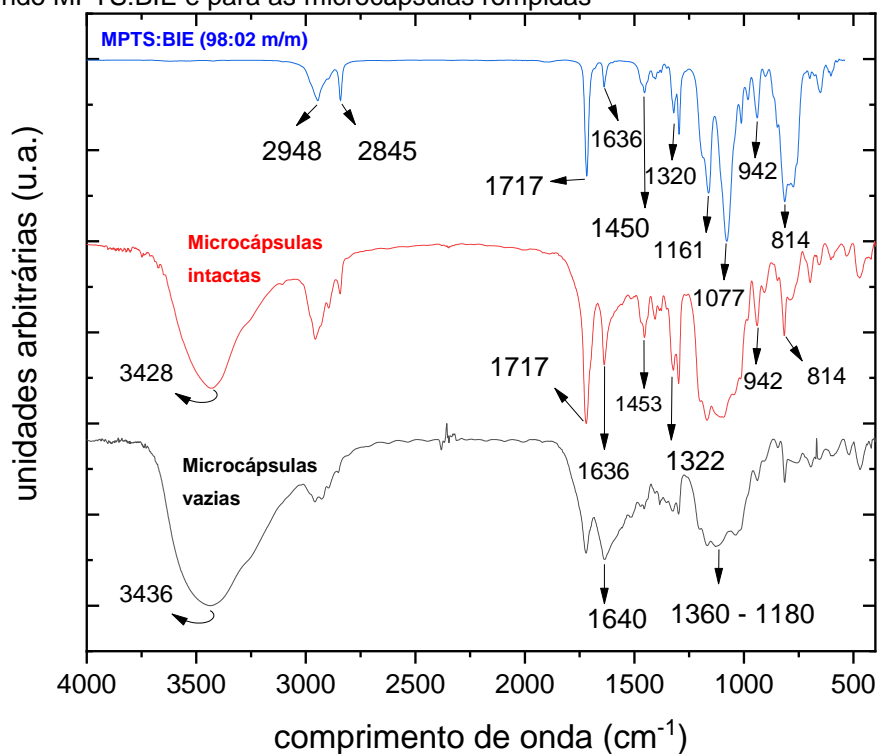


Tabela 12 – Frequência de vibração identificadas nos espectros da Figura 33

Ligação Química	Frequência de vibração (cm ⁻¹)		
	MPTS:BIE (98:02 m/m)	Microcápsulas intactas	Microcápsulas vazias
Estiramento C=O	1717	1717	1640
Estiramento C=C	1636	1636	ausente
Estiramento C-H	2948 – 2845	2950	2950
Dobramento C-H	1450	1450	1450
Estiramento C-O	1320	1322	ausente
Estiramento N-H	ausente	3500 – 3300	3500 – 3300
Estiramento C-N	Ausente	1360-1180	1360-1180
Estiramento Si-OH	942	942	ausente
Dobramento Si-O-C	814	814	ausente
Estiramento Si-O-C	1077	Sobreposto na região entre 1360 – 1180	ausente

Analisando o espectro do formador de filme, a absorção das bandas em 2948 e 2845 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C-H dos grupos alquila e metoxi do MPTS. As bandas em 1717 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento das ligações C=O e C=C. As bandas na região de 1450 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} correspondem aos dobramentos das ligações C-H dos grupos alquila e ao estiramento das ligações C-O. As bandas em 1077 cm^{-1} e 814 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao estiramento e dobramento da ligação Si-O-C. A presença da banda em 942 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Si-OH, provavelmente, alguma fração do MPTS tenha sido hidrolisado durante a adição do formaldeído. [45,110,124–127]

No espectro das microcápsulas intactas e vazias, a banda de absorção na região de 1640 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila da amida que pelo efeito de ressonância aumenta a distância da ligação absorvendo em frequência mais baixa. Na região entre 3500 – 3300 cm^{-1} a banda de absorção é larga devido aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação N-H que ocorrem na mesma região. A banda de absorção na região de 2950 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H dos grupos alquila. A banda mais larga na região de 1360 – 1180 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações C-N presentes na parede da microcápsula. [8,12,126,128]

Analisando o espectro das microcápsulas intactas, a confirmação de que ocorreu o encapsulamento do MPTS é o surgimento das bandas referentes ao estiramento das ligações C=O, C=C, C-O, Si-OH e Si-O-C e do dobramento da ligação Si-O-C.

Como as análises por espectroscopia no infravermelho indicaram a presença de bandas referentes as ligações do monômero encapsulado, foram realizadas extrações por solvente nas microcápsulas para determinar a fração de material encapsulado. Por esse método de extração foi verificado que a eficiência de encapsulamento foi de 53%. Este valor médio pode estar associado ao fato do encapsulamento do MPTS ter sido realizado em condições nas quais a cinética da reação de polimerização entre a ureia, formaldeído e melamina é lenta, impossibilitando valores melhores de encapsulamento já que as microcápsulas formadas apresentavam deformações na casca.

4.3 Síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo o híbrido metilmetacrilato/metacriloxipropiltrimetoxisilano:éter isobutílico de benzoína (MMA/MPTS:BIE)

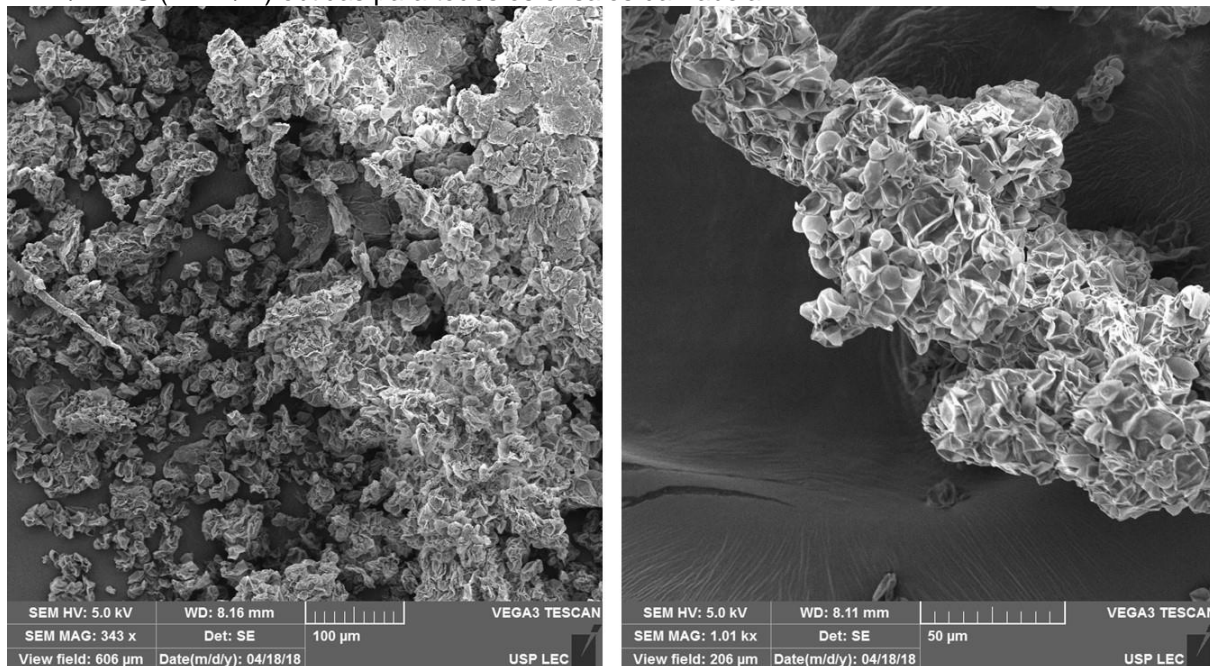
O encapsulamento deste formador de filme híbrido somente foi possível após uma série de ensaios nos quais foram feitas modificações em alguns componentes e/ou seu percentual mássico adicionado, pH da reação, agitação e temperatura. A partir dos resultados individuais positivos, foram realizadas combinações possíveis entre as variáveis para melhorar as condições de síntese das microcápsulas

Para as três condições testadas o melhor resultado foi para a razão mássica MMA/MPTS 2:1. Como foram realizados muitos ensaios e para melhor compreensão dos resultados cada condição foi discutida separadamente, porém, a discussão foi aprofundada somente para a condição MMA/MPTS 2:1 que melhor possibilitou o encapsulamento do híbrido.

4.3.1 Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 1:1

O protocolo da patente de Aoki et al. (2014) foi reproduzido nas mesmas condições e não houve formação de microcápsulas. Provavelmente, uma das razões para este resultado é que 50% do híbrido era composto por MPTS e, com a acidificação, o silano era hidrolisado e a emulsão desestabilizava. Também foi feita uma tentativa de reproduzir a fórmula da patente em pH neutro e com mais goma arábica, porém, o material formado não se assemelhava ao formato esférico de uma microcápsula. Em todos testes apresentados na Tabela 4, o material formado apresentou o mesmo aspecto mostrado da Figura 34. Não foram feitos outros testes, pois esta era a maior fração de MPTS na mistura e optou-se por investigar as outras condições que poderiam levar a uma rota de encapsulamento mais fácil.

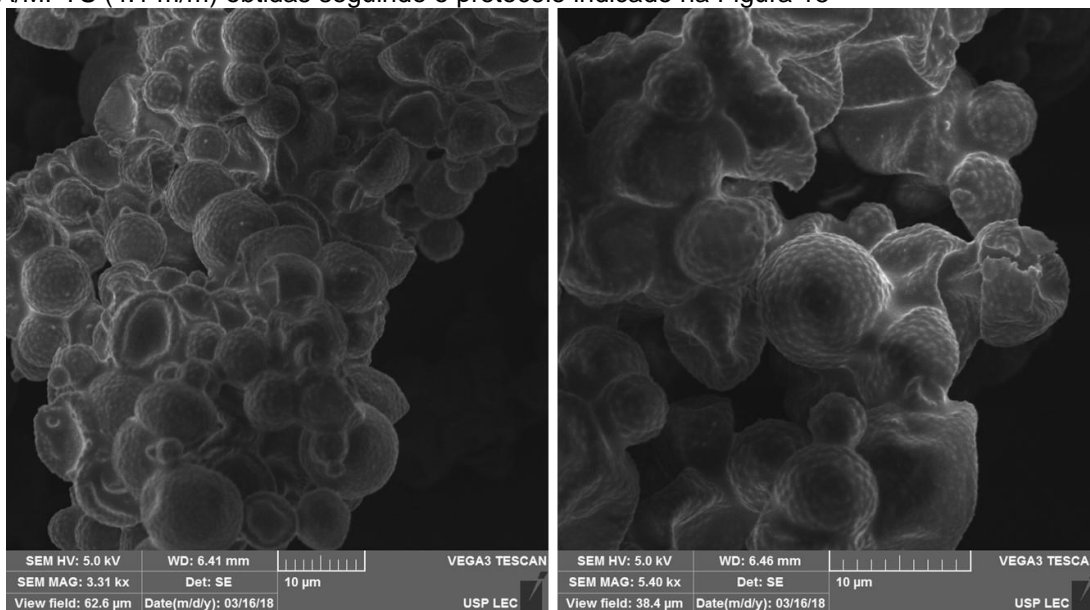
Figura 34 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (1:1 m/m) obtidas para todos os ensaios da Tabela 4



4.3.2 Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 4:1

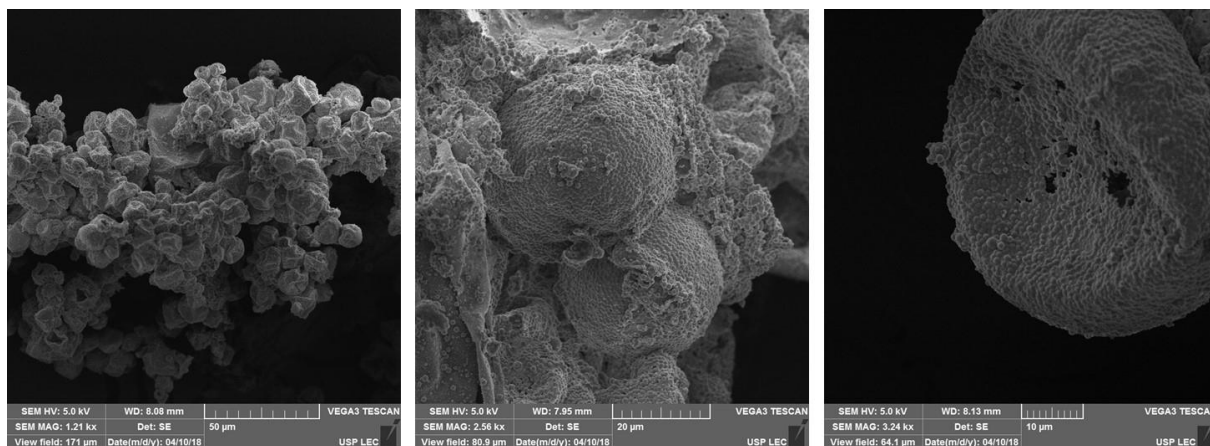
Inicialmente, o protocolo da patente de Aoki et al. (2014) foi reproduzido nas mesmas condições e as microcápsulas formadas apresentavam o aspecto conhecido como *raspberry-like microcapsules*. [41,112,129,130] Na Figura 35 nota-se que a parede da microcápsula se assemelha a uma framboesa, porém, a casca era frágil e muitas delas estavam murchas, rompidas e estavam muito aglomeradas.

Figura 35 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (4:1 m/m) obtidas seguindo o protocolo indicado na Figura 15



Optou-se por variar a quantidade do híbrido adicionada em 10 g e 20 g e trabalhar com rampas de aquecimento de 5°C/h iniciando a temperatura de polimerização em 45 °C. A morfologia das microcápsulas de todos os testes indicados na Tabela 5 pode ser verificada na Figura 36. Pelas micrografias percebe-se que as mudanças não resultaram em microcápsulas melhores, pois, ainda continuavam murchas e aglomeradas. Aparentemente, para uma fração maior de MMA a emulsão não era estável, pois, ao iniciar a etapa de polimerização a solução perdia a turbidez e no final do processo uma pequena porção de microcápsulas era formada.

Figura 36 – Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (4:1 m/m) obtidas para todos os ensaios da Tabela 5



Não foram feitos outros testes para esta condição, optou-se por trabalhar com uma fração intermediária de MMA na proporção MMA:MPTS de 2:1(m/m).

4.3.3 Resultados para o encapsulamento do híbrido MMA/MPTS – Razão mássica 2:1

Para esta condição de mistura entre MPTS e MMA foram obtidas as melhores microcápsulas baseadas na morfologia por imagens de MEV. A Tabela 13 apresenta o resultado para cada teste realizado e para seu melhor entendimento foi reproduzida a Tabela 6, nomeada agora como Tabela 14, que detalha a formulação de cada teste. Deste modo, compreende-se mais facilmente como a modificação dos parâmetros influenciou na síntese das microcápsulas.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios realizados indicados na Tabela 14 para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS (2:1 m/m)

Ensaio	Resultado
A	Microcápsulas murchas, morfologia conhecida como <i>raspberry-like microcapsules</i>
B	Microcápsulas murchas, uso de acetona não melhora a lavagem
C	Microcápsulas murchas, uso de xilol/etanol não melhora a lavagem
D	Aquecimento gradual melhorou a parede das microcápsulas (menos murchas)
E	Aquecimento gradual melhorou a parede das microcápsulas (menos murchas) e lavagem com xilol/etanol melhorou a lavagem.
F	Adição de mais goma não melhora o encapsulamento, microcápsulas murchas e muitos buracos na casca
G	Microcápsulas murchas, uso de acetona não melhora a lavagem
H	Parede da microcápsula mais lisa, porém murcha (não aparenta morfologia semelhante a framboesa)
I	Microcápsulas murchas
J	Microcápsulas murchas
K	Microcápsulas murchas
L	Microcápsulas murchas
M	Microcápsulas murchas
N	Microcápsulas murchas
O	Microcápsulas murchas
P	Microcápsulas murchas
Q	MELHOR CONDIÇÃO DE SÍNTESE
R	Microcápsulas murchas
S	Microcápsulas murchas
T	Microcápsulas murchas

Tabela 14 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 2:1

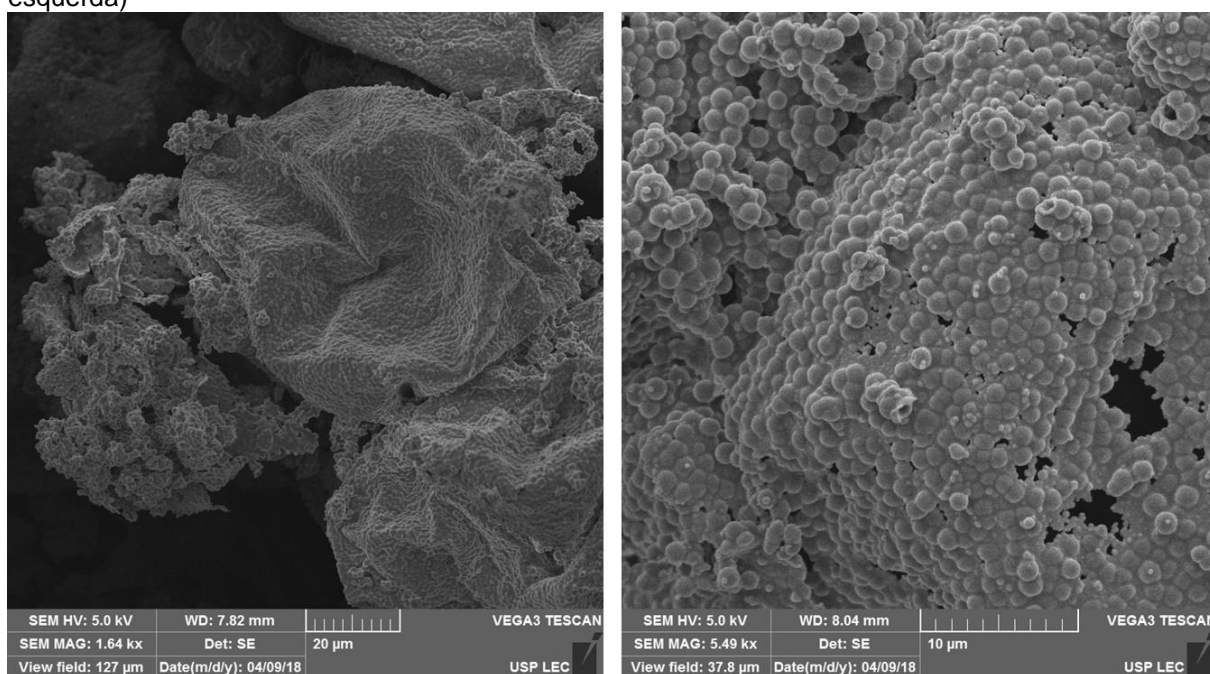
Variável estudada	Etapa de emulsão						Agitação (rpm)		Etapa de polimerização				Etapa de Lavagem e Filtração		
	Goma arábica (% em massa)			Melamina (% em massa)			4600	5400	pH		Temperatura (°C)		Solvente		
Condição	0,55	1,0	2,0	0,3	1,2	1,5			Ácido	Neutro	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Acetona	Xilol + Etanol
Reprodução da patente (A)	X			X				X							
B	X			X				X	X		X		X	X	
C	X			X				X	X		X		X		X
D	X			X				X	X			X	X		
E	X			X				X	X			X	X		X
F			X	X				X	X		X		X		
G			X	X				X	X		X		X	X	
H			X	X				X	X			X	X		
I		X		X				X		X	X		X		
J		X		X				X		X	X		X	X	
K	X			X				X		X		X	X		
L	X			X				X		X		X	X		X
M	X				X			X	X			X	X		X
N	X					X		X	X			X	X		X
O			X		X			X	X			X	X		X
P			X		X			X		X		X	X		X

Continuação Tabela 14 – Combinações testadas no processo de polimerização por emulsão para obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS na razão mássica 2:1

Variável estudada	Etapa de emulsão						Agitação (rpm)		Etapa de polimerização				Etapa de Lavagem e Filtração		
	Goma arábica (% em massa)			Melamina (% em massa)			4600	5400	pH		Temperatura (°C)		Solvente		
Condição	0,55	1,0	2,0	0,3	1,2	1,5			Ácido	Neutro	55	Rampa de aquecimento	Água a T _{amb}	Acetona	Xilol + Etanol
Q	X			X			X		X			X	X	X	
R			X		X		X			X		X	X	X	
S			X			X	X		X			X	X	X	
T	X				X		X		X			X	X	X	

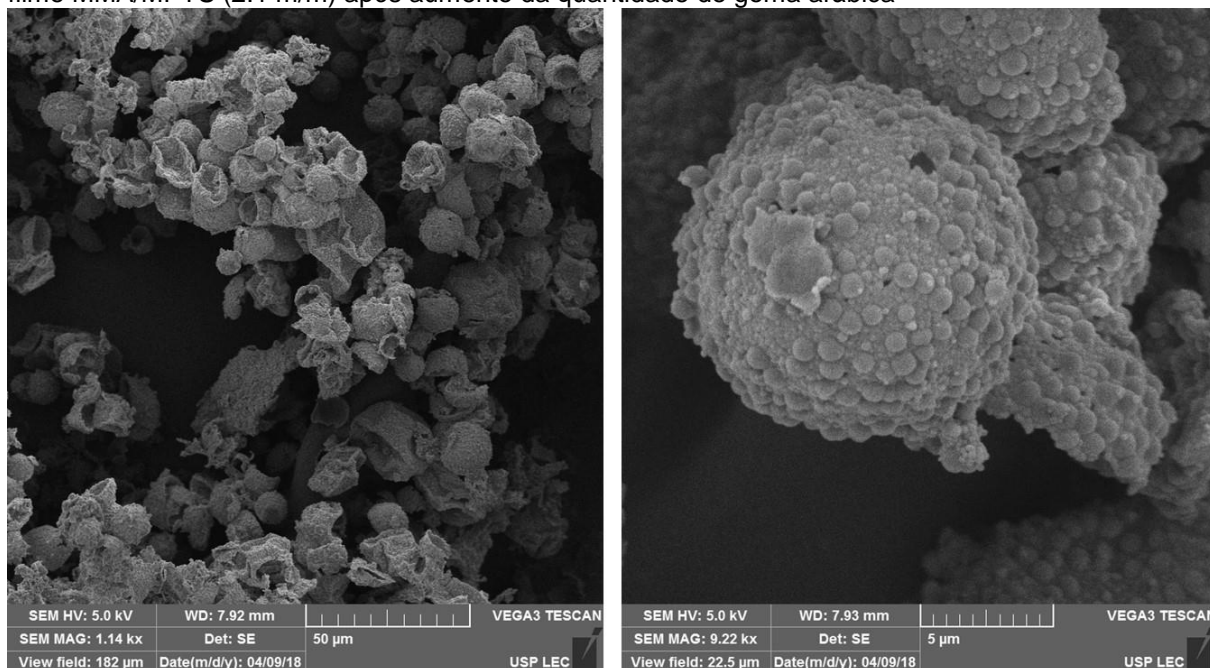
Como foram realizados muitos ensaios, foi dada ênfase à rota de síntese que possibilitou o encapsulamento do híbrido. Logo, foram enfatizadas apenas as alterações que geraram resultados significativos e esclarecedores para a melhor rota de síntese encontrada. A reprodução da patente para este híbrido também gerou microcápsulas com aspecto de framboesas (*raspberry-like microcapsules*), com falhas na parede, murchas e muito pequenas. O aspecto das microcápsulas pode ser verificado na Figura 37.

Figura 37 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a mistura MMA/MPTS (2:1 m/m) obtidas seguindo o protocolo indicado na Figura 16. À direita, percebe-se buracos na parede da microcápsula (a microscopia é uma ampliação da microcápsula mostrada à esquerda)



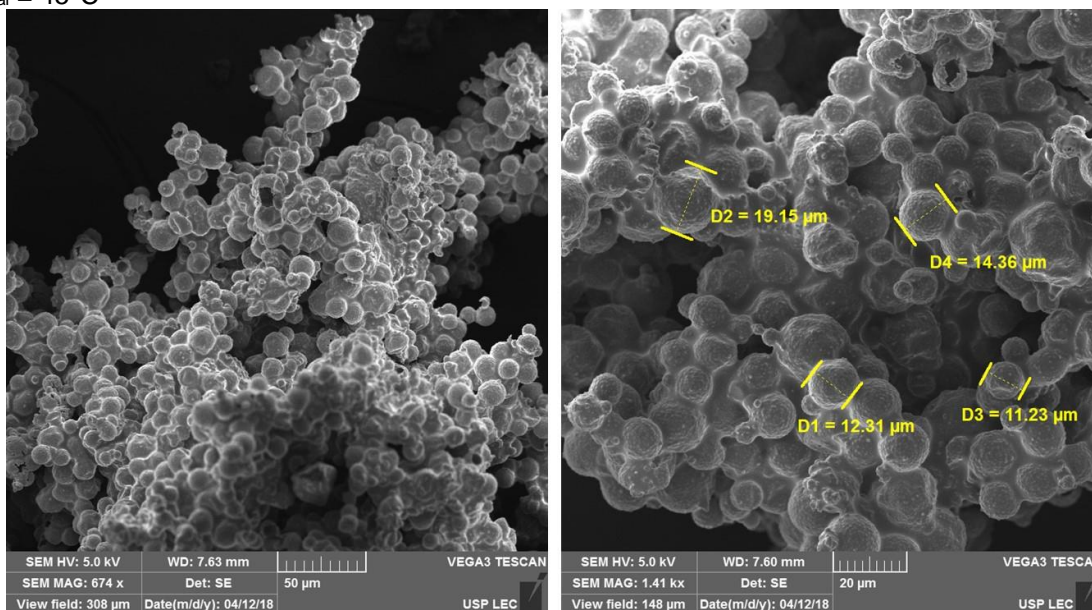
Como as microcápsulas estavam muito murchas foi investigada se a proporção entre a quantidade de óleo e de tensoativo indicada na patente eram as ideais. Os ensaios feitos variando a quantidade de goma arábica não foram significativos, pois o aspecto murcho continuava a ser obtido. A Figura 38 mostra as microcápsulas formadas contendo 2,0 g de goma arábica na formulação, nota-se que o aspecto da parede é o mesmo que o da Figura 37 e que as microcápsulas continuaram murchas.

Figura 38 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) após aumento da quantidade de goma arábica



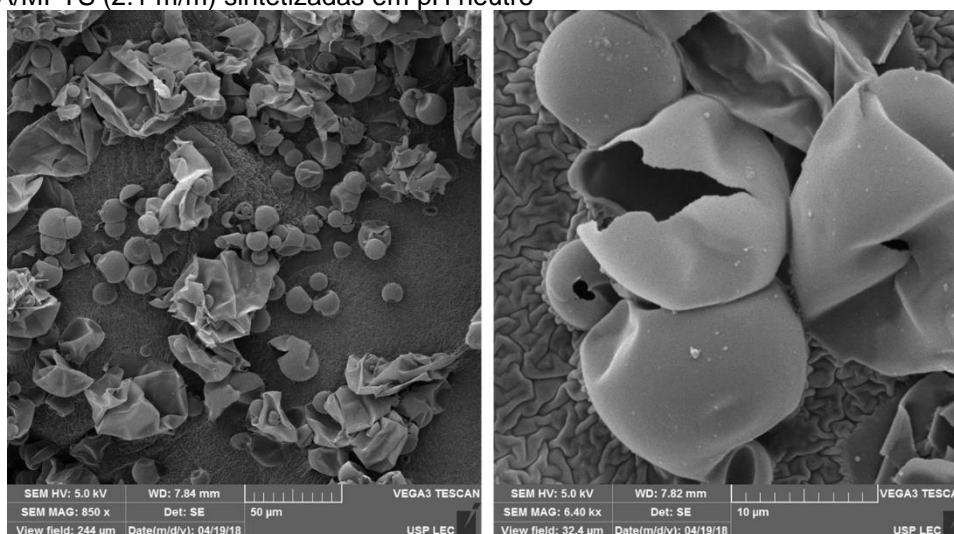
Como para esta condição também foi notado que a solução perdia a turbidez ao longo da etapa de polimerização, desconfiou-se de que a alta temperatura estaria prejudicando o processo e, por este motivo, foi testada a rampa de aquecimento. Além disso, as microcápsulas estavam muito pequenas e optou-se por diminuir a velocidade de agitação para verificar se a diminuição da rotação diminuiria o tamanho das gotículas formadas. A Figura 39 mostra que as microcápsulas, produzidas pela combinação da rampa de aquecimento (rampa de 5 °C/h com $T_{\text{inicial}} = 45$ °C) e velocidade de agitação da emulsão de 4600 rpm, ficaram menos frágeis e menos murchas. Embora estivessem aglomeradas, é possível perceber que a casca polimérica estava melhor definida e poucas microcápsulas aparecem rompidas. A aglomeração é resultado da lavagem apenas com água e, provavelmente, a lavagem com algum outro solvente orgânico facilitaria a remoção dos contaminantes. O aspecto das microcápsulas obtido nesta etapa também foi verificado por Yuan, Gu e Liang (2008) que estudou a influência do tipo de surfactante na formação de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo uma resina epóxi encapsulada. [100]

Figura 39 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) utilizando rotação de 4600 rpm e rampa de aquecimento de 5°C/h com $T_{\text{inicial}} = 45^{\circ}\text{C}$



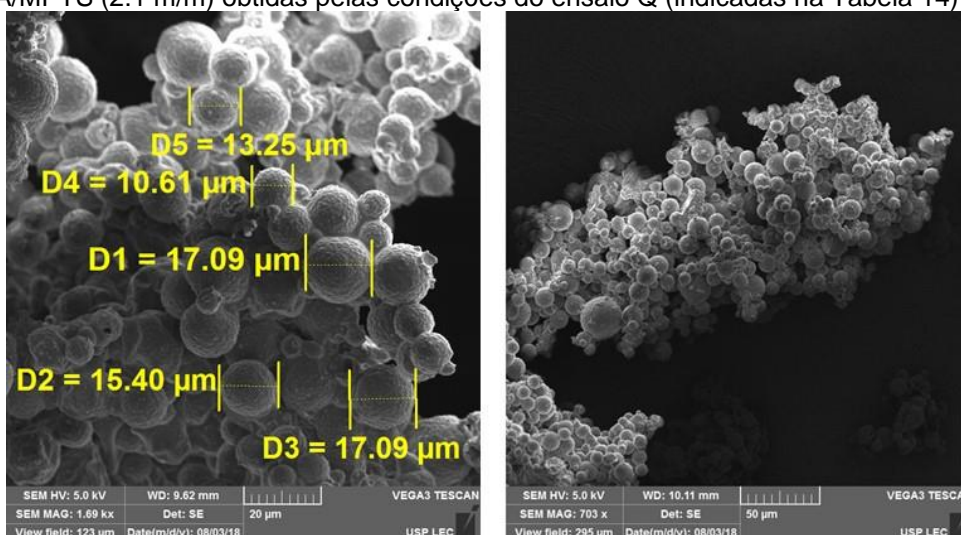
Como 1/3 do formador de filme era composto por MPTS foi feita uma tentativa de sintetizar as microcápsulas em pH neutro. Foram alteradas a velocidade de agitação (4600 rpm), a quantidade de goma arábica (1,9 g) e a temperatura da etapa de polimerização (rampa de aquecimento de 5 °C/h com $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$). As microscopias das microcápsulas nessas condições podem ser vistas na Figura 40. Nota-se que houve mudança no aspecto das microcápsulas, porém, a maioria estavam rompidas.

Figura 40 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) sintetizadas em pH neutro



Pelos resultados obtidos em todos os ensaios da Tabela 14, optou-se por manter as condições das microcápsulas produzidas na Figura 39 otimizando a etapa de limpeza pela adição de outra lavagem com a mistura xilol/etanol (3:1 v/v). O resultado pode ser conferido na Figura 41. Como não foram encontrados estudos que mostrem o encapsulamento da mistura MPTS/MMA, uma comparação qualitativa das microcápsulas produzidas não pode ser melhor discutida. Pela Figura 41, percebe-se que as microcápsulas ficaram menos unidas e que as microcápsulas possuíam diâmetro inferior a 20 μm .

Figura 41 - Morfologia das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o formador de filme MMA/MPTS (2:1 m/m) obtidas pelas condições do ensaio Q (indicadas na Tabela 14)

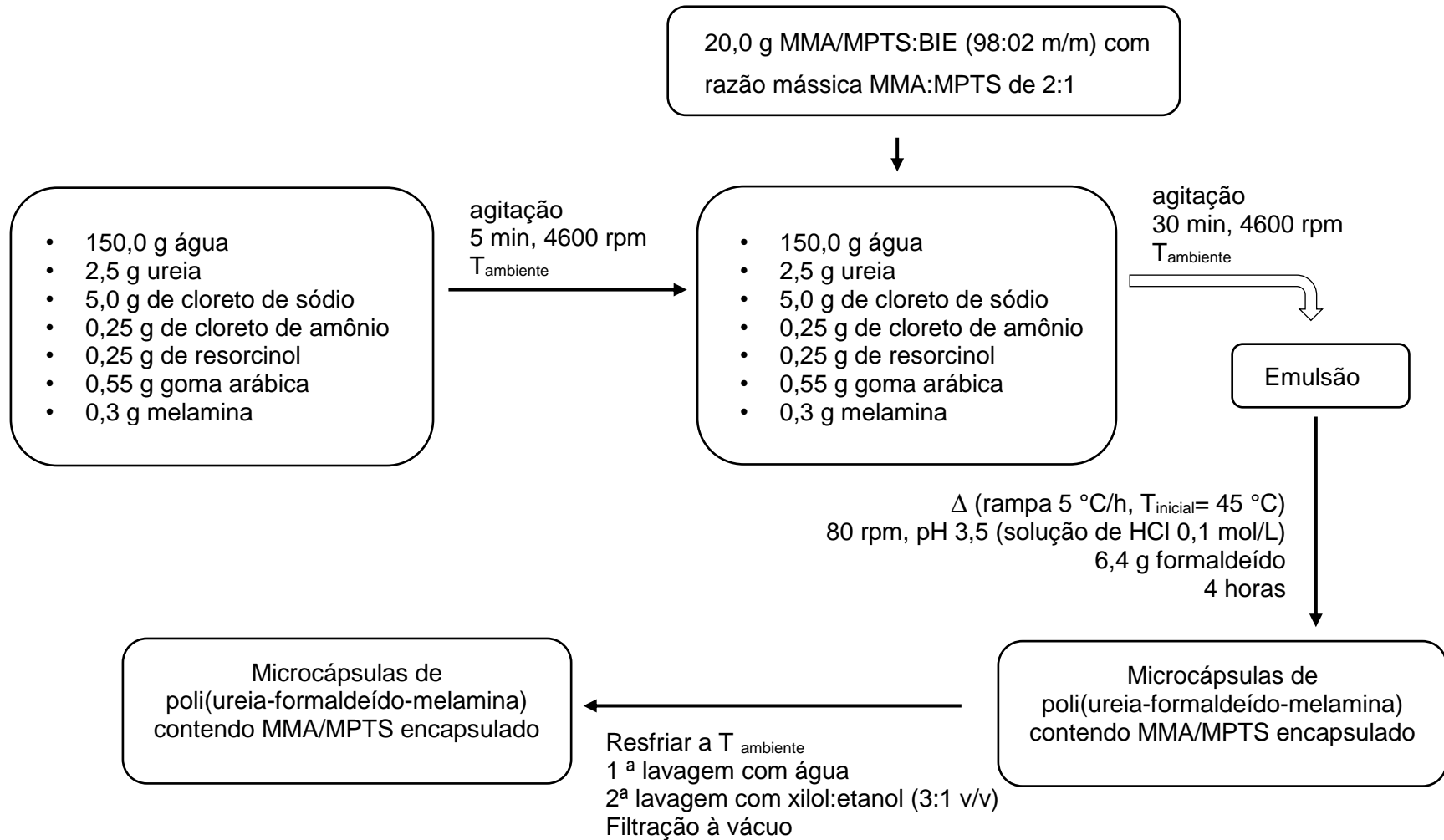


Ao fim de todos os testes, a melhor formulação está indicada no fluxograma da Figura 42 e a Tabela 15 contém o valor percentual (em massa) de todos os reagentes que compõem a microcápsula de poli(ureia-formaldeído-melamina) com o MMA/MPTS encapsulado.

Tabela 15 - Percentual mássico dos componentes utilizados na obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m) para a proporção mássica de MMA/MPTS de 2:1

Componentes	Valor % (em massa)
Ureia	1,35
Formaldeído	3,45
Cloreto de amônia	0,13
Resorcinol	0,13
Cloreto de Sódio	2,70
Goma arábica	0,30
Melamina	0,16
Híbrido	10,80
Água	80,98

Figura 42 - Melhor rota de síntese obtida para a obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m) para a razão MMA/MPTS (2:1 m/m)



4.3.3.1 Caracterização das microcápsulas por espectroscopia na região do infravermelho

A comprovação de que ocorreu o encapsulamento do formador de filme MMA:MPTS pode ser vista nos espectros na região do infravermelho na Figura 43. A Tabela 16 reúne as principais frequências de vibração das ligações químicas para os materiais analisados sem detalhar se as deformações axiais e angulares são simétricas ou assimétricas.

Figura 43 - Espectros de infravermelho obtidos para a mistura MMA/MPTS:BIE, para as microcápsulas de intactas contendo MMA/MPTS:BIE e para as microcápsulas rompidas

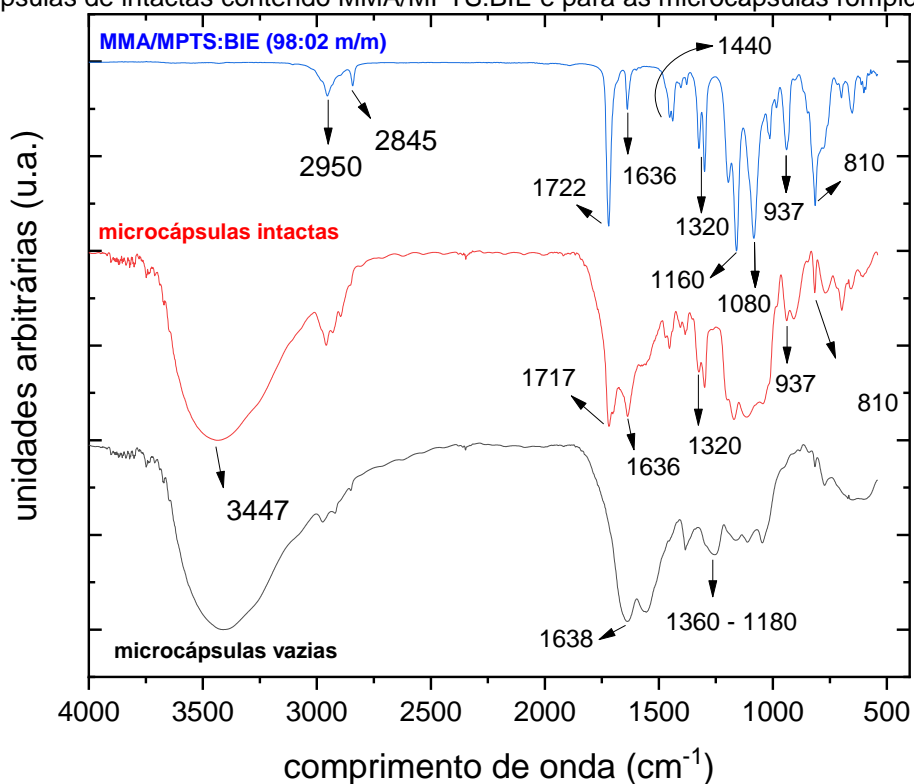


Tabela 16 - Frequência de vibração identificadas nos espectros da Figura 43

Ligação Química	Frequência de vibração (cm ⁻¹)		
	MMA/MPTS:BIE (98:02 m/m)	Microcápsulas intactas	Microcápsulas vazias
Estiramento C=O	1717	1717 - 1638	1638
Estiramento C=C	1636	1636	ausente
Estiramento C-H	2950 – 2845	2950	2950
Dobramento C-H	1440	1440	1440
Estiramento C-O	1320	1320	ausente
Estiramento N-H	ausente	3500 - 3300	3500 - 3300
Estiramento C-N	Ausente	1360-1180	1360-1180
Estiramento Si-OH	937	937	ausente
Dobramento Si-O-C	810	810	ausente
Estiramento Si-O-C	1080	Sobreposto na região entre 1360 – 1180	ausente

Com relação ao espectro do híbrido, ele apresenta as mesmas ligações químicas que o monômero MPTS (mostradas na Tabela 12), logo, também foram encontradas as mesmas frequências de vibração. As bandas em 2948 e 2845 cm⁻¹ novamente aparecem e são atribuídas ao estiramento das ligações C-H dos grupos alquila e metóxi presentes no MMA e no MPTS. A presença das bandas em 1717 cm⁻¹ e 1636 cm⁻¹ também correspondem, respectivamente, ao estiramento das ligações C=O e C=C (presentes em ambos os monômeros).

As bandas na região de 1450 cm⁻¹ e 1320 cm⁻¹ também correspondem aos dobramentos das ligações C-H dos grupos alquila e ao estiramento das ligações C-O. Assim como, as bandas em 1077 cm⁻¹ e 814 cm⁻¹ que também correspondem, respectivamente, ao estiramento e dobramento da ligação Si-O-C presente no MPTS.

A presença da banda em 942 cm⁻¹ (corresponde ao estiramento da ligação Si-OH) indica que frações do MPTS tenha hidrolisado durante a etapa de polimerização, já que o encapsulamento foi realizado em pH ácido. [8,37,55,126]

No espectro das microcápsulas intactas e vazias, a banda de absorção na região de 1640 cm⁻¹ refere-se ao grupo carbonila da amida que pelo efeito de ressonância aumenta a distância da ligação absorvendo em frequência mais baixa. Na região entre 3500 – 3300 cm⁻¹ a banda de absorção é larga devido aos

estiramentos simétricos e assimétricos da ligação N-H que ocorrem na mesma região. A banda de absorção na região de 2950 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H dos grupos alquila. A banda mais larga na região de $1360 - 1180\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento das ligações C-N presentes na parede da microcápsula.[8,12,37,126,128]

Comparando todos os espectros da Figura 43, o encapsulamento novamente é confirmado pelo surgimento das bandas referentes ao estiramento das ligações C=O, C=C, C-O, Si-OH e Si-O-C e do dobramento da ligação Si-O-C. A eficiência do encapsulamento do híbrido foi baixa, o valor calculado foi de 35% e este pequeno percentual encapsulado pode ser resultado das modificações realizadas no processo de síntese das microcápsulas, as condições das etapas de emulsificação e polimerização ainda não são ideais e necessitam de otimização. O estudo de Tittelboom et al. (2011) que utiliza metilmetacrilato como formador de filme em materiais cimentícios, otimiza a viscosidade do monômero para que encapsulamento ocorra satisfatoriamente, porém, não estuda a eficiência do encapsulamento nas diferentes condições de viscosidade. [56]. Já o estudo de Samadzadeh et al. (2011) que produziu microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) com o mesmo aspecto de framboesa obtido para o híbrido, obteve uma quantidade de material encapsulado de 60%. Apesar de o formador de filme neste estudo não ser o metilmetacrilato, ele é um indicativo de que a eficiência de encapsulamento pode ser aumentada pela otimização da rota proposta neste estudo [41].

4.4 Aplicação da tinta em chapas de aço carbono 1020 e medida de espessura de camada seca

A adição das microcápsulas na tinta apresentou problemas de dispersão, pois algumas aglomeraram e houve formação de grumos. Foram pintados 8 corpos de prova sendo 4 deles reservados aos ensaios de EIS, 3 aos ensaios acelerados de névoa salina e 1 ao ensaio com SVET. A Tabela 17 apresenta para todos os corpos de prova pintados as 18 medidas de espessura de camada seca, em micrômetros, o valor de espessura médio e seu desvio padrão. A partir da Tabela 17 foi possível selecionar qual chapa seria a mais adequada para os ensaios de EIE e com SVET: foram selecionadas as chapas com menor espessura de camada seca para os ensaios com SVET, já que uma camada de tinta muito espessa influencia na altura da sonda prejudicando as medidas de densidade de corrente iônica, e para os

ensaios de EIE foram selecionadas as chapas que tivessem médias semelhantes com menores desvio padrão.

Para as chapas pintadas com microcápsulas contendo MPTS encapsulado percebe-se que as médias de camada seca foram superiores às médias das chapas pintadas com microcápsulas contendo MMA/MPTS. Esta diferença está associada a erros de pintura, provavelmente, o controle de espessura de camada úmida não foi realizado apropriadamente e resultou nesta diferença de espessura de camada seca. Como o desvio padrão foi alto para todas as espessuras apresentadas na Tabela 17, os ensaios de EIE e com SVET foram feitos selecionando áreas que tivessem espessura de camada seca semelhantes.

De acordo com as razões apresentadas as chapas foram destinadas da seguinte maneira:

- CHAPAS SEM MICROCÁPSULAS: chapas A, E, G e H foram reservadas aos ensaios de EIS; chapas B, C e F foram reservadas aos ensaios de névoa salina e chapa D ao ensaio de SVET.
- CHAPAS COM MICROCÁPSULAS COM MPTS ENCAPSULADO: as chapas J, M, N e P foram reservadas aos ensaios de EIS, as chapas K, L, O para o ensaio de névoa salina e a chapa Q para o ensaio de SVET.
- CHAPAS COM MICROCÁPSULAS COM MMA/MPTS ENCAPSULADO: as chapas A, E, F e H foram reservadas aos ensaios de EIS, as chapas B, C e D foram reservadas aos ensaios de névoa salina e a chapa G para o ensaio de SVET.

Tabela 17 - Valores de espessura de camada seca, em micrômetros, para o sistema sem microcápsulas, com microcápsulas contendo MPTS:BIE e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE

CHAPA	SEM MICROCÁPSULAS								MICROCÁPSULAS (MPTS:BIE)								MICROCÁPSULAS (MMA/MPTS:BIE)							
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	N	O	P	Q	A	B	C	D	E	F	G	H
MEDIDAS	146	118	253	155	218	229	210	152	251	207	237	262	229	226	282	112	214	192	218	239	221	256	181	193
	135	217	207	189	206	142	249	151	206	258	189	235	236	273	274	121	267	183	182	180	239	171	116	174
	124	185	162	183	205	205	241	165	278	240	242	246	294	271	260	144	240	165	201	203	250	198	72,5	248
	220	216	247	197	192	276	288	164	224	217	215	227	259	286	224	149	186	193	196	151	214	225	193	206
	244	215	268	149	176	231	197	191	248	267	260	256	298	316	219	117	240	174	262	232	206	210	120	234
	175	223	202	183	215	216	246	185	254	193	273	275	203	297	167	122	223	248	267	271	234	208	125	228
	217	212	192	195	261	213	245	181	248	258	290	225	262	294	154	114	263	195	222	233	228	210	101	225
	224	235	225	197	224	274	243	196	281	176	243	280	254	256	175	105	245	257	223	226	205	188	132	210
	156	242	264	171	194	189	214	203	277	173	246	254	257	273	224	115	212	260	226	178	183	178	127	208
	165	193	246	204	199	211	267	224	292	270	280	240	268	265	251	135	232	276	274	208	232	162	110	210
	228	204	164	172	202	197	239	243	260	198	265	227	232	250	211	146	264	171	241	268	226	165	92,7	221
	216	219	206	168	264	168	199	185	281	299	269	256	260	254	234	191	266	159	230	228	172	185	96	269
	225	158	311	206	164	191	255	237	219	230	186	289	283	236	194	172	182	264	209	196	224	165	143	238
	158	162	156	202	199	142	221	238	246	286	194	241	229	226	202	159	221	150	208	250	218	176	202	247
	234	167	199	180	269	286	172	165	242	186	174	245	247	234	244	200	269	281	150	224	217	196	153	224
	223	204	304	185	161	272	181	234	234	238	237	244	238	236	225	154	238	248	143	204	181	207	144	204
221	229	190	199	160	189	207	199	231	231	221	276	242	227	229	123	247	256	168	187	198	195	176	187	
202	159	220	191	170	140	231	218	226	205	249	269	233	230	234	119	251	241	154	194	206	183	134	194	
MÉDIA	195	198	223	185	204	210	228	196	250	230	237	253	251	258	222	139	237	217	210	215	214	193	134	218
DESVIO PADRÃO	±38	±33	±46	±16	±34	±46	±30	±31	±24	±38	±34	±19	±24	±28	±35	±28	±26	±45	±39	±32	±21	±24	±36	±24

4.5 Ensaios de EIE

Para a realização dos experimentos foram selecionadas áreas que apresentassem a mesma espessura de camada seca para que fosse minimizada a influência da camada de tinta aplicada. As medidas de EIE para os eletrodos de trabalho CMC_SDF e SMC_SDF (referência positiva) foram utilizadas para verificar a influência da adição das microcápsulas na propriedade de proteção por barreira da tinta. Já com as medidas realizadas para os eletrodos de trabalho CMC_CDF e SMC_CDF (referência negativa) foi verificado o efeito de autorreparação e avaliada a proteção do substrato pela formação do filme.

4.5.1 Ensaios de EIE para as microcápsulas contendo MPTS:BIE

Os espectros de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 24 e 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapas pintadas sem microcápsulas sem defeito (SMC_SDF), chapa pintada com microcápsulas sem defeito (CMC_SDF), chapa pintada sem microcápsulas com defeito (SMC_CDF) e chapa pintada com microcápsulas com defeito (CMC_CDF). Os diagramas de Bode para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 44 e os digramas de 24 e 48 horas na Figura 45. Os diagramas de Nyquist para os tempos de imersão podem ser vistos na Figura 46.

Figura 44 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MPTS:BIÉ**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas

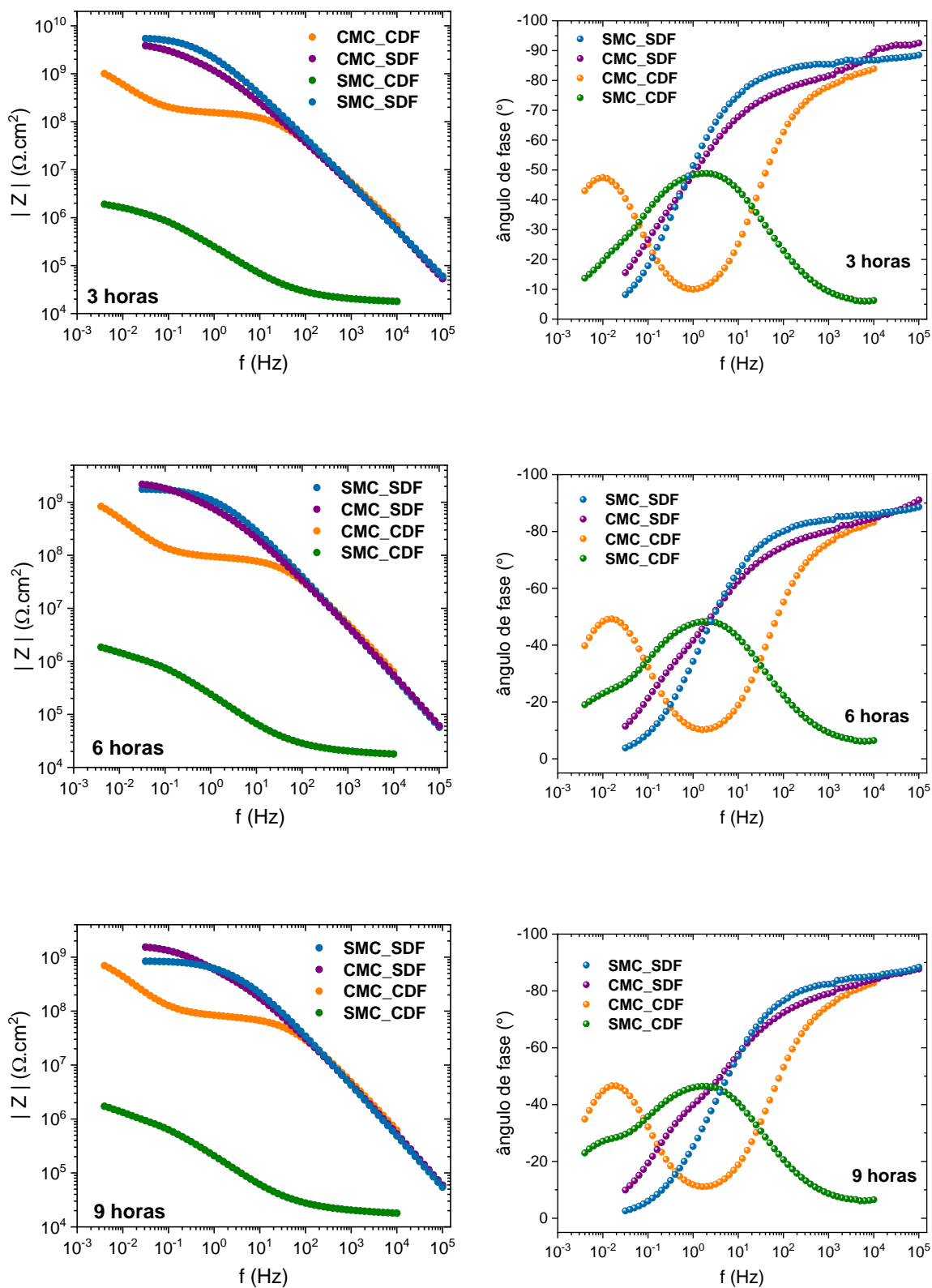


Figura 45 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MPTS:BiE**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 24 e 48 horas

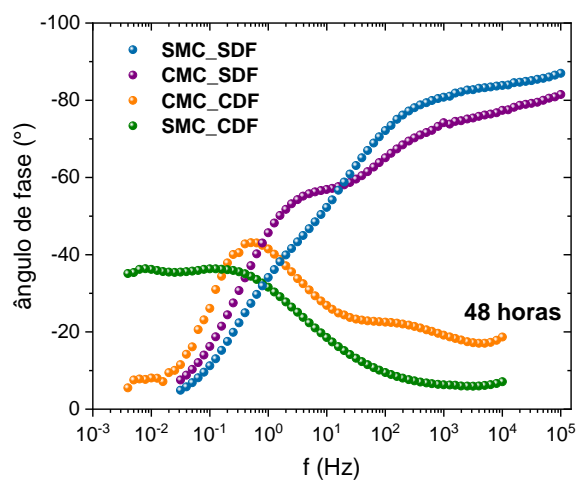
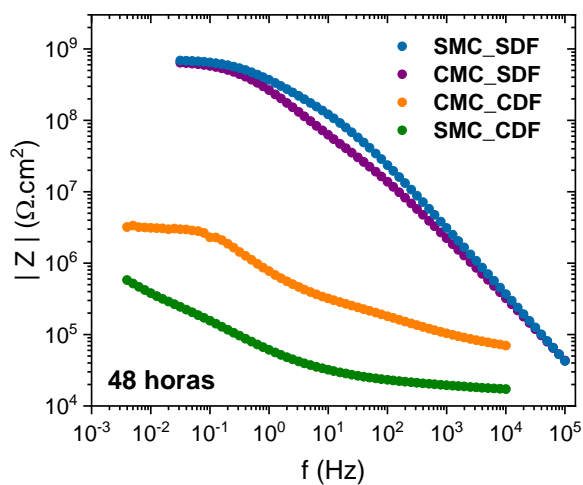
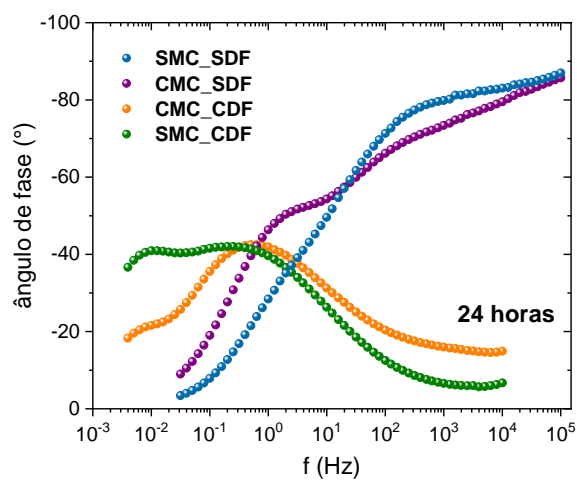
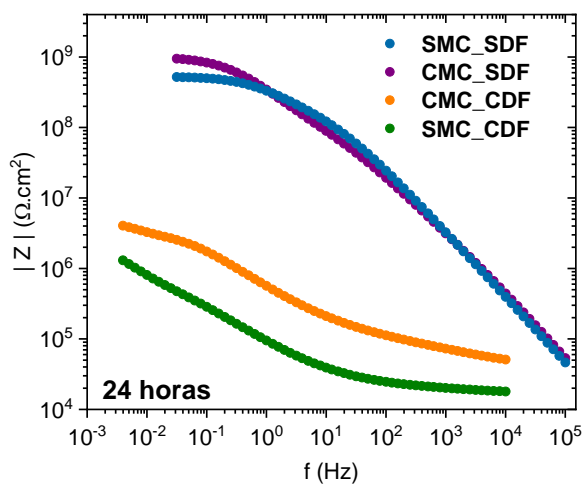
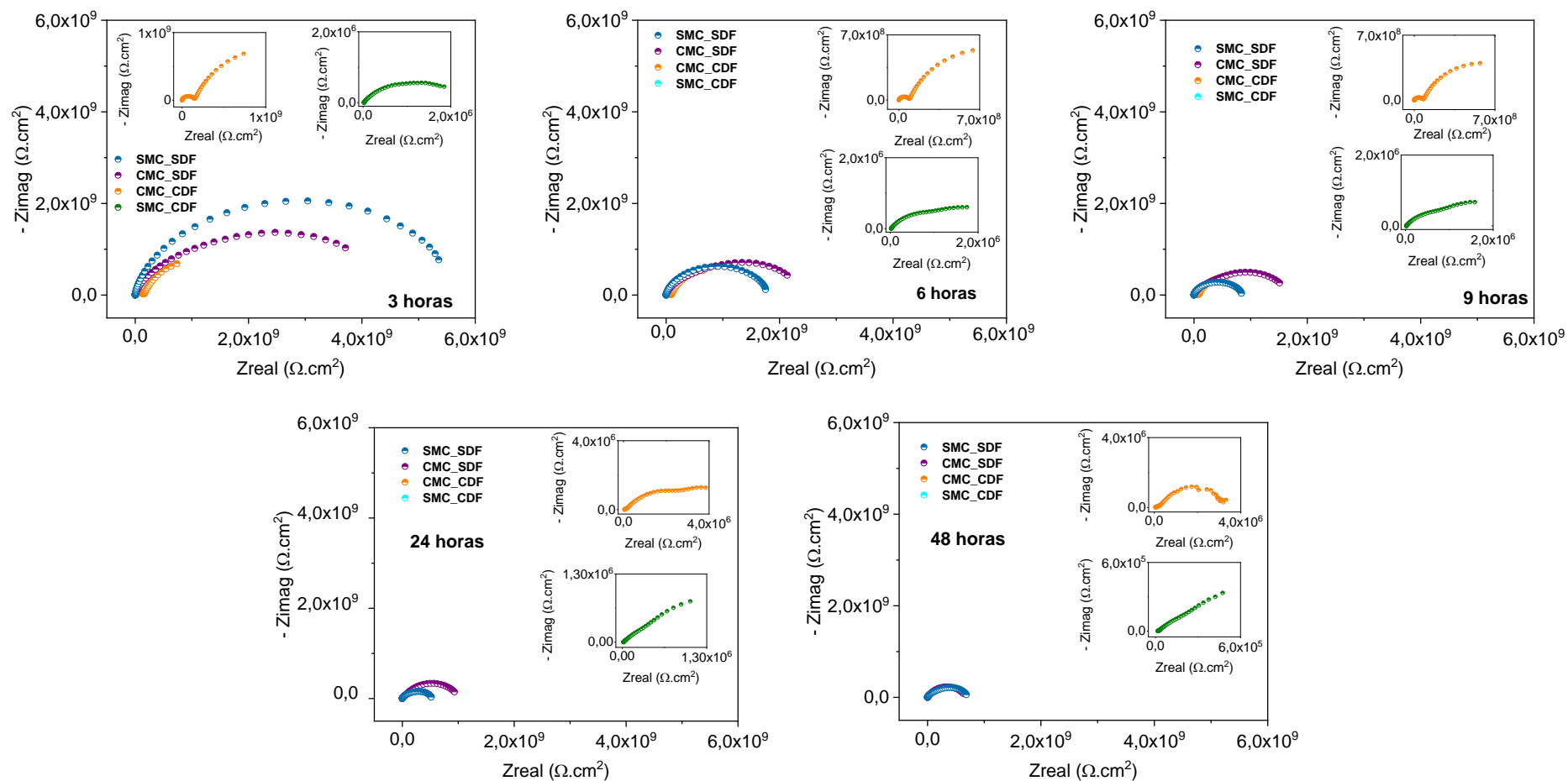


Figura 46 - Diagramas de Nyquist para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MPTS:BIE**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6, 9, 24 e 48 horas.



Analisando o diagrama de Bode na Figura 44 para os tempos de 3 e 6 horas, nota-se que o diagrama do sistema CMC_SDF é semelhante ao diagrama do sistema SMC_SDF e apresentam a mesma ordem de grandeza para os valores de $|Z|$ na região de baixa frequência. Logo, conclui-se que as propriedades de barreira de ambos os filmes são semelhantes e que a adição das microcápsulas não prejudicou essa importante característica da tinta.

Para maiores tempos de imersão, observa-se uma segunda constante de tempo no diagrama do sistema CMC_SDF que pode estar associado à degradação do filme. Durante a etapa de aditivção, as microcápsulas não dispersaram adequadamente e essa aglomeração pode ter favorecido o surgimento de caminhos preferenciais para permeação do eletrólito alterando a propriedade de barreira do revestimento.

Como os diagramas de Bode e Nyquist permitem uma análise qualitativa da proteção do revestimento, os dados de EIE com tempo de imersão de 6, 9 e 24 horas dos sistemas sem defeito foram ajustados ao circuito equivalente indicado na Figura 47. A Tabela 18 apresenta os parâmetros obtidos em cada ajuste para os diferentes tempos de imersão. No circuito, R_s representa a resistência do eletrólito, o CPE_{Tinta} representa a capacitância da tinta e R_{Tinta} representa a resistência da tinta. A resistência do eletrólito (parâmetro R_s) foi fixado com o valor de $146 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [31]

Figura 47 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais de EIE para **os sistemas sem defeito**

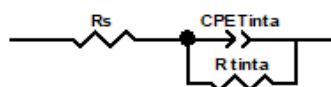
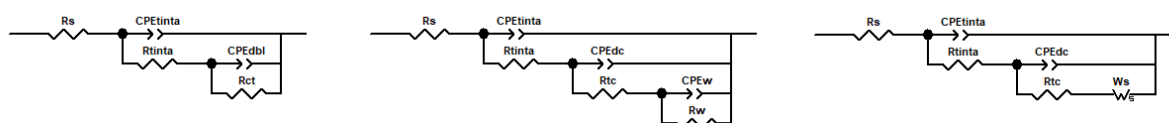


Tabela 18 - Valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIE ao circuito equivalente da Figura 47 na avaliação dos **sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 h de imersão**

Parâmetro/ Sistema	SMC_SDF			CMC_SDF		
	6 h	9 h	24 h	6 h	9 h	24 h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	146	146	146	146	146
Erro (%)	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo
CPE_{Tinta} ($F \cdot \text{cm}^2 / \text{S}^{\alpha-1}$)	$7,56 \times 10^{-11}$	$9,51 \times 10^{-11}$	$1,92 \times 10^{-10}$	$1,38 \times 10^{-10}$	$1,75 \times 10^{-10}$	$4,26 \times 10^{-10}$
Erro (%)	2,70	3,15	4,82	4,56	5,148	4,51
CPE_{Tinta} (α)	0,92	0,91	0,86	0,86	0,84	0,78
Erro (%)	0,33	0,38	0,61	0,60	0,68	0,66
R_{Tinta} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,58 \times 10^9$	$7,47 \times 10^8$	$4,26 \times 10^8$	$1,63 \times 10^9$	$1,14 \times 10^9$	$8,64 \times 10^8$
Erro (%)	1,97	1,95	3,07	4,08	4,41	4,68
<i>Chi</i> -quadrado	$6,15 \times 10^{-3}$	$6,91 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-2}$

Pela Tabela 18 nota-se que estatisticamente os valores de *chi*-quadrado para o sistema com microcápsula (CMC_SDF) não são ideais, pois, espera-se que um bom ajuste apresente valores de *chi*-quadrado menores que 10^{-3} . Outros modelos de circuitos equivalentes, apresentados na Figura 48, foram testados e apresentaram valores melhores de *chi*-quadrado, porém, os circuitos não tinham sentido físico para alguns tempos de imersão e optou-se por utilizar o modelo da Figura 47 para discussão dos resultados. É importante ressaltar que todos os dados experimentais de EIE apresentados nessa dissertação obedecem às relações de Kramers-Kronig.

Figura 48 – Outros modelos de circuitos equivalentes testados com os dados de EIE do sistema com microcápsulas sem defeito



Analisando, na Tabela 18, o parâmetro R_{tinta} dos sistemas (SMC_SDF e CMC_SDF) verifica-se que com o aumento do tempo de imersão a resistência da tinta dos dois sistemas diminui. Este comportamento já era esperado e ele é característico do processo de degradação de revestimentos, pois a porosidade dos filmes facilita o aparecimento de caminhos condutores para permeação do eletrólito. [87,131,132] Analisando o sistema SMC_SDF, observa-se que em 6 horas de imersão a resistência apresenta valores na ordem de 10^9 e, a partir de 9 horas, diminui uma ordem de grandeza atingindo em 24 horas o valor de $4,26 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Em relação ao sistema CMC_SDF, nota-se que a diminuição da resistência é mais lenta, pois em 9 horas de imersão a resistência ainda apresenta valores com ordem de grandeza de 10^9 e apenas em 24 horas de imersão diminui para $8,64 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Analisando o diagrama de Bode na Figura 44 para os sistemas CMC_CDF e SMC_CDF confirma-se que ocorreu o efeito de autorreparação. Nos diagramas para os tempos de imersão 3, 6 e 9 horas, verifica-se que o sistema CMC_CDF apresenta valores de $|Z|$ na região de baixa frequência com ordem de grandeza duas vezes maior que o sistema SMC_CDF. Essa diferença está associada à liberação do MPTS encapsulado na região do defeito que forma um filme autorreparador. Analisando o ângulo de fase, nota-se que para o sistema SMC_CDF os fenômenos de interface já são percebidos nas regiões de média frequência, enquanto que no sistema CMC_CDF a dupla camada elétrica somente é percebida em baixas frequências devido à formação do filme protetor que torna menos ativo os fenômenos de interface. O aparecimento de duas constantes de tempo para o sistema CMC_CDF também tem relação com o efeito autorreparador: a primeira constante na região de alta frequência está associada à formação do filme pela liberação do MPTS encapsulado e a segunda constante na região de baixa frequência está associada aos fenômenos de interface.

Com o aumento do tempo de imersão para 24 e 48 horas (Figura 45) verifica-se uma diminuição nos valores de $|Z|$ para o sistema CMC_CDF de três ordens de grandeza. A queda pode ser justificada pela degradação do filme autorreparador devido à exposição prolongada ao eletrólito. Nota-se que a constante de tempo na região de alta frequência diminui e as reações de interface começam a ser percebidas na região de média frequência. Na região de baixa frequência, nota-se o aparecimento de uma nova constante de tempo para os dois sistemas (CMC_CDF e SMC_CDF) que se relaciona aos processos difusivos pela formação de óxidos no defeito.

Para melhor entendimento do efeito de autorreparação, os dados de EIE com tempos de imersão de 6, 9 e 24 horas dos sistemas com defeito foram ajustados ao circuito equivalente indicado na Figura 49. Os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente ao circuito, com erros percentuais baixos e aceitáveis. Nos circuitos simulados, R_s representa a resistência do eletrólito, o CPE_{Tinta} representa a capacitância da tinta, R_{Tinta} representa a resistência da tinta, o termo CPE_{dc} representa a capacitância da dupla camada elétrica, R_{tc} representa a resistência à

transferência de carga. O parâmetro R_s (resistência do eletrólito) foi fixado na simulação sendo $146 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [31]. A Tabela 19 apresenta os parâmetros obtidos pelo ajuste.

Figura 49 - Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os **sistemas com defeito**

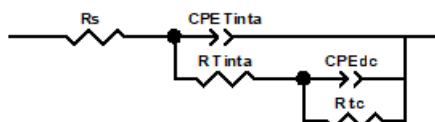


Tabela 19 - Valores obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de EIE ao circuito equivalente da Figura 49 na avaliação dos **sistemas com defeito após 6, 9 e 24 h de imersão**

Parâmetro/ Sistema	SMC_CDF			CMC_CDF		
	6 h	9 h	24 h	6 h	9 h	24 h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	146	146	146	146	146
Erro (%)	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo
CPE_{Tinta} ($F \cdot \text{cm}^2 / \text{S}^{\alpha-1}$)	$7,03 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-6}$	$9,13 \times 10^{-7}$	$9,17 \times 10^{-11}$	$1,08 \times 10^{-10}$	$1,93 \times 10^{-7}$
Erro (%)	3,68	2,38	5,96	2,18	2,64	24,44
CPE_{Tinta} (α)	0,28	0,25	0,25	0,87	0,86	0,37
Erro (%)	1,47	1,25	1,64	0,29	0,35	5,01
R_{Tinta} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$2,30 \times 10^4$	$2,37 \times 10^4$	$2,25 \times 10^4$	$8,69 \times 10^7$	$7,50 \times 10^7$	$1,08 \times 10^5$
Erro (%)	1,17	1,01	1,03	0,74	0,91	6,37
CPE_{dc} ($F \cdot \text{cm}^2 / \text{S}^{\alpha-1}$)	$8,64 \times 10^{-7}$	$9,68 \times 10^{-7}$	$3,80 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^{-8}$	$4,55 \times 10^{-7}$
Erro (%)	2,09	1,77	1,29	1,52	1,77	9,38
CPE (α)	0,69	0,69	0,56	0,76	0,74	0,60
Erro (%)	0,58	0,51	0,51	0,97	1,21	2,69
R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$3,72 \times 10^6$	$8,28 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,86 \times 10^9$	$1,36 \times 10^9$	$5,82 \times 10^6$
Erro (%)	4,48	10,45	$1,85 \times 10^7$	5,79	6,06	6,25
Chi-quadrado	$2,58 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$7,27 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$

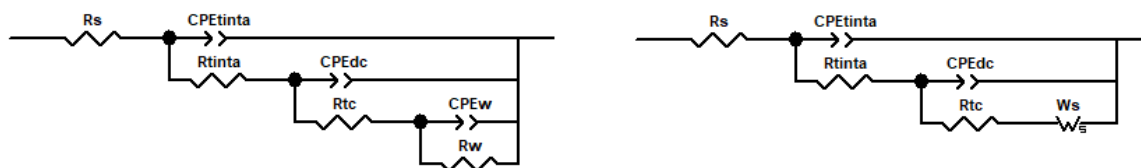
Para que um revestimento seja considerado protetor contra a corrosão deve-se comparar os parâmetros CPE_{Tinta} , R_{Tinta} , CPE_{dc} e R_{tc} . Os valores de R_{Tinta} está associado à quantidade de caminhos condutores do eletrólito e R_{tc} está associada à cinética do processo de corrosão. Logo, quanto maiores seus valores, mais lentas são as reações entre o metal e o eletrólito justamente porque a baixa permeabilidade da tinta garante proteção ao metal contra a corrosão. Quando um

revestimento é pouco protetor, o grau de degradação associado aos valores de CPE_{tinta} é alto, assim como maior é a perda de adesão pelo revestimento (associada aos valores de CPE_{dc}). Portanto, podem ser classificados como bons revestimentos protetores àqueles em que o ajuste indicar altos valores para R_{tinta} e R_{tc} e baixos valores para CPE_{tinta} e CPE_{dc} . Com relação ao sistema autorreparador, espera-se que os valores de R_{tinta} e R_{tc} sejam superiores aos do sistema sem microcápsulas. [87,133,134]

Comparando os parâmetros CPE_{tinta} , R_{tinta} , CPE_{dc} e R_{tc} dos sistemas com e sem microcápsulas apresentados na Tabela 19 é possível confirmar a ocorrência do efeito de autorreparação. De modo geral, os valores de R_{tinta} do sistema CMC_CDF são superiores aos do sistema SMC_CDF em todos os tempos de imersão. Para os tempos de 6 e 9 horas, a resistência do sistema CMC_CDF é três ordens de grandeza maior que o sistema SMC_CDF. Com 24 horas de imersão, em ambos os sistemas o valor de R_{tinta} diminui e o expoente para o CPE_{dc} apresenta valor próximo a 0,5. Isso está associado aos processos de difusão devido à formação de produtos de corrosão no local do defeito e o ajuste proposto pode ser refinado acrescentando um terceiro componente representando o processo de difusão, como os apresentados na Figura 50.

Pode-se concluir que os valores superiores de R_{tinta} do sistema CMC_CDF são consequência da formação do filme polimérico pelo efeito de autorreparação. Outro indício desse efeito são os parâmetros relacionados aos processos eletroquímicos na interface metal/eletrólito, já que o defeito criado expõe mais o substrato ao eletrólito e as reações nessa interface tornam-se mais ativas e há aumento da cinética do processo corrosivo. Pelos dados da Tabela 19, verifica-se que a resistência à transferência de carga do sistema CMC_CDF também é maior que a do sistema SMC_CDF e, portanto, pode-se associar que a formação do filme diminui a atividade eletroquímica na interface metal/eletrólito e, conseqüentemente, menor é a taxa de corrosão.

Figura 50 - Modelos de circuitos equivalentes com parâmetros que se relacionam com o processo difusivo.



4.5.2 Ensaio de EIE para as microcápsulas contendo o híbrido MMA/MPTS:BIE

Os espectros de EIE foram obtidos após 3, 6, 9, 24 e 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para as chapa pintadas sem microcápsulas sem defeito (SMC_SDF), chapa pintada com microcápsulas sem defeito (CMC_SDF), chapa pintada sem microcápsulas com defeito (SMC_CDF) e chapa pintada com microcápsulas sem defeito (CMC_CDF). Os diagramas de Bode para os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas podem ser vistos na Figura 51 e os diagramas de 24 e 48 horas na Figura 52. Os diagramas de Nyquist para os tempos de imersão podem ser vistos na Figura 53.

Figura 51 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6 e 9 horas

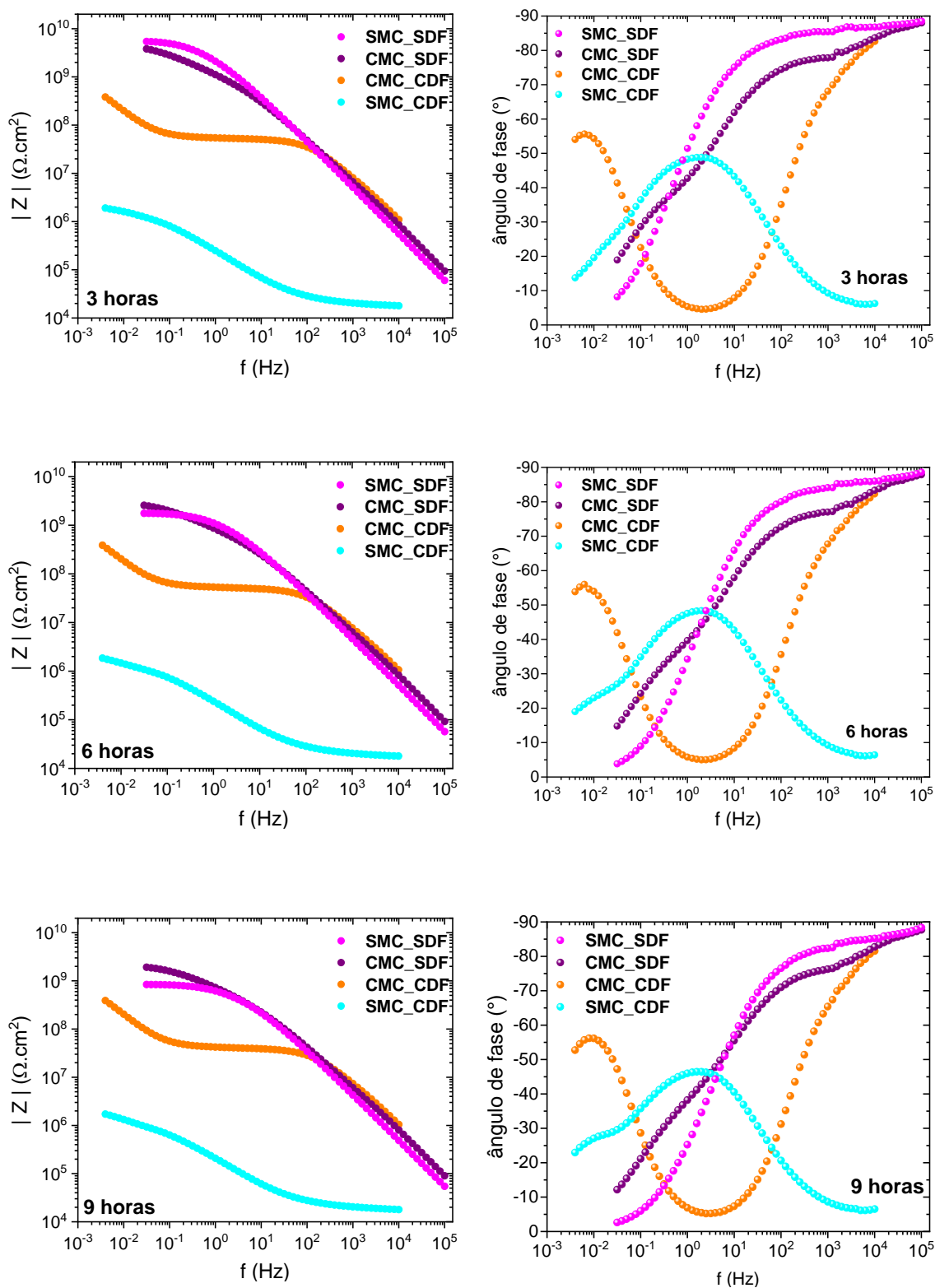


Figura 52 - Diagramas de Bode para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 24 e 48 horas

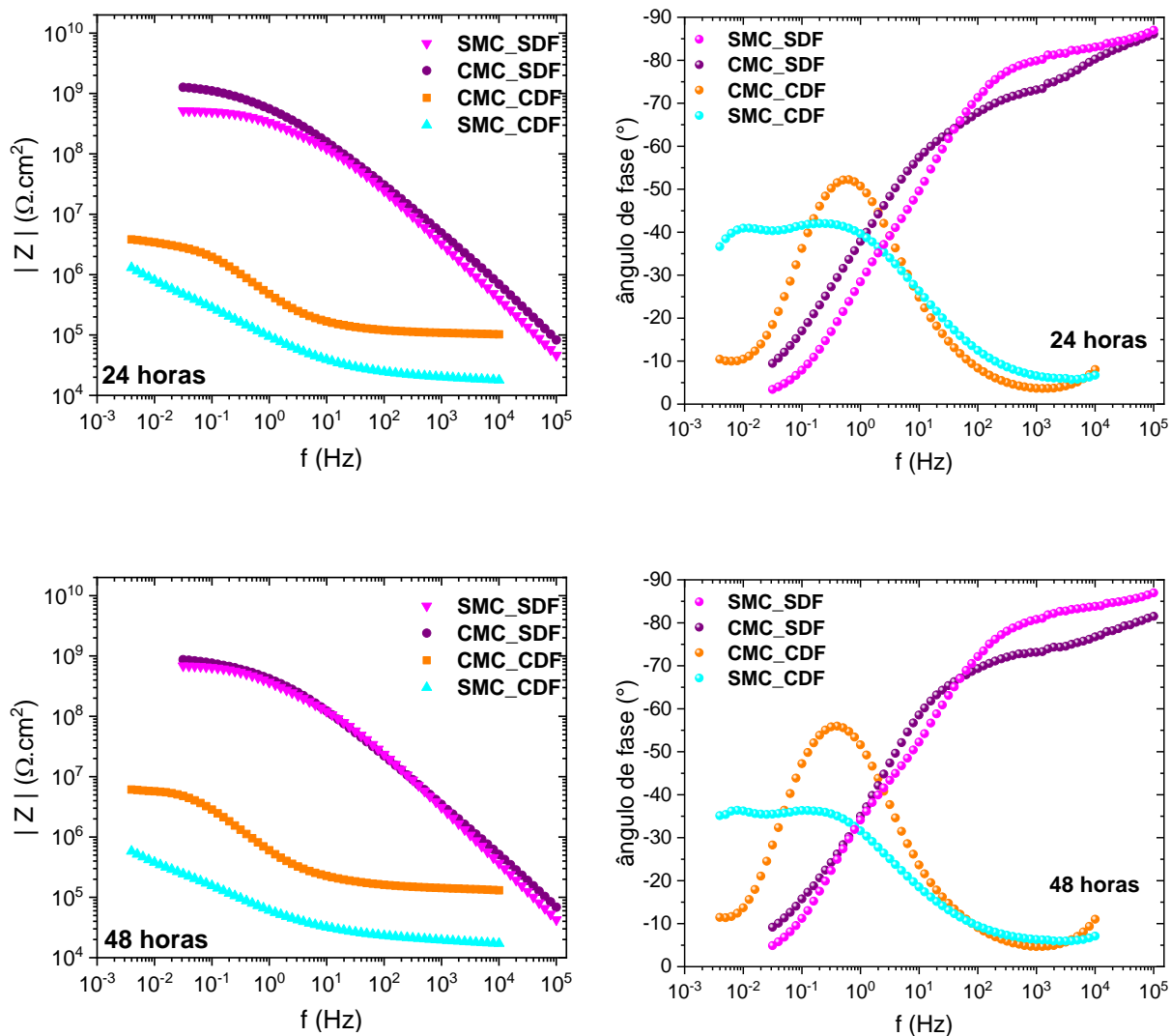
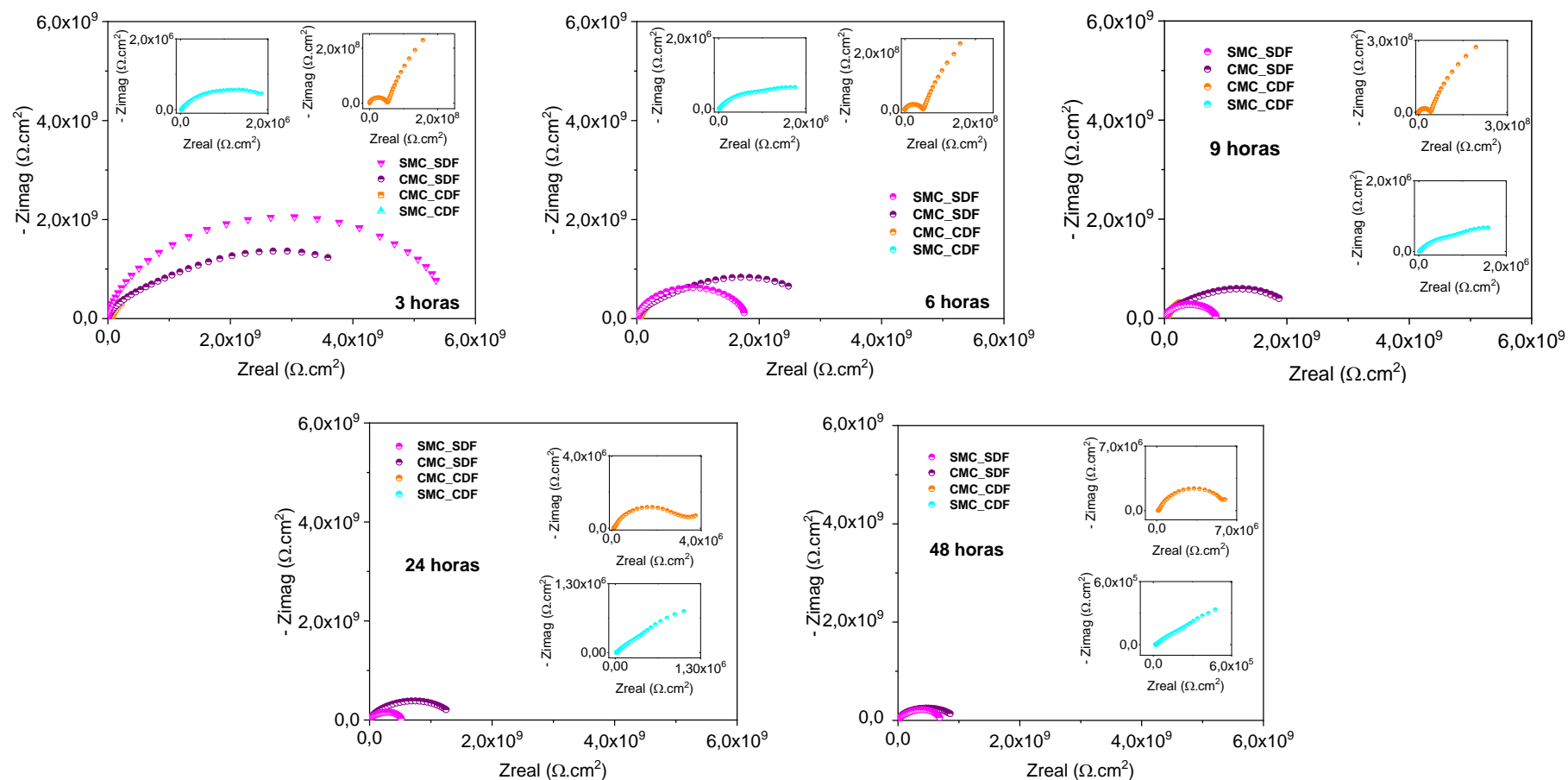


Figura 53 - Diagramas de Nyquist para os sistemas de pintura **sem microcápsulas**, com e sem defeito, e **com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BiE**, com e sem defeito, em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 3, 6, 9, 24 e 48 horas



De acordo com as Figura 51 e Figura 52, nos tempos iniciais de imersão, os valores de $|Z|$ dos sistemas SMC_SDF e CMC_SDF apresentaram a mesma ordem de grandeza na região de baixa frequência, logo, a propriedade de barreira de ambos os sistemas eram semelhantes. Porém, a partir de 9 h nota-se que o $|Z|$ do sistema SMC_SDF diminui uma ordem de grandeza e o sistema CMC_SDF permaneceu com valores de $|Z|$ na ordem de 10^9 . Também ocorreram problemas de dispersão com as microcápsulas contendo o híbrido encapsulado, porém, a aglomeração das microcápsulas não prejudicou a propriedade de barreira do revestimento.

Assim como foi feito ajuste para o sistema autorreparador composto por MPTS, os dados de EIE do sistema sem defeito para os tempos de imersão de 6, 9 e 24 horas também foram ajustados ao mesmo circuito da Figura 47 e, para facilitar a compreensão dos resultados, ele será reproduzido nesta seção como Figura 54. Neste circuito, R_s , CPE_{Tinta} e R_{Tinta} também representam, respectivamente, a resistência do eletrólito, a capacitância e a resistência da tinta. A resistência do eletrólito (parâmetro R_s) novamente foi fixada com o valor de $146 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [31] A Tabela 20 apresenta os parâmetros obtidos com o ajuste.

Figura 54 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE para **os sistemas sem defeito**

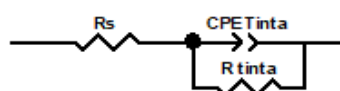


Tabela 20 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes da Figura 54 na avaliação dos **sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 h de imersão**

Parâmetro/ Sistema	SMC_SDF			CMC_SDF		
	6 h	9 h	24 h	6 h	9 h	24 h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	146	146	146	146	146
Erro (%)	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo
CPE_{Tinta} ($\text{F} \cdot \text{cm}^2 / \text{S}^{\alpha-1}$)	$7,56 \times 10^{-11}$	$9,51 \times 10^{-11}$	$1,92 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$1,43 \times 10^{-10}$	$2,12 \times 10^{-10}$
Erro (%)	2,70	3,15	4,82	5,30	5,33	4,18
CPE_{Tinta} (α)	0,92	0,91	0,86	0,83	0,82	0,80
Erro (%)	0,33	0,38	0,61	0,71	0,72	0,60
R_{Tinta} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,58 \times 10^9$	$7,47 \times 10^8$	$4,26 \times 10^8$	$1,74 \times 10^9$	$1,36 \times 10^9$	$1,04 \times 10^9$
Erro (%)	1,97	1,95	3,07	4,68	4,51	3,58
Chi-quadrado	$6,15 \times 10^{-3}$	$6,91 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-2}$

Assim como para o formador de filme MPTS, os valores de *chi*-quadrado na Tabela 20 não são aceitáveis estatisticamente. Apesar deste conjunto de dados ter se ajustado melhor a outros modelos de circuitos, novamente optou-se por manter o circuito clássico, uma vez que os outros modelos não possuíam sentido físico. Mais uma vez, ressalta-se que estes dados experimentais obedecem às relações de Kramers-Konig.

Ainda na Tabela 20, ao contrário do que ocorreu com a resistência da tinta do sistema SMC_SDF (o valor de R_{tinta} diminui com o aumento do tempo de imersão), a resistência do sistema CMC_SDF varia pouco ao longo do ensaio e apresenta valores com ordem de grandeza de 10^9 , logo, conclui-se que a adição das microcápsulas não prejudicou a propriedade de barreira da tinta.

Analisando os diagramas de Bode na Figura 51, para os sistemas CMC_CDF e SMC_CDF, confirma-se a ocorrência do efeito de autorreparação, pois verifica-se que o sistema CMC_CDF apresenta valores de $|Z|$ na região de baixa frequência com ordem de grandeza duas vezes maior que o sistema SMC_CDF. Essa diferença está associada à liberação do híbrido encapsulado na região do defeito que forma um filme autorreparador. Analisando o ângulo de fase, nota-se que para o sistema SMC_CDF os fenômenos de interface já são percebidos nas regiões de média frequência, enquanto que no sistema CMC_CDF a dupla camada elétrica somente é percebida em baixas frequências devido à formação do filme protetor, que torna menos ativo os fenômenos de interface. O aparecimento de duas constantes de

tempo para o sistema CMC_CDF também se relaciona ao efeito autorreparador: a primeira constante na região de alta frequência está associada à formação do filme pela liberação do híbrido encapsulado e a segunda constante (com ângulo de fase próximo a 60°) na região de baixa frequência está associada aos fenômenos de interface.

Com o aumento do tempo de imersão para 24 e 48 horas (Figura 52) verifica-se uma diminuição nos valores de $|Z|$ para o sistema CMC_CDF de duas ordens de grandeza. A queda pode ser justificada pela degradação do filme autorreparador pela exposição prolongada ao eletrólito. Nota-se que a constante de tempo na região de alta frequência diminui e as reações de interface começam a ser percebidas na região de média frequência. Na região de baixa frequência, nota-se o aparecimento de uma nova constante de tempo para o sistema SMC_CDF que se relaciona aos processos difusivos pela formação de óxidos.

Para melhor entendimento do efeito de autorreparação, os dados de EIE para os tempos de imersão de 6, 9 e 24 horas também foram ajustados ao circuito equivalente apresentado na Figura 55. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de circuito proposto, com erros percentuais baixos e aceitáveis para os parâmetros. No circuito, R_s , CPE_{Tinta} e R_{Tinta} representam, respectivamente, a resistência do eletrólito, a capacitância e a resistência da tinta. O parâmetro CPE_{dc} representa a capacitância da dupla camada elétrica e R_{tc} representa a resistência à transferência de carga. Para o ajuste, fixou-se o valor da resistência do eletrólito em $146 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [31] A Tabela 21 apresenta os parâmetros obtidos pela simulação.

Figura 55 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE para os **sistemas com defeito**

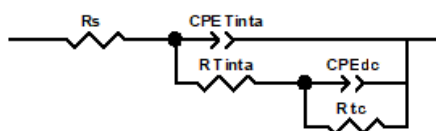


Tabela 21 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos do circuito equivalente da Figura 55 na avaliação dos **sistemas com defeito após 6, 9 e 24 h de imersão**

Parâmetro/ Sistema	SMC_CDF			CMC_CDF		
	6 h	9 h	24 h	6 h	9 h	24 h
Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	146	146	146	146	146	146
Erro (%)	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo
CPE _{Tinta} ($\text{F} \cdot \text{cm}^2/\text{S}^{\alpha-1}$)	$7,03 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-6}$	$9,13 \times 10^{-7}$	$6,90 \times 10^{-11}$	$7,35 \times 10^{-11}$	$4,02 \times 10^{-8}$
Erro (%)	3,68	2,38	5,96	2,38	2,52	51,90
CPE _{Tinta} (α)	0,28	0,25	0,25	0,86	0,85	0,36
Erro (%)	1,47	1,25	1,64	0,30	0,32	11,78
R _{Tinta} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$2,30 \times 10^4$	$2,37 \times 10^4$	$2,25 \times 10^4$	$5,12 \times 10^7$	$4,01 \times 10^7$	$1,22 \times 10^5$
Erro (%)	1,17	1,01	1,03	0,51	0,50	2,05
CPE _{dc} ($\text{F} \cdot \text{cm}^2/\text{S}^{\alpha-1}$)	$8,64 \times 10^{-7}$	$9,68 \times 10^{-7}$	$3,80 \times 10^{-6}$	$5,12 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-8}$	$5,08 \times 10^{-7}$
Erro (%)	2,09	1,77	1,29	1,63	1,38	3,44
CPE (α)	0,69	0,69	0,56	0,81	0,82	0,78
Erro (%)	0,58	0,51	0,51	0,87	0,75	1,16
R _{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$3,72 \times 10^6$	$8,28 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,75 \times 10^9$	$1,38 \times 10^8$	$3,73 \times 10^6$
Erro (%)	4,48	10,45	$1,85 \times 10^7$	11,43	8,10	2,99
Chi-quadrado	$2,58 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-4}$	$5,28 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$

Como mencionado na seção 4.5.1, a proteção de uma tinta pode ser avaliada pela comparação dos parâmetros CPE_{tinta}, R_{tinta}, CPE_{dc} e R_{tc}. O valor de R_{tinta} está associado aos caminhos condutores pelos quais o eletrólito pode percorrer e o valor de R_{tc} está associado à cinética do processo de corrosão. Deste modo, se o valor desses parâmetros for alto pode-se considerar que as reações entre o metal e o eletrólito são lentas devido à baixa permeabilidade da tinta. Se o revestimento for pouco protetor, pode-se associar sua degradação a altos valores de CPE_{tinta} e a perda de adesão aos valores de CPE_{dc}. Portanto, podem ser classificados como bons revestimentos protetores àqueles em que o ajuste indicar altos valores para R_{tinta} e R_{tc} e baixos valores para CPE_{tinta} e CPE_{dc}. No sistema híbrido, também são esperados que os valores de R_{tinta} e R_{tc} sejam superiores aos do sistema sem microcápsulas confirmando, assim, a ocorrência do efeito de autorreparação.

Analisando os dados apresentados na Tabela 21, percebe-se que houve formação do filme protetor porque os valores de R_{tinta} do sistema CMC_CDF são maiores que os do sistema SMC_CDF, em qualquer tempo de imersão avaliado.

Esse aumento da resistência da tinta está relacionado à formação do filme autorreparador que também diminui a atividade eletroquímica na interface metal/eletrólito, pois, o sistema SMC_CDF apresenta valores de R_{tc} maiores que os do sistema SMC_CDF.

4.5.3 Comparação dos sistemas MMA/MPTS:BIE e MPTS:BIE

Para comparação da eficiência dos formadores de filmes, os valores de CPE_{tinta} , R_{tinta} , CPE_{dc} e R_{tc} dos sistemas com e sem microcápsulas (com e sem defeito) foram reproduzidos nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação dos **sistemas sem defeito após 6, 9 e 24 horas de imersão**

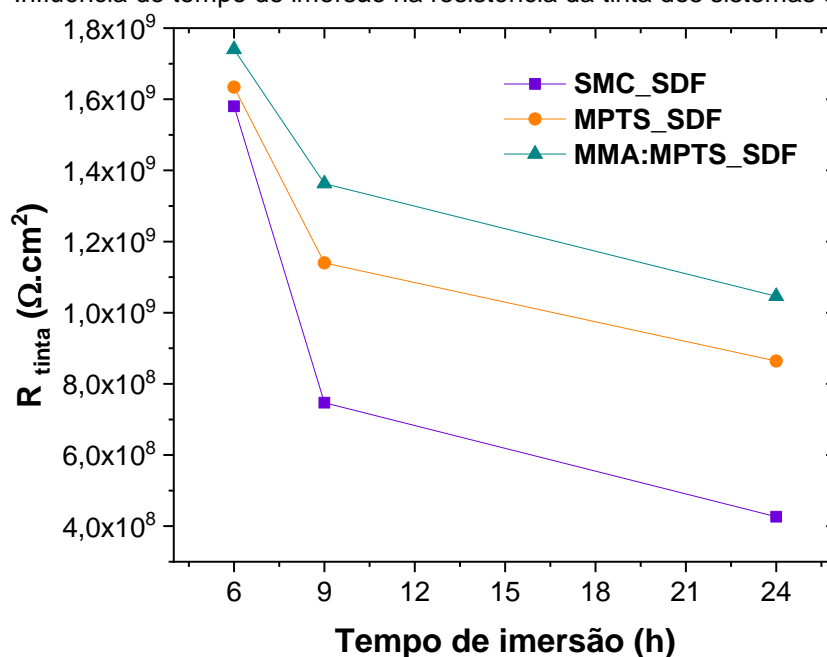
		Tempo de imersão (h)	CPE_{Tinta} ($F.cm^2/S^{\alpha-1}$)	R_{Tinta} ($\Omega.cm^2$)
SEM DEFEITO	SEM	6	$7,56 \times 10^{-11}$	$1,58 \times 10^9$
		9	$9,51 \times 10^{-11}$	$7,47 \times 10^8$
		24	$1,92 \times 10^{-10}$	$4,26 \times 10^8$
	MICROCÁPSULAS	6	$1,38 \times 10^{-10}$	$1,63 \times 10^9$
		9	$1,75 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^9$
		24	$4,26 \times 10^{-10}$	$8,64 \times 10^8$
	MPTS	6	$1,25 \times 10^{-10}$	$1,74 \times 10^9$
		9	$1,43 \times 10^{-10}$	$1,36 \times 10^9$
		24	$2,12 \times 10^{-10}$	$1,04 \times 10^9$
MICROCÁPSULAS MMA/MPTS	6	$1,25 \times 10^{-10}$	$1,74 \times 10^9$	
	9	$1,43 \times 10^{-10}$	$1,36 \times 10^9$	
	24	$2,12 \times 10^{-10}$	$1,04 \times 10^9$	

Tabela 23 - Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação dos **sistemas com defeito após 6, 9 e 24 horas de imersão**

		Tempo de imersão (h)	CPE_{Tinta} ($F.cm^2/S^{\alpha-1}$)	R_{Tinta} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dc} ($F.cm^2/S^{\alpha-1}$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)
COM DEFEITO	SEM	6	$7,03 \times 10^{-7}$	$2,30 \times 10^4$	$8,64 \times 10^{-7}$	$3,72 \times 10^6$
		9	$1,03 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^4$	$9,68 \times 10^{-7}$	$8,28 \times 10^6$
		24	$9,13 \times 10^{-7}$	$2,25 \times 10^4$	$3,80 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{13}$
	MICROCÁPSULAS	6	$9,17 \times 10^{-11}$	$8,69 \times 10^7$	$1,65 \times 10^{-8}$	$1,86 \times 10^9$
		9	$1,08 \times 10^{-10}$	$7,50 \times 10^7$	$1,75 \times 10^{-8}$	$1,36 \times 10^9$
		24	$1,93 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^5$	$4,55 \times 10^{-7}$	$5,82 \times 10^6$
	MPTS	6	$6,90 \times 10^{-11}$	$5,12 \times 10^7$	$5,12 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^9$
		9	$7,35 \times 10^{-11}$	$4,01 \times 10^7$	$5,00 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^8$
		24	$4,02 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^5$	$5,08 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^6$
MICROCÁPSULAS MMA/MPTS	6	$6,90 \times 10^{-11}$	$5,12 \times 10^7$	$5,12 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^9$	
	9	$7,35 \times 10^{-11}$	$4,01 \times 10^7$	$5,00 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^8$	
	24	$4,02 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^5$	$5,08 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^6$	

Para os sistemas sem defeito (Tabela 22), nota-se que a resistência da tinta com o híbrido encapsulado é maior que a da tinta com as microcápsulas contendo MPTS, pois com o aumento do tempo de imersão, o sistema contendo o híbrido mantém o valor de R_{tinta} na ordem de grandeza de 10^9 . Para melhor visualização da influência do tempo de imersão no valor de R_{tinta} , a Figura 56 mostra que, inicialmente, a resistência dos dois sistemas aditivados é semelhante à resistência do sistema sem aditivo, mas, ao longo do ensaio, observa-se que ambos os sistemas aditivados são menos afetados pela permeação do eletrólito. Com 24 horas de imersão, a resistência dos sistemas com microcápsulas deixa de ter a mesma ordem de grandeza e os sistemas se diferenciam. Para este tempo, destaca-se a superioridade de R_{tinta} do sistema com microcápsulas contendo MMA/MPTS.

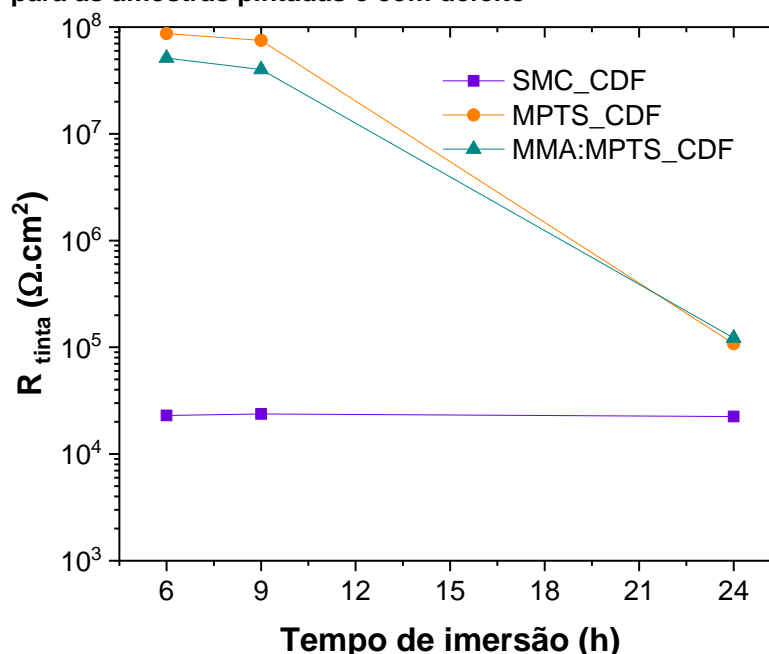
Figura 56 – Influência do tempo de imersão na resistência da tinta dos sistemas **sem defeito**



Comparando os valores de R_{tinta} da Tabela 23 dos sistemas com microcápsulas, percebe-se que a resistência do filme autorreparador (R_{tinta}) do sistema com MPTS encapsulado é levemente superior ao sistema com microcápsulas contendo o híbrido, porém, esta diferença é mínima e conclui-se que a resistência dos filmes é praticamente a mesma. Comparando os valores de R_{tinta} dos sistemas com e sem microcápsulas, percebe-se que os sistemas aditivados apresentam valores de resistência superiores em todos os tempos de imersão, logo, esse aumento da resistência é decorrente da formação do filme autorreparador no

local do defeito. Portanto, pode-se admitir que essa diferença comprova que os filmes autorreparadores protegeram o metal contra a corrosão durante os ensaios. O efeito autorreparador é mais facilmente observado na Figura 57, onde é mostrado o comportamento da resistência dos filmes com o aumento do tempo de imersão.

Figura 57 – Efeito de autorreparação pela da comparação da resistência da tinta com o aumento do tempo de imersão **para as amostras pintadas e com defeito**



Esperava-se que a resistência do filme autorreparador do sistema com o híbrido encapsulado fosse maior que a do sistema contendo o MPTS. Talvez o tamanho pequeno das microcápsulas somado à baixa eficiência de encapsulamento do híbrido pode ter influenciado negativamente a disponibilidade do formador do filme no defeito, já que a quantidade de material liberado era menor comparado ao sistema com MPTS.

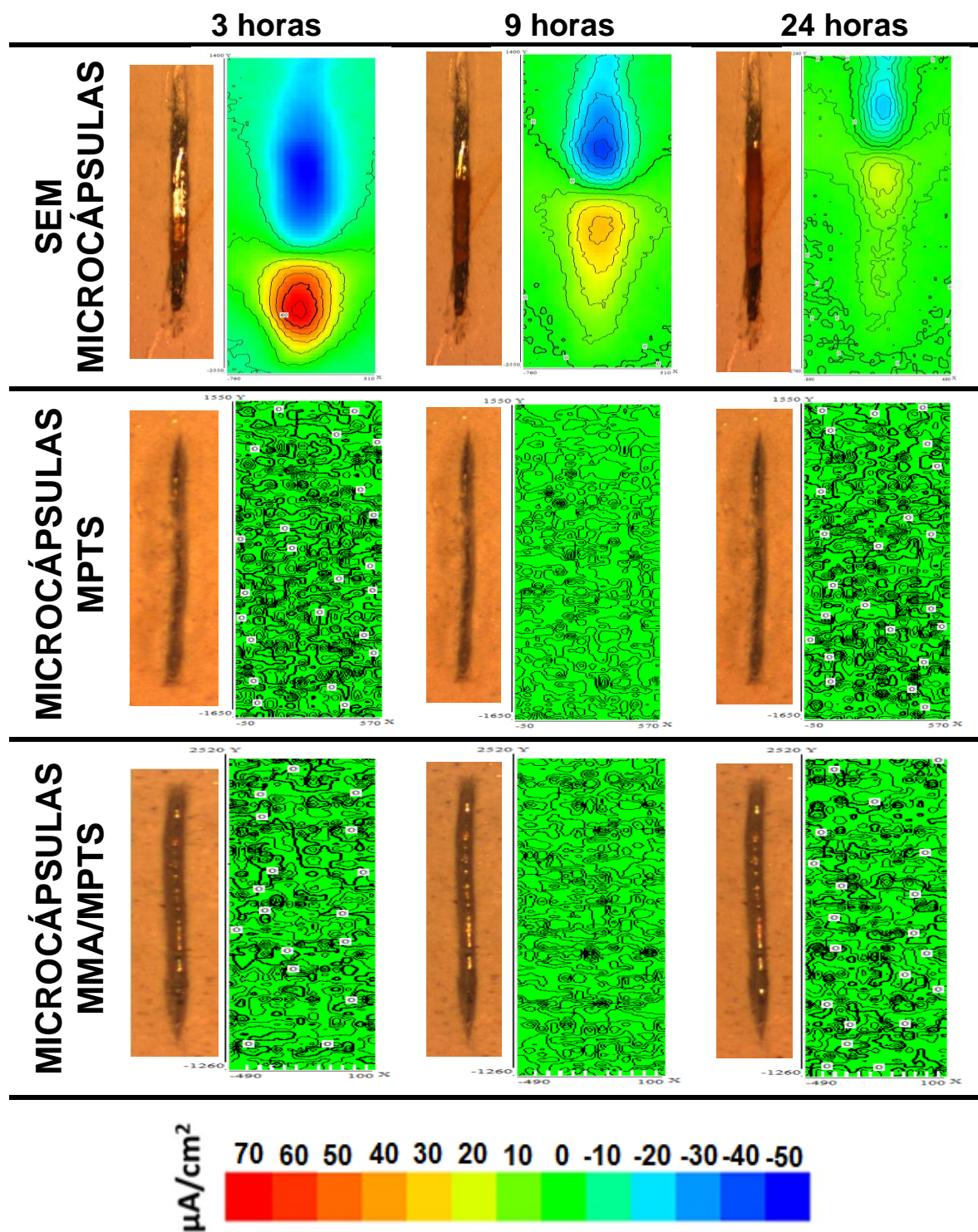
4.6 Ensaios com SVET

Para a realização do experimento foram selecionadas áreas que apresentassem a mesma espessura de camada seca para que fosse minimizada a influência da camada de tinta depositada. As medidas de SVET foram feitas para verificar a proteção do filme formado pelo efeito de autorreparação. Os mapas de correntes iônicas obtidos para os tempos de imersão 3, 9 e 24 horas em solução de NaCl 0,01 mol/L, para os corpos de prova sem microcápsulas, com microcápsulas

contendo MPTS:BIE e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE, podem ser visualizados na Figura 58.

Para o mapa do sistema sem microcápsulas nota-se, na região do defeito, a atividade de reações anódicas e catódicas evidenciada pelas densidades de corrente iônicas obtidas. Após a imersão de 3 horas, a região do defeito apresenta densidade de corrente anódica por volta de $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e um região catódica (coloração azul) que pode ser associada às reações de redução do oxigênio dissolvido no eletrólito. Com maiores tempos de imersão, verifica-se que com a formação de óxidos, na região do defeito, há uma diminuição das densidades de corrente. Analisando os mapas dos sistemas aditivados com os formadores de filme encapsulados não são observadas densidades de correntes anódicas e catódicas na área analisada. Como as densidades de corrente são praticamente nulas na região do corte, este comportamento indica que ocorreu a formação do filme pelo efeito de autorreparação.

Figura 58 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as amostras sem microcápsulas, com microcápsula contendo MPTS:BIE e com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIE após 3, 9 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L



4.7 Ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina

As Figuras 59, 60 e 61 apresentam as imagens dos corpos de prova de aço carbono submetidos ao ensaio de corrosão acelerada por névoa salina. Pelas imagens apresentadas, percebe-se que os sistemas dopados com microcápsulas apresentaram melhores resultados que o revestimento sem o aditivo. Entretanto, verifica-se que uma proteção parcial do metal na região do corte que pode estar relacionada a má dispersão das microcápsulas, além disso, ao comparar os sistemas com microcápsulas, esperava-se que o híbrido apresentasse proteção igual ou superior ao silano, porém, o sistema contendo as microcápsulas com MPTS (Figura 60 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) foi superior ao sistema com microcápsulas com MMA/MPTS (Figura 61). Essa variação pode estar relacionada ao tempo de exposição à radiação UV, o período de 3 dias foi excessivo e, provavelmente, o filme híbrido é mais sensível à radiação e o filme pode ter craquelado.[135–137]

Decorridas as 720 horas de exposição à névoa salina, a tinta dos corpos de prova foi removida com o auxílio de um formão (Figura 62), a fim de avaliar o grau de corrosão de cada condição. A avaliação foi baseada na norma ISO 4628-8 classificando o grau de ataque, qualitativamente, através da comparação com as imagens padrões disponíveis na norma. De acordo com a Figura 62, nota-se que o destacamento da tinta foi maior para as chapas sem microcápsulas assim como o grau de corrosão, evidenciado pelo escurecimento na região do corte. Assim, para o sistema sem microcápsulas, o grau de delaminação foi classificado como moderado (G3) e o grau de corrosão como suave (G2). O destacamento da tinta nas chapas contendo microcápsulas foi semelhante com uma pequena diferença para a chapa com microcápsulas contendo MMA/MPTS, que apresentou uma área destacada maior na parte inferior de uma das chapas. Para ambas as chapas com microcápsulas o grau de corrosão na região do corte foi menor quando comparado ao sistema sem microcápsulas. Para o sistema com microcápsulas contendo MMA/MPTS, o grau de delaminação foi considerado suave (G2) e o grau de corrosão como muito suave (G1). Para o sistema com microcápsulas contendo MPTS, o grau de delaminação e o grau de corrosão foram considerados como muito suave (G1).

Os resultados obtidos por este ensaio acelerado apontam que houve proteção do substrato metálico pelo efeito de autorreparação, embora, tenha se constatado que a má distribuição das microcápsulas na tinta não favoreceu a proteção contra a corrosão em toda a extensão do corte.

Figura 59 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta sem microcápsulas expostos à névoa salina durante 720 horas

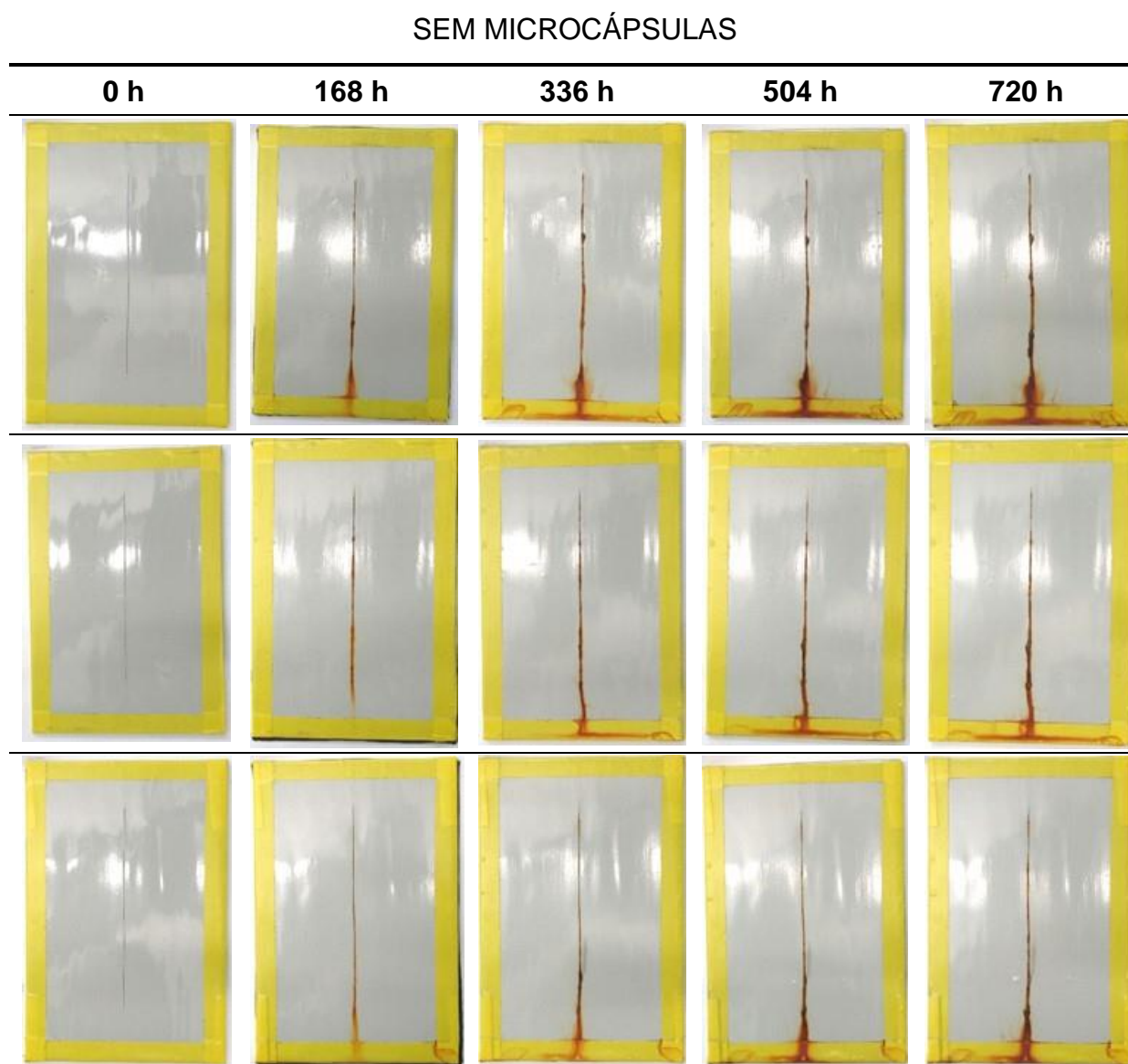


Figura 60 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta com microcápsulas contendo MPTS:BIE encapsulado expostos à névoa salina durante 720 horas

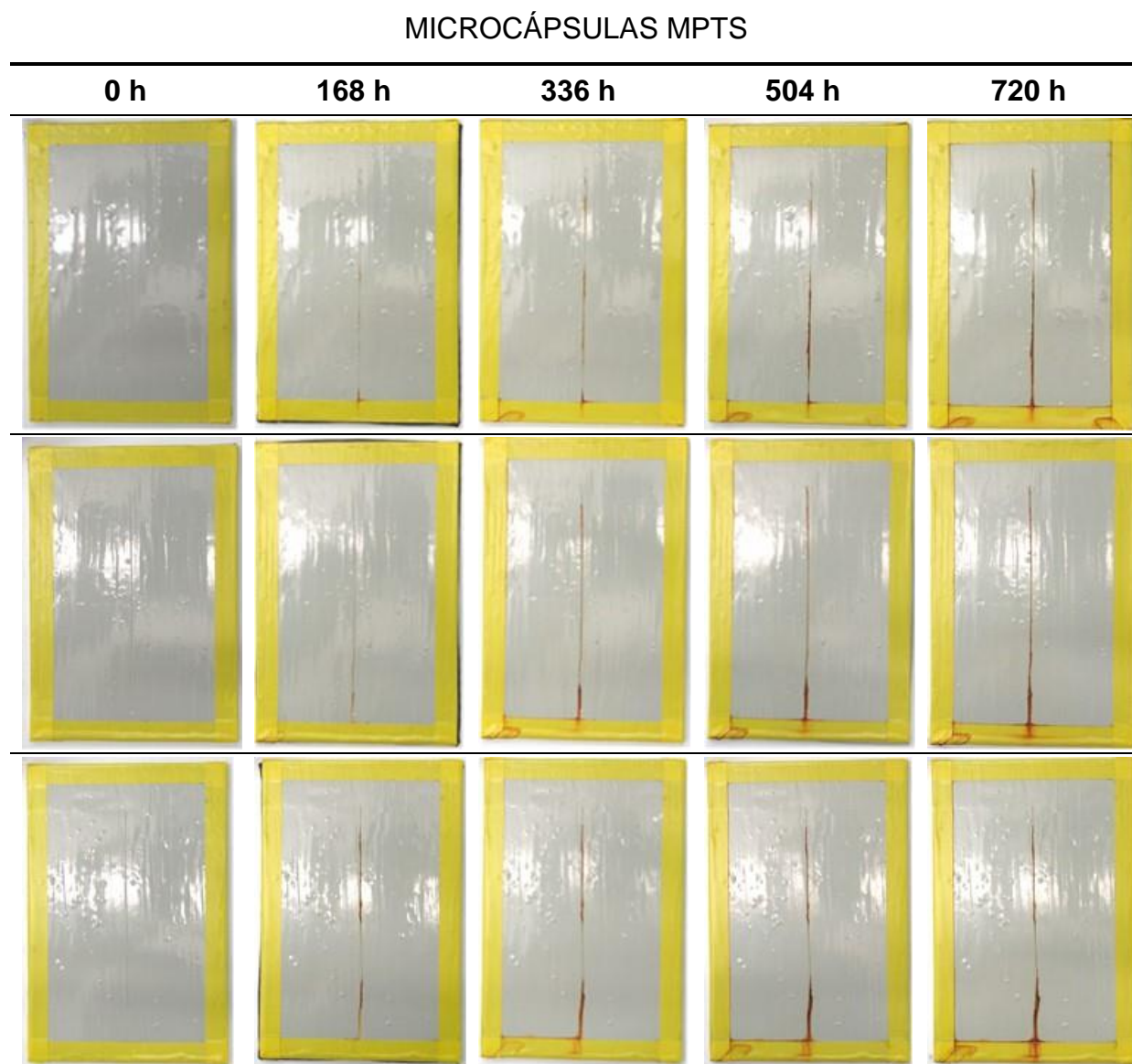


Figura 61 - Imagens dos corpos de prova pintados com tinta com microcápsulas contendo MMA/MPTS:BIÉ encapsulado expostos à névoa salina durante 720 horas

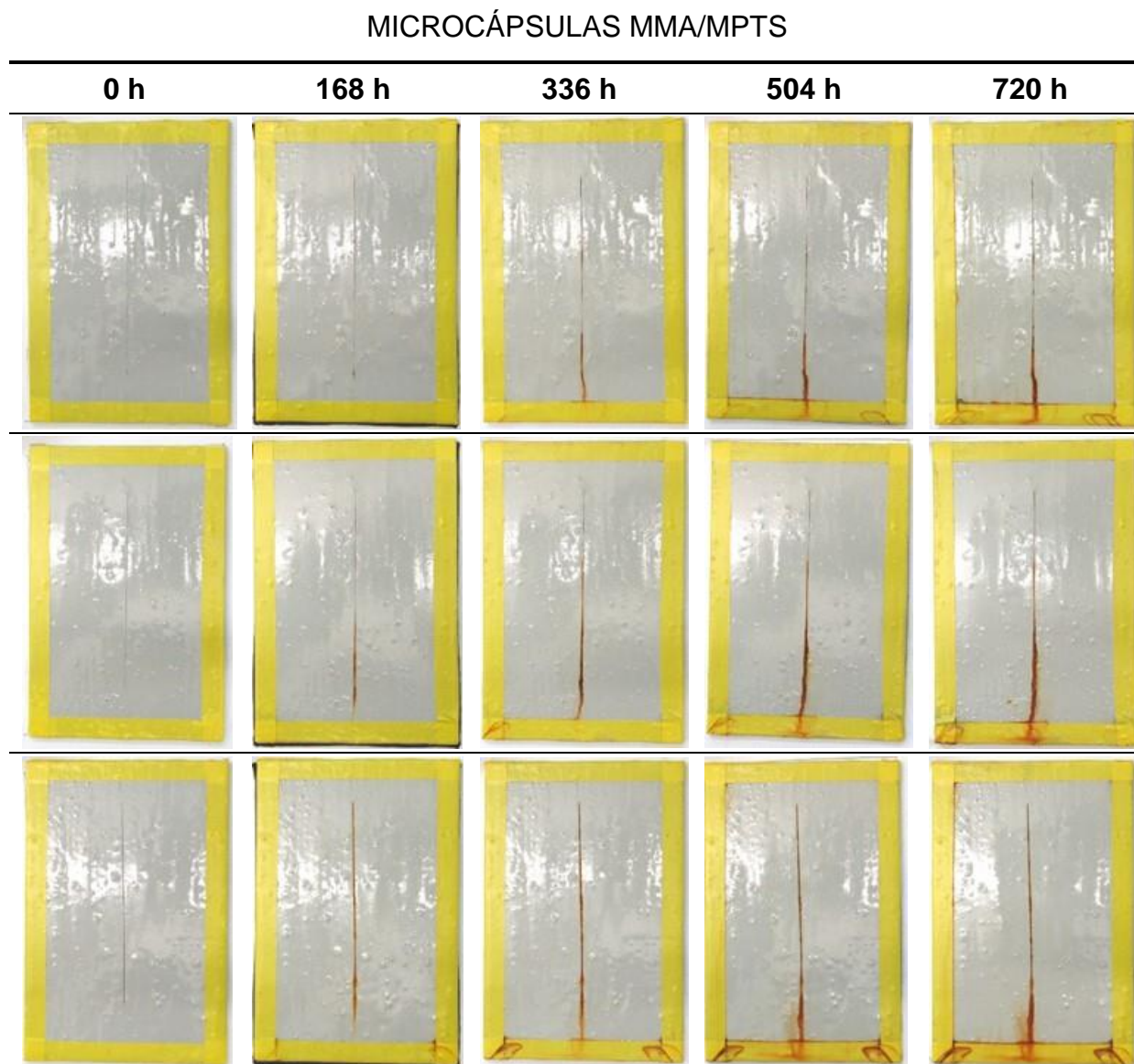
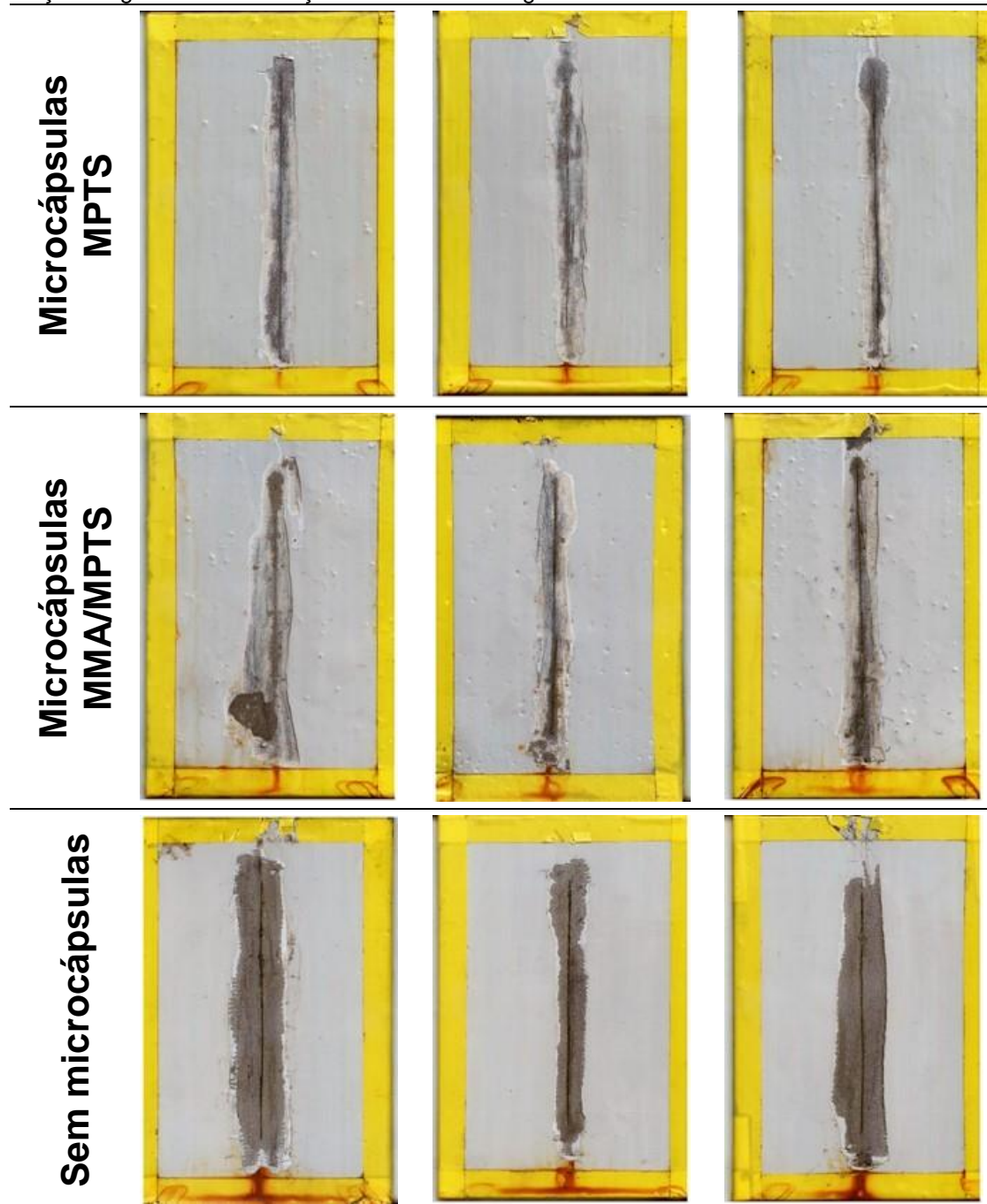


Figura 62 - Destacamento das chapas submetidas aos ensaios de corrosão por névoa salina para avaliação do grau de delaminação e de corrosão segundo norma ISO 4628-8



5 CONCLUSÕES

A proposta de estudar o efeito de autorreparação de formadores de filmes baseados em silano (MPTS) e filme híbrido (MMA/MPTS) foi alcançada para os dois formadores de filmes testados.

Através dos ensaios de cinética de cura foi possível identificar como a disponibilidade do fotoiniciador BIE, em um sistema de cura UV, influencia na taxa de polimerização. Quando os percentuais adicionados foram superiores a 4%, o aumento da taxa de iniciação foi diretamente proporcional, e os filmes curaram em tempos cada vez menores. Entretanto, foi verificado que o aumento da concentração do BIE incentivou o craquelamento do material em tempos muito curtos devido à alta velocidade de formação das ligações cruzadas.

A proposta de encapsular o formador de filme MPTS em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) foi alcançada. Embora, o método em catálise ácida seja amplamente reconhecido e empregado, o encapsulamento do MPTS não pode ser feito nessas condições pelo fato do silano ser facilmente hidrolisado em pH ácido. Como a catálise foi feita em pH neutro e em baixas temperaturas e, nestas condições, a cinética da reação de polimerização entre ureia e formaldeído ser lenta, a reticulação da parede polimérica ocorreu em condições não ideais deixando-as um pouco deformadas. Contudo, a quantidade de material encapsulado nestas condições foi de 53% e as análises de espectroscopia na região do infravermelho confirmaram que o encapsulamento foi realizado possibilitando seu uso no estudo de revestimentos autorreparadores.

A proposta de encapsular o formador de filme híbrido MMA/MPTS em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) também foi alcançada. Diferentemente do formador MPTS, não foi necessário mudar a condição da catálise em pH ácido, porém, o encapsulamento foi melhor alcançado alterando-se a velocidade agitação e a temperatura na etapa de polimerização. As microcápsulas obtidas eram semelhantes a framboesas e sua morfologia é nomeada na literatura como *raspberry-like microcapsules*. Como não são reportados estudos que utilizem o MMA como agente autorreparador, uma comparação qualitativa das microcápsulas produzidas não pode ser melhor discutida. Nesta condição, a quantidade de material encapsulado foi de 36%, o encapsulamento do híbrido foi confirmado pelas análises

de espectroscopia na região do infravermelho e as microcápsulas puderam ser utilizadas no estudo de revestimentos autorreparadores.

Os resultados envolvendo os estudos dos revestimentos inteligentes permitem concluir que a propriedade de barreira da tinta pela adição das microcápsulas não foi prejudicada, pois os ensaios de EIE mostraram que o $|Z|$ na região de baixa frequência dos sistemas aditivados com as microcápsulas foi semelhante ao sistema sem microcápsulas. Os resultados de EIE e SVET, para os dois sistemas produzidos, confirmam que o efeito de autorreparação ocorreu pela liberação do agente autorreparador. Esperava-se que para os resultados de EIE do filme híbrido fossem superiores aos do filme composto somente por MPTS, entretanto, para os tempos de imersão avaliados os diagramas não mostraram diferença na proteção entre os materiais testados.

Os resultados dos ensaios de corrosão acelerados em câmara de névoa salina mostraram, tanto para o MPTS quanto para o MMA/MPTS, que o efeito de autorreparação foi satisfatório após 720 horas de exposição. Em ambos os sistemas não houve proteção ao longo de todo o corte devido à má dispersão das microcápsulas que aglomeraram na tinta. Porém, a avaliação do grau de corrosão e do grau de delaminação possibilitaram afirmar que os filmes autorreparadores protegeram a região do corte e o destacamento da tinta foi menor.

De modo geral, esperava-se que os ensaios eletroquímicos e os ensaios em câmara de névoa salina indicassem que o filme híbrido (MMA/MPTS) fosse superior ao filme de silano (MPTS). Comparativamente, o sistema contendo apenas MPTS foi melhor e este comportamento pode estar associado à escolha errada do tempo de cura (exposição por 3 dias à radiação UV). O filme híbrido pode ser mais sensível à luz UV e ter degradado mais rapidamente pelo excesso de exposição à radiação, prejudicando seu desempenho na proteção contra a corrosão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a dispersão das microcápsulas para evitar a formação de grumos na tinta. A adição de dispersantes industriais poderia ser uma opção a ser considerada.

Otimizar o processo de microencapsulamento do híbrido MMA/MPTS para melhorar o aspecto da parede polimérica da microcápsula e aumentar a quantidade do formador de filme em seu interior.

Otimizar o processo de microencapsulamento do MPTS para que a parede das microcápsulas seja mais resistente, além, de aumentar a quantidade de silano em seu interior.

Estudar o uso de outros fotoiniciadores que apresentassem taxa de iniciação igual ou superior ao BIE.

Avaliar o tempo de vida dos aditivos após a aplicação do sistema de pintura.

REFERÊNCIAS§

- [1] WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327–338, 2009.
- [2] WEI, H.; WANG, Y.; GUO, J.; SHEN, N. Z.; JIANG, D.; ZHANG, X.; YAN, X.; ZHU, J.; WANG, Q.; SHAO, L.; LIN, H.; WEI, S.; GUO, Z. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 469, 2015.
- [3] EJENSTAM, L.; SWERIN, A.; PAN, J.; CLAESSION, P. M. Corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coatings. **Corrosion Science**, v. 99, p. 89–97, 2015.
- [4] SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M.; ASHRAFI, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159–164, jul. 2010.
- [5] S. R. WHITE, N. R. SOTTOS, P. H. GEUBELLE, J. S. MOORE, M. R. KESSLER, S. R. SRIRAM, E. N. B. & S. V. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794–797, 2001.
- [6] DEYÁ, C. Preparation of γ -mercaptopropyltrimethoxysilane's films to protect steel against corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 3, p. 1206–1212, 2015.
- [7] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. [s.l.] ARTMED Editora S.A., 2008.
- [8] LI, G.; LI, W. Synthesis and characterization of microencapsulated n-octadecane with hybrid shells containing 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and methyl methacrylate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 2, p. 915–924, 2017.
- [9] OOIJ, W. J. VAN; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005.
- [10] SHAH, G. B. Effect of Length of Ligand in Organotin Compounds on Their Catalytic Activity for the Polycondensation of Silicone. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 2235–2239, 1998.
- [11] CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Room-temperature polydimethylsiloxane-based self-healing polymers. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 4209–4214, 2012.
- [12] SONG, Y. K.; JO, Y. H.; LIM, Y. J.; CHO, S. Y.; YU, H. C.; RYU, B. C.; LEE, S. I.; CHUNG, C. M. Sunlight-induced self-healing of a microcapsule-type protective

§ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

coating. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 1378–1384, 2013.

[13] YUAN, Y. C.; YIN, T.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 2, n. 4, p. 238–250, 2008.

[14] CAI, Y.; HOU, P.; DUAN, C.; ZHANG, R.; ZHOU, Z.; CHENG, X.; SHAH, S. The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 144–151, 2016.

[15] BALASKAS, A. C.; KARTSONAKIS, I. A.; TZIVELEKA, L. A.; KORDAS, G. C. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 418–426, 2012.

[16] ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2010.

[17] XIFRE-PEREZ, E.; FERRÉ-BORRULL, J.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F. Micro- and nanoparticles of mesoporous anodic alumina: Morphological and physicochemical properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 363–370, 2017.

[18] ZHANG, Y.; TANG, A.; YANG, H.; OUYANG, J. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 8–17, 2016.

[19] MARATHE, R.; TATIYA, P.; CHAUDHARI, A.; LEE, J.; MAHULIKAR, P.; SOHN, D.; GITE, V. Neem acetylated polyester polyol-Renewable source based smart PU coatings containing quinoline (corrosion inhibitor) encapsulated polyurea microcapsules for enhance anticorrosive property. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 239–250, 2015.

[20] ROGERS, T. L.; WALLICK, D. Reviewing the use of ethylcellulose, methylcellulose and hypromellose in microencapsulation. Part 3: Applications for microcapsules. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 38, n. 2, p. 129–157, 2012.

[21] BAZZANO, M.; PISANO, R.; BRELSTAFF, J.; SPILLANTINI, M. G.; SIDORYK-WEGRZYNOWICZ, M.; RIZZA, G.; SANGERMANO, M. Synthesis of polymeric nanocapsules by radical UV-activated interface-emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, p. 3357–3369, 2016.

[22] SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1**. Rio de Janeiro - RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

[23] YADAV, M.; SARKAR, T. K.; PURKAIT, T. Amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution: Electrochemical and theoretical approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 731–738, 2015.

- [24] YADAV, M.; KUMAR, S.; SINHA, R. R.; KUMAR, S. Experimental and Theoretical Studies on Synthesized Compounds as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, p. 1751–1763, 2014.
- [25] TABATABAEI, F. S.; SARABI, A. A.; KOWSARI, E.; EIVAZ MOHAMMADLOO, H. Electrochemical and Morphological Study of Steel in 1 M HCl in the Presence of Task Specific Liquid. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 9, p. 3433–3443, 2015.
- [26] KOPEĆ, M.; SZCZEPANOWICZ, K.; MORDARSKI, G.; PODGÓRNA, K.; SOCHA, R. P.; NOWAK, P.; WARSZYŃSKI, P.; HACK, T. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 97–106, 2015.
- [27] SNIHIROVA, D.; LAMAKA, S. V.; CARDOSO, M. M.; CONDEÇO, J. A. D.; FERREIRA, H. E. C. S.; FATIMA MONTEMOR, M. DE. PH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024. **Electrochimica Acta**, v. 145, p. 123–131, 2014.
- [28] ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, S. K.; RODRIGUES, L. M.; RAPS, D.; HACK, T.; DICK, L. F.; NUNES, T.; FERREIRA, M. G. S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, p. 602–611, 2010.
- [29] DIMITRIYA BORISOVA , DILEK AKÇAKAYIRAN , MATTHIAS SCHENDERLEIN , HELMUTH MÖHWALD, A. AND D. G. S. Nanocontainer-based anticorrosive coatings_effect of the container size on the self-healing performance. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 3799–3812, 2013.
- [30] FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109–118, 2014.
- [31] COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 310–318, 2016.
- [32] TURISHCHEVA, R. A.; SHEKHTER, Y. N.; BAKALEINIKOV, M. B.; MINKINA, E. N. Surface and protective properties of dispersions of film-formers. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, p. 365–368, 1983.
- [33] ZINCK, P.; MÄDER, E.; GERARD, J. F. Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 21, p. 5245–5252, 2001.
- [34] CARUSO, M. M.; BLAISZIK, B. J.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; MOORE, J. S. Full recovery of fracture toughness using a nontoxic solvent-based self-healing system. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 1898–1904, 2008.

- [35] CARUSO, M. M.; DELAFUENTE, D. A.; HO, V.; SOTTOS, N.; WHITE, S.; MOORE, J. S. Solvent-Promoted Self-Healing Epoxy Materials. **Macromolecules**, v. 40, p. 8830–8832, 2007.
- [36] RULE, J. D.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. **Polymer**, v. 48, p. 3520–3529, 2007.
- [37] GONZÁLEZ, L.; BAO GUANG, M.; LI, L.; HANSEN, J. H.; HVILSTED, S.; SKOV, A. L. Encapsulated PDMS microspheres with reactive handles. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, p. 729–738, 2014.
- [38] WANG, Z.; YANG, Y.; BURTOVYY, R.; LUZINOV, I.; URBAN, M. W. UV-induced self-repairing polydimethylsiloxane–polyurethane (PDMS–PUR) and polyethylene glycol–polyurethane (PEG–PUR) Cu-catalyzed networks. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15527–15534, 2014.
- [39] HAGHAYEGH, M.; MIRABEDINI, S. M.; YEGANEH, H. Microcapsules containing multi-functional reactive isocyanate-terminated polyurethane prepolymer as a healing agent. Part 1: synthesis and optimization of reaction conditions. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 3056–3068, 2016.
- [40] CELESTINE, A. D. N.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Autonomic healing of PMMA via microencapsulated solvent. **Polymer**, v. 69, p. 241–248, 2015.
- [41] SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; ASHRAFI, A.; KASIRIHA, M. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 383–387, 2011.
- [42] YI, H.; YANG, Y.; GU, X.; HUANG, J.; WANG, C. Multilayer composite microcapsules synthesized by Pickering emulsion templates and their application in self-healing coating. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 26, p. 13749–13757, 2015.
- [43] SZABÓ, T.; TELEGDI, J.; NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor - Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 136–142, 2015.
- [44] CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-Healing Polymer Coatings. **Advanced Materials**, v. 21, p. 645–649, 2009.
- [45] PANTOJA, M.; VELASCO, F.; BROEKEMA, D.; ABENOJAR, J.; REAL, J. C. DEL. The Influence of pH on the Hydrolysis Process of γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Analyzed by FT-IR, and the Silanization of Electrogalvanized Steel. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 1131–1143, 2010.
- [46] SOUZA FERNANDES, B.; GUSTAVO DA SILVA SOUZA, K.; VIEIRA AOKI, I.; DANI RICO AMADO, F. Analysis of the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel using electrochemical techniques. **Anti-Corrosion Methods and**

Materials, v. 60, n. 5, p. 251–258, 2013.

[47] KUNST, SANDRA RAQUEL, MATIAS DE ANGELIS KORB, TIAGO LEMOS MENEZES, GIOVANNI TESSARO, CLÁUDIA TRINDADE OLIVEIRA, C. DE F. M. Influência do processo de cura das películas híbridas npo desempenho de revestimentos obtidos por pintura epoxídica. **Rem: revista Escola de Minas**, p. 309–316, 2013.

[48] JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

[49] YAHYAEI, H.; MOHSENI, M. Mechanically controlled, morphologically determined sol-gel derived UV curable hybrid nanocomposites: SAXS and DMTA studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 66, p. 187–192, 2013.

[50] HIRATSUKA, RS; SANTILLI, CV; PULCINELLI, S. SOL-GEL PROCESS - PHYSICOCHEMICAL ASPECTS. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

[51] DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; MOTTE, C. Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 158–166, 2010.

[52] LAKSHMI, R. V.; YOGANANDAN, G.; MOHAN, A. V. N.; BASU, B. J. Effect of surface pre-treatment by silanization on corrosion protection of AA2024-T3 alloy by sol-gel nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 353–360, 2014.

[53] YU, M.; LIU, Y.; LIU, J.; LI, S.; XUE, B.; ZHANG, Y.; YIN, X. Effects of cerium salts on corrosion behaviors of Si-Zr hybrid sol-gel coatings. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 28, n. 2, p. 600–608, 2015.

[54] BRAVO ANAGUA, E.; AOKI, I. V. Influence of cerium ions and shelf-life of hybrid solution as pretreatment for AA 2024 aluminum alloy on its anticorrosion performance. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, p. 809–817, 2016.

[55] CHEN, H.; DENG, X.; HOU, X.; LUO, R.; LIU, B. Preparation and characterization of PDMS-PMMA interpenetrating polymer networks with indistinct phase separation. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 83–89, 2009.

[56] TITTELBOOM, K. VAN; ADESANYA, K.; DUBRUEL, P.; PUYVELDE, P. VAN; BELIE, N. DE. Methyl methacrylate as a healing agent for self-healing cementitious materials Related content. 2011.

[57] YANG, Z.; HOLLAR, J.; HE, X.; SHI, X. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. 2011.

[58] ANÁGUA, E. B. **Revestimento híbrido à base de TEOS/MPTS/MMA para proteção de aço-carbono e quinonas como agente anti-gelificante.** [s.l.]

Universidade de São Paulo, 2016.

[59] AHANGARAN, F.; HAYATY, M.; NAVARCHIAN, A. H. Morphological study of polymethyl methacrylate microcapsules filled with self-healing agents. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 721–731, 2017.

[60] MURPHY, E. B.; WUDL, F. The world of smart healable materials. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 223–251, 2010.

[61] LIU, M.; SUN, J.; CHEN, Q. Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethylsiloxane. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 151, p. 42–45, 2009.

[62] SONG, Y.-K.; CHUNG, C.-M. Repeatable self-healing of a microcapsule-type protective coating. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 4940–4947, 2013.

[63] CHEN, K.; ZHOU, S.; YANG, S.; WU, L. Fabrication of all-water-based self-repairing superhydrophobic coatings based on UV-responsive microcapsules. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 7, p. 1035–1041, 2015.

[64] ZHANG, Y.; ROCCO, C.; KARASU, F.; VEN, L. G. J. VAN DER; BENTHEM, R. A. T. M. VAN; ALLONAS, X.; CROUTÉ-BARGHORN, C.; ESTEVES, A. C. C.; WITH, G. DE. UV-cured self-replenishing hydrophobic polymer films. **Polymer**, v. 69, p. 384–393, 2015.

[65] MEYER, TH; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. [s.l.] WILEY-VCH, 2005.

[66] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. São Paulo - São Paulo: Textonovo Editora e Serviços Editoriais Ltda, 1995.

[67] ZHAO, D.; WANG, M. Z.; WU, Q. C.; ZHOU, X.; GE, X. W. Microencapsulation of UV-curable self-healing agent for smart anticorrosive coating. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 607–615, 2014.

[68] CALDERÓN-OLIVER, M.; PEDROZA-ISLAS, R.; ESCALONA-BUENDÍA, H. B.; PEDRAZA-CHAVERRI, J.; PONCE-ALQUICIRA, E. Comparative study of the microencapsulation by complex coacervation of nisin in combination with an avocado antioxidant extract. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 49–57, 2017.

[69] CHANG, P. G.; GUPTA, R.; TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, B. Optimisation of the complex coacervation between canola protein isolate and chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 191, p. 58–66, 2016.

[70] VEIS, A. A review of the early development of the thermodynamics of the complex coacervation phase separation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 2–11, set. 2011.

[71] MÜLLER, P. S. **Microencapsulação do óleo essencial da laranja**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2011.

- [72] BOEHM, A. L.; MARTINON, I.; ZERROUK, R.; RUMP, E.; FESSI, H. Nanoprecipitation technique for the encapsulation of agrochemical active ingredients. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, n. 4, p. 433–441, 2003.
- [73] GHIDONI, I.; CHLAPANIDAS, T.; BUCCO, M.; CROVATO, F.; MARAZZI, M.; VIGO, D.; TORRE, M. L.; FAUSTINI, M. Alginate cell encapsulation: new advances in reproduction and cartilage regenerative medicine. **Cytotechnology**, v. 58, n. 1, p. 49–56, 2008.
- [74] HUNT, N. C.; GROVER, L. M. Cell encapsulation using biopolymer gels for regenerative medicine. **Biotechnology Letters**, v. 32, n. 6, p. 733–742, 2010.
- [75] GHOSH, S. K. **Functional coatings: by polymer microencapsulation**. [s.l.] Wiley-VCH, 2006.
- [76] FAN, C.; ZHOU, X. Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, p. 49–55, 2010.
- [77] ACH, D.; BRIANÇON, S.; BROZE, G.; PUEL, F.; RIVOIRE, A.; GALVAN, J. M.; CHEVALIER, Y. Formation of microcapsules by complex coacervation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 183–191, 2015.
- [78] XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 8, p. 1482–1494, 2014.
- [79] ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
- [80] KAGE, H.; KAWAHARA, H.; HAMADA, N.; KOTAKE, T.; OGURA, H. Operating conditions and microcapsules generated by in situ polymerization. **Advanced Powder Technology**, v. 13, n. 3, p. 265–285, 2002.
- [81] IDALINA VIEIRA AOKI, VICTOR SOLYMOSSY, PEDRO ALTOE FERREIRA, ANDRE KOEBESH, JORGE FERNANDO PEREIRA COELHO, M. G. L. **WO2014/032130 A1**, 2014.
- [82] ARIGA, K.; JI, Q. M.; HILL, J. P.; VINU, A. Coupling of soft technology (layer-by-layer assembly) with hard materials (mesoporous solids) to give hierarchic functional structures. **Soft Matter**, v. 5, n. 19, p. 3562–3571, 2009.
- [83] YOSHIDA, K.; ONO, T.; KASHIWAGI, Y.; TAKAHASHI, S.; SATO, K.; ANZAI, J.-I. pH-Dependent Release of Insulin from Layer-by-Layer-Deposited Polyelectrolyte Microcapsules. **Polymers**, v. 7, p. 1269–1278, 2015.
- [84] SHCHUKIN, D. G. Container-based multifunctional self-healing polymer

coatings Introduction to nanocontainer-based self-healing coatings. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 4871–4877, 2013.

[85] VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

[86] PAGOTTO, J. F. **Método de proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. [s.l.] Universidade de São Paulo Universidad Autónoma de Madrid, 2013.

[87] AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, p. 1–28, 1 ago. 1995.

[88] FAYYAD, E. M.; ALMAADEED, M. A.; JONES, A.; ABDULLAH, A. M. Evaluation Techniques for the Corrosion Resistance of Self-Healing Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 4989–5011, 2014.

[89] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[90] BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; FERREIRA, M. G. S. The influence of vibration and probe movement on SVET measurements. **Corrosion Science**, v. 92, p. 309–314, 2015.

[91] YAN, M.; GELLING, V. J.; HINDERLITER, B. R.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2636–2642, 2010.

[92] ROSSI, S.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; CARMEN VADILLO, M. DEL. Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 9, p. 984–994, 1 set. 2008.

[93] UPADHYAY, V.; BATTOCCHI, D. Localized electrochemical characterization of organic coatings: A brief review. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 365–377, 2016.

[94] AKID, R.; GARMA, M. Scanning vibrating reference electrode technique: a calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2871–2879, 2004.

[95] TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 276–284, 2005.

[96] MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 330–337, 2008.

- [97] MARCOLIN, P.; BELTRAMI, L. V. R.; SOUZA, J. M. DE; BONIATTI, R.; MENEZES, T. L.; CORREA, C. A.; QUEVEDO, M. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S.; OLIVEIRA, C. T.; MOURA, A. B. D.; FÜHR, L. T.; SCHNEIDER, E. L.; MALFATTI, C. F.; KUNST, S. R. Influence of the Polyethyleneglycol Plasticizer on the Mechanical and Electrochemical Properties of Siloxane Hybrid Films Applied on Tinplate. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 943–958, 2017.
- [98] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Ensaio não-acelerado** ABNT, , 2007.
- [99] TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [100] YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, p. 417–425, 2008.
- [101] ALLEN, S. G.; BEVINGTON, J. C. **Comprehensive Polymer Science**. v. 4 ed. [s.l.] Pergamon Press, 1989.
- [102] LIU, R.; YANG, X.; YUAN, Y.; LIU, J.; LIU, X. Synthesis and properties of UV-curable self-healing oligomer. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 122–129, 2016.
- [103] BAUER, F.; DECKER, U.; NAUMOV, S.; RIEDEL, C. Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 6, p. 1085–1094, 2014.
- [104] REDZHEB, M.; PRAGER, L.; KRISHTAB, M.; ARMINI, S.; VANSTREELS, K.; FRANQUET, A.; VOORT, P. VAN DER; BAKLANOV, M. R. **Impact of UV wavelength and curing time on the properties of spin-coated low-k films**. International Interconnect Technology Conference and Materials for Advanced Metallization Conference. **Anais...2015**
- [105] GOSWAMI, K.; SKOV, A. L.; DAUGAARD, A. E. UV-cured, platinum-free, soft poly(dimethylsiloxane) networks. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, p. 9230–9233, 2014.
- [106] SANGERMANO, M.; RAZZA, N.; CRIVELLO, J. V. Cationic UV-curing: Technology and applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 299, n. 7, p. 775–793, 2014.
- [107] PANTOJA, M.; DÍAZ-BENITO, B.; VELASCO, F.; ABENOJAR, J.; REAL, J. C. DEL. Analysis of hydrolysis process of gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 12, p. 6386–6390, 2009.
- [108] PANTOJA, M.; ABENOJAR, J.; MARTÍNEZ, M. A.; VELASCO, F. Silane

pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 65, p. 54–62, 2016.

[109] JOVANOVIĆ, Ž.; BAJAT, J. B.; JANČIĆ-HEINEMANN, R. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 4, p. 393–399, 2009.

[110] DELATTRE, L.; DUPUY, C.; BABONNEAU, F. Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane - Code: BP18. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, n. 1–3, p. 185–188, 1994.

[111] NAIR, B. R.; FRANCIS, D. J. Kinetics and mechanism of urea-formaldehyde reaction. **Polymer**, v. 24, n. 5, p. 626–630, 1983.

[112] ZHENG, T.; PILLA, S. Encapsulation of hydrophilic payload by PU-PMF capsule: Effect of melamine-formaldehyde pre-polymer content, pH and temperature on capsule morphology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 542, p. 59–67, 5 abr. 2018.

[113] DAPČEVIĆ HADNADEV, T.; DOKIĆ, P.; KRSTONOŠIĆ, V.; HADNADEV, M. Influence of oil phase concentration on droplet size distribution and stability of oil-in-water emulsions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 313–321, 2013.

[114] MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

[115] FEI, X.; ZHAO, H.; ZHANG, B.; CAO, L.; YU, M.; ZHOU, J.; YU, L. Microencapsulation mechanism and size control of fragrance microcapsules with melamine resin shell. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 300–306, 20 mar. 2015.

[116] ESCOBAR, C. F.; ROLDO, L.; ROCHA, T. L. A. C.; KINDLEIN, W. Nanoencapsulation mechanism of fragrant oil: effect of formaldehyde – melamine molar ratio. **Polymer International**, v. 67, n. 2, p. 220–226, 2018.

[117] SHARMA, S.; CHOUDHARY, V. Poly(melamine-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resin: Effect of M/F ratio on the shell wall stability. **Materials Research Express**, v. 4, n. 7, 2017.

[118] MERLINE, D. J.; VUKUSIC, S.; ABDALA, A. A. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism. **Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 413–419, 2013.

[119] NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342–352, 2011.

- [120] KOUHI, M.; MOHEBBI, A.; MIRZAEI, M.; PEIKARI, M. Optimization of smart self-healing coatings based on micro/nanocapsules in heavy metals emission inhibition. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1006–1015, 2013.
- [121] LI, T.; CAO, M.; LIANG, J.; XIE, X.; DU, G. New mechanism proposed for the base-catalyzed urea-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study. **Polymers**, v. 9, n. 6, p. 1–9, 2017.
- [122] LI, T. H.; WANG, C. M.; XIE, X. G.; DU, G. BEN. A computational exploration of the mechanisms for the acid-catalytic urea-formaldehyde reaction: New insight into the old topic. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 118–125, 2012.
- [123] MERLINE, D. J.; VUKUSIC, S.; ABDALA, A. A. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism. **Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 413–419, 2013.
- [124] BOURGEAT-LAMI, E.; TISSOT, I.; LEFEBVRE, F. Synthesis and characterization of SiOH-functionalized polymer latexes using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 35, n. 16, p. 6185–6191, 2002.
- [125] NI, K. F.; SHAN, G. R.; WENG, Z. X.; SHEIBAT-OTHMAN, N.; FEVOTTE, G.; LEFEBVRE, F.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of hybrid core-shell nanoparticles by emulsion (Co)polymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Macromolecules**, v. 38, n. 17, p. 7321–7329, 2005.
- [126] ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, D. J. K. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [127] RAMOS-FERNÁNDEZ, J. M.; BELEÑA, I.; ROMERO-SÁNCHEZ, M. D.; FUENSANTA, M.; GUILLEM, C.; LÓPEZ-BUENDÍA, Á. M. Study of the film formation and mechanical properties of the latexes obtained by miniemulsion co-polymerization of butyl acrylate, methyl acrylate and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 1–2, p. 86–91, 2012.
- [128] THANAWALA, K.; MUTNEJA, N.; KHANNA, A. S.; SINGH RAMAN, R. K. Development of self-healing coatings based on linseed oil as autonomous repairing agent for corrosion resistance. **Materials**, v. 7, n. 11, p. 7324–7338, 2014.
- [129] CHEN, M.; WU, L.; ZHOU, S.; YOU, B. Synthesis of raspberry-like PMMA/SiO₂nanocomposite particles via a surfactant-free method. **Macromolecules**, v. 37, n. 25, p. 9613–9619, 2004.
- [130] CHEN, M.; ZHOU, S.; YOU, B.; WU, L. A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA/SiO₂ Hybrid Microspheres. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6411–6417, 2005.

- [131] SANCHEZ-AMAYA, J. M.; OSUNA, R. M.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J. Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 3, p. 248–254, 2007.
- [132] LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1243–1256, 2003.
- [133] FALCÓN, J. M.; OTUBO, L. M.; AOKI, I. V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 319–329, 2016.
- [134] GOLOVIN, V. A.; DOBRIYAN, S. A.; LUKIN, V. B.; KOLINENKO, K. V. On the Choice of an Equivalent Circuit for the Description of Electrochemical Impedance Spectra of Zn-Filled Polymer Primers and Coatings. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 53, n. 7, p. 1271–1279, 2017.
- [135] DECKER, C.; ZAHOUILY, K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 293–304, 1999.
- [136] RUIZ, C. S. B. **Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2003.
- [137] YANG, L.; AN, D.; WANG, T. J.; KAN, C.; JIN, Y. Photodegradation of Polymer Materials Used for Film Coatings of Controlled-Release Fertilizers. **Chemical Engineering and Technology**, v. 40, n. 9, p. 1611–1618, 2017.