IDALINA VIEIRA AOKI

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação

**São Paulo
2018**

IDALINA VIEIRA AOKI

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação

**Texto sistematizado apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
título de Livre Docente**

**São Paulo
2018**

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação

**Texto sistematizado apresentado à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
título de Livre Docente**

**Área/ especialidade: Eletroquímica e
Corrosão**

**São Paulo
2018**

Aoki, Idalina Vieira

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação / I. V.
Aoki -- São Paulo, 2018.
237 p.

Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Tintas 2.Revestimentos 3.Autorreparação 4.Microcápsulas
5.Nanorreservatórios I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho ao Pedro, à Luciana, aos meus pais e aos meus alunos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os meus alunos que oriento e orientei ao longo da minha vida acadêmica nesta Universidade. Na verdade, este documento reúne o crescimento experimentado por cada um de vocês que se somou e representa o meu crescimento durante todos esses anos de docência e pesquisa nesta Universidade.

Agradeço ao Pedro Eiti Aoki por todo carinho, amizade, compreensão e paciência oriental pelas longas horas digitalizando um número sem fim de documentos para o Memorial que estavam, em sua maioria, na forma de cópia em papel. Dessa fase, segundo ele, um grande aprendizado e constatação: eu trabalhei muito e demorei demais para reunir tudo e fazer a Livre Docência.

Agradeço à Tereza Regina Campos, técnica do laboratório, pela grande amizade e por sempre cuidar de todos nós do laboratório como se fossemos seus filhos.

Agradeço especialmente ao Dr. Fernando Cotting pela grande gentileza de ter digitalizado boa parte das dissertações e teses minhas e dos alunos mais antigos que não estavam disponíveis na forma de arquivos digitalizados.

Minha gratidão eterna ao aluno Tiago Mendes Ferrer que de forma tão generosa me auxiliou na formatação final desta tese na parte das referências bibliográficas, sumário e listas de figuras e tabelas.

Aos funcionários da secretaria do Departamento de Engenharia Química da Poli-USP, Elisete, Graça e Alexandre meu especial agradecimento, pois sempre me auxiliaram nos momentos tranquilos e, principalmente, naqueles mais críticos.

Aos Professores Doutores Silvia Maria Leite Agostinho, Stephan Wolynech e Zehbour Panossian minha eterna gratidão pelos ensinamentos em eletroquímica e corrosão.

À Universidade de São Paulo, à Escola Politécnica da USP e ao Departamento de Engenharia Química pela infraestrutura e possibilidade de meu desenvolvimento profissional, acadêmico e técnico.

RESUMO

Atualmente um tema inovador na área de revestimentos protetores contra a corrosão são os chamados revestimentos autorreparadores. Esse tipo de revestimento com poder de autorreparação (self-healing) contem aditivos que proporcionam que o filme polimérico seja refeito no local do defeito, ou que contenham inibidores de corrosão que atuarão na área de defeito do revestimento. A junção das características de funcionalidade e autorreparação nos revestimentos dá origem a uma classe mais abrangente, a dos chamados revestimentos inteligentes (smart coatings). Uma das estratégias para se obterem os revestimentos inteligentes é a micro ou nano encapsulação de agentes ativos em cápsulas poliméricas contendo parede e interior (core-shell) onde são encapsulados agentes funcionais como monômeros, óleos essenciais, fragrâncias, biocidas, inibidores de corrosão e corantes, bem como o uso de nano/microcápsulas sintéticas (sílicas mesoporosas) ou naturais (algumas argilas como a haloisita, hidrotalcita, montmorilonita e bentonita). As nano/microcápsulas são incorporadas no revestimento durante sua formulação ou aplicação e permitirão a saída controlada dos agentes ativos de acordo com o estímulo externo para sua saída como a variação de pH, variação de temperatura, dano mecânico, radiação e outros. Neste trabalho serão apresentados os sistemas e estratégias desenvolvidos no LEC- Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da EPUSP, sob minha responsabilidade, para o encapsulamento de monômeros e inibidores de corrosão, bem como as técnicas empregadas na avaliação da funcionalidade ou autorreparação, que são basicamente as técnicas eletroquímicas locais como SVET (técnica do eletrodo vibratório de varredura) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Serão também apresentados os resultados de ordem prática como os de exposição dos corpos de prova pintados em câmara de névoa salina e em câmara de ensaios cíclicos que corroboram os resultados encontrados com as técnicas eletroquímicas. Trata-se de texto sistematizado de consolidação dos resultados obtidos pelos alunos orientados e trabalhos de projetos no desenvolvimento no tópico sobre revestimentos com efeito de autorreparação.

Palavras-chave: sistemas de pintura, autorreparação, revestimentos inteligentes, proteção ativa.

Abstract

Currently an innovative topic in the area of protective coatings against corrosion is the development of so-called self-healing coatings. This type of self-healing coat contains additives that allow the polymer film to be redone at the site of the defect or contain corrosion inhibitors that will act on the coating defect area. The combination of functionality and self-repair characteristics in coatings gives rise to a more comprehensive class of so-called smart coatings. One of the strategies for obtaining intelligent coatings is the micro or nano encapsulation of active agents in core-shell polymer capsules where functional agents such as monomers, essential oils, fragrances, biocides, corrosion inhibitors and dyes are encapsulated, as well as the use of synthetic nano / microcapsules (mesoporous silicas) or natural (some clays such as halosite, hydrotalcite, montmorillonite and bentonite). The nano / microcapsules are incorporated into the coating during their formulation or application and will allow the controlled release of the active agents according to the external stimulus for their output such as pH variation, temperature variation, mechanical damage, radiation and others. In this work, the systems and strategies developed in the LEC - Electrochemical and Corrosion Laboratory of EPUSP, under my responsibility, will be presented for the encapsulation of monomers and corrosion inhibitors, as well as the techniques used in the evaluation of functionality or self-repair, which are basically the local electrochemical techniques such as SVET (scanning vibration electrode technique) and electrochemical impedance spectroscopy. Practical results will also be presented, such as those of exposure of the test specimens painted in a salt spray chamber and in a cyclical test chamber, which corroborate the results obtained with the electrochemical techniques. It is a text of consolidation of the results obtained by the students oriented and projects in the development in the topic on coatings with of self-healing effect.

Keywords: painting systems, self-healing, smart coatings, active protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Custos em bilhões de dólares por cada setor de atividade econômica dos EUA (NACE INTERNATIONAL, 2002; US FHWA, 2001).....	29
Figura 2 – Gráficos com a evolução do número de artigos publicados sobre revestimentos em geral, revestimentos inteligentes e revestimentos autorregeneradores e revestimentos funcionais.	34
Figura 3 — Imagens obtidas das microcápsulas ao microscópio ótico depois de (a) uma hora , (b) duas horas, (c) três horas e (d) quatro horas de polimerização (RESTREPO, 2012).....	38
Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV com imagem de elétrons secundários das microcápsulas obtidas usando diferentes aumentos. (a) pequena microcápsula contendo óleo de linhaça. (b) microcápsula quebrada. (c) grupo de microcápsulas e material restante da polimerização. (d) microcápsula contendo óleo de linhaça, com parede bem definida.	39
Figura 5 – Diagrama de Bode em NaCl 0,1M para um sistema de aço carbono revestido com clear coat aditivado com 5% em massa de microcápsulas, contendo óleo de linhaça para diferentes tempos de exposição após confecção do defeito.	40
Figura 6 — Comportamento do módulo de impedância com o tempo para corpos de prova de aço carbono revestidos com resina epóxi aditivada com microcápsulas contendo óleo de linhaça como agente autorreparador e resina epóxi sem aditivar imersos em solução de NaCl 0,1 M após do defeito no revestimento e expostos ao ar por 0, 24 e 48 horas.....	41
Figura 7 - Aparência dos painéis revestidos após uma semana de exposição à névoa salina (a) com resina epóxi sem aditivar e colocada dentro da câmara de névoa salina após 0 horas da confecção do defeito, (b) com resina epóxi sem aditivar e 24 horas da confecção do defeito, (c) com resina epóxi aditivada com 10% em massa de microcápsulas e 0 horas da confecção do defeito, (d) com resina epóxi aditivada com 10% em massa de microcápsulas e 24 horas da confecção do defeito.	41
Figura 8 – Imagem de câmera digital do produto final do processo de obtenção de microcápsulas de uréia-formaldeído contendo em seu interior óleo de linhaça com sais de cobalto como agentes secantes.....	42

Figura 9 - Imagens obtidas por câmera digital das microcápsulas secas em placa de petri. (A) 1 dia após a obtenção. (B) 3 dias após a obtenção. (C) 15 dias após a obtenção.	43
Figura 10 - Imagens obtidas por microscópio óptico da suspensão contendo 50% de capsulas e 50% de diluente. (A) filme úmido. (B) filme seco após 30 minutos de exposição ao ar. (C) filme seco após 1 hora de exposição ao ar. (D) filme seco após 5 horas de exposição ao ar. (E) filme seco após 20 horas de exposição ao ar.	44
Figura 11 - Suspensão formada com 50% de cápsulas de uréia-formaldeído contendo óleo de linhaça em seu núcleo e 50% de diluente para tinta, armazenada até o momento de sua incorporação na composição da tinta.	45
Figura 12 - Diagramas de EIS para a tinta com e sem aditivção de 10% e 20% de microcápsulas após 23h de realização do defeito e imersas por 1h em NaCl 0,1 mol/L. (a) Nyquist, (b) Bode $\theta \times \log f$ e c) Bode $ Z \times \log f$	47
Figura 13 – Diagramas de EIS para a tinta aditivada com 20% base úmida de microcápsulas após a realização do defeito e expostas a diferentes tempos ao ar, imersas por 24h em NaCl 0,1mol/L. (a) Nyquist, (b) Bode $ Z \times \log f$	48
Figura 14 - Imagens dos corpos de provas com tinta, com e sem microcápsulas, deslocada, mostrando a migração subcutânea da corrosão, com defeitos de 3,0 mm de diâmetro, após 1200 horas de exposição na câmara de névoa salina.	50
Figura 15 - Imagens dos corpos de provas com tinta, com e sem microcápsulas, deslocada, mostrando a migração subcutânea da corrosão, com defeitos de 2,0mm e 0,5mm de diâmetro, após 1200 horas de exposição na câmara de névoa salina. .	51
Figura 16 - Imagens dos corpos de prova, com e sem microcápsulas, com defeitos por impacto feitos cone metálico e broca e com estilete, após 1000 horas de exposição em câmara de névoa salina.	52
Figura 18 - Imagens dos corpos de provas antes (a) e depois de expostos a atmosfera do laboratório por quatro meses depois do deslocamento (b).	54
Figura 19: Imagem do corpo de prova na região do defeito (esquerda) e mapas das densidades de corrente, para diferentes tempos de imersão, para a amostra sem microcápsulas, obtida por SVET a 100 μm da superfície em meio de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , com resolução de 41 x 76 pontos.	55

Figura 20: Gráfico comparativo dos perfis de densidade de corrente, com o passar do tempo de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , sobre o centro do defeito da amostra revestida com uma camada de tinta Resinar N 2680 sem aditivo.....	58
Figura 21 - Imagem do corpo de prova na região do defeito (esquerda) e mapas das densidades de corrente iônicas, para diferentes tempos de imersão, para a amostra com 15% de microcápsulas contendo óleo de linhaça, obtida por SVET a 100 µm da superfície em meio de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , com resolução de 41 x 76 pontos.....	58
Figura 22 - Gráfico comparativo dos perfis de densidade de corrente, com o passar do tempo de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , sobre o centro do defeito da amostra revestida com uma camada de tinta Resinar N 2680 aditivada com 15 % de microcápsulas ureia-formaldeído-melamina.....	61
Figura 23 - Obtenção de microcápsulas através do método de extração de solvente. (Adaptado de (BENITA, 1996).	63
Figura 24 - Produto final (pó) obtido através do método de encapsulação por extração de solvente de uma emulsão múltipla.	64
Figura 25 - Imagens obtidas através do microscópio óptico. A) cápsulas antes de serem pressionadas com aumento de 10X e B) após serem pressionadas com aumento de 50X.....	65
Figura 26 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno obtidas através do novo método escolhido.....	65
Figura 27 – Imagens obtidas através da microscopia optica com a objetiva de 20X, das amostras de aço carbono revestido com resina epóxi A) com e B) sem a aditivação de 30% de microcápsulas. Camada de resina com 120 µm de espessura aplicada com extensor.....	66
Figura 28 - Diagramas de EIE a) Nyquist, b) Bode log Z x log f e c) Bode θ x log f para o aço carbono em meio de NaCl 0,05 mol.L ⁻¹ revestido com uma resina a base de epóxi aditivada ou não com microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão.	67
Figura 29 – Aço carbono revestido com resina a base de epóxi. A) aditivada com microcápsulas de poliestireno e B) sem aditivar. Com defeito mecânico e imersão em NaCl 0,05 mol.L ⁻¹ por 120 h.	68

Figura 30 – Imagens dos painéis de aço carbono revestidos com a resina a base de epóxi A) e B) aditivada com microcápsulas e C) e D) sem aditivar com microcápsulas, obtidas após 144 horas de permanência em câmara de névoa salina.....	69
Figura 30: Esquema mostrando as diferentes etapas para o encapsulamento do inibidor de corrosão pela técnica layer-by-layer.....	72
Figura 31 - (a) Medidas de potencial zeta dos nanocontainers: número de camadas de 0, nanopartículas de SiO ₂ iniciais; 1, SiO ₂ /PEI; 2, SiO ₂ /PEI/PSS; 3, SiO ₂ /PEI/PSS/dodecilamina; 4, SiO ₂ /PEI/PSS/dodecilamina/PSS; 5, SiO ₂ /PEI/PSS/dodecilamina/PSS/dodecilamina. (b) Diâmetro dos nanocontainers vs número de etapas de deposição.	73
Figura 32 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L.	75
Figura 33 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 6,2 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L.....	76
Figura 34 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 9 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L.	77
Figura 35 - Cinética da cinética de liberação do inibidor a partir das nanopartículas de sílica (L-b-L) para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH = 2, 6,2 e 9 usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.....	78
Figura 36 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 sem adição de nanocontainers com dodecilamina encapsulada por L-b-L.	79
Figura 37 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 com adição de 1 % mm de nanocontainers sem inibidor encapsulado.	80

Figura 38- Gráfico 3D dos espectros obtidos da liberação da dodecilamina e dos polieletrólitos (PEI e PSS) em função do tempo (subtraído o solvente inicial).	81
Figura 39 - Intensidade do pico de absorbância a 1596 cm^{-1} em função do tempo mostrando a liberação do inibidor de corrosão dodecilamina a partir dos nanocontainers a pH 2.	82
Figura 40 - Curvas da cinética de liberação do inibidor a partir da haloisita obtidas para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH = 2, 6,2 e 9 usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020	83
Figura 41 – Cinética de liberação da dodecilamina a partir dos tubos de haloisita normalizando a impedância na presença da haloisita com inibidor em relação à impedância na presença de haloisita sem o inibidor.	84
Figura 42 - Formula estrutural do P123 (KAVANOV et al., 2002).	86
Figura 43 - Dualidade porosa do SBA-15 (GALARNEAU et al., 2001).	86
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura da sílica mesoporosa calcinada (ZHAO; HUO; et al., 1998).	87
Figura 45 - Representação esquemática da síntese da sílica mesoporosa. (Adaptado do (HATTON et al., 2005).	88
Figura 46 - Curva termogravimétrica (TGA) para a sílica mesoporosa sem inibidor dodecilamina.	90
Figura 47 - Curva termogravimétrica (TGA) para a sílica mesoporosa com inibidor dodecilamina.	90
Figura 48 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 na sílica mesoporosa.	92
Figura 49 - Distribuição do raio de poro para a sílica mesoporosa.	93
Figura 50 - Difração de raios-X para a sílica mesoporosa.	94
Figura 51 - Difração de raios-X para a sílica mesoporosa calcinada considerando uma faixa maior de valores de 2θ	96
Figura 52 - Imagens de MEV das nanopartículas de sílica mesoporosa para diferentes aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.	97
Figura 53 - Imagens obtidas por TEM da sílica mesoporosa (a) paralelo ao eixo dos poros e (b) perpendicular ao eixo dos poros.	98

Figura 54 - Curvas da cinética de liberação do inibidor a partir da sílica mesoporosa para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH 2, 6,2 e 9, usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.....	99
Figura 55 - Comparação entre as curvas de cinética de liberação do inibidor dodecilamina a partir dos três tipos de nanocontainers estudados obtidas para um tempo de imersão de até 16 h numa solução de NaCl 0,1 mol/L para pH 2, usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.....	100
Figura 56 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0 % m/m e 10 % m/m de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,01 mol/L.	102
Figura 57 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada 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 numa solução de NaCl 0,01 mol.L ⁻¹	103
Figura 58 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0 % m/m e 15 % m/m de sílica mesoporosa com dodecilamina sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,01 mol/L.	105
Figura 59 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente iônica obtidos para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição de nanopartículas de sílica para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.	106
Figura 60 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente, obtidas para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito e apenas a primeira camada aditivada com 10% em massa de nanopartículas de sílica contendo dodecilamina encapsulada por L-b-L para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.	108
Figura 61 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente, obtidas para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição	

de nanotubos de haloisita para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.	110
Figura 63 - Imagens dos corpos de prova e mapas de densidade de correntes para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição de partículas de sílica mesoporosa com diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.	114
Figura 64 - Imagens dos corpos de prova e mapas de densidade de correntes para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica com defeito e apenas a primeira camada aditivada com 15 % m/m de sílica mesoporosa contendo dodecilamina com diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.	116
Figura 65 - Imagens dos corpos de prova lixados, pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0%, 10% e 15 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L após 0 h e 96 h de exposição na câmara de névoa salina.	118
Figura 66 - Imagens dos corpos de prova jateados, pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0%, 10% e 15 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L após 0 h e 96 h de exposição na câmara de névoa salina.	119
Figura 67 - Imagens dos corpos de prova lixados e pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0% e 10% em massa de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada depois de 0 h e 720 h de exposição na câmara de névoa salina.	121
Figura 68 - Imagens dos corpos de prova jateados pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0% e 15% em massa de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada depois de 0 h e 720 h de exposição na câmara de névoa salina.	123
Figura 69 – Imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L nas seguintes condições: (a) bruta, (b) 75 °C por 4 h, (c) 90 °C por 4 h, (d) 75 °C por 6 h, (e) 90 °C por 6 h, (f) 75 °C por 10 h, (g) 90 °C por 10 h, (h) 75 °C por 14 h, (i) 90 °C por 14 h e (j) 90 °C por 21 h.....	125

Figura 70 – Distribuição volumétrica do tamanho de partícula por difração laser da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L a diferentes condições de tempo e temperatura.....	127
Figura 71 - Difração de raios-X para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições. H haloisita, Q quartzo, K caulinita.....	129
Figura 72 – Curva termogravimétrica de variação de massa para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina. SI = sem inibidor, CI = com inibidor	130
Figura 73- Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, e colocados em 1% em massa numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e para diferentes tempos de imersão em um substrato de aço carbono ABNT 1020	133
Figura 74 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH	135
Figura 75 – Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH	136
Figura 76 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH	137
Figura 77 – Curvas de cinética de liberação a pHs 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75 °C por 14 h, a 90 °C por 10 h e a mistura 50/50 dessas condições	138
Figura 78 - Diagramas de Bode obtidos por EIE das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 2% e 5% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5 h, 11 h e 24 h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L. SI = sem inibidor e CI = com inibidor.....	139

Figura 79 - Imagens dos copos de prova após serem expostos por 264 h na câmara de névoa salina, em diferentes condições de revestimento com tinta alquídica e com defeito provocado.....	142
Figura 80 - Microcápsulas de UFM contendo a resina éster de epóxi, obtidas utilizando as condições otimizadas.	144
Figura 81 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi.....	145
Figura 82 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi	146
Figura 83 - Histograma da distribuição numérica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi	147
Tabela 9 - Diâmetros numéricos Dn10, Dn50 e Dn 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi.....	148
Figura 84 – Pistola de pintura airless portátil.....	149
Figura 85 - Esquema de pintura e as cores das tintas utilizadas nos corpos de prova de aço carbono ABNT 1020. As cores do esquema representam as cores das tintas utilizadas nas diferentes camadas.	149
Figura 86 - Microbroca manual utilizada para realização dos defeitos nas amostras pintadas.....	151
Figura 87 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas.	154
Figura 88 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias.....	156
Figura 89 – Gráfico de $\log Z $ a 30 mHz x tempo para os sistemas de pintura autorreparadores monocomponente e para o sistema de pintura sem aditivação. .	157
Figura 90 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador monocomponente, com	

defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas	161
Figura 91 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE A) do sistema de pintura sem defeito e B) do sistema de pintura com defeito. 162	
Tabela 12. Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação do sistema autorreparador monocomponente à base éster de epóxi	164
Figura 92 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura com defeito E000, E100_15C e E120_15C e para os sistemas de pintura sem defeito E000 e E120_15C, após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L.....	165
Figura 93 - Imagem de microscopia ótica da região do revestimento danificado mecanicamente para a avaliação do efeito autorreparador pela técnica de SVET. 166	
Figura 94 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as amostras sem o aditivo monocomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo, após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L	168
Figura 95 - Aspecto dos corpos de prova avaliados pela técnica de SVET, após 24 horas de imersão em uma solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L	169
Figura 96 - Imagens dos corpos de prova pintados com o revestimento autorreparador monocomponente na condição de aditivação E120_15C e para o revestimento sem aditivos E000, antes do ensaio de névoa salina e após 720 horas de exposição...	170
Tabela 13 - Resultados de aderência pelo método <i>pull-off</i> representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado	171
Figura 97 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos.....	173
Figura 98 - Produto obtido após a etapa de polimerização <i>in situ</i> , partindo de uma emulsão de resina epóxi	174
Figura 99 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) obtidas a partir da emulsão da resina epóxi .	175
Figura 100 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina), a partir da emulsão da resina epóxi.....	176

Figura 101 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.....	177
Figura 102 - Histograma da distribuição numérica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.....	178
Figura 103 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico A) microcápsulas intactas e B) microcápsulas rompidas mecanicamente. Barra de escala =100µm .	179
Figura 104 - Espectros Raman obtidos das amostras de resina epóxi, de microcápsulas rompidas contendo a resina epóxi e de microcápsulas de UFM intactas.....	180
Figura 105- Produto obtido após a etapa de extração de solvente, partindo da emulsificação do agente de cura à base de poliamida.....	182
Figura 106 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno pelo método de extração de solvente	183
Figura 107 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poliestireno	184
Tabela 17 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50 e Dv 90 obtidos para as microcápsulas de poliestireno	185
Figura 108 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas.....	187
Figura 109 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias .	189
Figura 110 - Imagens fotográficas da região imersa durante os ensaios de EIE para as diferentes condições avaliadas	190
Figura 111 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador bicomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas	193
Figura 112 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador bicomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após 7 dias de imersão	194

Figura 113 - Imagem da sessão transversal da amostra EP120_15C	194
Figura 114 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de <i>SVET</i> para as amostras sem o aditivo bicomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo, após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L	196
Figura 115 - Aspecto dos corpos de prova avaliados pela técnica de <i>SVET</i> , após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,01 mol/L.....	197
Figura 116 - Imagens dos corpos de prova pintados com o revestimento autorreparador bicomponente na condição de aditivação EP120_15C e para o revestimento sem aditivos E000, antes do ensaio de névoa salina e após 720 horas de exposição...	198
Figura 117 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos.....	201
Figura 118 – Estação de exposição ao intemperismo natural (corrosão atmosférica) localizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.	202
Figura 119 - Estação de exposição ao intemperismo natural localizada na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) em Cubatão - SP.....	203
Figura 120 – Mapa de disposição e distribuição dos corpos de prova no painel de exposição.....	204
Figura 121 - Microscopias obtidas através do <i>SEM</i> com detector de elétrons secundários (<i>SE</i>) e em diferentes aumentos, para as microcápsulas obtidas na melhor condição, referentes ao experimento 12 com o coloide goma arábica.....	206
Figura 122 - 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 1 h (gráfico da esquerda) e 2 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.	208
Figura 123 - 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 3 h (gráfico da esquerda) e 6 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.	209

Figura 124 - 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.	210
Figura 125 - 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.	212
Figura 126 - 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.	213
Figura 127 - 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.	214
Figura 128 - 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.	215
Figura 129 – À esquerda, aspecto das microcápsulas após filtração à vácuo. À direita, liberação do silano após rompimento das cápsulas em lâmina de vidro.	217
Figura 130 - Diagramas de Bode para o tempo de imersão de 3 horas em NaCl 0,1 mol/L: A) módulo de impedância e B) ângulo de fase.	218
Figura 131 - Mapas de densidade de corrente para 12 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L para o sistema SMC/CD (à esquerda) e CMC/CD (à direita).	219

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Avaliação da migração subcutânea dos corpos de prova após 144 horas de exposição.	70
Tabela 2 - Etapas das perdas de massa com suas perdas percentuais para a sílica mesoporosa sem inibidor dodecilamina.	91
Tabela 3 - Etapas das perdas de massa com suas perdas percentuais para a sílica mesoporosa com inibidor dodecilamina.	91
Tabela 4 - Características estruturais da sílica mesoporosa obtidas a partir dos dados de adsorção e dessorção de N ₂	93
Tabela 4 - Valores de ângulo 2 θ com os índices de Miller, suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso.....	95
Tabela 5 – Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições	127
Tabela 6 – Variação de massa em determinados intervalos de temperatura para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina	132
Tabela 8 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50 e Dv 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi.....	146
Tabela 10 - Composição das diferentes camadas de tinta aplicadas sobre o aço carbono ABNT 1020 para o sistema autorreparador monocomponente	150
Tabela 11 - Classificação do grau de empolamento, segundo a norma ASTM D-714, para as amostras com e sem microcápsulas, após 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L	158
Tabela 14 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50 e Dv 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.....	178
Tabela 15 - Diâmetros numéricos Dn10, Dn50 e Dn 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.....	179
Tabela 16 - Atribuição dos números de onda das bandas dos espectros vibracionais Raman, dos grupos característicos de resinas epóxi (ANDRADE et al., 2013; CHIKE et al., 1993; SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015; VAŠKOVÁ; KŘESÁLEK, 2011)...	181

Tabela 18 - Resultados de aderência pelo método pull-off representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado	200
Tabela 19 - Medidas das espessuras das camadas secas contendo duas demãos de tinta com e sem microcápsulas na primeira camada utilizadas nas medidas de EIS.	207

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	28
2. HISTÓRICO DE EVOLUÇÃO GLOBAL NO TEMA REVESTIMENTOS INTELIGENTES	32
2.1 PRIMEIRAS PATENTES SOBRE MATERIAIS COM EFEITO SELF-HEALING	33
2.2 HISTÓRICO E RESULTADOS DA EVOLUÇÃO NO TEMA PELO LEC.....	36
2.2.1 Obtenção e avaliação de microcápsulas poliméricas contendo óleo de linhaça como formador de filme.....	36
Verificação do efeito de autorreparação com medidas de EIS	46
Exposição em câmara de névoa salina.....	49
Caracterização por microscopia ótica da tinta contendo as microcápsulas	53
Outros corpos de prova pintados com tinta aditivada e observados	54
Avaliação do efeito self-healing pela técnica de SVET	55
2.2.2 Encapsulamento de inibidor de corrosão em microcápsulas poliméricas.....	61
Encapsulamento por emulsão dupla e extração de solvente	62
Aditivação da tinta com as microcápsulas de poliestireno contendo octilssilanol e íons Ce(III).....	66
Ensaio acelerado de corrosão em câmara de nevoa salina.....	68
2.2.3 Uso de nanocontainers para encapsulamento de inibidores de corrosão	70
Encapsulamento de dodecilamina em nanopartículas de sílica pelo método de Layer-by-Layer.....	70
Cinética de liberação do inibidor encapsulado de dentro dos nanocontainers de sílica (SiO₂)	78
Encapsulamento da dodecilamina em nanotubos de haloisita	82
Cinética de liberação do inibidor encapsulado de dentro dos nanotubos de haloisita para diferentes pHs	82
Encapsulamento da dodecilamina em sílica mesoporosa.....	85

Cinética de liberação do inibidor dodecilamina encapsulado na sílica mesoporosa	98
2.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE AUTOREPARAÇÃO PARA CORPOS DE PROVA PINTADOS COM TINTA ADITIVADA COM OS TRÊS TIPOS DE NANOCONTAINERS	101
2.3.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS	101
Nanopartículas de sílica contendo dodecilamina encapsulada	101
Argila haloisita com dodecilamina encapsulada	102
Partículas de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada	103
2.3.2 Avaliação do efeito de autorreparação por SVET	105
Nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-bL	105
Argilomineral haloisita com dodecilamina encapsulada	109
Partículas de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada	113
2.3.3 Avaliação do efeito de autorreparação com ensaios acelerados de corrosão	117
Nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L	117
Nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada	120
Partículas de sílica mesoporosas com dodecilamina encapsulada	122
2.4 ESTUDO DO TRATAMENTO QUÍMICO DA HALOISITA PARA AUMENTAR O VOLUME DO LÚMEN E O CARREGAMENTO DO INIBIDOR	124
2.4.1 Caracterização dos nanotubos de haloisita antes e após os tratamentos ácidos	124
Difração a laser para determinação do tamanho das partículas	126
Difração de raios-X	128
Análise termogravimétrica	130
2.4.2 Cinética de liberação do inibidor de corrosão carregado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs	133
2.4.3 Avaliação por EIE do efeito de autorreparação do sistema de pintura aditivado com nanotubos de haloisita carregados com dodecilamina ...	138

2.4.4 Ensaio acelerado em câmara de névoa salina	141
2.5 OBTENÇÃO DE MICROCÁPSULAS POLIMÉRICAS DE POLI URÉIA-FORMALDEÍDO-MELAMINA COM RESINA ÉSTER DE EPÓXI ENCAPSULADA ..	143
2.5.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS.....	148
Medidas de EIS sem defeito provocado	151
Medidas de EIS com defeito provocado	158
2.5.2 Avaliação do efeito de autorreparação por medidas com SVET	166
2.5.3 Avaliação do efeito de autorreparação por ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	169
2.5.4 Medidas de aderência pelo método pull-off em corpos de prova pintados com e sem os aditivos autorreparadores	170
2.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE AUTORREPARAÇÃO DE UM SISTEMA BICOMPONENTE (RESINA EPÓXI E ENDURECEDOR) ENCAPSULADO EM MICROCÁPSULAS DE POLIURÉIA-FORMADEÍDO-MELAMINA.	173
Encapsulamento da resina epoxi	174
Encapsulamento do endurecedor ou agente de cura da resina epoxi.....	182
2.6.1 Avaliação do efeito de autorreparação pelo aditivo autorreparador bicomponente (resina epóxi e o agente de cura encapsulados em separado) por EIS	185
Corpos de prova pintados e sem defeito.....	185
Corpos de prova pintados e com defeito	190
2.6.2 Avaliação do efeito autorreparador por medidas com SVET	195
2.6.3 Avaliação do efeito autorreparação por ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina	197
Medidas de aderência pelo método de pull off da tinta aditivada com os aditivos de autorreparação bicomponente	199
2.7 ENSAIOS DE CAMPO PARA AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE PINTURA COM PODER DE AUTORREPARAÇÃO.....	201

2.8 USO DAS MICROCÁPSULAS DE POLI(URÉIA-FORMALDEÍDO-MELAMINA) CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA ENCAPSULADO EM TINTA EPÓXI BASE ÁGUA	205
2.8.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS	207
2.8.2 Avaliação do efeito de autorreparação da tinta aditivada com microcápsulas através da técnica de <i>SVET</i>	211
2.8.3 Avaliação do efeito de autorreparação por ensaios acelerados em câmara de névoa salina.....	216
2.9 ENCAPSULAMENTO DE SILANOS POLIMERIZÁVEIS PELA AÇÃO DE RADIAÇÃO UV	216
2.9.1 Avaliação do efeito <i>self-healing</i> por EIS	217
2.9.2 Avaliação do efeito <i>self-healing</i> por <i>SVET</i>	218
CONCLUSÕES	221
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	223
REFERÊNCIAS.....	224

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno da corrosão em materiais metálicos é um processo espontâneo, onde ocorre a degradação de um metal ou liga metálica pela ação do meio em que este material está inserido (AOKI, 2015; GENTIL, 2011). Esta degradação do material pelo processo corrosivo pode causar falha em serviço ou o colapso da estrutura metálica, resultando em impactos econômicos, sociais e até mesmo ambientais. Por estas razões, o fenômeno da corrosão é um processo indesejado não apenas do ponto de vista de Engenharia, da Economia, mas também sob os aspectos sociais, e, portanto, precisa ser estudado para que o seus impactos sejam minimizados (VERINK, 2011; WOLYNEC, 2003).

Os custos advindos do processo de corrosão têm sido estudados e avaliados ao longo dos anos e destacam-se, entre os documentos publicados sobre esse tema, o estudo feito por H. H. Uhlig nos EUA em 1950 (2,1% PIB); o relatório de T.P. Hoar realizado no Reino Unido em 1975 (3.5% do PIB); o estudo feito no Japão em 1974 (1,2% do PIB); o estudo do Memorial Battele Institute do National Bureau of Standards nos EUA, em 1975 (4,5% do PIB); o estudo realizado entre 1999 e 2001 pela NACE e pelo FHWA sobre os custos da corrosão nos EUA e as estratégias de prevenção destes (3,1% do PIB; emm 2013, as Breaking Media Inc. citando a Organização Mundial em Corrosão (World Corrosion Organization) afirmou que a corrosão custa para a economia mundial um total de 2,5 trilhões de dólares ou cerca de 3.4% do produto mundial bruto; e o mais recente estudo do impacto dos custos da corrosão foi feito organizado pela NACE International em 2016, chamado de IMPACT (International Measures for Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies) para gerenciar os custos e estabelecer as melhores práticas (NACE INTERNATIONAL, 2016). Segundo este último relatório, cerca de 15 a 35% dos custos poderiam ser economizados, se as melhores tecnologias e práticas anticorrosivas fossem empregadas. Estima-se que no Brasil os gastos realizados por conta da corrosão metálica correspondem a aproximadamente 3,5% do PIB, baseando-se no levantamento feito na Inglaterra em 1971 no chamado relatório Hoar, realizado na Universidade de Cambridge.

A Figura 1 apresenta a distribuição de custos por cada setor de atividade econômica analisado, nos EUA.

Figura 1 – Custos em bilhões de dólares por cada setor de atividade econômica dos EUA (NACE INTERNATIONAL, 2002; US FHWA, 2001)

O método mais frequentemente utilizado para proteger os materiais metálicos da corrosão atmosférica é pela aplicação de sistemas de pintura, pois estes são capazes de criar uma barreira física entre o material metálico e o ar atmosférico, retardando assim o contato do substrato com espécies agressivas (FAZENDA, 2009; MARCUS, 2011; SCHWEITZER, 2010). A proteção conferida pelos sistemas de pintura é a chamada proteção por barreira, ou proteção passiva. No entanto, os sistemas de pintura estão sujeitos a falhas causadas por diferentes agentes, onde os principais são: danos mecânicos, incidência de radiação ultravioleta e agentes químicos. Estas falhas causam descontinuidades no sistema de pintura, causando a exposição do substrato metálico aos agentes agressivos do meio e consequentemente dando início ao processo corrosivo na região danificada. Por este

motivo, ações de inspeção e repintura devem ser realizadas periodicamente nas estruturas metálicas pintadas (NACE INTERNATIONAL, 2002).

Os processos de repintura geram impactos econômicos e ambientais, tornando necessário o desenvolvimento de sistemas de pintura com proteção ativa (MATHIAZHAGAN; JOSEPH, 2011).

Os sistemas de pintura com proteção ativa são atualmente conhecidos como sistemas autorreparadores. As tintas autorreparadoras constituem sistemas capazes de proteger o substrato metálico mesmo que sofram uma descontinuidade em sua estrutura e sem que haja uma intervenção humana. Esta propriedade de autorreparação pode ser adicionada à tinta após a incorporação de aditivos específicos durante a sua preparação ou aplicação. Estes aditivos, em sua grande maioria, são constituídos de partículas inorgânicas (nanocontainers) carregadas com inibidores de corrosão ou partículas orgânicas (micro/nanocápsulas) contendo formadores de filme em seu núcleo (MONTEMOR, M. F. F., 2014).

O encapsulamento de formadores de filme em microcápsulas poliméricas é uma excelente estratégia para tornar uma tinta autorreparadora. Uma vez que o agente de reparação é microencapsulado, este é incorporado na tinta, que é aplicada sobre a superfície metálica. Esta aditivação faz com que o sistema de pintura fique com um “estoque” de proteção em toda a sua extensão, pois quando o sistema de pintura é danificado, as microcápsulas são rompidas e liberam o formador de filme no local do defeito, protegendo novamente o substrato metálico na região danificada (COTTING, Fernando; AOKI, 2016; MATHIAZHAGAN; JOSEPH, 2011). O agente de reparação pode ser um monômero com capacidade de polimerização pela ação do oxigênio, polimerização oxidativa de um monocomponente como o óleo de linhaça, o óleo de tung ou uma resina alquídica contendo óleo de peixe e outros óleos, ou resina éster de epóxi (PETROBRAS et al., 2012). Devido às excelentes propriedades anticorrosivas oferecidas por sistemas de pintura epóxi dois componentes, o desenvolvimento de um sistema autorreparador contendo microcápsulas carregadas com este agente de reparação é de grande interesse. No entanto, a alta reatividade do agente de cura destas resinas que são aminas ou amidas, limita o desenvolvimento destes sistemas autorreparadores (LI et al., 2013; SAFAEI et al., 2018). Apesar da evolução e variação nos materiais

encapsulados para agirem como reparadores, ainda se tem publicado vários artigos tratando do encapsulamento do óleo de linhaça (LANG; ZHOU, 2017; PIORNOS et al., 2017) e óleo de tung (FAYYAD; ALMAADEED; JONES, 2015; SAMADZADEH et al., 2011; TATIYA; MAHULIKAR; GITE, 2016).

Este trabalho tem como objetivo apresentar a evolução da candidata e do LEC- Laboratório de Eletroquímica e Corrosão no tema “Revestimentos Inteligentes” desde 2010 até 2018. Serão apresentados os principais resultados em ordem cronológica, desde o trabalho de mestrado da aluna Monica Baptiste Restrepo que foi a base para o pré-projeto para a Petrobrás em 2010, e que só se iniciou em novembro de 2011. Toda evolução, desafios, problemas e progressos nos conceitos e resultados serão apresentados, mostrando o ineditismo do nosso grupo no tema, aqui no Brasil e também na forma de avaliação com corpos de prova sendo expostos em ensaios de campo, em duas estações de corrosão atmosférica (uma em atmosfera urbana e outra em ambiente industrial marinho) e a exposição *in situ* nas vigas metálicas de uma empresa de fertilizantes. Será também dada ênfase ao emprego de técnicas eletroquímicas localizadas como SVET e EIS para caracterizar o efeito de autorreparação.

2. HISTÓRICO DE EVOLUÇÃO GLOBAL NO TEMA REVESTIMENTOS INTELIGENTES

Os revestimentos são aplicados sobre superfícies metálicas com finalidade decorativa, de proteção contra a corrosão e/ou funcional, mas, na maioria dos casos, é uma combinação das três. O termo revestimentos funcionais descreve sistemas que possuem, além das propriedades clássicas de um revestimento (decoração ou proteção anticorrosiva), uma funcionalidade adicional que depende da aplicação real do substrato revestido. Exemplos típicos de revestimentos funcionais são: os de fácil limpeza (antigrafite) (RIOS; DODIUK; KENIG, 2009), auto-limpante (CARNEIRO et al., 2014; PLawecka et al., 2014), anti-incrustante (BRESSY et al., 2009; LIU, Jiao et al., 2014), antibactéria (CLOUTIER; MANTOVANI; ROSEI, 2015; LEYLAND et al., 2016), anti-abrasão (FERNANDES; POLCAR; CAVALEIRO, 2015; MURATORE et al., 2008), hidrofóbicos (MAHADIK; PEDRAZA; MAHADIK, 2017; ZHAI et al., 2004), condutores (PIRHADY TAVANDASHTI et al., 2016), antichama (CHEN, S. et al., 2015; WANG et al., 2018), etc.

Outro conceito importante é o dos revestimentos com poder de autorreparação (self-healing) que contêm aditivos que proporcionam que o filme polimérico seja refeito no local do defeito, ou que contenham inibidores de corrosão que atuarão na área de defeito do revestimento. A junção das características de funcionalidade e autorreparação nos revestimentos dá origem a uma classe mais abrangente, a dos chamados **revestimentos inteligentes** (smart coatings). Uma das estratégias para obter os revestimentos inteligentes é a micro ou nano encapsulação de agentes ativos em cápsulas poliméricas contendo parede e interior (core-shell) onde são encapsulados agentes funcionais, como monômeros, óleos essenciais, fragrâncias, biocidas, inibidores de corrosão e corantes, bem como o uso de nano/microcápsulas sintéticas (sílicas mesoporosas hidrotalcita) ou naturais (algumas argilas como a haloisita, hidrotalcita, montmorilonita e bentonita). As nano/microcápsulas são incorporadas no revestimento durante sua formulação ou aplicação e permitirão a saída controlada dos agentes ativos de acordo com o estímulo externo para sua saída como a variação de pH, variação de temperatura, dano mecânico, radiação e outros.

2.1 PRIMEIRAS PATENTES SOBRE MATERIAIS COM EFEITO SELF-HEALING

Históricamente, os requisitos rigorosos de controle de corrosão foram desenvolvidos baseados no desempenho do cromo que oferece uma excelente proteção contra a corrosão de ligas ferrosas e não ferrosas. Há estudos que mostram uma formação de uma camada de cromo tri/hexavalente que interage com o óxido do metal, o que os autores atribuem como autorreparação, pois o cromato pode ser liberado a partir do revestimento e migrar para uma região danificada. Aqui pode ocorrer a redução eletroquímica para Cr^{+3} protegendo a superfície contra a corrosão (Frankel e McCreery, 2001). Com as novas restrições que impedem o uso de cromo, novas formas de autoreparação surgiram como o uso de sais de Ce (III) e Ce (IV) (COTTING, F.; AOKI, 2011; MATSUDA et al., 2016; ROSERO-NAVARRO et al., 2010; SNIHIROVA, D. et al., 2016; SUEGAMA et al., 2009, 2010; TRABELSI et al., 2005; YASAKAU et al., 2014).

A primeira patente sobre encapsulamento de formadores de filme para obter materiais com efeito self-healing foi a patente da Fuji Film Corp de 1977 (SAEKI; MATSUKAWA; SATOMURA, 1981) e outra patente da 3M de 2000 (GUILBERT CURTIS; ENOS DAVID; BOYER III CHARLES, 1998) envolvendo o desenvolvimento de microcápsulas feitas segundo White e Sottos e publicado na revista Nature para compósito polimérico com poder autorregenerador (WHITE et al., 2001). Esse grupo pioneiro depois publicou vários outros trabalhos mostrando outros sistemas de obtenção de polímeros e revestimentos autorreparadores (TOOHEY et al., 2007); (CHO; WHITE; BRAUN, 2009); (KANG et al., 2015). Uma busca por patentes sobre revestimentos self-healing aponta mais de uma centena de patentes ao longo desses últimos vinte anos. Os trabalhos principais do grupo de White & Sottos sempre foram voltados a materiais poliméricos com poder de autorreparação e poucos trabalhos foram feitos por eles com esses materiais utilizados como aditivos em revestimentos anticorrosivos. Um dos problemas é que eles fazem microcápsulas relativamente grandes e que perturbam as propriedades de barreira dos revestimentos. Esse grupo, mesmo tendo sido pioneiro na obtenção de microcápsulas como aditivos para polímeros autorregenerantes, pouco publicou sobre o emprego das microcápsulas para obter revestimentos autorreparadores.

Depois surgiram outros trabalhos sobre a obtenção de microcápsulas com essa finalidade utilizando diferentes materiais como agentes de reparação como os

trabalhos de (ADSUL et al., 2017; FAYYAD; ALMAADEED; JONES, 2015; KHOEE et al., 2016; RAWTANI; AGRAWAL, 2012; SAFAEI et al., 2018; SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015; YANG, Y. et al., 2017).

2.1 EVOLUÇÃO GLOBAL DO NÚMERO DE TRABALHOS PUBLICADOS NO TEMA REVESTIMENTOS INTELIGENTES

Uma busca nas bases de dados Scopus com as palavras-chave “smart coating”, “self-healing coating” and “functional coating” e o termo geral “coating”, chegou-se ao número acumulado de artigos, patentes, livros, trabalhos apresentados em congressos e publicados em que aparecem essas palavras-chave. A Figura 2 apresenta os gráficos com a evolução do número acumulado de trabalhos entre 2000 e 2018 e se vê claramente que apenas após 2010 houve um aumento significativo, coincidindo com o início dos trabalhos nesse tema em nosso laboratório.

Figura 2 – Gráficos com a evolução do número de artigos publicados sobre revestimentos em geral, revestimentos inteligentes e revestimentos autorregeneradores e revestimentos funcionais.

a)

b)

c)

d)

e)

Esses gráficos todos indicam que, realmente, o termo *smart coating* abrange os outros termos como *self-healing coating* e *functional coating*, caracterizado por um número maior de trabalhos com essas palavras-chave. Fica claro que a partir do ano 2000, o termo *smart coating* passou a aparecer de forma significativa, enquanto o termo *functional coating* aparece de forma enfática a partir de 2008. O termo *self-healing* aparece e mostra crescimento a partir de 2004.

É interessante esse panorama, pois o nosso grupo começou a pesquisar nesses temas a partir de 2009, quando a aluna Monica Baptiste Restrepo apareceu para fazer mestrado e eu sugeri que ela fizesse seu trabalho obtendo microcápsulas com óleo de linhaça em seu interior para uso em tintas para que essas mostrassem propriedades de autorregeneração. Lembro que alertei a aluna para a novidade do tema e do grande desafio que seria desenvolver o seu trabalho. Felizmente, ela aceitou e assim foram iniciados os trabalhos.

2.2 HISTÓRICO E RESULTADOS DA EVOLUÇÃO NO TEMA PELO LEC

2.2.1 Obtenção e avaliação de microcápsulas poliméricas contendo óleo de linhaça como formador de filme

O grupo iniciou com trabalhos de efeito *self-healing* aditivando filmes finos para pré-tratamento à base de silanos com sais de cério. Os trabalhos publicados por nosso grupo foram iniciados aplicando silanos e sais de cério em ligas de alumínio (PALOMINO, L. E. M. E. M.; AQUINO; et al., 2007; PALOMINO, L. E. M. E. M.; SUEGAMA; et al., 2007; PALOMINO, L M et al., 2008; PALOMINO, Luis M et al.,

2009) inclusive estudando a vida de prateleira das soluções precursoras (BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2016) e depois, foi avaliado o sistema aplicado sobre aço carbono inclusive propondo um mecanismo de ação dos íons Ce(III) e Ce(IV) na formação e estrutura do filme de polissilano (SUEGAMA et al., 2009).

Por conta desses resultados com sais de cério, a engenheira Marly L. Grinapel da Petrobrás me procurou em 2010 perguntando o que eu sabia sobre os revestimentos com poder de autorregeneração. Nessa oportunidade eu expliquei que nós já tínhamos estudado o emprego de sais de cério, mas que havia o conceito mais completo de autorreparação aditivando a tinta com microcápsulas ou nanocontainers contendo os formadores de filme ou inibidores de corrosão. Ela pediu que eu fizesse um texto de 5 páginas explicando como atuavam esses aditivos, como o material poderia ser obtido e se poderia ser feito em nosso laboratório. Isso foi feito de um dia para o outro, para ela levar a uma reunião para apresentação de projetos inovadores e, para surpresa minha, foi um dos escolhidos para gerar um projeto maior Petrobrás/USP com suporte de verbas da ANP – Agência Nacional do Petróleo. Com essa possibilidade de se iniciar um projeto novo, quando a aluna de mestrado, Monica Baptiste Rstrepo, se apresentou interessada em desenvolver um trabalho de mestrado sob minha orientação, eu lhe apresentei o tema e ela o aceitou, e, assim, foram iniciados os trabalhos sobre revestimentos inteligentes no LEC.

O tema desse trabalho de mestrado foi “Estudo do efeito de autorreparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça” (RESTREPO, 2012). Nesse trabalho, foram seguidas duas metodologias para obtenção das microcápsulas contendo o óleo de linhaça em seu interior: o método proposto por (SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008) e o outro proposto por (TONG et al., 2010). A diferença entre as duas metodologias é que, na primeira, se inicia com a preparação da emulsão do óleo de linhaça na presença de uréia e depois se adiciona o formaldeído para se fazer as microcápsulas, enquanto no segundo método se prepara o material que atuará como parede das microcápsulas em separado, como um pré-polímero uréia-formaldeído, que logo é adicionado na emulsão de óleo de linhaça e esse pré-polímero recobre as micelas transformando-as em microcápsulas.

A aluna tentou fazer as microcápsulas pelas duas metodologias, mas somente a primeira tecnologia resultou na obtenção de microcápsulas, mas com muito baixo rendimento e dificuldade enorme em separá-las por filtração, devido a não reação de todos os reagentes, com sobra de óleo não encapsulado, formando uma espécie de pasta difícil de ser filtrada. O aspecto da massa de microcápsulas obtida revela a presença das microcápsulas esféricas, mas também a presença de uma espécie de “massaroca” envolvendo as esferas. Esse aspecto pode ser visto na Figura 3 onde se registrou o aspecto das microcápsulas após diferentes tempos de polimerização. No início da polimerização só se vêem as gotículas de óleo emulsionadas e depois de 3 horas já se percebe a formação da parede das microcápsulas

Figura 3 — Imagens obtidas das microcápsulas ao microscópio ótico depois de (a) uma hora , (b) duas horas, (c) três horas e (d) quatro horas de polimerização (RESTREPO, 2012)

(a)

(b)

(c)

(d)

O tamanho das primeiras microcápsulas obtidas variava bastante desde 10 μ m a 200 μ m. O aspecto e tamanho podem ser melhor visualizados nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 4.

Figura 4 - Micrografias obtidas por MEV com imagem de elétrons secundários das microcápsulas obtidas usando diferentes aumentos. (a) pequena microcápsula contendo óleo de linhaça. (b) microcápsula quebrada. (c) grupo de microcápsulas e material restante da polimerização. (d) microcápsula contendo óleo de linhaça, com parede bem definida.

(a)

(b)

(c)

(d)

O emprego das microcápsulas obtidas em uma tinta *clear coat* à base de epóxi foi publicado como trabalho completo nos anais do ICC- International Corrosion Congress, em Perth, em 2011 (BAPTISTE; AOKI, 2011).

Apesar de todas as dificuldades e baixo rendimento na obtenção das microcápsulas, a tinta foi aditivada com elas e o efeito self-healing se manifestou e foi avaliado por EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) conforme mostrado na Figura 5 e por ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa

salina (ver Figura 7). Utilizou-se um extensor para produzir camada de revestimento úmido de 120 micras de espessura. Outro fator importante foi a forma de fazer o defeito na tinta de forma reprodutível e isso só foi conseguido usando um durômetro para plásticos, aplicando uma força constante de 50N. Produziu-se um defeito circular com cerca de 250 μm de diâmetro. Quanto maior o tempo decorrido após a confecção do defeito antes de fazer as medidas de EIS, maior a proteção conferida e isso se deve ao maior contato com oxigênio do ar que promove a polimerização oxidativa do óleo de linhaça.

Figura 5 – Diagrama de Bode em NaCl 0,1M para um sistema de aço carbono revestido com clear coat aditivado com 5% em massa de microcápsulas, contendo óleo de linhaça para diferentes tempos de exposição após confecção do defeito.

Colocando em gráfico o valor do módulo de impedância a uma frequência de 50mHz contra o tempo decorrido após o defeito ser realizado, como mostrado na Figura 6, a tendência da curva obtida para o *clear coat* sem aditivo está mostrando que a diminuição do módulo de impedância é muito mais rápida com o tempo pois se está desencadeando uma reação rápida de corrosão do substrato que ficou exposto ao ar sem ser protegido que não pode se reparar pela inexistência das microcápsulas contendo óleo de linhaça.

Figura 6 — Comportamento do módulo de impedância com o tempo para corpos de prova de aço carbono revestidos com resina epóxi aditivada com microcápsulas contendo óleo de linhaça como agente autorreparador e resina epóxi sem aditivar imersos em solução de NaCl 0,1 M após do defeito no revestimento e expostos ao ar por 0, 24 e 48 horas.

Os resultados dos ensaios acelerados em câmara de névoa salina são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Aparência dos painéis revestidos após uma semana de exposição à névoa salina (a) com resina epóxi sem aditivar e colocada dentro da câmara de névoa salina após 0 horas da confecção do defeito, (b) com resina epóxi sem aditivar e 24 horas da confecção do defeito, (c) com resina epóxi aditivada com 10% em massa de microcápsulas e 0 horas da confecção do defeito, (d) com resina epóxi aditivada com 10% em massa de microcápsulas e 24 horas da confecção do defeito.

A influência da presença das microcápsulas na autorreparação do filme é evidente. A exposição do defeito por 24h ao ar antes de adentrar a câmara de névoa salina, também mostrou formar um filme polimerizado e que confere proteção à zona do defeito, pois nessas chapas (Figura 37 - d) praticamente não é observada a presença de produtos de corrosão na região do corte.

Primeiro Projeto junto à Petrobrás

A partir de novembro de 2011 deu-se início aos trabalhos experimentais relativos ao plano de trabalho desse primeiro projeto intitulado “Desenvolvimento de revestimentos inteligentes aditivados com microcápsulas contendo agentes de autorreparação” onde o desafio maior era aperfeiçoar a obtenção das microcápsulas anteriormente obtidas pelo nosso laboratório.

Esse início foi bastante estressante, pois seguindo à risca as concentrações e os componentes descritos por (SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008; TING et al., 2010; TONG et al., 2010) os resultados eram muito ruins, em nada diferentes daqueles obtidos por Monica Baptiste Restrepo. Então fomos lendo outras referências e vimos que um fator importante era o tensoativo ou dispersante usado na emulsão do óleo de linhaça. Quando se passou a usar a goma arábica e em concentração que foi otimizada, aí o resultado foi excelente, pois foram obtidas microcápsulas que eram facilmente separadas por filtração e após serem secas em estufa a 50 °C por 24h, ou, naturalmente, ao ar ambiente, obteve-se um pó solto, sem aglomerados e com características de ser *free flowing*. O aspecto das primeiras microcápsulas otimizadas é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Imagem de câmera digital do produto final do processo de obtenção de microcápsulas de uréia-formaldeído contendo em seu interior óleo de linhaça com sais de cobalto como agentes secantes

A partir das cápsulas secas e em placa de petri, notou-se que as mesmas se tornavam mais amareladas com o passar dos dias, o que pode ser associado à migração do óleo pela parede da cápsula para o ambiente externo, como pode ser visto na Figura 9. Isto mostra que provavelmente a parede das cápsulas obtidas pela polimerização da uréia-formaldeído contém poros, não sendo totalmente eficaz na contenção do óleo no interior da cápsula, onde Liu, et al (2009) descreveu também a perda do material contido no núcleo das cápsulas formadas de uréia-formaldeído quando estocadas, dificultando o manuseio durante o processamento. Sendo assim, com o intuito de manter a integridade da maior quantidade de capsulas possível, tentou-se dispersá-las em água, mistura de solventes (xilol:butanol, proporção 4:1) e no diluente para tinta (sob nome Diluente EP 50 N-2680, fornecida pela Resinar Materiais Compostos LTDA).

Figura 9 - Imagens obtidas por câmera digital das microcápsulas secas em placa de petri. **(A)** 1 dia após a obtenção. **(B)** 3 dias após a obtenção. **(C)** 15 dias após a obtenção.

(A)

(B)

(C)

Foi verificada também a estabilidade das microcápsulas em filme seco após a dispersão, ou seja, realizou-se a dispersão das microcápsulas no diluente nas devidas proporções, fez-se um filme com esta suspensão em uma lâmina de vidro e acompanhou a aparência das esferas com o tempo, após o filme seco. A **Figura 10** apresenta as imagens por microscópio óptico das cápsulas em uma mesma região em relação ao tempo de exposição ao ar. É visto que mesmo para 30 minutos de exposição ao ar já se inicia a migração do conteúdo do núcleo para a região externa à cápsula, e esta migração estende-se durante o tempo de exposição, devido provavelmente à presença de poros na parede formada por uréia-formaldeído ou pela reticulação parcial das cadeias de poliméricas. A perda de material do núcleo das cápsulas pode ser visto pela intensificação da tonalidade de certas regiões, tornando-se mais claras em relação a outras, devido ao óleo de linhaça na superfície. Sendo assim, procurou-se trabalhar com as cápsulas sempre na condição de suspensão, para que não ocorresse perda do material e dificultando seu manuseio no momento da incorporação à composição da tinta. A suspensão das microcápsulas 50%/50% m/m de microcápsulas e o diluente da tinta epóxi (usa-se o diluente da tinta onde as microcápsulas serão adicionadas) resultou em vida de prateleira de ao menos 9 meses sem saída do óleo do interior das microcápsulas. O aspecto da suspensão das microcápsulas pode ser observado na Figura 11.

Figura 10 - Imagens obtidas por microscópio óptico da suspensão contendo 50% de cápsulas e 50% de diluente. **(A)** filme úmido. **(B)** filme seco após 30 minutos de exposição ao ar. **(C)** filme seco após 1 hora de exposição ao ar. **(D)** filme seco após 5 horas de exposição ao ar. **(E)** filme seco após 20 horas de exposição ao ar.

(A)

(B)

Figura 11 - Suspensão formada com 50% de cápsulas de uréia-formaldeído contendo óleo de linhaça em seu núcleo e 50% de diluente para tinta, armazenada até o momento de sua incorporação na composição da tinta.

Esses avanços foram protegidos depositando uma patente não só no Brasil como em 48 outros países (PETROBRAS et al., 2012).

Essas cápsulas foram melhoradas introduzindo a melamina na formação das paredes poliméricas das microcápsulas na tentativa de deixá-las menos permeáveis

ao óleo encapsulado, aumentando a vida útil da suspensão no diluente da tinta. A introdução da melamina foi feita segundo algumas recomendações fornecidas nos trabalhos de (NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011) (TING et al., 2010). As microcápsulas obtidas mostraram início de amarelamento que representa a saída do óleo de linhaça de dentro das microcápsulas, apenas após 8 dias de sua obtenção.

Verificação do efeito de autorreparação com medidas de EIS

Corpos de prova de aço carbono nas dimensões de 100 x 150 x 4,25 mm foram submetidos ao jateamento abrasivo com granalha de aço até a obtenção do padrão metal branco, conforme a norma SIS 055900 grau SA 2 1/2, com perfil de rugosidade e de ancoragem entre 60 e 80 μm . Estes corpos de prova foram pintados com uma tinta epóxi normalmente empregada pela Petrobrás (N- 2680) para proteger tubulações da corrosão, aditivada com microcápsulas nas proporções de 10% e 20% da dispersão de microcápsulas em diluente da tinta em relação à quantidade de tinta. Essas percentagens correspondem a 12,8% e 6,4%, respectivamente, em massa seca de cápsulas na tinta. Com o auxílio de um durômetro foram realizados defeitos mecânicos sobre os corpos de prova pintados e estes defeitos ficaram expostos ao ar por 23, 48, 73 e 98 horas antes que fossem imersos por 24 horas em NaCl 0,1 mol.L⁻¹. A Figura 12 mostra os diagrams de Nyquist e de Bode $|Z| \times \log f$.

Figura 12 - Diagramas de EIS para a tinta com e sem aditivação de 10% e 20% de microcápsulas após 23h de realização do defeito e imersas por 1h em NaCl 0,1 mol/L. (a) Nyquist, (b) Bode $\theta \times \log f$ e c) Bode $|Z| \times \log f$.

a)

b)

Através dos ensaios para 23h de prévia exposição do efeito ao ar, pode-se verificar que tanto na condição de 10% quanto na condição de 20% ocorre o efeito autorreparador, pois observa-se, nos diagramas de Nyquist (Figura 12 b), que os arcos capacitivos nas condições em que há o defeito estão bem próximos aos arcos capacitivos das amostras em que não há o defeito e muito maiores do que a amostra em que foi realizado o defeito e não há a aditivação das microcápsulas. Através dos diagramas de Bode $|Z| \times \log f$. (Figura 9C) os valores do $|Z|$ na região de baixa

frequência para as amostras aditivadas e com defeito se aproximam dos valores em que não há o defeito, evidenciando assim tanto a liberação quanto a formação do filme protetor sobre o aço. Em contrapartida, a tinta em que não há a aditivação das microcápsulas ainda apresenta um efeito mais protetor, quando não é realizado o defeito. Este comportamento se dá devido à formação de defeitos provocados pela presença das microcápsulas maiores e que permitem a permeação do eletrólito quando presentes na tinta. Este efeito pode ser melhor visto quando comparamos o desempenho da condição em que há a aditivação de 10% de cápsulas, o que leva a uma menor formação de caminhos para o eletrólito em relação à condição de 20%.

Considerando apenas a condição de aditivação de 20% de dispersão de cápsulas para os diferentes tempos de exposição ao ar, após a confecção do defeito, observa-se através dos diagramas de Nyquist (Figura 13 a) um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos com o aumento do tempo de exposição ao ar, mostrando que para maiores tempos de exposição há uma maior regeneração do local danificado, devido provavelmente a uma melhor reação de polimerização do óleo de linhaça com a intervenção do oxigênio do ar.

Figura 13 – Diagramas de EIS para a tinta aditivada com 20% base úmida de microcápsulas após a realização do defeito e expostas a diferentes tempos ao ar, imersas por 24h em NaCl 0,1mol/L. (a) Nyquist, (b) Bode $|Z| \times \log f$.

b)

Exposição em câmara de névoa salina

Na Figura 14, as imagens dos cps, com diferentes quantidades de aditivo (microcápsulas), que tiveram a tinta deslocada na região dos defeitos e suas vizinhanças após 1200h em câmara de névoa salina. Os defeitos provocados tinham 3,0 mm de largura.

Figura 14 - Imagens dos corpos de provas com tinta, com e sem microcápsulas, deslocada, mostrando a migração subcutânea da corrosão, com defeitos de 3,0 mm de diâmetro, após 1200 horas de exposição na câmara de névoa salina.

Para os defeitos de largura 3,0mm é possível perceber a proteção conferida pelas microcápsulas, analisando a área de migração subcutânea da corrosão sob a tinta, que é claramente menor para os cps pintados com a tinta contendo as microcápsulas.

Na Figura 15, as imagens dos cps, com diferentes quantidades de aditivo (microcápsulas), que tiveram a tinta deslocada na região dos defeitos e suas vizinhanças após 1200h em câmara de névoa salina. Os defeitos provocados tinham

2,0 mm e 0,5mm de largura. Nessa figura se percebe claramente a diferença na coloração dos produtos de corrosão, sendo estes mais escuros na ausência das microcápsulas. Além disso, também é clara a diferença na migração subcutânea a partir dos defeitos, sendo esta muito menor na presença de microcápsulas, principalmente na maior concentração destas, que é de 10% em base seca.

Figura 15 - Imagens dos corpos de provas com tinta, com e sem microcápsulas, deslocada, mostrando a migração subcutânea da corrosão, com defeitos de 2,0mm e 0,5mm de diâmetro, após 1200 horas de exposição na câmara de névoa salina.

Produzindo defeitos por impacto com cone e broca e por estilete percebe-se a ação protetora das microcápsulas observando a quantidade bem menor de produtos de

corrosão nas regiões de defeito e menor alastramento da corrosão sob o revestimento a partir dos defeitos como se vê na Figura 16.

Figura 16 - Imagens dos corpos de prova, com e sem microcápsulas, com defeitos por impacto feitos cone metálico e broca e com estilete, após 1000 horas de exposição em câmara de névoa salina.

Na Figura 16 estão as fotos tiradas do cps onde os defeitos foram feitos com um estilete, um cone metálico (massa de 500g) e um broca (massa de 350g) , sendo que os dois últimos mencionados foram lançados, sempre de uma mesma altura, sobre os cps, e envolvem impacto forte com o corpo de prova.

Os resultados mostrados na Figura 16 revelam que esses tipos de defeito, por impacto (cone ou broca) e o feito com estilete, são os que conseguem mostrar, de forma, inequívoca, os efeitos protetores conferidos pela microcápsulas.

Caracterização por microscopia ótica da tinta contendo as microcápsulas

Para verificar de que maneira as microcápsulas ficam dispostas no interior da tinta após a pintura, um corpo de prova revestido com a tinta aditivada, com 10% de microcápsulas em base úmida, foi cortado, de maneira que o perfil da camada da tinta fosse exposto, e levado ao microscópio ótico. A Figura 17 mostra de forma clara a presença das microcápsulas íntegras, dentro da camada de tinta e os vazios deixados pelas cápsulas que foram arrancadas da tinta durante o corte transversal do cp pintado.

Figura 17: Micrografia obtida por microscopia ótica (MO) da seção transversal da camada de tinta contendo 11% em massa, base seca, de microcápsulas, aplicada sobre aço carbono.

A microscopia ótica possibilitou mostrar que as microcápsulas se distribuem por toda a região da camada tinta onde a tinta aditivada foi aplicada, lembrando que a parte superior, a última camada de tinta foi aplicada sem a presença de cápsulas. As microcápsulas foram aditivadas nas duas primeiras camadas de tinta de três camadas de em média 200µm de espessura. Observa-se que poucas das microcápsulas estão efetivamente muito próximas do substrato, o que não deve perturbar a adesão da tinta ao substrato. Isso só foi provado quando medidas de adesão pelo método pull-off foram feitas, no segundo projeto com a Petrobrás.

Os vazios esféricos são resultado do arrancamento de algumas microcápsulas, ocorrido durante o preparo da amostra para ser levada ao microscópio ótico.

Outros corpos de prova pintados com tinta aditivada e observados

Alguns corpos de prova pintados com tinta aditivada e após 400h em câmara de névoa salina tiveram a tinta destacada em torno da incisão feita na tinta. Os cps foram fotografados logo após e somente após 4 meses do destacamento da tinta, tendo ficado expostos ao ambiente do laboratório LEC e são mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Imagens dos corpos de provas antes (a) e depois de expostos a atmosfera do laboratório por quatro meses depois do deslocamento (b).

a)

b)

Pelas imagens obtidas é possível notar que mesmo com um defeito imenso (desplacamento), feito com uma chave de fenda e martelo, onde se aplica esforço de impacto, as microcápsulas conseguem liberar óleo de linhaça o suficiente para formar um filme protetor sobre o metal exposto.

Pelas imagens observa-se que quando maior a porcentagem em massa de microcápsulas nas duas primeiras camadas de tinta, menor é a quantidade de produto de corrosão formado sobre a superfície exposta do metal. Mais uma prova da boa capacidade de self-healing proporcionada pela presença das microcápsulas na tinta.

Avaliação do efeito self-healing pela técnica de SVET

Na Figura 19 são apresentados os mapas de correntes iônicas para as amostras revestidas com apenas uma camada de tinta Resinar N 2680 e nas quais foi feito um defeito de cerca de 3 mm.

Figura 19: Imagem do corpo de prova na região do defeito (esquerda) e mapas das densidades de corrente, para diferentes tempos de imersão, **para a amostra sem microcápsulas**, obtida por SVET a 100 μm da superfície em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, com resolução de 41 x 76 pontos.

1,5 horas de imersão

3,0 horas de imersão

5,0 horas de imersão

8,0 horas de imersão

Pelos resultados apresentados na Figura 19, é possível observar que em 1,5 hora de imersão do CPs na solução os valores de densidade de corrente são bastante elevados e aumentam durante as 5 primeiras horas de imersão, onde um valor máximo de densidade de corrente é observado aproximadamente $133 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

Depois de 8 horas de imersão observa-se um decréscimo nos valores de densidade de corrente, que devem estar sendo ocasionado pela formação de produtos de corrosão na superfície do metal.

Na Figura 20 é apresentado o gráfico com a variação da densidade de corrente no centro do defeito tomando por base a linha onde se fez a varredura com a sonda do SVET.

Por este gráfico também é possível notar o aumento da densidade de corrente até o valor máximo em 5 horas assim como o decréscimo da mesma após 8 horas de imersão. Tempo em que nota-se intensificação de produto de corrosão no interior do defeito.

Figura 20: Gráfico comparativo dos perfis de densidade de corrente, com o passar do tempo de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sobre o centro do defeito da amostra revestida com uma camada de tinta Resinar N 2680 sem aditivo.

Na Figura 21, são apresentadas as imagens e mapas de densidade de corrente para a amostra revestida com uma demão de tinta Resinar N 2680 aditivado com 15% em massa de microcápsulas ureia-formaldeído-melamina.

Figura 21 - Imagem do corpo de prova na região do defeito (esquerda) e mapas das densidades de corrente iônicas, para diferentes tempos de imersão, para a amostra com 15% de microcápsulas contendo óleo de linhaça, obtida por SVET a 100 μm da superfície em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, com resolução de 41 x 76 pontos.

Os mapas de densidade de corrente para o revestimento aditivado com 15% de microcápsulas mostram que até 16 horas de imersão não existem valores de densidade de corrente significativos na superfície da amostra. Após 22 horas de imersão uma região do defeito mostra atividade, mas apresentando valores de densidades de corrente inferiores aos valores apresentados pela amostra revestida apenas com a tinta em 1,5 horas de imersão.

O gráfico das densidades de corrente no centro do defeito (na linha), para a amostra com o revestimento aditivado, é apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Gráfico comparativo dos perfis de densidade de corrente, com o passar do tempo de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sobre o centro do defeito da amostra revestida com uma camada de tinta Resinar N 2680 aditivada com 15 % de microcápsulas ureia-formaldeído-melamina.

O gráfico apresentado na Figura 22 deixa mais evidente que as densidades de correntes apresentam um aumento significativo após 22 horas de imersão (chegam a 8 μAcm^{-2}) da amostra em meio de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, mas são pequenas se comparadas à situação sem a presença de microcápsulas na tinta (100 μAcm^{-2}).

2.2.2 Encapsulamento de inibidor de corrosão em microcápsulas poliméricas

Em 2010, o aluno Fernando Cotting inicia seu mestrado e eu lhe passo o tema de estudo do octil silanol como inibidor de corrosão e a influência da presença de íons Ce(II) e Ce(IV) na eficiência de inibição. Após um ano do início do trabalho e estando bem caracterizada a mistura do octil silanol mais sais de cério como inibidor de corrosão eficiente e não tóxico, eu sugeri ao Fernando que tentasse encapsular o inibidor estudado em cápsulas diferentes da poliuréiaformaldeído, porque não se conseguiria fazer a emulsão do silanol em água, uma vez que ele é solúvel em soluções aquosas. Iniciou-se uma pesquisa bibliográfica exaustiva em diferentes formas de encapsulamento e aí se vislumbrou que o uso de dupla emulsão e evaporação de solvente seria o processo viável para encapsular o silanol.

Encapsulamento por emulsão dupla e extração de solvente

Um método bastante utilizado no encapsulamento de substâncias é a técnica de emulsificação seguida por extração do solvente, também conhecida como microencapsulação por evaporação de solvente (BENITA, 1996) (NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011). Este método consiste na formação de uma emulsão que pode ser óleo/água (o/a), água/óleo (a/o), óleo/óleo (o/o) ou também pode ser a formação de uma emulsão múltipla, tais como água/óleo/água (a/o/a), água/óleo/óleo (a/o/o), água/óleo/água/óleo (a/o/a/o) ou ainda água/óleo/óleo/óleo (a/o/o/o).

No método de microencapsulação por evaporação de solvente, o agente ativo é dissolvido ou disperso na fase contendo o polímero e um solvente orgânico, chamada de fase interna. Esta fase interna, posteriormente é emulsificada na fase externa, fase que contém um tensoativo que evita a agregação e coalescência das partículas. O solvente então é removido, sob agitação, por evaporação reconstituindo o polímero na forma de cápsulas, onde o agente ativo está encapsulado, após este processo a solução é filtrada para a coleta das cápsulas.

A Figura 23 mostra o esquema de produção de microcápsulas pelo método de emulsão dupla a/o/a e evaporação do solvente.

Figura 23 - Obtenção de microcápsulas através do método de extração de solvente. (Adaptado de (BENITA, 1996).

Não existe uma técnica que possa ser utilizada para todos os tipos de materiais que se deseja encapsular. A escolha da técnica vai depender de fatores como: tipo de material a ser encapsulado, meio ao qual será inserido, sistema de liberação, tamanho e morfologia das cápsulas. Um parâmetro de interesse na obtenção de cápsulas poliméricas é o diâmetro resultante das cápsulas, pois irá influenciar na espessura do filme a ser aplicado.

Então, uma melhoria no método foi feita, criando uma emulsão múltipla água/óleo/água ($a_1/o/a_2$). Este método é capaz de isolar duas substâncias miscíveis (a_1 e a_2) em uma emulsão múltipla, no caso deste trabalho isolar o inibidor de corrosão da água utilizada para formar a emulsão. E, após a remoção do solvente (o), as microcápsulas contendo o agente ativo em seu interior ficam dispersas na água, necessitando-se apenas da utilização de um processo de filtração para coletar as cápsulas. O produto final obtido através deste método também foi um pó (Figura 24).

Figura 24 - Produto final (pó) obtido através do método de encapsulação por extração de solvente de uma emulsão múltipla.

O mesmo teste de pressionar as cápsulas sobre uma lâmina vidro foi feito para as cápsulas obtidas através deste método (Figura 25). Neste caso foi possível observar que após serem pressionadas, as cápsulas deixaram um material líquido sobre a lâmina mostrada na Figura 25 B, o que indica que o inibidor de corrosão foi encapsulado através do novo método utilizado.

Figura 25 - Imagens obtidas através do microscópio óptico. A) cápsulas antes de serem pressionadas com aumento de 10X e B) após serem pressionadas com aumento de 50X.

As imagens obtidas por MEV do pó coletado são apresentadas na Figura 26. Pode-se observar através das imagens que foi possível a obtenção de partículas esféricas com uma parede de recobrimento sem poros e espessa. Também se pode observar que as cápsulas obtidas possuem uma cavidade interna, que é onde o inibidor fica provavelmente alojado. O diâmetro médio das microcápsulas está em torno de 50 μm .

Figura 26 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno obtidas através do novo método escolhido.

Aditivação da tinta com as microcápsulas de poliestireno contendo octilssilanol e íons Ce(III)

Os corpos de prova revestidos com a resina epóxi tipo *clear coat* com ou sem aditivação das microcápsulas foram levados ao microscópio óptico, sendo possível observar que as microcápsulas estão bem distribuídas no sistema aditivado, o que facilita a realização de um defeito para a avaliação da liberação dos inibidores de corrosão.

Figura 27 – Imagens obtidas através da microscopia optica com a objetiva de 20X, das amostras de aço carbono revestido com resina epóxi A) com e B) sem a aditivação de 30% de microcápsulas. Camada de resina com 120 μm de espessura aplicada com extensor.

A Figura 28 apresenta os diagramas de impedância obtidos. Através dos diagramas de Nyquist (Figura 28 A) pode-se observar que para 4 horas de imersão o sistema em que não há aditivação das microcápsulas apresentou arcos capacitivos de maior diâmetro em comparação ao sistema aditivado com microcápsulas, isto ocorre devido à formação de poros na resina na presença de grande quantidade de microcápsulas (30%), diminuindo a resistência da resina aditivada. Porém, com o passar do tempo, podemos observar uma mudança neste comportamento, onde a resina aditivada apresenta arcos capacitivos maiores em relação à resina que não está aditivada, mostrando que os inibidores de corrosão foram liberados e estão atuando na proteção contra a corrosão do aço carbono para este meio, mantendo esta proteção mesmo após 120 horas de imersão. Através dos diagramas de Bode $\log|Z| \times \log f$ fica claro que a resina sem as microcápsulas apresenta uma maior resistência quando não está submetida a um defeito mecânico em relação à resina aditivada, porém fica visível também que ao sofrer um defeito mecânico há a

liberação dos inibidores de corrosão minimizando os processos de degradação do substrato, fazendo com que, ao longo do tempo, a resina aditivada com as microcápsulas apresente maior módulo de impedância na região de baixa frequência em relação à resina não aditivada.

Figura 28 - Diagramas de EIE a) Nyquist, b) Bode $\log |Z| \times \log f$ e c) Bode $\theta \times \log f$ para o aço carbono em meio de NaCl 0,05 mol.L⁻¹ revestido com uma resina a base de epóxi aditivada ou não com microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão.

A Figura 29 ilustra os corpos de prova após a imersão por 120 horas em NaCl 0,05 mol.L⁻¹, através das imagens dos corpos de prova pode-se observar que a resina aditivada com as microcápsulas ao sofrer um defeito mecânico apresentou uma maior proteção contra a corrosão para o aço carbono neste meio, resultando numa menor quantidade de produtos de corrosão na região do defeito e também num menor número de bolhas (blisters) formadas próximo ao defeito realizado na resina.

Figura 29 – Aço carbono revestido com resina a base de epóxi. A) aditivada com microcápsulas de poliestireno e B) sem aditivar. Com defeito mecânico e imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹ por 120 h.

Ensaaios acelerados de corrosão em câmara de nevoa salina

Foram realizados ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina segundo a norma ASTM B 117-09 com o propósito de avaliar a liberação dos inibidores de corrosão contidos nas microcápsulas de poliestireno e a possível proteção dada ao substrato com a liberação dos inibidores de corrosão. Corpos de prova de aço carbono revestidos com a resina epóxi aditivada com 30% de microcápsulas, ou não, foram danificados com um risco de aproximadamente 8 cm, feito por um estilete. Após 144 horas de permanência na câmara de nevoa salina, os corpos de prova foram retirados e fotografados (ver Figura 30). É possível observar que para a condição sem microcápsulas na região do defeito há uma maior quantidade de produtos de corrosão em relação à condição em que há microcápsulas, provavelmente devido à liberação do inibidor com o rompimento das microcápsulas. Porém, a condição aditivada apresenta diversos pontos onde pode ser visto o ataque do substrato fora do defeito, mostrando que a presença das microcápsulas na resina abre caminhos que facilitam a penetração da espécie

agressiva, necessitando talvez de uma segunda camada de resina sem microcápsulas para fechar os poros. A resina para a condição sem microcápsulas também apresentou um maior destacamento do substrato em relação à resina aditivada, na região do defeito, e isso pode ser observado nas Figuras 30 (B e D) numa região mais clara ao redor do defeito principalmente para a amostra sem microcápsulas, esta região mais clara se dá devido à penetração da solução agressiva, o que favorece o destacamento (blistering) e consequentemente ataque do substrato. Para a condição aditivada com as microcápsulas, quase não se observa esta região mais clara, podendo ser relacionada à liberação dos inibidores de corrosão no local, impossibilitando o avanço das espécies agressivas.

Figura 30 – Imagens dos painéis de aço carbono revestidos com a resina a base de epóxi A) e B) aditivada com microcápsulas e C) e D) sem aditivar com microcápsulas, obtidas após 144 horas de permanência em câmara de névoa salina.

(CHOI et al., 2012) encapsularam o inibidor de corrosão trietanolamina em nanocápsulas poliméricas. Os autores realizaram defeitos mecânicos sobre uma resina (aditivada com as nanocápsulas) aplicada sobre o aço e fizeram a imersão dos corpos de prova em uma solução de NaCl 3,5%. Os autores obtiveram resultados semelhantes aos apresentados neste trabalho, mostrando que a área onde foi feito o defeito artificial apresentou uma menor quantidade de produtos de corrosão para a resina aditivada com as nanocápsulas.

Não foram encontrados trabalhos mostrando o uso de ensaios acelerados em câmara de névoa salina para tintas contendo inibidores microencapsulados em microcápsulas de paredes poliméricas, semelhantes às feitas neste trabalho.

Tabela 1 – Avaliação da migração subcutânea dos corpos de prova após 144 horas de exposição.

Amostra	Migração subcutânea (mm)	Observações
Resina contendo 30% de microcápsulas	$8,3 \pm 0,2$	Pequena área com formação de bolhas
Resina sem microcápsulas	$19,3 \pm 0,2$	Grande área com formação de bolhas

Esta dissertação (COTTING, Fernando, 2012) gerou resultados bastante interessantes, mas uma característica do método de microencapsulamento é o baixo rendimento, em torno de 18-20%.

Esses resultados foram protegidos depositando uma patente no Brasil de propriedade da Petrobrás e da Universidade de São Paulo (AOKI et al., 2013).

Trabalhos publicados a partir dos resultados da dissertação ou que foram apresentados em congressos e publicados como artigos completos (COTTING, F.; AOKI, 2011) e o trabalho na revista Proteção e Corrosão (COTTING; AOKI, 2015).

2.2.3 Uso de nanocontainers para encapsulamento de inibidores de corrosão

Com o ingresso do aluno Jesus Marino Falcón Roque, em 2010, no programa de doutorado, eu lhe apresentei o tema de encapsular um inibidor de corrosão em nanocontainer como nanopartículas de sílica, sílica mesoprosa e o argilomineral haloisita (ROQUE, 2014).

Encapsulamento de dodecilamina em nanopartículas de sílica pelo método de Layer-by-Layer

O estudo iniciou encapsulando o inibidor de corrosão dodecilamina previamente caracterizado como inibidor de elevada eficiência para aplacar a corrosão de aço carbono em meio de solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, em

nanopartículas de sílica pelo método Layer-by-Layer e esses resultados geraram um artigo publicado na *Electrochimica Acta* (FALCÓN, J.M.; BATISTA; AOKI, 2014). Esta técnica L-b-L permite a montagem de camadas de polieletrólitos carregados em forma alternada sobre nanopartículas permitindo assim a formação de filmes com espessuras que variam desde 5 nm a 500 nm sobre uma partícula inerte. As forças entre nanopartículas e de atração entre as camadas formadas mediante esta técnica são primariamente eletrostáticas (ligação de van der Waals) e de natureza não covalente, mas estas também podem envolver ligações de hidrogênio ou outros tipos de interações (KOPEĆ et al., 2015; SHCHUKINA et al., 2017a). As “paredes” feitas dos polieletrólitos que formam as diferentes camadas possuem semipermeabilidade e sensibilidade a uma variedade de condições químicas e físicas do meio em que as nanopartículas estão inseridas, usualmente estas paredes são permeáveis a macromoléculas em $\text{pH} < 3$ de forma que, para pH neutro, elas ficam fechadas. Uma possível explicação para estas propriedades de permeabilidade tem a ver com as interações entre as moléculas dos polieletrólitos dentro da camada (parede).

A possibilidade de manobrar as paredes das cápsulas entre um estado aberto e fechado fornece-nos uma eficiente ferramenta para carregar e liberar materiais ativos de forma controlada (ANDREEVA; SKORB, 2014; FALCÓN, J.M.; BATISTA; AOKI, 2014; GRIGORIEV et al., 2009). Por exemplo, as cápsulas podem ser carregadas em pH baixo e depois incrementar o pH para capturar o material dentro da cápsula (ANDREEVA et al., 2008). A Figura 30 ilustra a técnica Layer-by-Layer para o encapsulamento do inibidor dentro das camadas de dois diferentes polieletrólitos (polietilenoimina e poliestirenosulfonado) depositados sobre nanopartículas de sílica (SiO_2).

A preparação dos nanocontainers é feita a partir da mistura de uma suspensão coloidal **de nanopartículas de SiO_2** e uma solução de PEI (polietilenoimina), onde a PEI é depositada sobre a sílica. Seguida de uma deposição de PSS (poli-estireno-sulfonado), sobre a PEI.

Na sequência uma camada do inibidor dodecilamina é depositada por meio de uma solução ácida (pH 3).

As duas últimas etapas de deposição (PSS e o inibidor) são repetidas mais uma vez para garantir uma alta carga do inibidor na estrutura final dos

nanocontainers, onde o sistema resultante tem uma estrutura do tipo $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{inh}/\text{PSS}/\text{inh}$. Na Figura 30 é mostrado o esquema de como a síntese é feita.

Figura 30: Esquema mostrando as diferentes etapas para o encapsulamento do inibidor de corrosão pela técnica layer-by-layer.

Vários trabalhos na literatura encapsularam inibidores por esse método (ABU-THABIT; HAMDY, 2016) (ASMATULU, 2012) (MITTAL, 2014).

A Figura 31 representa as medidas de potencial zeta obtido para as diferentes camadas de polieletrólitos (PEI e PSS) e inibidor depositadas sobre as nanopartículas de sílica.

Figura 31 - (a) Medidas de potencial zeta dos nanocontainers: número de camadas de 0, nanopartículas de SiO_2 iniciais; 1, SiO_2/PEI ; 2, $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$; 3, $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{dodecilamina}$; 4, $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{dodecilamina}/\text{PSS}$; 5, $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{dodecilamina}/\text{PSS}/\text{dodecilamina}$. (b) Diâmetro dos nanocontainers vs número de etapas de deposição.

Na Figura 31a é possível observar que as partículas originais de sílica apresentam potencial zeta negativo (em torno de -30 mV) e que há um incremento na carga positiva da superfície depois da deposição da primeira camada de PEI (45 mV) atingindo +15 mV seguido de um decréscimo (50 mV) atingindo valor de -40 mV revelando a presença de carga líquida negativa na superfície das partículas depois da adsorção da camada de PSS. A deposição da camada do inibidor dodecilamina conduz a um aumento mais pronunciado do valor de potencial zeta (60 mV) para valores positivos devido a uma completa recarga das moléculas do inibidor sobre a superfície do PSS, o que leva à presença de carga líquida positiva sobre as partículas. Isso é possível porque a amina foi dissolvida em meio ácido e se encontra na forma catiônica. Na formação da quarta camada se tem novamente uma diminuição do valor de potencial zeta em aproximadamente 63 mV indo para valor negativo de -40 mV, já que as grandes cadeias destes polieletrólitos possuem carga negativa com forças eletroestáticas bastante fortes as quais permitem uma adsorção rápida. Com relação às moléculas do inibidor, embora elas sejam menores, elas são

facilmente adsorvidas devido a sua linearidade na cadeia e baixo impedimento estérico. Na Figura 31b pode ser facilmente observado um aumento do tamanho dos nanocontainers em função do número de camadas depositadas. Para as camadas depositadas de PSS pode-se observar um aumento do tamanho de partícula em aproximadamente 40 nm, enquanto que para as camadas de inibidor o aumento foi de aproximadamente 300 nm. Provavelmente a molécula do PSS (maior peso molecular) e com vários grupos de interação, se orienta horizontalmente em relação ao substrato, o que justifica o menor aumento da partícula quando a camada é de PSS. Para a camada de PEI (uma amina) há um aumento da camada também da ordem de 300 nm. Isso indica uma possível orientação vertical das moléculas de dodecilamina e PEI em relação à superfície do substrato e/ou a presença de mais de uma camada adsorvida.

A cinética de liberação do inibidor dodecilamina das nanopartículas de sílica foi determinada de forma indireta por medidas de EIS de aço carbono em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹ após adição de 1% m/m %. O aumento do módulo de impedância com o tempo será resultado da liberação das moléculas de dodecilamina encapsuladas na nanopartículas de sílica pelo método L-b-L.

Nas Figuras 32, 33 e 34 são apresentados os diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono obtidos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L sem nanocontainers e com os nanocontainers para valores de pH 2, 6 e 9, em diferentes tempos de contato. Estes estudos foram feitos para testar a influência do valor de pH do meio agressivo na liberação do inibidor a partir dos nanocontainers, à medida que o substrato é imerso por longos períodos de tempo numa solução agressiva de NaCl 0,1 mol/L.

Na Figura 32 apresentam-se os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 e contendo 1 % m/m de nanocontainers a base de nanopartículas de sílica, onde pode-se observar que para tempos iniciais de imersão, há um pequeno aumento nos diâmetros dos arcos capacitivos mostrados no diagrama de Nyquist e cujos valores oscilam entre 500 - 750 Ω .cm², mas para períodos longos de imersão (16 h) este diâmetro aumenta até um valor de 2500 Ω .cm². Estes resultados demonstram que ocorre a liberação do inibidor com o tempo e as propriedades de permeabilidade das

paredes dos polieletrólitos as quais se abrem para valores de pH < 3, como já foi corroborado por outros autores (ANDREEVA et al., 2008; ANDREEVA; SHCHUKIN, 2008; ANDREEVA; SKORB, 2014; GRIGORIEV et al., 2009; LAMAKA et al., 2007; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007; ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al., 2007).

Figura 32 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L.

Na Figura 33 são apresentados os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 mol/L em pH = 6,2 e contendo 1 % massa de nanocontainers. Neste caso pode-se observar que para um tempo de imersão de 5 h o valor do diâmetro do arco capacitivo ficou ao redor de 2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, em comparação com o valor obtido para tempos iniciais de imersão (1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Mas para longos períodos de imersão (16 h), pode-se

observar apenas um pequeno acréscimo no diâmetro do arco capacitivo para $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, o que permite concluir que para este pH neutro (6,2) a liberação do inibidor é bastante lenta, e que as paredes dos polieletrólitos fecham-se para estas condições e armazenam o inibidor até que existam mudanças fortes de pH para valores menores, caracterizando o meio ácido.

Figura 33 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 6,2 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L.

Na Figura 34 apresentam-se os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 mol/L com pH = 9 e contendo 1 % massa de nanocontainers. Neste caso pode-se observar quase a mesma resposta obtida para pH = 6,2, onde os valores do diâmetro do arco

capacitivo não apresentam um incremento tão significativo para tempos de imersão longos (16 h), como aquele apresentado para pH = 2.

Figura 34 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para o aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 9 contendo 1 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que para a condição de pH = 2 existe um maior aumento progressivo no valor do diâmetro do arco capacitivo em comparação com as outras condições, ou seja, uma maior liberação do inibidor de corrosão a partir das camadas dos polieletrólitos devido a mudanças provocadas por um agente externo, que neste caso seria o pH em torno das paredes dos nanocontainers.

Outro detalhe observado nos diagramas de Nyquist para as três condições estudadas é o achatamento dos arcos frequentemente observados nos estudos de corrosão do aço carbono. Muitas explicações têm sido propostas para explicar esse tipo de comportamento, tais como o aumento da rugosidade da superfície, efeitos de transporte de massa através de poros nos filmes e efeitos geométricos que levam a uma distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo.

Cinética de liberação do inibidor encapsulado de dentro dos nanocontainers de sílica (SiO_2)

Na Figura 35 apresentam-se as retas que representam a cinética linear de liberação da dodecilamina encapsulada por L-b-L dentro dos nanocontainers de sílica para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L e para diferentes valores de pH. Pode-se observar que para pH 2 o valor da razão do módulo de impedância para a situação com e sem nanocontainers, aumenta consideravelmente para tempos maiores (inclinação da reta 0,0039) em comparação com os valores obtidos para tempos mais curtos. No entanto, para os pHs 6,2 e 9 o aumento dos valores de módulo de impedância são mais graduais (inclinação da reta 0,001), ou seja, a liberação do inibidor é bastante lenta devido à resistência à abertura das paredes dos nanocontainers para esses valores de pH. Segundo as inclinações das retas obtidas das linhas de tendência, também se pode afirmar que para pH = 2 a velocidade de liberação do inibidor é 3,9 vezes maior em comparação com os valores obtidos para pH = 6,2 e pH = 9.

Figura 35 - Cinética da cinética de liberação do inibidor a partir das nanopartículas de sílica (L-b-L) para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH = 2, 6,2 e 9 usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.

Dos ensaios anteriores foi comprovado que para a condição de pH 2 existe uma maior quantidade de inibidor dodecilamina liberada a partir dos nanocontainers devido ao estímulo de variação de pH provocado nas paredes dos polieletrólitos, mas para corroborar esta hipótese foram feitos também ensaios em branco para saber se existe alguma influência dos polieletrólitos (PEI e PSS) que formam parte da estrutura das nanopartículas de sílica na inibição da corrosão do aço carbono. Antes disso, foram feitos ensaios de impedância para o aço carbono numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH 2 e a diferentes tempos de imersão como é mostrado na Figura 36. Para esta condição de pH 2 pode-se observar que em ambos os diagramas de Nyquist e Bode, o valor do diâmetro de arco capacitivo e módulo de impedância não apresentaram uma variação significativa durante as 24 h de imersão. Isto significa que não há uma influência por parte do meio na proteção do aço carbono, já que não existem moléculas de inibidor que possam ser adsorvidas sobre o substrato.

Figura 36 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 sem adição de nanocontainers com dodecilamina encapsulada por L-b-L.

Para observar alguma influência por parte dos polieletrólitos que conformam as paredes dos nanocontainers, foram feitos também ensaios de impedância para o aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com

pH 2 e contendo 1% m/m de nanocontainers formados com camadas de PEI e PSS sem inibidor encapsulado. Estes resultados são mostrados na Figura 37 a) onde é possível observar que existe um aumento nos valores de impedância com o decorrer do tempo devido à ação dos polieletrólitos (PEI e PSS) que retardam o ataque da solução agressiva sobre o substrato. Comparando-se os diagramas de Nyquist das Figuras 32 a) e 37 a) é possível observar que para um tempo de 16 h o valor do diâmetro do arco capacitivo do aço carbono imerso numa solução contendo 1 % m/m de nanocontainers com e sem inibidor encapsulado foi de $2250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $750 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Ou seja, na presença de nanocontainers com inibidor encapsulado o valor da impedância foi aproximadamente 3 vezes maior indicando uma maior ação por parte da dodecilamina na inibição da corrosão do aço carbono. Esta liberação do inibidor dodecilamina e dos polieletrólitos foi estudada mais detalhadamente através do uso de uma sonda de análise espectroscópica na região do infravermelho, a qual permitiu observar os aumentos das intensidades dos picos com o decorrer do tempo.

Figura 37 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para o aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 com adição de 1 % mm de nanocontainers sem inibidor encapsulado.

A saída do inibidor foi monitorada com uma técnica analítica por espectroscopia vibracional na região do infravermelho fazendo uso de uma sonda específica que detecta a substância na solução em que está sendo liberada..

A Figura 38 ilustra um gráfico tridimensional dos espectros em função do tempo, onde é possível observar o aparecimento de três picos durante o experimento; um primeiro pico localizado em 1100 cm^{-1} e outro em 1640 cm^{-1} , os quais são atribuídos às superposições dos picos do poliestirenosulfonado (PSS) e polietilenimina (PEI); o terceiro pico localizado em 1596 cm^{-1} é relacionado à liberação da dodecilamina. Portanto, pode ser concluído que além da liberação da dodecilamina, houve também liberação dos polieletrólitos que conformam as paredes dos nanocontainers.

Figura 38 - Gráfico 3D dos espectros obtidos da liberação da dodecilamina e dos polieletrólitos (PEI e PSS) em função do tempo (subtraído o solvente inicial).

Na Figura 39 pode ser visto em forma mais clara a liberação do inibidor dodecilamina a partir dos nanocontainers em função do tempo para a condição de pH 2, onde o pico de absorbância localizado em 1596 cm^{-1} incrementa com o tempo. Em resumo, este sistema é sensível à variação do pH na região ácida liberando o inibidor de corrosão sob demanda, quando o processo corrosivo começa.

Figura 39 - Intensidade do pico de absorbância a 1596 cm^{-1} em função do tempo mostrando a liberação do inibidor de corrosão dodecilamina a partir dos nanocontainers a pH 2.

Encapsulamento da dodecilamina em nanotubos de haloisita

Foi realizado o encapsulamento da dodecilamina em nanotubos do argilomineral haloisita. Primeiramente foi feito um tratamento ácido com solução 2 molL^{-1} durante 6h para limpeza e aumento do lumen interno dos tubos de haloisita empregando a haloisita da Sigma Aldrich. Foi tentado tratamento por 12h, mas houve ataque intenso nas paredes dos tubos de haloisita e esse tratamento foi abandonado. Os resultados dessa parte da tese do Jeus M Falcón Roque foram publicados nas revistas *Frontiers in Materials* (FALCÓN, Jesus Marino; SAWCZEN; AOKI, 2015) e *Tratamento e Superfície da ABTS* (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015). O trabalho foi apresentado em alguns congressos como no Smart coatings 2015 e Eurocorr 2013.

Cinética de liberação do inibidor encapsulado de dentro dos nanotubos de haloisita para diferentes pHs

Foi feita também de forma indireta por medidas de EIS.

Na Figura 40 apresentam-se as curvas de cinética de liberação da dodecilamina encapsulada dentro dos nanotubos de haloisita para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L e para diferentes valores de pH. Pode-se observar que para pH 2 o valor da razão do módulo de impedância na presença e ausência da haloisita aumenta consideravelmente para tempos maiores em comparação com os valores obtidos para tempos mais curtos. No entanto, para pH 6,2 e 9 o aumento dos valores de módulo de impedância não foram muito significativos, sendo a liberação do inibidor mais lenta para esta condição de pH. Outro fato que pode ser concluído segundo as inclinações das retas é que para condição de pH = 2 a velocidade de liberação do inibidor é 5,5 vezes maior em comparação com o valor obtido para pH = 6,2.

Figura 40 - Curvas da cinética de liberação do inibidor a partir da haloisita obtidas para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH = 2, 6,2 e 9 usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.

Essa forma de determinar a cinética não levou em conta a influência da presença da haloisita sem o inibidor sobre o comportamento do aço na solução 0,1

molL^{-1} . Assim, essa cinética foi refeita tomando como branco o comportamento do aço em presença da haloisita tratada, mas sem o inibidor encapsulado.

A cinética obtida foi alterada e se encontra na Figura 41. Essa cinética é que foi publicada na Frontiers in Materials pedido de um dos referees.

Figura 41 – Cinética de liberação da dodecilamina a partir dos tubos de haloisita normalizando a impedância na presença da haloisita com inibidor em relação à impedância na presença de haloisita sem o inibidor.

Para pH 6,2 e 9 há um acento mais acentuado mostrando um aumento significativo na saída do inibidor nesses pHs para tempos curtos de imersão em solução NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ comparado com a saída de cinética linear em pH 2. Para imersão mais longa, em pH 6,2 e pH 9 há uma diminuição na saída do inibidor, obedecendo a uma lei logarítmica. Para pH 2 a cinética é linear e após grandes tempos de imersão, a quantidade de inibidor liberado é praticamente a mesma para os 3 valores de pH. Essa forma de calcular a cinética de liberação foi muito importante e agora só se faz dessa forma em nosso grupo. Com certeza essa forma de determinar a cinética é mais completa, correta e real.

Encapsulamento da dodecilamina em sílica mesoporosa

Em 1998, uma nova família de sílicas mesoporosas foi desenvolvida usando um copolímero orgânico como material de template e TEOS (tetraortosilicate) como precursor de silício (VAN DER MEER et al., 2010). Ela foi chamada de SBA (o acrônimo de Santa Barbara Amorphous) (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). A sílica denominada SBA-15 é um material meso e microporoso porque ele apresenta poros nas duas dimensões. O sufixo "-15" indica que ele é produzido com o uso do copolímero de três blocos chamado $PE_{20}PO_{70}PE_{20}$ como surfactante.

Este material sintetizado tem uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poro entre 4,6 nm e 30 nm, com área superficial alta, paredes com espessuras entre 3,1 nm e 6,4 nm e uma estabilidade térmica maior que outros materiais mesoporosos descobertos. Da maioria dos materiais mesoestruturados este tipo de sílica tem sido o de maior interesse devido a suas propriedades como catalisador (TAGUCHI; SCHÜTH, 2005), adsorvente, suporte catalítico e como nanoreservatório para o armazenamento e liberação controlada de fármacos (FU et al., 2013; RÁMILA et al., 2003; VALLET-REGÍ et al., 2001, 2004; ZHAO; HUO; et al., 1998) ou inibidores de corrosão (BORISOVA; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2011; SKORB et al., 2009)

A estrutura dos poros desta sílica mesoporosa pode ser facilmente controlável durante o processo de síntese, tornando-o um material versátil de baixo custo e com uma ampla gama de aplicações. Esta sílica mesoporosa pode ser obtida entre 35 °C e 80 °C resultando em uma variedade de tamanhos dos poros e espessura das paredes. Os microporos tem função de conectar os mesoporos, por isso não são vistos em técnicas de microscopia, mas podem ser detectados em ensaios de volume de poro (adsorção de gás inerte).

Cada pluronic tem seu nome específico, onde cada um possui informações sobre a quantidade relativa dos diferentes blocos, quanto o peso molecular. Por exemplo, o Pluronic P123 é um copolímero em forma de bastão com 30 % de PEO (do número 3 em 123), enquanto o número 12 refere-se o que chamamos de "grade plurônico" (PASCUALI; CHIAPPETTA; BREGNI, 2005). A estrutura do P123 é apresentada na Figura 42.

Figura 42 - Formula estrutural do P123 (KAVANOV et al., 2002).

Esta sílica, por apresentar paredes mais grossas em comparação com outros tipos de sílica, pode ser utilizada para condições mais severas, como temperatura e pressões mais elevadas. Os microporos são formados devido ao caráter hidrofílico das cadeias de grupo de óxido de etileno que são capturados nas paredes de silício durante o processo de condensação de espécies de silício gerando uma microporosidade adicional após o processo de calcinação. Enquanto que, os blocos de PPO (poli-(óxido de propileno)) formam a estrutura dos mesoporos (hidrofóbicos) (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Esta microporosidade faz que esta sílica tenha bastantes aplicações na difusão de reagentes e produtos em processos catalíticos. A Figura 43 mostra a dualidade porosa desta sílica mesoporosa calcinada.

Figura 43 - Dualidade porosa do SBA-15 (GALARNEAU et al., 2001).

As etapas de sínteses da sílica mesoporosa têm inicialmente uma organização das moléculas de surfactantes para formar micelas. Posteriormente, as micelas se agrupam formando tubos cilíndricos (Figura 44).

Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura da sílica mesoporosa calcinada (ZHAO; HUO; et al., 1998).

Na preparação da sílica mesoporosa, são necessários pelo menos, três reagentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica (TEOS), um surfactante (Pluronic P123) e um solvente (usualmente água). Outros reagentes, tais como: ácidos, bases, sais e co-solventes, também podem ser utilizados. O mecanismo de formação de sílicas mesoporosas ordenadas é basicamente um processo de auto-agregação de moléculas de surfactante, que funcionam como direcionadores estruturais, seguido da precipitação de um precursor inorgânico sobre esses moldes. Neste processo, um surfactante e um solvente são misturados ocasionando a formação de micelas, cuja morfologia pode variar dependendo do tipo de surfactante (DE SOUZA, 2012).

Em seguida, a fonte de sílica é adicionada à solução e um ácido ou uma base desencadeia a hidrólise do precursor de sílica transformando-o em um sol de oligômeros de silício. As interações entre os oligômeros e as micelas de surfactante resultam em uma reação de precipitação de um gel que gera a mesoestrutura. Durante essa etapa, ocorre a condensação dos oligômeros de silício. Dependendo das condições de síntese, as fases supramicelares podem evoluir de hexagonais

para cúbicas ou lamelares. Quando o molde é removido por calcinação a 550 °C sob fluxo de ar, obtém-se a sílica mesoporosa com um conjunto de cavidades que constituem, em certo modo, uma réplica da morfologia das micelas formadas durante o processo de síntese (HATTON et al., 2005). A Figura 45 representa a sequência de síntese para a formação da sílica mesoporosa.

Figura 45 - Representação esquemática da síntese da sílica mesoporosa. (Adaptado do (HATTON et al., 2005).

Para a preparação das nanopartículas de sílica mesoporosa com arranjo hexagonal foi seguido o procedimento reportado na literatura (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009), onde 4 g de surfactante Pluronic P123 ($\text{PE}_{20}\text{PO}_{70}\text{PE}_{20}$) foi misturado com 130 ml de H_2O e 20 ml de HCl concentrado à temperatura ambiente; agitar até dissolução completa e se for necessário aumentar levemente a temperatura para 30 °C. Em seguida, foi adicionado 9,14 ml de TEOS (tetraetoxisilano) e se agitou mecanicamente a 900 rpm por 7,5 h a 45 °C. Desligar o agitador e repousar durante 15,5 h a 80 °C. O produto resultante foi filtrado, lavado com água destilada três vezes e secado em estufa sob vácuo à 60 °C. Em seguida o material foi calcinado a 550 °C por 6 h com um aumento de temperatura de 1 °C/min sob fluxo de ar para a remoção por queima do surfactante.

Para o carregamento da sílica mesoporosa com o inibidor (dodecilamina) o procedimento foi similar ao utilizado nos nanotubos de haloisita, onde 50 mg de sílica mesoporosa foram misturados com 6 mL de solução de etanol contendo o inibidor a uma concentração de 10 mg/mL por um tempo de 15 min sob agitação, logo esta solução foi transferida para um kitassato conectado a uma bomba de vácuo, a qual remove o ar dentro dos poros internos da sílica. A solução foi mantida fechada sob vácuo (-500 mmHg) por 30 min até que a distribuição do inibidor atingisse o equilíbrio.

A caracterização das partículas de sílica mesoporosas foi feita por análise termogravimétrica TGA, isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio pelo método BET para determinação da área específica das partículas de sílica mesoporosa, difração de raios-X, MEV e MET.

As Figuras 46 e 47 representam as curvas TGA para a sílica mesoporosa sem inibidor e com inibidor respectivamente, onde a linha vermelha indica o início das perdas de massa durante todo o ensaio. Na curva termogravimétrica para sílica mesoporosa sem inibidor mostrada na Figura 46 é possível observar duas perdas de massa, a primeira de aproximadamente 28,6 % que ocorre entre 25 °C e 100 °C relacionada a água fisissorvida nas cavidades porosas da sílica mesoporosa, a qual foi adquirida antes da análise (ARAUJO; JERONIEC, 2000) e a outra em aproximadamente 300 °C relacionada a água estrutural. Com relação à Figura 47 é possível também notar uma perda inicial de massa correspondente à saída de água fisissorvida, mas em uma porcentagem bem menor (3,6 %) em comparação com a obtida na Figura 46, já que as cavidades porosas foram ocupadas pelo inibidor e por isso as moléculas de água tem maior dificuldade de se adsorverem e uma segunda perda de massa relacionada à água estrutural em aproximadamente 250 °C. Outras três faixas de temperatura com perdas de massa (15,8 % de perda total) na faixa de temperatura de 350 °C a 550 °C ocorreram. Essa ampla faixa de perda de massa que ocorre, pode estar associada à dificuldade desta amina em sair da estrutura porosa desde a parte interna da sílica para fora dela. As três diferentes inclinações da curva mostram estágios diferentes de saída da dodecilamina a partir da sílica mesoporosa. Cada estágio revela o local de saída das moléculas de inibidor. A primeira saída se refere às moléculas adsorvidas nas paredes externas das

partículas de sílica mesoporosa e as demais saídas são relativas aos poros mais profundos (canais típicos presentes nesse material).

Figura 46 - Curva termogravimétrica (TGA) para a sílica mesoporosa sem inibidor dodecilamina.

Figura 47 - Curva termogravimétrica (TGA) para a sílica mesoporosa com inibidor dodecilamina.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas as diferentes etapas de perdas de massa com seus respectivos percentuais perdidos para a sílica mesoporosa sem inibidor e com inibidor, respectivamente.

Tabela 2 - Etapas das perdas de massa com suas perdas percentuais para a sílica mesoporosa sem inibidor dodecilamina.

Etapas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	25-100	28,6
2	300-650	0,6
Perda total		29,2

Tabela 3 - Etapas das perdas de massa com suas perdas percentuais para a sílica mesoporosa com inibidor dodecilamina.

Etapas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	25-100	3,6
2	200-250	0,5
3, 4 e 5	350-800	13
Perda total		17,1

A Figura 48 representa a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ na sílica mesoporosa. Pode-se observar que o comportamento é bem parecido, em relação à sua forma, com a isoterma do tipo IV com histerese indicando processo de adsorção irreversível. Segundo a classificação encontrada na literatura (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) esse comportamento é característico de materiais mesoporosos. Portanto, os materiais sintetizados neste trabalho são mesoporosos.

Figura 48 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ na sílica mesoporosa.

A área superficial da sílica sintetizada foi determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K utilizando o modelo de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a faixa de P/P_0 usada nesta análise foi de 0,05 - 1,0.

O diâmetro de poro da sílica mesoporosa foi obtida pela pressão do N₂ através do volume dessorvido do gás em função da pressão relativa (P/P_0) proposto por BJH (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) utilizando uma faixa de poros de 1 nm - 80 nm e cujo resultado é mostrado na Figura 49. Dessa curva se depreende que o raio médio de poros está entre 3 nm - 4 nm, o que comprova que se trata mesmo de material mesoporoso, pois se o raio é de cerca de 3,3 nm, o diâmetro do poro é de cerca de 6,8 nm o que é próximo do valor de 6,61 nm calculado a partir da isoterma de adsorção (ver Tabela 4).

Figura 49 - Distribuição do raio de poro para a sílica mesoporosa.

Na Tabela 4 são apresentadas as características da sílica mesoporosa como diâmetro de poro, D_p , volume de poro, V_p e a área superficial, S_{BET} .

Tabela 4 - Características estruturais da sílica mesoporosa obtidas a partir dos dados de adsorção e dessorção de N_2 .

Amostra	D_p (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
Sílica mesoporosa	6,61	0,63	725,6

Esses valores estão em concordância com o esperado para este tipo de sílica, que é na faixa de 650 - 950 m²/g e 0,65 - 1 cm³/g (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009), relativamente para a área superficial e volume de poro. Cabe ressaltar que o erro para esta técnica fica em torno de 20 %, o que faz com que os valores encontrados fiquem dentro das faixas consideradas.

A difração de raios-X foi realizada na amostra calcinada para identificar as estruturas ordenadas hexagonais que caracterizam esta sílica mesoporosa tipo SBA-15 (ZHAO; FENG; et al., 1998).

A Figura 50 mostra o difratograma da sílica mesoporosa, onde é possível observar dois picos que se apresentam como picos principais da difração referindo-se aos planos cristalinos com índices de Miller (110) e (200) (DHAR et al., 2005; KIWILSZA et al., 2013; THIELEMANN et al., 2011). Segundo a literatura (DHAR et al., 2005; KUMARAN et al., 2006) existe o aparecimento de um terceiro pico antes de 1 (aproximadamente em 0,85) mas que não aparece em nosso resultado, porque a faixa de varredura no equipamento utilizado não consegue fazer medidas para ângulos menores que 0,96 graus.

Figura 50 - Difração de raios-X para a sílica mesoporosa.

O parâmetro da rede característico do arranjo hexagonal mesoporoso da estrutura desta sílica foi calculado através das Equações 1, 2 e 3.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_o^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_o^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Para o plano (110) teremos:

$$\frac{1}{d_{(110)}^2} = \frac{8}{3a_o^2} \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{1}{d_{(110)}^2} = \frac{8}{3a_o^2}$$

$$a_o = \frac{2\sqrt{2}d_{(110)}}{\sqrt{3}}$$

Equação 3

$$\sqrt{3}$$

Onde:

$d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (110);

a_o = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa;

A distância interplanar para o plano (110) pode ser obtida pela Equação 4;

$$\lambda_{CuK\alpha} = 2d_{(110)} \sin\theta$$

Equação 4

Onde:

$\lambda_{CuK\alpha}$ = comprimento de onda para $CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (CULLITY, 1956);

Os valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso para os planos (110) e (200) correspondentes à sílica mesoporosa são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de ângulo 2θ com os índices de Miller, suas respectivas distâncias interplanares e o parâmetro mesoporoso.

Amostra	2θ	hkl	$d_{(hkl)}$	a_o (nm)
Sílica mesoporosa sem inibidor	1,68	110	59,31	6,84
	1,9	200	51,36	5,93

O valor de a_o representa a soma da espessura da parede de sílica (Wt) e do diâmetro de poro (d_p), ou seja;

$$a_o = Wt + d_p$$

Equação 5

A espessura da parede da sílica pode também ser definida como:

$$Wt = a_o - d_p$$

Equação 6

Para um valor de $d_p = 6,61$ nm (calculado a partir dos dados de adsorção de gases) e $a_o = 6,84$ nm, o valor da espessura da parede da sílica seria:

$$W_t = 0,21 \text{ nm}$$

A Figura 51 apresenta a difração de raios-X da sílica mesoporosa para valores maiores de ângulo 2θ , onde se pode identificar entre os ângulos 20° e 30° um pico que caracteriza a presença de sílica amorfa no material sintetizado.

Figura 51 - Difração de raios-X para a sílica mesoporosa calcinada considerando uma faixa maior de valores de 2θ .

A Figura 52 (a e b) apresenta as micrografias para a sílica mesoporosa em diferentes aumentos para uma melhor visualização de sua estrutura, onde pode ser observada uma morfologia tipo cordas entrelaçadas de tamanhos relativamente uniformes e de dimensões micrométricas (Figura 52 (b)), de forma semelhante ao que é encontrado na literatura (CHAO et al., 2002; KATIJAR et al., 2006; ZHAO; FENG; et al., 1998). Segundo a literatura (CHAO et al., 2002), os parâmetros fundamentais que afetam a morfologia destes materiais mesoporosos são o controle da nucleação (por meio da agitação), crescimento e a agregação das micelas no gel da solução.

Figura 52 - Imagens de MEV das nanopartículas de sílica mesoporosa para diferentes aumentos (a) 5000x e (b) 20000x.

Para confirmar os resultados das análises anteriores foram obtidas as imagens por microscopia eletrônica de transmissão, onde duas direções foram usadas para registrar as micrografias das amostras. Uma paralela ao eixo dos poros (Figura 53 (a)) e a outra perpendicular ao eixo dos poros (Figura 53 (b)). Essas imagens obtidas por TEM mostram claramente um arranjo hexagonal bem ordenado dos mesoporos de diâmetro interno da ordem de 6 nm a 7 nm formados nas paredes da sílica representado por uma estrutura 2-D e com um valor de a_0 igual a 6,84 nm correspondente ao plano (110) determinado a partir da difração de raios-X, que representa a distância entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por outros autores (CHAO et al., 2002; KATIJAR et al., 2006; ZHAO; FENG; et al., 1998), os quais obtiveram imagens com as mesmas características. Além disso, é possível observar a formação de canais homogêneos e paralelos bem definidos sobre a amostra sintetizada onde os mesoporos estão abertos e alinhados radial e uniformemente desde o centro até a superfície externa das partículas, o que significa que as condições usadas durante a síntese implicaram em sucesso na obtenção de sílica mesoporosa com arranjo hexagonal ordenado.

Figura 53 - Imagens obtidas por TEM da sílica mesoporosa (a) paralelo ao eixo dos poros e (b) perpendicular ao eixo dos poros.

Cinética de liberação do inibidor dodecilamina encapsulado na sílica mesoporosa

Na Figura 54 apresentam-se as curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina encapsulada dentro das partículas de sílica mesoporosa para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1mo/L e para valores de pH 2, 9 e 6,2. Para tempos iniciais de imersão é possível observar que as razões de módulo de impedância para as três condições estudadas apresentam inclinações similares, ou seja, velocidades de liberação do inibidor quase parecidas. Já para tempos mais longos de imersão a razão do módulo de impedância para a condição de pH 2 aumenta consideravelmente devido a uma maior velocidade de liberação do inibidor a partir da estrutura da sílica mesoporosa (cinética linear. Para para pH 6,2 e pH 9, a cinética de liberação é logarítmica e claramente mais lenta que para o pH 2.

Figura 54 - Curvas da cinética de liberação do inibidor a partir da sílica mesoporosa para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L para valores de pH 2, 6,2 e 9, usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.

Na Figura 55 se faz uma comparação entre as curvas cinéticas de liberação do inibidor dodecilamina a partir dos três tipos de nanocontainers estudados (nanopartículas de sílica, nanotubos de haloisita e sílica mesoporosa) para um valor de pH 2, onde se pode observar que a velocidade de liberação a partir das nanopartículas de sílica (L-b-L) foi 1,7 vezes maior em comparação com a haloisita e 3,3 vezes maior em comparação à sílica mesoporosa. Uma possível explicação a este fato é a localização do inibidor dentro do nanocontainer. No caso das nanopartículas de sílica (L-b-L) o inibidor está depositado entre as camadas dos polieletrólitos, mas esses polieletrólitos também vão saindo com o decorrer do tempo (como foi demonstrado na análise por infra-vermelho) não conseguindo reter as camadas de inibidor depositadas e provocando, assim, uma saída mais rápida do inibidor. No caso dos nanotubos de haloisita o inibidor apresenta maior dificuldade em sair por estar contido dentro do lúmen da haloisita, já para a sílica mesoporosa a dificuldade é ainda maior devido à estrutura porosa do material, onde o inibidor é

contido dentro da superfície externa da sílica e nos mesoporos e microporos da sílica mais e mais profundos. Estes resultados permitem-nos escolher o tipo de nanocontainer adequado para uma necessidade específica de uso, por exemplo, se é requerido uma saída rápida do inibidor sem deixar uma reserva dentro do nanocontainer, a melhor opção seria as nanopartículas de sílica (L-b-L), já se é requerido uma saída do inibidor em forma gradual mantendo uma reserva de inibidor dentro do nanocontainer, o mais efetivo seria usar as partículas de haloisita junto com partículas de sílica mesoporosa. Um estudo para acertar as proporções na mistura dos dois tipos de partículas, necessitaria ser realizado.

Figura 55 - Comparação entre as curvas de cinética de liberação do inibidor dodecilamina a partir dos três tipos de nanocontainers estudados obtidas para um tempo de imersão de até 16 h numa solução de NaCl 0,1 mol/L para pH 2, usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.

Baseando-se nos estudos de cinética de liberação dos três tipos de nanocontainers estudados em pHs 2, 9 e 6,2 é possível concluir que uma maior liberação do inibidor dodecilamina é atingida só em condições de pH ácidos. Para condições de pH alcalinos, a liberação não é muito significativa; já existem trabalhos reportados na literatura usando outros tipos de inibidores (benzotriazol, 8-hidroquinolina, 2-mercaptobenzotiazol) onde que para a condição de pH 9 a

liberação foi também maior (BORISOVA; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2011; CHEN, T.; FU, 2012; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007).

2.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO PARA CORPOS DE PROVA PINTADOS COM TINTA ADITIVADA COM OS TRÊS TIPOS DE NANOCONTAINERS

2.3.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS

Nanopartículas de sílica contendo dodecilamina encapsulada

A Figura 56 mostra os diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) para o aço carbono revestido sem e com a presença de 10 % m/m de nanopartículas de sílica contendo dodecilamina encapsulada pelo método L-b-L nas condições com e sem defeito. Para ambos os casos (1 h e 4 h) é possível observar uma acentuada resposta capacitiva para as chapas sem defeito e sem nanopartículas na faixa de frequências de 100 kHz até 10 Hz, e uma resposta típica de resistor no final da faixa de baixas frequências. Essas respostas segundo a literatura são atribuídas à capacitância do revestimento e a resistência à entrada do eletrólito pelos poros do revestimento, respectivamente (BALASKAS et al., 2012; MEKERIDIS; KARTSONAKIS; KORDAS, 2012; MONTEMOR, M. F. et al., 2012; TAVANDASHTI; SANJABI, 2010; ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al., 2007). Para o caso das chapas sem defeito e com nanopartículas é possível observar uma resposta resistiva bem menor na região de baixa frequência, o que indica que a adição das nanopartículas de sílica afetou o desempenho do revestimento pela criação de defeitos e poros provocados principalmente pela formação de partículas grandes e aglomeração na hora da aplicação da tinta (MEKERIDIS; KARTSONAKIS; KORDAS, 2012; SHCHUKIN et al., 2008; TAVANDASHTI; SANJABI, 2010).

No caso dos revestimentos com defeito é observado que inicialmente (após 1 h de imersão) o valor do módulo de impedância para a condição sem nanocontainers (NCs) é maior em comparação com a condição com NCs, mas após 4 h de imersão esta situação é invertida devido à ação do inibidor de corrosão que é liberado a partir das paredes dos nanocontainers para as zonas menos protegidas do defeito, cuja resposta é refletida em um aumento do módulo de impedância na

faixa de baixas frequências (0,1 Hz - 0,01 Hz). Isso também foi obtido por outros autores (BALASKAS et al., 2012; LAMAKA et al., 2008; MEKERIDIS; KARTSONAKIS; KORDAS, 2012; MONTEMOR, M. F. et al., 2012; TAVANDASHTI; SANJABI, 2010; TEDIM et al., 2010; ZHELUDKEVICH, M.L. et al., 2010; ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al., 2007) usando outros tipos de inibidores de corrosão como benzotriazol, 8-hidroxiquinolina e 2-mercaptobenzotiazol e como meio agressivo uma solução de NaCl 0,05 mol/L.

Figura 56 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0 % m/m e 10 % m/m de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,01 mol/L.

Argila haloisita com dodecilamina encapsulada

Os diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) para os corpos de prova de aço pintado com duas camadas de tinta alquídica na situação sem e com adição dos nanotubos de haloisita somente na primeira camada são mostrados na Figura 57, onde é possível observar uma resposta capacitiva para as chapas sem defeito contendo 0 % m/m e 10 % m/m de NCs a qual se estende desde as altas frequências até as médias frequências, indicando que a adição dos nanotubos de haloisita não afetou o desempenho do revestimento, devido a que elas estavam bem dispersas, o qual evitou a aglomeração e permitiu uma melhor distribuição na hora da aplicação.

Com relação aos revestimentos com defeito é possível observar que após 4 h de imersão a adição de 10 % m/m de nanotubos de haloisita melhorou as propriedades de proteção contra a corrosão pelo aumento das propriedades barreira e pela liberação do inibidor desde o lúmen da haloisita nas zonas onde ocorreu o defeito. Esses resultados estão em concordância com os já reportados na literatura (ABDULLAYEV et al., 2009; ABDULLAYEV, Elshad et al., 2013; FIX et al., 2009; LVOV et al., 2008; SHCHUKIN et al., 2008; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007; SNIHIROVA, Darya et al., 2013). Com o decorrer do tempo (8 h de imersão) uma quase autorreparação das propriedades iniciais do revestimento é atingida 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.

Figura 57 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada 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 numa solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹.

Partículas de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada

Os diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs $\log f$) correspondentes aos corpos de prova revestidos com duas camadas de tinta alquídica com e sem defeito para as

condições 0 % m/m e 15 % m/m de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada, na primeira camada, são apresentados na Figura 58. Mesmo com uma porcentagem de 15 % m/m na tinta para a chapa sem defeito, pode-se observar que inicialmente (4 h de imersão) a adição da sílica mesoporosa não afetou o desempenho do revestimento pois os valores de impedância ficaram semelhantes e elevados e com comportamento capacitivo em altas frequências (BORISOVA et al., 2013), já com o decorrer do tempo (8 h de imersão) houve uma ligeira diminuição do valor do módulo de impedância para as chapas contendo sílica mesoporosa na tinta sem defeito devido ao início da entrada do eletrólito primeiro por adsorção e depois por caminhos ou poros através do revestimento, mas isso de forma bem leve e sem provocar dano na tinta. Com relação às chapas com defeito, é possível observar claramente que para ambos os tempos de imersão (1 h e 8 h) as chapas contendo sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada apresentam um maior valor de módulo de impedância em comparação com as chapas sem sílica mesoporosa e esse efeito é mais pronunciado após um tempo maior de imersão (8h), isto ocorre como consequência da liberação do inibidor a partir dos canais internos da sílica mesoporosa sobre a região do defeito provocado pelo indentador e essa liberação aumenta com o tempo de imersão no eletrólito (BORISOVA; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2011; SKORB et al., 2009). Além disso, esse maior valor de módulo de impedância em frequências altas e baixas representa melhores propriedades de barreira do primer e uma maior resistência de polarização do metal devido à presença do inibidor, respectivamente (SHCHUKIN et al., 2008; ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al., 2007).

Figura 58 - Diagramas de Bode obtidos para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0 % m/m e 15 % m/m de sílica mesoporosa com dodecilamina sem e com defeito provocado após diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,01 mol/L.

2.3.2 Avaliação do efeito de autorreparação por SVET

Nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-bl

As medidas de SVET para o aço carbono revestido com duas demãos de uma tinta alquídica sem nanocontainers, foram obtidas após 1,5 horas, 10,5 horas, 14,5 horas e 18,5 horas de imersão em solução de cloreto de sódio NaCl 0,01 mol/L, como mostra a Figura 59. A fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da proteção desta tinta sem nanocontainers, foi feito um defeito no revestimento da amostra de aproximadamente 3 mm de comprimento.

Os resultados mostraram a aparição de uma região anódica ao redor do defeito depois de 1,5 horas de imersão, a qual vai aumentando com tempo até atingir um valor máximo de densidade de corrente anódica de $399,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 10,5 horas de imersão, onde esse pico máximo de corrente é similar ao obtido por outros autores na literatura usando como substrato aço carbono (SKORB et al., 2010). Após 14,5 horas de imersão houve uma pequena diminuição da corrente anódica devido ao grande acúmulo de produtos de corrosão sobre o defeito que atua como uma barreira física e diminui a intensidade do processo corrosivo. Nota-se a

presença de produtos de corrosão, na região do defeito, durante todo o tempo de ensaio.

Figura 59 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente iônica obtidos para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição de nanopartículas de sílica para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.

Na Figura 60, as medidas de SVET foram obtidas para o aço carbono revestido com duas demãos de uma tinta alquídica sendo apenas a primeira aditivada com 10 % m/m de nanocontainers em base úmida e para tempos de imersão de 0,5 horas, 9,5 horas, 17,5 horas e 20,5 horas em solução de NaCl 0,01 mol/L. Foi feito também um defeito artificial sobre amostra a fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da adição de nanocontainers na corrosão do substrato.

Para estas condições de ensaio, os resultados de SVET da Figura 60 mostraram que logo após 0,5 hora de imersão da amostra, a atividade anódica ao redor do defeito não é significativa, já que as densidades de correntes anódicas atingiram valores baixos, em torno de $63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e não houve formação de produtos de corrosão sobre o defeito. Após 9,5 horas de imersão, a atividade anódica começa a aumentar junto com a densidade de corrente anódica até atingir um valor máximo de $142 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando depois deste tempo os valores de densidade de corrente anódica começam a diminuir até valores de $52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (17,5 horas de imersão), mostrando que o processo de corrosão é retardado devido à ação do inibidor dodecilamina que é liberado sobre o defeito provocado. Após este tempo nota-se que os valores de densidade de corrente começam a aumentar novamente (20,5 horas de imersão), indicando assim uma estagnação na quantidade de inibidor liberado desde os nanocontainers.

Outro detalhe que pode ser também comentado é a pouca formação de produtos de corrosão ao redor do defeito, o qual aparece durante as primeiras horas de imersão e se mantém com o mesmo aspecto durante todo o ensaio. Estes resultados mostraram um comportamento similar ao obtido por vários autores (ABDULLAYEV et al., 2009; ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010; BORISOVA; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2011; FIX et al., 2009; ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al., 2007), indicando o efeito da liberação do inibidor a partir dos nanocontainers provocada pela mudança de pH (ANTIPOV; SUKHORUKOV, 2004), onde este inibidor é adsorvido sobre a superfície do metal dificultando o ingresso de espécies agressivas e dificultando assim, o processo de corrosão.

Figura 60 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente, obtidas para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito e apenas a primeira camada aditivada com 10% em massa de nanopartículas de sílica contendo dodecilamina encapsulada por L-b-L para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.

O inibidor de corrosão dodecilamina incorporado como um componente do filme pela técnica L-b-L dentro da tinta alquídica é responsável pelo mecanismo de supressão da corrosão.

Argilomineral haloisita com dodecilamina encapsulada

As medidas de SVET para o aço carbono revestido com duas demãos de uma tinta alquídica sem nanotubos de haloisita foram obtidas após 1 h, 3 h, 4 h e 12 h de imersão em solução de cloreto de sódio NaCl 0,01 mol/L, como mostra a Figura 61. A fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da proteção desta tinta foi feito um defeito no revestimento da amostra de aproximadamente 3 mm de comprimento. Os resultados mostraram a aparição de uma densidade de corrente anódica alta ($383 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) durante a primeira hora de imersão, a qual vai diminuindo ligeiramente até o valor de $373 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 3 h de imersão e continua até $364 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspondente a 4 h de imersão. Isto pode ser devido a que inicialmente (1 h de imersão) a região anódica estava concentrada numa região pequena e com decorrer do tempo esta região anódica vai migrando ao longo do defeito e, portanto, a densidade de corrente anódica começa a diminuir ($i = I/A$) (FIX et al., 2009). Após de 12 h de imersão, a densidade de corrente anódica começou a aumentar em torno do defeito provocado pelo estilete até atingir um valor de densidade de corrente de $381 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspondente a um tempo de imersão de 24 h (imagem não mostrada).

Figura 61 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente, obtidas para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição de nanotubos de haloisita para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.

Na Figura 62 são mostrados os resultados das medidas de SVET obtidas para o aço carbono revestido com duas demãos de uma tinta alquídica com a primeira camada contendo 10 % m/m em base úmida de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada e para tempos de imersão de 1 h, 3 h, 4 h e 12 h em solução de NaCl 0,01 mol/L. Foi feito também um defeito artificial sobre amostra a fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da adição desta haloisita contendo dodecilamina na corrosão do substrato.

Para estas condições de ensaio, os resultados de SVET da Figura 62 mostraram que inicialmente os valores de densidade de corrente começam aumentar até o valor de $552 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (após 3 h de imersão), mas depois desse tempo a atividade anódica ao redor do defeito diminuiu bruscamente até um valor de densidade de corrente anódica de $72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (4 h de imersão), mostrando que o processo de corrosão é retardado devido à ação do inibidor de corrosão que é liberado do lúmen da haloisita sobre o defeito provocado (ABDULLAYEV et al., 2009; ABDULLAYEV, Elshad et al., 2013; FIX et al., 2009; LAMAKA et al., 2008; LVOV et al., 2008; SNIHIROVA, Darya et al., 2013). Após 4 h de imersão nota-se que os valores de densidade de corrente anódica tendem a diminuir ligeiramente até atingir um valor de densidade de corrente anódica de $68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (12 h de imersão), onde depois desse tempo as densidades de corrente começaram a aumentar novamente até o valor $77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando assim que se atingiu o limite da quantidade de inibidor liberado a partir dos nanocontainers. Os nanotubos de haloisita ficaram homogeneamente distribuídos dentro do revestimento depositado sobre a superfície do aço, onde um processo de corrosão induzida pode causar mudanças significativas no pH local. Quando a liberação do agente anticorrosivo é significativamente acelerada em pH ácido, os sítios localmente ativos provocam a ação do inibidor encapsulado, que bloqueia o processo de corrosão inicial (FIX et al., 2009; LVOV et al., 2008).

Figura 62 - Imagens do corpo de prova e mapas de densidade de corrente, obtidas para os CPs revestidos com duas demãos de tinta alquídica com defeito e apenas a primeira camada aditivada com 10% m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L.

Partículas de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada

A Figura 63 mostra os mapas de densidade de corrente iônica obtidos por SVET para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de uma tinta alquídica sem adição de sílica mesoporosa e para tempos de imersão de 1 h, 8 h, 17 h e 23 h em solução de cloreto de sódio NaCl 0,05 mol/L. A fim de acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da proteção desta tinta foi feito um defeito no revestimento da amostra de aproximadamente 3 mm de comprimento. Essa concentração de 0,05 mol/L foi utilizada devido a que para este caso particular, quando era usada uma concentração menor (0,01 mol/L) o defeito tornava-se catódico e só correntes catódicas apareciam sobre o defeito. Após a primeira hora de imersão é possível observar o aparecimento de um pico com densidade de corrente anódica de $46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao longo do defeito, o qual vai aumentando com o decorrer do tempo. Após de 8 h de imersão o aparecimento de um pico anódico intenso em uma região do defeito pode ser explicado pela presença de zonas mais ativas sobre o metal e, as quais possuem maior atividade anódica (SKORB et al., 2009). Já para tempos mais longos de imersão (23 h) este pico vai se pronunciando atingindo valores maiores de densidade de corrente anódica ($123 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esta atividade anódica medida depois da imersão dos corpos de prova com defeito pode ser observada ao redor do defeito e confirmada pela acumulação de produtos de corrosão formados no defeito.

Figura 63 - Imagens dos corpos de prova e mapas de densidade de correntes para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica com defeito sem adição de partículas de sílica mesoporosa com diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.

Já para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos contendo 15 % m/m de sílica mesoporosa e imersas numa solução de NaCl 0,05 mol/L os

resultados de SVET são mostrados na Figura 64. Para este caso foram feitos também defeitos artificiais sobre amostra com o objetivo de acelerar o processo de corrosão e poder avaliar as propriedades anticorrosivas do revestimento pela adição da sílica mesoporosa contendo dodecilamina.

Nestas condições é possível observar um comportamento totalmente diferente em comparação com os resultados obtidos para as chapas revestidas sem adição de sílica mesoporosa. O incremento na atividade de corrosão é insignificante ao redor do defeito, já que após 23 h de imersão em NaCl 0,05 mol/L a densidade de corrente anódica ficou em torno de 5-7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mostrando-se uma inibição do processo de corrosão devido à ação do inibidor dodecilamina que é liberado dos canais internos da sílica mesoporosa em razão do abaixamento do pH sobre o defeito provocado (BORISOVA; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2011, 2012; MAIA et al., 2012; SKORB et al., 2009; ZHENG et al., 2013). O efeito anticorrosivo do inibidor dodecilamina é baseado na formação de um filme adsorvido sobre a superfície do metal o qual age como barreira física bloqueando o contato da solução agressiva com o metal (BASTIDAS; POLO; CANO, 2000).

Figura 64 - Imagens dos corpos de prova e mapas de densidade de correntes para as chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica com defeito e apenas a primeira camada aditivada com 15 % m/m de sílica mesoporosa contendo dodecilamina com diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.

2.3.3 Avaliação do efeito de autorreparação com ensaios acelerados de corrosão

Nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L

Nas Figuras 65 e 66 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de névoa salina após de 0 h e 96 h de exposição na câmara de névoa salina e usando como corpos de prova respectivamente chapas lixadas e jateadas e pintadas com duas demãos de tinta alquídica sendo que a primeira continha 0% m/m, 10% m/m e 15% m/m, de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L. Durante as primeiras horas de exposição já é possível observar a presença de produtos de corrosão ao redor do defeito provocado, mas em pouca quantidade. Com o decorrer do tempo pode-se notar claramente o acúmulo de produtos de corrosão para o caso das chapas lixadas e jateadas sem NCs, enquanto que para as chapas contendo NCs (10% m/m e 15 % m/m) a presença de produtos de corrosão é muito pequena. Já para um tempo de 96 horas, se observa uma forte corrosão especialmente para as chapas pintadas e sem nanocontainers, além disso, se vê a presença de algumas bolhas sobre a superfície dos corpos de prova pintados contendo os NCs e muitas sobre aqueles sem os NCs indicando uma certa permeação da solução agressiva através dos defeitos da tinta provocados mesmo na presença dos nanocontainers por estes terem tamanho grande numa tinta com espessura baixa (100 μm). Os resultados foram muito piores para as chapas previamente jateadas em relação àquelas que foram apenas lixadas. Segundo estes resultados pode-se concluir que a adição de nanocontainers na tinta forneceu uma proteção adicional contra corrosão do aço carbono, sendo para a concentração de 15 % m/m de nanocontainers em base úmida onde houve menor acúmulo de produtos de corrosão na região do defeito e empolamento. O pior desempenho para as chapas jateadas pode ser explicado pelo fato do perfil de rugosidade ser de 60 μm , o que faz com que nos picos do perfil a tinta tenha espessura menor, da ordem de apenas 40 μm , justificando o mau desempenho e o aparecimento de maior número de pontos de corrosão e empolamentos na tinta.

Figura 65 - Imagens dos corpos de prova lixados, pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0%, 10% e 15 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L após 0 h e 96 h de exposição na câmara de névoa salina.

Figura 66 - Imagens dos corpos de prova jateados, pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0%, 10% e 15 % em massa de nanopartículas de sílica com dodecilamina encapsulada por L-b-L após 0 h e 96 h de exposição na câmara de névoa salina.

Nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada

A Figura 67 apresenta os resultados obtidos para os testes em câmara de névoa salina de chapas de aço carbono revestidas com duas demãos de tinta alquídica com defeito onde apenas a primeira camada foi aditivada com 0 % m/m e 10 % m/m de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada e para tempos de exposição de 0 h e 720 h. Neste ensaio é possível observar que depois de 720 h o processo de corrosão é bastante severo para os corpos de prova revestidos sem haloisita (0 % m/m). No entanto, para as amostras revestidas com tinta contendo 10% m/m de haloisita carregada com dodecilamina, a formação de produtos de corrosão foi pequena e houve pouca formação de bolhas em torno do defeito, em comparação com amostras revestidas com tinta sem haloisita contendo dodecilamina, indicando assim uma melhor proteção contra o ingresso de espécies agressivas, impedindo que chegassem até o metal. Com estes resultados foi possível demonstrar a coerência entre estes resultados e os obtidos previamente nos ensaios de SVET, onde a ação do inibidor de corrosão liberado do lúmen da haloisita nas zonas de defeito retardou de forma eficiente o processo de corrosão.

Figura 67 - Imagens dos corpos de prova lixados e pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0% e 10% em massa de nanotubos de haloisita com dodecilamina encapsulada depois de 0 h e 720 h de exposição na câmara de névoa salina.

Partículas de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada

Os resultados obtidos após exposição, em câmara de névoa salina, das chapas de aço carbono revestidas com tinta alquídica, sem e com 15 % m/m de sílica mesoporosa contendo dodecilamina, para tempos de exposição de 0 h e 720 h, são apresentados na Figura 68. Neste ensaio é possível observar que para os corpos de prova sem adição da sílica mesoporosa o ataque foi bastante agressivo quando foram expostos durante um período de 720 h. Por outro lado, para os corpos de prova contendo 15% m/m de sílica mesoporosa carregada com inibidor dodecilamina, a formação de produtos de corrosão foi bem leve e com pouca formação de bolhas por empolamento em torno do defeito, em comparação com os corpos de prova sem sílica mesoporosa, mostrando assim uma maior eficiência na proteção contra a chegada de espécies agressivas até o metal. A partir dos ensaios de névoa salina em conjunto com os ensaios de EIS e SVET é possível confirmar o efeito self-healing ou de autorreparação do revestimento, onde a ação do inibidor de corrosão liberado dos canais internos da sílica mesoporosa na área do defeito provocado retarda o processo de corrosão de forma eficiente.

Figura 68 - Imagens dos corpos de prova jateados pintados com duas demãos de tinta alquídica e apenas a primeira camada aditivada com 0% e 15% em massa de sílica mesoporosa com dodecilamina encapsulada depois de 0 h e 720 h de exposição na câmara de névoa salina.

2.4 ESTUDO DO TRATAMENTO QUÍMICO DA HALOISITA PARA AUMENTAR O VOLUME DO LÚMEN E O CARREGAMENTO DO INIBIDOR

Para dar avanço no estudo da haloisita como *nanocontainer* para encapsular o inibidor de corrosão dodecilamina, foi feito um trabalho dentro do escopo do segundo projeto da Petrobrás com o LEC.

Com o objetivo de maximizar a capacidade de carga de inibidor na haloisita, foi feito um tratamento ácido para aumentar o diâmetro interno dos nanotubos através da remoção da alumina das camadas interiores (ABDULLAYEV, E. et al., 2012). O tratamento foi feito adicionando 25 g de haloisita bruta em 250 mL de ácido sulfúrico 2 mol/L. A mistura foi agitada a 200 rpm e colocada num banho termostático nas seguintes condições de tempo e temperatura: 75 °C por 4 h, 6 h, 10 h e 14 h; e a 90 °C por 4 h, 6 h, 10 h, 14 h e 21 h. Posteriormente, a haloisita foi filtrada e lavada cinco vezes com água deionizada até obter pH neutro e finalmente colocada na estufa a uma temperatura de 60 °C por 12 h.

2.4.1 Caracterização dos nanotubos de haloisita antes e após os tratamentos ácidos

Os nanotubos de haloisita forma caracterizados por várias técnicas como MEV, difração a laser, difração de raios-X.

A Figura 69 mostra as imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições de tempo e temperatura. Em geral, se observa que conforme aumenta a intensidade do tratamento ácido (tempo e temperatura) existe uma mudança morfológica dos nanotubos de haloisita. Essas mudanças começam a ser notáveis na estrutura externa dos nanotubos, os quais apresentam uma maior esfoliação e porosidade na superfície. Posteriormente, ocorre o aparecimento de partículas e aglomerados que correspondem a partículas de SiO₂ que resultam do colapso da estrutura tubular da haloisita devido à remoção excessiva das camadas internas de alumina (GAAZ et al., 2016; ZHANG et al., 2012). A haloisita tratada a 75 °C mostra mudanças na morfologia depois de 10 h de

tratamento, com a formação de aglomerados de SiO_2 (Figura 69 (f)), as quais foram igualmente observadas a 14 h de tratamento, onde também se observa que os nanotubos apresentam uma superfície externa esfoliada (Figura 69(h)). No entanto, a haloisita tratada a 90 °C as modificações começam a ser evidentes com 10 h de tratamento, com maior formação de partículas de SiO_2 (Figura 69(g)) em comparação com a tratada a 75 °C. Não obstante, com o aumento do tempo de tratamento por 14 h se observa o início do ataque dos nanotubos com uma superfície mais esfoliada (Figura 69 (i)). Finalmente, a 21 h de tratamento os nanotubos foram totalmente destruídos formando uma massa de aglomerados (Figura 69(j)).

Figura 69 – Imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L nas seguintes condições: (a) bruta, (b) 75 °C por 4 h, (c) 90 °C por 4 h, (d) 75 °C por 6 h, (e) 90 °C por 6 h, (f) 75 °C por 10 h, (g) 90 °C por 10 h, (h) 75 °C por 14 h, (i) 90 °C por 14 h e (j) 90 °C por 21 h

Difração a laser para determinação do tamanho das partículas

Os tamanhos de partículas obtidos por espalhamento de raios laser da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura são mostrados na Figura 70. As curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula mostram distribuição bimodal com dois picos de porcentagens volumétricas, a primeira corresponde ao diâmetro menor correspondente ao tamanho individual dos nanotubos de haloisita e a segunda, para diâmetro médio maior, corresponde aos aglomerados. Na Tabela 5 são mostradas as porcentagens volumétricas para cada pico e o tamanho médio de partícula.

Figura 70 – Distribuição volumétrica do tamanho de partícula por difração laser da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L a diferentes condições de tempo e temperatura

Tabela 5 – Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições

Condição	d (nm)	% Vol.	Tamanho médio (nm)
Bruta	327,3	83,7	274,4
	5189	16,3	
75 °C 4 h	354	88,7	316,2
	5256	11,3	
75 °C 6 h	382,4	65	330,8
	5140	35	
75 °C 10 h	362	85,7	329,2
	5304	12,7	
75 °C 14 h	404,7	69,4	357,1
	5444	30,6	
90 °C 4 h	427	77,7	393
	5001	22,3	
90 °C 6 h	368	80	339,5
	5332	20	
90 °C 10 h	361,2	77	345,6
	5290	23	

90 °C 14 h	388,1	62,9	356,2
	5290	37,1	
90 °C 21 h	607,6	53,4	433,4
	5175	46,6	

O primeiro pico das curvas coincide com o observado através de MEV, onde os tamanhos individuais dos nanotubos de haloisita estão em torno de 300 nm e 1 μm de comprimento (Figura 69). Autores tem reportados valores individuais dos nanotubos de haloisita entre 200 nm e 450 nm (ABDULLAYEV, E.; SHCHUKIN; LVOV, 2008; BHANOT; JENNINGS, 1976; LONG et al., 2017). No entanto, o segundo pico corresponde aos aglomerados de haloisita com tamanhos maiores que 5 μm . Em geral, o tamanho médio da haloisita se manteve relativamente constante para haloisita bruta e a tratada, o que indica que a estrutura tubular externa não foi modificada, devido a que o tratamento remove unicamente as capas internas dos nanotubos. Uma exceção foi observada para a haloisita tratada a 90 °C durante 21 h, cuja curva mostrou uma distribuição mais larga de tamanhos de partícula devido à destruição da estrutura tubular levando a maior número de partículas, que coincide com o observado na Figura 69 (h).

Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para a haloisita bruta e tratada são mostrados na Figura 71. Para a haloisita bruta foram identificados picos correspondentes a haloisita, ao quartzo e à caulinita. O primeiro pico foi identificado a um valor 2θ de 8.9° que corresponde a um valor “d” de 10 Å característico do pico (001) da haloisita hidratada também chamada haloisita -10Å (ABDULLAYEV, E. et al., 2012; VASUTOVA et al., 2013; ZHANG et al., 2012). O pico seguinte corresponde a uma impureza que não foi identificada e que não corresponde aos picos usualmente identificados na haloisita pura. Posteriormente, foi identificado outro pico a 2θ de 12.4° do plano (001) que corresponde a haloisita não hidratada também chamada haloisita-7Å (GAAZ et al., 2016; VASUTOVA et al., 2013; WANG et al., 2006; ZHANG et al., 2012). Outros picos correspondentes a haloisita também foram

identificados (MEHMEL, 1935; WORASITH et al., 2011; ZATTA; FERREIRA; WYPYCH, 2011).

Por último, se observa a presença de um pico correspondente ao quartzo num valor 2θ de 26.9° com plano (011) e o pico da caulinita a um 2θ de 62.7° e plano (-3-3 1) (FALCÓN, Jesus Marino; SAWCZEN; AOKI, 2015; WORASITH et al., 2011).

Figura 71 - Difração de raios-X para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições. H haloisita, Q quartzo, K caulinita.

Comparando os difratogramas da haloisita bruta com a haloisita tratada se observa que o pico correspondente à haloisita- 10 Å ou também conhecida como haloisita hidratada desaparece devido ao tratamento ácido que elimina as moléculas de água entre as camadas da haloisita. O pico desconhecido se observa que foi diminuindo conforme aumenta a agressividade do tratamento ácido, a 75°C desaparece totalmente após 14 h de tratamento e a 90°C desaparece depois de 10 h de tratamento. Em geral, os picos característicos da haloisita diminuem de intensidade com o aumento do tempo e a temperatura do tratamento, como resultado da modificação da estrutura tubular, sendo o tratamento ácido realizado a 90°C por 21 h o Difractograma que mostrou a maior destruição dos nanotubos e, portanto, a menor intensidade de picos característicos da haloisita como se mostra

na Figura 71. O pico característico da caulinita também diminui de intensidade com o aumento da agressividade do tratamento, não obstante, o pico característico do quartzo aumenta, devido à formação de SiO_2 que resulta do colapso da estrutura tubular da haloisita.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para haloisita bruta e tratada com ácido a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, com e sem inibidor dodecilamina, cujos termogramas de perda de massa e sua derivada em função da temperatura são mostrados na Figura 72. Nas curvas foram identificadas especialmente três regiões de perda de massa para a haloisita sem inibidor e quatro regiões para a haloisita carregada. Na Tabela 6 são mostradas as porcentagens de perda para cada uma das condições de estudo.

Figura 72 – Curva termogravimétrica de variação de massa para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina. SI = sem inibidor, CI = com inibidor

Nos termogramas das condições sem inibidor, a haloisita bruta e as haloisitas tratadas apresentaram 3 pontos de inflexão (três picos na curva da derivada) regiões significativas de perda de massa, no entanto, as haloisitas tratadas apresentaram unicamente as regiões 1 e 3. A primeira região se mostra na faixa de temperatura entre 30 °C e 150 °C, onde ocorre a perda de massa da água fisicamente adsorvida na superfície (CHENG et al., 2010; DUCE et al., 2015; PANDA et al., 2010; RYBINSKI et al., 2012). A haloisita bruta perdeu aproximadamente 4,2%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h 9,0% e a haloisita tratada a 90 °C por 10 h 11,8%. Observa-se que com o aumento da agressividade do tratamento ácido a perda de massa de água fisicamente adsorvida aumenta. Isso é atribuído à formação de novas partículas e porosidades na superfície do nanotubo que aumenta a área de superfície específica e por tanto maior quantidade de água fisicamente adsorvida. A segunda região ocorre entre 150 °C e 380 °C e corresponde à perda de massa da água estrutural que se encontra entre as camadas de alumina e silício através de ligações de hidrogênio (PANDA et al., 2010). Unicamente a haloisita bruta apresentou uma perda de aproximadamente 2,6%, devido a que durante o tratamento ácido a água entre as camadas também foi removida, o que também foi evidenciado por difração de raios-X. A terceira região de perda de massa ocorre entre 380 °C e 850 °C e corresponde a perda de massa pela desidroxilação da haloisita (DUCE et al., 2015). A haloisita bruta apresentou uma perda de 12,8%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h uma perda de 8,6% e a tratada a 90 °C por 10 h uma perda de 5,8%. A diminuição de massa pela desidroxilação diminui com o aumento da agressividade do tratamento ácido, devido a que parte das hidroxilas já foi removida com o ácido. Em geral, se observa que a haloisita tratada a 75 °C por 14 h mostrou uma maior perda por desidroxilação que a tratada a 90 °C por 10 h, devido a que esse último tratamento é mais agressivo e remove mais hidroxila. Igualmente a perda por água fisicamente adsorvida foi maior para esse último tratamento devido à formação de mais partículas com maior área específica em comparação com a haloisita tratada a 75 °C por 14 h.

No entanto, os termogramas das condições com dodecilamina apresentaram quatro regiões significativas de perda de massa. A primeira região identificada foi no intervalo de temperatura entre 30 °C e 150 °C e corresponde igualmente a perda de

massa pela água fisicamente adsorvida na superfície. Observa-se que a haloisita bruta apresentou uma perda de 0,8% em comparação com as haloisitas tratadas que apresentaram um 3,2% de perda, como resultado da maior área de superfície específica criada durante o tratamento. A segunda e terceira regiões identificadas foram no intervalo de 150 °C e 400 °C que corresponde às perdas associadas à dodecilamina, sendo o intervalo onde inicia a decomposição da dodecilamina que geralmente acontece a 184 °C (NGUYEN et al., 2017), sendo reportados outros valores de perdas de massa para dodecilamina em torno a 300 °C e 400 °C (UJIHARA et al., 2014). Entre as regiões dois e três a haloisita bruta apresentou uma perda de 3,8%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h uma perda de 4,8% e a haloisita tratada a 90 °C por 10 h uma perda de 5,1%, evidenciando que com o aumento da agressividade do tratamento ácido a dodecilamina carregada é maior. O mesmo pode ser observado nas curvas da derivada em função da temperatura onde unicamente são identificados picos nesse intervalo de temperatura para as haloisitas carregadas com dodecilamina e onde se distingue que o pico maior corresponde a haloisita tratada a 90 °C por 10 h, que apresentou uma maior remoção de lúmen e por tanto maior carregamento. A última região identificada foi no intervalo de temperatura entre 400 °C e 850 °C corresponde a perda por desidroxilação da haloisita e que coincide praticamente com a perda de massa das mesmas condições sem inibidor, observando-se perfeitamente nas curvas derivadas pela coincidência dos picos para uma mesma haloisita sem e com inibidor. Em geral, as haloisitas sem inibidor apresentaram uma maior perda de massa pela água fisicamente absorvida em comparação com as haloisitas carregadas com inibidor, devido a que a dodecilamina modifica a superfície criando um comportamento hidrofóbico, que gera como resultado diminuição da água adsorvida (JANKOWSKI et al., 2011; WYPYCH, 2004). Devido a que existe menor perda de massa na região 1 nas haloisitas com inibidor apresentaram uma perda total menor que as correspondes haloisitas sem inibidor.

Tabela 6 – Variação de massa em determinados intervalos de temperatura para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina

Variação de massa (%)
<i>Condições sem dodecilamina</i>

Pico e ponto de inflexão	Faixa de temperatura (°C)	Bruta	75 °C 14 h	90 °C 10 h
1	30-150	4,2	9,0	11,8
2	150-380	2,6	-	-
3	380-850	12,8	8,6	5,8
	Total	19,6	17,6	17,6
Condições com dodecilamina				
1	30 -150	0,8	3,2	3,2
2	150 - 250	1,6	2,1	3,1
3	250-400	2,2	2,7	2
4	400-850	13,8	9,4	6,7
	Total	18,4	17,4	15,0

2.4.2 Cinética de liberação do inibidor de corrosão carregado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs

Uma vez finalizada a caracterização da haloisita, as condições que não mostraram destruição dos nanotubos (todas com exceção da haloisita tratada a 90 °C por 14 h e 21 h) foram carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina para estudar a cinética de liberação com o tempo. Na Figura 73 são mostradas as curvas de cinética de liberação obtidas pelo cociente entre a valor do módulo de impedância de aço carbono em presença de cada haloisita contendo inibidor e o módulo de impedância do aço carbono em presença da haloisita sem inibidor, a uma frequência de 31,55 mHz, em função do tempo. Observou-se que a maior liberação do inibidor ocorre a pH 2 em comparação com os pH 6.2 e 9, fato que será demonstrado posteriormente para as condições escolhidas. Por isso, os resultados apresentados a seguir correspondem unicamente a pH 2 com o objetivo de comparar em qual condição de tratamento ácido ocorre a maior liberação de inibidor.

Figura 73- Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, e

colocados em 1% em massa numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e para diferentes tempos de imersão em um substrato de aço carbono ABNT 1020

As curvas mostradas na Figura 73 mostram diferentes cinéticas de liberação do inibidor. Principalmente se destaca a haloisita tratada a 90 °C por 10 h que apresenta uma maior liberação em tempos iniciais, especificamente a 11 h de imersão, em comparação com o resto das haloisitas tratadas. Observa-se que existem outras cinéticas de liberação com comportamento linear no tempo, embora se destaque a haloisita tratada a 75 °C por 14 h, que não apresentou a maior liberação nos tempos iniciais, em comparação com as outras, mas após 48 h de imersão apresenta o maior módulo de impedância com uma liberação contínua que aumenta com o tempo. Essas duas condições foram estudadas com maiores detalhes nos pHs de 6.2 e 9.

Nas Figuras 74 e 75 são apresentados os diagramas de Bode para aço carbono imerso em NaCl 0,1 mol/L a pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, respectivamente. Na Figura 74 se observa que em pH 2 à medida que aumenta o tempo de imersão o valor do módulo de impedância aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza desde 1 h até 48 h, mostrando uma liberação constante e presente sempre com o passar do tempo. No entanto, a pH 6.2 e 9 o valor do módulo de impedância se manteve aproximadamente igual ao longo do tempo mostrando que não acontece a liberação do inibidor. O comportamento de liberação da dodecilamina a pH 2 também foi observado por outros autores,

demostrando a pouca variação do módulo de impedância em pH 6.2 e 9 (FALCÓN, Jesus Marino; SAWCZEN; AOKI, 2015).

Figura 74 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Na Figura 75 se observa que em pH 2 a haloisita tratada a 90 °C por 10 h provoca um aumento do módulo de impedância desde 1 h até 5 h e aí o módulo de impedância permanece praticamente constante. Na presença de haloisita tratada a 75 °C por 14 h se observa no mesmo pH que o valor máximo de impedância foi atingido após 48 h de imersão, embora, a haloisita tratada a 90 °C por 10 h tenha atingido esse mesmo valor em tempos menores. No entanto, a pH 6.2 e 9 se observa que igualmente como ocorreu para a haloisita tratada a 75 °C por 14 h, o

módulo de impedância variou pouco no tempo, o que indica que não existe liberação significativa do inibidor de corrosão com o passar do tempo.

Figura 75 – Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Ante a possibilidade de obter um nanocontainer que apresente uma liberação rápida e imediata e com proteção prolongada com liberação mais lenta ao longo do tempo, se propôs usar a mistura 50/50 m/m das duas haloisitas tratadas nas condições de 90 °C por 10 h e de 75 °C por 14h, cujo comportamento de liberação e proteção se mostra nos digramas de Bode da Figura 76.

Figura 76 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Na Figura 76 se apresenta o comportamento de mistura a pH 2, onde se observa um efeito combinado de ambas haloisitas, com uma proteção que aumenta no tempo, porém, atinge altos valores de módulo de impedância em tempos menores, mostrando cinética rápida de liberação. Nos pHs 6.2 e 9 se observa o mesmo comportamento das haloisitas individuais, com um módulo de impedância praticamente constante no tempo mostrando cinética lenta de liberação.

Na Figura 77 são apresentadas novamente as curvas de cinética de liberação para as duas haloisitas escolhidas e para a mistura 50/50 de ambas, a pHs 2, 6.2 e 9, para fins de comparação.

Figura 77 – Curvas de cinética de liberação a pHs 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75 °C por 14 h, a 90 °C por 10 h e a mistura 50/50 dessas condições

Na Figura 77 se observa que na presença de haloisita tratada a 75 °C por 14 h o ajuste linear é o que se ajusta para pH 2; a haloisita tratada a 90 °C por 14 h ajuste logarítmico se mostrou adequado e para a mistura das duas haloisitas o ajuste polinomial foi o que melhor ajustou os pontos experimentais, mostrando o efeito combinado e sinérgico de ambas haloisitas juntas. Também se observa no gráfico as curvas correspondentes a pH 6.2 e 9, onde se evidencia que a liberação não é significativa em comparação com pH 2 e se mantém praticamente constante no tempo.

2.4.3 Avaliação por EIE do efeito de autorreparação do sistema de pintura aditivado com nanotubos de haloisita carregados com dodecilamina

A combinação das duas haloisitas anteriores garante uma proteção imediata e prolongada, por isso, foram adicionadas no revestimento numa proporção de 50/50 m/m perfazendo 2% e 5% com base nos sólidos da tinta. Para avaliar o desempenho do revestimento se realizaram medidas de EIE no aço revestido com tinta alquídica sem haloisita e com haloisita (sem e com inibidor). Foram realizadas medidas nos corpos de prova pintados sem defeito na tinta para avaliar o efeito da adição dos

nanotubos e com defeito para avaliar o efeito de autorreparação. Na Figura 78 se observam os diagramas de Bode de módulo de impedância para 5 h, 11 h e 24 h de imersão.

Figura 78 - Diagramas de Bode obtidos por EIE das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 2% e 5% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5 h, 11 h e 24 h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L. SI = sem inibidor e CI = com inibidor

Na Figura 78 se observa que o sistema de pintura sem haloisita e sem defeito apresenta um módulo de impedância maior em comparação com os sistemas que contem 2% e 5% de haloisita, o que mostra que a adição dos nanotubos modifica as propriedades de barreira do revestimento, diminuindo-as. Observa-se que os valores de módulo de impedância foram diminuindo com o tempo, tanto no sistema com haloisita e sem haloisita pela presença do eletrólito que vai permeando no revestimento. Após 5 h de imersão o sistema de pintura sem haloisita e com 2% de haloisita sem inibidor (ambas com defeito) em baixas frequências apresenta o mesmo módulo de impedância o qual se deve a que a haloisita não contem inibidor de corrosão. No entanto, o sistema com 2% de haloisita com inibidor e com defeito apresenta um maior módulo de impedância e se observa que com o tempo de imersão, se mantém o mesmo comportamento devido a liberação do inibidor de dentro dos nanotubos de haloisita.

Para o sistema com 5% de haloisita com e sem inibidor e com defeito a 5 h e 11 h de imersão mostraram a baixas frequências o mesmo valor do módulo de impedância, o que indica que o inibidor ainda não foi liberado. Depois de 24 h de imersão se observa que o sistema com 5% de haloisita com inibidor e defeito mostrou um aumento do módulo de impedância, evidenciando a liberação do inibidor. Observa-se que o sistema com 5% de haloisita sem inibidor e com defeito após 24 h de imersão apresenta um módulo de impedância ainda maior em comparação ao sistema que tem defeito e não contem haloisita, o qual indica que a presença de haloisita nessa proporção gera um aumento do módulo de impedância e que diminui com o tempo a diferença com o sistema que contém a mesma quantidade de haloisita com inibidor, cujo módulo aumenta no tempo pela liberação do inibidor. Esses resultados concordam com o observado em outros trabalhos que mostram o efeito de autorreparação do sistema de pintura contendo haloisita carregada com outros inibidores de corrosão (ABDULLAYEV, Elshad et al., 2013; FALCÓN, J.M.; BATISTA; AOKI, 2014; SNIHIROVA et al., 2013).

2.4.4 Ensaios acelerados em câmara de névoa salina

Os corpos de prova foram pintados conforme as condições mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Sistemas de pintura aplicados nas chapas de aço carbono ABNT 1020

Condição	Camada 1	Camada 2	Siglas
1	Sem haloisita	Sem haloisita	A00
2	2% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TSI
3	2% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TCI
4	5% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TSI
5	5% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TCI

A haloisita adicionada com 2% e 5% com base nos sólidos da tinta corresponde a uma mistura de 50/50 m/m de haloisita tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h. A adição foi feita manualmente e de forma direta na tinta, com posterior mistura mecânica.

Na Figura 79 são apresentadas as fotografias dos corpos de prova pintados a 0 h e após 264 h de exposição na câmara de névoa salina. Observa-se que o sistema de pintura sem adição de haloisita após 264 h de imersão apresentou formação de produto de corrosão no defeito. O mesmo foi observado para os sistemas que contem 2% e 5% de haloisita sem inibidor de corrosão, embora, não formou tanto produto de corrosão como no sistema anterior, o que indica que a adição de haloisita gera algum efeito benéfico no revestimento. No caso do sistema que contem 2% e 5% de haloisita carregada com inibidor de corrosão, se observa que no defeito existe uma menor quantidade de produtos de corrosão indicando a proteção conferida, fato que também foi evidenciado pelas medidas de EIE. Os resultados concordam com

os reportados por outros autores em sistemas de pintura com tinta alquídica adicionando 10% m/m de haloisita carregada com dodecilamina (FALCÓN, J.M.; BATISTA; AOKI, 2014) e em tintas epóxi onde os corpos de prova apresentaram uma maior resistência a corrosão com o carregamento do inibidor na haloisita que com a adição direta do inibidor na tinta (SHCHUKINA et al., 2017b).

Figura 79 - Imagens dos copos de prova após serem expostos por 264 h na câmara de névoa salina, em diferentes condições de revestimento com tinta alquídica e com defeito provocado.

2.5 OBTENÇÃO DE MICROCAPSULAS POLIMÉRICAS DE POLI URÉIA-FORMALDEÍDO-MELAMINA COM RESINA ÉSTER DE EPÓXI ENCAPSULADA

O conhecimento tecnológico do grupo cresceu muito quando se tentou o desafio de encapsular uma resina de éster de epóxi, pois ela tem um pouco das características de uma resina alquídica e também de uma resina epóxi e se tivéssemos sucesso, o desempenho de reparação no local de defeito seria muito superior ao obtido com óleo de linhaça.

Utilizou-se um projeto de experimentos para otimizar as condições de emulsão e polimerização da resina éster de epóxi. Utilizou-se o mesmo protocolo geral de microencapsulamento que se utilizava para encapsular o óleo de linhaça empregando paredes poliméricas de poliuréia-formaldeído-melamina. As microcapsulas foram obtidas e depois caracterizadas quanto ao rendimento de encapsulamento e distribuição de tamanho de microcapsulas. As microcapsulas foram dispersas em um diluente para tinta epóxi alto teor de sólidos na proporção de 1:1 em massa, seguindo a recomendação da patente WO 2014/032130 A1 (PETROBRAS et al., 2012). A seguinte metodologia foi utilizada para a determinação da quantidade de material encapsulado nas diferentes microcapsulas desenvolvidas. Uma amostra de 1,0 grama de cada tipo de microcapsula foi macerada em um almofariz na presença de um solvente. As microcapsulas contendo éster de epóxi e as microcapsulas contendo a resina epóxi foram maceradas na presença do solvente diclorometano e as microcapsulas contendo o endurecedor foram maceradas na presença de etanol. Após o processo de maceração, o material foi submetido a um banho ultrassônico por 5 minutos e posteriormente filtrado a vácuo. O material retido no papel de filtro foi novamente lavado com o solvente orgânico, macerado e filtrado novamente, para garantir a total extração do material encapsulado das amostras.

A solução filtrada (solvente + material encapsulado) e o material retido no papel de filtro (polímero) foram colocados em uma estufa sob a temperatura de 60 °C por 48 horas. Após esta etapa, o material filtrado e o material retido foram pesados para que fosse possível determinar a fração de material encapsulado e a fração de polímero em cada amostra. A porcentagem de material encapsulado presente na amostra foi determinada pela eq.(3) .

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

Este procedimento foi realizado em triplicata. O resultado do rendimento no encapsulamento da resina éster de epóxi foi de 86 %.

A característica do pó das microcápsulas pode ser visto na Figura 80.

Figura 80 - Microcápsulas de UFM contendo a resina éster de epóxi, obtidas utilizando as condições otimizadas.

A Figura 81 apresenta as imagens de MEV das microcápsulas produzidas contendo a resina éster de epóxi. A análise das imagens permite comprovar que as microcápsulas obtidas possuem uma larga distribuição de tamanho, onde aparentemente há uma população de microcápsulas de menor tamanho, por volta de 10 μm e outra população de maior tamanho, apresentando diâmetros na ordem de 60 – 70 μm . As imagens obtidas por MEV reforçam a hipótese que a coalescência das gotículas de éster de epóxi, levaram a um aumento no diâmetro médio das microcápsulas. Contudo, a coalescência entre as gotículas não foi suficiente para gerar apenas microcápsulas com diâmetros superiores ao diâmetro determinado das gotículas, pois é evidente que há uma grande quantidade de microcápsulas dentro da faixa de tamanho esperada.

Figura 81 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi

Para compreender melhor a distribuição de tamanho da amostra em estudo, as microcápsulas foram analisadas pelo método de difração a laser. A Figura 82 apresenta o histograma de distribuição volumétrica e a curva do valor acumulado das microcápsulas analisadas. No histograma apresentado se observa duas populações de microcápsulas, uma de baixa intensidade volumétrica com diâmetros na ordem de 10 µm e outra população de alta intensidade volumétrica, apresentando

uma larga faixa de distribuição entre 30 – 170 μm . O diâmetro médio volumétrico $D(4,3)$ determinado através desta análise das microcápsulas foi de $80 \mu\text{m} \pm 45$.

Apesar dos altos valores de diâmetro médio volumétrico $D(4,3)$ apresentados pelas microcápsulas em análise, não foram observadas microcápsulas maiores que 75 μm quando a amostra foi avaliada pelas técnicas de microscopia. No entanto, podemos observar nas imagens de microscopia MEV (Figura 81) que algumas microcápsulas estão aglomeradas, o que pode ter sido interpretado como uma única partícula de maior tamanho pelo equipamento de difração a laser (SÁNCHEZ-SILVA; RODRÍGUEZ; SÁNCHEZ, 2011).

Figura 82 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi

O tratamento dos dados obtidos pela técnica de difração a laser possibilitou a determinação dos diâmetros volumétricos Dv_{10} , Dv_{50} e Dv_{90} , que estão apresentados na Tabela 9. Estes valores indicam que 10 % do volume da amostra possui um tamanho inferior a 42 μm , 50 % do volume da amostra possui um tamanho inferior a 80 μm e 90 % do volume da amostra possui um tamanho inferior a 132 μm .

Tabela 8 - Diâmetros volumétricos Dv_{10} , Dv_{50} e Dv_{90} obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi

Parâmetro	Diâmetro (μm)
Dv_{10}	42
Dv_{50}	80
Dv_{90}	132

A análise da distribuição volumétrica auxilia na interpretação da homogeneidade ou heterogeneidade de uma determinada amostra, porém ela não é capaz de quantificar o número de microcápsulas que estão numa faixa de diâmetro analisada (CORRÊA, 2017). Isto ocorre, pois uma única microcápsula com um grande diâmetro ocupa o volume de inúmeras microcápsulas menores. Portanto, é aconselhável que a análise de distribuição numérica seja realizada para verificar a quantidade de microcápsulas em cada faixa de tamanho.

A Figura 83 apresenta o histograma da distribuição numérica e a curva do valor acumulado, obtidos pela análise da amostra de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi. A análise pela distribuição numérica da amostra auxilia no entendimento do que foi observado pelas técnicas de microscopia, onde uma grande quantidade de microcápsulas com diâmetros abaixo de 30 μm foram observadas e apenas a presença de algumas microcápsulas com diâmetros em torno de 75 μm foram detectadas.

Figura 83 - Histograma da distribuição numérica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi

O tratamento dos dados adquiridos pela determinação da distribuição numérica possibilitou a determinação dos diâmetros numéricos D_n10 , D_n50 e D_n90 , que estão apresentados na Tabela 9. Estes valores revelam que 10 % do número total de microcápsulas possuem um tamanho inferior a 14 μm , 50 % do número de microcápsulas apresentam um tamanho inferior a 21 μm e 90 % das microcápsulas apresentam um tamanho inferior a 110 μm .

Os valores apresentados pela distribuição numérica estão mais coerentes com o que foi observado pelas imagens analisadas com as técnicas de microscopia da

amostra em estudo, onde uma maior quantidade de microcápsulas com diâmetros de até 30 μm foi observada.

Tabela 9 - Diâmetros numéricos Dn10, Dn50 e Dn 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi

Parâmetro	Diâmetro (μm)
Dn10	14
Dn50	21
Dn90	110

Depois essas microcápsulas foram adicionadas em tinta epóxi e esta aplicada sobre aço carbono. O efeito de autorreparação foi avaliado pelas técnicas eletroquímicas por EIS, SVET e por ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina.

2.5.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS

O aditivo de autorreparação contendo éster de epóxi foi adicionado em uma tinta epóxi alto teor de sólidos *surface tolerant*, que atende a norma PETROBRAS N-2680. A quantidade de aditivo incorporado na tinta foi de 10% e 15 % em relação à massa de sólidos totais, segundo a especificação da tinta.

A preparação da tinta foi feita da seguinte maneira para todas as condições estudadas. Sob a agitação de uma bagueta de vidro, as microcápsulas foram incorporadas no componente A da tinta epóxi. Após 5 minutos de agitação, foi adicionado o componente B da tinta e a agitação permaneceu por mais 5 minutos. Feito isto, a tinta aditivada ficou em repouso por 5 minutos antes de sua aplicação. A incorporação das cápsulas foi feita na tinta sem criar grumos aparentes.

As camadas de revestimento foram aplicadas com o uso de uma pistola airless, ilustrada na Figura 84, e a espessura final seca especificada para o sistema de pintura aplicado foi de 600 micrometros.

Figura 84 – Pistola de pintura airless portátil

Foi aplicado um sistema de pintura com três camadas e além da variação da concentração de aditivo na tinta, houve a variação do aditivo nas diferentes camadas aplicadas. Como a terceira camada do sistema é uma camada de acabamento, esta não foi aditivada. A Figura 85 apresenta o esquema de pintura utilizado e as variações estudadas. O intervalo de tempo utilizado entre a aplicação de cada camada foi de 24 horas.

Figura 85 - Esquema de pintura e as cores das tintas utilizadas nos corpos de prova de aço carbono ABNT 1020. As cores do esquema representam as cores das tintas utilizadas nas diferentes camadas.

A Tabela 10 apresenta a composição de cada camada de tinta aplicada, para os diferentes sistemas autorreparadores. As siglas utilizadas podem ser compreendidas pela seguinte interpretação: a letra E representa o sistema autorreparador monocomponente éster de epóxi. Os três dígitos que aparecem após as letras indicam qual camada está sendo aditivada. Por fim, a quantidade de aditivo

incorporada em cada camada é representada pelo número 10 ou pelo número 15, a letra C corresponde a presença das microcápsulas e as letras SC correspondem às amostras sem microcápsulas. Então, se tomarmos como exemplo a amostra E020_10C podemos identificá-la como: sistema aditivado com microcápsulas de éster de epóxi, na quantidade de 10 % e aditivado apenas na segunda camada do sistema de pintura.

Tabela 10 - Composição das diferentes camadas de tinta aplicadas sobre o aço carbono ABNT 1020 para o sistema autorreparador monocomponente

Conjunto de amostras	1 ^a Camada	2 ^a Camada	3 ^a Camada	Siglas
1	SC	SC	SC	E000
2	SC	10 C	SC	E020/10C
3	SC	15 C	SC	E020/15C
4	10 C	SC	SC	E100/10C
5	10 C	10 C	SC	E120/10C
6	15 C	SC	SC	E100/15C
7	15 C	15 C	SC	E120/15C

Obs.: C = com cápsulas e SC = sem cápsulas

As amostras foram testadas em duas condições. A primeira condição foi sem a execução de defeitos nas tintas, com o objetivo de verificar se a presença das microcápsulas prejudicaria o desempenho do sistema de pintura. A segunda condição foi com a realização de um defeito de aproximadamente 200 micrometros de diâmetro na região de ensaio, para avaliar a capacidade de autorreparação nas amostras aditivadas. O defeito foi realizado com uma microbroca manual, Figura 86. A efetividade do defeito foi testada com um multímetro, pelo teste de continuidade de corrente. Os ensaios de EIE foram realizados 14 dias após a aplicação da última camada de tinta nos corpos de prova.

Figura 86 - Microbroca manual utilizada para realização dos defeitos nas amostras pintadas

A faixa de frequências analisada nas amostras sem defeito foi de 100 kHz a 10 mHz, com uma perturbação senoidal de 20 mV rms x EOC e foram adquiridas 10 medidas por década de frequência. Para as amostras com defeito, a faixa de frequência utilizada foi de 50 kHz a 5 mHz, empregando uma perturbação senoidal de 10 mV rms x EOC e também foram adquiridas 10 medidas por década de frequência.

As amostras do sistema autorreparador monocomponente ficaram expostas ao ar atmosférico por 48 horas após a confecção do defeito, para que houvesse tempo de curar a resina éster de epóxi liberada de dentro das microcápsulas pelo contato com o oxigênio do ar. Foram realizadas medidas de EIE após 6, 24, 48 e 168 horas de imersão do eletrodo de trabalho em uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L.

Medidas de EIS sem defeito provocado

As regiões selecionadas para os ensaios de EIE sem defeito apresentaram uma espessura de camada seca média de $523 \pm 23 \mu\text{m}$. Os diagramas de impedância foram obtidos após 6 h, 24 h, 48h, 7 dias e 28 dias de imersão das amostras sem defeito no eletrólito. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os diagramas de EIE obtidos para as diferentes condições de aditivação das microcápsulas em estudo e para a condição sem aditivação, após 6, 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ao observarmos os diagramas de EIE fica claro que a presença do aditivo autorreparador no sistema de pintura perturbou a tinta, pois no diagrama de $\log |Z| \times \log f$, os valores de módulo de

impedância na região de baixas frequências (BF), apresentados para as amostras aditivadas, são cerca de uma ordem de grandeza menores do que o sistema de pintura sem aditivação. Este comportamento mostra que a tinta aditivada possui uma menor resistência como barreira em relação ao sistema de pintura sem aditivação. Kopec, et. al (2015) (KOPEĆ et al., 2015) afirmaram que estas variações em torno de uma ordem de grandeza no módulo de impedância são significativas e devem ser atribuídas à diminuição da propriedade de proteção da tinta devido à presença do aditivo no sistema de pintura ou por conta da liberação do material encapsulado durante a etapa de aplicação da tinta.

Esta perturbação do aditivo monocomponente, nos sistemas de pintura aditivados, provavelmente está relacionada a quebra de algumas microcápsulas durante a aplicação da tinta. Este fenômeno leva a liberação de uma parcela da resina éster de epóxi encapsulada, que é quimicamente compatível com a resina epóxi e não causa uma desestabilização no processo de cura e nem mesmo no aspecto visual da tinta aplicada. No entanto, a resina éster de epóxi possui ácidos graxos em sua cadeia, o que gera uma diminuição na resistência do revestimento aplicado. Esta quebra de algumas microcápsulas é a teoria mais coerente, pois elas foram preparadas na temperatura de 45 °C, quando na verdade suas melhores propriedades mecânicas são obtidas na temperatura de 55 °C (ADAMCZAK et al., 2014; BEHZADNASAB et al., 2014; COSCO et al., 2006; LANG; ZHOU, 2017; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008; SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015). A temperatura de 45 °C foi utilizada, porque qualquer temperatura superior a esta levava a uma grande aglomeração da resina éster de epóxi pela evaporação do solvente presente em sua composição. Outra explicação que vale para qualquer aditivo em tintas é que partículas maiores que 10 µm sempre causam diminuição nas propriedades barreira de uma tinta e isso também ocorre com as microcápsulas utilizadas, cujo diâmetro médio está em torno de 30 µm. Os menores valores de módulo de impedância foram obtidos para a maior percentagem de microcápsulas aditivada na tinta e quando elas foram colocadas apenas na segunda camada.

Através dos diagramas de - ângulo de fase x log f podemos identificar uma constante de tempo bem definida na região de AF para todas as amostras, que está relacionada com a propriedade de proteção por barreira do revestimento (PLAWECKA et al., 2014). A presença de uma única constante de tempo, com altos

valores de ângulo de fase e abrangendo uma grande faixa de frequências mostra que as regiões avaliadas não possuem defeitos, impossibilitando a visualização das reações de interface metal/eletrólito. A quebra de continuidade em alguns diagramas não é uma resposta dos sistemas avaliados e sim uma anomalia apresentada pelo potenciostato utilizado que não prejudicou as medições realizadas.

Pela avaliação da degradação com o tempo destes sistemas pela técnica de EIE, verifica-se que após 48 horas de imersão, todas as amostras apresentaram uma diminuição proporcional nos valores de módulo de impedância. Este comportamento indica que as microcápsulas perturbaram o comportamento anticorrosivo inicial da tinta, porém não foram capazes de criar caminhos preferenciais para o contato do eletrólito com o substrato. No entanto, se observa no conjunto de amostras aditivadas, que os sistemas de pintura aditivados na primeira e segunda camada (E120), como também os sistemas de pintura aditivados apenas na segunda camada (E020) apresentaram a maior degradação após 48 horas de imersão. Estes resultados indicam que a aditivação das microcápsulas na segunda camada do sistema de pintura não é a melhor opção. Dessa forma, a melhor opção é aditivar sempre na primeira camada seja com 10% ou 15% sobre os sólidos da tinta.

Figura 1 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas.

A Figura 88 apresenta os diagramas de EIE obtidos para os sistemas de pintura aditivados com microcápsulas e para o sistema de pintura sem aditivação, sem defeito provocado, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias.

Na Figura 88 pode-se observar que não houve grandes evoluções na degradação dos sistemas de pintura entre 48 horas (Figura 87) e 7 dias de imersão para as amostras aditivadas, pois os valores de módulo de impedância em BF permaneceram praticamente iguais. Porém, o sistema de pintura sem aditivação sofreu uma diminuição no valor de módulo de impedância em BF e nos valores de ângulo de fase, que se aproximaram dos valores dos sistemas aditivados na região de altas frequências (AF).

O comportamento eletroquímico das amostras avaliadas não variou significativamente de 7 até 28 dias de imersão, onde foram realizadas as últimas medidas de EIE. Ao compararmos os diagramas de EIE dos sistemas analisados após 6 horas de imersão com os diagramas obtidos após 28 dias de imersão, podemos dizer que todos apresentaram uma degradação constante de aproximadamente uma ordem de grandeza neste intervalo de tempo, inclusive o sistema de pintura sem aditivação. Após 28 dias de imersão, o comportamento eletroquímico dos sistemas de pintura aditivados é praticamente o mesmo, pois as curvas estão praticamente sobrepostas e não há como definir uma melhor condição entre as que estão sendo estudadas.

Figura 2 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias

A partir dos resultados dos ensaios de impedância com o tempo foram adquiridos os valores de módulo de impedância a 30 mHz de todos sistemas em estudo, para avaliar a cinética de degradação dos diversos sistemas de pintura.

Observando a Figura 89 podemos confirmar que a presença das microcápsulas perturbaram as propriedades iniciais da tinta, pois em todas as condições aditivadas há um decaimento de uma ordem de grandeza nos valores de módulo de impedância a 30 mHz. No entanto, ao longo do tempo de imersão não são observadas grandes diferenças entre o comportamento cinético dos sistemas de

pintura aditivados e o sistema de pintura sem aditivação, revelando que embora a presença das microcápsulas leve a uma diminuição da impedância total do sistema, elas não são capazes de prejudicar a sua propriedade de barreira. Em relação aos sistemas aditivados, podemos dizer que todos possuem um comportamento muito semelhante entre si e que não há diferenças significativas no módulo de impedância a 30 mHz, dentro do intervalo de tempo estudado.

Figura 89 – Gráfico de $\log |Z|$ a 30 mHz x tempo para os sistemas de pintura autorreparadores monocomponente e para o sistema de pintura sem aditivação.

Após 28 dias de imersão dos corpos de prova no eletrólito, foram observados empolamentos para algumas condições estudadas, na região de ensaio. Pelas imagens apresentadas podemos identificar diferentes condições de empolamento entre os diversos sistemas de pintura em estudo. A classificação do grau de empolamento para estes ensaios, utilizando a norma ASTM D-714, é apresentada na Tabela 11.

Por estes resultados apresentados, podemos verificar que a aditivação das microcápsulas na primeira camada do sistema de pintura causou um menor grau de

empolamento da tinta, pois as amostras E100_10C e E100_15C apresentaram uma menor quantidade de bolhas em relação ao sistema de pintura sem aditivo, E000. No entanto, a aditivação das microcápsulas apenas na segunda camada do sistema de pintura aparentemente não foi capaz de evitar o empolamento do sistema de pintura na área de ensaio. Porém, os resultados para as amostras E120_10C e E120_15C, notamos que a presença das microcápsulas na primeira e na segunda camada do sistema de pintura foi fundamental para o não aparecimento das bolhas na região de ensaio.

Tabela 11 - Classificação do grau de empolamento, segundo a norma ASTM D-714, para as amostras com e sem microcápsulas, após 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L

Amostra	Classificação
E000	8D – grande densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm
E100_10C	6F – pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 3 mm
E020_10C	8D - grande densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm
E120_10C	10 – ausência de bolhas
E100_15C	6F - pequena densidade de bolhas com diâmetro de até 3 mm
E020_15C	8D - grande densidade de bolhas com diâmetro de até 1 mm
E120_15C	10 – ausência de bolhas

Medidas de EIS com defeito provocado

As regiões selecionadas para os ensaios de EIE com defeito apresentaram uma espessura de camada seca média de $519 \pm 14 \mu\text{m}$. Com o objetivo de avaliar o efeito autorreparador dos diferentes sistemas de pintura analisados, os ensaios foram conduzidos após 6 horas de imersão no eletrólito. Para avaliar a resistência dos filmes de autorreparação, foram realizadas medidas de EIE após 24 h, 48h e 7 dias imersão das amostras no eletrólito.

A Figura 90 apresenta os diagramas de EIE dos sistemas de pintura com defeito nas diferentes condições de aditivação e na condição onde não há aditivação de microcápsulas. Para uma melhor discussão do efeito autorreparador, também foram feitas as curvas dos sistemas de pintura sem defeito E000 e E100_10C. A amostra E100_10C sem defeito foi escolhida, pois apresentou o melhor

desempenho anticorrosivo, nas primeiras horas de imersão, entre as amostras aditivadas e sem defeito estudadas.

Pelo comportamento eletroquímico das amostras após 6 horas de imersão, podemos verificar através dos diagramas de $\log |Z| \times \log f$ que todas as amostras aditivadas e com defeito apresentaram valores de módulo de impedância em BF maiores do que o sistema de pintura sem aditivação e com defeito. O maior valor de módulo de impedância em BF para as amostras aditivadas está associada à formação de um filme protetor na região do defeito, pela liberação do agente de reparação, o éster de epóxi encapsulado, após a execução do defeito, promovendo o efeito de autorreparação. No entanto, o grau de autorreparação promovido por cada sistema aditivado foi influenciado pelas condições de aditivação.

Os sistemas de pintura aditivados apenas na segunda camada (E020) foram os sistemas que apresentaram o pior desempenho de autorreparação, isto porque o material de reparação liberado, durante a execução do defeito, está a uma distância de aproximadamente 200 μm (espessura média da primeira camada) da superfície do aço carbono. Portanto, parte da resina éster de epóxi liberada pode ter ficado retida na primeira camada do sistema de pintura, fazendo com que apenas uma parcela da resina liberada chegasse ao substrato. Este efeito pode ser comprovado ao analisarmos o comportamento dos diagramas de EIE para os sistemas de pintura aditivados apenas na primeira camada (E100), pois possuem a mesma quantidade de material de reparação, mas em diferentes camadas do sistema de pintura e apresentaram um melhor desempenho de autorreparação em relação às amostras aditivadas apenas na segunda camada. Além disto, as amostras aditivadas apenas na primeira camada mostraram que o melhor desempenho autorreparador é oferecido pelo sistema em que há a maior concentração de aditivo (E100_15C), isto muito provavelmente ocorre por conta da maior quantidade de microcápsulas disponíveis na região danificada.

As amostras aditivadas nas duas primeiras camadas do sistema de pintura (E120) apresentaram um efeito autorreparador muito semelhante ao da amostra E100_15C e valores muito próximos ao do sistema de pintura sem defeito (E100_10C sem defeito), o que indica que a máxima proteção do agente de autorreparação foi alcançada para estas três amostras.

Nos diagramas de - ângulo de fase x log f da Figura 90, se observa a presença de duas constantes de tempo bem definidas para as amostras aditivadas e com defeito, após 6 horas de imersão. A constante de tempo em AF está relacionada ao filme autorreparador formado pela resina éster de epóxi, liberada de dentro das microcápsulas quando o sistema de pintura foi danificado. Já a constante de tempo nas regiões de BF está relacionada aos fenômenos de interface que apesar de presentes, são menos ativos do que os fenômenos de interface apresentados pela condição E000.

Após 24 horas de imersão o filme de autorreparação formado na amostra E120_10C apresenta uma degradação de maior intensidade em relação ao filme autorreparador das amostras E100_15C e E120_15C. Este comportamento indica que a qualidade do filme autorreparador formado é mais influenciada pela quantidade de microcápsulas presentes na primeira camada do sistema de pintura, o que pode ser confirmado pelo comportamento eletroquímico do conjunto de amostras E100_10C, E100_15C, E020_10C e E020_15C após 6 horas de imersão, onde a aditivação na primeira camada, com a maior concentração de aditivo apresentou o filme autorreparador mais efetivo.

As constantes de tempo localizadas nas regiões de AF, com altos valores de ângulos de fase, observadas nos diagramas de -ângulo de fase x log f para as amostras E100_15C, E120_15C e E120_10C, após 24 horas de imersão, caracterizam a presença do filme autorreparador na região danificada da tinta. Por outro lado, as amostras E100_10C, E020_10C e E020_15C apresentam um comportamento muito semelhante ao da amostra sem aditivação (E000), onde valores de ângulo de fase muito baixos são observados nesta mesma região de AF, indicando uma degradação do filme autorreparador após este período de imersão para estas amostras.

Após 48 horas de imersão, apenas as amostras E100_15C e E120_15C apresentaram altos valores de modulo de impedância na região de BF. Valores que inclusive estão muito próximos ao da amostra aditivada e sem defeito (E100_10C sem defeito), mostrando que o filme formado na região danificada oferece uma proteção prolongada ao substrato. No entanto, uma degradação da camada protetora oferecida por estes dois sistemas de pintura autorreparadores começa a ser observada a partir deste tempo de imersão. Esta degradação pode ser

observada pela diminuição da constante de tempo nas regiões de AF, resultando em uma nova constante de tempo nas regiões de frequências intermediárias, com valores de ângulo de fase menores.

Figura 90 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador monocomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

Para um melhor entendimento sobre o efeito autorreparador, os dados obtidos para as amostras E000 sem defeito, E000 com defeito, E100_15C sem defeito e E120_15C com defeito após 6 horas de imersão, foram ajustados com os circuitos equivalentes apresentados na Figura 91. Os sistemas sem defeito foram ajustados pelo circuito da Figura 91. A e o sistema com defeito foi ajustado com o circuito equivalente apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**B. Nos circuitos apresentados, o termo R_s representa a resistência do eletrólito, o CPE_{tinta} e o R_{tinta} representam a capacitância e a resistência da tinta respectivamente, o termo CPE_{dce} representa a capacitância da dupla camada elétrica e o termo R_{tc} representa a resistência à transferência de carga. A capacitância da tinta foi expressa como um CPE (constant phase element) por conta de melhor representar as heterogeneidades da superfície que normalmente estão presentes nos metais pintados.

Pela alta resistência dos sistemas de pintura, principalmente nas condições sem defeito, a faixa de frequências estudada não possibilitou a extração do valor de R_s diretamente dos diagramas de EIE. Por esta razão, o valor de R_s foi fixado em $146 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que é o valor da resistência do eletrólito utilizado (COTTING, Fernando; AOKI, 2016).

Figura 91 - Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais de EIE A) do sistema de pintura sem defeito e B) do sistema de pintura com defeito.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos através dos ajustes de circuito para os dados experimentais de EIE, obtidos após 6 horas de imersão no eletrólito das amostras E000 sem defeito, E000 com defeito, E100_10C sem defeito e E120_15C com defeito.

Através dos valores apresentados para as amostras sem defeito, podemos notar que a presença das microcápsulas aumentou a capacitância da tinta e consequentemente diminuiu a resistência R_{tinta} em uma ordem de grandeza, porém o

expoente do elemento $CPE_{tinta(\alpha)}$ praticamente não variou na presença das microcápsulas, mostrando que o comportamento capacitivo da tinta não foi alterado na presença do aditivo e que o rompimento de algumas microcápsulas pode ter causado a diminuição da resistência da tinta.

Pelos valores apresentados para as amostras com defeito, nota-se que a amostra E000 com defeito apresentou um grande aumento no valor de capacitância da tinta, resultando na diminuição acentuada do valor da resistência da tinta, R_{tinta} . Este comportamento é resultante do defeito provocado no sistema de pintura, fazendo com que suas propriedades de proteção diminuam, levando a exposição do substrato de aço carbono. A exposição do aço carbono pode ser acompanhada pelo novo elemento de circuito presente nas condições com defeito, onde o valor apresentado de CPE_{dce} de $1,0 \times 10^{-6} \text{ F.cm}^2/\text{S}^{\alpha-1}$ é um valor típico dos processos corrosivos ou de transferência de carga na interface metal/eletrólito (SCULLY; SILVERMAN; MARTIN W. KENDIG, 1993).

Pelos valores apresentados para a amostra E120_15C com defeito, fica claro que houve a formação do filme autorreparador no local do defeito, pois os valores de CPE_{tinta} e R_{tinta} estão muito próximos aos valores apresentados para estes elementos de circuito para a amostra E100_10C sem defeito. Na verdade, os parâmetros CPE_{tinta} e R_{tinta} , para a condição de autorreparação, deveriam ser chamados de $CPE_{autorreparação}$ e $R_{autorreparação}$, pois a presença do filme autorreparador é detectada nestes elementos de circuito. O baixo valor de CPE_{dce} apresentado para a amostra E120_15C comprova que não há uma atividade eletroquímica significativa na dupla camada elétrica que represente a oxidação do aço carbono (SCULLY; SILVERMAN; MARTIN W. KENDIG, 1993), somado a isto, o alto valor de R_{tc} comprova que o efeito de autorreparação foi alcançado na presença do aditivo monocomponente.

Tabela 12. Valores obtidos pelos ajustes dos dados experimentais de EIE aos elementos de circuitos equivalentes na avaliação do sistema autorreparador monocomponente à base éster de epóxi

Amostra	Parâmetro	Valor do parâmetro	Erro do ajuste (%)
E000 sem defeito	$R_s (\Omega.cm^2)$	146	Valor fixado
	$CPE_{tinta} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$8,1 \times 10^{-11}$	4,3
	$CPE_{tinta} (\alpha)$	0,88	0,6
	$R_{tinta} (\Omega.cm^2)$	$1,7 \times 10^9$	2,4
E100_10C sem defeito	$R_s (\Omega.cm^2)$	146	Valor fixado
	$CPE_{tinta} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$1,4 \times 10^{-10}$	4,5
	$CPE_{tinta} (\alpha)$	0,85	0,6
	$R_{tinta} (\Omega.cm^2)$	$1,8 \times 10^8$	1,5
E000 com defeito	$R_s (\Omega.cm^2)$	146	Valor fixado
	$CPE_{tinta} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$1,4 \times 10^{-10}$	Valor fixado
	$CPE_{tinta} (\alpha)$	0,69	1,2
	$R_{tinta} (\Omega.cm^2)$	$2,3 \times 10^4$	0,9
	$CPE_{dce} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$1,0 \times 10^{-6}$	1,5
	$CPE_{dce} (\alpha)$	0,67	0,6
	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	$1,3 \times 10^6$	1,9
E120_15C com defeito	$R_s (\Omega.cm^2)$	146	Valor fixado
	$CPE_{tinta} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$8,9 \times 10^{-11}$	7,8
	$CPE_{tinta} (\alpha)$	0,89	0,8
	$R_{tinta} (\Omega.cm^2)$	$1,3 \times 10^6$	1,1
	$CPE_{dce} (F.cm^2/S^{\alpha-1})$	$1,1 \times 10^{-8}$	1,1
	$CPE_{dce} (\alpha)$	0,74	0,4
	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	$1,4 \times 10^8$	1,0

Como os filmes de autorreparação dos sistemas de pintura E100_15C e E120_15C foram os únicos que apresentaram uma proteção após 48 horas de de imersão. A Figura 92 apresenta os diagramas de EIE obtidos durante os ensaios de EIE para estas duas condições.

Pelos diagramas de EIE apresentados, podemos concluir que a melhor condição utilizando o aditivo monocomponente, do ponto de vista de autorreparação, foi a condição de aditivação em 15 % do aditivo na primeira e segunda camada do sistema de pintura. Esta condição de aditivação, além de promover o efeito autorreparador, possibilitou a formação de um filme com uma proteção anticorrosiva prolongada.

Apesar da diminuição da resistência do sistema de pintura na presença do aditivo monocomponente, os resultados de autorreparação apresentados podem ser considerados satisfatórios, pois o filme de autorreparação formado nas melhores condições foi capaz de oferecer uma proteção ao substrato por pelo menos até 7 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Como não há trabalhos publicados utilizando a resina éster de epóxi como agente de reparação, os resultados obtidos podem ser considerados promissores, já que apresentaram um grau de proteção superior ao filme autorreparador de óleo de linhaça, imerso por 7 dias no eletrólito, apresentado por Behzadnasab et al. (2014) (BEHZADNASAB et al., 2014). Desta forma, o aditivo autorreparador monocomponente desenvolvido pode ser de grande interesse para a substituição do agente de reparação óleo de linhaça, já bastante explorado em diferentes trabalhos publicados (BAPTISTE; AOKI, 2011; BEHZADNASAB et al., 2014; CORRÊA, 2017; HATAMI BOURA et al., 2012; LANG; ZHOU, 2017; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008).

Figura 92 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura com defeito E000, E100_15C e E120_15C e para os sistemas de pintura sem defeito E000 e E120_15C, após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L

2.5.2 Avaliação do efeito de autorreparação por medidas com SVET

A imagem de microscopia óptica apresentada na Figura 93 ilustra o defeito realizado nas amostras que foram analisadas pela técnica de SVET. Como podemos observar, o defeito realizado com o estilete foi capaz de danificar mecanicamente a camada de revestimento aplicada, deixando o substrato de aço carbono exposto.

Figura 93 - Imagem de microscopia ótica da região do revestimento danificado mecanicamente para a avaliação do efeito autorreparador pela técnica de SVET

Os mapas de densidade de correntes iônicas resultante dos ensaios de SVET são apresentados na Figura 94. Como foi mencionado anteriormente, devido à alta espessura dos sistemas de pintura aplicados sobre o aço, os ensaios de SVET foram realizados em amostras onde apenas a primeira camada do sistema de pintura foi aplicada sem aditivos e com aditivos na proporção de 10 e 15 % de aditivação. A espessura média da camada de tinta seca determinada para as amostras dos ensaios de SVET foi de $200 \pm 5 \mu\text{m}$.

Pelos mapas de SVET apresentados para a amostra sem microcápsulas pode-se observar uma região de intensa atividade anódica no centro da imagem. Esta região é o local onde foi feito o corte com o estilete. Portanto, como o aço carbono está totalmente exposto por conta do defeito realizado, as correntes iônicas da reação de oxidação do metal são detectadas, resultando em densidades de corrente por volta de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 6 e 12 horas de imersão. Como nesta amostra não há material de reparação que possibilite proteger o substrato exposto, após 24 horas de imersão há um aumento significativo nos valores de densidades de corrente,

resultando em valores próximos a $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Uma região catódica (coloração azul) também pode ser notada nos mapas apresentados, durante todo o ensaio. Esta região é resultante das reações catódicas de redução do oxigênio dissolvido no eletrólito, que inicialmente são detectadas apenas numa região próxima ao defeito. Porém, com o avanço do processo corrosivo, estas regiões catódicas vão se alastrando por conta da delaminação do revestimento ou de algum ponto mais fragilizado do revestimento (PIRHADY TAVANDASHTI et al., 2016; UPADHYAY; BATTOCCHI, 2016).

Analisando os mapas de *SVET* obtidos para as amostras aditivadas, podemos notar que após 6 horas de imersão apenas a amostra aditivada em 10% apresentou atividades iônicas anódicas e catódicas. No entanto, os valores de densidade de corrente determinados na região do defeito para esta amostra são muito baixos em relação aos valores apresentados para a amostra sem aditivo. Este comportamento comprova o efeito autorreparador da tinta aditivada pela formação de um filme protetor na região danificada.

Com o aumento do tempo de imersão não se observam densidades de correntes anódicas e catódicas expressivas nas amostras aditivadas, provando que o filme de autorreparação possui um efeito protetor prolongado.

Os resultados apresentados pela técnica de *SVET* estão de acordo com os resultados apresentados pelo sistema de pintura autorreparador desenvolvido por Garcia et al. (2011) (GARCÍA et al., 2011), onde as densidades de correntes iônicas são praticamente nulas quando há o efeito de autorreparação na região danificada. A principal diferença entre os trabalhos é que o filme de autorreparação de éster de epóxi já está formado e curado no início dos ensaios de *SVET*, o que resulta em um mapa de correntes sem atividades anódicas e catódicas significativas.

Figura 94 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de *SVET* para as amostras sem o aditivo monocomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo, após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L

A Figura 95 apresenta o aspecto das amostras após os ensaios de *SVET*, onde uma grande quantidade de produtos de corrosão é observada na região danificada

da amostra em que não houve a incorporação do aditivo autorreparador (E0) e não são observados produtos de corrosão nas amostras aditivadas, comprovando o efeito autorreparador promovido pelo aditivo.

Figura 95 - Aspecto dos corpos de prova avaliados pela técnica de *SVET*, após 24 horas de imersão em uma solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L

2.5.3 Avaliação do efeito de autorreparação por ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

A Figura 96 apresenta as imagens dos corpos de prova de aço carbono revestidos com o sistema de pintura autorreparador monocomponente (E120_15C) e para o sistema de pintura sem aditivação, antes da exposição à câmara de névoa salina e após 720 horas de exposição. Pelas imagens apresentadas, fica claro que houve a formação de um filme protetor na região danificada, pois na amostra sem aditivos (E000) já é possível visualizar a formação de produtos de corrosão. Por outro lado, a amostra aditivada não apresentou produtos de corrosão visíveis na região danificada mecanicamente. Este resultado mostra que o filme de autorreparação formado pelo agente de reparação éster de epóxi, na condição de aditivação E120_15C, possui uma boa resistência ao ambiente agressivo no tempo de exposição avaliado de 720 horas.

Figura 96 - Imagens dos corpos de prova pintados com o revestimento autorreparador monocomponente na condição de aditivação E120_15C e para o revestimento sem aditivos E000, antes do ensaio de névoa salina e após 720 horas de exposição

2.5.4 Medidas de aderência pelo método pull-off em corpos de prova pintados com e sem os aditivos autorreparadores

Um dos questionamentos mais feitos a mim durante apresentação de trabalhos sobre os revestimentos autorrepaadores é sobre a adesão da tinta após a aditivação com as microcápsulas ou nanocontainers. Há um consenso geral de que esses

aditivos perturbariam as qualidades de adesão dos sistemas de pintura. Portanto, estes resultados são muito importantes em termos de provar que, contra a expectativa geral, os aditivos, quando presentes, não modificam as qualidades do sistema de pintura original.

Os locais dos diferentes corpos de prova, onde foram realizados os ensaios para medida de aderência pelo método *pull-off*, apresentaram um valor de espessura média de $533 \pm 27 \mu\text{m}$. Esta baixa amplitude entre os valores de espessura nas regiões de ensaio é importante para que haja uma boa reprodutibilidade dos resultados obtidos durante os ensaios de aderência.

A Tabela 13 apresenta os valores de tensão de arrancamento e o tipo de falha observada no sistema de pintura, após a realização do ensaio de aderência pelo método *pull-off* nas diferentes condições estudadas. Pelos valores médios de tensão de arrancamento e pela natureza da falha apresentada para as amostras, não há como afirmar que houve um ganho ou uma diminuição na propriedade de aderência do sistema de pintura na presença das microcápsulas. No entanto, o que chama a atenção neste conjunto de resultados é o baixo valor obtido de tensão de arrancamento para o tipo de tinta aplicado, pois uma tinta que atende as especificações exigidas pela norma N-2680 deve apresentar uma tensão de destacamento acima de 12 MPa (PETROBRAS, 2014). Como houve um grande cuidado durante a preparação do substrato, que é comprovado pela aderência da primeira camada do sistema de pintura (tinta vermelha) ao substrato, como também houve um grande cuidado com os intervalos de tempo respeitados entre a aplicação das diferentes camadas de tinta, há indícios de que a tinta utilizada não apresentou a qualidade esperada.

Tabela 13 - Resultados de aderência pelo método *pull-off* representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado

Amostra	Valor médio da tensão de arrancamento (MPa)	Desvio padrão	Tipo de falha
E000	6,5	0,7	Adesiva B/C
E100_10C	6,7	0,3	Adesiva B/C
E020_10C	5,9	0,2	Adesiva B/C
E120_10C	6,3	0,1	Adesiva B/C

E100_15C	6,3	0,4	Adesiva B/C
E020_15C	5,7	0,3	Adesiva B/C
E120_15C	6,1	0,1	Adesiva B/C

A Figura 97 apresenta a região dos corpos de prova em que foram realizados os ensaios de aderência (à esquerda) e os seus respectivos pinos (à direita), utilizados durante os ensaios de destacamento. Como os ensaios de aderência foram realizados em 3 diferentes locais de cada chapa e os ensaios apresentaram uma boa reprodutibilidade, optou-se por apresentar apenas as imagens correspondentes ao ensaio realizado na posição central das chapas. Estas imagens foram utilizadas para a caracterização do tipo de falha apresentado pelos diferentes sistemas de pintura descritos na Tabela 13. Pela análise visual das regiões onde a tinta foi destacada e pelos pinos de destacamento, nota-se que não há diferenças no tipo de falha entre os diferentes sistemas de pintura estudados. O destacamento ocorreu sempre na interface das camadas vermelha (primeira) e branca (segunda) de tinta, seja nos corpos de prova pintados com ou sem microcápsulas. Portanto, podemos concluir que as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi não prejudicaram as propriedades de aderência do sistema de pintura como um todo. Este é um resultado importante, porque sempre surge o questionamento sobre a aditivação de tintas com microcápsulas quanto à perda de aderência do sistema de pintura por influência da aditivação com as microcápsulas.

Figura 97 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos

2.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE AUTORREPARAÇÃO DE UM SISTEMA BICOMPONENTE (RESINA EPÓXI E ENDURECEDOR) ENCAPSULADO EM MICROCÁPSULAS DE POLIURÉIA-FORMADEÍDO-MELAMINA.

Ter sucesso no encapsulamento de um sistema epóxi dois componentes tem sido o sonho de muitos pesquisadores. Alguns trabalhos já foram publicados relatando o sucesso nesse encapsulamento, mas não mostram claramente medidas de avaliação do desempenho de tais aditivos em forma de microcápsulas quando incorporados numa tinta e esta ser aplicada sobre aço carbono (RONG; ZHANG; ZHANG, 2007; SAFAEI et al., 2018; YANG, J.; HUANG, 2014; YUAN; GU; LIANG, 2008a).

O nosso laboratório conseguiu encapsular a resina epóxi e também o endurecedor, salientando-se que encapsular o endurecedor, que geralmente são aminas ou amidas, é que é a parte complicada, pois trata-se de compostos hidrofílicos e que se dissolvem em água, exigindo estratégia de emulsificação diferente das comumente empregadas para encapsular compostos hidrofóbicos.

Encapsulamento da resina epoxi

A Figura 98 apresenta o produto obtido após a reação de polimerização *in situ*, partindo de uma emulsão preparada com a resina epóxi. Vale ressaltar que as condições de emulsificação utilizadas para a resina epóxi foram as mesmas utilizadas durante o microencapsulamento da resina éster de epóxi. Observando a Figura 98 podemos observar que o produto obtido apresenta o aspecto de um pó livre de aglomerações.

Figura 98 - Produto obtido após a etapa de polimerização *in situ*, partindo de uma emulsão de resina epóxi

Com o objetivo de verificar se haviam sido formadas microcápsulas após a reação de polimerização, uma amostra do produto obtido foi analisada em um microscópio óptico. A Figura 99 apresenta a imagem obtida onde podem ser vistas inúmeras partículas com formato esférico, mostrando que a obtenção das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) foi realizada com êxito. O tamanho médio estimado, levando em conta a escala da foto, pode-se dizer que as microcápsulas têm diâmetro na faixa de 20µm a 50 µm.

Figura 99 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) obtidas a partir da emulsão da resina epóxi

A Figura 100 apresenta as imagens de MEV das microcápsulas produzidas contendo a resina epóxi. Através da análise visual das imagens é possível observar que as microcápsulas obtidas possuem forma esférica regular e uma larga distribuição de tamanho, porém esta distribuição é aparentemente menor do que as microcápsulas contendo o éster de epóxi. Além disto, não são observadas microcápsulas maiores que 50 μm , indicando que as microcápsulas obtidas a partir da emulsão de resina epóxi possuem uma distribuição de tamanhos em faixa menor do que as microcápsulas contendo a resina éster de epóxi. O encapsulamento da resina epóxi foi considerado exitoso.

Figura 100 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina), a partir da emulsão da resina epóxi

Para compreender melhor a distribuição de tamanho das microcápsulas obtidas, a amostra deste material foi analisada pelo método de difração a laser. A Figura apresenta o histograma de distribuição volumétrica e a curva do valor acumulado das microcápsulas analisadas. No histograma apresentado se observa uma população de microcápsulas com uma alta intensidade volumétrica, apresentando diâmetros médios volumétricos por volta de 50 – 60 μm. Com uma

menor intensidade também foram detectadas microcápsulas em outra faixa de distribuição volumétrica, onde apresentam diâmetros volumétricos abaixo de 10 μm .

O diâmetro médio volumétrico $D(4,3)$ determinado a partir desta amostra, apresentou o valor de $69 \pm 66 \mu\text{m}$. Pelos valores apresentados podemos verificar que a análise detectou partículas maiores do que as observadas por microscopia, assim como ocorreu durante a análise de difração a laser para as microcápsulas contendo éster de epóxi. Este efeito provavelmente está relacionado à aglomeração de algumas microcápsulas, fazendo com que o laser do equipamento seja desviado pelo aglomerado de microcápsulas e o detector interprete este resultado como sendo de uma única partícula. No entanto, mesmo que estas microcápsulas apresentem esta aglomeração, o maior valor de diâmetro volumétrico determinado é menor ou próximo do diâmetro de uma única microcápsula obtida pelos trabalhos em que a resina epóxi foi microencapsulada, que é por volta de 100 – 200 μm (LIU, J. et al., 2015; LIU, X. et al., 2012; YUAN et al., 2006).

Figura 101 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

O tratamento dos dados obtidos pela técnica de difração a laser possibilitou a determinação dos diâmetros volumétricos Dv_{10} , Dv_{50} e Dv_{90} , que estão apresentados na Tabela 14. Estes valores indicam que 10 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 8 μm , 50 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 57 μm e 90 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 138 μm .

Tabela 14 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50 e Dv 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

Parâmetro	Diâmetro (μm)
Dv10	8
Dv50	57
Dv90	138

A Figura 102 apresenta o histograma da distribuição numérica e a curva do valor acumulado, obtidos pela análise da amostra de microcápsulas contendo a resina epóxi. A análise pela distribuição numérica da amostra auxilia no entendimento do que foi observado pelas técnicas de microscopia, onde uma grande quantidade de microcápsulas com diâmetros abaixo de 20 μm foram observadas e apenas a presença de algumas microcápsulas com diâmetros maiores foram detectadas.

Figura 102 - Histograma da distribuição numérica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

O tratamento dos dados adquiridos pela determinação da distribuição numérica, das microcápsulas contendo a resina epóxi, possibilitou a determinação dos diâmetros numéricos Dn10, Dn50 e Dn90, que são apresentados na Tabela 15. Estes valores revelam que apenas 10 % do número total de microcápsulas possuem um tamanho inferior a 8 μm , 50 % do número de microcápsulas apresentam um tamanho inferior a 11 μm e 90 % das microcápsulas apresentam um tamanho de até 45 μm .

Os valores apresentados pela da distribuição numérica possuem uma melhor relação com o que foi observado pelas técnicas de microscopia, onde uma grande quantidade de microcápsulas com diâmetros entre 10 e 40 μm foram observadas. Assim, deve-se sempre utilizar o diâmetro médio numérico e não o diâmetro médio volumétrico para melhor representar a real distribuição dos tamanhos das microcápsulas com formadores de filme encapsulados.

Tabela 15 - Diâmetros numéricos Dn10, Dn50 e Dn 90 obtidos para as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

Parâmetro	Diâmetro (μm)
Dn10	8
Dn50	11
Dn90	45

A Figura 103 apresenta as imagens obtidas através de microscopia óptica das microcápsulas intactas e das microcápsulas rompidas. Como pode ser visto pela Figura 103 B, após as microcápsulas serem pressionadas foi liberado um material líquido com características físicas semelhantes às características físicas da resina epóxi, indicando que o microencapsulamento da resina epóxi foi realizado com sucesso.

Figura 103 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico A) microcápsulas intactas e B) microcápsulas rompidas mecanicamente. Barra de escala =100 μm

A caracterização química das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina), contendo a resina epóxi, foi realizada através da técnica de espectroscopia Raman. Na Figura 104 são apresentados os espectros Raman da resina epóxi antes do processo de encapsulamento, das microcápsulas rompidas contendo a resina epóxi e das microcápsulas intactas contendo a resina epóxi.

Figura 104 - Espectros Raman obtidos das amostras de resina epóxi, de microcápsulas rompidas contendo a resina epóxi e de microcápsulas de UFM intactas

Usualmente as resinas epóxi são produtos de formulação comercial, sendo assim não há um espectro Raman disponível na literatura que seja específico para o composto em questão. No entanto, podemos identificar algumas bandas e picos, que são característicos de grupos funcionais presentes nestas resinas. A Tabela 16 apresenta as principais atribuições dos modos vibracionais Raman, característicos dos grupos funcionais presentes em resinas epóxi.

Tabela 16 - Atribuição dos números de onda das bandas dos espectros vibracionais Raman, dos grupos característicos de resinas epóxi (ANDRADE et al., 2013; CHIKE et al., 1993; SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015; VAŠKOVÁ; KŘESÁLEK, 2011)

Atribuições	Número de onda cm^{-1}
Estiramento nas ligações C=C do anel aromático	~ 1609
Estiramento CH_2 em N- CH_2 -N	~1470
Estiramento CH_2 em CH_2 -OH	~1438
Estiramento das ligações C-O-C do grupo epóxi	~ 1254
Estiramento das ligações C-H do anel aromático	~ 1113
Deformação axial assimétrica do grupo epóxi	~ 917
Vibrações laterais entre ligações C-H	~ 836

Pela análise dos espectros apresentados na Figura 104, nota-se que os picos característicos para as resinas epóxi foram observados em todas as amostras analisadas, comprovando que o material presente no núcleo das microcápsulas correspondia a resina epóxi. É possível identificar picos provenientes da resina epóxi no espectro obtido para a amostra “microcápsulas intactas”, pois a parede polimérica das microcápsulas que envolvem o núcleo é uma parede muito fina, permitindo que o laser atinja a resina encapsulada. Contudo, podemos identificar nestas amostras a presença do polímero poli(ureia-formaldeído-melamina), que apresenta uma banda na região de 1438 a 1470 cm^{-1} , ao qual está associada ao estiramento do CH_2 nas estruturas N- CH_2 -N e CH_2 -OH (SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015).

A fração determinada da resina encapsulada (eficiência do encapsulamento), presente em 1 grama de produto, foi de 78 ± 1 %, sendo assim, em 1 grama de microcápsulas, 0,78 gramas correspondem a massa da resina epóxi microencapsulada. Esta quantidade da resina encapsulada está dentro da eficiência de encapsulamento desse tipo de resina apresentada por outros trabalhos (COSCO et al., 2006; LI et al., 2013; LIU, J. et al., 2015; TONG et al., 2010; YUAN; GU;

LIANG, 2008b), onde foram encontrados valores entre 70 e 90 % de resina epóxi na massa analisada de produto final.

Encapsulamento do endurecedor ou agente de cura da resina epoxi

A Figura 105 apresenta o produto obtido após o processo de microencapsulamento por extração de solvente, a partir da emulsão o/a formada com o endurecedor à base de poliamida. Assim como as outras microcápsulas obtidas neste trabalho, o produto obtido apresentou o aspecto de um pó livre de aglomerações, sendo este o aspecto desejado para os aditivos que são incorporados nas tintas.

Figura 105- Produto obtido após a etapa de extração de solvente, partindo da emulsificação do agente de cura à base de poliamida

Com o objetivo de verificar se haviam sido formadas microcápsulas após o processo de microencapsulamento por extração de solvente, uma amostra deste pó foi analisada em um microscópio óptico.

A Figura 106 apresenta as imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno. É possível observar através das imagens que há uma microcápsula rompida, que apresenta uma parede bem espessa e diversos núcleos que servem para o armazenamento do endurecedor. A morfologia observada do núcleo destas partículas é característica de microcápsulas obtidas através do processo de evaporação de solvente (MALLEPALLY et al., 2014; SILVA et al., 2003), fazendo com que estas microcápsulas sejam caracterizadas como microcápsulas polinucleares (SILVA et al., 2003). Pelas imagens de MEV, percebe-se que as

microcápsulas de poliestireno não estão tão agregadas quanto as microcápsulas poli(ureia-formaldeído-melamina).

Figura 106 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno pelo método de extração de solvente

Para melhor visualizar a distribuição de tamanho das microcápsulas obtidas, as microcápsulas de poliestireno também foram analisadas pelo método de difração a laser. A Figura 107 apresenta o histograma de distribuição volumétrica e a curva do valor acumulado das microcápsulas analisadas. No histograma apresentado se

observa apenas uma população de microcápsulas, com diâmetros volumétricos entre aproximadamente 1-100 μm .

O diâmetro médio volumétrico $D(4,3)$ determinado a partir desta amostra, apresentou o valor de $42 \pm 31 \mu\text{m}$. Para as microcápsulas de poliestireno, o diâmetro médio volumétrico apresentado está coerente com o que foi observado pelas técnicas de microscopia. Este comportamento se deve à menor agregação das microcápsulas de poliestireno em relação às microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina), fato que pode ser comprovado pelas imagens de MEV.

Figura 107 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de valor acumulado das microcápsulas de poliestireno

O tratamento dos dados obtidos pela técnica de difração a laser possibilitou a determinação dos diâmetros volumétricos Dv_{10} , Dv_{50} e Dv_{90} , que são apresentados na Tabela 17. Estes valores indicam que 10 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 14 μm , 50 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 39 μm e 90 % do volume da amostra possui um diâmetro inferior a 74 μm . Os valores de diâmetro volumétrico determinados para as microcápsulas de poliestireno estão de acordo com o que foi observado durante as análises de microscopia, onde foram observadas microcápsulas com diâmetros semelhantes aos detectados pela técnica de difração a laser.

Tabela 1 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50 e Dv 90 obtidos para as microcápsulas de poliestireno

Parâmetro	Diâmetro (μm)
Dv10	14
Dv50	39
Dv90	74

A eficiência do encapsulamento do endurecedor, presente em 1 grama de produto, foi de $18 \pm 1\%$. Sendo assim, em 1 grama de produto, 0,18 gramas corresponde a massa do endurecedor. Sabendo que a quantidade de resina epóxi em 1 grama de microcápsulas é de 0,78 g e a quantidade de endurecedor em 1 grama de microcápsulas é de 0,18 g, a aditivação do sistema autorreparador bicomponente foi realizada de maneira em que a proporção resina/endurecedor fosse de 2:1. Por esta razão, para cada 1g de microcápsulas contendo a resina epóxi adicionadas à tinta, foram adicionados 2,2 g de microcápsulas contendo o endurecedor.

2.6.1 Avaliação do efeito de autorreparação pelo aditivo autorreparador bicomponente (resina epóxi e o agente de cura encapsulados em separado) por EIS

Corpos de prova pintados e sem defeito

Durante a etapa de aditivação da tinta utilizada, assim como ocorreu para o aditivo autorreparador monocomponente, não foram encontradas dificuldades e as microcápsulas apresentaram uma boa dispersão na tinta, sem que sofressem qualquer tipo de aglomeração durante a homogeneização. No entanto, durante a aplicação dos sistemas de pintura sobre o aço, foram observados pontos de aglomeração no filme aplicado. Estas aglomerações podem ser indesejáveis para as propriedades do revestimento, causando perturbações em suas propriedades como também para o efeito autorreparador, já que algumas regiões podem ficar com uma quantidade pequena do aditivo autorreparador.

As regiões selecionadas para os ensaios de EIS das amostras contendo o aditivo autorreparador bicomponente e sem defeito apresentaram uma espessura de camada seca média de $527 \pm 19 \mu\text{m}$. Os diagramas de impedância foram obtidos após 6 h, 24 h, 48h, 7 dias e 28 dias de imersão no eletrólito. A Figura 108 apresenta os diagramas de EIE obtidos para as diferentes condições de aditivação das microcápsulas em estudo e para a condição sem aditivação, após 6, 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Pelos diagramas apresentados após 6 horas de imersão, na Figura 108, é possível notar que o aditivo bicomponente não perturbou as propriedades anticorrosivas da tinta, pois os valores de módulo de impedância em BF das amostras aditivadas ficaram muito próximos ao valor apresentado para a amostra sem aditivo, indicando que o desempenho anticorrosivo dos sistemas aditivados é muito próxima ao do sistema de pintura sem aditivação. A sobreposição das constantes de tempo em AF, apresentadas pelos diagramas de - ângulo de fase $\times \log f$, também confirmam que a presença do aditivo não prejudicou as propriedades de proteção por barreira da tinta (KOPEĆ et al., 2015). Praticamente todos os sistemas de pintura apresentaram um desempenho igual ou superior ao do sistema de pintura sem aditivação, após 6 horas de imersão.

Após 24 horas de imersão há uma diminuição mais acentuada nos valores do módulo de impedância das amostras EP020_10C e EP020_15C, que foram aditivadas apenas na segunda camada. Este efeito indica que houve uma maior penetração do eletrólito para estas duas condições de aditivação, após este período de imersão. Esta maior penetração do eletrólito pode estar associada à criação de caminhos preferenciais, quando o sistema de pintura é aditivado apenas na segunda camada, assim como foi observado para o sistema autorreparador monocomponente. Após este tempo de imersão, não são observadas alterações significativas para os outros sistemas de pintura aditivados, como também não são observadas alterações para o sistema de pintura sem aditivação.

Após 48 horas de imersão, o sistema de pintura sem microcápsulas apresentou uma grande diminuição nos valores do módulo de impedância, assumindo um valor de módulo de impedância em BF muito próximo aos valores apresentados pelas amostras EP020_10C e EP020_15C. Após este período de imersão, nenhum dos

sistemas autorreparadores apresentaram variações significativas em seu comportamento eletroquímico, indicando que a presença do aditivo bicomponente nos sistemas de pintura não foi capaz de perturbar a tinta, mesmo apresentando pontos de aglomeração.

Figura 108 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

A Figura 109 apresenta os diagramas de EIS obtidos para os sistemas de pintura contendo o aditivo autorreparador e para o sistema de pintura sem aditivação, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias.

Na Figura 109 pode-se observar que houve pequenas variações na resposta dos sistemas de pintura entre o tempo avaliado de 48 horas (Figura 108) e os tempos de imersão 7 e 28 dias, pois os valores de módulo de impedância em BF permaneceram praticamente iguais nestes dois tempos avaliados. Além disso, os diagramas de - ângulo de fase x $\log f$ são constantes durante todo o tempo de imersão, sugerindo que as propriedades de barreira das amostras estudadas foram pouco afetadas. As principais alterações observadas pelos sistemas em estudo foram feitas após 24 horas de imersão das amostras, devido à permeação do eletrólito. Após este período de 24 h, não foram observadas alterações significativas no comportamento eletroquímico dos sistemas em análise, mostrando que o efeito de barreira não foi prejudicado durante o período total de 28 dias de imersão.

Estes resultados apresentados para o sistema de pintura autorreparador bicomponente estão de acordo com os resultados apresentados por Plawecka et al.(2014) (PLAWECKA et al., 2014), onde a aditivação de nanocápsulas não prejudicou as propriedades de proteção da tinta aditivada, sendo este efeito comprovado pelo comportamento eletroquímico semelhante das amostras aditivadas e da amostra sem aditivação.

Desta maneira, o sistema de pintura contendo o aditivo autorreparador bicomponente apresentou um desempenho superior ao do sistema contendo o aditivo autorreparador monocomponente, pois o aditivo bicomponente não prejudicou o desempenho de proteção por barreira da tinta, fornecendo ao substrato uma proteção igual ou até mesmo superior à fornecida pelo sistema sem aditivos, no início da imersão.

Figura 109 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias

Após o tempo de imersão de 28 dias no eletrólito, não foram observados empolamentos nos sistemas de pintura que continham o aditivo autorreparador bicomponente. As regiões foram fotografadas e são apresentadas na Figura 110. Pelas imagens apresentadas podemos confirmar que nenhuma das amostras aditivadas apresentou pontos de empolamento na área em que ficaram sob imersão. Este resultado faz com que todas as amostras aditivadas se enquadrem na classificação 10 da norma ASTM D-714 (ASTM-INTERNATIONAL;

INTERNATIONAL, 2006). Já a condição do sistema sem aditivos mostrou empolamento classificado como 8D.

Figura 110 - Imagens fotográficas da região imersa durante os ensaios de EIE para as diferentes condições avaliadas

Corpos de prova pintados e com defeito

As regiões selecionadas para os ensaios de EIS, nas chapas contendo o aditivo autorreparador bicomponente com defeito, apresentaram uma espessura de camada seca média de $521 \pm 13 \mu\text{m}$. Com o objetivo de avaliar o efeito autorreparador dos diferentes sistemas de pintura analisados, as medidas de EIS foram realizadas após 6 horas de imersão no eletrólito. Para avaliar a resistência dos filmes de autorreparação, foram realizadas medidas de EIS após 24 h, 48h e 7 dias imersão das amostras no eletrólito.

A Figura 111 apresenta os diagramas de EIS dos sistemas de pintura nas diferentes condições de aditivação e na condição onde não há aditivação das microcápsulas. Para uma melhor discussão do efeito autorreparador, também foram plotadas as curvas dos sistemas de pintura sem microcápsulas (E000) com defeito e sem defeito.

Os diagramas de $\log |Z| \times \log f$ apresentados após 6 horas de imersão para as amostras sem aditivação mostram que o defeito provocado no sistema de pintura foi capaz de prejudicar drasticamente as suas propriedades de proteção. Na condição sem aditivo e com defeito há uma grande diminuição no comportamento capacitivo puro do sistema de pintura em relação à condição sem defeito, que pode ser confirmado pela diminuição dos valores de módulo de impedância nas regiões de BF.

Devido à região danificada não possuir material de reparação, também pode ser observada uma grande diminuição nos valores de módulo de impedância na região de BF do sistema avaliado (EP000). Pelos diagramas de $-\text{ângulo de fase} \times \log f$, a constante de tempo nas regiões de AF relacionada ao revestimento, não apresenta valores significativos de proteção. No entanto, uma nova constante de tempo pode ser observada em regiões de frequências mais baixas e pode ser associada às reações de interface metal/eletrólito.

Os sistemas de pintura aditivados e danificados apresentaram um comportamento semelhante entre si. Pelos diagramas de $\log |Z| \times \log f$, nas regiões entre 50 kHz a 100Hz, os sistemas de pintura aditivados apresentaram um comportamento capacitivo muito semelhante ao do revestimento intacto. Esta resposta obtida para os sistemas aditivados está associada à autorreparação do sistema de pintura pela liberação dos agentes de reparação na região do defeito. Porém, devido à presença do defeito e pela menor espessura do filme de autorreparação frente ao sistema de pintura, a resposta dos sistemas aditivados apresenta um patamar na região de frequências entre 100 e 10 Hz, que está relacionado com a resistência do filme de autorreparação formado. A resistência apresentada entre os filmes de autorreparação não apresentou uma sequência lógica, onde se espera que a maior concentração de aditivo resulte em um filme mais resistente. No entanto, a aglomeração do aditivo na tinta para as

concentrações maiores de aditivo pode ter apresentado uma influência nestes resultados.

Para as regiões de frequências mais baixas, $< 10\text{Hz}$, foi detectada uma contribuição que está relacionada à capacitância da dupla camada elétrica, mostrando que o filme autorreparador não conseguiu bloquear totalmente estas reações. No entanto, Amirudin e Thieny (1995) (AMIRUDIN; THIENY, 1995) relatam que este tipo de comportamento apresentado nas medidas de EIS para revestimentos danificados indicam que as amostras possuem áreas ativas do substrato com diferentes dimensões. Portanto, a formação do filme de autorreparação na região danificada faz com que as áreas ativas do substrato sejam muito inferiores para as amostras aditivadas do que para o sistema sem aditivação, resultando em altos valores de módulo de impedância em BF para as amostras aditivadas e um baixo valor de módulo de impedância em BF para a amostra sem aditivação.

Pelos diagramas de - ângulo de fase $\times \log f$, duas constantes de tempo bem definidas são observadas para os sistemas de pintura autorreparadores. A constante de tempo observada nas regiões de AF está relacionada ao filme de autorreparação. Para esta constante de tempo são observados altos valores de ângulo de fase e uma larga amplitude de frequências alcançadas, confirmando que o filme de autorreparação possui propriedades de proteção muito próximas as do sistema de pintura sem defeito (E000). A constante de tempo observada nas regiões de BF está relacionada aos fenômenos de interface metal/eletrólito, indicando que o filme autorreparador formado não bloqueou totalmente estas reações. No entanto, esta constante de tempo está deslocada para regiões mais baixas de frequência, quando comparada com a constante de tempo do revestimento sem aditivo e com defeito, mostrando que as reações de interface na presença dos aditivos possui uma cinética mais lenta (PLAWECKA et al., 2014).

Verifica-se que após 48 horas de imersão no eletrólito, não foram observadas variações significativas no comportamento eletroquímico dos filmes de autorreparação formados nos sistemas de pintura contendo o aditivo bicomponente. Estes resultados mostram que o filme autorreparador formado possui uma boa resistência nestas condições de imersão, o que é uma característica das resinas

epóxi reticuladas com agentes de cura à base de poliamida. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados apresentados por Liu et al. (2012) (LIU, X. et al., 2012), onde o comportamento da tinta aditivada e danificada foi muito semelhante ao comportamento da tinta sem aditivação e sem defeito.

Figura 111 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador bicomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

Figura 3 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador bicomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após 7 dias de imersão

Após os ensaios de EIS, o perfil da amostra EP120_15C foi analisado por um microscópio óptico, que pode ser visualizado pela

Figura . A imagem apresentada possibilita a visualização do aço carbono e das três camadas de tinta aplicadas sobre ele. Também se observa a presença das microcápsulas, de maneira bem distribuída, na segunda camada do sistema de pintura e ao contrário do sistema autorreparador monocomponente, a presença de algumas microcápsulas na primeira camada do sistema de pintura também pode ser notada, mesmo sendo a cor dessa camada vermelha.

Figura 113 - Imagem da sessão transversal da amostra EP120_15C

2.6.2 – Avaliação do efeito autorreparador por medidas com SVET

Os mapas de densidade de correntes iônicas resultantes dos ensaios de *SVET* são apresentados na Figura 114. Devido à alta espessura dos sistemas de pintura estudados, os ensaios de *SVET* foram realizados em amostras onde apenas a primeira camada do sistema de pintura foi aplicada sem aditivos e com o aditivo autorreparador bicomponente, na proporção de 10 e 15 % de aditivação. A espessura média da camada de tinta seca determinada para as amostras dos ensaios de *SVET* foi de $203 \pm 4 \mu\text{m}$.

Pelos mapas de *SVET* apresentados para as duas amostras aditivadas, nota-se uma atividade catódica de baixa intensidade na região do defeito após 6 horas de imersão no eletrólito, com detecção de densidades de corrente iônicas catódicas em torno de $-2 \mu\text{A.cm}^2$. Como possuem um valor muito baixo e por serem correntes resultantes de reações catódicas, estas correntes iônicas não são preocupantes. Além disto, a atividade eletroquímica da superfície é muito menor do que a situação sem microcápsulas, comprovando o efeito autorreparador oferecido pelo sistema bicomponente tanto na condição de aditivação de 10 %, quanto na condição de aditivação de 15 %.

Após 12 horas e 24 horas de imersão, as amostras aditivadas não apresentaram correntes iônicas na região do defeito, revelando que os filmes autorreparadores formados apresentaram uma alta resistência ao eletrólito utilizado nos ensaios. Outra observação importante a ser feita é que não são observadas correntes iônicas fora da região do defeito, mostrando que a aglomeração causada na tinta não criou caminhos preferenciais para a penetração do eletrólito.

Figura 114 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as amostras sem o aditivo bicomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo, após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L

A Figura 115 apresenta os corpos de prova após os ensaios de SVET. Através das imagens é possível verificar que o aditivo bicomponente proporcionou o efeito de autorreparação aos sistemas de pintura aditivados, quando estes sofreram um defeito mecânico com uma lâmina.

Figura 115 - Aspecto dos corpos de prova avaliados pela técnica de SVET, após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,01 mol/L

2.6.3 Avaliação do efeito autorreparação por ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina

A Figura 116 apresenta as imagens dos corpos de prova de aço carbono revestidos com o sistema de pintura autorreparador bicomponente (EP120_15C) e para o sistema de pintura sem aditivação (E000), antes da exposição à câmara de névoa salina e após 720 horas de exposição. Pelas imagens apresentadas podemos notar que o revestimento aditivado não apresentou produtos de corrosão na região em que foi realizado o defeito mecânico com o estilete. Desta forma, pode-se dizer que o agente de autorreparação proporcionou um efeito protetor ao aço carbono após a realização de um defeito mecânico no sistema de pintura.

Ao compararmos os resultados dos ensaios de exposição à câmara de névoa salina do revestimento autorreparador monocomponente, com os resultados do revestimento autorreparador bicomponente não podemos afirmar qual sistema apresentou o melhor desempenho anticorrosivo na região danificada, pois nenhum dos sistemas avaliados apresentou produtos de corrosão nesta região. Provavelmente, períodos de exposição mais prolongados revelem alguma diferença significativa entre os sistemas de autorreparação estudados.

Figura 116 - Imagens dos corpos de prova pintados com o revestimento autorreparador bicomponente na condição de aditivação EP120_15C e para o revestimento sem aditivos E000, antes do ensaio de névoa salina e após 720 horas de exposição

Medidas de aderência pelo método de pull off da tinta aditivada com os aditivos de autorreparação bicomponente

Os locais dos diferentes corpos de prova, onde foram realizados os ensaios para medida de aderência pelo método *pull-off*, apresentaram um valor de espessura média de $533 \pm 27 \mu\text{m}$. Esta baixa variação entre os valores de espessura nas regiões de ensaio é importante para que haja uma boa reprodutibilidade nos resultados obtidos durante os ensaios de aderência.

A Tabela apresenta os valores de tensão de arrancamento e o tipo de falha observada no sistema de pintura, após a realização do ensaio de aderência pelo método *pull-off* nas diferentes condições estudadas. Pelos valores médios de tensão de arrancamento e pela natureza da falha apresentada para as amostras, não há como afirmar que houve um ganho ou uma diminuição na propriedade de aderência do sistema de pintura na presença das microcápsulas. No entanto, o que chama a atenção neste conjunto de resultados é o baixo valor obtido de tensão de arrancamento para o tipo de tinta aplicado, pois uma tinta que atende as especificações exigidas pela norma N-2680 deve apresentar uma tensão de destacamento acima de 12 MPa (PETROBRAS, 2014). Como houve um grande cuidado durante a preparação do substrato, que é comprovado pela aderência da primeira camada do sistema de pintura (tinta vermelha) ao substrato, como também houve um grande cuidado com os intervalos de tempo respeitados entre a aplicação das diferentes camadas de tinta, há indícios de que a tinta utilizada não apresentou a qualidade esperada.

Tabela 2 - Resultados de aderência pelo método *pull-off* representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado

Amostra	Valor médio da tensão de arrancamento (MPa)	Desvio padrão	Tipo de falha
E000	6,5	0,7	Adesiva B/C
E100_10C	6,7	0,3	Adesiva B/C
E020_10C	5,9	0,2	Adesiva B/C
E120_10C	6,3	0,1	Adesiva B/C
E100_15C	6,3	0,4	Adesiva B/C
E020_15C	5,7	0,3	Adesiva B/C
E120_15C	6,1	0,1	Adesiva B/C

A Figura 117 apresenta a região dos corpos de prova em que foram realizados os ensaios de aderência (à esquerda) e os seus respectivos pinos (à direita), utilizados durante os ensaios de destacamento. Como os ensaios de aderência foram realizados em 3 diferentes locais de cada chapa e os ensaios apresentaram uma boa reprodutibilidade, optou-se por apresentar apenas as imagens correspondentes ao ensaio realizado na posição central das chapas. Estas imagens foram utilizadas para a caracterização do tipo de falha apresentado pelos diferentes sistemas de pintura descritos na Tabela . Pela análise visual das regiões onde a tinta foi destacada e pelos pinos de destacamento, nota-se que não há diferenças no tipo de falha entre os diferentes sistemas de pintura estudados. O destacamento ocorreu sempre na interface das camadas vermelha (primeira) e branca (segunda) de tinta, seja nos corpos de prova pintados com ou sem microcápsulas. Portanto, podemos concluir que as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi não prejudicaram as propriedades de aderência do sistema de pintura como um todo. Este é um resultado importante, porque sempre surge o questionamento sobre a aditivação de tintas com microcápsulas quanto à perda de aderência do sistema de pintura por influência da aditivação com as microcápsulas.

Figura 117 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos

2.7 ENSAIOS DE CAMPO PARA AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE PINTURA COM PODER DE AUTORREPARAÇÃO

Projeto Petrbras

O nosso laboratório chegou a um ponto muito importante que é o de avaliar esse tipo de revestimento por ensaios de campo, expondo os corpos de prova pintados com diferentes combinações de aditivos e aditivação em diferentes camadas em estações de corrosão atmosférica e em “in situ” expondo também corpos de prova em sites de fábricas de reconhecido potencial agressivo.

Dentro do escopo do segundo projeto junto à Petrobras, foram construídas duas estações de corrosão, sendo uma no departamento de Engenharia Química da EPUSP e outra dentro da RPBC – Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão.

A exposição foi iniciada há seis meses e embora seja um tempo curto de exposição para tirar conclusões, os resultados da análise visual do aspecto dos corpos de prova na região do defeito provocado, já mostra a superioridade de alguns dos sistemas testados.

Os corpos de prova pintados com os diferentes sistemas de pintura foram expostos nas dependências da Universidade de São Paulo, no teto do edifício chamado Semi-Industrial, dentro do departamento de Engenharia Química. A localização exata desta estação pode ser consultada através das coordenadas GPS 23°33'50.0"S, 46°43'36.0"W. Os corpos de prova foram expostos no dia 15 de dezembro de 2017 e, antes da exposição, foram realizados defeitos mecânicos, com um estilete, de aproximadamente 9,0 cm de comprimento nos corpos de prova pintados. A Figura 118 ilustra a estação corrosão atmosférica de exposição ao intemperismo natural instalada na Universidade de São Paulo.

Figura 118 – Estação de exposição ao intemperismo natural (corrosão atmosférica) localizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

A segunda estação de exposição ao intemperismo natural (corrosão atmosférica) foi instalada na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) localizada na cidade de

Cubatão – SP. A localização exata da estação pode ser consultada pelas coordenadas GPS 23°52'27.3"S, 46°26'12.2"W. Os corpos de prova foram expostos no dia 16 de fevereiro de 2017 e antes da exposição foram realizados defeitos mecânicos, com um estilete, de aproximadamente 9,0 cm nos corpos de prova pintados. A Figura 119 ilustra a estação de corrosão atmosférica instalada na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC).

Figura 119 - Estação de exposição ao intemperismo natural localizada na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) em Cubatão - SP.

Em ambas estações, os corpos de prova foram distribuídos no painel de exposição conforme o mapa da Figura 120. Será feito o acompanhamento das amostras através de um registro fotográfico dos corpos de prova a cada 3 meses de exposição.

Figura 120 – Mapa de disposição e distribuição dos corpos de prova nos painéis de exposição

Teste na fábrica Yara Fertilizantes, Canoas, RS

Iniciamos um teste numa planta da Yara Fertilizantes, Canoas, RS onde algumas vigas metálicas foram pintadas com os diferentes aditivos e uma delas sem a adição dos aditivos na tinta. A exposição se iniciou há 2 meses e o registro fotográfico vai ser feito uma vez por mês até que as diferenças fiquem evidentes entre os vários sistemas de pintura, aditivados, ou não, que estão sendo testados. Esses resultados ainda não podem ser mostrados, mas servirão como prova bastante forte da eficiência desses aditivos nas tintas.

Projeto RHAE e montagem de uma planta piloto Na UNICENTRO – Guarapuava

Foi feito um projeto RHAE junto à Nanocorr, microempresa incubada de propriedade minha, do ex aluno Fernando Cotting e de um ex-bolsista do projeto Petrobras, Tiago Sawczen, junto ao CNPq para angariar bolsas de desenvolvimento tecnológico pra que fosse feita montagem de uma planta piloto com recursos obtidos de um projeto SEBRAE-PR. A planta foi montada e se conseguiu fabricar 20kg de microcápsulas contendo óleo de linhaça encapsulada em uma única batelada. Essa empresa está em vias de ser fechada, pois não conseguimos nenhum pedido do produto.

2.8 USO DAS MICROCÁPSULAS DE POLI(URÉIA-FORMALDEÍDO-MELAMINA) CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA ENCAPSULADO EM TINTA EPÓXI BASE ÁGUA

A aluna de mestrado Bruna Bastos de Mattos Corrêa (CORRÊA, 2017) otimizou a emulsão do óleo de linhaça e o seguinte processo de polimerização para formar as paredes das microcápsulas poliméricas de poli(uréia-formaldeído-melamina). A otimização foi realizada, as microcápsulas obtidas e estas foram adicionadas numa tinta epóxi base água.

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 121.

Figura 121 - Microscopias obtidas através do SEM com detector de elétrons secundários (SE) e em diferentes aumentos, para as microcápsulas obtidas na melhor condição,

Analisando a Figura 121 pode-se concluir que as microcápsulas apresentam uma morfologia esférica uniforme, como era esperado. Na Figura 121 (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 121 (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 121 (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 .

2.8.1 Avaliação do efeito de autorreparação por EIS

Para os corpos de prova utilizados nas medidas de *EIS* 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 *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

Os diagramas de *EIS* de Bode ($\log |z| \times \log f$) 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, estão apresentados nas figuras de 122 a 124.

Figura 122 - 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 1 h (gráfico da esquerda) e 2 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A Figura 122 mostra o diagrama de impedância 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 (gráfico da esquerda) e 2 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L. 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.

Observa-se também que após 1 h em 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. Já o gráfico de 2 h de imersão ilustra uma ligeira queda nos valores de módulo de impedância para todas as situações. Mesmo assim o efeito de autorreparação ainda é bastante pronunciado.

Figura 123 - 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 3 h (gráfico da esquerda) e 6 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

A Figura 123 mostra o diagrama de impedância 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 (gráfico da esquerda) e 6 h (gráfico da direita) de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Observa-se 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 sendo liberadas 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. Após 6 h em imersão pode-se ver 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).

Figura 124 - 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.

A Figura 124 mostra o diagrama de impedância 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 (SIVA; SATHIYANARAYANAN, 2015).

Para o gráfico após 48 h de imersão, os valores dos módulos de impedância decaíram ainda mais e um comportamento parecido ao apresentado após 24 h de imersão.

2.8.2 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 125 a 128.

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 125), 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 127), 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 126), a qual diminuiu consideravelmente

até o valor de $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, depois de 6 h em imersão (Figura 128), 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 125 - 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 126 - 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 127 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 125). Também é possível notar, após 6 h em imersão da chapa revestida sem microcápsulas (Figura 127), a presença de uma grande quantidade de produtos de corrosão na foto à esquerda que mostra a região do defeito da amostra.

Figura 127 - 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 128 e o ensaio de *SVET* mostra que não há atividade anódica no local, provando o efeito autorreparador ou de *self-healing*.

Figura 128 - 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 (FALCÓN, Jesus Marino; SAWCZEN; AOKI, 2015) cujo maior valor de densidade de corrente anódica foi de aproximadamente 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e (MONTEMOR, M. F. 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 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.

2.8.3 Avaliação do efeito de autorreparação por ensaios acelerados em câmara de névoa salina

Os ensaios acelerados não levaram a bons resultados porque a tinta base água logo após 24h de exposição já apresentou *blistering* por toda a superfície pintada exposta. Não foi possível comparar os resultados dos corpos de prova com e sem as microcápsulas contendo óleo de linhaça e os sais secantes.

2.9 ENCAPSULAMENTO DE SILANOS POLIMERIZÁVEIS PELA AÇÃO DE RADIAÇÃO UV

O último desenvolvimento do LEC em revestimentos autorreparadores está sendo desenvolvido pela aluna de mestrado Suelen da Rocha Gomes. Seu mestrado está para ser finalizado. Os resultados preliminares foram apresentados no último congresso da ABRAFATI em 2017 (GOMES; AOKI, 2017).

Esse desenvolvimento visa obter o reparo nas regiões de defeito de forma natural, bastando a estrutura estar exposta em ambiente aberto e não abrigado, recebendo a radiação solar.

Seguindo o protocolo da patente (PETROBRAS et al., 2012) sintetizaram-se as microcápsulas de uréia-formaldeído-melamina encapsulando o formador de filme metacriloxipropiltrimetoxissilano juntamente com o fotoiniciador (éter isobutílico de benzoína). Na Figura 129 observam-se as microcápsulas formadas após etapa de filtração e a confirmação de que o encapsulamento ocorreu satisfatoriamente pela visualização de liberação do silano (aspecto de óleo) após rompimento das cápsulas.

Figura 429 – À esquerda, aspecto das microcápsulas após filtração à vácuo. À direita, liberação do silano após rompimento das cápsulas em lâmina de vidro.

2.9.1 Avaliação do efeito *self-healing* por EIS

Os diagramas de Bode foram obtidos após 3 e 6 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para os corpos de provas nas seguintes condições:

- epóxi base água com microcápsulas e com defeito (CMC/CD)
- epóxi base água com microcápsulas e sem defeito (CMC/SD)
- epóxi base água sem microcápsulas e com defeito (SMC/CD)
- epóxi base água sem microcápsulas e sem defeito (SMC/SD)

A Figura 130 mostra os diagramas de Bode para os corpos de prova após 3 horas de imersão no eletrólito NaCl 0,1 mol/L. Pela Figura 130 A nota-se que após 3 horas de imersão o revestimento sem microcápsulas (SMC/SD) apresenta praticamente o mesmo valor de $|Z|$ que o revestimento dopado com as microcápsulas (CMC/SD), logo, apresentam comportamento capacitivo semelhante entre si. Conclui-se, então, que a presença das microcápsulas não prejudica sua propriedade de barreira e permite afirmar qualitativamente que o tamanho das microcápsulas foi adequado à espessura da camada aplicada e sua dispersão na tinta foi satisfatória não tendo havido a formação de grumos visíveis na tinta.

Na Figura 130 A, é possível visualizar o efeito de autorreparação pelos diagramas dos sistemas contendo o defeito. Nota-se que o revestimento dopado com as microcápsulas (CMC/CD) apresenta módulo de impedância maior que o revestimento não dopado (SMC/CD), portanto, evidencia-se que houve liberação do formador de filme na região do defeito, tornando-o mais protetivo. Na Figura 130 B, observa-se na região de alta frequência uma constante de tempo para os diagramas CMC/SD e SMC/SD referente ao comportamento capacitivo do revestimento. Na presença do defeito aparecem duas constantes de tempo, uma em altas frequências e outra em baixas frequências.

Figura 130 - Diagramas de Bode para o tempo de imersão de 3 horas em NaCl 0,1 mol/L: A) módulo de impedância e B) ângulo de fase.

2.9.2 Avaliação do efeito *self-healing* por SVET

Os mapas de corrente iônica foram obtidos após 3, 6 e 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol/L para os corpos de provas nas seguintes condições:

- epóxi base água com microcápsulas e com defeito (CMC/CD)
- epóxi base água sem microcápsulas e com defeito (SMC/CD)

Os mapas de densidade de corrente iônica para os tempos de imersão de 3, 6 e 12 horas são visualizados na Figura 131.

Figura 131 - Mapas de densidade de corrente para 12 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L para o sistema SMC/CD (à esquerda) e CMC/CD (à direita).

De modo geral, os mapas de densidade de corrente iônica para o sistema SMC/CD indicam aumento de corrente anódica com o aumento do tempo de imersão. Pela Figura 4, em 3 horas de imersão, a densidade de corrente anódica máxima que era de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aumentou para $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 12 horas de imersão (Figura 131). Comparado aos mapas da amostra com microcápsulas (CMC/CD) para o mesmo tempo de imersão de 3 horas (Figura 131), não se observa densidade de corrente anódica apenas catódica com valor máximo de $-8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Conforme o tempo de imersão aumenta, a densidade de corrente catódica aumenta levemente, atingindo valor máximo de $-32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 12 horas de imersão (Figura 131) e zonas anódicas não são visualizadas na região do defeito.

Analizando a distribuição das correntes nas Figura 131 para a amostra sem microcápsulas (SMC/CD), são visualizadas zonas azuis (catódicas) e zonas vermelhas (anódicas) que evidenciam o processo corrosivo no local do defeito na ausência das microcápsulas. O aparecimento das zonas anódicas e catódicas indicam que a tinta usada é facilmente destacada pelo eletrólito em torno do defeito provocado e esse efeito pode ser observado na imagem do corte.

Analizando a distribuição das correntes na Figura 131 para a amostra com microcápsulas (CMC/CD), percebe-se que o defeito provocado não apresenta regiões anódicas, entretanto não é evitado o destacamento da tinta uma vez que são observadas áreas catódicas em torno do defeito evidenciando esse efeito. Ainda, é possível perceber que o agente de reparação metacriloxissilano e o fotoiniciador protegem a região do defeito, evitando a corrosão do metal e diminuindo a intensidade do destacamento, porém, não conseguem evitá-lo totalmente. De qualquer forma, fica evidente a ação benéfica do aditivo microcápsulas contendo o metacriloxissilano e o fotoiniciador, pela reticulação do filme no local do defeito levando ao efeito *self-healing*.

Conclusões

O encapsulamento de óleo de linhaça em microcápsulas poliméricas levou à obtenção de um aditivo

O aditivo com óleo de linhaça e o aditivo monocomponente com éster de epóxi apresentaram um alto carregamento do agente de reparação, onde a fração mássica determinada de resina éster de epóxi e óleo de linhaça, encapsulados nas microcápsulas foi de 86 % e 88%, respectivamente.

Os sistemas de pintura carregados com o aditivo autorreparador monocomponente desenvolvido apresentaram um efeito de autorreparação após serem danificados mecanicamente com uma microbroca ou com uma lâmina. Este efeito de autorreparação foi comprovado pelas técnicas eletroquímicas de EIS e SVET.

A maior concentração do aditivo autorreparador monocomponente no sistema de pintura proporcionou um melhor filme de autorreparação, onde as camadas aditivadas em 15% apresentaram um melhor desempenho anticorrosivo do que as aditivadas em 10 %. Além disto, aditivação das microcápsulas apenas na segunda camada do sistema de pintura não apresentou efeitos de autorreparação satisfatórios, devido à dificuldade do agente de reparação chegar até o substrato. No entanto, a presença das microcápsulas na primeira e segunda camada foi capaz de formar um filme de autorreparação com propriedade de proteção prolongada.

A obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi, utilizando as mesmas condições de obtenção (exceto a temperatura) das microcápsulas contendo a resina éster de epóxi foi exitosa. Foi determinada uma grande quantidade de resina epóxi nas microcápsulas, resultando em uma fração mássica de 78 % de eficiência de encapsulamento.

Foi possível a obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo o endurecedor à base de poliamida através do método de evaporação de solvente. A morfologia polinuclear das microcápsulas obtidas resultou em uma baixa quantidade de endurecedor nas microcápsulas, resultando em uma fração mássica de endurecedor na amostra de 18 % de eficiência de encapsulamento.

Tanto a presença da resina epóxi quanto a presença do endurecedor dentro das microcápsulas, foi confirmada através da técnica de espectroscopia Raman.

O sistema de pintura com o aditivo autorreparador bicomponente prejudicou o aspecto visual da tinta após a aplicação, formando aglomerados no revestimento. No entanto, o aditivo autorreparador bicomponente melhorou a propriedade de adesão do revestimento aditivado, diminuiu a formação de bolhas após longos períodos de imersão no eletrólito, não perturbou as propriedades dielétricas da tinta e apresentou um excelente efeito de autorreparação em uma condição de degradação por ação mecânica na tinta.

Os ensaios de corrosão acelerados em câmara de névoa salina mostraram que ambos os aditivos para autorreparação proporcionaram um excelente efeito de autorreparação para os sistemas de pintura utilizados após 720 horas de exposição.

Revestimentos inteligentes são uma inovação real no mercado global de revestimentos

Não importa o desempenho inicial da tinta, quando aditivada com os nanorreservatórios contendo inibidores ou microcápsulas contendo formadores de filmes, seu desempenho final é sempre melhor.

A frequência de manutenção das estruturas pintadas será diminuída usando tintas autorreparadoras, diminuindo os custos de manutenção.

Tintas de baixo custo e menor desempenho mostrarão desempenho muito melhor quando aditivadas com nanorreservatórios ou microcápsulas contendo inibidores de corrosão ou formadores de filme.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Adicionar inibidores de corrosão ao agente formador de filme e encapsulá-los em microcápsulas poliméricas.

Estudar um processo de microencapsulamento do endurecedor em microcápsulas poliméricas mononucleares, para aumentar a quantidade de endurecedor dentro das microcápsulas.

Encapsular o endurecedor em nanorreservatórios inorgânicos como os argilominerais.

Estudar a aditivação com microcápsulas com formador de filme junto com microcápsulas ou nanorreservatórios com inibidores de corrosão para ver a sinergia dos vários sistemas de autorreparação.

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

Melhorar a dispersão do aditivo bicomponente na tinta epóxi.

Avaliar a resistência à abrasão dos sistemas de pintura aditivados.

Avaliar a autorreparação em sistemas de pintura a base de resinas poliuretânicas.

Caracterizar com medidas de permeabilidade e absorção de água os revestimentos aditivados para se obter uma melhor interpretação dos resultados de impedância sem defeito.

Desenvolver os agentes de reparação para situação de imersão contínua que exige boa eficiência dos sistemas de pintura com microcápsulas contendo resina epóxi e microcápsulas contendo endurecedor ou agentes de cura rápida (amina ou amida).

Desenvolver tintas anti-incrustantes com biocidas e com menor impacto ambiental com nanocontainers contendo biocidas

Tintas com sensores para detectar corrosão com microcápsulas/nanocontainers contendo indicador de pH

REFERÊNCIAS

ABDULLAYEV, E. et al. Enlargement of Halloysite Clay Nanotubes Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide. **ACS NANO**, v. 6, p. 7216–7226, 2012.

ABDULLAYEV, E. et al. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 7, p. 1437–1443, 29 jul. 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am9002028>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

ABDULLAYEV, E. et al. Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 10, p. 4464–4471, 22 maio 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am400936m>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

ABDULLAYEV, E.; SHCHUKIN, D.; LVOV, Y. Halloysite Clay Nanotubes as a Reservoir for Corrosion Inhibitors and Template for Layer-by-Layer Encapsulation. **Polym. Mater. Sci. Eng.**, v. 99, p. 331–332, 2008.

ABU-THABIT, N. Y.; HAMDY, A. S. Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, p. 406–424, 2016.

ADAMCZAK, M. et al. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Trends in Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 151–154, 2014.

ADSUL, S. H. et al. Self-healing ability of nanoclay-based hybrid sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 609–620, 2017.

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

ANDRADE, J. E. D. et al. AFM and XRD characterization of silver nanoparticles films deposited on the surface of DGEBA epoxy resin by ion sputtering. **Polímeros**, v. 23, n. ahead, p. 19–23, 2013.

ANDREEVA, D. V. et al. Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures. **Advanced Materials**, v. 20, n. 14, p. 2789–2794, 2008.

ANDREEVA, D. V.; SHCHUKIN, D. G. **Smart self-repairing protective coatings. Materials Today**. [S.l.: s.n.], 2008

ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V. Multi-layer smart coatings for corrosion protection of aluminium alloys and steel. **Handb. Smart Coatings Mater. Prot.** [S.l.: s.n.], 2014. p. 307–327.

ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. **Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 1954–1962, 2010.

ANTIPOV, A. A.; SUKHORUKOV, G. B. Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability. **Advance in Colloid and Interface Science**, v. 111, p. 49–61, 2004.

AOKI, I. V. et al. **BR 10 2013 033579-7 - Revestimento autorregenerante contendo inibidor de corrosão.** . [S.l: s.n.] , 2013

AOKI, I. V. **Notas de Aula – Disciplina de graduação PQI2406: Corrosão e Seleção de Materiais.** São Paulo: Depto. Engenharia Química – EPUSP, 2015.

ARAUJO, A. S.; JERONIEC, M. . T. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, v. 363, p. 175–180, 2000.

ASMATULU, R. Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys. **Corros. Prot. Control Using Nanomater.** [S.l.]: Elsevier, 2012. p. 357–374. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845699499500149>>. Acesso em: 7 maio 2018.

ASTM-INTERNATIONAL; INTERNATIONAL, A. Norma ASTM D714-02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. **Order A Journal On The Theory Of Ordered Sets And Its Applications**, v. 2, n. 4, p. 1–6, 2006.

BALASKAS, A. C. et al. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 418–426, 2012.

BAPTISTE, M.; AOKI, I. V. Smart coatings containing linseed oil microcapsules as self-healing agent. 2011, [S.l: s.n.], 2011. p. 1626–1632.

BASTIDAS, J. M.; POLO, J. L.; CANO, E. Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1173–1177, 2000.

BEHZADNASAB, M. et al. 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, n. 1, p. 16–26, 2014.

BENITA, S. **Microencapsulation: methods and industrial applications.** New York: [s.n.], 1996.

BHANOT, M.; JENNINGS, B. R. Transient Light Scattering from Halloysite Suspensions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 56, p. 92–99, 1976.

BORISOVA, D. et al. Nanocontainer-based anticorrosive coatings: Effect of the container size on the self-healing performance. **Materials Views**, v. 23, p. 3799–3812, 2013.

BORISOVA, D.; MÖHWALD, H.; SHCHUKIN, D. G. Influence of Embedded Nanocontainers on the Efficiency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: Influence of Nanocontainer Concentration. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 6, p. 2931–2939, 27 jun. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am300266t>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

_____. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. **ACS Nano**, 2011.

BRAVO-ANAGUA, E.; AOKI, I. V. I. V. Influence of Cerium Ions and Shelf-Life of Hybrid Solution as Pretreatment for AA 2024 Aluminum Alloy on Its Anticorrosion Performance. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 809–817, ago. 2016.

BRESSY, C. et al. Tin-free self-polishing marine antifouling coatings. **Adv. Mar. Antifouling Coatings Technol.** [S.l: s.n.], 2009. p. 445–491.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CARNEIRO, J. O. et al. Smart self-cleaning coatings for corrosion protection. **Handb. Smart Coatings Mater. Prot.** [S.l: s.n.], 2014. p. 489–509.

CHAO, M. C. et al. A study of morphology of mesoporous silica SBA-15. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 141, p. 387–394, 2002.

CHEN, S. et al. Intumescent flame-retardant and self-Healing superhydrophobic coatings on cotton fabric. **ACS Nano**, v. 9, n. 4, p. 4070–4076, 2015.

CHEN, T.; FU, J. PH-responsive nanovalves based on hollow mesoporous silica spheres for controlled release of corrosion inhibitor. **Nanotechnology**, v. 23, n. 23, 2012.

CHENG, H. et al. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound. **Thermochimica Acta.**, v. 511, p. 124–128, 2010.

CHIKE, K. E. et al. Raman and near-infrared studies of an epoxy resin. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 10, p. 1631–1635, 1993.

CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-healing polymer coatings. **Advanced Materials**, v. 21, n. 6, p. 645–649, 2009.

CHOI, H. et al. Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8–9, p. 2354–2362, 2012.

CLOUTIER, M.; MANTOVANI, D.; ROSEI, F. Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 11, p. 637–652, 1 nov. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26463723>>. Acesso em: 8 maio 2018.

CORRÊA, B. B. D. M. **Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de**

óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora. 2017. 189 f. Universidade de São Paulo, 2017.

COSCO, S. et al. Urea-formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: Influence of reaction parameters on the encapsulation yield. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 184–192, 2006.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão e aditivação em uma resina epóxi - Dissertação.** . [S.l.]: Escola Politécnica da USP. , 2012

COTTING, F.; AOKI, I. V. Efeito autorreparador em uma resina a base de epóxi pela aditivação de microcápsulas contendo inibidores de corrosão. **Corrosão & Proteção**, v. 56, p. 20–26, 2015.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, p. 310–318, 15 out. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897215304096>>. Acesso em: 8 maio 2018.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Use of an hydrolysed silane and Ce (III) as corrosion inhibitors of carbon steel in neutral solutions. 2011, [S.l: s.n.], 2011. p. 1413–1428.

DE SOUZA, A. F. Sílicas mesoporosas modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução - Tese. 2012.

DHAR, G. M. et al. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysis. **Catalysis Today**, v. 99, p. 309–314, 2005.

DUCE, C. et al. Thermal behavior study of pristine and modified halloysite nanotubes. **J Thermal. Anal. Calorim.**, v. 121, p. 1011–1019, 2015.

FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109–118, 1 abr. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613012206?via%3Dihub>>. Acesso em: 8 maio 2018.

FALCÓN, J. M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I. V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. **Frontiers in Materials**, v. 2, 2015. Disponível em: <<http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fmats.2015.00069/abstract>>.

FALCÓN, J. M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I. V. Nanotubos de haloisita carregados com inibidor de corrosão na aditivação de revestimentos anticorrosivos autorreparadores. **Tratamento de Superfície**, v. 191, p. 37–43, 2015.

FAYYAD, E. M.; ALMAADEED, M. A.; JONES, A. Encapsulation of tung oil for self-healing coatings in corrosion applications. **Science of Advanced Materials**, v. 7, n.

12, 2015.

FAZENDA, J. M. R. Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia. In: BLUCHER (Org.). . **Tintas Ciência e Tecnol.** 4ª Edição ed. São Paulo: [s.n.], 2009. p. 1146.

FERNANDES, F.; POLCAR, T.; CAVALEIRO, A. Tribological properties of self-lubricating TiSiVN coatings at room temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 267, p. 8–14, 2015.

FIX, D. et al. Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosive coatings. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 11, p. 1720–1727, 9 jun. 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200800946>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

FU, J. et al. Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings. **ACS Nano**, v. 12, p. 11397–11408, 2013.

GAAZ, T. et al. Impact of Sulfuric Acid Treatment of Halloysite on Physico-Chemic Property Modification. **Materials**, v. 9, 2016.

GALARNEAU, A. et al. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. **Langmuir**, v. 17, p. 8328–8335, 2001.

GARCÍA, S. J. et al. Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 2–3, p. 142–149, fev. 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOMES, S. R.; AOKI, I. V. Estudo de um silano encapsulado como formador de filme para dopar tintas com efeito self-healing. 2017, São Paulo: [s.n.], 2017. p. 12.

GRIGORIEV, D. O. et al. Polyelectrolyte complexes as a “smart” depot for self-healing anticorrosion coatings. **Soft Matter**, v. 5, n. 7, p. 1426, 2009. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b815147d>>.

GUILBERT CURTIS, R.; ENOS DAVID, G.; BOYER III CHARLES, E. **US6075072 (A) - Latent coating for metal surface repair**. . [S.l: s.n.]. , 1998

HATAMI BOURA, S. et al. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings - Micro and nano sized capsules containing linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 292–300, 2012.

HATTON, B. et al. Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs). **Accounts of Chemical Research**, v. 38, p. 305–312, 2005.

JANKOWSKI, P. et al. Hydrophobic modification of polycarbonate for reproducible and stable formation of biocompatible microparticles. **Lab Chip**, v. 11, p. 748–752, 2011.

KANG, S. et al. Core-Shell Polymeric Microcapsules with Superior Thermal and Solvent Stability. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 20, p. 10952–10956, 2015.

KATIJAR, A. et al. Syntheses of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. **Journal of Chromatography A**, v. 1122, p. 13–20, 2006.

KHOEE, S. et al. Size and core content optimization of epoxy nanocapsules by response surface methodology for use in self-healing coatings. **Smart Materials and Structures**, v. 25, n. 8, p. 84014, 1 ago. 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0964-1726/25/i=8/a=084014?key=crossref.bbe83c4642c86831b2f8ee1d14b7ed51>>.

KIWILSZA, A. et al. Ordered mesoporous silica material SBA-15: loading of new calcium channel blocker - lacidipine. **Journal of Microencapsulation**, v. 30, p. 21–27, 2013.

KOPEĆ, M. et al. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 97–106, 2015.

KUMARAN, G. M. et al. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysis I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. **Applied Catalysis A**, v. 305, p. 123–129, 2006.

LAMAKA, S. V. et al. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, n. 2–3, p. 127–135, 2007.

LAMAKA, S. V. et al. Sol-Gel/polyelectrolyte active corrosion protection system. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 3137–3147, 2008.

LANG, S.; ZHOU, Q. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 99–110, abr. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016304787>>.

LEYLAND, N. S. et al. Highly Efficient F, Cu doped TiO₂ anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

LI, Q. et al. Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 55, p. 79–85, 2013.

LIU, J. et al. Preparation of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins via in-situ polymerization method. **Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics**, v. 32, n. 5, 2015.

LIU, J. et al. Review on marine antifouling coatings. **Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection**, v. 34, n. 6, p. 483–488, 2014.

LIU, X. et al. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4976–4980, 2012.

LONG, Z. et al. Polyethyleneimine grafted short halloysite nanotubes for gene delivery. **Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.**, v. 81, p. 224–235, 2017.

LVOV, Y. M. et al. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 814–820, 2008.

MAHADIK, S. A.; PEDRAZA, F.; MAHADIK, S. S. Comparative studies on water repellent coatings prepared by spin coating and spray coating methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 217–222, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016304337>>.

MAIA, F. et al. Silica nanocontainers for active corrosion protection. **Nanoscale - The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 1287–1298, 2012.

MALLEPALLY, R. R. et al. Hydrogen peroxide filled poly(methyl methacrylate) microcapsules: Potential oxygen delivery materials. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 475, n. 1–2, p. 130–137, 2014.

MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. [S.l: s.n.], 2011.

MATHIAZHAGAN, a; JOSEPH, R. Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating: a review. **International Journal of chemical Engineering and applications**, v. 2, n. 4, p. 228–237, 2011.

MATSUDA, T. et al. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, 2016.

MEHMEL, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Zeitschrift für Kristallographie**, p. 35–43, 1935.

MEKERIDIS, E. D.; KARTSONAKIS, I. A.; KORDAS, G. C. Multilayer organic-inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 142–148, 2012.

MEYNEN, V.; COOL, P. .; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170–223, 2009.

MITTAL, V. Self-healing anti-corrosion coatings for applications in structural and petrochemical engineering. **Handb. Smart Coatings Mater. Prot.** [S.l: s.n.], 2014. p. 183–197.

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.

MONTEMOR, M. F. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A

review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 15 nov. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>>. Acesso em: 7 maio 2018.

MURATORE, C. et al. Smart tribological coatings with wear sensing capability. **Wear**, v. 265, n. 5–6, p. 913–920, 2008.

NACE INTERNATIONAL. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, summary of the US FHWA publication No. FHWA-RD-01-156. **Materials Performance**, v. 41, n. 7 (cost of corrosion supplement), p. 12, 2002.

_____. **IMPACT - International Measures of Prevention, application and Economics of Corrosion Technologies Study**. . [S.l.: s.n.], 2016.

NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342–352, 1 abr. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094401000336X>>. Acesso em: 4 maio 2018.

NGUYEN, T. et al. Effects of grafting methods for functionalization of grapheme oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites. **Jornal of Membrane Science**, v. 540, p. 108–109, 2017.

PALOMINO, L. E. M. E. M.; AQUINO, I. P. P.; et al. **EIS investigation of the behaviour in 0.1 M sodium chloride solution of a double layer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3**. [S.l.: s.n.], 2007. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903413379&partnerID=MN8TOARS>>.

PALOMINO, L. E. M. E. M.; SUEGAMA, P. H. H.; et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27 SPEC. I, p. 7496–7505, 2007. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34547925597&partnerID=MN8TOARS>>.

PALOMINO, L. M. et al. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. 2008, [S.l.: s.n.], 2008. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84864976977&partnerID=MN8TOARS>>.

PALOMINO, L. M. et al. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1238–1250, jun. 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84864976977&partnerID=MN8TOARS>>.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloid Surf. A physicochem. Eng. Asp.**, v. 363, p. 98–104, 2010.

PASCUALI, R. C.; CHIAPPETTA, D. A.; BREGNI, C. Los copolimeros em bloques

anfílicos y sus propiedades farmacéuticas. **Acta Farmacia Bonaerense**, v. 24, p. 610–618, 2005.

PETROBRAS. Norma PETROBRAS N-2680. Tinta Epóxi , Sem Solventes , Tolerante a Superfícies Molhadas Tinta Epóxi , Sem Solventes , Tolerante a Superfícies Molhadas SC-14. 2014.

_____. **Revestimento Autorregenerante contendo agentes de autorreparação**. . [S.l: s.n.]. , 2012

PIORNOS, J. A. et al. Highly efficient encapsulation of linseed oil into alginate/lupin protein beads: Optimization of the emulsion formulation. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 139–148, 1 fev. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16303824?via%3Dihub>>. Acesso em: 8 maio 2018.

PIRHADY TAVANDASHTI, N. et al. Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects. **Corrosion Science**, v. 112, p. 138–149, 2016.

PLAWECKA, M. et al. Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvanneal substrates. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 282–293, 2014.

RÁMILA, A. et al. Mesoporous MCM-41 as drug host system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 1199–1202, 2003.

RAWTANI, D.; AGRAWAL, Y. K. **Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review**. **Reviews on Advanced Materials Science**. [S.l: s.n.]. , 2012

RESTREPO, M. B. **Estudo do efeito de “self-healing” dos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo agentes de auto-reparação - Dissertação**. . [S.l.]: Escola Politécnica da USP. , 2012

RIOS, P. F.; DODIUK, H.; KENIG, S. Self-cleaning coatings. **Surface Engineering**, v. 25, n. 2, p. 89–92, 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174329409X373710>>.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; ZHANG, W. A novel self-healing epoxy system with microencapsulated epoxy and imidazole curing agent. **Advanced Composites Letters**, v. 16, n. 5, p. 167–172, 2007.

ROQUE, J. M. F. **Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina ecapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação - Tese**. . [S.l.]: Escola Politécnica da USP. , 2014

ROSETO-NAVARRO, N. C. et al. Optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. 2010, [S.l: s.n.], 2010. p. 167–174.

RYBINSKI, P. et al. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes. **J.**

Therm. Anal. Calorim., v. 107, p. 1243–1249, 2012.

SAEKI, K.; MATSUKAWA, H.; SATOMURA, M. **Method for preparing microcapsules**. . [S.l: s.n.]. , 1981

SAFAEI, F. et al. Single microcapsules containing epoxy healing agent used for development in the fabrication of cost efficient self-healing epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 40–46, 1 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017301467?via%3Dihub#fig0030>>. Acesso em: 8 maio 2018.

SAMADZADEH, M. et al. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 383–387, 2011.

SÁNCHEZ-SILVA, L.; RODRÍGUEZ, J. F.; SÁNCHEZ, P. Influence of different suspension stabilizers on the preparation of Rubitherm RT31 microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1–3, p. 62–66, 2011.

SCHWEITZER, P. A. Fundamentals of Corrosion: mechanisms, causes, and preventative Methods. New York: Taylor and Fracis Group, 2010. p. 416.

SCULLY, J. R.; SILVERMAN, D. C.; MARTIN W. KENDIG. **Electrochemical impedance: analysis and interpretation**. Filadélfia: ASTM, 1993.

SHCHUKIN, D. G. et al. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 958–964, jan. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp076188r>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H. Self-Repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs. **Small**, v. 3, n. 6, p. 926–943, 4 jun. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/smll.200700064>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

SHCHUKINA, E. et al. Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests. **Progress in Organic Coatings**, v. 108, p. 84–89, 1 jul. 2017a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016310864?via%3Dihub>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

SHCHUKINA, E. et al. Comparative study of the effect of the halloysite nanocontainers on antonomic corrosion protection of polyepoxy coating on steel by salt-spray tests. **Progress in Organic Coating**, v. 108, p. 84–89, 2017b.

SILVA, C. et al. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1–20, 2003.

SIVA, 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.

SKORB, E. V. et al. Surface-Modified mesoporous SiO₂ containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2373–2379, 2009.

_____. Ultrasound-driven design of metal surface nanofoams. **Nanoscale**, v. 2, p. 722–727, 2010.

SNIHIROVA, D. et al. Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, 2016.

SNIHIROVA, D. et al. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of smart coating applied on AA2024. **J. Solid State Electrochem**, v. 17, p. 2183–2192, 2013.

SNIHIROVA, D. et al. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of “smart” coatings applied on AA2024. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 8, p. 2183–2192, 2013.

SUEGAMA, P. H. H. et al. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5100–5109, 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953566961&partnerID=MN8TOARS>>.

_____. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655–2662, 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-60949106967&partnerID=MN8TOARS>>.

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, n. 1, p. 72–78, 2008.

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

TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, n. 1, p. 1–45, jan. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104003038>>.

TATIYA, P. D.; MAHULIKAR, P. P.; GITE, V. V. Designing of polyamidoamine-based polyurea microcapsules containing tung oil for anticorrosive coating applications. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 13, n. 4, p. 715–726, 2016.

TAVANDASHTI, N. P.; SANJABI, S. Corrosion study of hibrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. **Process in Organic Coatings**, v. 69, n. 4, p. 384–391, 2010.

TEDIM, J. et al. Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers. **Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 1528–1535, 2010.

THIELEMANN, J. P. et al. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, p. 110–118, 2011.

TING, Z. et al. Optimal preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 4, p. 2162–2169, 15 fev. 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.31329>>. Acesso em: 6 jul. 2018.

TONG, X. M. et al. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1–3, p. 91–97, 2010.

TOOHEY, K. S. et al. Self-healing materials with microvascular networks. **Nature Materials**, v. 6, n. 8, p. 581–585, 2007.

TRABELSI, W. et al. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 276–284, 2005.

UJIHARA, M. et al. Massive-exfoliation of magnetic grapheme from acceptor-type GIC by long-chain alkyl amine. **J. of Mater. Chem. A.**, v. 2, p. 4244–4250, 2014.

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

US FHWA. **FHWA-RD-01-156**. . [S.l: s.n.], 2001.

VALLET-REGÍ, M. et al. A new property of MCM-41: Drug delivery system. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 308–311, 2001.

_____. A new property of MCM-41: Hexagonal ordered mesoporous materials as a matrix for the amoxicillin. **Solid State Ionics**, v. 172, p. 435–439, 2004.

VAN DER MEER, J. et al. Mechanism of metal oxide nanoparticle loading in SBA-15 by the double solvent technique. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, n. 3507–3515, 2010.

VÁŠKOVÁ, H.; KŘESÁLEK, V. Raman Spectroscopy of Epoxy Resin Crosslinking. 2011, [S.l: s.n.], 2011. p. 357–361.

VASUTOVA, V. et al. Mineralogy of halloysite and their interaction with porphyrine. **Ceramics-Silikaty**, v. 57, p. 243–250, 2013.

VERINK, E. D. Economics of Corrosion. **Uhlig's Corros. Handb.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. v. 18. p. 21–30.

WANG, A. et al. Preparation of porous carbons from halloysite-sucrose mixture. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, p. 485–490, 2006.

WANG, L. et al. Tailoring of self-healing thermal barrier coatings via finite element

method. **Applied Surface Science**, v. 431, p. 60–74, 2018.

WHITE, S. R. et al. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. 6822, p. 794–797, 15 fev. 2001. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/35057232>>. Acesso em: 8 jun. 2018.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 49. ed. São Paulo: EdUSP, 2003.

WORASITH, N. et al. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. **Clay Minerals**, v. 46, p. 539–559, 2011.

WYPYCH, F. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2004.

YANG, J.; HUANG, M. One-Part Self-Healing Anticorrosive Coatings: Design Strategy and Examples. **Intell. Coatings Corros. Control**. [S.l.: s.n.], 2014. p. 491–535.

YANG, Y. et al. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. **Frontiers in pharmacology**, v. 8, p. 287, 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28588490>>. Acesso em: 9 maio 2018.

YASAKAU, K. A. et al. Novel and self-healing anticorrosion coatings using rare earth compounds. **Rare Earth-Based Corros. Inhib.** [S.l.: s.n.], 2014. p. 233–266.

YUAN, L. et al. Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly(urea-formaldehyde). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2300–2306, 2006.

YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2–3, p. 417–425, 2008a.

YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly (urea–formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Mater.Chem.Phys**, v. 110, n. 15, p. 417–425, 2008b.

ZATTA, L.; FERREIRA, J.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 165–169, 2011.

ZHAI, L. et al. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1349–1353, 2004.

ZHANG, A. et al. Effects of acid treatment on the physic-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces: A Physicochem. Eng. Aspects**, v. 396, n. 182–188, 2012.

ZHAO, D.; HUO, Q.; et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and

oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024–6036, 1998.

ZHAO, D.; FENG, J.; et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548–552, 1998.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 602–611, fev. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09005034>>.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, fev. 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm062066k>>.

ZHENG, Z. et al. Self-healing and antifouling multifunctional coatings based on pH and sulfide ion sensitive nancontainers. **Materials Views**, v. 23, n. 3307–3314, 2013.