BRUNA BARROS DE MATTOS CORRÊA

Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora

SÃO PAULO

2017

BRUNA BARROS DE MATTOS CORRÊA

Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora

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

**SÃO PAULO
2017**

BRUNA BARROS DE MATTOS CORRÊA

Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora

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

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador: Prof. Dra. Idalina Vieira
Aoki**

**SÃO PAULO
2017**

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

Corrêa, Bruna Barros de Mattos

Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora / B. B. M. Corrêa -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
189 p.

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

1.Revestimentos autorreparadores 2.Microcápsulas poliméricas
3.Óleo de linhaça 4.Emulsão 5.Corrosão I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais, à minha querida avó
e ao meu namorado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade única e por toda a inspiração necessárias para a execução e principalmente na finalização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais maravilhosos, Celso e Emma, por toda confiança, fé, amparo e incentivo no meu trabalho desde sempre e pelo amor e carinho dedicados.

Agradeço ao meu namorado, Victor, pela força, amizade e amor dedicados que foram fundamentais nesta fase, por estar comigo em todos os momentos e alegrar meus dias e minha vida.

À minha avó Therezinha que sempre rezou por mim e apoiou todas as minhas decisões, muito obrigada pelo seu amor e por ter convivido e cuidado de mim desde pequena.

Agradeço às minhas queridas irmãs, Sabrina e Andrea, por todas as conversas, descontração e apoio nestes anos, à minha madrinha Ana Paula e ao meu cunhado Guilherme por toda sua força e incentivo.

Agradeço à minha orientadora, Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki, pela paciência e dedicação em me ensinar e ajudar desde o princípio para que esse trabalho pudesse ser concluído, pela confiança e orientação durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani pela ajuda na discussão dos conceitos, empréstimo do dispersor Ultra-Turrax® e uso do Malvern Mastersizer X.

Agradeço à minha orientadora de iniciação científica da UFSCar, Prof. Dra. Dulcina M. P. Ferreira de Souza, por toda a sua dedicação e esforço em me ensinar não só a ser uma pesquisadora, mas também a me tornar uma pessoa melhor, se não fosse por você eu não teria me interessado em fazer o mestrado.

Agradeço aos meus amigos do laboratório que me auxiliaram durante todo o mestrado, pela convivência e momentos de descontração, em especial ao Alfredo pela confiança, amizade e ajuda de sempre; ao Fernando pela força e ajuda na execução dos ensaios; à Adriana por todas as risadas e conversas espirituais; ao Tiago Ferrer pelo carinho e dedicação, me auxiliando prontamente em todos os

momentos sempre que precisei e pela companhia nos chazinhos e cinnamon rolls; à Suelen pela ajuda e inspiração na finalização dos meus ensaios, por sua paciência, amizade e dedicação desde o princípio e por me ensinar muito também.

Ao Matt Westcott e ao Matthew Millar, pela amizade, companheirismo, lições de inglês e por toda a força que me impulsionaram em um momento muito difícil da minha vida, serei eternamente grata.

Agradeço ao meu amigo Alexander Zerwas, não só pela amizade, mas também por ter cortado minhas chapas metálicas extremamente espessas e difíceis.

Agradeço também ao Jesus Falcón pela ajuda durante a pintura dos corpos de prova, ao Tiago Sawczen por ter me apresentado o laboratório, ter feito os primeiros ensaios comigo e também pela amizade, às queridas técnicas e amigas Teresa e Denise deixo meu muitíssimo obrigada a todo o apoio de sempre, aos meus queridos amigos Rocio e Diego, ao pessoal da secretaria: Alexandre, Graça e Elizete, ao Tadeu da oficina pela atenção e auxílio em vários cortes de chapas, ao Paulo do Semi-Industrial que foi solícito em todas as vezes que precisei durante o uso do Malvern e ao Sérgio por ter cedido seus horários no Gamry em todas as ocasiões necessárias para a finalização dos meus ensaios.

Agradeço ao César e ao Márcio do IPT, pela ajuda e prestatividade sempre que precisei jatear minhas chapas metálicas.

Agradeço aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado e me auxiliaram em todos os momentos que precisei, em especial à Giovana Bambini, Juliane e Camila Yamanaka, Mariana Ide, Paulo Zutim, Fabíola Coimbra, Enzo Canedo, Ana Carolina Santos, Daisy Catharina, Márcio Melo, Guilherme Canella, Rafael Cirilo e Jessica Kimura.

Agradeço à CAPES pelo incentivo da bolsa de mestrado e à CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

“Around here, however, we don't look backwards for very long. We keep moving forward, opening up new doors, and doing new things, because we're curious... and curiosity keeps leading us down new paths.” – W. Disney

RESUMO

A corrosão nos materiais metálicos causa sérias perdas financeiras e impactos ambientais. Apesar de eficientes, os revestimentos orgânicos podem gerar fissuras com o tempo, propiciando locais favoráveis à corrosão. Diante disso, o conceito de autorreparação em revestimentos tem sido estudado, para que este tipo de dano seja minimizado, sem necessitar da intervenção humana. O método de encapsulamento de formadores de filme em microcápsulas poliméricas é bastante utilizado nos sistemas de autorregeneração. Neste trabalho, estudou-se o processo de emulsificação do óleo de linhaça, etapa determinante para a obtenção das microcápsulas, que serão posteriormente aditivadas em um *primer* de epóxi base água. Inicialmente, foi necessário aperfeiçoar o preparo da emulsão, analisando-se para isso três tipos diferentes de tensoativos em termos de propriedades e composições. Foi feito um planejamento estatístico no qual se adotou o modelo de projeto fatorial completo para cada um dos tensoativos, onde os fatores analisados foram a variação da fração mássica do tensoativo, a aplicabilidade do ultrassom ou dispersor Ultra-Turrax® e a adição ou não de cloreto de sódio. O pequeno número de ensaios envolvidos e a simplicidade para se analisar e interpretar os dados justificam a escolha deste modelo. As variáveis resposta foram a determinação do diâmetro médio volumétrico das gotículas e a medida do potencial zeta das emulsões para analisar a estabilidade das mesmas. Além disso, observou-se a forma, tamanho e característica das gotículas com o auxílio de um microscópio óptico. A estabilidade da emulsão também foi avaliada pela observação e registro fotográfico da separação de fases, depois de certo tempo em repouso, em um tubo de ensaio. Após a determinação do melhor tensoativo e condições de preparo da emulsão na obtenção das microcápsulas, estas foram obtidas e adicionadas no *primer* e o mesmo foi aplicado sobre corpos de prova de aço carbono. O efeito de autorreparação proporcionado pela ruptura das microcápsulas ao se provocar um defeito foi avaliado pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*), técnica de varredura com eletrodo vibratório (*SVET*) e pelo ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (*SSC*). As microcápsulas foram caracterizadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (*SEM*).

Palavras-chave: Revestimentos autorreparadores. Microcápsulas poliméricas. Óleo de linhaça. Emulsão.

ABSTRACT

The corrosion of metallic materials causes serious financial losses and environmental impacts. Although efficient, organic coatings may generate cracks over time, generating potential sites for corrosion. Hence, the self-healing concept on coatings has been studied in order to minimize this type of damage, without requiring human intervention. The encapsulation method of film formers in polymeric microcapsules is widely used in self-healing systems. In this study, the emulsification process of linseed oil was investigated, since it is a determining step to obtain the microcapsules that will later be doped in a water based epoxy primer. Initially, it was necessary to improve the emulsion preparation, by analyzing three types of surfactants with different properties and compositions. A statistical planning adopting the full factorial design model was conducted for each of the surfactants, in which the factors considered were the variation of the weight fraction of surfactant, and the use or not of ultrasound, Ultra-Turrax[®] disperser and sodium chloride. The small number of trials involved and the simplicity to analyze and interpret the data justify the choice of this statistical model. The response variables were the determination of the droplet volumetric mean diameter and the measurement of the zeta potential of the emulsions to assess its stability. Moreover, the shape and characteristics of the droplets were observed with the aid of an optical microscope. The emulsion stability was also evaluated by observation and photographic register of phase separation after some rest time in a test tube. After determining the best surfactant and conditions for the emulsification to obtain the microcapsules, they were produced and added to the primer, which was applied on carbon steel specimens. The self-healing effect provided by the rupture of the microcapsules after an intentional defect was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibrating electrode technique (SVET) and accelerated corrosion tests in a salt spray chamber (SSC). The microcapsules were characterized by optical and scanning electron microscopes (SEM).

Keywords: Self-healing coatings. Polymeric microcapsules. Linseed oil. Emulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de danos encontrados em sistemas de revestimento orgânicos: (a) mecânico superficial ou pequeno dano químico; (b) dano mecânico atingindo o metal; (c) delaminação em uma área riscada; (d) delaminação local; (e) degradação da cor; (f) rede de microfissuras (Adaptado de García (2011)).	34
Figura 2 - (a) Microscopia eletrônica de varredura da folha de lótus; (b) Esquema que representa a relação entre a rugosidade da superfície e a autolimpeza (GHOSH, 2006).	38
Figura 3 - Ciclo de desenvolvimento de um biofilme (Adaptado de Jenkinson e Lappin-Scott (2001)).	41
Figura 4 - Experimentos anti-incrustantes: revestimentos sem qualquer aditivo de anti-incrustação (a), com aditivo tradicional (b) e com microesferas (c) (Adaptado de Szabó et al. (2011)).	43
Figura 5 – Esquema típico mostrando as fases do progresso da cura de uma ferida, começando pelo estímulo prejudicial que é a lesão levando à inflamação da pele, proliferação e finalmente à autorreparação (Adaptado de Barker et al. (2015)).	47
Figura 6 - Diagrama esquemático de dois tipos representativos de microcápsulas: (a) microcápsula contendo casca e núcleo contínuos (geometria esférica); (b) microcápsula multinuclear, contendo um número de pequenas gotículas ou partículas do material nucleado (geometria irregular) (Adaptado de Benita (1996)).	50
Figura 7 - Tipos das microcápsulas (Adaptado de Sri et al. (2012)).	51
Figura 8 - Representação esquemática do efeito <i>self-healing</i> utilizando microcápsulas contendo o agente de cura (Adaptado de Design, CMS, Hosting & Web Development (2016)).	52
Figura 9 - Mecanismo molecular do efeito de memória de forma termicamente induzido, onde T_{trans} é a temperatura de transição térmica relacionada à mudança de fase (Adaptado de Behl e Lendlein (2007)).	54
Figura 10 - Transição da forma temporária (espiral) para a forma permanente (bastão) de uma rede de memória de forma que foi sintetizada a partir de poli (ϵ -caprolactona) dimetacrilato (1) e butilacrilato (2; conteúdo do co-monômero: 50 % em massa). A temperatura de transição vítrea deste polímero é de 46 °C e o processo de recuperação leva 35 s após o aquecimento a 70 °C (LENDLEIN; KELCH, 2002).	56

Figura 11 - Sistema de revestimento de duas camadas e nomenclatura para identificar as tiras de teste (MEHTA, 2009).....	60
Figura 12 - Encapsulamento de partículas inorgânicas através de um mecanismo de polimerização em emulsão: (I) formação da bicamada de surfactante na superfície das nanopartículas; (II) solubilização dos monômeros; (III) polimerização dos monômeros no interior das gotículas (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).....	67
Figura 13 - Esquema ilustrativo da estabilização das gotículas de óleo com tensoativo catiônico através da repulsão eletrostática entre as cargas.....	70
Figura 14 - Esquema ilustrativo da estabilização das gotículas de óleo com tensoativo não iônico através do impedimento estérico (DALTIM, 2011).	71
Figura 15 - Esquema ilustrando a dupla camada elétrica de Stern (JAFELICCI; VARANDA, 1999).....	76
Figura 16 - Reações que ilustram a natureza do processo de polimerização oxidativa, mostrando a formação de radicais livres (Adaptado de Meneghetti, Meneghetti e Lima (2013)).	79
Figura 17 - Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sendo que o <i>primer</i> foi aditivado com 0 % m/m e 10 % m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada, sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 0,01 mol/L (ROQUE, 2015).....	83
Figura 18 - Representação esquemática das linhas de corrente e de equipotencial (Adaptado de SVET..., 2002).	85
Figura 19 - (a) Representação <i>SVET</i> – 3D mostrando a corrosão na área do defeito provocado na tinta contendo microcápsulas em uma superfície de aço carbono após 1 h em imersão em uma solução de 0,05 mol/L de NaCl. (b) Representação <i>SVET</i> – 3D da ação de autorreparação feita pelas microcápsulas incorporadas na tinta com defeito provocado em uma superfície de aço carbono após 24 h em imersão em uma solução de 0,05 mol/L de NaCl. (c) Variação total da corrente medida sobre o defeito em 1 h e 24 h de exposição em uma solução 0,05 mol/L de NaCl (Adaptado de Neema et al., 2013).....	87
Figura 20 - Mapas de <i>SVET</i> das correntes iônicas medidas sobre a superfície do aço carbono revestido com <i>primer</i> alquídico sem os nanocontainers, obtidos após diferentes tempos de imersão em 0,01 mol/L NaCl (Adaptado de Roque (2015)). ...	89

Figura 21 - Mapas de SVET das correntes iônicas medidas sobre a superfície do aço carbono revestido com <i>primer</i> alquídico aditivado com 10 % em massa de nanocontainers de sílica contendo dodecilamina encapsulada, obtidos após diferentes tempos de imersão em 0,01 mol/L NaCl (Adaptado de Roque (2015)). ...	91
Figura 22 - Esquema mostrando uma comparação entre o valor p e o α determinado, onde em (a) rejeita-se H_0 quando α estiver aqui e em (b) não se rejeita H_0 quando α estiver aqui (Adaptado de Devore (2006)).....	96
Figura 23 - Fórmula molecular da goma arábica (Adaptado de Just Paint (2015)).	100
Figura 24 - Fórmula molecular do Pluronic® F127 (Adaptado de SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016a).	100
Figura 25 - Fórmula molecular do Triton™ X-100 (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016b).	100
Figura 26 - Fórmula molecular do cloreto de cetil trimetil amônio (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016c).	101
Figura 27 - Refratômetro do tipo ABBE da marca PZO Warszawa®, modelo RL3, utilizado para medir o índice de refração do óleo de linhaça.....	103
Figura 28 - Picnômetro de vidro de 5 mL da marca Mogiglass acoplado a um termômetro da marca Incoterm de graduação 0,5 °C, utilizado para medir a densidade do óleo de linhaça.....	103
Figura 29 - Cubeta de modelo DTS 1060 utilizada na medição do potencial zeta. .	105
Figura 30 - Rugosímetro da marca Medtec, de modelo MED-321A, utilizado para medir a rugosidade das chapas de aço carbono após o jateamento.	106
Figura 31 - Medidor de camada úmida do tipo pente da marca Medtec, de modelo MED-360.	109
Figura 32 - Medidor de camadas da marca Medtec para metais ferrosos e não ferrosos, de modelo CM8829, utilizado para medir a espessura seca das chapas.	109
Figura 33 - Durômetro da marca Barcol, de modelo GYZJ-934-1, utilizado para realizar os defeitos nas chapas analisadas por E/S (ALBUQUERQUE INDUSTRIAL, 2016).	110
Figura 34 - Viscosímetro por vibração modelo SV-10 utilizado para medir a viscosidade das amostras.	112
Figura 35 - Fórmula estrutural do octanoato de cobalto (II) (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016d).....	113

Figura 36 - Fórmula estrutural do octanoato de cálcio (II) (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016e).....	113
Figura 37 - Esquema da medição de <i>EIS</i> da amostra revestida contendo ou não as microcápsulas, imersa em NaCl 0,1 mol/L.	114
Figura 38 - Esquema representativo das medições por <i>SVET</i> das amostras revestidas contendo ou não as microcápsulas, imersas em NaCl 0,01 mol/L.	115
Figura 39 - Fotos das amostras embutidas em resina para análise no <i>SEM</i> , em (a) a amostra está metalizada com Au em (b) ela está sem esse recobrimento.	117
Figura 40 - Fotos das emulsões utilizando-se o coloide goma arábica, referente aos experimentos na ordem padrão de 1 à 24, após 30 min em repouso.	125
Figura 41 - Fotos das emulsões utilizando-se o tensoativo Pluronic® F127, referente aos experimentos na ordem padrão de 1 a 24, após 30 min em repouso.....	130
Figura 42 - Fotos das emulsões utilizando-se o tensoativo Triton™ X-100 referente aos experimentos na ordem padrão de 1 a 24, após 30 min em repouso.....	133
Figura 43 - Fotos da emulsão referente ao experimento 12 da goma arábica, com e sem a medida dos diâmetros das gotículas, feitas em lâminas de vidro no microscópio óptico.....	134
Figura 44 - Gráfico de distribuição volumétrica do tamanho das partículas referente ao diâmetro médio para as condições do experimento 12 utilizando o coloide goma arábica.....	135
Figura 45 - Gráfico de distribuição numérica do tamanho das partículas referente ao diâmetro numérico para as condições do experimento 12 usando o coloide goma arábica.....	136
Figura 46 - Fotos das emulsões após 30 min em repouso, utilizando-se o tensoativo Cloreto de Cetil Trimetil Amônio, referente aos experimentos na ordem padrão 1, 2, 3 e 4.	139
Figura 47 - Aspecto das microcápsulas em microscópio óptico em lâminas de vidro em (a) e (b), e em (c) e (d) alguns valores de diâmetro das microcápsulas.....	141
Figura 48 - Fotos registradas com microscópio óptico feitas em regiões distintas de uma lâmina de vidro após pressionar as microcápsulas com uma espátula de metal em (a) e (b).....	141
Figura 49 - Microscopias obtidas através do <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>secondary electrons</i> - <i>SE</i>) e em diferentes aumentos, para as	

microcápsulas obtidas na melhor condição, referentes ao experimento 12 com o coloide goma arábica.	142
Figura 50 - Gráfico de viscosidade dinâmica do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para o experimento 1 com o decorrer do tempo.....	145
Figura 51 - Gráfico de viscosidade dinâmica do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para o experimento 2 com o decorrer do tempo.....	146
Figura 52 - Gráfico de viscosidade do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para os experimentos 1 e 2, com o decorrer do tempo, mostrando a repetibilidade do sistema e das medidas em laboratório.	147
Figura 53 - Diagramas de Bode de $\log Z \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 1 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.	150
Figura 54 - Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 2 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.....	152
Figura 55 - Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.....	153
Figura 56 - Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 6 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.....	154
Figura 57 - Diagramas de Bode $\log Z \times \log f$ para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 24 h (gráfico da esquerda) e 48 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.	155

Figura 58 - Imagens capturadas durante os ensaios de <i>SVET</i> e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água sem microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 1 h de imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.	157
Figura 59 - Imagens capturadas durante os ensaios de <i>SVET</i> e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água com 15 % em massa de microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 1 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.	158
Figura 60 - Imagens capturadas durante os ensaios de <i>SVET</i> e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água sem microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 6 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.	159
Figura 61 - Imagens capturadas durante os ensaios de <i>SVET</i> e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água com 15 % em massa de microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 6 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.	159
Figura 62 - Foto tirada através de um microscópio óptico de lente com 5x de aumento, onde em (a) representa a chapa com microcápsulas e em (b) a chapa sem microcápsulas.	161
Figura 63 - Micrografias obtidas por <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>SE</i>), onde (a) mostra a espessura da tinta aditivada com as microcápsulas e em (b) esta espessura foi medida em três pontos arbitrariamente escolhidos.	169
Figura 64 - Microscopia obtida no <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>SE</i>), mostrando em (a) uma microcápsula e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente 4,37 μm	170
Figura 65 - Microscopia obtida no <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>SE</i>), mostrando em (a) uma microcápsula e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente 4,85 μm	170
Figura 66 - Microscopia obtida no <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>SE</i>), mostrando em (a) uma microcápsula estourada e vazia e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente 27 μm	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores importantes para o desenvolvimento de materiais autorreparadores baseados em microcápsulas (Adaptado de Ghosh (2009))	52
Tabela 2 - Diferentes técnicas usadas para o microencapsulamento (Adaptado de Ghosh (2009))	62
Tabela 3 - Variáveis estudadas e seus respectivos níveis	98
Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento estatístico dos experimentos.....	99
Tabela 5 - Matriz de ensaios com os resultados das variáveis respostas obtidas para o coloide goma arábica	119
Tabela 6 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para o diâmetro médio volumétrico, utilizando-se o coloide goma arábica	121
Tabela 7 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para o potencial zeta com um fator de diluição de 1 : 20 mL, utilizando-se o coloide goma arábica.....	123
Tabela 8 – Matriz de ensaios com a variável resposta diâmetro médio volumétrico obtido para o tensoativo Pluronic® F127	127
Tabela 9 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para a resposta diâmetro médio utilizando-se o tensoativo Pluronic® F127	128
Tabela 10 - Matriz de ensaios para a variável resposta diâmetro médio volumétrico obtida para o tensoativo Triton™ X-100.....	130
Tabela 11 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para a resposta diâmetro médio volumétrico utilizando-se o tensoativo Triton™ X-100	131
Tabela 12 – Diâmetros volumétricos obtidos no software do Malvern Mastersizer X, referentes à amostra de emulsão nas condições do experimento 12 feito com a goma arábica.....	137
Tabela 13 - Diâmetros numéricos obtidos no software do Malvern Mastersizer X, referentes à amostra de emulsão nas condições do experimento 12 feito com a goma arábica.....	137
Tabela 14 - Variáveis estudadas no catiônico e seus respectivos níveis	138
Tabela 15 - Variável resposta obtida para o tensoativo Cloreto de Cetil Trimetil Amônio	139

Tabela 16 - Análise visual da secagem do óleo de linhaça com e sem os secantes em lâmina de vidro após 0 h, 24 h, 48 h e 72 h.....	144
Tabela 17 - Medidas das espessuras da camada seca contendo uma demão de tinta, para as chapas com e sem microcápsulas utilizadas nas medidas com <i>SVET</i>	148
Tabela 18 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo duas demãos de tinta com e sem microcápsulas na primeira camada utilizadas nas medidas de <i>EIS</i>	148
Tabela 19 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo duas demãos de tinta com e sem microcápsulas na primeira camada utilizadas nas medidas de <i>SSC</i>	149
Tabela 20 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo uma demão de tinta, para as chapas revestidas com e sem microcápsulas utilizadas no teste de aderência.....	161
Tabela 21 - Aspecto dos corpos de prova utilizados no teste de aderência antes e após efetuar os cortes em X.....	162
Tabela 22 - Fotos das chapas com e sem as microcápsulas utilizadas no teste acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	165
Tabela 23 - Fotos das chapas revestidas com e sem as microcápsulas após a remoção da tinta epóxi base água	167

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1. Métodos de proteção contra a corrosão	26
3.1.1. Inibidores de corrosão	26
3.1.2. Revestimentos anticorrosivos	28
3.1.2.1. Revestimentos inorgânicos	29
3.1.2.2. Revestimentos metálicos	30
3.1.2.3. Revestimentos orgânicos.....	31
3.1.2.3.1. Tintas.....	32
3.2. Revestimentos inteligentes.....	34
3.2.1. Revestimentos funcionais	35
3.2.1.1. Revestimentos autolimpantes	36
3.2.1.2. Revestimentos antimicrobianos	39
3.2.1.3. Revestimentos anti-incrustantes.....	42
3.2.1.4. Revestimentos resistentes ao atrito.....	44
3.2.2. Revestimentos com efeito de autorreparação	46
3.2.2.1. Microcápsulas	49
3.2.2.2. Polímeros com memória de forma	53
3.2.2.3. Aditivação do revestimento com microcápsulas contendo formador de filme	57
3.2.2.4. Aditivação do revestimento com microcápsulas ou nanocontainers contendo inibidor de corrosão	58
3.3. Produção das microcápsulas.....	61
3.3.1. Métodos de encapsulamento	64
3.3.1.1. Métodos para encapsular material orgânico fase óleo.....	64

3.3.1.2.	Métodos para encapsular material solúvel em água	65
3.3.2.	Método de emulsão/polimerização <i>in situ</i>	66
3.4.	Emulsão e tipos de tensoativos	68
3.4.1.	Técnicas para caracterização de emulsões	72
3.4.1.1.	Distribuição de tamanho de gotículas obtida pela técnica de difração de laser	72
3.4.1.2.	Determinação do potencial zeta	76
3.5.	Monitoramento da polimerização do óleo de linhaça pela medida de sua viscosidade.....	78
3.6.	Técnicas de avaliação do efeito de autorreparação em tintas	81
3.6.1.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>EIS</i>) para avaliação do desempenho da tinta e do efeito de autorreparação.....	81
3.6.2.	Técnica de varredura com eletrodo vibratório (<i>SVET</i>).....	83
3.7.	Planejamento estatístico de ensaios.....	92
3.8.	Coeficiente de determinação (R^2)	93
3.9.	Parâmetro estatístico p para teste de hipóteses	95
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	97
4.1.	Materiais.....	97
4.2.	Métodos	98
4.2.1.	Planejamento estatístico de ensaios para estudo da emulsão precursora do óleo de linhaça para seu futuro encapsulamento.....	98
4.2.2.	Preparação das emulsões	101
4.2.3.	Obtenção da distribuição de tamanho das gotículas por difração de laser.....	102
4.2.4.	Medição do potencial zeta por mobilidade eletroforética.....	104
4.2.5.	Polimerização <i>in situ</i> sobre as gotículas da emulsão e obtenção das microcápsulas.....	105
4.2.6.	Preparo dos corpos de prova a serem revestidos	105

4.2.7. Aditivação da tinta.....	106
4.2.8. Aplicação da tinta aditivada	108
4.2.9. Medição da espessura seca da tinta.....	109
4.2.10. Realização dos defeitos nas amostras revestidas	110
4.2.11. Testes da eficiência da polimerização do óleo de linhaça	111
4.2.12. Ensaios eletroquímicos de <i>EIS</i>	113
4.2.13. Ensaios por <i>SVET</i>	114
4.2.14. Teste de aderência da tinta	115
4.2.15. Teste acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (<i>SSC</i>)...116	
4.2.16. Preparo de amostras para análise no microscópio eletrônico de varredura (<i>SEM</i>).....	116
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
5.1. Determinação da melhor condição de preparo da emulsão para a obtenção das microcápsulas.....	119
5.2. Testes com um tensoativo catiônico para avaliar a eficiência da medida do potencial zeta na determinação da estabilidade das emulsões em estudo	138
5.3. Caracterização do tamanho e morfologia das microcápsulas	140
5.4. Avaliação da eficiência da polimerização do óleo de linhaça	143
5.4.1. Acompanhamento da secagem do óleo de linhaça em lâmina de vidro.....	143
5.4.2. Medida da viscosidade dinâmica do óleo de linhaça.....	144
5.5. Medidas de espessura de camada seca dos corpos de prova revestidos com uma e duas demãos de tinta.....	148
5.6. Avaliação do efeito de autorreparação da tinta aditivada com microcápsulas através de medidas de <i>EIS</i> em NaCl 0,1 mol/L	150
5.7. Avaliação do efeito de autorreparação da tinta aditivada com microcápsulas através da técnica de <i>SVET</i>	156

5.8. Teste de aderência da tinta nos corpos de prova com e sem microcápsulas	161
5.9 Testes acelerados de corrosão em uma câmara de névoa salina (SSC)	164
5.10 Caracterização das microcápsulas embebidas na tinta após um corte transversal na chapa revestida	168
6. CONCLUSÕES	172
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
8. REFERÊNCIAS	175
APÊNDICE A – Produção Científica	185
APÊNDICE B - Dados utilizados no teste de aderência segundo a norma NBR 11003 (2009)	186

1. INTRODUÇÃO

Corrosão pode ser definida como sendo o resultado da deterioração de um material devido a uma reação com o seu ambiente. Portanto, trata-se de um processo em uma pilha de corrosão composta por um anodo, onde se localiza o sítio de oxidação do metal; um eletrólito, que é o meio corrosivo e um catodo, onde ocorre a redução de uma espécie do meio, sendo que o anodo e catodo precisam necessariamente estar em contato elétrico (GHOSH, 2006). Em um metal corroendo, as áreas catódicas e anódicas estão distribuídas sobre a superfície do mesmo. A maioria dos processos de corrosão envolve a oxidação de um metal, acompanhada por reações de redução equivalentes que consomem os elétrons associados com a reação de corrosão. A reação de redução e a de oxidação são inter-relacionadas, logo a corrente anódica na qual a oxidação é prelevada deve ser igual à corrente catódica onde a redução predomina, a fim de conservar as cargas elétricas no sistema global (HEIDERSBACH, 2011).

Perdas financeiras consideráveis, as quais podem representar de 2 a 5 % do produto interno bruto (PIB) de uma nação, bem como sérios impactos ambientais, destacam-se como consequências de processos de corrosão. Diante disso, tem sido cada vez mais objeto de estudo dos pesquisadores os diferentes tipos de corrosão e as melhores formas de se combatê-la. A grande maioria dos processos químicos industriais foi aperfeiçoada utilizando-se maiores temperaturas e pressões, o que garantiu melhores rendimentos, maiores velocidades e baixo custo nas produções. Essas novas condições geraram situações mais severas à corrosão, logo o desenvolvimento da indústria somente foi possível graças ao crescente uso de materiais resistentes à corrosão (FONTANA, 1987).

A fim de melhorar a resistência contra a corrosão dos metais, os sistemas de pintura são muito utilizados na indústria e visam proteger o material metálico através de uma barreira física, cuja função é inibir a difusão do eletrólito, oxigênio e água para o substrato. Porém, se esta barreira for rompida, mesmo que parcialmente, o revestimento sozinho não é capaz de impedir a propagação do processo corrosivo. Uma das consequências disso é o descolamento acelerado da pintura e a formação de produtos de corrosão a partir da interface do revestimento/metal (FALCÓN;

BATISTA; AOKI, 2014). Portanto, devido aos frequentes danos mecânicos causados nos revestimentos, os chamados *smart coatings* ou revestimentos inteligentes foram desenvolvidos e possuem a capacidade de se autorrepararem.

Os sistemas de proteção ativa recuperam as propriedades iniciais do substrato revestido quando o mesmo é atacado pelo processo de corrosão, fenômeno conhecido como *self-healing* ou autorreparação (GARCÍA; FISCHER; ZWAAG, 2011). Desta forma, microcápsulas contendo inibidores de corrosão ou agentes formadores de filmes têm sido constantemente empregadas, e essas possuem a vantagem de não somente proteger as substâncias ativas de interagirem diretamente com a matriz da resina da tinta, mas também de promover uma liberação de forma controlada do material encapsulado (WENYAN; BUHROW; JOLLEY, 2011). Os estímulos que iniciam a autorreparação dos revestimentos inteligentes podem ser qualquer uma das inúmeras mudanças nas condições do meio ambiente, ou seja, esses revestimentos podem responder à mudanças de temperatura, pressão e pH, bem como ao impacto, à vibrações, à certas substâncias químicas como materiais corrosivos, à umidade, ao campo elétrico e magnético, à luz do sol e à radiação UV, entre outros fatores (CHALLENGER, 2006).

Para um material ser definido como autorreparador é necessário que o processo de autorreparação ou cicatrização ocorra sem intervenção humana (SELVAKUMAR; JEYASUBRAMANIAN; SHARMILA, 2012). Revestimentos funcionais e inteligentes são uma classe de materiais com um amplo interesse tecnológico e possuem uma variedade de aplicações, além de serem uma das mais promissoras alternativas para o desenvolvimento de sistemas de alto desempenho de proteção contra a corrosão (MONTEMOR, 2014).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a etapa de preparo da emulsão precursora na obtenção de microcápsulas utilizando um planejamento estatístico de ensaios a fim de se obter as melhores condições de preparo e estabilização. Com isso, visou-se aperfeiçoar o processo de produção das microcápsulas poliméricas contendo óleo de linhaça como formador de filme em seu núcleo, para o efeito de autorreparação em uma tinta epóxi a base de água.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a melhor condição de preparo da emulsão e, após o processo de encapsulamento do formador de filme em uma parede polimérica, caracterizar as microcápsulas obtidas através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* - SEM).
- Aditivar as microcápsulas em um *primer* de tinta epóxi base água e aplicá-lo sobre corpos de prova de aço carbono.
- Determinar a eficiência da tinta autorreparadora aditivada com as microcápsulas e aplicada sobre o metal, através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS), técnica de varredura com eletrodo vibratório (*scanning vibrating electrode technique* - SVET) e ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina (*salt spray chamber* - SSC).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Métodos de proteção contra a corrosão

Diversos métodos de proteção contra a corrosão podem ser encontrados na literatura. Os mais utilizados são os inibidores de corrosão e diversos tipos de revestimentos, destacando-se os revestimentos orgânicos ou tintas.

3.1.1. Inibidores de corrosão

Dentre os métodos de proteção contra a corrosão, o uso de inibidores de corrosão tem sido largamente empregado. Um inibidor é uma substância que, quando adicionada em pequenas concentrações em um meio, diminui a taxa de corrosão desacelerando a degradação do metal (GENTIL, 2007; REVIE; UHLIG, 2008; ROBERGE, 2008).

Um grande número de inibidores de corrosão tem sido desenvolvido e utilizado para uma gama de aplicações em diversos sistemas, dependendo do meio a ser tratado, do tipo da superfície que é suscetível à corrosão, do tipo da corrosão encontrada e das condições às quais está exposto (SAJI, 2011).

Os inibidores são classificados segundo seu mecanismo (oxidantes, não oxidantes, catódicos, anódicos e de adsorção) e sua composição (orgânicos e inorgânicos). A seguir procurou-se discutir os tipos de inibidores cujos mecanismos são mais conhecidos.

Inibidores anódicos (também chamados de inibidores de passivação) agem sobre a reação anódica através de uma diminuição da densidade de corrente anódica, isto é, bloqueiam a reação do anodo e apoiam a reação natural de passivação na superfície do metal. Isto ocorre também devido à formação de uma película adsorvida sobre o metal, dessa forma, o potencial de corrosão aumenta e a densidade de corrente de corrosão diminui. Em geral, os inibidores reagem com o produto de corrosão, inicialmente formado, resultando em um filme aderente e

insolúvel na superfície do metal. Para a eficiência dos inibidores anódicos, é muito importante que as concentrações do inibidor sejam suficientemente elevadas na solução, pois a quantidade inadequada dos inibidores afeta a formação do filme protetivo, porque não irá cobrir completamente o metal, deixando locais do metal expostos, provocando assim uma corrosão localizada (DARIVA; GALIO, 2014).

Durante o processo de corrosão, os inibidores catódicos previnem a ocorrência de reações catódicas no metal. Esses inibidores possuem íons metálicos capazes de produzir uma reação catódica devido à alcalinidade, produzindo compostos insolúveis que precipitam seletivamente nas zonas catódicas, pelo depósito de um filme compacto e aderente sobre o metal que restringe a difusão de espécies redutíveis nessas áreas e, portanto, restringe o contato do metal com o meio ambiente, mesmo se estiver totalmente imerso, prevenindo a ocorrência da reação de corrosão. Dessa forma, aumenta a resistência da superfície e a restrição da difusão de espécies redutíveis, isto é, a difusão do oxigênio e elétrons nessas áreas. Portanto, os inibidores catódicos são independentes da concentração e causam uma alta inibição catódica, sendo, por isso, consideravelmente mais seguros do que os inibidores anódicos (DARIVA; GALIO, 2014).

Compostos orgânicos não podem ser projetados especificamente como inibidores anódicos e catódicos, sendo classificados, então, como inibidores mistos que inibem tanto reações anódicas quanto catódicas. A efetividade de inibidores orgânicos está relacionada à extensão na qual se adsorvem e cobrem a superfície metálica. A adsorção depende da estrutura dos inibidores, da carga superficial do metal e do tipo de eletrólito (STUPNISEK-LISAC; GAZIVODA; MADZARAC, 2002).

Os compostos orgânicos usados como inibidores agem através de um processo de adsorção na superfície e são designados como formadores de filme. Esses inibidores produzem um filme protetivo hidrofóbico com as moléculas adsorvidas na superfície do metal, o qual fornece uma barreira à dissolução do metal no eletrólito. Eles devem ser solúveis ou de fácil dispersão no meio ao redor do metal (DARIVA; GALIO, 2014).

Em várias aplicações, como em sistemas de tratamento de águas, a combinação de mais de um inibidor de corrosão junto com outros aditivos como anti-incrustantes, biocidas e dispersantes poliméricos se faz necessária (SAJI, 2011).

Existem diferentes tipos de inibidores de corrosão inorgânicos, sendo que os mais empregados são os cromatos, fosfatos, molibdatos e nitritos. Porém, uma grande desvantagem no seu uso é a sua toxicidade, por exemplo, cromatos são conhecidos por provocar sérias doenças e por isso estão sendo proibidos de serem usados. Diante disso, o desenvolvimento de inibidores de corrosão ambientalmente viáveis para revestimentos protetivos é extremamente importante e nesta perspectiva, o encapsulamento de inibidores em diferentes materiais como partículas mesoporosas tem atraído grande interesse dos pesquisadores (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2013).

Uma propriedade extremamente importante para o inibidor ser eficiente é a solubilidade do mesmo no sistema. A estrutura química da molécula usada como inibidor deve fornecer uma solubilidade eficiente, para que o inibidor possa ser efetivo em concentrações muito baixas e a uma saturação mínima da superfície (RIGGS, 1973).

3.1.2. Revestimentos anticorrosivos

Outra forma de proteção contra a corrosão é por meio dos revestimentos aplicados sobre a superfície metálica de interesse. Existem diversas modalidades de revestimentos anticorrosivos, entre eles têm-se os metálicos, os inorgânicos (sendo os mais utilizados os cerâmicos) e os orgânicos. Os revestimentos orgânicos, representados pelas tintas, têm sido bastante empregados em diversas indústrias, sendo que as tintas foram desenvolvidas a fim de proteger os danos devido ao ambiente corrosivo (SAMADZADEH, 2010).

Revestimentos são frequentemente utilizados como uma barreira protetiva contra a corrosão para proteger substratos metálicos e os mesmos são capazes de retardar o processo da corrosão, mas não evitá-lo completamente porque ocasionalmente esses revestimentos podem apresentar defeitos (WENYAN; BUHROW; JOLLEY, 2011).

Revestimentos criados para proteção contra a corrosão devem oferecer uma barreira física efetiva, impedindo o acesso de espécies agressivas à interface

metálica. Além desse efeito de barreira, o revestimento deve ter a habilidade de inibir o processo de corrosão se a barreira protetiva for rompida. Portanto, a proteção contra a corrosão necessita do uso de pigmentos anticorrosivos ou inibidores de corrosão que protejam o metal subjacente (MONTEMOR, 2014).

A seguir será apresentada uma breve descrição dos principais tipos de revestimentos anticorrosivos utilizados na indústria.

3.1.2.1. Revestimentos inorgânicos

Os revestimentos inorgânicos podem ser produzidos por uma conversão química, com ou sem assistência de corrente elétrica; por spray ou difusão; e incluem inúmeras classes de materiais, dentre eles os mais importantes são os cimentos hidráulicos; os cerâmicos à base de argilas, vidro, esmaltes e silicatos; os de carbono e os revestimentos de conversão. Alguns dos tratamentos que produzem esses revestimentos podem alterar a superfície de um metal e formar nela um filme protetor de óxido metálico ou outro composto que possua uma melhor resistência à corrosão do que o filme de óxido natural, e podem fornecer uma base para uma proteção complementar da mesma forma que as tintas. Em alguns casos, esses tratamentos podem ser uma etapa preparatória antes de se aplicar a tinta (ROBERGE, 2008).

Os revestimentos cerâmicos são mais frequentemente utilizados para conferir resistência ao calor ou ataque à quente e onde haja gases de alta velocidade por oferecerem maior resistência ao atrito. Portanto, eles são usados em passagens de exaustão que emitem gases quentes como bicos de foguetes, revestimento interior de fornos, etc. Metais revestidos com vidro são usados em processos industriais onde existe o risco da corrosão ou da contaminação do produto. Uma vez que são aplicados e contanto que estejam livres de qualquer dano mecânico, as superfícies revestidas com vidro são altamente resistentes em meios ácidos ou moderadamente alcalinos. Eles também são de fácil limpeza, porém de difícil reparação. Os revestimentos de esmalte cerâmico são inertes em água e resistentes à maioria das intempéries, são comumente usados em aparelhos e equipamentos hidráulicos (ROBERGE, 2008).

Já os revestimentos de conversão são produzidos pela corrosão intencional da superfície metálica de forma controlada, isso é feito para produzir um produto de corrosão extremamente aderente de forma a proteger o metal de uma futura corrosão (ROBERGE, 2008). Como exemplo, temos a anodização do alumínio que produz um filme protetor de óxido de alumínio na superfície metálica, que é mais espesso e aderente que o filme de ocorrência natural. Uma corrente elétrica anódica passando num banho eletrolítico converte a superfície do metal a um óxido de alumínio resistente (ROBERGE, 2008).

A fosfatização é um dos processos mais utilizados de pré-tratamento de metais ferrosos e não ferrosos, dentre os revestimentos de conversão. A fosfatização pode ser definida como o tratamento de uma superfície metálica de forma a proporcionar um recobrimento razoavelmente rígido e não condutor elétrico de fosfato insolúvel do metal tratado que é uniforme e altamente aderente ao substrato metálico (NARAYANAN, 2005).

3.1.2.2. Revestimentos metálicos

Os revestimentos metálicos podem ser aplicados por eletrodeposição, aspersão térmica, imersão a quente, deposição a partir de vapor, entre outros; e geralmente apresentam certa maleabilidade, enquanto que os revestimentos inorgânicos são mais frágeis.

Os revestimentos metálicos criam uma barreira entre a superfície do metal e o meio ambiente. Além disso, esses revestimentos podem, em alguns casos, fornecer uma proteção catódica quando o revestimento está comprometido, como no caso dos revestimentos de sacrifício. Neste sentido, o método de revestimento metálico mais comumente utilizado para proteção contra a corrosão é a galvanização, a qual envolve a aplicação do zinco metálico no aço carbono para efeito de controle da corrosão (ROBERGE, 2008).

O uso de revestimentos de zinco para a proteção contra a corrosão de substratos ferrosos é amplamente conhecido. A ação protetiva desses revestimentos resulta do fato de que o zinco reage com compostos atmosféricos como O_2 , H_2O e CO_2 ,

formando um filme denso e aderente, o qual é altamente insolúvel em água e constitui uma barreira que isola parcialmente o zinco do meio ambiente agressivo. Além disso, zinco é anódico ao ferro e ao aço e, como resultado, no caso de uma corrosão galvânica o zinco se torna o anodo, enquanto que o substrato ferroso se torna o catodo e não corrói (PISTOFIDIS, 2006).

Os revestimentos metálicos são normalmente utilizados quando os materiais selecionados estão sujeitos a impactos severos, abrasão ou a elevadas temperaturas. Entretanto, para utilizar esse procedimento na presença de um eletrólito, é interessante ressaltar uma possível incompatibilidade galvânica entre o substrato e o revestimento metálico a ser aplicado quando se usa revestimentos mais nobres que o aço carbono, como é o caso do aço carbono estanhado (ROBERGE, 2008).

Nestes casos, se houver uma fissura no revestimento protetor, e se estabelecer um contato entre os dois diferentes metais na presença de um eletrólito aquoso, a corrosão de ambos pode ser acelerada, dependendo das condições existentes no meio (ROBERGE, 2008). Adicionalmente, a porosidade intrínseca ou outros defeitos podem provocar um ataque localizado acelerado de corrosão no metal base devido ao efeito galvânico pela presença de dois metais diferentes como ocorre na cromação ou niquelação de aço carbono (FONTANA, 1987).

3.1.2.3. Revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos são a melhor forma para se proteger uma superfície metálica da corrosão. Além de fornecer proteção através de uma barreira física entre o metal e o meio, esses revestimentos também podem conter inibidores de corrosão ou outros aditivos que reprimem o processo de corrosão. Os revestimentos orgânicos incluem tintas, resinas, lacas e vernizes (ROBERGE, 2008).

Proteger metais reativos pela cobertura da sua superfície com revestimentos orgânicos é uma forma inteligente de se aproveitar as propriedades mecânicas de metais como aço ou alumínio, ao mesmo tempo em que se previne os mesmos da corrosão e se introduz uma ou múltiplas propriedades de superfície requeridas em

um único passo. Essas propriedades podem ser cor, resistência ao desgaste, maleabilidade e isolamento elétrico (GRUNDMEIER, 2000).

Enquanto que os revestimentos inorgânicos são principalmente utilizados para fins de proteção, os revestimentos orgânicos são em sua maior parte utilizados para decoração e aplicações funcionais. Os revestimentos orgânicos também podem ser classificados como revestimentos arquitetônicos (revestimentos de casa, parede e teto) ou como revestimentos protetores contra a corrosão de uso industrial (revestimentos de eletrodomésticos, de mobília, de automóveis, de reatores e tubulações). Embora os revestimentos orgânicos e inorgânicos sejam usados individualmente para aplicações industriais, eles também podem ser combinados em um revestimento híbrido como os pré-tratamentos à base de silanos e monômeros clássicos (GHOSH, 2006).

Revestimentos orgânicos, mais especificamente as tintas, consistem de uma resina ou veículo, pigmentos e de aditivos como: secantes, agentes de endurecimento, agentes estabilizantes, compostos de ativação de superfície e agentes de dispersão (GRUNDMEIER, 2000).

A seguir serão brevemente descritas as características e propriedades de uma tinta.

3.1.2.3.1. Tintas

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA, 1993).

Uma tinta é uma dispersão que consiste de ligantes, componentes voláteis, pigmentos (óxidos metálicos) e aditivos (catalisadores, secantes, modificadores de fluxo). O ligante (geralmente um polímero ou resina) é o componente que forma um filme contínuo que adere ao substrato e fixa os pigmentos e enchimentos no filme sólido. O componente volátil é o solvente ou diluente utilizado para ajustar a viscosidade da formulação para que ela seja de fácil aplicação (GHOSH, 2006).

O veículo ou ligante é geralmente composto de polímeros de peso molecular relativamente baixo, e determina as propriedades físicas e químicas da base do revestimento (GRUNDMEIER, 2000). Ele pode ser um óleo natural, como por exemplo, o óleo de linhaça. Quando esses óleos secantes são expostos ao ar, eles oxidam e polimerizam tornando-se sólidos, um processo que pode ser acelerado por pequenas quantidades de catalisadores como sais de cobalto, chumbo ou manganês. Porém, atualmente, tem se utilizado mais as resinas sintéticas como veículos ou como componentes dos veículos, particularmente em situações que exijam um contínuo contato com a água, ou onde seja necessária certa resistência a ácidos, álcalis ou elevadas temperaturas. Essas resinas podem secar por evaporação do solvente no qual elas estejam dissolvidas, ou elas podem polimerizar pela aplicação de calor ou pela adição de catalisadores (REVIE; UHLIG, 2008).

Dependendo da composição, as tintas podem ser divididas em três grandes grupos, sendo estes as tintas à base de solvente orgânico, à base de água e as livres de solvente orgânico (100 % sólido). As tintas à base de solvente consistem de uma resina, onde aditivos e pigmentos são dissolvidos e dispersos em solventes orgânicos. Da mesma forma, nas tintas à base de água os componentes são dispersos em água. Nas composições livres de solvente, as tintas não possuem nenhum solvente ou água e os seus componentes são dispersos diretamente na resina (GHOSH, 2006).

Um revestimento pode falhar como resultado de uma série de condições adversas. Algumas delas podem ser definidas como mecânicas, quando uma possível abrasão ou forte impacto removem o revestimento ou sutilmente causam um dano localizado que se torna um sítio perfeito para o estabelecimento da corrosão que irá aparecer em alguns meses. Outros fatores que podem causar possíveis falhas são: absorção de água; transferência de vapor úmido; osmose; formação de bolhas devido à entrada de ar ou gases, como também devido à separação de fases durante a formação do filme; contaminação da superfície; defeitos na superfície; componentes solúveis no filme e diferença de temperatura (ROBERGE, 2008).

Portanto, uma tinta ideal deve apresentar resistência à permeação de água; poder dielétrico; resistência à passagem de íons; resistência química; boa aderência;

resistência à abrasão, às intempéries, às radiações, às temperaturas extremas, ao descolamento catódico e boa flexibilidade.

Um sistema de pintura é formado por três partes principais, são elas: o *primer*, primeira camada que entra em contato direto com o substrato; a camada intermediária, que confere espessura e resistência química necessárias à tinta; e por fim a camada externa (também conhecida como *top coating*), que promove a selagem do sistema bem como uma boa aparência para a tinta.

O *primer* é a camada mais importante da tinta, ela deve possuir grande coesão interna, promover uma forte adesão ao substrato, ser compatível com as camadas subsequentes, possuir uma flexibilidade adequada e ser resistente à corrosão, além disso, é no *primer* que são inseridos os pigmentos inibidores de corrosão.

A figura 1 mostra um esquema elucidando as camadas da tinta com os tipos mais comuns de danos que um sistema de revestimento pode sofrer afetando as propriedades protetivas e estéticas.

Figura 1 - Tipos de danos encontrados em sistemas de revestimento orgânicos: (a) mecânico superficial ou pequeno dano químico; (b) dano mecânico atingindo o metal; (c) delaminação em uma área riscada; (d) delaminação local; (e) degradação da cor; (f) rede de microfissuras (Adaptado de García (2011)).

3.2. Revestimentos inteligentes

O conceito de *smart coating* tem sido aplicado a revestimentos funcionais que podem responder a certos estímulos gerados por eventos intrínsecos ou extrínsecos. Duas estratégias principais têm sido adotadas para introduzir as

funcionalidades requeridas nos revestimentos: o encapsulamento/carregamento de espécies funcionalmente ativas em microcápsulas e *nanocontainers*, respectivamente; e a manipulação da composição da matriz do revestimento para a funcionalização da superfície (MONTEMOR, 2014).

De um ponto de vista econômico, a liberação espontânea de espécies ativas capazes de impedir a atividade da corrosão quando um revestimento é degradado por efeitos externos não é desejável, porque a ação protetiva se esgotará em um curto período de tempo e, conseqüentemente, operações adicionais de manutenção serão requeridas. Outro aspecto importante a ser considerado no desenvolvimento e otimização desses revestimentos é o efeito da adição direta de inibidores de corrosão nos revestimentos, visto que a matriz do revestimento e as espécies ativas podem interagir e causar uma degradação no revestimento e/ou uma desativação do inibidor. Desta forma, a estratégia que tem sido utilizada por pesquisadores é o encapsulamento de inibidores de corrosão em sistemas de armazenamento micro/nanoestruturados para uma liberação controlada dos agentes ativos e proteção dos mesmos em relação ao meio em que se encontram (ZHELUDKEVICH; TEDIM; FERREIRA, 2012).

O acionamento para a liberação do material autorreparador pelas microcápsulas no revestimento se dá por estímulos externos como variações de pH, temperatura e defeitos mecânicos provocados nas tintas como riscos, entre outros fatores já citados anteriormente.

Smart coatings podem ser classificadas de diferentes formas, baseando-se nos componentes funcionais dos revestimentos, métodos de fabricação, etc. (CHALLENGER, 2006). Esses revestimentos inteligentes também se dividem em funcionais e com efeito de autorreparação (*self-healing*). Abaixo serão abordados alguns aspectos desses dois tipos de revestimentos.

3.2.1. Revestimentos funcionais

Os revestimentos funcionais são sistemas que além das propriedades clássicas de decoração e proteção, possuem funcionalidades adicionais que podem ser de

diversos tipos, dependendo da aplicação do substrato revestido. Exemplos típicos de revestimentos funcionais são os autolimpantes, antigrafite, anti-incrustantes, antimicrobianos, resistentes ao atrito, etc. (GHOSH, 2006).

Para que um revestimento funcional seja eficiente, o mesmo deve satisfazer alguns requisitos, sendo eles:

- Durabilidade;
- Reprodutibilidade;
- Facilidade de aplicação e baixa relação custo-benefício;
- Morfologia da superfície adaptada para o interesse;
- Ambientalmente viável (GHOSH, 2006).

A seguir serão brevemente apresentados alguns dos revestimentos funcionais mais utilizados atualmente.

3.2.1.1. Revestimentos autolimpantes

Os revestimentos autolimpantes possuem uma propriedade funcional especial. Embora essas superfícies possam ser sujas, não é necessária uma limpeza manual, apenas um banho de chuva é suficiente para realizar o processo de limpeza (GHOSH, 2006).

Revestimentos autolimpantes são largamente classificados em duas grandes categorias: hidrofílicos e hidrofóbicos. Ambas as categorias realizam esta autolimpeza por meio da ação da água. Em revestimentos hidrofílicos, a água espalha-se sobre as superfícies, carregando a sujeira e outras impurezas, enquanto que nos hidrofóbicos, a limpeza ocorre pelo escorregamento de gotas de água sobre as superfícies. No entanto, revestimentos hidrofílicos que utilizam óxidos metálicos adequados possuem uma propriedade adicional de realizar, quimicamente, a quebra de complexos de sujeira por mecanismos fotocatalíticos baseados na luz solar (GANESH et al., 2011).

O fenômeno de autolimpeza está relacionado ao ângulo de contato superficial, sendo este o ângulo formado na fronteira das três fases (sólido/líquido/vapor) entre a superfície da gota de líquido, a superfície do sólido e o ar. Em geral, se o ângulo de contato é inferior a 90° , a superfície do sólido é considerada como sendo hidrofílica. Quando este ângulo é superior a 90° , por sua vez, a superfície é classificada como hidrofóbica. Similarmente, uma superfície com um ângulo de contato da água tendendo a zero é classificada como ultra (super) hidrofílica, enquanto que uma com ângulo superior a 150° é usualmente categorizada como ultra (super) hidrofóbica (GANESH et al., 2011).

O alto valor do ângulo de contato da água nos revestimentos hidrofóbicos é a base para o efeito autolimpante que esses revestimentos apresentam. A água forma gotículas quase esféricas que, ao rolarem através dessas superfícies, arrastam consigo poeira e sujeira que ao entrarem em contato com o revestimento hidrofóbico são removidas antes mesmo da evaporação da água. Esse processo de rolagem e arraste é vital para o efeito autolimpante, sendo também, um fenômeno físico complexo (PARKIN; PALGRAVE, 2005).

As superfícies hidrofílicas autolimpantes em geral são feitas de revestimentos de dióxido de titânio (TiO_2). O óxido de titânio pode induzir a fotocatalise através da adsorção de radiação UV, gerando a oxidação de espécies orgânicas e bactérias que estejam adsorvidas na superfície do revestimento. Além disso, quando a radiação UV é irradiada sobre o TiO_2 , esse óxido se torna altamente hidrofílico como resultado da formação de grupos hidroxilas (OH). Esse processo é reversível e pode ser revertido no escuro, quando os grupos hidroxila gradualmente se dessovem da superfície, causando a diminuição da hidrofilicidade. Esse duplo mecanismo de atividade do TiO_2 -UV é único e depende, por exemplo, da composição do revestimento, do método de processamento e até mesmo da sua estrutura cristalina (RIOS; DODIUK; KENIG, 2009).

Os tipos de microestruturas de superfície em folhas de plantas com super-hidrofobicidade classificam-se em dois grandes grupos: (i) micro e nanoestruturas hierárquicas, (ii) estruturas unitárias em micro-linhas. Esta revelação fundamentou o desenvolvimento de vários métodos sintéticos para imitar superfícies super-hidrofóbicas naturais (GANESH et al., 2011).

Existem mais de 200 espécies de plantas conhecidas por apresentar superfícies ultrafóbicas que são revestimentos autolimpantes naturais, a mais famosa é a planta de Lótus, nativa do sudeste da Ásia, a qual foi patenteada pelos biólogos Barthlott e Neinhuis que descreveram o chamado “Efeito de Lótus” (PARKIN; PALGRAVE, 2005).

Barthlott e Neinhuis (1977) apud Gosh (2006) mostraram que a propriedade autolimpante das folhas de Lótus se deve aos padrões de morfologia da superfície e à sua hidrofobicidade (figura 2(a)). Essa morfologia especial previne que a sujeira tenha contato direto com a superfície, enquanto que a alta hidrofobicidade faz com que a folha seja repelente à água. Consequentemente, ao passo que as gotículas de água rolam na superfície da folha, elas carregam consigo os contaminantes (figura 2(b)).

Figura 2 - (a) Microscopia eletrônica de varredura da folha de lótus; (b) Esquema que representa a relação entre a rugosidade da superfície e a autolimpeza (GHOSH, 2006).

Diversas pesquisas têm sido feitas com o intuito de estudar melhor as propriedades das superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas devido às suas funções de autolimpeza, baixa aderência de contaminantes e proteção contra os efeitos corrosivos (PASSADORE, 2013).

Passadore (2013) comprovou o efeito protetor da camada super-hidrofóbica formada sobre o cobre através de uma reação com ácido n-tetradecanóico sobre a chapa, a

qual ficou imersa em uma solução alcoólica de 0,06 mol/L por dez dias. A autora propôs a utilização deste ácido em um tratamento superficial, a fim de atuar como uma película protetora contra processos corrosivos para preservar as características da superfície do metal utilizado e, portanto, torná-lo comercialmente e esteticamente mais atrativo.

3.2.1.2. Revestimentos antimicrobianos

O crescimento microbiano em substratos revestidos pode provocar sérios danos, incluindo desde problemas estéticos devido à descoloração do revestimento, até riscos à saúde e à higiene, mau odor e desenvolvimento do biofilme ou corrosão microbiana no caso de substratos metálicos (GHOSH, 2006).

A corrosão influenciada microbiologicamente (*microbiologically influenced corrosion - MIC*) é um processo que pode influenciar e mesmo iniciar a corrosão, podendo acelerar a maioria das formas de corrosão, incluindo corrosão uniforme, corrosão por pite, corrosão por fresta, corrosão galvânica, corrosão intergranular, corrosão seletiva e corrosão sob fadiga. Uma prevenção efetiva e o respectivo controle da *MIC* envolvem um conhecimento básico dos micro-organismos responsáveis pelo aumento das taxas de corrosão, assim como de métodos que possam ser implementados a fim de detectar e prevenir o crescimento microbiano (LANE, 2005).

Caso não se conheça a *MIC*, alguns problemas de corrosão podem ser confundidos com a convencional corrosão induzida por cloreto. Um indicador proeminente de *MIC* é uma maior taxa de ataque do que seria normalmente esperado (LANE, 2005).

Revestimentos orgânicos são suscetíveis ao ataque microbiano e uma forma de se determinar os tipos de micro-organismos capazes de colonizar este revestimento é pela análise de aspectos principais como as propriedades do revestimento e sua composição, a presença ou não de nutrientes na superfície e a natureza dos substratos (GHOSH, 2006).

Micro-organismos no estado planctônico referem-se àqueles organismos que flutuam livremente em ambientes aquosos ou no ar. Estes podem resistir a diversos produtos químicos incluindo ácidos, alcoóis e desinfetantes, e também podem

suportar condições de seca, de congelamento e de ebulição. Quando os organismos planctônicos aderem a uma superfície, passam a ser chamados de organismos sésseis.

Os micro-organismos em seu estilo de vida sésstil resistem significativamente mais aos agentes empregados nos procedimentos de higienização, alguns pesquisadores discutem que estas células sejam quinhentas ou até mil vezes mais resistentes que as células planctônicas. Estes micro-organismos se ligam a uma superfície e desenvolvem uma membrana protetora, coletivamente chamada de biofilme (BOARI et al., 2009).

Os biofilmes correspondem a comunidades constituídas por células sésseis, mono ou multiespécies, irreversivelmente aderidas a um substrato, embebidas em uma matriz de polímeros extracelulares (exopolissacarídeos - EPS) produzida pelas células, em cuja formação os micro-organismos exibem diferenciados fenótipos, metabolismo, fisiologia e transcrição genética (DONLAN; COSTERTON, 2002).

Por estarem vivendo em uma comunidade, possuem algumas vantagens de sobrevivência. A primeira vantagem é o fato de que a matriz de polissacarídeo (rede de EPS) oferece um ambiente protetor às células microbianas, dificultando a penetração de agentes germicidas, agindo como uma barreira de filtragem, e conseqüentemente, gerando uma penetração reduzida de agentes antimicrobianos em geral, quer sejam antibióticos ou germicidas químicos.

O EPS também é capaz de adsorver cátions, metais e toxinas e conferir proteção contra radiações UV, alterações de pH, choques osmóticos e dessecação (BOARI et al., 2009).

Outra vantagem é que essa forma de organização celular também favorece a captação de elementos necessários à sobrevivência, porque a sua morfologia é estruturada de modo a favorecer a circulação de água, oxigênio e nutrientes, assim, os elementos nutritivos presentes nos fluidos que circulam no ambiente tendem a se depositar neste aglomerado celular.

Os micro-organismos têm capacidade de se reproduzir rapidamente, alguns dobrando seu número em menos de 18 minutos; quando deixados sem tratamento, eles podem rapidamente colonizar ambientes aquosos estagnados, podendo levar à

corrosão de equipamentos (*MIC*), e à redução da capacidade da troca de calor entre superfícies.

As etapas importantes para a formação de um biofilme pelos micro-organismos estão descritas na figura 3. A adesão inicial, na qual os micro-organismos passam de seu estilo de vida planctônico ao sésil, é um evento aleatório e influenciado pela energia livre da superfície e pela proximidade das células. Depois de aderidas, as bactérias passam por uma divisão celular e colonizam a superfície, formando as microcolônias. Após isso, ocorre a maturação do biofilme e o destacamento das células, retornando estas a seu estilo de vida planctônico, a fim de promover a dispersão ou a diversificação. As forças de cisalhamento em sistemas de fluxo levam à remodelação da estrutura do biofilme (JENKINSON; LAPPIN-SCOTT, 2001).

Figura 3 - Ciclo de desenvolvimento de um biofilme (Adaptado de Jenkinson e Lappin-Scott (2001)).

Os biocidas clássicos funcionam pela inibição do crescimento das bactérias (biostático) ou pela aniquilação das mesmas (biocida). Entretanto, devido às novas legislações, tem se dado uma maior atenção ao desenvolvimento de revestimentos antibacterianos biorrepulsivos (sem a morte das bactérias). Exemplos de biocidas orgânicos incluem polímeros, aminas alquílicas terciárias e ácidos orgânicos; enquanto que biocidas inorgânicos incluem prata, óxido de zinco, óxido de cobre, bem como os óxidos de ferro e titânio. Microcápsulas contendo biocida também tem

sido desenvolvidas a fim de aumentar a longevidade e eficiência dos revestimentos antimicrobianos (GHOSH, 2006).

3.2.1.3. Revestimentos anti-incrustantes

Organismos marinhos representam uma forte ameaça para todos os objetos que sejam utilizados em um ambiente marinho e o crescimento indesejado ou deposição desses organismos é chamada de incrustação. Este fenômeno ocorre mais comumente em águas costeiras, onde barcos e navios ficam ancorados ou viajam em baixa velocidade; a incrustação pode ser classificada em dois tipos principais: microincrustação e macroincrustação (GHOSH, 2006).

A microincrustação é causada por diatomáceas e bactérias, enquanto que a macroincrustação é causada por animais marinhos (cracas, poliquetas) e plantas (algas). Para prevenir a incrustação, utiliza-se tanto revestimentos biocidas como os não biocidas, que funcionam através da lenta liberação dos agentes biocidas incorporados no revestimento. Porém, devido a legislações ambientais e elevada toxicidade de alguns biocidas, é importante que se utilize somente os biocidas que não provoquem nenhum efeito adverso na vida marinha enquanto estiverem transportando essa atividade anti-incrustante. Para uma longa duração do efeito anti-incrustante, é necessário que haja um controle da liberação ou um contato ativo desses biocidas. Recentemente, inúmeros produtos anti-incrustantes têm sido desenvolvidos utilizando-se da tecnologia de microencapsulamento (GHOSH, 2006).

Para os revestimentos anti-incrustantes sem biocidas, são utilizados polímeros com baixa energia de superfície a fim de evitar a adesão de organismos marinhos, como por exemplo, os elastômeros de silicone. Entretanto, esse emprego somente é eficiente quando os navios ou embarcações se movem em velocidades relativamente altas, como por exemplo, as balsas de travessia (GHOSH, 2006).

Szabó et al. (2011) sintetizaram microesferas contendo aditivos anti-incrustantes no seu núcleo, através da polimerização em emulsão, para posteriormente aditivar em um revestimento a fim de torná-lo autorreparador e avaliar a sua eficiência em ambientes subaquáticos. A figura 4 mostra a adesão de organismos sobre as

superfícies revestidas contendo ou não agentes anti-incrustantes observadas através da técnica de microscopia de fluorescência.

Figura 4 - Experimentos anti-incrustantes: revestimentos sem qualquer aditivo de anti-incrustação (a), com aditivo tradicional (b) e com microesferas (c) (Adaptado de Szabó et al. (2011)).

As imagens da figura 4(a) mostram que na superfície revestida sem aditivo anti-incrustante, a massa dos organismos aderida aumenta drasticamente com o tempo. Na figura 4(b) onde foi utilizada uma mistura da tinta com um agente anti-incrustante comercial com um efeito inibidor tradicional, nota-se que a eficácia decresce com o aumento do tempo. Isto pode ser observado visto que, apesar das manchas vermelhas que representam os organismos aparecerem muito mais tarde na superfície do que sobre painéis revestidos não inibidos, após 15 semanas, milhares de organismos aderiram ao painel revestido. Já a presença de microesferas

contendo a prata como agente anti-incrustante encapsulada no seu núcleo e aditivadas no revestimento inibe a aderência com uma velocidade constante, ou seja, a eficácia não diminui com o tempo, o que demonstra a liberação lenta do componente ativo, como pode ser visto na figura 4(c) (SZABÓ et al., 2011).

3.2.1.4. Revestimentos resistentes ao atrito

Revestimentos são suscetíveis a danos causados por riscos e/ou abrasão. Além da questão estética, que justifica o uso de revestimentos resistentes ao atrito em automóveis, por exemplo, outro problema é que os riscos também podem causar danos subsequentes ao substrato (GHOSH, 2006).

A resistência à riscos pode ser obtida pela incorporação de um grande número de reticulações na matriz polimérica do revestimento, mas, filmes altamente reticulados (duros) possuem uma baixa resistência ao impacto devido à sua pouca flexibilidade. Um filme pouco reticulado (mais macio) irá mostrar um melhor desempenho a respeito de outras propriedades como a resistência ao impacto, porém terá uma resistência menor ao risco e à abrasão (GHOSH, 2006).

Portanto, a fim de se obter uma ótima resistência a riscos é necessário se combinar a dureza e a flexibilidade. Neste contexto, filmes híbridos orgânico-inorgânicos estão sendo bastante utilizados para o desenvolvimento de revestimentos resistentes ao risco, e recentemente, o avanço da nanotecnologia tem se mostrado crucial para se obter tais revestimentos (GHOSH, 2006).

No decorrer dos anos, lentes oftálmicas com elevados índices de refração têm sido desenvolvidas, as quais alcançaram uma participação de mercado em torno de 30 % nos Estados Unidos. Estes polímeros termoformadores, incluindo-se policarbonatos aromáticos, são ainda mais sensíveis ao desgaste e à abrasão do que a CR 39[®], que é a resina orgânica mais bem sucedida utilizada como material de lentes ópticas e, por isso, requerem proteção mecânica pela aplicação de materiais de revestimento sofisticados (SCHOTTNER; ROSE; POSSET, 2003).

Este desenvolvimento tornou-se possível através da incorporação de átomos diferentes, principalmente o enxofre, em polímeros orgânicos, como tem sido

realizado, por exemplo, em poli(tio)uretanos. Revestimentos sol-gel híbridos para a proteção de plásticos transparentes foi um dos primeiros produtos comerciais resultantes desta tecnologia (SCHOTTNER; ROSE; POSSET, 2003).

Um sol-gel derivado da cohidrólise de tetrametóxisilano (TMOS), 3 - glicidoxipropil - trimetoxi-silano (GPTMS) e tetraetilato de titânio ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) foi aplicado via *spin coating* sobre lentes CR 39[®] e curado termicamente a 110 °C por várias horas para formar uma rede híbrida (inorgânica-orgânica) altamente entrelaçada (SCHOTTNER; ROSE; POSSET, 2003).

A elevada resistência a arranhões e à abrasão deste revestimento se deve à formação *in situ* de aglomerados de óxido de titânio e um elevado grau de entrelaçamento orgânico via homopolimerização de grupos epóxi. Em formulações mais recentes, soluções de sílica coloidal têm sido utilizadas para melhorar propriedades mecânicas dos revestimentos gerados e para reduzir o custo de sistemas derivados de organo(alcóxi)silanos (SCHOTTNER; ROSE; POSSET, 2003).

Os aglomerados de óxido de titânio são complexos de titânio polinucleares, frequentemente utilizados como o componente inorgânico de nano compósitos híbridos, cuja fórmula molecular é $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OR})_x(\text{L})_y$, onde O, OR e L são ligantes que possuem diferentes modos de coordenação, permitindo uma grande variação nos tipos de estruturas químicas dos aglomerados. A polinuclearidade dos complexos, isto é, o número de átomos de titânio n varia de dois a vinte e oito átomos. Os centros metálicos exibem números de coordenação entre IV e VI, sendo que muitos aglomerados possuem forte complexação com os ligantes L do tipo: β - dicetonatos, carboxilatos, fosfonatos, etc. (ROZES; SANCHEZ, 2011).

Chen, Liu e Zhan (2013) prepararam revestimentos resistentes à abrasão baseados em metiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano e metacriloxipropiltrimetoxisilano sintetizados através do método sol-gel e estes foram previamente aplicados em um substrato de policarbonato. Os revestimentos antes e depois da cura foram avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), comprovando que a reação de condensação-hidrólise dos grupos alcóxi silano foi eficiente para formar a estrutura reticulada Si-O-Si. Através dos resultados obtidos com um teste de abrasão, a resistência à abrasão nos substratos revestidos foi comprovadamente

melhorada quando comparada com um substrato de policarbonato sem o revestimento.

3.2.2. Revestimentos com efeito de autorreparação

A seguir serão discutidas apenas as estratégias que sejam de interesse para o entendimento do presente trabalho.

A eficiência da proteção dos sistemas de revestimento é devido às fortes propriedades de barreira que inibem a difusão de espécies agressivas do meio para o substrato. Entretanto, o rompimento desta barreira pode propagar o processo de corrosão. Logo, o desenvolvimento de sistemas ativos para proteger substratos metálicos contra a corrosão tem sido objeto de estudo de inúmeros pesquisadores (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

O conceito de *self-healing* pode ser definido como a habilidade de um material de reparar danos automaticamente, isto é, sem nenhuma intervenção externa (GHOSH, 2009).

Microcápsulas para materiais autorreparadores constituem o tópico recentemente desenvolvido em ciência e tecnologia de compósitos, sendo que as mais utilizadas são as que possuem um agente ativo no seu interior, que pode ser um formador de filme ou inibidor de corrosão, que são posteriormente dopados numa matriz polimérica. Materiais com propriedades *self-healing* são uma classe de materiais inteligentes (*smart materials*) que têm estruturalmente incorporadas habilidades de reparar danos causados pela ação mecânica ao longo do tempo (SELVAKUMAR; JEYASUBRAMANIAN; SHARMILA, 2012).

O conceito de autorregeneração tenta imitar um mecanismo conhecido encontrado na natureza para garantir a sobrevivência de organismos vivos no decorrer do tempo (GARCÍA; FISCHER; ZWAAG, 2011). Como exemplo, a figura 5 ilustra um esquema típico do organismo humano que após certo período de tempo consegue autorregenerar a pele quando esta sofre pequenas lesões superficiais.

Figura 5 – Esquema típico mostrando as fases do progresso da cura de uma ferida, começando pelo estímulo prejudicial que é a lesão levando à inflamação da pele, proliferação e finalmente à autorreparação (Adaptado de Barker et al. (2015)).

Falcón, Batista e Aoki (2014) estudaram o uso de *nanocontainers* contendo o inibidor dodecilamina encapsulado, que foram dopados em uma tinta para que esta adquirisse propriedades de autorreparação, quando aplicada em um aço carbono. As camadas de polieletrólitos são formadas de polímeros com cargas fracamente carregadas e que estão dispostas alternadamente, de forma que suas cargas fiquem opostas, segundo o método *Layer-by-Layer (LbL)*. Os polímeros utilizados para a produção deste *nanocontainer* foram o polietilenoimina (*polyethylene imine - PEI*) e o poliestireno sulfonato (*polystyrene sulfonate - PSS*). Uma mudança de pH no meio promove a abertura dessas camadas, permitindo uma liberação controlada dos inibidores de corrosão, através da regulação das suas propriedades de permeabilidade. Usualmente, as camadas de polieletrólitos são permeáveis a macromoléculas em baixo pH (< 3) ou de elevada força iônica, enquanto que em elevado pH (> 8) permanece em um estado fechado para evitar a saída do inibidor. Através das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) os autores analisaram a cinética de liberação do inibidor dos *nanocontainers* e

concluíram que em pH 2 a taxa de liberação foi quatro vezes maior que nas condições de pH 6,2 e 9.

As diferentes estratégias para o desenvolvimento de materiais autorreparadores são a liberação do agente reparador; as polimerizações reversíveis; e as tecnologias variadas como a eletrohidrodinâmica, efeito de memória de forma e migração de nanopartículas (GHOSH, 2009).

Agentes ativos líquidos como monômeros, corantes, catalisadores e endurecedores contidos em microcápsulas, fibras ocas ou canais são embebidos em sistemas poliméricos durante seu estágio de fabricação. No caso de uma fissura no revestimento, esses reservatórios se rompem e os agentes reativos são derramados por capilaridade sobre as fissuras onde se solidificam na presença de um catalisador pré-disperso, reparando a fissura (GHOSH, 2009).

A técnica desenvolvida recentemente é imitar estas redes sobre uma matriz polimérica, sendo esse sistema capaz de se autorreparar, protegendo todas as fissuras da corrosão (SELVAKUMAR; JEYASUBRAMANIAN; SHARMILA, 2012). Portanto, como esse processo não precisa de uma intervenção manual ou externa, ele é considerado autônomo.

Bohannon (2005) apresenta um trabalho sobre revestimentos autorreparadores no qual, quando a corrosão se inicia na região de um defeito, isto aciona as nanopartículas contendo íons molibdato para liberarem esses íons que agem como inibidores de corrosão, formando uma película protetiva de óxido sobre o metal. Uma vez que o defeito é selado, o revestimento interrompe a liberação de íons até o próximo ataque.

Ahangari e Fereidoon (2015) estudaram as propriedades mecânicas de um compósito com propriedades de self-healing, através da dispersão de nanotubos de carbono sobre a matriz da resina epóxi. As microcápsulas contendo ancamina dietilenotriamina no seu interior tiveram sua morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) e depois foram aditivadas na tinta epóxi para a posterior análise das propriedades micromecânicas em microscópio de força atômica.

Behzadnasab et al. (2014) prepararam microcápsulas de ureia-formaldeído contendo óleo de linhaça encapsulado pelo método da polimerização *in situ*. O objetivo deste estudo foi preparar microcápsulas com diversos tamanhos para se determinar a condição máxima da capacidade de armazenamento do óleo em que houvesse uma elevada resistência mecânica da parede polimérica. Para verificar a eficiência das propriedades de autorreparação das microcápsulas quando aditivadas em uma tinta epóxi a base de solvente, os autores utilizaram a técnica de corrosão acelerada em câmara de névoa salinha (SSC).

3.2.2.1. Microcápsulas

Microcápsulas são recipientes para o encapsulamento, entrega e liberação controlada de ativos tecnologicamente importantes, incluindo agroquímicos, surfactantes para processos de recuperação de óleos, componentes cosméticos, aditivos alimentícios e fármacos. Essas aplicações frequentemente necessitam que as microcápsulas liberem os seus conteúdos somente após uma exposição a um estímulo externo, um importante exemplo é pela mudança do pH. Além disso, o intervalo de tempo entre a exposição e a liberação, assim como a taxa de liberação, devem ser cuidadosamente controlados (ABBASPOURRAD; DATTA; WEITZ, 2013).

Microencapsulamento é um processo de circundar partículas sólidas de tamanho micro, gotículas de líquidos ou gases com uma casca inerte, que por sua vez isola e protege essas substâncias do ambiente externo. Não deve existir reatividade da casca com o material do núcleo. O produto final do microencapsulamento é chamado de microcápsula (GHOSH, 2009).

As microcápsulas, portanto, são pequenas partículas que contêm um agente ativo no seu núcleo (*core*) envolto por um revestimento ou uma casca (*shell*) (BENITA, 1996).

Visto isso, pode-se dizer que as microcápsulas contêm duas partes, o núcleo e a casca; e podem também variar com relação à forma (geometria esférica ou irregular) e tamanho (da escala nano à escala micro) (GHOSH, 2009). Muitos pesquisadores classificam as cápsulas menores que 1 µm como nanocápsulas e cápsulas maiores

que 1000 μm como macrocápsulas. Microcápsulas comerciais possuem um diâmetro típico entre 3 e 800 μm e contêm de 10 a 90 % em massa de material que constitui seu núcleo (BENITA, 1996).

A figura 6 apresenta um esquema ilustrando os tipos representativos de microcápsulas.

Figura 6 - Diagrama esquemático de dois tipos representativos de microcápsulas: (a) microcápsula contendo casca e núcleo contínuos (geometria esférica); (b) microcápsula multinuclear, contendo um número de pequenas gotículas ou partículas do material nucleado (geometria irregular) (Adaptado de Benita (1996)).

Os tipos de microcápsulas dependem do material do núcleo e do processo de deposição da casca, sendo classificadas em três tipos principais:

- Mononuclear (casca-núcleo): microcápsula que contém a casca ao redor do núcleo;
- Polinuclear: cápsula com diversos núcleos envoltos pela casca;
- Encapsulamento na parede polimérica: onde o material do núcleo é distribuído uniformemente nos poros da matriz que constitui a parede da cápsula.

Além dessas três morfologias básicas, microcápsulas também podem ser mononucleares com múltiplas cascas, ou podem formar aglomerados de microcápsulas, como mostrado na figura 7 (SRI et al., 2012).

Figura 7 - Tipos das microcápsulas (Adaptado de Sri et al. (2012)).

A maioria dos materiais da casca das cápsulas é feito com polímeros orgânicos, mas gorduras e ceras também são utilizadas (BENITA, 1996).

Agentes reparadores ou catalisadores contidos nestas microcápsulas são cada vez mais usados para desenvolver compósitos poliméricos autorreparadores (GHOSH, 2009). Uma ampla variedade de materiais de núcleo tem sido encapsulada, incluindo adesivos, agroquímicos, células livres, enzimas ativas, aromas, fragrâncias, produtos farmacêuticos, inibidores de corrosão, monômeros ou formadores de filme, entre outros (BENITA, 1996).

Portanto, o encapsulamento de materiais funcionalmente ativos em microesferas ocas é uma maneira atraente de armazenamento, bem como de proteção para os mesmos da exposição ao ambiente, até que seja necessária sua liberação para o cumprimento adequado de suas respectivas funções. Assim, o conceito de autorreparação de fissuras também pode ser adotado para revestimentos à base de tintas a fim de fornecer uma maior durabilidade das mesmas (SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008).

Uma propriedade importante das microcápsulas é a prolongada liberação do material ativo encapsulado, que é desencadeada por específicas mudanças no ambiente que envolve a microcápsula ou diretamente na casca da microcápsula; sendo que o processo é basicamente controlado por difusão (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

A figura 8 apresenta um esquema típico do efeito de autorreparação, no qual o rompimento das microcápsulas é ativado após o revestimento sofrer um defeito mecânico, liberando o material encapsulado que tem o papel de proteger o defeito, como, por exemplo, no caso dos formadores de filme.

Figura 8 - Representação esquemática do efeito *self-healing* utilizando microcápsulas contendo o agente de cura (Adaptado de Design, CMS, Hosting & Web Development (2016)).

Os fatores críticos que influenciam na produção de um material autorreparador eficiente, baseado no microencapsulamento, estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Fatores importantes para o desenvolvimento de materiais autorreparadores baseados em microcápsulas (Adaptado de Ghosh (2009))

Parâmetros	Fatores Críticos
Microcápsula	Agente reparador deve ser inerte em relação à casca polimérica
	Cápsulas devem ter um longo tempo de vida
	Compatibilidade com a dispersão do meio polimérico
	Fraca parede da casca para facilitar a ruptura
	Proximidade com o catalisador
	Forte interação interfacial entre a matriz polimérica e a parede da casca da cápsula para promover a ruptura da casca
Monômero	Baixa viscosidade do monômero para fluir para a fissura por ação da capilaridade
	Baixa volatilidade para permitir tempo suficiente para a polimerização
Polimerização	Deve ser rápida
	Relaxação de tensão e cura não induzida pela retração
	Polimerização em temperatura ambiente
Catalisadores	Dissolver no monômero
	Não aglomerar com a matriz polimérica
Revestimentos	Incorporação das microcápsulas deve ter pouca influência nas propriedades físico-mecânicas da matriz– limites na % de ativação de tintas
	Espessura do revestimento deve ser bem maior que o tamanho das microcápsulas
	Não deve haver aglomeração dos catalisadores ou das microcápsulas na matriz polimérica
	Processo de fabricação mais barato

Reparação	Deve ser rápida
	Múltipla

O comportamento das microcápsulas depende das propriedades mecânicas e da permeabilidade da casca que, por sua vez, são ajustáveis pelo tamanho da cápsula, pela espessura da casca, e composição (CHEN; ERB; STUDART, 2012).

3.2.2.2. Polímeros com memória de forma

Os materiais com memória de forma são uma classe particular dos materiais inteligentes, os quais apresentam a habilidade de sofrer importantes mudanças de forma com a intervenção de um estímulo, geralmente a temperatura. Esse comportamento peculiar está presente em diversas classes de materiais, como metais, cerâmicas, polímeros e compósitos baseados em polímeros (PANDINI et al., 2012).

O efeito de memória de forma induzido termicamente é, portanto, a capacidade de um material alterar a sua forma de um modo pré-definido em resposta ao calor. Em polímeros com memória de forma, essa mudança da forma é a recuperação dirigida pela entropia de uma deformação mecânica, a qual foi obtida previamente pela aplicação de uma tensão externa e foi temporariamente fixada pela formação de interações de natureza física (BEHL; RAZZAQ; LENDLEIN, 2010).

Os polímeros com memória de forma têm atraído grande interesse dos pesquisadores, devido às suas aplicações promissoras incluindo biomateriais, sensores e materiais têxteis inteligentes (WENG et al., 2012). Eles são caracterizados por sua leveza, baixo custo, facilidade de processamento, grandes variações de forma e fácil adaptação das suas propriedades termomecânicas, tais como temperaturas de transição vítrea e rigidez (PANDINI et al., 2012).

Além disso, uma das propriedades que mais chamou atenção dos pesquisadores e que pode ser utilizada em revestimentos é o fato de que em polímeros com memória de forma, no caso de uma deformação intencional ou acidental causada por uma força externa, esta pode ser eliminada pelo aquecimento do material acima de uma

temperatura de transição definida. Esse efeito pode ser obtido por conta da flexibilidade de parte das cadeias poliméricas do material (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Polímeros com memória de forma são constituídos de redes poliméricas elásticas equipadas com comutadores sensíveis a determinado estímulo. A rede polimérica consiste de pontos ou nós chamados *netpoints* (segmentos rígidos) e de comutadores moleculares ou segmentos de troca (moléculas que podem ser reversivelmente deslocadas entre dois ou mais estados estáveis), baseados em uma interação física (BEHL; LENDLEIN, 2007).

Os *netpoints* determinam a forma permanente da rede polimérica e podem ser de natureza química (ligações covalentes) ou física (ligações intermoleculares). Através de um processo convencional como extrusão ou moldagem por injeção, o polímero é formado na sua forma inicial e permanente (forma B), após isso em um processo chamado programação, a amostra de polímero é deformada e fixa em uma forma temporária (forma A). Mediante a aplicação de um estímulo externo, o polímero recupera sua forma inicial permanente (forma B), como pode ser observado na figura 9 (BEHL; LENDLEIN, 2007).

Figura 9 - Mecanismo molecular do efeito de memória de forma termicamente induzido, onde T_{trans} é a temperatura de transição térmica relacionada à mudança de fase (Adaptado de Behl e Lendlein (2007)).

As reticulações físicas são obtidas em polímeros cuja morfologia consiste de pelo menos dois domínios segregados na matriz polimérica, como por exemplo, nos copolímeros de bloco (BEHL; LENDLEIN, 2007).

A figura 9 também mostra que as regiões da cadeia com a maior temperatura de transição térmica agem como *netpoints*, enquanto que as regiões que possuem a segunda maior temperatura de transição térmica agem como segmentos de troca (BEHL; LENDLEIN, 2007). Se o aumento da temperatura for maior do que a T_{trans} dos segmentos de troca, esses segmentos se tornam flexíveis (mostrados em vermelho) e o polímero pode ser deformado elasticamente. A forma temporária é fixada através do resfriamento abaixo da T_{trans} (mostrado em azul). Se o polímero for aquecido novamente, a sua forma permanente é recuperada (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Portanto, se a amostra tiver sido previamente deformada pela aplicação de uma tensão externa, o segmento irá voltar à sua forma inicial assim que essa tensão tenha sido liberada (BEHL; LENDLEIN, 2007).

As reticulações são empregadas no curso da memorização de forma a memorizar a forma original. As cadeias de rede reversível são projetadas para ter uma transição térmica em determinada temperatura, a qual pode ser a temperatura de transição vítrea T_g (quando as cadeias de rede reversível são amorfas) ou a temperatura de fusão T_m (quando as cadeias de rede reversível são cristalinas) (WENG et al., 2012).

As cadeias de rede reversível são flexíveis e, portanto, os polímeros podem desenvolver grande deformação acima da temperatura de transição. Em contraste, eles são congelados para perder mobilidade, e assim os polímeros podem se tornar fixos em uma forma temporária abaixo da temperatura de transição (WENG et al., 2012).

A figura 10 ilustra o desempenho de polímeros com memória de forma. A forma permanente dos polímeros formados a partir de 1 e 2 é a do bastão, a qual foi deformada para uma espiral (forma temporária) durante o processo de programação. Sob a influência de uma corrente de ar quente em uma temperatura de 70 °C, a forma permanente é recuperada assim que a temperatura de transição T_{trans} é

atingida. A forma permanente é recuperada com uma precisão de mais de 99 % com as condições de programação apropriadas e otimizadas (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Figura 10 - Transição da forma temporária (espiral) para a forma permanente (bastão) de uma rede de memória de forma que foi sintetizada a partir de poli (ϵ -caprolactona) dimetacrilato (1) e butilacrilato (2; conteúdo do co-monômero: 50 % em massa). A temperatura de transição vítrea deste polímero é de 46 °C e o processo de recuperação leva 35 s após o aquecimento a 70 °C (LENDLEIN; KELCH, 2002).

González-García et al. (2011) analisaram o efeito do polímero com memória de forma à base de poliuretano, que consiste de dois segmentos de copolímeros de bloco, utilizado como revestimento orgânico para a proteção de metais contra a

corrosão. Quando o revestimento é danificado, uma autorreparação (*self-healing*) física e consequente recuperação das propriedades de barreira são induzidas após um aumento na temperatura. De fato, o tratamento térmico leva à relaxação da matriz com mobilidade do polímero e à uma subsequente cobertura da área danificada.

3.2.2.3. Aditivação do revestimento com microcápsulas contendo formador de filme

Suryanarayana, Rao e Kumar (2008) e Restrepo (2012) desenvolveram revestimentos autorreparadores com óleos secantes microencapsulados. O óleo de linhaça junto com secantes foi utilizado como agente reparador devido à sua habilidade de formar filmes pela polimerização oxidativa em contato com o oxigênio da atmosfera. Microcápsulas de casca constituída de ureia-formaldeído contendo óleo secante no seu núcleo foram sintetizadas por polimerização superficial *in situ*.

As microcápsulas foram incorporadas em uma solução de resina epóxi, a qual foi preparada pela diluição de uma resina epóxi de baixo peso molecular em uma mistura de solvente xileno/butanol. O conteúdo sólido da solução epóxi foi mantido em 90 % em massa. Foi utilizado um endurecedor de poliamina ciclo alifática em uma quantidade estequiométrica para a cura. As microcápsulas foram então adicionadas sob lenta agitação na solução da resina epóxi em temperatura ambiente. Após uma agitação de 15 min, a composição foi misturada com a quantidade necessária de endurecedor. Chapas limpas de aço carbono foram pintadas de um lado com o auxílio de um pincel para se obter uma espessura média de película seca de aproximadamente 150 μm . Após 7 dias de cura, foi feito um corte em forma de cruz nas tiras que foram mantidas em ambiente por 24 h. As microcápsulas presentes na tinta foram rompidas durante o corte e liberaram o material autorreparador sobre os defeitos provocados (cortes), e mostraram uma cicatrização eficiente com propriedades anticorrosivas satisfatórias (SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008).

Szabó et al. (2011) encapsularam óleo vegetal em microcápsulas de ureia-formaldeído por polimerização em emulsão. A ureia foi dissolvida em uma solução

aquosa de álcool polivinílico e o óleo vegetal foi emulsificado por agitação ou por ultrassom. Após a obtenção das microcápsulas, estas apresentaram diâmetro médio de 25 µm para as produzidas sob agitação e de 1 a 10 µm para as microcápsulas produzidas com o uso de ultrassom. Para a aditivação no revestimento, as microcápsulas foram misturadas no *primer* da tinta e depois espalhadas em cupons de aço carbono jateados com areia. A espessura do revestimento seco foi de 50 µm e as chapas pintadas ficaram secando por uma semana. Depois disso, foram cortadas em forma de cruz, e colocadas em um meio corrosivo contendo uma solução de cloreto de sódio e sulfato de sódio com pH 6,5 a fim de analisar a eficiência da autorreparação das microcápsulas. A corrosão foi acompanhada visualmente através do registro fotográfico. O processo de autorreparação do metal através da liberação do formador de filme quando um defeito é provocado foi avaliada por microscopia de fluorescência.

Aoki et al. (2014) desenvolveram microcápsulas poliméricas de ureia-formaldeído-melamina contendo óleo de linhaça no seu núcleo, com tamanhos variando de 20 a 200 µm, para serem aditivadas em uma tinta epóxi a base de solvente a fim de torná-la autorreparadora. Quando o revestimento anticorrosivo sofre um dano mecânico, as microcápsulas são ativadas e liberam o seu material na região em que esse defeito foi formado. Após o tempo de cura, o óleo de linhaça forma um filme aderente sobre o metal protegendo-o da corrosão. As microcápsulas podem ser armazenadas em um diluente orgânico por um período superior a 30 dias, garantindo a estabilidade e integridade das mesmas.

3.2.2.4. Aditivação do revestimento com microcápsulas ou *nanocontainers* contendo inibidor de corrosão

A adição direta de um inibidor de corrosão em formulações de tintas para revestimento pode causar a liberação incontrolável de inibidores de corrosão, conduzindo ao esgotamento rápido do potencial anticorrosivo ativo e um borbulhamento osmótico no filme polimérico (CHOI et al., 2011).

Uma das formas de se desenvolver sistemas ativos é introduzir diretamente no revestimento um inibidor de corrosão ambientalmente viável, como as aminas

primárias. No entanto, podem ocorrer reações indesejadas entre as moléculas do inibidor e os constituintes do revestimento da matriz polimérica. Esse é um dos principais motivos pelo qual os pesquisadores deixaram de tentar inserir o inibidor diretamente no revestimento e passaram então a tentar encapsulá-lo (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

Dessa forma, o inibidor de corrosão pode ser encapsulado em uma microcápsula polimérica, ou carregado em partículas nanométricas chamadas de *nanocontainers*.

Nanocontainer (ou nanorreservatório) é um volume de tamanho nano preenchido com uma substância ativa confinada no núcleo de um poro e/ou uma casca que impede o contato direto entre o agente ativo e o ambiente adjacente (ZHELUDKEVICH; TEDIM; FERREIRA, 2012).

Falcón, Otubo e Aoki (2015) sintetizaram estruturas de sílica mesoporosa para utilizar como *nanocontainer* e carregaram as mesmas com dodecilamina como inibidor de corrosão, que foram previamente embebidas em um *primer* alquídico com uma relação de 15 % em massa de sílica mesoporosa. O desempenho anticorrosivo deste *primer* alquídico foi testado em aço carbono revestido, pela exposição direta das amostras revestidas com um defeito provocado em um meio corrosivo contendo uma solução de NaCl 0,01 mol/L. Os resultados da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) mostraram que esse complexo sistema de poros fornece uma elevada capacidade de carregamento e a liberação do inibidor se mostrou eficiente.

Andreeva et al. (2009) patentearam um revestimento contendo inibidor de corrosão empregando um método de preparação por *layer-by-layer*, que utiliza camadas alternadas de polieletrólitos compostas por uma primeira camada interna de espécies orgânicas, uma camada de inibidor de corrosão e uma segunda camada de espécies orgânicas. O complexo de inibidor do tipo “*sandwich*” é sensível a estímulos externos (mudança de pH) e é capaz de liberar o inibidor de corrosão em resposta a estes estímulos. O inibidor é selecionado a partir de um grupo que consiste de salicilaldoxima, 8-hidroxiquinolina, ácido quináldico, mecaptobenzotiazol, benzotriazol e toliltriazol. A escolha do inibidor vai depender dos materiais e estruturas metálicas específicas a serem protegidas.

Katsiaryna et al. (2011) patenteou um revestimento contendo inibidores de corrosão orgânicos carregados em um *nanocontainer* composto por paredes feitas de polímeros ou polieletrólitos dispostos em camadas alternadas positivamente, como o polietilenoimina (*PEI*) ou negativamente, como o poliestireno sulfonato (*PSS*). Depois de aditivados em um *primer*, os *nanocontainers* liberam o inibidor de corrosão em resposta a uma radiação eletromagnética no UV – Visível, catalisada pelo TiO_2 na forma anatase. Uma segunda camada superior sem os *nanocontainers* previne uma abertura espontânea dos *nanocontainers* contidos no *primer*. Esse revestimento é capaz de liberar o inibidor de corrosão se a camada superior protetiva sofrer áreas de defeito que permitam a exposição à radiação eletromagnética.

Mehta e Bogere (2009) estudaram o microencapsulamento de um inibidor de corrosão industrial, a fim de analisar a eficiência da proteção contra a corrosão. As microcápsulas adquiridas pela empresa Thies Technology, Inc. foram misturadas e incorporadas em um *primer* de epóxi que foi aplicado na superfície do aço. Após isso, foi aplicada uma camada de poliuretano (*top coating*) sobre a mesma. A figura 11 mostra um esquema com o sistema de revestimento estudado em um teste com chapas metálicas pintadas. Basicamente, o revestimento é um sistema de duas camadas consistindo de *primer* e camada superior. Para avaliar o desempenho do inibidor de corrosão foram montados dois tipos de revestimentos, sendo um sistema contendo as microcápsulas reparadoras aditivadas em um *primer* e o outro sistema sem a presença das microcápsulas.

Figura 11 - Sistema de revestimento de duas camadas e nomenclatura para identificar as tiras de teste (MEHTA, 2009).

As microcápsulas foram lentamente adicionadas e dispersas com o auxílio de uma espátula plástica em pequenas quantidades nas duas partes uniformemente pré-

misturadas do *primer* para serem aplicadas nos cupons jateados com areia. Aproximadamente 12 % em massa da concentração das microcápsulas foi determinado como sendo o ideal para o meio dispersivo, a fim de ter uma viscosidade aceitável para promover uma fácil aplicação do *primer* nos cupons. Após a aplicação, as espécies foram secas em temperatura ambiente por uma semana antes da aplicação da camada superior. A avaliação do efeito de autorreparação foi feita utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (MEHTA, 2009).

Cotting e Aoki (2016) avaliaram o desempenho de uma mistura de silanol com íons de Ce (III) como inibidores de corrosão, encapsulados em microcápsulas de poliestireno através do método de polimerização em emulsão dupla e evaporação do solvente. As microcápsulas obtidas foram adicionadas numa resina epóxi bicomponente para analisar o seu efeito autorreparador na proporção de 30 % em massa. O efeito *self-healing* foi comprovado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina.

3.3. Produção das microcápsulas

O primeiro passo para qualquer processo de encapsulamento é fazer uma dispersão do material líquido ou sólido em um meio adequado. Esta etapa é extremamente importante, visto que a distribuição do tamanho da partícula das microcápsulas finais é determinada pela distribuição deles no material dispersivo. Agentes tensoativos (agentes dispersantes) e estabilizadores são indispensáveis no meio, bem como o uso de equipamentos de alta dispersão por cisalhamento para se obterem microcápsulas de um diâmetro apropriado, por exemplo, 10 - 50 μm (EMERALD, 1988).

Microcápsulas que liberam seu conteúdo quando expostas a uma série de estímulos podem ser fabricadas utilizando-se uma variedade de técnicas convencionais como *spray drying*, coextrusão, polimerização interfacial ou separação de fases (ABBASPOURRAD; DATTA; WEITZ, 2013).

As técnicas de microencapsulamento podem ser divididas em dois grandes grupos, os processos químicos e os físicos, sendo que este último subdivide-se em processos físico-químicos e físico-mecânicos. Na tabela 2 estão citados alguns dos processos mais importantes utilizados para o microencapsulamento.

Tabela 2 - Diferentes técnicas usadas para o microencapsulamento (Adaptado de Ghosh (2009))

Processos Químicos	Processos Físicos	
	Processos Físico-Químicos	Processos Físico-Mecânicos
<ul style="list-style-type: none"> Polimerização em suspensão, dispersão ou emulsão Policondensação 	<ul style="list-style-type: none"> Coacervação Montagem <i>Layer-by-layer</i> (LbL) Encapsulamento sol-gel Microencapsulamento assistido por CO₂ supercrítico 	<ul style="list-style-type: none"> <i>Spray-drying</i> Revestimento em leito fluidizado Técnicas centrífugas Encapsulamento a vácuo Encapsulamento eletrostático

A coacervação complexa é considerada um método promissor para o microencapsulamento, devido a sua elevada carga e às diferentes possibilidades de liberação controlada, como por uma tensão mecânica, temperatura ou por liberação prolongada. Esse processo trata-se de uma separação de fases baseada em uma desolvatação simultânea de polieletrólitos carregados, dispostos alternadamente, de forma que suas cargas fiquem opostas e é induzida por modificações no meio (JUN-XIA; HAI-YAN; JIAN, 2011).

Portanto, coacervação refere-se à separação de uma fase líquida em uma fase rica em polímeros (coacervato) e uma fase pobre em polímeros (WANG; ADHIKARI; BARROW, 2014).

Entre os materiais utilizados para a produção destas microcápsulas, os mais comuns são a goma arábica usada como polieletrólito negativo e a gelatina que é utilizada como polieletrólito positivo. A coacervação complexa permite produzir com elevada eficiência microcápsulas com excelentes características de liberação controlada e resistência ao calor. Porém, os problemas relacionados a este método envolvem um

efeito de liberação em explosão, agregação e congutinação. Além disso, agentes de cura contendo o grupo funcional aldeído que é considerado tóxico, como formaldeído e glutaraldeído, são frequentemente empregados em processos de produção das microcápsulas e causam problemas de resíduos tóxicos nas microcápsulas obtidas, restringindo o seu uso em inúmeras aplicações (YANG et al., 2014)

O processo de coacervação é amplamente utilizado em indústrias alimentícias e farmacêuticas para encapsular ingredientes bioativos e tem sido também usado para encapsular óleo de peixe (WANG; ADHIKARI; BARROW, 2014).

Apesar das inúmeras e diferentes abordagens e materiais disponíveis para produzir microcápsulas, bem como o controle simultâneo sobre as dimensões das cápsulas e a composição química das mesmas, combinado com uma alta eficiência de encapsulamento, é frequentemente muito difícil obter um processo com uma única etapa. *Templates* (moldes) de dupla emulsão em dispositivos de microfluidização tem mostrado superar essas dificuldades, permitindo um fino controle das dimensões do *template* e oferecendo alta flexibilidade no que diz respeito aos materiais possíveis que podem ser usados para depois formar a casca da cápsula (CHEN; ERB; STUDART, 2012).

Polimerização interfacial é utilizada para sintetizar microcápsulas contendo fase óleo ou água como núcleo, contendo indicadores de corrosão (como a fenolftaleína), inibidores de corrosão e agentes *self-healing*. A polimerização *in situ* é utilizada para sintetizar microcápsulas com indicadores de corrosão e agentes de *self-healing*, principalmente em microcápsulas que contenham óleo como núcleo, onde a água é usada como a fase contínua (WENYAN; BUHROW; JOLLEY, 2011).

Embora existam diferentes métodos de microencapsulamento, será discutido com mais detalhes apenas o método de emulsão e polimerização interfacial, adotado neste trabalho por ser o mais comumente empregado na literatura.

3.3.1. Métodos de encapsulamento

A seguir serão discutidos os diferentes métodos de encapsulamento para microcápsulas poliméricas contendo formador de filme e para as microcápsulas e/ou *nanocontainers* contendo inibidor de corrosão.

3.3.1.1. Métodos para encapsular material orgânico fase óleo

Suryanarayana, Rao e Kumar (2008) prepararam microcápsulas por polimerização *in situ* de resina de ureia-formaldeído para formar uma casca sobre gotículas de óleo de linhaça. O processo abrange uma reação da ureia e formaldeído, para obter metilol-ureias, que depois condensam sob condições ácidas para formar o material da casca. O encapsulamento do óleo de linhaça nas cápsulas acontece simultaneamente durante a formação das reticulações do polímero ureia-formaldeído. Os reagentes ureia e formaldeído são solúveis em água e quando o pH é acidificado e a solução aquecida a 55 °C, ambos reagem para formar poli(ureia-formaldeído) (PUF).

Durante o estágio inicial da polimerização, a molécula de ureia-formaldeído é rica em grupos polares e é compatível com a água. O número de grupos polares vai gradualmente se reduzindo à medida que o peso molecular do polímero aumenta. Finalmente, após alcançar certo peso molecular, a molécula polimérica hidrofílica ureia-formaldeído vai se transformar em hidrofóbica, levando à separação da fase aquosa e ficando depositada nas gotículas de óleo já emulsificadas (fase orgânica hidrofóbica). Esse processo continua e uma fina casca é formada sobre as gotículas de óleo. A espessura da casca foi aperfeiçoada de tal forma que a casca contivesse a máxima quantidade de material nucleado (SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008).

Miguel et al. (2016) encapsularam com êxito o óleo de linhaça em uma casca de ureia-formaldeído por uma polimerização ácida em uma única etapa. O microencapsulamento foi feito através de uma polimerização em emulsão, na qual foram utilizados o álcool polivinílico (poli(vinyl alcohol) - PVA) que age como um

coloide protetor e o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (sodium dodecylbenzenesulfonate - *SDBS*) que é um tensoativo aniônico. Os autores adicionaram também duas gotas de 1-octanol para eliminar a espuma da superfície da emulsão. As microcápsulas obtidas foram avaliadas por análise termogravimétrica (thermogravimetric analysis - *TGA*), espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (Fourier transform infrared spectroscopy - *FTIR*) e por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*).

Como já mencionado anteriormente, Aoki et al. (2014) prepararam microcápsulas poliméricas de ureia-formaldeído-melamina contendo óleo de linhaça no seu núcleo, utilizando para isto do método de polimerização em emulsão.

Nesterova et al. (2012) sintetizaram microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça encapsulado com o intuito de reduzir o tamanho das microcápsulas, a fim de serem posteriormente aditivadas em uma tinta epóxi para fornecerem propriedades autorreparadoras a um revestimento anticorrosivo, utilizando para isto o método de polimerização *in situ*.

3.3.1.2. Métodos para encapsular material solúvel em água

Grande parte dos trabalhos que mostram o encapsulamento de inibidores de corrosão utiliza o método de polimerização em emulsão.

Um dado material do núcleo pode ser encapsulado na forma de uma solução, emulsão ou processo de dispersão. O tamanho da partícula da microcápsula é geralmente determinado nesta etapa de formação da gotícula do núcleo. Cho, Kwon e Cho (2002) sintetizaram microcápsulas contendo material de troca de fase, de tamanho inferior a 1 μm , para a aplicação em fibras adaptáveis térmicas. Materiais de troca de fase podem absorver, armazenar e liberar grandes quantidades de calor latente sobre uma faixa de temperatura definida enquanto o material troca de fase ou estado. As microcápsulas foram preparadas pelo método de polimerização interfacial utilizando os monômeros tolueno-2,4-diisocianato e dietilenotriamina em um sistema de emulsão. Na polimerização em emulsão na presença de um emulsificante, o material do núcleo é emulsificado no meio, neste caso, o

octadecano foi usado como material de troca de fase e o tensoativo não iônico NP-10 (poli(etileno glicol) nonilfenil éter) foi usado como emulsificante.

Kim et al. (2003) produziram microcápsulas ocas reticuladas com poli(metil metacrilato) por polimerização em emulsão água-em-óleo-em-água (A/O/A) e a sua aplicabilidade em encapsular ingredientes solúveis em água foi avaliada. Emulsões múltiplas A/O/A são sistemas de três fases, nos quais pequenas gotículas aquosas internas envoltas por um tensoativo primário de estabilização de camada são dispersas na fase óleo, a qual é dispersa na fase externa aquosa e também é envolta por uma camada de tensoativo secundária. As propriedades de liberação de um fosfato monossódico foram controladas considerando-se a densidade da rede da parede polimérica nas microcápsulas e a eficiência da liberação desse composto das microcápsulas para a outra fase aquosa foi determinada através de análises de condutividade. Foram feitas imagens da superfície e da parte interna das microcápsulas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (*SEM*) e um microscópio óptico (*MO*), a fim de observar a morfologia e estrutura das microcápsulas.

3.3.2. Método de emulsão/polimerização *in situ*

Processos *in situ* como polimerização por emulsão, dispersão, precipitação e suspensão e policondensações interfaciais são as técnicas químicas mais utilizadas para o microencapsulamento (GHOSH, 2009).

Em uma polimerização *in situ*, a formação da casca da cápsula ocorre devido à polimerização dos monômeros aderidos ao *template* de encapsulamento, entretanto, agentes reativos não precisam ser adicionados no material do núcleo (BENITA, 1996).

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo que envolve a emulsificação de um monômero de caráter hidrofóbico em água por um emulsificante óleo-em-água, seguido pela reação de iniciação com um iniciador solúvel em água ou com um iniciador solúvel em óleo. Uma grande área interfacial óleo-água é gerada ao passo que os núcleos das partículas se formam e crescem

em tamanho com o progresso da polimerização. Portanto, é necessário um estabilizante efetivo, como os tensoativos iônicos e não iônicos, ou um coloide protetor (como o álcool polivinílico), os quais possam ser fisicamente adsorvidos ou quimicamente incorporados na superfície da partícula, a fim de prevenir que as partículas de látex interativas sofram coagulação (CHERN, 2006).

Portanto, o método de encapsulamento por polimerização em emulsão consiste em criar uma emulsão óleo-em-água, onde o óleo é o agente ativo e a água é o agente dispersivo, sendo que o monômero e o tensoativo formam a outra fase. Após agitação, é formada a emulsão, e então se adiciona um iniciador que cria ao redor do tensoativo uma camada de polímero protetor (COTTING, 2012).

A figura 12 exemplifica o encapsulamento utilizando a técnica de polimerização por emulsão a partir da superfície de óxidos inorgânicos.

Figura 12 - Encapsulamento de partículas inorgânicas através de um mecanismo de polimerização em emulsão: (I) formação da bicamada de surfactante na superfície das nanopartículas; (II) solubilização dos monômeros; (III) polimerização dos monômeros no interior das gotículas (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

3.4. Emulsão e tipos de tensoativos

Emulsões são dispersões de duas fases líquidas imiscíveis entre si, usualmente água e óleo, estabilizadas pela presença de agentes emulsivos, localizados na interface óleo/água (FRANGE; GARCIA, 2010).

Geralmente, as emulsões são classificadas de acordo com a distribuição do óleo e das fases aquosas. Um sistema que consiste de gotículas de óleo dispersas em uma fase água é conhecido como emulsão óleo-em-água (O/A), enquanto que um sistema que contém gotículas de água dispersas em uma fase óleo é conhecido como água-em-óleo (A/O) ou emulsão inversa (FOUDAZI et al., 2015).

Os agentes emulsivos, com propriedade de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, têm papel fundamental na estabilização de emulsões, porém estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de se contrapor totalmente à energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Logo, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e procura-se utilizar meios de se retardar ao máximo a separação das fases (FRANGE; GARCIA, 2010).

Emulsões mais estáveis são preparadas quando se utilizam misturas de emulsionantes, sendo um para formação de emulsões O/A e outro para formação de emulsões A/O. Agentes emulsivos hidrofílicos e lipofílicos alinham-se um ao lado do outro, conferindo maior rigidez e resistência ao filme emulsivo, através de ligações de hidrogênio (FRANGE; GARCIA, 2010).

Dois níveis de estrutura podem ser considerados para uma emulsão: a geometria interfacial das gotículas individuais e as configurações estéricas ou posicionais das gotículas. A natureza deformável das gotículas fornece a possibilidade de configurações interfaciais diferentes, as quais variam de esféricas a quase poliédricas. As configurações posicionais das gotículas podem ser classificadas como ordenadas ou desordenadas. Para ambos os tipos de emulsão, a estrutura é fortemente dependente da fração de volume da fase dispersa (FOUDAZI et al., 2015).

Os componentes principais de uma emulsão são um monômero, um dispersante (geralmente a água), um tensoativo e um iniciador solúvel em água. O produto disto

é chamado de látex ou látice que é uma emulsão ou dispersão coloidal. Os látexes são classificados em naturais, sintéticos e artificiais. Os látexes naturais são obtidos através de processos metabólicos em células de algumas espécies de plantas; os látexes sintéticos são produzidos pela polimerização em emulsão de compostos insaturados em meio aquoso e os látexes artificiais são gerados pela dispersão de um polímero em um líquido. Como os látexes são instáveis termodinamicamente, o sistema coloidal geralmente é estabilizado por meio de tensoativos, que têm a função de estabilizar as gotas dos monômeros em emulsão, auxiliando na geração de micelas e na estabilização das partículas do polímero em crescimento (SHAH, 2012).

Tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar ligada a outra parte com característica polar. Logo, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo. A parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentrações de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Já a parte apolar tem origem em uma cadeia carbônica que pode ser linear, ramificada ou com partes cíclicas (DALTIM, 2011).

Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula (constituem dipolos). Portanto, para ser solúvel em água, um tensoativo deve apresentar cargas, sejam elas negativas ou positivas, ou grupos polares como grupos OH ou etóxi. Se a região polar apresenta carga negativa, este tipo de tensoativo é chamado de tensoativo aniônico. Pelo fato dele apresentar dois efeitos que, somados, concentram cargas, a parte polar desse tipo de tensoativo apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água (DALTIM, 2011).

Os tensoativos catiônicos apresentam carga positiva verdadeira na região polar da molécula e são, normalmente, menos solúveis em água que os tensoativos aniônicos (DALTIM, 2011).

A estabilização das emulsões utilizando-se tensoativos catiônicos ocorre pela repulsão eletrostática entre as cargas positivas de suas moléculas, como está ilustrado na figura 13.

Figura 13 - Esquema ilustrativo da estabilização das gotículas de óleo com tensoativo catiônico através da repulsão eletrostática entre as cargas.

Além das classes de tensoativos aniônicos e catiônicos que apresentam cargas negativa e positiva em suas partes polares, ainda existe uma categoria de tensoativos na qual não há cargas verdadeiras, ou seja, não são originados de sais dissociados, mas apenas concentração de cargas em virtude das ligações polares das moléculas. Como exemplos têm-se os etoxilados, que são chamados de tensoativos não iônicos. Enquanto nos tensoativos aniônicos e catiônicos, as cargas responsáveis pela solubilidade em água estão concentradas em poucos átomos, nos tensoativos não iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados pela cadeia polimérica (DALTIM, 2011).

Um estabilizador efetivo como os tensoativos iônicos, não iônicos e colóides protetivos, como por exemplo, hidroxietil celulose e álcool polivinílico, os quais podem ser fisicamente adsorvidos ou quimicamente incorporados na superfície das partículas, são necessários para prevenir que as partículas de látex interativas sofram coagulação (CHERN, 2006).

Normalmente, tensoativos aniônicos e catiônicos não podem ser misturados em uma mesma solução por causa do risco de se neutralizarem e formarem um composto sem cargas, portanto insolúvel em água e que precipita na solução durante sua aplicação (DALTIM, 2011).

Os tensoativos não iônicos não possuem cargas verdadeiras, mas apenas concentração de cargas em virtude das ligações polares das moléculas. Portanto, esses tensoativos formam gotículas que apresentam dupla camada elétrica com

pouca densidade de carga e, portanto, apresentam valores pequenos de potencial zeta. Logo, a estabilização das emulsões e dispersões com tensoativos não iônicos ocorre pelo impedimento estérico de suas moléculas, que geralmente apresentam partes polares muito longas, como está mostrado na figura 14 (DALTIM, 2011).

Figura 14 - Esquema ilustrativo da estabilização das gotículas de óleo com tensoativo não iônico através do impedimento estérico (DALTIM, 2011).

Essa repulsão entre as gotículas por efeito estérico impede a aproximação entre elas e, portanto, sua coalescência. Diante disso, forma-se uma emulsão que pode ser mais ou menos estável, dependendo dos tipos de tensoativos usados, da configuração da camada, da afinidade das partes polar e apolar da molécula pela água e pelo óleo, bem como da relação de peso entre essas partes (DALTIM, 2011).

Existe ainda outra classe de tensoativos conhecidos como anfóteros. Esses tensoativos se comportam como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução em que se encontram, para isso apresentam tanto a carga negativa como a positiva na mesma molécula. Portanto, os tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva e de forma análoga, os tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos catiônicos em meio ácido (DALTIM, 2011).

Perto do ponto isoelétrico, estes tensoativos possuem ambas as cargas sendo neste caso verdadeiramente anfóteros, possuem frequentemente um mínimo de atividade interfacial juntamente com um máximo de solubilidade em água. Um exemplo de tensoativos anfóteros utilizados como aditivos de inibidores de corrosão são os compostos quaternizados, sendo que os mais empregados são as betaínas e

sulfobetaínas ou taurinas, as quais possuem um único grupo metileno entre o ácido e o amônio quaternário (SALAGER, 2002).

3.4.1. Técnicas para caracterização de emulsões

A determinação do tamanho da gotícula da emulsão é provavelmente a forma mais importante de caracterização, já que ela influencia nas propriedades da emulsão como a reologia, textura, estabilidade e vida útil, aparência, sabor, etc. O tamanho dessas gotículas depende de uma série de parâmetros, sendo um dos mais relevantes a proporção da fase óleo em água (O/A). Porém, é muito difícil concluir sob quais condições o diâmetro médio da gotícula aumenta ou diminui com o aumento da concentração da fase óleo (HADNADEV et al., 2013).

Partal et al. (1997) estudaram a influência que a concentração e a temperatura exercem no comportamento viscoso de emulsões estabilizadas por um éster de sucrose de alto equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL). Eles concluíram que, tanto o emulsificante, como a concentração de óleo aumentam a viscosidade da emulsão, devido a um sistema mais estruturado com um menor tamanho de gotícula e polidispersabilidade. Um aumento na temperatura geralmente leva a uma diminuição da viscosidade da emulsão. Entretanto, em altas concentrações de óleo, a coalescência e a separação de fases podem ocorrer em baixas temperaturas. Por outro lado, a alta temperatura e o rompimento de gotículas devido à forças de cisalhamento podem levar a um aumento na viscosidade.

3.4.1.1. Distribuição de tamanho de gotículas obtida pela técnica de difração de laser

A difração de laser é uma técnica amplamente utilizada para determinação do tamanho de partículas para materiais que vão desde alguns nanômetros a vários milímetros de tamanho, devido à sua simplicidade e precisão (MALVERN, 2015). A técnica se baseia no fato de que o padrão espacial de luz espalhada é uma função dos tamanhos das partículas da amostra analisada (STOJANOVIC; MARKOVIC,

2012), sendo possível, dessa forma, estimar distribuições de tamanho de partícula baseando-se nas imagens de difração formadas.

O espalhamento de luz por partículas depende de algumas características destas, como tamanho e fator de forma, também sendo de fundamental importância o conhecimento das características dielétricas das fases presentes na amostra, as quais estão relacionadas aos seus respectivos índices de refração (MORRISON; ROSS, 2002). Sabe-se ainda que partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser, enquanto que partículas pequenas dispersam a luz em ângulos maiores.

A relação entre espalhamento de luz e distribuições de tamanhos de partícula pode ser realizada por meio da teoria de Mie, que consiste em uma solução completa das equações de Maxwell para os padrões de dispersão de radiação eletromagnética consequente da presença de partículas em um determinado meio. Esta teoria requer o conhecimento das propriedades ópticas (índice de refração com componentes real e imaginário) tanto da fase dispersa quanto da fase dispersante, assim como do comprimento de onda da luz incidente (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Outras abordagens para se interpretar fenômenos de espalhamento de luz são possíveis de serem utilizadas além da teoria de Mie. Para partículas com tamanhos muito inferiores ao comprimento de onda da luz incidente, torna-se possível a aplicação da teoria de Rayleigh, enquanto que partículas com dimensões muito maiores permitem a utilização da aproximação de Fraunhofer, que não exige o conhecimento das propriedades ópticas da amostra (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Caso se observem as partículas através de um microscópio, obtêm-se projeções 2-D e há uma série de diâmetros disponíveis que podem ser medidos a fim de caracterizar a partícula. Se for adotado o comprimento máximo da partícula e usar isto como o tamanho, então está se afirmando que a partícula é uma esfera com esta dimensão máxima. Da mesma forma, se for utilizado o diâmetro mínimo ou um baseado em uma medida estatística como o diâmetro de Feret, isso dará outra resposta quanto ao tamanho da partícula. Por isso, cada técnica de caracterização mede uma propriedade diferente de uma partícula (comprimento, volume, área superficial máxima, etc.) e, portanto, apresentará uma resposta diferente em relação à outra técnica que meça uma dimensão alternativa.

Para populações de partículas com diferentes tamanhos, utilizam-se diferentes definições de tamanho médio, que são calculadas como relações entre os momentos da distribuição, definidos a seguir.

Para uma função “densidade populacional”, tem-se a equação 1.

$$n(x) \equiv \frac{\text{número de partículas}}{\text{unidade de variação do tamanho (x)}} \quad (1)$$

Define-se o momento de ordem k da distribuição através da equação 2.

$$L_k = \int_0^{\infty} x^k n(x) dx \quad (2)$$

Com base nos momentos, podem-se definir vários diâmetros médios, entre os quais os mais comuns são os representados pelas equações 3 a 5:

$$d(1,0) = \frac{L_1}{L_0} = \text{diâmetro médio baseado no número de partículas} \quad (3)$$

$$d(3,2) = \frac{L_3}{L_2} = \text{diâmetro médio baseado na área externa por unidade de volume das partículas, também conhecido como diâmetro médio de Sauter (Sauter mean diameter - SMD ou } D_{[3,2]}) \quad (4)$$

$$d(4,3) = \frac{L_4}{L_3} = \text{diâmetro médio baseado no volume das partículas, também conhecido como diâmetro médio de De Brouckere (} D_{[4,3]}) \text{ e pode ser equivalente à massa para uma densidade constante} \quad (5)$$

O diâmetro $d(4,3)$ pode ser obtido aplicando-se a equação 5, como visto na equação 6.

$$d(4,3) = \frac{L_4}{L_3} = \frac{\int_0^{\infty} x^4 n(x) dx}{\int_0^{\infty} x^3 n(x) dx} = \frac{x_0^4 N_0 + x_1^4 N_1 + \dots + x_{\infty}^4 N_{\infty}}{x_0^3 N_0 + x_1^3 N_1 + \dots + x_{\infty}^3 N_{\infty}} = \frac{x_0 x_0^3 N_0 + x_1 x_1^3 N_1 + \dots + x_{\infty} x_{\infty}^3 N_{\infty}}{x_0^3 N_0 + x_1^3 N_1 + \dots + x_{\infty}^3 N_{\infty}} \quad (6)$$

Multiplicando-se a equação (6) no numerador e no denominador por $\frac{\pi}{6}$ pode-se cancelar algumas expressões a partir do volume total de partículas mostrado na equação 7.

$$Volume\ total\ de\ partículas = \frac{\pi}{6} (x_0^3 N_0 + x_1^3 N_1 + \dots + x_\infty^3 N_\infty) = V_T \quad (7)$$

O diâmetro médio volumétrico pode ser expresso pela equação 8:

$$d(4,3) = \frac{x_0 V_0 + x_1 V_1 + \dots + x_\infty V_\infty}{V_T} = \text{diâmetro médio que pondera o tamanho das partículas pelo volume correspondente a cada tamanho} \quad (8)$$

Analogamente, o mesmo raciocínio pode ser utilizado para se obterem os outros dois diâmetros $d(3,2)$ e $d(1,0)$.

Além deles, existem alguns outros diâmetros que também podem ser utilizados para complementar o entendimento do sistema. O diâmetro da mediana volumétrica, representado por $D(v, 0,5)$, divide a população em duas partes, ou seja, 50 % da amostra tem um tamanho menor que este valor e 50 % possuem um tamanho maior (RAWLE, 2003).

$D(v, 0,1)$ indica que 10 % do volume de amostra são partículas com tamanhos menores que esse valor, enquanto que $D(v, 0,9)$ indica que 90 % são menores e 10 % são maiores que este valor (STOJANOVIC; MARKOVIC, 2012).

Neste trabalho adotou-se o diâmetro médio volumétrico ($D_{[4,3]}$) por ser o mais comumente utilizado nas indústrias. Como o tamanho desejado para as gotículas é na faixa dos 30 - 40 μm e as mesmas são consideradas esféricas esse diâmetro elucidará qual o diâmetro médio volumétrico em uma alíquota da solução. O diâmetro médio numérico foi utilizado apenas para as gotículas já selecionadas na melhor condição.

Como na técnica de medição do espalhamento de luz a concentração de partículas é um parâmetro importante, procurou-se manter a concentração óptica constante durante as análises. Essa concentração óptica é medida pela taxa de obscuração, a qual representa a porcentagem ou fração da luz incidente que é atenuada devido à extinção (espalhamento e/ou absorção) pelas partículas em suspensão.

3.4.1.2. Determinação do potencial zeta

Partículas de uma determinada substância adquirem cargas quando em contato com um meio polar, como a água. Tais cargas podem ter origens diversas, como a ionização de grupos funcionais presentes na superfície das mesmas ou adsorção de íons presentes no meio (SCHRAMM, 2005). Este fenômeno, por sua vez, influencia a distribuição dos íons na vizinhança das partículas, atraindo cargas de sinal oposto e repelindo aquelas de mesmo sinal. Consequentemente, há a formação da chamada dupla camada elétrica, cujo esquema pode ser observado na figura 15.

Figura 15 - Esquema ilustrando a dupla camada elétrica de Stern (JAFELICCI; VARANDA, 1999).

A dupla camada elétrica consiste em uma camada interna, a qual inclui íons adsorvidos e é geralmente denominada camada de Stern, bem como uma camada difusa na qual se distribuem íons de acordo com a influência de forças de natureza elétrica e térmica (SCHRAMM, 2005).

O potencial zeta pode ser utilizado como uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática entre partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que afetam a estabilidade de sistemas coloidais. Sua medição oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões (MALVERN, 2015).

Um valor de potencial zeta, em módulo, mais alto em uma mesma fase contínua indica que a partícula carregada apresenta uma espessura de camada de Stern maior e com maior densidade de cargas. Como essa camada é fixa à partícula, quanto mais espessa, maior a proteção de cada partícula contra a floculação e, portanto, maior a estabilidade dos sistemas coloidais ou emulsões. A adsorção de tensoativos na superfície da partícula altera a espessura da camada de Stern, caso o tensoativo consiga aumentar a densidade de carga ou o diâmetro efetivo da partícula, seu potencial zeta aumenta e, conseqüentemente, sua estabilidade também (DALTIM, 2009).

Sistemas coloidais com elevado potencial zeta em módulo (negativo ou positivo) podem ser considerados eletricamente estabilizados, enquanto que coloides com potenciais zeta pequenos tendem a coagular ou flocular. Em geral, um valor de 25 mV (positivo ou negativo) pode ser escolhido como valor arbitrário de separação entre superfícies com baixa e com alta quantidade de cargas. Coloides com potenciais entre 40 e 60 mV são considerados com boa estabilidade, e sistemas com potenciais superiores a 60 mV com excelente estabilidade (YU; XIE; CHEN, 2012).

Como exemplo desses critérios, Pollastri et al. (2014) que estudaram o potencial zeta de fibras minerais patogênicas para investigar a relação entre a reatividade da superfície e a patogenicidade das fibras, também utilizaram um valor de separação entre suspensões estáveis e instáveis de 30 mV (positivo ou negativo), o que é próximo ao que foi encontrado na literatura e ao valor adotado neste trabalho que foi, em módulo, 25 mV.

Uma das técnicas mais empregadas para a estimativa do potencial zeta é aquela que se baseia na mobilidade eletroforética de uma partícula carregada. Quando um campo elétrico é aplicado através de um eletrólito, partículas carregadas suspensas no meio são atraídas em direção ao eletrodo de carga oposta. Em oposição a esse movimento atuam forças viscosas, as quais tendem a fazer o deslocamento das partículas atingirem o equilíbrio (MALVERN, 2015). A velocidade de uma partícula em um campo elétrico unitário é denominada mobilidade eletroforética (U_E) e pode ser descrita pela equação de Henry conforme equação 9:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\psi_d f(\kappa a)}{3\eta} \quad (9)$$

Sendo ε a constante dielétrica, η a viscosidade e $f(\kappa a)$ a função de Henry, na qual κ é o comprimento de Debye e a é o raio da partícula.

A mobilidade eletroforética pode ser estimada por meio de vários métodos, sendo um deles o baseado em velocimetria por efeito Doppler em um feixe de laser. Esta técnica fundamenta-se na frequência de alterações nos padrões de espalhamento de luz causadas por partículas em movimento, a qual pode ser relacionada com a velocidade de deslocamento das mesmas.

3.5. Monitoramento da polimerização do óleo de linhaça pela medida de sua viscosidade

Os óleos secantes são triglicérides naturais que contêm uma elevada porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados com propriedades de secagem ao ar. Estes ácidos graxos se oxidam para formar uma rede tridimensional que protege o metal de espécies corrosivas (MIGUEL et al., 2016).

O óleo de linhaça é composto por ácidos graxos saturados que variam de 6 – 11 % e de ácidos graxos poli-insaturados como o oleico 13 – 29 %, linoleico 17 – 30 % e linolênico 47 – 55 %, o que faz do óleo de linhaça um dos mais ricos em ácidos graxos essenciais (OLIVEIRA et al., 2013).

A quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos do óleo de linhaça favorece a ocorrência de reações químicas que levam à polimerização oxidativa do óleo, através da reação com o oxigênio molecular do ar quando na presença de catalisadores, formando uma película protetora sobre o local (MENEGETTI; MENEGETTI; LIMA, 2013).

O processo de secagem da polimerização oxidativa é dividido em duas etapas: oxidação e polimerização. A etapa de oxidação caracteriza-se por uma série de reações com o oxigênio molecular presente na atmosfera e após isso ocorre a formação e decomposição de hidroperóxidos, que por fim envolve etapas de

iniciação e propagação. A polimerização ou terminação é a etapa final do processo e caracteriza-se por um aumento no tamanho da cadeia e, portanto, da massa molecular das moléculas, logo é nesta etapa que ocorre o endurecimento da película ou filme protetor (MENEGETTI; MENEGETTI; LIMA, 2013).

A figura 16 ilustra o início de um processo de secagem por polimerização oxidativa.

Figura 16 - Reações que ilustram a natureza do processo de polimerização oxidativa, mostrando a formação de radicais livres (Adaptado de Meneghetti, Meneghetti e Lima (2013)).

Devido a isso, o óleo de linhaça é um dos óleos secantes mais utilizados na formulação de tintas e o encapsulamento do mesmo tem sido alvo de diversas pesquisas para a formulação de revestimentos anticorrosivos (MIGUEL et al., 2016).

Meneghetti (1996) estudou a cinética de reação da polimerização oxidativa do óleo de linhaça utilizando os catalisadores octoato de cobalto, de chumbo e de zircônio. O autor empregou a medida de viscosidade cinemática para acompanhar a evolução da reação de polimerização do óleo com o tempo, pois o aumento da viscosidade

indica um aumento no peso molecular do óleo. Esta metodologia foi comprovada com a utilização da cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography* - GPC).

A viscosidade de um fluido é a resistência interna oferecida pelas forças de interação das moléculas ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido, ou seja, é uma resistência ao fluxo (CANCIAM, 2010).

A viscosidade é altamente sensível à temperatura. O estudo da viscosidade de óleos vegetais mostra que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Isto se deve ao fato das moléculas em estado líquido possuírem maior energia em altas temperaturas, podendo resistir mais intensamente às forças intermoleculares coesivas, conseguindo assim, se mover mais livremente (MACEDO et al., 2013).

Logo, durante medidas de viscosidade de óleos vegetais, que já são líquidos em temperatura ambiente, é imprescindível o controle da temperatura (ESTEBAN et al., 2012).

O efeito da temperatura na viscosidade cinemática de um líquido é descrito pela equação de Arrhenius (equação 10).

$$\eta = A_1 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

sendo η a viscosidade cinemática, E_a a energia de ativação do fluido, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A viscosidade dinâmica ou absoluta pode ser calculada pela equação 11:

$$\mu = \eta \cdot \rho \quad (11)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica e ρ a densidade do fluido.

O sistema internacional (SI) de unidades para viscosidade dinâmica é $Pa \cdot s$ e para a viscosidade cinemática é $m^2 \cdot s^{-1}$ (ESTEBAN et al., 2012).

3.6. Técnicas de avaliação do efeito de autorreparação em tintas

A seguir serão brevemente abordadas as técnicas utilizadas para comprovar a eficiência da liberação do material protetor das microcápsulas e o seu consequente desempenho na proteção contra a corrosão.

3.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) para avaliação do desempenho da tinta e do efeito de autorreparação

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) além de ser uma técnica rápida, precisa e não destrutiva, fornece informações detalhadas de sistemas sob análise como mecanismos eletroquímicos e cinética das reações.

Algumas das vantagens em se utilizar esta técnica se devem ao fato da *EIS* empregar sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, fornecer o estudo de reações de corrosão e também porque a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas em uma mesma medida (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica é bastante empregada para avaliar a liberação de um formador de filme a partir das microcápsulas e para verificar a habilidade de autorreparação de uma tinta, bem como verificar a eficiência das microcápsulas quando estas são adicionadas como *primer* em revestimentos inteligentes aplicados em uma superfície metálica. Szabó, Telegdi e Nykos (2015) produziram microcápsulas de ureia-resorcinol-formaldeído nas quais os compostos do seu núcleo variaram entre: óleo de linhaça; óleo de linhaça com o catalisador octoato de cobalto; óleo de linhaça com o inibidor de corrosão octadecilamina; óleo de linhaça com octoato de cobalto e octadecilamina, sendo que todas as condições foram encapsuladas separadamente. Depois de aditivadas em uma tinta epóxi comercial, a eficiência das microcápsulas foi avaliada por *EIS* após 1, 4, 8, 12 e 24 h em imersão em NaCl 0,5 mol/L. A melhor condição obtida foi para as microcápsulas contendo óleo de linhaça juntamente com octoato de cobalto e octadecilamina no seu interior.

O propósito da caracterização de revestimentos orgânicos protetivos através da técnica de *EIS* é obter informações sobre as propriedades do sistema como a presença de defeitos, reatividade da interface, adesão, propriedades de barreira em relação à água e outros constituintes do eletrólito (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

A *EIS* é muito atrativa para estudos de casos de corrosão em metais, em vista do sistema não ser tirado do estado estacionário durante a medição. As medidas envolvem a aplicação de uma perturbação com frequência de alternância de potencial, $\Delta E(\omega)$, ou de corrente, $\Delta I(\omega)$, superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ou superposta à corrente existente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A medida é realizada em uma ampla faixa de frequência e o eletrodo irá responder à perturbação com sinal de potencial, $\Delta E(\omega)$, ou corrente, $\Delta I(\omega)$, também alternados e na mesma frequência de perturbação, porém com possível defasagem e com diferença na amplitude (AOKI; MELO, 2009).

A *EIS* pode ser representada de duas formas, pelo diagrama de Nyquist ($Z_{\text{real}} \times Z_{\text{imaginário}}$) quando colocado em um gráfico com eixos cartesianos, e pelos diagramas de Bode ($\log$ (módulo de Z) versus $\log$ (frequência) ou ângulo de fase versus $\log$ (frequência)) quando os três parâmetros que caracterizam a impedância são colocados num mesmo gráfico (AOKI; MELO, 2009).

Algumas características difíceis de identificar no diagrama de Nyquist podem ser prontamente vistas no diagrama de Bode $|Z| \times \log f$, o qual é bastante útil no caso de grandes variações de impedância, pois as escalas são logarítmicas. As faixas de frequência costumam variar entre 100000 a 0,001 Hz (AOKI; MELO, 2009).

Como exemplo, a figura 17 mostra o emprego da técnica para a avaliação do efeito de autorreparação de um revestimento alquídico aditivado com *nanocontainers* de haloisita contendo o inibidor dodecilamina aplicado sobre aço carbono.

Figura 17 - Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sendo que o *primer* foi aditivado com 0 % m/m e 10 % m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada, sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão em uma solução de NaCl 0,01 mol/L (ROQUE, 2015).

Pode-se observar na figura 17, que para os revestimentos com defeito após 4 h de imersão, a adição de 10 % m/m de *nanocontainers* de haloisita carregados com o inibidor dodecilamina melhorou as propriedades de proteção contra a corrosão pelo aumento das propriedades de barreira e pela liberação do inibidor da haloisita nas zonas onde ocorreu o defeito. Após 8 h de imersão há uma quase total autorreparação das propriedades iniciais do revestimento devido ao aumento no valor do módulo de impedância em baixas frequências, provocado pela ação do inibidor, o qual promove uma longa e efetiva proteção do aço contra a corrosão. Já para os revestimentos sem defeito, percebe-se que a adição dos nanotubos de haloisita não afetou o desempenho do revestimento, mostrando que eles estavam bem dispersos o que permitiu uma melhor homogeneidade na hora da dispersão e na aplicação da tinta (ROQUE, 2015).

3.6.2. Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

A técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET), que detecta mudanças locais na densidade de corrente devido às diferenças de potencial originadas na superfície como consequência dos fluxos iônicos gerados entre os sítios anódicos e catódicos,

tornou-se uma das técnicas mais efetivas e amplamente utilizadas para detectar fenômenos de corrosão localizada em substratos com e sem revestimento (TARYBA et al., 2011).

Numa solução de eletrólito em equilíbrio, sem qualquer perturbação exterior e gradiente iônico, a diferença de potencial medida entre dois eletrodos nela mergulhados, um imóvel (referência) e outro se movendo na solução (indicador), é apenas a diferença de potencial entre dois eletrodos. Porém, se forem criadas condições para que a concentração dos íons na solução varie, criam-se gradientes iônicos e associados a eles se estabelecem gradientes de potencial, ou seja, campos elétricos que forçam o sistema para o equilíbrio. Logo, se for repetida a medição ao longo da solução, a diferença de potencial entre os dois eletrodos não será nula, mas muito pequena e quase constante, e dependerá do campo elétrico sentido nessa zona, o qual é reflexo da atmosfera iônica existente (SVET..., 2002).

Para resolver o problema de ruído, o microeletrodo (eletrodo indicador) vibra por meio de um dispositivo piezoeletrônico com uma frequência de 100 a 1000 Hz, e o sinal medido é convertido em corrente alternada com uma frequência igual à da vibração do eletrodo e é analisado em um amplificador *lock-in* que filtra todos os sinais exceto aquele com a frequência de vibração do microeletrodo. Desta forma, o ruído é eliminado e a sensibilidade da técnica aumenta consideravelmente, podendo detectar-se variações de intensidade de corrente na ordem dos nanoampéres (SVET..., 2002).

A técnica de *SVET* mede o campo elétrico, ou seja, pela lei de Ohm, mede as densidades de corrente iônica local à medida que o eletrodo vibrante faz a varredura num plano paralelo à superfície da amostra. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas características dos processos que ocorrem na superfície. A técnica considera a superfície da amostra como sendo constituída por uma malha de quadrados, onde no centro destes existe um ponto por onde emerge ou imerge uma corrente elétrica (SVET..., 2002).

A figura 18 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, onde d é a distância da sonda à fonte de corrente.

Figura 18 - Representação esquemática das linhas de corrente e de equipotencial (Adaptado de SVET..., 2002).

A equação 12 relaciona o potencial medido com a corrente iônica, sendo V o potencial medido entre os dois pontos na vertical onde o eletrodo vibra, I a intensidade de corrente, ρ a resistividade da solução e d a distância da sonda à fonte de corrente (SVET..., 2002).

$$V = \frac{I\rho}{2\pi d} \quad (12)$$

Em uma superfície metálica na qual o processo de corrosão esteja em curso, existem regiões onde ocorre a oxidação, e outras onde ocorre a redução, cada uma delas com dimensões diferentes e nas quais as reações podem ocorrer com velocidades diferentes. Nestas regiões, formam-se íons que se dispõem na solução de acordo com as áreas respectivas e com as reações que nelas ocorrem (SVET..., 2002).

O SVET pode medir gradientes de voltagem até níveis de nano volts (nV) a uma velocidade mínima de aproximadamente 50 ms por ponto de escaneamento. Os gradientes de voltagem não são perturbados pelas vibrações da sonda, que são tipicamente de 200 Hz a 1,0 kHz (APPLICABLE ELECTRONICS, 2016).

Isaacs (1988) estudou o comportamento da corrosão da liga antimônio-estanho e de soldas de chumbo-estanho após a soldagem de cobre em condições semelhantes. As medições foram feitas em uma solução diluída contendo cloreto e sulfato, à temperatura ambiente. A técnica de *SVET* foi usada para determinar as densidades de corrente acima da amostra sob condições de potencial de circuito aberto e com aplicação externa de correntes de polarização.

Williams e McMurray (2008) utilizaram *SVET* para investigar a corrosão localizada em amostras de magnésio não polarizadas imersas em uma solução de NaCl a 5 % massa/volume.

Essa técnica fornece informações sobre o início da corrosão em pequenas áreas. O *SVET* opera através de uma varredura não invasiva, onde a medição é feita com uma sonda vibrante, permitindo o mapeamento do campo elétrico gerado em um plano sobre a superfície ativa eletroquimicamente. Isso permite ao usuário mapear e quantificar o local eletroquímico e os eventos de corrosão em tempo real. Essa técnica também é útil para o estudo da ação de inibidores em revestimentos de proteção contra a corrosão (NEEMA et al., 2013).

Neema et al. (2013) avaliou a eficiência de autorreparação das microcápsulas de ureia-formaldeído contendo resina epóxi no seu núcleo, através da técnica de *SVET* como mostra a figura 19.

Figura 19 - (a) Representação SVET – 3D mostrando a corrosão na área do defeito provocado na tinta contendo microcápsulas em uma superfície de aço carbono após 1 h em imersão em uma solução de 0,05 mol/L de NaCl. (b) Representação SVET – 3D da ação de autorreparação feita pelas microcápsulas incorporadas na tinta com defeito provocado em uma superfície de aço carbono após 24 h em imersão em uma solução de 0,05 mol/L de NaCl. (c) Variação total da corrente medida sobre o defeito em 1 h e 24 h de exposição em uma solução 0,05 mol/L de NaCl (Adaptado de Neema et al., 2013).

Pela figura 19(a) observa-se que após 1 h em imersão no eletrólito, aparece uma região com atividade anódica indicando o processo de corrosão, mostrada em vermelho. A cor verde denota que não há corrosão na superfície do metal, enquanto que a cor azul mostra a região catódica da reação. A figura 19(b) mostra a superfície após 24 h de exposição, revelando não somente que não há a presença de pontos de corrosão na superfície, mas também que são necessárias 24 h para que o defeito seja protegido completamente. Esses resultados evidenciam que as microcápsulas foram rompidas, liberando o material do seu núcleo polimérico que preenche o defeito e reage com o catalisador presente no meio para formar o filme curado, prevenindo assim o início da corrosão. A figura 19(c) mostra que a densidade da corrente na região do defeito é muito maior após 1 h, quando o eletrólito é conduzido para dentro do defeito aumentando assim a atividade anódica no local. Já após 24 h, o defeito é protegido pelo filme polimérico liberado das microcápsulas e, portanto, os

valores de densidade de corrente diminuem consideravelmente (NEEMA et al., 2013).

Segundo Falcón; Batista e Aoki (2014) essa técnica fornece informações detalhadas sobre o tipo de corrosão, e também permite analisar o efeito *self-healing*, por exemplo, nos defeitos provocados no revestimento dopado com os *nanocontainers* carregados com inibidores de corrosão, como pode ser observado nas figuras 20 e 21.

Pela figura 20 observa-se que na ausência dos *nanocontainers* após 1,5 h em imersão a atividade anódica na região do defeito já se faz presente, visto que a densidade de corrente anódica é de $332,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e após 10,5 h a densidade de corrente anódica atinge o seu valor máximo de $399,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Depois de 14,5 h em imersão nota-se um decréscimo na densidade de corrente anódica devido ao acúmulo de produtos de corrosão na região do defeito, que atuam como uma barreira física diminuindo a intensidade da corrosão (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

Figura 20 - Mapas de SVET das correntes iônicas medidas sobre a superfície do aço carbono revestido com *primer* alquídico sem os nanocontainers, obtidos após diferentes tempos de imersão em 0,01 mol/L NaCl (Adaptado de Roque (2015)).

Pela figura 21, observa-se que para os corpos de prova revestidos e dopados com 10 % em massa de nanocontainers de sílica contendo dodecilamina encapsulada no seu interior, após 0,5 h de imersão a atividade anódica não é significativa visto que sua densidade de corrente anódica é muito baixa, em torno de $63,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e não há presença de produtos de corrosão na região do defeito. Após 9,5 h em imersão, a atividade anódica começa a crescer até atingir um valor máximo de densidade de corrente anódica de $141,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e depois deste tempo o processo de corrosão passa a ser desacelerado pela ação do inibidor dodecilamina que é liberado dos *nanocontainers* na região do defeito protegendo o metal. Isso pode ser comprovado pela densidade de corrente anódica após 17,5 h de imersão, que adquire um valor de $51,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Depois deste período, os valores de densidade de corrente passam a aumentar novamente devido a uma estagnação da quantidade de inibidor liberado dos *nanocontainers* (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

Figura 21 - Mapas de SVET das correntes iônicas medidas sobre a superfície do aço carbono revestido com *primer* alquídico aditivado com 10 % em massa de nanocontainers de sílica contendo dodecilamina encapsulada, obtidos após diferentes tempos de imersão em 0,01 mol/L NaCl (Adaptado de Roque (2015)).

3.7. Planejamento estatístico de ensaios

Para aperfeiçoar um processo experimental torna-se interessante utilizar um planejamento de experimentos (*design of experiments* - DOE) a fim de realizar um menor número de ensaios, obter embasamento estatístico dos resultados gerados, aleatoriedade na execução dos experimentos e também para facilitar a análise e o tratamento dos dados.

Dentre todos os métodos de planejamento experimental, o fatorial é o mais indicado quando se deseja saber a influência de duas ou mais variáveis de interesse, sendo que todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (CUNICO et al., 2008). As variáveis independentes que são relacionadas a uma variável resposta são chamadas de fatores e o ajuste de intensidade de um fator é designado como nível (MENDENHALL, SINCICH, 1995).

O planejamento fatorial é utilizado para melhorar as condições operacionais de um sistema sob estudo, através de um menor número de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização. Este planejamento pode determinar quais fatores têm efeitos relevantes na resposta e como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores, permitindo também medir as interações entre diferentes fatores sem as quais a otimização máxima do sistema poderia demorar mais tempo para ser alcançada (BRASIL et al., 2007).

Em geral, o planejamento fatorial é indicado para ser utilizado na fase inicial do procedimento experimental, quando há necessidade de se determinar quais são os fatores mais importantes e estudar os seus efeitos sobre a variável resposta, bem como as interações entre eles. A organização dos dados e respostas de um experimento, geralmente dispostas em uma tabela, é chamada de matriz experimental ou de ensaios (CAMARGO; MOREIRA; VACCARO, 2009).

Logo, um projeto fatorial é um método para selecionar os tratamentos ou as combinações dos níveis-fatores a serem incluídos em um experimento. Um experimento fatorial completo é um projeto no qual os tratamentos consistem de todas as combinações níveis-fatores possíveis (MENDENHALL; SINCICH, 1995).

Neste trabalho foi adotado um planejamento fatorial completo, bastante utilizado quando é necessário melhorar um processo. Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005) otimizaram a reação de interesterificação química do óleo de palma desodorizado utilizando o método do planejamento fatorial completo.

Se um planejamento fatorial completo possui uma combinação de k fatores com dois níveis cada, o planejamento consistirá de 2^k experimentos. Os níveis dos fatores podem ser quantitativos (concentrações de uma substância) nomeados pelos sinais – para o nível mais baixo e + para o nível mais alto, ou qualitativos (tipos de substância), nos quais como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentador nomear os seus níveis (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Cada um dos experimentos no qual o sistema é submetido a um conjunto de níveis previamente definido é chamado de ensaio experimental (MARINHO; CASTRO, 2005).

Portanto, as principais vantagens em se utilizar um planejamento fatorial completo do tipo 2^k são: a) a análise e interpretação dos seus resultados são relativamente simples; b) o número de ensaios envolvidos na realização desses experimentos, por fator estudado, é relativamente pequeno; c) a região experimental nestes experimentos apesar de restrita pode indicar tendências e determinar uma direção mais adequada para novos experimentos; d) têm-se k fatores com dois níveis cada, sendo que os níveis podem ser quantitativos ou qualitativos; e) podem-se incluir novos níveis e/ou novos fatores quando for necessário realizar uma avaliação mais detalhada do estudo. O uso de três níveis com 3^k ensaios, permite ver interações quadráticas e gerar superfícies de resposta, facilitando a determinação do ponto de ótimo.

3.8. Coeficiente de determinação (R^2)

O coeficiente de determinação está representado na equação 13:

$$R^2 = 1 - \frac{SQE}{SQT} \quad (13)$$

sendo SQE a soma dos quadrados dos erros (ou resíduos) e SQT a soma total dos quadrados.

A soma dos quadrados dos erros pode ser interpretada como uma medida da quantidade de variação em y deixada inexplicada pelo modelo, ou seja, quanto não pode ser atribuído a uma relação linear. Logo, o SQE envolve a subtração de cada valor previsto $\hat{y}_i$ do valor observado y_i correspondente, como mostra a equação 14.

$$SQE = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (14)$$

A soma total dos quadrados é a soma dos desvios quadrados ao redor da média amostral dos valores observados de y . Logo, o SQT envolve uma subtração do $\bar{y}$ de cada y_i correspondente, ilustrado na equação 15.

$$SQT = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (15)$$

O coeficiente de determinação é a proporção da variação de y observada que pode ser explicada pelo modelo de regressão linear simples, atribuída a uma relação linear aproximada entre x e y . Quanto mais alto o valor de R^2 , mais o modelo consegue explicar a variação y , porém se R^2 for pequeno o analista provavelmente vai procurar um modelo alternativo, sendo um não linear ou de regressão múltipla com mais de uma variável independente, que possa explicar mais eficientemente a variação y . Geralmente, o coeficiente de determinação é obtido através de softwares estatísticos e é uma parte importante do resultado (DEVORE, 2006).

Portanto, o coeficiente de determinação é sempre um número positivo entre 0 e 1 e quanto maior for o valor de R^2 , melhor será o poder de explicação da reta de regressão linear ou da exponencial no caso de regressão não linear (LAPPONI, 2005).

O coeficiente de determinação possui esse nome, pois seus valores são indicativos de quanto a reta de regressão fica bem determinada em função da correlação entre os pontos experimentais. Portanto, no caso ideal de $R^2 = 1$ não haveria variação residual e todos os pontos estariam alinhados. Para $R = \pm 0,7$ o coeficiente de determinação seria igual a 0,49 significando que a reta de regressão não consegue

explicar nem metade da variação de y . Logo, para $-0,7 < R < 0,7$ não se deve estabelecer a reta de mínimos quadrados, porém, se considerarmos $|R| \geq 0,9$ o traçado da reta de regressão terá bastante utilidade, pois poderá explicar mais de 80 % da variação total de y (COSTA NETO, 1977).

3.9. Parâmetro estatístico p para teste de hipóteses

Um teste de hipóteses é um método que utiliza os dados da amostra para decidir se a hipótese nula deve ser desprezada. A hipótese nula, representada por H_0 é a suposição assumida como sendo verdadeira, já a hipótese alternativa, representada por H_a é a afirmação contraditória a H_0 . As duas conclusões possíveis em um teste de hipóteses são, portanto, rejeitar H_0 ou não rejeitar H_0 . A hipótese nula somente será rejeitada se houver uma evidência da amostra sugerindo que H_0 seja falsa, caso contrário, a hipótese nula continua a ser adotada como verdade (DEVORE, 2006).

Uma forma de relatar o resultado da análise do teste de hipóteses é analisar se a H_0 foi rejeitada a um nível de significância determinado. Dessa forma, cada indivíduo seleciona o próprio nível de significância, pode-se, por exemplo, adotar $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,01$, isso significa que um H_0 rejeitado para um indivíduo pode ser verdadeiro para outro. Um valor p transmite muitas informações sobre as evidências a respeito de H_0 , permitindo que um investigador tire uma conclusão em qualquer nível α especificado (DEVORE, 2006).

Determinando-se a distribuição de probabilidades de uma amostra em que H_0 seja verdadeira, para cada α especificado existe uma região de rejeição determinada, encontrando-se um valor crítico que inclua a área da cauda α sob a curva do gráfico, o menor α para o qual H_0 seria rejeitada é a área da cauda incluída pelo valor calculado. Esse α menor é o valor p (DEVORE, 2006).

Logo, o valor p representa o menor nível de significância em que H_0 seria rejeitada, uma vez que esse valor p tenha sido determinado, a conclusão em qualquer α escolhido será sempre a comparação do valor p com o α , logo:

- Valor $p \leq \alpha \Rightarrow$ implica rejeição de H_0 no nível α .
- Valor $p > \alpha \Rightarrow$ implica não rejeição de H_0 no nível α .

Costuma-se chamar os dados de significativos quando H_0 é rejeitada e de não significativos no caso contrário, ou seja, o valor p é o menor nível no qual os dados são significativos. A figura 22 mostra uma comparação do valor p com o α escolhido (DEVORE, 2006).

Figura 22 - Esquema mostrando uma comparação entre o valor p e o α determinado, onde em (a) rejeita-se H_0 quando α estiver aqui e em (b) não se rejeita H_0 quando α estiver aqui (Adaptado de Devore (2006)).

A maioria dos softwares estatísticos fornece automaticamente o valor p quando se faz uma análise utilizando o teste de hipóteses, como é o caso do Minitab® 17 utilizado neste trabalho.

Pode-se concluir então que o valor p é a probabilidade calculada, assumindo-se que H_0 seja verdadeira, de se obter um valor tão contraditório a H_0 quanto o próprio valor que o resultou, portanto, quanto menor o valor de p , mais contraditórios são os dados de H_0 (DEVORE, 2006).

Visto isso, neste trabalho o teste de hipóteses para os dados estatísticos obtidos, adotando-se o nível de significância de $\alpha = 0,05$ e $\alpha = 0,01$, será:

- H_0 : os dados não são significativos;
- H_a : os dados são significativos.

Neste caso, o parâmetro p indica a probabilidade da hipótese de cada variável independente do modelo não ser significativa, ou seja, para a variável ser significativa o valor de p deve ser muito pequeno (CAPELOSSI, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os corpos de prova utilizados para os ensaios eletroquímicos de *EIS* e *SVET* foram chapas de aço carbono ABNT 1020.

A tinta na qual as microcápsulas foram aditivadas e que foi posteriormente aplicada nos corpos de prova foi uma epóxi à base de água da marca Sherwin-Williams de Ultra Proteção na cor branca e acabamento brilhante de código 7440001 e lote TA2895AP1. Decidiu-se adotar uma tinta epóxi à base de água, pois apesar dos sistemas epóxi serem comumente utilizados para revestimentos anticorrosivos, o desempenho dessas tintas quando à base de água ainda é muito inferior em relação às de base solvente. Logo, se as microcápsulas desenvolvidas neste trabalho melhorarem um sistema epóxi a base de água isso trará uma enorme contribuição para a aplicação de revestimentos anticorrosivos ambientalmente viáveis.

O óleo de linhaça contido no núcleo das microcápsulas foi utilizado como recebido, da marca Corfix e possui grau alimentício.

Os seguintes reagentes também foram utilizados como recebidos e possuem grau analítico, são eles: ureia, formaldeído, melamina, cloreto de amônio, cloreto de sódio, resorcinol, goma arábica, octanoato de cobalto, octanoato de cálcio, Triton™ X-100, Pluronic® F-127 e Cloreto de Cetil Trimetil Amônio.

Para a acidificação da emulsão foi preparada uma solução de HCl 1 mol/L. Nos ensaios de *EIS*, *SVET* e *SSC* foram utilizadas soluções de NaCl de 0,1 mol/L, 0,01 mol/L e a 5 %, respectivamente.

4.2. Métodos

4.2.1. Planejamento estatístico de ensaios para estudo da emulsão precursora do óleo de linhaça para seu futuro encapsulamento

Adotou-se um modelo de planejamento fatorial completo e a execução dos experimentos foi feita de maneira aleatória.

Neste trabalho foram estudados 4 fatores, são eles: a fração mássica do tensoativo, sendo esta uma variável quantitativa com 3 níveis; o uso ou não de sonda ultrassônica, o uso ou não de cloreto de sódio na formulação e o uso ou não de dispersor Ultra-Turrax[®], sendo estes considerados como variáveis qualitativas contendo 2 níveis cada. A tabela 3 apresenta as variáveis estudadas e os seus respectivos níveis adotados neste estudo. O projeto fatorial completo apresentou $2^1 \times 2^1 \times 2^1 \times 3^1 = 24$ ensaios conforme mostrado na tabela 4.

Os experimentos foram randomizados utilizando-se o software estatístico Minitab[®] 17.

Tabela 3 - Variáveis estudadas e seus respectivos níveis

Fatores		Níveis dos Fatores		
		-1	0	1
A	Sonda Ultrassônica	Não	X	Sim
B	Dispersor Ultra-Turrax [®]	Não	X	Sim
C	NaCl	Não	X	Sim
D	Fração Mássica (%)	0,1	0,3	0,5

Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento estatístico dos experimentos

Ordem Padrão dos Experimentos	Ordem das Corridas dos Experimentos	A	B	C	D
1	13	-1	-1	-1	-1
2	23	-1	-1	-1	0
3	5	-1	-1	-1	1
4	9	-1	-1	1	-1
5	24	-1	-1	1	0
6	17	-1	-1	1	1
7	7	-1	1	-1	-1
8	18	-1	1	-1	0
9	8	-1	1	-1	1
10	1	-1	1	1	-1
11	10	-1	1	1	0
12	19	-1	1	1	1
13	3	1	-1	-1	-1
14	2	1	-1	-1	0
15	14	1	-1	-1	1
16	15	1	-1	1	-1
17	21	1	-1	1	0
18	11	1	-1	1	1
19	22	1	1	-1	-1
20	16	1	1	-1	0
21	20	1	1	-1	1
22	12	1	1	1	-1
23	4	1	1	1	0
24	6	1	1	1	1

Após a execução do planejamento estatístico, os ensaios foram realizados de forma aleatória. Os dados experimentais obtidos, ou seja, as variáveis resposta analisadas foram o diâmetro médio volumétrico das gotículas de óleo, pois um controle do tamanho das gotículas na emulsão permite uma estimativa bem próxima do tamanho real que as microcápsulas terão após a polimerização e a média dos valores do potencial zeta que serviram para avaliar a estabilidade das emulsões. Também foi feito o registro fotográfico das emulsões após 30 minutos de repouso em um tubo de ensaio. Esse mesmo planejamento estatístico foi utilizado para três diferentes

tensoativos, dentre eles a goma arábica, a qual pode ser considerada como um coloide protetor que estabiliza a emulsão pelo aumento de sua viscosidade; o Pluronic® F127 e o Triton™ X-100, sendo todos não iônicos. Suas fórmulas moleculares estão ilustradas nas figuras 23 a 25.

Figura 23 - Fórmula molecular da goma arábica (Adaptado de Just Paint (2015)).

Figura 24 - Fórmula molecular do Pluronic® F127 (Adaptado de SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016a).

Figura 25 - Fórmula molecular do Triton™ X-100 (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016b).

Também foi utilizado o tensoativo catiônico cloreto de cetil trimetil amônio que teve sua fórmula molecular definida na figura 26.

Figura 26 - Fórmula molecular do cloreto de cetil trimetil amônio (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016c).

4.2.2. Preparação das emulsões

As emulsões foram preparadas em duas etapas. Inicialmente, preparou-se uma mistura contendo 10,8 % em massa de óleo de linhaça; 1,5 % de octanoato de cobalto e 0,5 % de octanoato de cálcio, que permaneceu em agitação magnética até sua completa homogeneização. Feito isso, em um béquer foram pesadas as seguintes substâncias: 81 % em massa de água destilada; 1,4 % de ureia; 0,14 % de cloreto de amônio; 0,14 % de resorcinol; 0,3 % de melamina, e, caso haja sal no experimento, pesava-se cerca de 2,7 % em massa de cloreto de sódio, e dependendo da fração mássica (0,1 %; 0,3 % ou 0,5 %) prevista para o tensoativo a ser usado no experimento, esta também era adicionada à mistura. Esse método de preparo da emulsão foi desenvolvido a partir da patente internacional WO 2014/032130 A1.

Logo depois, o béquer era colocado sob agitação mecânica a 1200 rpm em um agitador da marca Marconi de modelo MA 039 com um dispersor de cowles ou sob agitação com o homogenizador T25 digital Ultra-Turrax® da marca IKA com elemento de dispersão S 25 N – 25 G, sob 5600 rpm, dependendo do ensaio, por cerca de 5 min. Adicionava-se, então, o conteúdo da solução de óleo de linhaça ao béquer sob agitação e a mistura era acidificada com HCl 1,0 mol/L até um pH de aproximadamente 2,5, confirmado com o auxílio de um pHmetro. Caso o experimento fosse feito com o dispersor Ultra-Turrax®, a emulsão ficava agitando por 30 min; caso fosse feito com agitador mecânico, agitava-se por 1 h. O tempo e a velocidade de agitação do Ultra-Turrax® foram determinados de forma a se obter uma emulsão com características semelhantes às obtidas utilizando-se o agitador mecânico, porém com o menor tempo possível. Logo, após diversos testes, foi

observado que se utilizando a velocidade de 5600 rpm foi possível reduzir o tempo de agitação da emulsão pela metade, o que é satisfatório visto que economiza tempo no experimento. Após o preparo da emulsão, se o uso de ultrassom fosse adotado no experimento, a mesma era colocada em uma sonda ultrassônica (Sonics-Vibra Cell) da marca Sonics & Materials, Inc. e de modelo VC750, sob amplitude de 40 % por 2 min, sendo que a sonda utilizada foi a 219-06 fina. Depois disso, a emulsão foi analisada no Malvern Mastersizer X para avaliar o diâmetro médio das gotículas de óleo emulsionadas. O potencial zeta da emulsão foi medido no Malvern Zetasizer Nano ZS90 para determinar sua estabilidade. No microscópio óptico foram observadas as características das gotículas e por meio da inspeção visual da emulsão num tubo de ensaio pode-se observar após 30 min a separação, ou não, das fases da emulsão.

4.2.3. Obtenção da distribuição de tamanho das gotículas por difração de laser

A medida do diâmetro médio das gotículas de cada uma das emulsões preparadas foi feita no equipamento de distribuição de tamanho por difração de laser Malvern Mastersizer X. Para isso, foi necessário medir o índice de refração do óleo de linhaça (1,477) e o índice de refração da água (1,333), ambos nas mesmas condições de pressão e temperatura com o refratômetro do tipo ABBE da marca PZO Warszawa[®] a 20 °C (Poland), modelo RL3 e faixa de índice de refração de 1,3 – 1,7 com 0,001 de precisão, mostrado na figura 27. Também foi preciso obter a densidade do óleo de linhaça (0,906 g/mL), medida com o auxílio de um picnômetro de vidro de 5 mL a 20 °C da marca Mogiglass acoplado a um termômetro da marca Incoterm de graduação 0,5 °C, ilustrado na figura 28. Tanto as medidas de índice de refração como as de densidade foram feitas em triplicata.

Figura 27 - Refratômetro do tipo ABBE da marca PZO Warszawa®, modelo RL3, utilizado para medir o índice de refração do óleo de linhaça.

Figura 28 - Picnômetro de vidro de 5 mL da marca Mogiglass acoplado a um termômetro da marca Incoterm de graduação 0,5 °C, utilizado para medir a densidade do óleo de linhaça.

Após adicionar os devidos parâmetros no Mastersizer, as emulsões foram medidas com uma taxa de obscuridade acima de 20 % e a lente utilizada foi a de 300 mm que mede diâmetros numa faixa de 1,2 – 600 μm . As análises neste equipamento foram repetidas a fim de se garantir que a diluição não afetaria a medida do diâmetro.

As principais características do equipamento Malvern Mastersizer X são:

- Faixa de detecção de tamanho das partículas: 0,1 μm até 600 μm ;
- Fonte de luz vermelha: (He-Ne laser) em 633 nm;

- Tipo de dispersão: via úmida, ou seja, as amostras são dispersas em um líquido (MALVERN, 2015).

Neste trabalho foi utilizado o diâmetro médio volumétrico ($D_{[4,3]}$) para analisar os diferentes tensoativos e o coloide protetor utilizado, e após a escolha da emulsão esta também teve seu diâmetro médio numérico ($D_{[1,0]}$) calculado para complementar a análise da distribuição das populações de gotículas. O enfoque deste estudo é descobrir qual a melhor condição de emulsão que contenha gotículas na faixa dos 30 – 40 μm , a fim de serem passíveis de armazenar uma quantidade mínima necessária de óleo de linhaça para o posterior efeito de autorreparação quando as microcápsulas forem aditivadas em uma tinta, porém não sendo muito grandes para evitar a deterioração das propriedades de barreira da tinta.

4.2.4. Medição do potencial zeta por mobilidade eletroforética

O potencial zeta das emulsões foi medido logo após o seu preparo, utilizando o equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90, ajustando-se as características do material no equipamento em função do óleo de linhaça. A amostra foi adicionada em uma cubeta do tipo DTS 1060, fazendo-se 100 amostragens para cada 6 medidas de cada uma das amostras.

Esse equipamento possui um laser vermelho em 633 nm e um laser verde a 532 nm e pode medir o potencial zeta e a mobilidade eletroforética utilizando espalhamento eletroforético de luz (MALVERN, 2015).

A figura 29 mostra a respectiva cubeta DTS 1060 utilizada na medição do potencial zeta no Malvern Zetasizer Nano ZS90.

Figura 29 - Cubeta de modelo DTS 1060 utilizada na medição do potencial zeta.

4.2.5. Polimerização *in situ* sobre as gotículas da emulsão e obtenção das microcápsulas

Após a determinação da melhor condição de preparo da emulsão para um dado tensoativo, através da análise estatística dos efeitos das variáveis independentes nas variáveis resposta, repetiu-se o procedimento da obtenção da emulsão, com a adição de 3,5 % em massa de formaldeído após o tempo de agitação ter transcorrido. A emulsão foi então colocada sob agitação mecânica a 150 rpm com aquecimento a 55 °C por 4 h. Esperou-se a dispersão de microcápsulas resfriar até a temperatura ambiente e esta foi filtrada a vácuo. Depois de secas em um dessecador à vácuo, as microcápsulas foram inspecionadas através de um microscópio óptico e tiveram suas micrografias registradas por microcopia eletrônica de varredura (*SEM*).

4.2.6. Preparo dos corpos de prova a serem revestidos

As chapas de aço carbono ABNT 1020 de dimensões 100 mm x 150 mm x 2 mm foram jateadas na câmara de jateamento do IPT, com abrasivo de esferas de aço e depois com sílica, até se obter um perfil de rugosidade em uma faixa de 30 - 40 μm medidos com o auxílio de um rugosímetro da marca Medtec, de modelo MED-321A

que possui uma faixa de medição de 0 - 1000 μm , como mostrado na figura 30. Esse jateamento da chapa de aço é necessário para fornecer uma ancoragem mecânica da tinta ao metal. Posteriormente, as chapas foram pintadas com tinta epóxi à base de água contendo ou não as microcápsulas, a fim de se analisar o comportamento das mesmas. Depois de secas, as chapas revestidas usadas para os ensaios de *SVET* foram cortadas em corpos de prova menores de dimensões 1,5 cm x 1,5 cm. As chapas utilizadas nos ensaios de *EIS* tiveram tubos de vidro de dimensões determinadas colados aleatoriamente na sua superfície com o auxílio de um silicone de cura neutra e dentro desses tubos a solução eletrolítica de NaCl 0,1 mol/L era colocada antes de se iniciar as medidas de *EIS*.

Figura 30 - Rugosímetro da marca Medtec, de modelo MED-321A, utilizado para medir a rugosidade das chapas de aço carbono após o jateamento.

4.2.7. Aditivação da tinta

Uma tinta epóxi comercial a base de água foi aditivada com 15 % em massa de microcápsulas em relação à massa em base seca da tinta aplicada. Portanto, considerando-se que 15 % do teor de sólidos do sistema são relativos à massa das microcápsulas, cujo valor é igual a 20 g, calculou-se a massa de sólidos $m_{sol_{tinta}}$ provenientes da tinta segundo a equação 16.

$$m_{sol_{tinta}} = \frac{20g \cdot 85\%}{15\%} = 113,33 \text{ g} \quad (16)$$

Para se determinar a porcentagem de sólidos presentes na tinta, foram feitas medidas de massa até que essa ficasse constante a fim de se obter a quantidade de água que havia evaporado da tinta. Portanto, em laboratório verificou-se a porcentagem da massa total da tinta correspondente à presença de água na formulação. Para tanto, colocou-se uma massa de tinta $m_{tinta_{inicial}}$ conhecida em um vidro de relógio e aguardou-se sua secagem em uma estufa a 50 °C até a obtenção da massa constante. A massa de água $m_{água_{tinta}}$ evaporada foi calculada através da equação 17.

$$m_{água_{tinta}} = m_{tinta_{inicial}} - m_{tinta_{final}} \quad (17)$$

Assim, a porcentagem de água presente na tinta está representada na equação 18.

$$\frac{m_{água_{tinta}}}{m_{tinta_{inicial}}} \times 100 \approx 37 \% \quad (18)$$

Utilizando-se a massa de sólidos presentes na tinta calculada anteriormente $m_{sol_{tinta}}$, calcula-se a massa total de tinta m_{tinta} necessária para a utilização de 20 g de microcápsulas, mostrada na equação 19.

$$m_{tinta} = \frac{113,33g}{(1-0,37)} \approx 180 g \quad (19)$$

As cápsulas foram pesadas e adicionadas à tinta tendo sido dispersas em aproximadamente 29 g de água deionizada, e a sua dispersão foi feita com a ajuda de um bastão de vidro até que a tinta ficasse homogênea.

Para a aplicação da segunda demão de tinta, foi adicionado o valor proporcional de água deionizada a fim de se obter uma condição semelhante à do *primer* para que os ensaios de avaliação do efeito *self-healing* tenham valor comparativo, porém feito sem a adição de microcápsulas.

4.2.8. Aplicação da tinta aditivada

A tinta epóxi base água a ser aplicada nas chapas de aço carbono deve ter duas camadas para os corpos de prova utilizados nos ensaios de *EIS* e de *SSC* e apenas uma camada para os de *SVET*. Isso ocorre devido à análise de *EIS* demandar uma chapa com um revestimento homogêneo e resistente para conseguir avaliar o efeito de proteção da tinta e a autorreparação da mesma no local em que se provocará um defeito. Já o *SVET* é uma técnica local e mais sensível e o defeito provocado é muito maior que aquele feito para os ensaios de *EIS*, logo é possível de se obterem resultados satisfatórios somente com uma camada, pois a região de varredura para observar o efeito *self-healing* é menor. Outro fator é que a sonda do *SVET* é extremamente sensível e em uma amostra com duas demãos, ela poderia ficar muito distante do metal (no defeito provocado) e as correntes de resposta poderiam ser muito pequenas, prejudicando a sensibilidade da ponteira de platina da mesma.

No caso dos ensaios em *SSC*, a névoa é bastante agressiva e o defeito provocado muito extenso, então é necessário uma proteção maior de duas camadas de tinta para que as chapas resistam mais e consigam mostrar o efeito autorreparador.

A primeira camada, também chamada de *primer*, foi dopada com as microcápsulas e aplicada com espessura úmida de 340 μm , controlada por um medidor de camada úmida tipo pente da marca Medtec, de modelo MED-360 e com uma faixa de medição de 0 - 360 μm , ilustrado na figura 31. A segunda demão de tinta sem as microcápsulas foi aplicada com espessura úmida de 280 μm , após um intervalo de tempo de 4 h. Ambas as demãos de tinta foram aplicadas utilizando-se um pincel de 1" da marca Tigre.

Figura 31 - Medidor de camada úmida do tipo pente da marca Medtec, de modelo MED-360.

4.2.9. Medição da espessura seca da tinta

Após a cura total da tinta nas chapas, que foi de uma semana, as chapas tiveram as suas espessuras secas medidas com o medidor de camadas secas da marca Medtec para metais ferrosos e não ferrosos, de modelo CM8829, mostrado na figura 32. Antes de efetuar a medição, o medidor foi calibrado em uma chapa lisa (sem o revestimento) contendo a mesma rugosidade que as jateadas revestidas com a tinta epóxi, em uma folha padrão de polímero de 120 μm fornecida pelo fabricante.

Figura 32 - Medidor de camadas da marca Medtec para metais ferrosos e não ferrosos, de modelo CM8829, utilizado para medir a espessura seca das chapas.

4.2.10. Realização dos defeitos nas amostras revestidas

Os defeitos mecânicos sobre a tinta para as medidas no *SVET* foram feitos com o auxílio de um estilete comum que deveria atingir o substrato, o que foi controlado em microscópio óptico, sendo que os cortes apresentavam uma extensão de aproximadamente 3 mm. Da mesma forma, para os ensaios em *SSC*, os defeitos foram realizados com um estilete, porém com cortes de 100 mm de extensão, os quais foram avaliados através de uma lupa para garantir que os mesmos tinham atingido o metal. Já as medidas de *EIS* tiveram os defeitos realizados utilizando-se um durômetro da marca Barcol de modelo GYZJ-934-1 ilustrado na figura 33, com o seu indicador mostrando 80 unidades de dureza, que representa 0,608 mm de profundidade no metal, segundo a norma da ASTM D 2583 (2001). Estes defeitos realizados com o durômetro foram controlados com um multímetro, para ter certeza de que tinham atingido o metal. Tanto os defeitos provocados para a técnica de *SVET* como para a *EIS* foram feitos para os corpos de prova revestidos com e sem a aditivação das microcápsulas contendo óleo de linhaça, para a avaliação do efeito autorreparador através da liberação dos agentes reparadores de corrosão presentes no interior do seu núcleo. Os corpos de prova ficaram expostos por 48 horas após a execução dos defeitos, antes de serem imersos ou expostos ao eletrólito. Isso é necessário para garantir que ocorra a reticulação oxidativa do óleo de linhaça provocada pelo oxigênio do ar na área do defeito.

Figura 33 - Durômetro da marca Barcol, de modelo GYZJ-934-1, utilizado para realizar os defeitos nas chapas analisadas por *EIS* (ALBUQUERQUE INDUSTRIAL, 2016).

4.2.11. Testes da eficiência da polimerização do óleo de linhaça

Primeiramente, foi realizado o teste de secagem do óleo de linhaça com e sem os secantes, em lâmina de vidro. Alguns testes foram necessários até se determinar a quantidade ideal de 1,5 mL de solução aplicada em cada uma das lâminas, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Os registros fotográficos foram feitos no mesmo horário e local, sob temperatura ambiente controlada em laboratório e em triplicata, a fim de se obter repetibilidade no ensaio.

As medidas de viscosidade dinâmica do óleo de linhaça com e sem os aditivos foram realizadas através do equipamento Vibro Viscometer SV-10 da marca A&D Company Ltd. ilustrado na figura 34, sob temperatura controlada de 20 °C e em duplicata através dos experimentos nomeados como 1 e 2, para garantir a repetibilidade do sistema montado. A proporção utilizada na mistura foi de 84,38 % de óleo de linhaça, 11,72 % de octanoato de cobalto e 3,90 % de octanoato de cálcio. Logo, a massa total obtida para o experimento 1 foi de 51,013 g e para o experimento 2 foi de 51,034 g, mostrando que ambos foram preparados com o mesmo rigor analítico durante a pesagem. A fim de comparação, a mesma massa para cada um dos experimentos foi pesada apenas para o óleo de linhaça usado como recebido, ou seja, sem os catalisadores. Dessa forma a curva da viscosidade do óleo de linhaça contendo os secantes pode ser comparada ao comportamento do óleo de linhaça puro, evidenciando-se assim a sua polimerização oxidativa.

Figura 34 - Viscosímetro por vibração modelo SV-10 utilizado para medir a viscosidade das amostras.

Este viscosímetro utiliza pás vibratórias para medir a viscosidade da amostra e entre essas placas do sensor redondas fica o sensor de temperatura. Dois discos idênticos banhados a ouro em barras de suporte são baixados dentro da solução a ser medida. Um atuador age sobre os suportes das pás e isso os faz vibrar a uma frequência e deslocamento (amplitude) característico das pás. A viscosidade da solução reduz a vibração e um sensor mede essa redução no deslocamento. O atuador então continua a agir sobre as pás para manter um deslocamento constante. A viscosidade é medida pela detecção da corrente elétrica de acionamento necessária para ressoar as duas placas de sensores a uma frequência constante de 30 Hz e amplitude menor que 1 mm. A corrente requerida pelo atuador é medida e isso é calibrado para obter a viscosidade (A&D, 2008). O equipamento fornece a viscosidade dinâmica da amostra em $mPa \cdot s$. Antes de cada uma das medidas o viscosímetro foi calibrado com óleo de soja da marca Soya, cuja viscosidade possui um valor similar ao do óleo de linhaça e foi fornecida pelo fabricante, na mesma temperatura de medição e no modo de ponto único de calibração.

Os catalisadores utilizados para acelerar a polimerização oxidativa do óleo de linhaça foram o octanoato de cobalto (II) e o octanoato de cálcio (II), e suas fórmulas estruturais estão ilustradas nas figuras 35 e 36.

Figura 35 - Fórmula estrutural do octanoato de cobalto (II) (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016d).

Figura 36 - Fórmula estrutural do octanoato de cálcio (II) (SIGMA-ALDRICH CO. LLC., 2016e).

Os experimentos 1 e 2 foram mantidos sob agitação magnética constante durante todo o procedimento, para garantir que estivessem homogêneos e com uma absorção uniforme de O_2 em toda a amostra.

4.2.12. Ensaios eletroquímicos de *EIS*

As medidas de *EIS* foram feitas em potencial de circuito aberto utilizando-se um potenciostato/galvanostato/ analisador de frequência da marca Gamry Instruments modelo Reference 600™, controlado pelo software Gamry Framework.

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) em uma célula de três eletrodos onde um eletrodo de Ag/AgCl/KCl(sat) foi utilizado como eletrodo de referência; uma folha de platina com área exposta de aproximadamente 10 cm² como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho foi a chapa de aço carbono revestida com uma área total exposta de 4,23 cm² (limitada pelo tubo de vidro colado ao corpo de prova). As medidas foram feitas com uma perturbação no potencial de 10 mV rms. A faixa de frequência empregada foi de 50

kHz a 10 mHz para as medidas com defeito e 100 kHz a 10mHz para as medidas sem defeito. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,1 mol/L.

Um esquema da célula montada para a medição da *EIS* foi mostrado na figura 37.

Figura 37 - Esquema da medição de *EIS* da amostra revestida contendo ou não as microcápsulas, imersa em NaCl 0,1 mol/L.

4.2.13. Ensaios por *SVET*

As medidas de *SVET* foram feitas utilizando-se o equipamento Applicable Electronics controlado pelo software ASET (Sciencewares). A sonda foi localizada a cerca de 100 μm acima da superfície e vibrada na direção perpendicular à superfície (Z) com 20 μm de amplitude. A frequência da vibração da sonda foi de 164 Hz e a área escaneada foi de cerca de 4 x 5 mm^2 . O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,01 mol/L

O arranjo usado na medida de *SVET* para as amostras revestidas, aditivadas ou não com as microcápsulas, está ilustrado na figura 38.

Figura 38 - Esquema representativo das medições por *SVET* das amostras revestidas contendo ou não as microcápsulas, imersas em NaCl 0,01 mol/L.

4.2.14. Teste de aderência da tinta

Foi realizado um teste de aderência nas chapas pintadas com uma demão de tinta, com e sem microcápsulas, seguindo a norma da ABNT NBR 11003 (2009).

Após a medição da espessura do revestimento, foram feitos dois cortes de 4 cm x 4 cm em forma de X interceptados ao meio em uma região no centro da chapa, com o auxílio de um estilete, em um ângulo aproximado de 35 a 45°. Observou-se através de um microscópio óptico se o corte tinha atingido o metal.

Aplicou-se então uma fita adesiva filamentosa de cerca de 10 cm de comprimento no centro da interseção do X, na direção dos ângulos menores. A fita foi alisada com o dedo na área das incisões e, em seguida, esfregada firmemente com uma borracha no sentido longitudinal para se obter uniformidade na transparência da fita aplicada. Depois disso, a fita foi removida em um intervalo de 1,5 min após sua aplicação. A área do corte foi analisada quanto ao seu destacamento e a aderência foi classificada segundo as tabelas A.1 e A.2 da norma NBR 11003 (2009), anexas no apêndice B deste trabalho.

4.2.15. Teste acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (SSC)

Ensaio acelerado de corrosão numa câmara de névoa salina (SSC) foram feitos utilizando o equipamento da BASS Equipamentos Ltda. de modelo USC-01-2010/Recondicionado, com as seguintes características:

- Pressão Alimentação (PA): 1,3 kgf/cm²
- Pressão Ejetor (PE): 1 kgf/cm²
- Controlador de Temperatura Câmara (CTC): 35 ± 0,5 °C
- Controlador de Temperatura Saturador (CTS): 45 ± 0,5 °C

O equipamento possui as características estipuladas segundo a norma da ASTM B 117 (2016).

As amostras tiveram suas extremidades protegidas por uma fita de PVC amarela de elevada resistência à umidade e média temperatura. O ensaio foi realizado segundo a norma da ABNT NBR 8094 (1983). Para a névoa salina, preparou-se uma solução de NaCl a 5 % que foi mantida em nível constante no tanque de depósito até o final do experimento. As chapas revestidas com e sem a aditivação das microcápsulas, com duas demãos de tinta cada, foram secas e fotografadas no mesmo local e período durante todo o experimento, a fim de observar o aspecto delas com o decorrer do tempo de exposição na câmara. A análise das chapas após o experimento foi feita segundo a norma da ASTM D 1654 (2008). Para a chapa contendo as microcápsulas, foi respeitado o tempo de cura de 48 h do óleo de linhaça liberado no defeito, para garantir a total polimerização antes do início do ensaio.

4.2.16. Preparo de amostras para análise no microscópio eletrônico de varredura (SEM)

Para analisar a interface da tinta no microscópio eletrônico de varredura (SEM), da marca Tescan e modelo Vega 3, a chapa revestida aditivada com as microcápsulas teve sua face contendo a tinta colada a uma chapa de cobre, cortada nas mesmas

dimensões, a fim de que, durante o lixamento dessa superfície as microcápsulas não fossem rompidas devido ao levantamento da tinta. Para colar as duas chapas, primeiramente foi usado uma cola de prata e um pouco de cola instantânea Super Bonder, mas como a cola de prata não foi eficiente a segunda amostra foi colada utilizando-se apenas Super Bonder.

Após as chapas estarem bem aderidas, foi feito um embutimento desta amostra com uma resina epóxi do tipo SQ-2001 e um endurecedor do tipo SQ-3154, ambos da marca Redelease, utilizando-se a proporção de mistura em massa de 2 de resina : 1 de endurecedor. Depois de secas, as amostras embutidas em resina foram lixadas à mão passando-se pelas lixas de grão 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2500, as duas últimas utilizadas para dar o polimento, sendo todas de carbeto de silício, usando mínima quantidade de água para não atacar o metal. Logo após esse preparo, a amostra colada com prata foi analisada diretamente no SEM, usando fita de carbono para fornecer a condução elétrica e a amostra que foi colada apenas com Super Bonder precisou ser metalizada com ouro antes da análise. O equipamento utilizado para fazer o recobrimento com ouro na amostra foi o da marca Denton Vacuum de modelo Desk V HP. As amostras ficaram com a aparência da figura 39.

Figura 39 - Fotos das amostras embutidas em resina para análise no SEM, em (a) a amostra está metalizada com Au em (b) ela está sem esse recobrimento.

A figura 39(a) mostra o embutimento da chapa metálica revestida com a tinta do lado esquerdo, colada a uma chapa de cobre de mesma dimensão que aparece do lado direito, sendo que esta amostra foi metalizada com ouro antes da análise no microscópio. Já a figura 39(b) ilustra uma amostra feita sob as mesmas condições,

porém, como foi colada com cola de prata, não precisou do recobrimento de ouro para a análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, as emulsões foram analisadas para cada um dos tensoativos estudados com respeito ao tamanho médio de suas gotículas, já que esse dado fornece uma previsão do diâmetro final das microcápsulas após a polimerização desta emulsão, sendo que o esperado era obter cápsulas em uma faixa de 30 – 40 μm de diâmetro. A estabilidade das emulsões foi avaliada através de uma média dos valores obtidos do potencial zeta, sendo que medidas de potencial acima de $|25|$ mV são consideradas como emulsões estáveis e também por uma inspeção visual dos tubos de ensaio através de fotos das emulsões registradas após 30 min em repouso, onde se houvesse uma separação de fases classificaria a emulsão como instável.

A seguir serão apresentados os resultados do diâmetro médio e potencial zeta para o coloide protetor goma arábica e para os tensoativos Pluronic[®] F-127 e Triton[™] X-100. O tratamento dos dados foi feito utilizando-se o software estatístico Minitab[®] 17.

5.1. Determinação da melhor condição de preparo da emulsão para a obtenção das microcápsulas

A tabela 5 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta e diâmetro médio volumétrico ($D_{[3,4]}$) para o coloide protetor goma arábica, que foram utilizados como variáveis resposta e obtidos pelos experimentos planejados através do projeto estatístico.

Tabela 5 - Matriz de ensaios com os resultados das variáveis respostas obtidas para o coloide goma arábica

Ordem padrão dos experimentos	Ordem das corridas dos experimentos	A	B	C	D	Diâmetro médio volumétrico $\pm$ desvio padrão (μm)	Potencial zeta $\pm$ desvio padrão (mV)
1	13	-1	-1	-1	-1	169 $\pm$ 94	-0,03 $\pm$ 1
2	23	-1	-1	-1	0	140 $\pm$ 88	0,03 $\pm$ 0,4
3	5	-1	-1	-1	1	164 $\pm$ 117	-0,7 $\pm$ 0,5

4	9	-1	-1	1	-1	220 ± 103	-0,4 ± 0,6
5	24	-1	-1	1	0	188 ± 126	-0,2 ± 0,2
6	17	-1	-1	1	1	277 ± 119	-0,5 ± 0,4
7	7	-1	1	-1	-1	24 ± 10	-5,6 ± 0,6
8	18	-1	1	-1	0	23 ± 9	-2,1 ± 0,4
9	8	-1	1	-1	1	26 ± 13	-6 ± 1
10	1	-1	1	1	-1	29 ± 10	-2,6 ± 0,6
11	10	-1	1	1	0	26 ± 11	-1,7 ± 0,5
12	19	-1	1	1	1	29 ± 15	-1,3 ± 0,2
13	3	1	-1	-1	-1	34 ± 34	-13 ± 1
14	2	1	-1	-1	0	17 ± 10	-4,7 ± 0,7
15	14	1	-1	-1	1	29 ± 16	-6,6 ± 0,7
16	15	1	-1	1	-1	18 ± 8	-8,3 ± 0,9
17	21	1	-1	1	0	23 ± 12	-2,5 ± 0,4
18	11	1	-1	1	1	25 ± 14	-4,4 ± 0,8
19	22	1	1	-1	-1	18 ± 10	-3 ± 1
20	16	1	1	-1	0	13 ± 9	-8 ± 2
21	20	1	1	-1	1	16 ± 10	-3,2 ± 0,6
22	12	1	1	1	-1	24 ± 12	-5 ± 1
23	4	1	1	1	0	28 ± 14	-3,7 ± 0,5
24	6	1	1	1	1	23 ± 13	-9 ± 2

Notam-se grandes desvios padrão da curva de distribuição volumétrica associados aos valores de diâmetro médio volumétrico das partículas, o que revela grande variação e pouca homogeneidade na distribuição de tamanho das microcápsulas.

Na tabela 5 pode-se notar que os experimentos 10, 12, 13, 15 e 23 apresentaram um valor de diâmetro médio volumétrico dentro da faixa esperada, que é de 30 a 40 μm , sendo que os experimentos 10, 12, 15 e 23 apresentaram valores de diâmetro e desvio padrão bem próximos, enquanto que o experimento 13 possui um diâmetro e desvio padrão ligeiramente maior.

Depois de terminadas as medidas do potencial zeta, o software Zetasizer fornece uma informação sobre a qualidade dos dados. Como a qualidade dos dados em sua maioria era ruim e o software mostrava que as amostras estavam muito concentradas, decidiu-se diluir as amostras em água deionizada. Logo, para as medidas de potencial zeta da emulsão com goma arábica as soluções foram diluídas

até se obter o maior número possível de dados com qualidade. Após diversos testes, constatou-se que a melhor diluição foi a de 1 mL de emulsão : 20 mL de água deionizada. Feito isso, as medidas de potencial zeta foram refeitas utilizando-se esse fator de diluição e observou-se que fazendo isso a maioria dos dados apresentava qualidade segundo o critério do software. Além disso, analisando-se os dados sem a qualidade estipulada pelo equipamento, mesmo após a diluição, percebeu-se que eles não apresentavam diferença significativa em relação aos dados com essa qualidade, mostrando que só com a diluição os valores obtidos na medição já apresentavam uma confiabilidade maior. Os valores médios de potencial zeta e seus respectivos desvios padrão foram obtidos a partir das 6 medidas efetuadas para cada uma das amostras.

No planejamento estatístico, o fator concentração mássica apresenta três níveis e não somente dois, logo, o planejamento fatorial completo não é considerado quadrático. Isto dificulta na obtenção do valor p que auxilia na identificação dos dados que apresentam ou não significância. Diante disso, para o tratamento estatístico dos dados, adotaram-se apenas os níveis máximo e mínimo da fração mássica. Portanto, foram obtidos os valores de efeito e os coeficientes para o diâmetro médio e o potencial zeta analisado com a amostra diluída, que correspondem aos níveis de 0,1 % e de 0,5 % do fator D referente à fração mássica do coloide goma arábica. Os coeficientes de regressão para o modelo estão na tabela 6.

Tabela 6 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para o diâmetro médio volumétrico, utilizando-se o coloide goma arábica

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	Valor - t	Valor - p
Termo Constante		65,95	4,03	16,37	0,000
A	-87,13	-43,57	4,03	-10,81	0,000
B	-85,47	-42,73	4,03	-10,61	0,000
C	19,79	9,89	4,03	2,46	0,040
D	6,67	3,34	4,94	0,68	0,518
A*B	81,28	40,64	4,03	10,09	0,000
A*C	-17,42	-8,71	4,03	-2,16	0,063
A*D	-7,01	-3,50	4,94	-0,71	0,498
B*C	-13,28	-6,64	4,03	-1,65	0,138

B*D	-6,75	-3,37	4,94	-0,68	0,513
C*D	9,16	4,58	4,94	0,93	0,381
A*B*C	20,16	10,08	4,03	2,50	0,037
A*B*D	5,61	2,81	4,94	0,57	0,585
A*C*D	-6,12	-3,06	4,94	-0,62	0,553
B*C*D	-9,70	-4,85	4,94	-0,98	0,354
A*B*C*D	6,82	3,41	4,94	0,69	0,509

Pela tabela 6, pode-se notar que o uso da sonda ultrassônica (fator A) e o uso do dispersor Ultra-Turrax[®] (fator B) foram os coeficientes da regressão mais significativos (menores valores de p) e negativos (se são utilizados, o diâmetro médio diminui) para se obterem gotículas com menor valor de diâmetro médio, sendo que os valores dos efeitos para A e B são de -87,13 e -85,47, respectivamente.

Outro resultado interessante é o fato do uso da sonda ultrassônica apresentar efeito muito parecido com o uso do dispersor Ultra-Turrax[®] sobre o diâmetro médio das gotículas. Como o efeito deles no diâmetro da gotícula é quase igual, deve-se utilizar um ou outro, mas não os dois juntos, pois a combinação de ambos leva a obter diâmetro médio igual. Isso pode ser observado também pelo efeito de interação A*B que é significativo ($p = 0,000$). Este efeito refere-se à interação do ultrassom com o dispersor Ultra-Turrax[®] e nota-se que na presença concomitante dos dois fatores o efeito é positivo, ou seja, aumenta o diâmetro médio, o que não é desejado. Logo, não se podem utilizar esses dois fatores juntos. Isto se deve ao fato de que a sonda ultrassônica quando aplicada a emulsões pré-feitas tende a favorecer a coalescência das gotículas, aumentando o diâmetro médio delas.

O sal cloreto de sódio (fator C), apesar de sozinho aumentar o valor do diâmetro médio, quando na presença da sonda ultrassônica (efeito de interação A*C) ou de dispersor Ultra-Turrax[®] (efeito de interação B*C), diminui os valores de diâmetro médio, sendo que a interação A*C e B*C têm efeito moderadamente negativo, porém não são significativas ao nível de 95 % de confiança.

Também se pode notar que a interação A*B*C, que corresponde à presença da sonda ultrassônica, dispersor Ultra-Turrax[®] e de cloreto de sódio juntos é significativa e pode levar a um pequeno aumento do diâmetro, logo esta combinação deve ser evitada.

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9780$ e como ele está próximo de 1, significa que é um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo adotado.

Os resultados apresentados na tabela 6 permitiram a construção de um modelo estatístico representado pela equação da regressão (equação 20) apenas com os fatores ou variáveis que apresentaram influência estatisticamente significativa. Pode-se notar que, para valores pequenos de p, o ultrassom (fator A), o dispersor Ultra-Turrax® (fator B), o cloreto de sódio (fator C) e a associação dos fatores A*B e A*B*C são significativos para um nível de significância de 0,05 (ou nível de confiança de 95 %). Portanto, essas variáveis são as que devem ser consideradas no modelo e estão representadas em negrito na tabela 6 e na equação 20.

$$\text{Diâmetro Médio Volumétrico } (\mu\text{m}) = 65,95 - 43,57 A - 42,73 B + 9,89 C + 40,64 A*B + 10,08 A*B*C \quad (20)$$

Os coeficientes do modelo de regressão para a resposta potencial zeta estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para o potencial zeta com um fator de diluição de 1 : 20 mL, utilizando-se o coloide goma arábica

Variável independente	Efeito	Coeficiente	Desvio padrão	Valor - t	Valor - p
Termo Constante		-3,908	0,548	-7,14	0,000
A	-4,211	-2,105	0,548	-3,84	0,005
B	-0,890	-0,445	0,548	-0,81	0,440
C	1,095	0,547	0,548	1,00	0,347
D	0,770	0,385	0,671	0,57	0,582
A*B	2,077	1,038	0,548	1,90	0,095
A*C	-0,244	-0,122	0,548	-0,22	0,829
A*D	0,855	0,428	0,671	0,64	0,541
B*C	-0,373	-0,186	0,548	-0,34	0,742
B*D	-1,603	-0,802	0,671	-1,20	0,266
C*D	-0,518	-0,259	0,671	-0,39	0,710
A*B*C	-1,860	-0,930	0,548	-1,70	0,128
A*B*D	-1,909	-0,955	0,671	-1,42	0,192
A*C*D	-1,203	-0,602	0,671	-0,90	0,396
B*C*D	-0,026	-0,013	0,671	-0,02	0,985

A*B*C*D	-0,400	-0,200	0,671	-0,30	0,773
---------	--------	--------	-------	-------	-------

Pela tabela 7, apesar de o potencial zeta ter sido obtido após diluição das amostras e melhorado a uniformidade dos seus valores, os seus efeitos nas variáveis significativas (menor valor de p) são pequenos. Pelo fato da goma ser um coloide não iônico, ela não possui carga líquida significativa e não atribui carga líquida às gotículas formadas, pois nos tensoativos não iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados por uma cadeia polimérica, e por isso a determinação do potencial zeta não foi eficiente para elucidar a estabilidade dessas emulsões.

Quanto mais positivo ou negativo o valor do potencial zeta, mais estável seria a emulsão, sendo assim, o efeito mais significativo e negativo (leva a potencial zeta menor) sobre o potencial zeta foi a sonda ultrassônica (fator A). A presença do sal cloreto de sódio (fator C) apesar de ser um efeito significativo ao nível de 90 % de confiança possui sinal positivo por conta da presença de maior número de íons positivos (Na^+) próximos às gotículas na emulsão.

Também é possível notar que a associação da sonda ultrassônica e do dispersor Ultra-Turrax[®] (interação A*B) reflete em um efeito conjunto positivo no potencial zeta, o que não reflete em maior estabilidade para a emulsão.

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,7797$, indicando baixa proximidade dos dados experimentais ao modelo, uma vez que valores $\geq 80\%$ são considerados significativos.

Os resultados apresentados na tabela 7 permitiram a construção de um modelo representado pela equação da regressão (equação 21).

$$\text{Potencial zeta (mV)} = -3,908 - 2,105 A \quad (21)$$

Para valores pequenos de p, percebe-se que apenas o ultrassom (fator A) é significativo para um nível de significância de 0,05 e, portanto, essa única variável é a que deve ser considerada no modelo e está representada em negrito na tabela 7 e na equação 21 mostrada acima.

As fotos dos tubos de ensaio com as emulsões, após 30 min do seu preparo, utilizando-se o coloide goma arábica, estão apresentadas na figura 40, a fim de relacionar os valores do potencial zeta com as mesmas, em relação à estabilidade da emulsão.

Figura 40 - Fotos das emulsões utilizando-se o coloide goma arábica, referente aos experimentos na ordem padrão de 1 à 24, após 30 min em repouso.

Pela figura 40, as emulsões que obtiveram maior homogeneidade e, portanto, melhor estabilidade foram as dos tubos referentes aos experimentos 9, 12, 13, 15, 19, 20 e 21. Porém, existem outros parâmetros que devem ser considerados a fim de se obter a melhor condição da emulsão, como o valor do diâmetro médio das gotículas obtido e as considerações feitas através do tratamento estatístico dos dados.

Apesar do experimento 13 apresentar uma emulsão estável com um alto valor em módulo de potencial zeta de (13 ± 1) mV, este resultado não é suficiente para afirmar que as medidas de potencial zeta são plausíveis para se analisar a estabilidade das emulsões, pois, por exemplo, para um valor em módulo de potencial zeta de (9 ± 2) mV referente ao experimento 24, a emulsão no tubo de ensaio não se mostrou estável tendo inclusive formado uma espuma (figura 40). Para um valor de potencial zeta de $(8,3 \pm 0,9)$ mV referente ao experimento 16, a emulsão também não é estável, pois houve separação de fases. Dessa forma, o valor de potencial zeta não permite concluir sobre a estabilidade das emulsões obtidas, visto que não é um parâmetro confiável quando se trata de emulsões estabilizadas com tensoativos não

iônicos ou como no caso da goma arábica que é um coloide não iônico, uma vez que o modelo para essa resposta não foi significativo. Portanto, a inspeção visual passa a ser a forma de concluir sobre a real estabilidade das emulsões.

Como já dito anteriormente, os resultados de diâmetro médio volumétrico apresentados na tabela 5 mostraram que os experimentos 10, 12, 13, 15 e 23 possuem um valor de diâmetro médio dentro da faixa esperada (30 - 40 μm). Porém, os experimentos 10 e 23 apresentaram separação de fases na análise de estabilidade de emulsão após repouso no tubo de ensaio e, além disso, o experimento 23 utiliza a combinação da sonda ultrassônica e do dispersor Ultra-Turrax® (interação A*B) a qual foi descartada no estudo estatístico.

Logo, comparando-se os experimentos selecionados contendo os melhores valores de diâmetros médios com os experimentos que apresentaram uma maior estabilidade da emulsão pela análise dos tubos de ensaio, percebe-se que apenas os experimentos 12, 13 e 15 possuem um diâmetro razoável e estabilidade na emulsão.

Observa-se que nestes três casos, em nenhum deles existe a combinação do uso da sonda ultrassônica com o dispersor Ultra-Turrax®, já que essa interação aumentaria o valor do diâmetro consideravelmente.

Um importante fator a ser observado é que em geral as amostras preparadas com o uso do dispersor Ultra-Turrax® se mostraram visualmente mais estáveis do que aquelas que foram preparadas utilizando-se a sonda ultrassônica. Isso descarta os experimentos 13 e 15 que foram realizados utilizando-se a sonda ultrassônica e sem o dispersor Ultra-Turrax®, além disso, o experimento 13 apresentou um valor de desvio padrão maior em relação aos demais experimentos selecionados.

Logo, a melhor condição de preparo da emulsão é a referente ao experimento 12. Neste caso foi utilizado o dispersor Ultra-Turrax®, sem o uso da sonda ultrassônica, com a presença de NaCl e na maior condição de fração mássica da goma arábica (0,5 %).

Como as medidas de potencial zeta não apresentaram relevância na consideração da estabilidade das emulsões para o coloide goma arábica, não foi feita a diluição das amostras para a obtenção de dados com maior uniformidade de potencial zeta

para os tensoativos Pluronic® F127 e Triton™ X-100 e, portanto, eles não foram apresentados.

Na tabela 8 é apresentada a matriz de ensaios do planejamento estatístico com a variável resposta diâmetro médio para o tensoativo Pluronic® F127.

Tabela 8 – Matriz de ensaios com a variável resposta diâmetro médio volumétrico obtido para o tensoativo Pluronic® F127

Ordem padrão dos experimentos	Ordem das corridas dos experimentos	A	B	C	D	Diâmetro médio volumétrico $\pm$ desvio padrão (μm)
1	13	-1	-1	-1	-1	122 $\pm$ 109
2	23	-1	-1	-1	0	95 $\pm$ 65
3	5	-1	-1	-1	1	115 $\pm$ 69
4	9	-1	-1	1	-1	75 $\pm$ 57
5	24	-1	-1	1	0	99 $\pm$ 80
6	17	-1	-1	1	1	75 $\pm$ 48
7	7	-1	1	-1	-1	17 $\pm$ 11
8	18	-1	1	-1	0	4 $\pm$ 4
9	8	-1	1	-1	1	20 $\pm$ 11
10	1	-1	1	1	-1	17 $\pm$ 11
11	10	-1	1	1	0	6 $\pm$ 5
12	19	-1	1	1	1	4 $\pm$ 8
13	3	1	-1	-1	-1	4 $\pm$ 6
14	2	1	-1	-1	0	12 $\pm$ 35
15	14	1	-1	-1	1	8 $\pm$ 19
16	15	1	-1	1	-1	3 $\pm$ 4
17	21	1	-1	1	0	2 $\pm$ 1
18	11	1	-1	1	1	2,0 $\pm$ 0,6
19	22	1	1	-1	-1	12 $\pm$ 33
20	16	1	1	-1	0	1,8 $\pm$ 0,4
21	20	1	1	-1	1	1,8 $\pm$ 0,2
22	12	1	1	1	-1	2 $\pm$ 2
23	4	1	1	1	0	2,0 $\pm$ 0,6
24	6	1	1	1	1	4 $\pm$ 5

Notam-se grandes desvios padrão (da ordem de 50 % dos valores médios) associados aos valores de diâmetro médio volumétrico das partículas, o que revela grande variação e pouca homogeneidade na distribuição de tamanho das microcápsulas.

Foram obtidos os valores de efeito e os coeficientes do modelo de regressão para a resposta diâmetro médio volumétrico, utilizando-se os níveis de 0,1 % e 0,5 % no fator D, referente à fração mássica do tensoativo Pluronic® F127, como está descrito na tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para a resposta diâmetro médio utilizando-se o tensoativo Pluronic® F127

Variável independente	Efeito	Coeficiente	Desvio padrão	Valor - t	Valor - p
Termo Constante		29,19	2,21	13,18	0,000
A	-49,41	-24,70	2,21	-11,15	0,000
B	-43,25	-21,63	2,21	-9,76	0,000
C	-10,10	-5,05	2,21	-2,28	0,052
D	-2,77	-1,38	2,71	-0,51	0,624
A*B	41,99	21,00	2,21	9,48	0,000
A*C	6,23	3,11	2,21	1,41	0,197
A*D	1,33	0,67	2,71	0,25	0,812
B*C	6,52	3,26	2,21	1,47	0,179
B*D	-1,67	-0,84	2,71	-0,31	0,766
C*D	-0,42	-0,21	2,71	-0,08	0,941
A*B*C	-5,07	-2,54	2,21	-1,14	0,285
A*B*D	-1,25	-0,62	2,71	-0,23	0,824
A*C*D	1,80	0,90	2,71	0,33	0,749
B*C*D	-0,87	-0,44	2,71	-0,16	0,876
A*B*C*D	4,99	2,49	2,71	0,92	0,385

Pela tabela 9 pode-se perceber que os efeitos dos fatores foram semelhantes aos encontrados para goma arábica, ou seja, as variáveis ultrassom (fator A) e dispersor Ultra-Turrax® (fator B) tiveram uma influência significativa e negativa no diâmetro médio, levando a valores muito abaixo do ideal (que é em torno de 30 - 40 μm); a presença concomitante dos dois fatores (interação A*B) provocou uma resposta significativa e com efeito positivo no diâmetro, o que também não é desejado.

Em geral, o tensoativo Pluronic® F127 levou a diâmetros médios menores, abaixo de 30 µm, em comparação com os obtidos para a goma arábica. O tensoativo Pluronic® F127 diminuiu excessivamente o diâmetro, o que não é ideal visto que com gotículas muito pequenas a quantidade de óleo de linhaça que consegue ser encapsulada também é muito menor, o que não permite uma reparação eficiente num possível dano mecânico gerado na tinta aplicada.

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9757$, e como ele está próximo de 1, significa que é um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo adotado.

Os resultados apresentados na tabela 9 permitiram a construção de um modelo representado pela equação da regressão considerando apenas os fatores com influência significativa (equação 22).

$$\text{Diâmetro Médio } (\mu\text{m}) = \mathbf{29,19 - 24,70 A - 21,63 B + 21,00 A*B} \quad (22)$$

Logo, pode-se também observar que para valores pequenos de p, o ultrassom (fator A), o Ultra-Turrax® (fator B) e a associação entre eles (interação A*B) são significativos para um nível de significância de 0,05, e, portanto, estas variáveis devem ser consideradas no modelo e estão representadas em negrito na tabela 9 e na equação 22.

Em quase todos os experimentos realizados com esse tensoativo, as dispersões se mostraram visualmente estáveis, porém com bastante formação de espuma, como pode ser visto na figura 41, com as fotos dos tubos de ensaio de cada emulsão após 30 min do seu preparo.

Figura 41 - Fotos das emulsões utilizando-se o tensoativo Pluronic® F127, referente aos experimentos na ordem padrão de 1 a 24, após 30 min em repouso.

Em alguns dos tubos houve uma separação de fases o que mostra que a emulsão apresentou-se instável em alguns ensaios.

Pela tabela 8 observa-se que a medida do diâmetro médio das gotículas que mais se aproxima da faixa desejada (entre 30 e 40 μm) é a correspondente ao experimento 9. Porém, a medida do diâmetro médio volumétrico apresenta um valor baixo perto do esperado, além de não mostrar estabilidade na emulsão, como pode ser visto na figura 41, logo o uso deste tensoativo foi descartado.

Na tabela 10 é apresentada a matriz de ensaios do planejamento estatístico contendo a variável resposta diâmetro médio para o tensoativo Triton™ X-100.

Tabela 10 - Matriz de ensaios para a variável resposta diâmetro médio volumétrico obtida para o tensoativo Triton™ X-100

Ordem padrão dos experimentos	Ordem das corridas dos experimentos	A	B	C	D	Diâmetro médio volumétrico $\pm$ desvio padrão (μm)
1	13	-1	-1	-1	-1	115 $\pm$ 138
2	23	-1	-1	-1	0	37 $\pm$ 26
3	5	-1	-1	-1	1	41 $\pm$ 25
4	9	-1	-1	1	-1	139 $\pm$ 105
5	24	-1	-1	1	0	48 $\pm$ 34

6	17	-1	-1	1	1	39 ± 29
7	7	-1	1	-1	-1	181 ± 127
8	18	-1	1	-1	0	40 ± 44
9	8	-1	1	-1	1	16 ± 18
10	1	-1	1	1	-1	108 ± 89
11	10	-1	1	1	0	13 ± 7
12	19	-1	1	1	1	7 ± 10
13	3	1	-1	-1	-1	162 ± 147
14	2	1	-1	-1	0	33 ± 24
15	14	1	-1	-1	1	2 ± 1
16	15	1	-1	1	-1	118 ± 130
17	21	1	-1	1	0	23 ± 47
18	11	1	-1	1	1	64 ± 77
19	22	1	1	-1	-1	172 ± 121
20	16	1	1	-1	0	13 ± 13
21	20	1	1	-1	1	58 ± 66
22	12	1	1	1	-1	132 ± 128
23	4	1	1	1	0	43 ± 73
24	6	1	1	1	1	1,8 ± 0,3

Notam-se grandes desvios padrão associados aos valores médios de diâmetro médio volumétrico das partículas, o que revela grande variação e pouca homogeneidade na distribuição de tamanho das microcápsulas.

Foram obtidos os valores de efeito e os coeficientes da regressão para a resposta diâmetro médio volumétrico, utilizando-se os níveis de 0,1 % e 0,5 % do fator D referente à fração mássica do tensoativo Triton™ X-100, como está descrito na tabela 11.

Tabela 11 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis para a resposta diâmetro médio volumétrico utilizando-se o tensoativo Triton™ X-100

Variável independente	Efeito	Coeficiente	Desvio padrão	Valor - t	Valor - p
Termo Constante		66,87	9,62	6,95	0,000
A	3,17	1,58	9,62	0,16	0,873
B	-3,18	-1,59	9,62	-0,17	0,873

C	-11,20	-5,60	9,62	-0,58	0,576
D	-112,50	-56,20	11,80	-4,78	0,001
A*B	5,81	2,90	9,62	0,30	0,770
A*C	1,66	0,83	9,62	0,09	0,933
A*D	-2,10	-1,10	11,80	-0,09	0,931
B*C	-17,97	-8,99	9,62	-0,93	0,377
B*D	-15,20	-7,60	11,80	-0,64	0,538
C*D	16,00	8,00	11,80	0,68	0,515
A*B*C	5,68	2,84	9,62	0,30	0,775
A*B*D	7,80	3,90	11,80	0,33	0,748
A*C*D	6,40	3,20	11,80	0,27	0,793
B*C*D	-3,80	-1,90	11,80	-0,16	0,876
A*B*C*D	-26,60	-13,30	11,80	-1,13	0,291

Na tabela 11, pode-se observar que o único efeito significativo foi a fração mássica deste tensoativo (fator D), que diminui consideravelmente o diâmetro das gotículas.

O Triton™ X-100 fez com que o diâmetro médio global entre todos os ensaios ficasse em torno de 67 µm, o que é um valor alto, acima do que se desejava obter (entre 30 e 40 µm).

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,7690$, indicando pouca proximidade dos dados experimentais ao modelo, uma vez que apenas valores $\geq 80\%$ são considerados significativos.

Os resultados apresentados na tabela 11 permitiram a construção de um modelo representado pela equação da regressão (equação 23).

$$\text{Diâmetro Médio } (\mu\text{m}) = \mathbf{66,87 - 56,20 D} \quad (23)$$

Portanto, para valores pequenos de p, nota-se que apenas a fração mássica do tensoativo (fator D) é significativa para um nível de significância de 0,05. Logo, essa única variável junto com o termo constante deveria ser considerada no modelo e ambos estão representados em negrito na tabela 11 e na equação 23 mostrada acima.

As emulsões não se mostraram estáveis na presença deste tensoativo, como pode ser observado na figura 42, contendo as fotos dos tubos de ensaio com as emulsões após 30 min do seu preparo.

Figura 42 - Fotos das emulsões utilizando-se o tensoativo Triton™ X-100 referente aos experimentos na ordem padrão de 1 a 24, após 30 min em repouso.

Na figura 42, pode-se claramente perceber que em diversos tubos há presença de espuma, o que dificulta na posterior polimerização da emulsão para obtenção das microcápsulas. Além disso, praticamente em todos os tubos houve separação de fases, mostrando que com o uso deste tensoativo a emulsão fica bastante instável. O experimento 14 apesar de apresentar um diâmetro médio dentro da faixa desejada e um valor de potencial zeta positivo, não é estável como pode ser observado na figura 42. Logo, o uso deste tensoativo também foi descartado.

Assim, após o estudo das emulsões, as microcápsulas foram obtidas utilizando-se o coloide goma arábica, nas condições do experimento 12 que correspondem ao uso do dispersor Ultra-Turrax® (fator B), sem o uso da sonda ultrassônica (fator A), com a adição de cloreto de sódio (fator C) e na fração mássica máxima de 0,5 % de goma arábica.

Durante a etapa de preparo das microcápsulas, foram registradas fotos da emulsão e formação das paredes da microcápsulas num microscópio óptico, apresentadas na figura 43.

Figura 43 - Fotos da emulsão referente ao experimento 12 da goma arábica, com e sem a medida dos diâmetros das gotículas, feitas em lâminas de vidro no microscópio óptico.

Pode-se notar através da figura 43 que os diâmetros das gotículas da emulsão estão dentro da faixa desejada que é de 30 - 40 μm , mas com a presença de gotículas muito pequenas, revelando uma distribuição não homogênea de diâmetros das futuras microcápsulas.

A figura 44 mostra o gráfico da distribuição volumétrica e do valor acumulado, ambos em porcentagem e em função do tamanho das gotículas da emulsão referente ao experimento 12 escolhido para o coloide goma arábica, no qual o valor do diâmetro médio volumétrico e seu respectivo desvio padrão são de $D_{[4,3]} = (29 \pm 15) \mu\text{m}$. Pode-se observar que a curva da distribuição volumétrica, mostrada em azul, apresenta duas populações de partículas (distribuição bimodal), o pico de maior intensidade segue comportamento log-normal e aproximadamente 90 % do volume dessas gotículas têm diâmetros na faixa de 10 a 120 μm . Também é possível notar através do pico de menor intensidade ao lado esquerdo, a presença de uma pequena porcentagem de volume de gotículas menores na emulsão, na faixa de 4 a 8 μm .

Pelo gráfico do valor acumulado, também mostrado na figura 44 em vermelho, nota-se que 61,7 % do volume de gotículas apresentam um diâmetro menor ou igual a 30 μm e 82,9 % do volume de gotículas são de gotículas com tamanho de até 40 μm . Como o diâmetro desejado neste trabalho está numa faixa de 30 – 40 μm , esses dados se mostram bastante satisfatórios, já que 38,3 % do volume de gotículas

apresentam um tamanho maior que 30 μm e apenas 17,1 % do volume delas possuem um diâmetro maior que 40 μm .

Figura 44 - Gráfico de distribuição volumétrica do tamanho das partículas referente ao diâmetro médio para as condições do experimento 12 utilizando o coloide goma arábica.

Apesar de o diâmetro médio volumétrico estar na faixa desejada, é difícil concluir quantas gotículas estão de fato com diâmetro em torno de 30 μm , pois a presença de um volume de gotículas menores pode estar camuflada pelo fato de que as gotículas maiores (em menor quantidade) representam mais volume que as gotículas menores, considerando que todas as gotículas da emulsão são esféricas.

Isso pode ser observado através da distribuição numérica para as partículas obtidas nas condições desse mesmo experimento 12 com a goma arábica, que apresentou um valor de diâmetro médio numérico e seu respectivo desvio padrão de $D_{[1,0]} = (9 \pm 8)$ μm . Esse diâmetro representa o tamanho médio numérico das gotículas na emulsão analisada. Ou seja, há um grande número de gotículas com diâmetro abaixo de 30 μm .

O gráfico da distribuição numérica e do valor acumulado, ambos em porcentagem e em função do tamanho das gotículas da emulsão, está descrito na figura 45.

Figura 45 - Gráfico de distribuição numérica do tamanho das partículas referente ao diâmetro numérico para as condições do experimento 12 usando o coloide goma arábica.

Através da figura 45 podem-se observar duas populações de partículas (distribuição bimodal), uma delas ilustrada por um pico elevado na faixa de 4 a 8 μm , mostrando que o que parecia um pico de pequena intensidade no gráfico de distribuição volumétrica da figura 44, representa na verdade uma grande quantidade de gotículas. Outra curva menor à direita, mostra que um menor número de gotículas está na faixa de 10 a 46 μm .

Pelo gráfico do valor acumulado, observa-se que 69,5 % do número total de gotículas apresentam um tamanho menor ou igual a 8 μm e 97,6 % das gotículas possuem um diâmetro de até 30 μm . Isso mostra que 2,4 % do número total de gotículas apresenta um diâmetro maior que 30 μm e 0,5 % do número de gotículas possuem um tamanho maior que 40 μm .

Pela figura 45, a presença de gotículas menores também pode ser confirmada pelo fato de que 69,5 % do número total de gotículas possuem um diâmetro menor que 8 μm . A figura 43 que mostra as fotos da emulsão, feitas em microscópio óptico, também confirma que apesar de o método de emulsificação escolhido ter sido bem sucedido, a emulsão obtida não possui uma distribuição de tamanhos completamente uniforme das gotículas formadas. Para melhorar a eficiência da

autorreparação das microcápsulas, que são dependentes da produção das gotículas e da consequente capacidade de armazenamento do óleo de linhaça, é necessário um futuro estudo mais detalhado no aperfeiçoamento da produção dessas gotículas para homogeneizar essas populações.

Outras conclusões podem ser obtidas utilizando-se outros tipos de diâmetro ilustrados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Diâmetros volumétricos obtidos no software do Malvern Mastersizer X, referentes à amostra de emulsão nas condições do experimento 12 feito com a goma arábica

Diâmetros
$D(v, 0,1) = 15,29 \mu\text{m}$
$D(v, 0,5) = 26,45 \mu\text{m}$
$D(v, 0,9) = 45,95 \mu\text{m}$

O diâmetro $D(v, 0,1)$ indica que 10 % do volume da amostra são gotículas com diâmetros menores que $15,29 \mu\text{m}$. Já o diâmetro $D(v, 0,9)$ mostra que 90 % do volume da amostra é formado por gotículas de tamanhos menores que $45,95 \mu\text{m}$ e apenas 10 % do volume de amostra é constituído de gotículas de tamanho maior que $45,95 \mu\text{m}$. A partir do diâmetro da mediana volumétrica, $D(v, 0,5)$, pode-se constatar que 50 % do volume da amostra tem um tamanho inferior a $26,45 \mu\text{m}$ e 50 % possui um tamanho superior a $26,45 \mu\text{m}$.

Tabela 13 - Diâmetros numéricos obtidos no software do Malvern Mastersizer X, referentes à amostra de emulsão nas condições do experimento 12 feito com a goma arábica

Diâmetros
$D(n, 0,1) = 4,51 \mu\text{m}$
$D(n, 0,5) = 5,63 \mu\text{m}$
$D(n, 0,9) = 20,62 \mu\text{m}$

O diâmetro $D(n, 0,1)$ indica que 10 % do número total das gotículas possuem diâmetros menores que $4,51 \mu\text{m}$. Já o diâmetro $D(n, 0,9)$ mostra que 90 % do número total das gotículas são formadas por gotículas de tamanhos menores que

20,62 μm e apenas 10 % do número de gotículas são constituídas de gotículas de tamanho maior que 20,62 μm . A partir do diâmetro da mediana numérica, $D(n, 0,5)$, pode-se constatar que 50 % do número total de gotículas possuem um tamanho inferior a 5,63 μm e 50 % possuem um tamanho superior a 5,63 μm .

5.2. Testes com um tensoativo catiônico para avaliar a eficiência da medida do potencial zeta na determinação da estabilidade das emulsões em estudo

A fim de avaliar a eficiência da medida do potencial zeta para aferir a estabilidade da emulsão precursora das microcápsulas de óleo de linhaça, foi feito um novo planejamento fatorial completo do tipo 2^k , utilizando-se dois fatores com dois níveis cada, sendo um qualitativo e o outro quantitativo. Isso fornece um número total de $2^2 = 4$ ensaios, que foram realizados de forma aleatória, nas melhores condições da emulsão preparada com a goma arábica, utilizando-se para isso de um tensoativo catiônico. Isso significa que os ensaios foram realizados com Ultra-Turrax®, sem ultrassom, sendo que os fatores analisados foram a fração mássica do tensoativo que variava de 0,3 % m/m e 0,5 % m/m e o uso ou não de NaCl. O tensoativo catiônico adotado foi o cloreto de cetil trimetil amônio (quaternário de amônio 50 %), também chamado de sal de alquil amônio quaternário. O potencial zeta foi medido nas mesmas condições que os experimentos com os tensoativos não iônicos, ou seja, a amostra foi diluída na proporção de 1 mL de emulsão : 20 mL de água deionizada. O planejamento estatístico foi realizado através do software Minitab® 17.

A tabela 14 mostra os fatores estudados neste experimento e seus respectivos níveis.

Tabela 14 - Variáveis estudadas no catiônico e seus respectivos níveis

Fatores		Níveis dos Fatores	
		-1	1
C	NaCl	Não	Sim
D	Fração Mássica (%)	0,3	0,5

A tabela 15 apresenta os valores obtidos de potencial zeta e diâmetro médio volumétrico ($D_{[4,3]}$).

Tabela 15 - Variável resposta obtida para o tensoativo Cloreto de Cetil Trimetil Amônio

Ordem padrão dos experimentos	Ordem das corridas dos experimentos	C	D	Diâmetro médio volumétrico $\pm$ desvio padrão (μm)	Potencial zeta $\pm$ desvio padrão (mV)
1	2	-1	-1	28 ± 23	$0,1 \pm 0,4$
2	1	-1	1	29 ± 12	$0,2 \pm 0,4$
3	3	1	-1	131 ± 129	$0,2 \pm 0,4$
4	4	1	1	4 ± 3	$0,1 \pm 0,4$

A estabilidade dessas emulsões também foi avaliada visualmente, através do registro fotográfico feito dos tubos de ensaio da emulsão após 30 min do seu preparo como mostra a figura 46.

Figura 46 - Fotos das emulsões após 30 min em repouso, utilizando-se o tensoativo Cloreto de Cetil Trimetil Amônio, referente aos experimentos na ordem padrão 1, 2, 3 e 4.

Apesar dos experimentos 1 e 2 apresentarem diâmetros médios volumétricos na faixa desejada que é de 30 a 40 μm , pela figura 46 pode-se ver que após 30 min em repouso houve separação de fases em ambos os experimentos mostrando que são emulsões instáveis.

Além disso, observa-se ainda pela figura 46 que o experimento 3 apesar de se mostrar estável no tubo de ensaio, não possui um valor alto de potencial zeta, o que seria esperado para um catiônico. Apesar de positivos, os valores de potencial zeta para a emulsão preparada com o catiônico apresentaram valores muito baixos, próximos de zero, sendo que o esperado era que estivessem na faixa dos 45 mV (SCHUMACHER et al., 2007). Provavelmente isso ocorreu devido a uma incompatibilidade dos reagentes empregados na emulsão com o catiônico, mas a causa ainda é desconhecida, visto que os ensaios de potencial zeta foram repetidos três vezes e em todos os ensaios as emulsões apresentaram o mesmo comportamento.

Diante disso, o uso do tensoativo catiônico para estabilizar as gotículas da emulsão em estudo também foi descartado.

5.3. Caracterização do tamanho e morfologia das microcápsulas

Após a polimerização e completa secagem das microcápsulas, estas foram analisadas em microscópio óptico a fim de avaliar sua morfologia e comprovar a liberação do óleo de linhaça encapsulado, como mostrado nas figuras 47 e 48.

Pela figura 47(a) observa-se que as microcápsulas formam um grande aglomerado mesmo dispersas em uma pequena alíquota de água sobre a lâmina, sendo necessário estudar melhor a dispersão das mesmas em diferentes tipos de solventes para garantir que quando estiverem em uma tinta sejam uniformemente distribuídas. Já na figura 47(b), utilizou-se uma menor quantidade de microcápsulas dispersas em água e dessa forma pode ser visto com facilidade a morfologia esférica das cápsulas. As figuras 47(c) e 47(d) mostram o diâmetro médio avaliado pelo microscópio óptico, de forma aleatória, a fim de comprovar que a maioria das microcápsulas encontra-se de fato em uma faixa de tamanhos de 30 a 40 μm , como era esperado.

Figura 47 - Aspecto das microcápsulas em microscópio óptico em lâminas de vidro em (a) e (b), e em (c) e (d) alguns valores de diâmetro das microcápsulas.

A figura 48 mostra fotos registradas com microscópio óptico logo após pressionar algumas microcápsulas em uma lâmina de vidro, de forma aleatória, a fim de comprovar a existência de óleo de linhaça encapsulado.

Figura 48 - Fotos registradas com microscópio óptico feitas em regiões distintas de uma lâmina de vidro após pressionar as microcápsulas com uma espátula de metal em (a) e (b).

Tanto a figura 48(a) como a 48(b) mostram a liberação do óleo de linhaça das microcápsulas, visto que se podem observar as microcápsulas estouradas e o óleo derramado ao redor delas na lâmina, provando que o processo de produção das microcápsulas e a sua capacidade de armazenamento de óleo de linhaça foram satisfatórios.

As microcápsulas também foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (*SEM*) para avaliar o diâmetro e a morfologia das mesmas, como mostra a figura 49.

Figura 49 - Microscopias obtidas através do *SEM* com detector de elétrons secundários (*secondary electrons* - *SE*) e em diferentes aumentos, para as microcápsulas obtidas na melhor condição, referentes ao experimento 12 com o coloide goma arábica.

Analisando a figura 49 pode-se concluir que as microcápsulas apresentam uma morfologia esférica uniforme, como era esperado. Na figura 49(a), nota-se que as microcápsulas apresentam um diâmetro na faixa de 20 a 30 μm , mas há um número grande de microcápsulas de diâmetro menor que o desejado, na faixa dos 15 μm indicando uma distribuição não tão homogênea dos diâmetros obtidos como já discutido e comprovado pela distribuição dos diâmetros numérico e volumétrico dessa amostra. O resultado mostra que a medição do diâmetro médio feita para as gotículas da emulsão foi eficaz na previsão do diâmetro médio das futuras microcápsulas. Na figura 49(b), também pode ser visto que uma das microcápsulas (ao lado direito da figura) está murcha, o que comprova que a mesma continha um material encapsulado. Pela figura 49(c), pode ser observado que existem cápsulas na faixa de tamanho de 20 a 25 μm , mas também podem ser vistas cápsulas menores na faixa dos 15 μm . Isso é comprovado pela figura 43 da emulsão, que mostra a presença de gotículas menores em uma menor proporção o que revela falta de homogeneidade na distribuição dos tamanhos, como já discutido acima.

5.4. Avaliação da eficiência da polimerização do óleo de linhaça

A eficiência da polimerização do óleo de linhaça foi analisada de duas formas, através de medidas de viscosidade e por inspeção visual em lâminas de vidro.

5.4.1. Acompanhamento da secagem do óleo de linhaça em lâmina de vidro

O conteúdo das microcápsulas consiste de óleo de linhaça com mais dois aditivos que catalisam a sua polimerização, são eles o octanoato de cálcio e o octanoato de cobalto. Portanto, para avaliar a eficiência da polimerização do óleo após o seu tempo de cura de 48 h, foram comparadas amostras de óleo de linhaça puro com amostras de óleo de linhaça contendo os secantes, a fim de comprovar a sua cura em temperatura ambiente, já que sua polimerização é oxidativa, ou seja, precisa do oxigênio presente na atmosfera e a influência dos catalisadores ou secantes. O registro fotográfico das lâminas de vidro contendo as amostras está descrito na tabela 16.

Tabela 16 - Análise visual da secagem do óleo de linhaça com e sem os secantes em lâmina de vidro após 0 h, 24 h, 48 h e 72 h

Tempo		0 h	24 h	48 h	72 h
Característica da amostra em cada lâmina	Óleo de linhaça puro
	Óleo de linhaça + secantes

Através das fotos pode-se perceber que quando o óleo de linhaça está como recebido, ou seja, em sua forma pura, a aparência do mesmo não se altera com o passar do tempo, ele mantém-se fluido e de cor amarelo clara. Por outro lado, quando adicionamos a ele os secantes, além da sua cor se alterar, pois ele passa a formar uma solução de cor verde escura, após o tempo de 48 h que permite a secagem total do óleo aditivado, ele adquire um aspecto reticulado, de cor dourada e seca ao toque. Logo, foi comprovado o tempo de cura de 48 h para a efetiva polimerização do óleo de linhaça contendo os secantes.

5.4.2. Medida da viscosidade dinâmica do óleo de linhaça

A fim de avaliar a polimerização do óleo de linhaça com o decorrer do tempo, determinou-se a viscosidade do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo

os secantes octanoato de cálcio (II) e octanoato de cobalto (II). Para comprovar a repetibilidade do sistema, o experimento foi feito em duplicata, nas mesmas condições de temperatura e tempo de agitação. Os gráficos da viscosidade com o decorrer do tempo contendo a regressão exponencial e os coeficientes de determinação para os experimentos 1 e 2 estão ilustrados nas figuras 50 e 51, respectivamente.

Figura 50 - Gráfico de viscosidade dinâmica do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para o experimento 1 com o decorrer do tempo.

Pela figura 50, observa-se que o gráfico referente à viscosidade dinâmica do óleo de linhaça com os secantes segue uma tendência exponencial, enquanto que o gráfico referente ao óleo usado como recebido é uma reta constante, mostrando a eficiência da polimerização do óleo de linhaça com o decorrer do tempo quando na presença dos catalisadores. O coeficiente de determinação de 0,9905 é considerado um valor alto por estar próximo de 1 e mostra que o modelo de regressão exponencial consegue explicar a variação da viscosidade com o tempo.

Figura 51 - Gráfico de viscosidade dinâmica do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para o experimento 2 com o decorrer do tempo.

Através da figura 51, pode-se perceber que novamente a viscosidade do óleo de linhaça contendo os secantes segue uma curva exponencial, enquanto que a do óleo puro permanece uma reta constante, evidenciando mais uma vez a polimerização do óleo de linhaça, já que a viscosidade do óleo com os catalisadores aumenta com o decorrer do tempo enquanto que a viscosidade do óleo puro não apresenta uma variação significativa. O coeficiente de determinação de 0,9952 é considerado um valor alto por estar próximo de 1 e mostra que esse modelo de regressão exponencial consegue explicar a variação da viscosidade com o tempo.

Para evidenciar a repetibilidade do sistema, foi obtido um gráfico contendo os experimentos 1 e 2, representado na figura 52.

Figura 52 - Gráfico de viscosidade do óleo de linhaça puro e do óleo de linhaça contendo os secantes para os experimentos 1 e 2, com o decorrer do tempo, mostrando a repetibilidade do sistema e das medidas em laboratório.

A figura 52 mostra que tanto para o óleo de linhaça contendo os secantes (curva exponencial) como para o óleo puro (reta constante), os experimentos 1 e 2 seguem a mesma tendência, comprovando a repetibilidade do sistema. Pode-se notar também que, para os experimentos 1 e 2 do óleo de linhaça usado como recebido, os dados se apresentaram na mesma posição em quase todas as medidas, ao passo que para os dados de viscosidade do óleo com os secantes em ambos os experimentos houve uma significativa variação.

Os dados obtidos para a viscosidade do óleo de linhaça puro bem como sua densidade estão de acordo com os valores obtidos por Nogueira et al. (2015), mostrando que o óleo de linhaça utilizado apresentou o comportamento esperado. Já a curva de viscosidade contendo os secantes aumenta exponencialmente com o tempo de reação e está de acordo com o gráfico obtido por Meneghetti (1996) no qual foi medida a viscosidade cinemática do óleo de linhaça em função do tempo de reação utilizando o óleo de linhaça com três tipos de secantes, sendo o octoato de cobalto (III), (VI) e (XII).

5.5. Medidas de espessura de camada seca dos corpos de prova revestidos com uma e duas demãos de tinta

Para os corpos de prova utilizados nas medidas do *SVET* contendo uma demão de tinta as espessuras estão apresentadas na tabela 17.

Tabela 17 - Medidas das espessuras da camada seca contendo uma demão de tinta, para as chapas com e sem microcápsulas utilizadas nas medidas com *SVET*

Chapa com microcápsulas – 1 demão de tinta		Chapa sem microcápsulas – 1 demão de tinta	
Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão	Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão
152	± 13	114	± 20

Pela tabela 17, pode-se ver que a diferença entre as espessuras é de 25 % o que é considerado dentro da faixa de erro esperada, considerando que a adição das microcápsulas na tinta durante a aplicação sempre acaba aumentando um pouco a espessura. Além disso, o ensaio de *SVET* é local e o defeito provocado é grande em relação à área exposta logo essa diferença pequena não irá influenciar nos resultados e, portanto, estes corpos de prova estão aptos a serem utilizados nos ensaios de *SVET* para avaliar a eficiência da autorreparação das microcápsulas com confiabilidade.

Para os corpos de prova utilizados nas medidas de *EIS* contendo duas demãos de tinta as espessuras estão apresentadas na tabela 18.

Tabela 18 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo duas demãos de tinta com e sem microcápsulas na primeira camada utilizadas nas medidas de *EIS*

Chapa com microcápsulas – 2 demãos de tinta		Chapa sem microcápsulas – 2 demãos de tinta	
Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão	Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão
265	± 13	283	± 7

Pela tabela 18, observa-se que a variação entre as espessuras das chapas com duas demãos de tinta, contendo ou não as microcápsulas, foi de aproximadamente

6 %, o que pode ser considerado satisfatório, visto que para o ensaio de *EIS* que é bem sensível e com um defeito provocado muito pequeno, é necessário que as espessuras entre as chapas sejam bem próximas para avaliar o efeito de autorreparação.

Outro fator observado é que a espessura maior na tabela 18 é a correspondente à chapa sem as microcápsulas, isso seria considerado atípico caso não fosse salientado que a chapa contendo as microcápsulas foi feita primeiro e somente após oito meses a outra chapa sem as microcápsulas foi preparada. Apesar da espessura de ambas estar próxima, como foram feitas em momentos diferentes a espessura da chapa sem as microcápsulas ficou ligeiramente maior. A vantagem disto é que a técnica de *EIS* poderá comprovar se mesmo após oito meses a tinta aditivada com as microcápsulas fornece um poder de autorreparação.

Para os corpos de prova utilizados nas medidas de SSC contendo duas demãos de tinta as espessuras estão apresentadas na tabela 19.

Tabela 19 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo duas demãos de tinta com e sem microcápsulas na primeira camada utilizadas nas medidas de SSC

Chapa com microcápsulas – 2 demãos de tinta		Chapa sem microcápsulas – 2 demãos de tinta	
Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão	Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão
251	± 39	221	± 24

Pela tabela 19, observa-se que a variação entre as espessuras das chapas com duas demãos de tinta, contendo ou não as microcápsulas, foi de aproximadamente 13 %, o que pode ser considerado satisfatório. Logo, estes corpos de prova permitirão avaliar a eficiência da autorreparação das microcápsulas no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina com confiabilidade.

Para todos os casos, nas chapas sem as microcápsulas a tinta foi aplicada acrescentando-se a mesma quantidade de água correspondente à massa de microcápsulas adicionadas nas chapas contendo as mesmas.

5.6. Avaliação do efeito de autorreparação da tinta aditivada com microcápsulas através de medidas de *EIS* em NaCl 0,1 mol/L

Os diagramas de *EIS* de Bode obtidos após 1 h, 2h, 3h, 6h, 24 h e 48 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L para os corpos de prova de aço carbono revestidos com duas demãos de tinta epóxi a base de água, com e sem as microcápsulas na primeira camada ou *primer*, foram plotados através do software Origin[®] 2016 e estão apresentados nas figuras de 53 a 57.

Figura 53 - Diagramas de Bode de $\log |Z| \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 1 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A figura 53 mostra o diagrama de Bode de $\log |Z| \times \log f$ (gráfico da esquerda) e de $\theta \times \log f$ (gráfico da direita) para corpos de prova de aço carbono recobertos com tinta epóxi base água aditivada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado, com e sem defeito provocado com o auxílio de um durômetro, após 1 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Pelo gráfico do módulo de impedância, pode-se notar que a presença das microcápsulas afetou ligeiramente o desempenho da tinta, pois os valores de módulo de impedância em baixa frequência estão relativamente menores para a condição sem defeito na presença das microcápsulas, mostrado em verde no gráfico, em comparação com a condição na ausência das mesmas, mostrado em vermelho. Esse fenômeno é considerado

normal, pois a presença de qualquer partícula acima de 10 μm perturba o desempenho das tintas. Isso explica porque as microcápsulas só podem ser adicionadas na primeira camada de tinta, também chamada de *primer*, pois com a aplicação de mais uma ou duas camadas de tinta sem microcápsulas esse problema é amenizado.

Cotting e Aoki (2016) avaliaram o desempenho de suas microcápsulas de poliestireno carregadas com octilsilanol e íons Ce (III) dopadas em uma tinta epóxi base solvente através de *EIS* e também apontaram valores maiores de módulo de impedância do revestimento sem defeito e sem microcápsulas, sendo de aproximadamente $10^{10} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, em comparação aos valores de módulo para o revestimento sem defeito e na presença das microcápsulas, que foram de aproximadamente $10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, o que foi condizente aos valores obtidos no diagrama de Bode de $\log |Z|$ x $\log f$ da figura 53.

Observa-se também pelo gráfico da esquerda que após 1 h de imersão em eletrólito a proteção do aço carbono pode ser evidenciada, já que na região de baixa frequência a curva do módulo de impedância referente ao defeito com as microcápsulas, mostrada em azul, é consideravelmente maior que a curva do módulo de impedância para o defeito sem a presença das microcápsulas, mostrada em preto. Isso comprova a liberação do óleo de linhaça proveniente das microcápsulas na região do defeito que forneceu uma proteção do metal pelo filme formado, evidenciando assim o efeito de autorreparação das microcápsulas.

Pelo gráfico do ângulo de fase mostrado à direita, pode-se notar a presença de duas constantes de tempo, uma em alta frequência evidenciando a presença da tinta no corpo de prova e a outra em baixa frequência que representa a interface do metal no defeito provocado.

Figura 54 - Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 2 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A figura 54 mostra o diagrama de Bode de $\log |Z| \times \log f$ (gráfico da esquerda) e de $\theta \times \log f$ (gráfico da direita) para corpos de prova de aço carbono recobertos com tinta epóxi base água aditivada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado, com e sem defeito provocado com o auxílio de um durômetro, após 2 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Pelo gráfico da esquerda, pode-se notar uma ligeira queda nos valores de módulo de impedância para todas as situações. Mesmo assim o efeito de autorreparação ainda é bastante pronunciado. Taryba et al. (2011) apresentaram valores de módulo de impedância para o revestimento com defeito contendo *nanocapsules* de TiO_2 com 2-mercaptobenzotiazol (MBTA) de $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ e de $10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para o revestimento com defeito sem os *nanocapsules*, após 2 h em imersão em NaCl 0,5 mol/L. Já Hasanzadeh, Shahidi e Kazemipour (2015) obtiveram um valor de módulo de impedância de $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para o revestimento com defeito e com microcápsulas de ureia-formaldeído contendo óleo de linhaça e nanopartículas de CeO_2 (encapsulados separadamente) e $10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para o defeito sem as microcápsulas, ambos após 1 h em imersão em HCl 0,5 mol/L.

Cotting e Aoki (2014) estudaram o encapsulamento dos dois componentes de uma resina epóxi e avaliaram o efeito de autorreparação através da técnica de *EIS* em revestimentos aditivados com microcápsulas de ureia-formaldeído e de poliestireno

contendo uma resina epóxi e um agente de cura, individualmente encapsulados. O valor apresentado para o módulo de impedância do revestimento com defeito e com as microcápsulas após 24 h em imersão em NaCl 0,1 mol/L é maior, na ordem de $10^7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, em comparação ao $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ obtido para o módulo de impedância do revestimento com defeito e sem a presença das microcápsulas, mostrando que as microcápsulas liberaram o material encapsulado protegendo a região exposta do metal. Os valores de módulo de impedância obtidos pelos autores após 24 h em imersão em NaCl foram relativamente maiores aos obtidos neste trabalho após 1 h em imersão, isso pode ter acontecido pois os autores utilizaram uma tinta epóxi a base de solvente que é conhecidamente mais resistente quimicamente em relação à tinta epóxi a base de água. Outro possível fator que possa explicar a queda no desempenho é a dificuldade na dispersão das microcápsulas durante a aditivação na tinta, o que pode comprometer o efeito de autorreparação, devendo ser objeto de estudo em trabalhos futuros.

Pelo gráfico do ângulo de fase mostrado à direita, também se observam duas constantes de tempo, uma em alta frequência evidenciando a presença da tinta aplicada no corpo de prova e a outra em baixa frequência que representa a interface do metal no defeito provocado.

Figura 55 - Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A figura 55 mostra o diagrama de Bode de $\log |Z| \times \log f$ (gráfico da esquerda) e de $\theta \times \log f$ (gráfico da direita) para os mesmos corpos de prova de aço recobertos com tinta epóxi base água com a primeira camada aditivada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado, com e sem defeito provocado, após 3 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Observa-se pelo gráfico da esquerda que após 3 h de imersão o efeito de autorreparação ainda é bastante notável visto que a curva referente ao módulo da impedância para a tinta com defeito e com microcápsulas (mostrada em azul) é relativamente maior que o módulo da impedância para a tinta com o defeito e sem a presença de microcápsulas (mostrada em preto). Essa resistividade maior mostra que as microcápsulas estão liberando o óleo de linhaça na região do defeito e protegendo o metal, ao contrário da curva sem as microcápsulas na qual o defeito está com uma resistividade cada vez menor.

Pelo gráfico da direita do $\theta \times \log f$, também nota-se a presença de duas constantes de tempo, uma referente ao revestimento aplicado no corpo de prova e a outra referente ao metal atingido ao se provocar o defeito.

Figura 56 - Diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ à esquerda e $\theta \times \log f$ à direita, ambos para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 6 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A figura 56 mostra o diagrama de Bode de $\log |Z|$ x $\log f$ (gráfico da esquerda) e de θ x $\log f$ (gráfico da direita) para os corpos de prova de aço recobertos com tinta epóxi base água com a primeira camada aditivada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado, com e sem defeito provocado, após 6 h de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Através do gráfico da esquerda é possível notar um decaimento nos valores de impedância em baixa frequência para as medidas sem defeito, contendo ou não as microcápsulas, mas também é possível perceber com êxito o efeito de autorreparação, já que o módulo de impedância na condição com defeito provocado da chapa com as microcápsulas (mostrado em azul) é maior em relação ao módulo da chapa sem as microcápsulas (mostrado em preto).

Já o gráfico da direita do ângulo de fase mostra as duas constantes de tempo, uma em alta frequência referente à tinta aplicada e uma em baixa frequência evidenciando a interface do metal na região do defeito provocado.

Figura 57 - Diagramas de Bode $\log |Z|$ x $\log f$ para corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada na primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça, com e sem defeito provocado, após 24 h (gráfico da esquerda) e 48 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A figura 57 mostra o diagrama de Bode de $\log |Z|$ x $\log f$ para os mesmos corpos de prova de aço recobertos com duas camadas de tinta epóxi base água aditivada a primeira camada com 0 % e 15 % em massa de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulado, com e sem defeito provocado, após 24 h (gráfico da esquerda) e 48 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Nota-se que, após 24 h de imersão, apesar do efeito de autorreparação ainda ser observado, o módulo de

impedância para todas as chapas com e sem defeito decaiu consideravelmente, sendo que a curva referente à chapa sem microcápsula e sem defeito ficou abaixo da curva referente à chapa com microcápsula e com defeito, mostrando que a tinta base água já não está mais respondendo bem ao ensaio, visto que a área exposta ao eletrólito aumentou pois começou a apresentar a formação de *blistering* sob a tinta. Os valores de módulo de impedância obtidos após 24 h para o revestimento com defeito e com as microcápsulas e para a situação com defeito e sem as microcápsulas estão de acordo com o que foi obtido por Silva e Sathiyarayanan (2015).

Para o gráfico da direita após 48 h de imersão, os valores dos módulos de impedância decaíram ainda mais e as curvas obtiveram um comportamento similar ao que foi apresentado no gráfico da esquerda após 24 h de imersão.

5.7. Avaliação do efeito de autorreparação da tinta aditivada com microcápsulas através da técnica de SVET

Foram feitas medidas de *SVET* para o aço carbono revestido com uma demão de tinta epóxi a base de água sem e com microcápsulas após 1 h e 6 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L. Os mapas de corrente iônicas e as imagens capturadas durante a realização dos ensaios de *SVET* estão apresentados nas figuras de 58 a 61.

Com o propósito de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da proteção desta tinta foram provocados defeitos no revestimento da amostra de aproximadamente 3 mm de comprimento, com o auxílio de um estilete. As fotos dos defeitos após cada uma das medidas estão ilustradas do lado esquerdo das imagens do mapa de *SVET* para cada uma das amostras, respectivamente.

Para os corpos de prova revestidos com tinta sem as microcápsulas, os resultados mostraram a aparição de uma densidade de corrente anódica de aproximadamente $2000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante a primeira hora de imersão (figura 58), a qual aumentou consideravelmente até o valor de $5000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ na região do defeito provocado pelo estilete após 6 h em imersão (figura 60), mostrando que a velocidade do processo de

corrosão aumenta com o tempo de imersão, já que a amostra não contém as microcápsulas.

Para os corpos de prova revestidos com tinta aditivada com as microcápsulas, os resultados mostraram uma densidade de corrente anódica de aproximadamente $2200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 1 h em imersão (figura 59), a qual diminuiu consideravelmente até o valor de $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, depois de 6 h em imersão (figura 61), mostrando que o processo de corrosão foi desacelerado, o que comprova o efeito *self-healing* de proteção do formador de filme óleo de linhaça liberado pelas microcápsulas sobre o substrato de aço carbono no local do defeito.

Figura 58 - Imagens capturadas durante os ensaios de SVET e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água sem microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 1 h de imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.

Figura 59 - Imagens capturadas durante os ensaios de SVET e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água com 15 % em massa de microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 1 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.

A exposição do substrato metálico na região do defeito gera um fluxo de elétrons devido às reações anódicas e catódicas. Na figura 60 para o corpo de prova revestido sem microcápsulas após 6 h em imersão no eletrólito, pode-se notar que a atividade anódica do aço está bem mais intensa e há um grande fluxo de densidade de corrente iônica anódica quando comparada com a mesma amostra após 1 h em imersão (figura 58). Também é possível notar, após 6 h em imersão da chapa revestida sem microcápsulas (figura 60), a presença de uma grande quantidade de produtos de corrosão na foto à esquerda que mostra a região do defeito da amostra.

Figura 60 - Imagens capturadas durante os ensaios de *SVET* e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água sem microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 6 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.

Para a exposição do substrato pintado com microcápsulas após 6 h em imersão, não fica evidente a presença de produtos de corrosão na região do defeito na foto à esquerda da figura 61 e o ensaio de *SVET* mostra que não há atividade anódica no local, provando o efeito autorreparador ou de *self-healing*.

Figura 61 - Imagens capturadas durante os ensaios de *SVET* e seus respectivos mapas de correntes iônicas para os corpos de prova revestidos com tinta epóxi base água com 15 % em massa de microcápsulas e com defeito provocado com estilete após 6 h em imersão no eletrólito NaCl 0,01 mol/L.

Os valores de densidade de corrente anódica obtidos nesse ensaio de *SVET* são consideravelmente maiores do que os encontrados na literatura como em Roque (2015) cujo maior valor de densidade de corrente anódica foi de aproximadamente $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e Montemor et al. (2012) que obtiveram máxima densidade de corrente de aproximadamente $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isso pode ser justificado pelo fato de que neste estudo utilizou-se uma tinta epóxi a base de água, que oferece uma resistência menor à corrosão quando imersa em uma solução salina em relação a outras tintas epóxi a base de solvente, comercialmente conhecidas e mais comumente utilizadas, como foi o caso destes autores. Ainda assim, adicionando as microcápsulas de ureia-formaldeído contendo o formador de filme (óleo de linhaça) encapsulado na tinta base água, a eficiência da tinta aumentou consideravelmente, visto que pelas medidas de *SVET* pode-se notar claramente o efeito de autorreparação da tinta comparando-se os dados obtidos após 1 h e 6 h em imersão em NaCl 0,01 mol/L nos quais os valores de densidade de corrente e portanto de atividade anódica foram maiores para a situação sem a presença das microcápsulas. Estes resultados estão de acordo ao que foi comprovado por Silva e Sathiyarayanan (2015) que prepararam microcápsulas de ureia-formaldeído contendo óleo de linhaça e mercaptobenzotiazol (*MBT*) no seu núcleo e avaliaram o efeito de autorreparação através de *SVET* após 1 h e 15 h em imersão em uma solução de 3 % de NaCl, com uma área de defeito provocado variando de 0,1 a $0,3 \text{ mm}^2$.

Os mapas de *SVET* obtidos após 1 h e 6 h em imersão para o revestimento contendo as microcápsulas mostrando pouca atividade anódica devido à proteção do filme formado com o óleo de linhaça também pode ser observado por Cotting e Aoki (2016) cuja proteção do metal se deve pela liberação dos inibidores de corrosão das microcápsulas na região do defeito. Porém, mais uma vez a densidade de corrente anódica máxima obtida para estes autores foi de $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o revestimento sem as microcápsulas e de $89 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o revestimento com as microcápsulas, sendo bem menores que as obtidas neste estudo já que eles utilizaram uma tinta epóxi comercial a base de solvente que é bem mais resistente quimicamente em comparação à tinta epóxi a base de água.

5.8. Teste de aderência da tinta nos corpos de prova com e sem microcápsulas

Inicialmente, foram medidas as espessuras das camadas de tinta com e sem as microcápsulas e a média desses valores foi apresentada na tabela 20.

Tabela 20 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo uma demão de tinta, para as chapas revestidas com e sem microcápsulas utilizadas no teste de aderência

Chapa com microcápsulas – 1 demão de tinta		Chapa sem microcápsulas – 1 demão de tinta	
Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão	Média da Espessura Seca (μm)	Desvio Padrão
151	± 13	108	± 4

Após realizar os cortes em formato de cruz nos corpos de prova segundo a norma da ABNT NBR 11003 (2009), os mesmos foram observados com o auxílio de um microscópio óptico para assegurar que tinham atingido o metal, como pode ser visto na figura 62.

Figura 62 - Foto tirada através de um microscópio óptico de lente com 5x de aumento, onde em (a) representa a chapa com microcápsulas e em (b) a chapa sem microcápsulas.

Na figura 62, pode-se perceber pelo brilho nos cortes que ambos alcançaram o substrato metálico. Depois disso, a fita filamentosa foi aplicada na região da interseção e os resultados do teste estão descritos na tabela 21.

Tabela 21 - Aspecto dos corpos de prova utilizados no teste de aderência antes e após efetuar os cortes em X

Chapa com microcápsulas	Chapa sem microcápsulas
1)	1)
2)	2)

3)

3)

4)

4)

A tabela 21 foi dividida em 4 seções, sendo que a seção 1 contém as fotos das chapas antes do corte; na seção 2 as fotos logo após efetuar os cortes com o auxílio de um estilete; na seção 3 as fotos dos corpos de prova com a fita filamentosa aplicada e na última seção, de número 4, as fotos ampliadas das chapas com os cortes após a remoção da fita.

Pela comparação dos corpos de prova, após a remoção da fita, com as tabelas da norma, pode-se concluir que, para a chapa com microcápsulas não houve destacamento na interseção segundo a tabela A.1 da norma NBR 11003 (2009) presente no apêndice deste trabalho (classificação Y_0), porém houve destacamento de até 1 mm ao longo das incisões segundo a tabela A.2 da norma NBR 11003 (2009) também presente no apêndice B deste trabalho (classificação X_1). Para a chapa sem as microcápsulas, não houve destacamento na interseção (classificação Y_0) e não ocorreu destacamento ao longo das incisões (classificação X_0). Destes resultados se conclui que a presença das microcápsulas afetou negativamente a aderência da tinta epóxi base água sobre o substrato de aço carbono.

5.9 Testes acelerados de corrosão em uma câmara de névoa salina (SSC)

Os registros fotográficos dos corpos de prova após os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina estão apresentados na tabela 22, sendo que as fotos correspondentes ao tempo 0 h foram tiradas logo após o corte ter sido feito nas chapas, ou seja, antes da exposição delas à névoa e as fotos nas demais horas representam os respectivos tempos de exposição na câmara. Todos os experimentos foram feitos tanto para a chapa revestida com tinta aditivada com as microcápsulas, como para a chapa revestida com a tinta sem a aditivação, ambas contendo duas demãos de tinta, a fim de se observar o efeito de autorreparação.

Tabela 22 - Fotos das chapas com e sem as microcápsulas utilizadas no teste acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

Chapa com microcápsulas na primeira camada	Chapa sem microcápsulas na primeira camada
<p>0 h</p>	<p>0 h</p>
<p>24 h</p>	<p>24 h</p>

Pela tabela 22 pode-se observar que com o decorrer do tempo as chapas apresentaram a formação de *blistering* e de produtos de corrosão na região do corte

sem que fique clara a ação de proteção dada pela presença das microcápsulas. Muito provavelmente ocorreu algum problema na dispersão das microcápsulas na tinta ou durante a sua aplicação, de modo que com o passar do tempo, ambas foram ficando muito parecidas, pois a tinta epóxi a base de água não é tão resistente à névoa salina como uma tinta base solvente. Logo, depois de transcorridas 500 h de ensaio, decidiu-se remover a tinta dos corpos de prova com o auxílio de uma ferramenta mecânica, a fim de avaliar com melhor precisão os produtos de corrosão formados. As fotos registradas das chapas após a remoção da tinta estão apresentadas na tabela 23.

Tabela 23 - Fotos das chapas revestidas com e sem as microcápsulas após a remoção da tinta epóxi base água

Chapa com microcápsulas		Chapa sem microcápsulas

Através da tabela 23, pode-se notar que, apesar dos produtos de corrosão estarem presentes em ambas as extensões das chapas, no corpo de prova revestido aditivado com as microcápsulas esses produtos estão visivelmente em menor quantidade na região do defeito, em comparação ao substrato revestido sem as microcápsulas, comprovando então o efeito autorreparador das microcápsulas.

Após o defeito ter sido provocado, aguardou-se o período de 48 h para a polimerização do óleo de linhaça nas chapas contendo as microcápsulas, antes dos corpos de prova serem dispostos na câmara de névoa salina. Logo, esse óleo polimerizado formou um filme que age como uma barreira protetora selando a interface do metal/revestimento e impedindo o acesso das espécies agressivas da névoa salina nesta interface, portanto a região do defeito nas chapas com as microcápsulas apresentou uma quantidade muito menor de produtos de corrosão.

Durante a remoção da tinta das chapas, também se observou que a tinta na chapa aditivada contendo as microcápsulas estava mais aderida ao corpo de prova do que na chapa sem a aditivação, pois a sua remoção foi mais difícil. Logo, as microcápsulas favoreceram o desempenho da aderência da tinta. Nas fotos da tabela 23 é possível notar uma maior quantidade de pontos brancos ao redor do corte, referentes a alguns locais em que a tinta não saiu totalmente.

5.10 Caracterização das microcápsulas embebidas na tinta após um corte transversal na chapa revestida

Após a avaliação da eficiência do efeito *self-healing* das microcápsulas, a chapa utilizada nas medidas de *EIS* foi cortada e teve a sua interface analisada por *SEM* para avaliar a presença e morfologia dessas microcápsulas dopadas na tinta, ilustradas nas figuras 63 a 66.

Figura 63 - Micrografias obtidas por *SEM* com detector de elétrons secundários (*SE*), onde (a) mostra a espessura da tinta aditivada com as microcápsulas e em (b) esta espessura foi medida em três pontos arbitrariamente escolhidos.

Na figura 63(a), é possível observar as manchas escuras espalhadas sobre a interface da tinta, denotando serem manchas de óleo liberado de microcápsulas que foram rompidas durante o processo de lixamento da amostra embutida em resina acrílica para a respectiva análise no *SEM*. Há também alguns “buracos” onde provavelmente havia microcápsulas embebidas na tinta. A figura 63(b) mostra as medidas da espessura dessa tinta, sendo as mesmas de 287 µm, 269 µm e 278 µm. Isto fornece uma média de espessura de valor 277 µm, o que aproximadamente coincide com o valor obtido com o medidor de espessura de camada seca da tinta desta chapa aditivada com as microcápsulas que é de 265 µm (tabela 17).

Figura 64 - Microscopia obtida no SEM com detector de elétrons secundários (SE), mostrando em (a) uma microcápsula e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente 4,37 μm .

A figura 64(a) mostra uma microcápsula presente na amostra e na figura 64(b) procurou-se mostrar o diâmetro da mesma que é de 4,37 μm , considerada uma microcápsula muito pequena diante dos valores de diâmetro obtidos no microscópio óptico. Como já observado anteriormente, somente as microcápsulas menores resistiram ao lixamento da amostra embutida.

Figura 65 - Microscopia obtida no SEM com detector de elétrons secundários (SE), mostrando em (a) uma microcápsula e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente 4,85 μm .

De forma semelhante à figura 64, na figura 65(a) observa-se a presença de apenas uma microcápsula na interface da tinta, encontrada em outro local da amostra, cujo diâmetro apresentou um valor de $4,85\text{ }\mu\text{m}$ (figura 65(b)). Como já dito anteriormente, essa microcápsula pequena pode ter sobrevivido ao lixamento da tinta e as maiores provavelmente foram destruídas.

Figura 66 - Microscopia obtida no SEM com detector de elétrons secundários (SE), mostrando em (a) uma microcápsula estourada e vazia e em (b) a medida do seu diâmetro que é de aproximadamente $27\text{ }\mu\text{m}$.

A figura 66(a) mostra uma cavidade de formato esférico, possivelmente uma microcápsula rompida, com diâmetro medido de aproximadamente $27\text{ }\mu\text{m}$ (figura 66(b)).

6. CONCLUSÕES

O projeto estatístico de experimentos utilizado para planejar os ensaios permitiu determinar a diferença entre os fatores, seus efeitos, sua interação e qual o tipo de influência que eles exercem (positiva ou negativa) para cada uma das variáveis resposta estudadas, o que justifica o seu emprego.

Foi possível determinar, estatisticamente, que o melhor estabilizador da emulsão utilizado foi o coloide protetor goma arábica. Isto foi confirmado pela inspeção visual da emulsão com o decorrer de 30 min após o seu preparo, mostrando sua maior estabilidade em relação aos demais tensoativos e pela obtenção de gotículas e microcápsulas na faixa de tamanho desejada (entre 30 e 40 μm). As melhores condições da emulsificação foram aquelas referentes ao experimento 12 no estudo do coloide estabilizador goma arábica, utilizando-se 0,5 % da fração mássica da goma, com a adição de cloreto de sódio na formulação, sem o uso da sonda ultrassônica e com a agitação feita em dispersor Ultra-Turrax® com 5600 rpm.

Obedecendo a essas condições ótimas, foram obtidas com sucesso as microcápsulas poliméricas de ureia-formaldeído-melamina contendo óleo de linhaça no seu interior, cuja morfologia esférica e tamanho foram avaliadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (*SEM*).

No estudo da cinética da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, tanto as inspeções visuais (registros fotográficos) das lâminas como as medidas da viscosidade dinâmica com o decorrer do tempo apresentaram repetibilidade e mostraram as condições de cura do óleo de linhaça, confirmando a cura total em 48 h e a eficiência no emprego dos catalisadores octanoato de Co (II) e octanoato de Ca (II).

A aditivação das microcápsulas obtidas numa tinta epóxi base água e o uso das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*), técnica de varredura com eletrodo vibratório (*SVET*) e ensaios acelerados em câmara de névoa salina (*SSC*) mostraram a eficiência do efeito autorreparador das microcápsulas adicionadas na tinta.

Os resultados de *EIS* para os corpos de prova revestidos numa tinta epóxi base água contendo 0 e 15 % em massa de microcápsulas mostraram o efeito de autorreparação da tinta pela liberação do óleo de linhaça encapsulado, os quais apresentaram plena concordância com os resultados obtidos com a técnica de *SVET*, na qual o efeito de proteção contra a corrosão na região do defeito ocorreu para as amostras aditivadas.

Os ensaios em câmara de névoa salina mostraram que a adição das microcápsulas forneceu propriedades de autorreparação ao revestimento, já que mesmo após 500 h de ensaio, após a remoção da tinta dos corpos de prova, a chapa contendo as microcápsulas apresentou uma menor quantidade de produtos de corrosão na área do defeito quando comparado ao revestimento sem a aditivação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito de autorreparação das microcápsulas de ureia-formaldeído-melamina contendo óleo de linhaça em seu interior em outra tinta base água e estudar a sua eficiência com relação à aderência ao metal e resistência em ensaios acelerados em câmara de névoa salina (SSC). Estudar a dispersão das microcápsulas em diferentes solventes para assegurar que as mesmas não aglomerem quando aditivadas em uma tinta para efeito de autorreparação, o que diminuiria a qualidade da proteção à corrosão.

8. REFERÊNCIAS

ABBASPOURRAD, A.; DATTA, S. S.; WEITZ, D. A. Controlling release from pH-responsive microcapsules. **American Chemical Society - Langmuir**, v. 29, p. 12697-12702, 2013.

A&D. **SV-10 Vibro Viscometer – Instruction Manual**. Oxfordshire: 2008.

AHANGARI, M. G.; FEREIDON, A. Micromechanical properties and morphologies of self-healing epoxy nanocomposites with microencapsulated healing agent. *Materials Chemistry and Physics*, v. 151, p. 112-118, 2015.

ALBUQUERQUE INDUSTRIAL [2016] Disponível em: http://www.abq-durometer.com/4762474/GYZJ-934-1_Standard_Barber_Colman_Barcol_Impressor,_ASTM_D%C2%AD2583..html, acesso em 23/12/2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. B 117: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken, p. 12, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 1654: Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments. West Conshohocken, p. 4, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D 2583: Standard test method for indentation hardness of rigid plastics by means of a barcol impressor. West Conshohocken, p. 4, 2001.

ANDREEVA, D. et al. Corrosion inhibiting coating for active corrosion protection of metal surfaces comprising a sandwich-like inhibitor complex. European Patent Application, Report/Patent: 2009/16, 2009.

AOKI, I. V. et al. Aditivos para autorregeneração de revestimentos epóxi. PCT, ReportPatent: WO 2014/032130 A1, 2014.

AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). **Metalurgia e Materiais**, v. 66, p. 201-206, 2009.

APPLICABLE ELETRONICS [2016] Disponível em: <http://www.applicableelectronics.com/siet>, acesso em 22/12/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11003: Tintas – determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094: Material metálico revestido e não revestido – corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983. 3 p.

BARKER et al. The tumour microenvironment after radiotherapy: mechanisms of resistance and recurrence. Box 1: Normal wound healing versus radiation fibrosis, *Nature Reviews Cancer*. v. 15, p. 409-425, 2015.

BEHL, M.; RAZZAQ, M. Y.; LENDLEIN, A. Multifunctional shape-memory polymers. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3388-3410, 2010.

BEHL, M.; LENDLEIN, A. Shape-memory polymers. **Materials Today**, v. 10, n. 4, p. 20-28, 2007.

BEHZADNASAB, M. Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 16-26, 2014.

BENITA, S., Ed. **Microencapsulation: methods and industrial applications**. New York: Dekker, p. 640, 1996.

BOARI, C. A. et al. Formação de biofilme em aço inoxidável por *Aeromonas hydrophila* e *Staphylococcus aureus* usando leite e diferentes condições de cultivo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 886-895, 2009.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073-1082, 1996.

BRASIL, J. L. et al. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bio sorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bio sorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

CAMARGO, L. F. R.; MOREIRA, V.; VACCARO, G. L. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no desenvolvimento de novos produtos em uma empresa de saneantes. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 3, p. 404-420, 2009.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. **Exatas Terra**, v. 16, n. 1, p. 7-12, 2010.

CAPELOSSI, V. R. Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra a corrosão de aço "galvannealed". 2011. Tese, USP, São Paulo.

CHALLENGER, C. The intelligence behind smart coatings. **JCT Coatings Tech**, p. 50-55, 2006.

CHEN, Y.; LIU, L.; ZHAN, M. The preparation and characterization of abrasion-resistant coatings on polycarbonate. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 10, n. 1, p. 79-86, 2013.

CHEN, P. W.; ERB, R. M.; STUDART, A. R. Designer polymer-based microcapsules made using microfluidics. **American Chemical Society – Langmuir**, v. 28, p. 144-152, 2012.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443–486, 2006.

CHO, J.; KWON, A.; CHO, C. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system. **Colloid and Polymer Science**, v. 280, p. 260-266, 2002.

CHOI, H. et al. Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2354-2362, 2011.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. 1ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, p. 264, 1977.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Coating self-healing effect by loading microcapsules with two-component epoxy film former. In: European Corrosion Congress, 2014, Pisa, Itália.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, v. 303, p. 310-318, 2016.

CUNICO, M. W. M. et al. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, p. 23-32, 2008.

DALTIN, D. **Tensoativos**: química, propriedade e aplicações. 1ª Ed. São Paulo: Blucher, p. 330, 2011.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion inhibitors – principles, mechanisms and applications. **Developments in Corrosion Protection**, In: Dr. M. Aliofkhazraei (Ed), InTech, p. 365-379, 2014.

DESIGN, CMS, HOSTING & WEB DEVELOPMENT [2016] Disponível em: <http://www.pcimag.com/articles/96379-self-healing-systems-for-high-performance-coatings>, acesso em 26/12/2016.

DEVORE, J. L. **Probabilidade e estatística**: para engenharia e ciências. 6ª Ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, p. 692, 2006.

DONLAN, R. M.; COSTERTON, J. W. Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 15, n. 2, p. 167-193, 2002.

EMERALD INSIGHT. Micro-encapsulation and microcapsules: new tools in paint technology. **Pigment & Resin Technology**, v. 17, n. 4, p. 8-9, 1988.

ESTEBAN, B. et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164-171, 2012.

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

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.

FALCÓN, J. M., OTUBO, L. M., AOKI, I. V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 303, p. 319-329, 2016.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo, v.1, 2ª Ed. São Paulo: ABRAFATI, Editora Textonovo, p. 616, 1993.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3ª Ed. Ohio: Mc Graw-Hill, p. 556, 1987.

FOUDAZI, R. et al. Physical chemistry of highly concentrated emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 78–91, 2015.

FRANGE, R.C.C.; GARCIA, M.T.J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 30, n. 3, p. 263-271, 2009.

GANESH, V. A. et al. A review on self-cleaning coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 16304-16322, 2011.

GARCÍA S.J., FISCHER H. R., ZWAAG S. v. d. A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 211-221, 2011.

GENTIL, V. Corrosão. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 360, 2007.

GHOSH, S. K. **Functional coatings by polymer microencapsulation**. 1ª Ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 357, 2006.

GHOSH, S. K. **Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications**. 1ª Ed. Germany: Wiley-VCH, p. 291, 2009.

GONZÁLEZ-GARCÍA, Y. et al. A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 9619-9626, 2011.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2515-2533, 2000.

HADNADEV, T. D. et al. 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.

HASANZADEH, M.; SHAHIDI, M.; KAZEMIPOUR, M. Application of EIS and EN techniques to investigate the self-healing ability of coatings based on microcapsules filled with linseed oil and CeO₂ nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 80, p. 106-119, 2015.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. 1^a Ed. New Jersey: Wiley, John Wiley & Sons, Inc., p. 281, 2011.

ISAACS, H. S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, v. 28, n. 6, p. 547-558, 1988.

JAFELICCI, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, 1999.

JENKINSON, H. F.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Biofilms adhere to stay. **Trends in Microbiology**, v. 9, n. 1, p. 9-10, 2001.

JUN-XIA, X.; HAI-YAN, Y.; JIAN, Y. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1267-1272, 2011.

JUST PAINT [2015] Disponível em: <http://www.justpaint.org/the-science-behind-qor/>, acesso em 09/08/2015.

KATSIARYNA, S. et al. Corrosion inhibiting coatings controllable by electromagnetic irradiation and methods for corrosion inhibition using the same. United States Patent Application Publication, Report/Patent: 2011/0236596, 2011.

KIM, J. et al. Multihollow polymer microcapsules by water-in-oil-in-water emulsion polymerization: morphological study and entrapment characteristics. **Colloid and Polymer Science**, v. 281, p. 157-163, 2003.

LANE, R. A. Under the microscope: understanding, detecting, and preventing microbiologically influenced corrosion. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 5, n. 5, p. 10-12, p. 33-38, 2005.

LAPPONI, J. C. Estatística usando Excel. 4^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 476, 2005.

LENDLEIN, A.; KELCH, S. Shape-memory polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 2034-2057, 2002.

MACEDO et al. Viscosity of vegetable oils and biodiesel and energy generation. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 251-256, 2013.

MALVERN [2015] Disponível em: <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/default.aspx>, acesso em 13/05/2015.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores. In: Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, XXXIII, 2005, Campina Grande.

MEHTA, N. K.; BOGERE, M. N. Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 419–428, 2009.

MENDENHALL, W.; SINCICH, T. Statistics for Engineering and the Sciences. 4^a Ed. New Jersey: Prentice-Hall International, p. 1182, 1995.

MENEGHETTI, S. M. P. Estudo catalítico da polimerização oxidativa em sistemas alquídicos – utilização do modelo óleo de linhaça. 1996. Dissertação, UFRS, Porto Alegre.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; LIMA, G. E. S. Síntese de materiais poliméricos por polimerização oxidativa de triacilglicerídeos e derivados. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 38-46, 2013.

MIGUEL, M. L. P. et al. Effect of the preparation method on the structure of linseed oil-filled poly(urea-formaldehyde) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 194-202, 2016.

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

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

MORRISON, I. D.; ROSS, S. **Colloidal dispersions**: suspensions, emulsions and foams. 1^a Ed. Nova York: John Wiley and Sons, Inc., p. 616, 2002.

NARAYANAN, T. S. N. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – A Review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 9, p. 130-177, 2005.

NEEMA, S. et al. Investigating the self healing process on coated steel by SVET and EIS techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 740-747, 2013.

NESTEROVA, T. et al. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: capsule size, coating formulation, and exposure testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 309-318, 2012.

NOGUEIRA et al. Density and viscosity of binary systems containing (linseed or corn) oil, (linseed or corn) biodiesel and diesel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 3120-3131, 2015.

OLIVEIRA, A. K. C. et al. Preparação e análises de biodiesel: óleo de linhaça e soja. In: Congresso de Iniciação Científica do IFRN, IX, 2013, Natal.

PANDINI, S. et al. Two-way reversible shape memory behaviour of crosslinked poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 53, p. 1915-1924, 2012.

PARKIN, I.P; PALGRAVE, R.G. Self-cleaning coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1689-1695, 2005

PARTAL, P. et al. Influence of concentration and temperature on the flow behavior of oil-in-water emulsions stabilized by sucrose palmitate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1203-1212, 1997.

PASSADORE, J. A. Estudo e caracterização de filmes hidrofóbicos e sua utilização como tratamento anticorrosivo para metais. 2013. Dissertação, USP, São Paulo.

PISTOFIDIS, N. et al. Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection. **Materials Letters**, v. 60, p. 786-789, 2006.

POLLASTRI, S. et al. The zeta potential of mineral fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 469-479, 2014.

RAWLE, A. Basic principles of particle size analysis. **Surface coatings international. Part A, Coatings Journal**, v. 86, n. 2, p. 58-65, 2003.

RESTREPO, M. B. Estudo do efeito de autorreparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça. 2012. Dissertação, USP, São Paulo.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**: an introduction to corrosion science and engineering. 4^a Ed. Hoboken: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., p. 490, 2008.

RIGGS, O. L. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition. In: Corrosion Inhibitors, National Association of Corrosion Engineers, 1^a Ed. Houston: C. C. Nathan, p. 7-27, 1973.

RIOS, P.F.; DODIUK, H.; KENIG, S. Self-cleaning coatings. **Surface Engineering**, v. 25, n.2, p. 89-92, 2009.

ROBERGE, P. R. **Corrosion engineering**: principles and practice. 1^a Ed. New York: McGraw-Hill, p. 754, 2008.

ROQUE, J. M. F. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação. 2015. Tese, USP, São Paulo.

ROZES, L.; SANCHEZ, C. Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 1006-1030, 2011.

SAJI, V. S. Contemporary developments in corrosion inhibitors - review of patents. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 1, p. 63-71, 2011.

SALAGER, J. L. **Surfactants** – types and uses. Firp booklet # E300-A, Teaching aid in surfactant science & engineering, Universidad de Los Andes, 2002.

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

SCHOTTNER, G.; ROSE, K.; POSSET, U. Scratch and abrasion resistant coatings on plastic lenses – state of the art, current developments and perspectives. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 27, p. 71-79, 2003.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, foams and suspensions: fundamentals and applications**. 1^a Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., p. 448, 2005.

SCHUMACHER et al. Cationic latex formation by ionic modification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 256-263, 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 1225, 2006.

SELVAKUMAR, N.; JEYASUBRAMANIAN, K.; SHARMILA, R. Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 461-469, 2012.

SHAH, Z. Efeitos de tensoativos na polimerização em emulsão. 2012. Tese, UNICAMP, Campinas.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. [2016] Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=pt®ion=BR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-3, acesso em 14/01/2016a.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. [2016] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tritonx10012345900293111?lang=pt®ion=BR>, acesso em 23/12/2016b.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. [2016] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/292737?lang=pt®ion=BR>, acesso em 16/11/2016c.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. [2016] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/444545?lang=pt®ion=BR>, acesso em 29/03/2016d.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. [2016] Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/362964?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KEQjwz-i3BRDtn53Z5Z7t4PUBEiQA23q2AKaCKow7nhKC4yrZtDNwEyCdQDh4hPehroRG6lguaaMaAhe68P8HAQ>, acesso em 29/03/2016e.

SILVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Self healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v.82, p. 57-67, 2015.

SRI, J. et al. Microencapsulation: a review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 3, n. 1, p. 509-531, 2012.

STOJANOVIC, Z.; MARKOVIC, S. Determination of particle size distributions by laser diffraction. **Technics – New Materials**, v. 67, p 11-20, 2012.

STUPNISEK-LISAC, E.; GAZIVODA, A.; MADZARAC, M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4189-4194, 2002.

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

SVET - scanning vibrating electrode technique – manual de utilização. v. 1, 2002.

SZABÓ, T. et al. Self-healing microcapsules and slow release microspheres in paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 52-57, 2011.

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

TARYBA, M. et al. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4475-4488, 2011.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

WANG, B.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin–sodium hexametaphosphate using complex coacervation. **Food Chemistry**, v. 158, p. 358-365, 2014.

WENG, S. et al. Shape memory properties of polycaprolactone-based polyurethanes prepared by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 748-759, 2013.

WENYAN, L.; BUHROW, J. W.; JOLLEY, S. T. Microencapsulation of corrosion indicators for smart coatings. **NASA**, Report / Patent 2011-157, 2011.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, H. N. Localized corrosion of magnesium in chloride-containing electrolyte studied by a scanning vibrating electrode technique. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 7, p. 340-349, 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1ª Ed. São Paulo: Edusp, p. 166, 2003.

YANG, Z. et al. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach. **Food Chemistry**, v. 145, p. 272-277, 2014.

YU, W.; XIE, H.; CHEN, L. Nanofluids. In: HASHIM, A. A. **Smart nanoparticles technology**. Rijeka: InTech, p. 497-518, 2012.

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

APÊNDICE A – Produção Científica

- **Apresentação de pôster**

Otimização do processo de emulsão visando o encapsulamento de óleo de linhaça para obtenção de tintas autorreparadoras. Corrêa, B. B. M.; Cotting, F.; Aoki, I. V. 14º Congresso Internacional de Tintas da ABRAFATI – ABRAFATI 2015. São Paulo (SP), Outubro, 2015.

- **Apresentação oral**

Encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta epóxi a base água a fim de torná-la autorreparadora. Corrêa, B. B. M.; Aoki, I. V. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE 2017. Natal (RN), Abril, 2017.

APÊNDICE B - Dados utilizados no teste de aderência segundo a norma NBR 11003 (2009)

Tabela A.1 — Destacamento na interseção

Código	Figura
Y_0 Nenhum destacamento na interseção
Y_1 Destacamento de 1 mm a 2 mm em um ou em ambos os lados na interseção
Y_2 Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou em ambos os lados da interseção

Tabela A.1 (continuação)

Código	Figura
<p>Y_3</p> <p>Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção</p>	<p>6 mm</p>
<p>Y_4</p> <p>Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção</p>

Tabela A.2 — Destacamento ao longo das incisões

Código	Figura
X_0 Nenhum destacamento ao longo das incisões
X_1 Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões
X_2 Destacamento acima de 1 mm até 2 mm ao longo das incisões

Tabela A.2 (continuação)

Código	Figura
<p>X_3</p> <p>Destacamento acima de 2 mm até 3 mm ao longo das incisões</p>
<p>X_4</p> <p>Destacamento acima de 3 mm ao longo das incisões</p>