

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Brunela Pereira da Silva

**Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 ,
e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos
com poder de autorreparação**

São Paulo
2022

Brunela Pereira da Silva

**Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂,
e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos
com poder de autorreparação**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Ciências

São Paulo
2022

Brunela Pereira da Silva

**Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂,
e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos
com poder de autorreparação**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Prof. ^a Dr.^a Idalina Vieira Aoki

São Paulo
2022

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

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

São Paulo, 22 de agosto de 2022

Assinatura do autor: Bruno Pereira da Silva

Assinatura do orientador: Idalina V. Aok

Catlogação-na-publicação

Silva, Brunela Pereira da

Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂, e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos com poder de autorreparação / B. P. Silva – versão corr. – São Paulo, 2022.

221 p.

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

1.corrosão 2.inibidores de corrosão 3.dodecilamina 4.contêineres
5.autorreparação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: SILVA, Brunela Pereira da

Título: Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂, e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos com poder de autorreparação.

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências

Aprovada em: 24/06/2022

Banca Examinadora

Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

Instituição: PQI - USP

Julgamento: Aprovada

Prof.: Dr. Hercílio Gomes de Melo

Instituição: PMT - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Instituição: UFRGS

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Fernando Cotting

Instituição: UFMG

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

Instituição: UFRGS

Julgamento: Aprovada

Dedico este trabalho ao meu pai, Fernando, por este estudo também ser a realização do seu sonho; e à minha mãe, Regina, por ser meu exemplo de força e dedicação.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Idalina Vieira Aoki, pela dedicação e orientação no trabalho. Obrigada por todos os conselhos, sugestões e aprendizados ao longo desses anos no LEC. Foi um período de muito aprendizado e amadurecimento profissional.

Aos meus pais, Fernando e Regina, por todo o apoio e suporte que me deram em todas as etapas da minha vida. Aos meus irmãos, Luis Filipe, Bárbara e Mateus, pelos momentos e por poder contar com vocês quando eu precisasse.

Ao Rodrigo, por todo amor, carinho, compreensão e parceria ao longo desses anos. Aos meus amigos do LEC, Tiago Ferrer, Paulo, Fernando Melges, Daniel, Mariel, André, Wagner, que sempre foram fonte de suporte e apoio nos dias alegres e tristes. À Suelen Gomes, que foi uma grande companheira para mim, de laboratório e de São Paulo, por todos ensinamentos, desabafos e ombro amigo.

Ao Jivago Santana, por ter sido meu braço direito durante esses anos, que foi parceiro nos momentos ruins e bons, e que estava sempre disposto a ajudar nas situações de desespero.

Aos amigos da USP/Butantã, Thamiris, Jonathan, Thássia, Andreia, pelos momentos de apoio.

À técnica Tereza, pelo zelo e cuidado que sempre lhe foram característicos. Obrigada pelos papos nos cafés e pela doçura com os alunos

Aos técnicos Antônio Carlos e Wilson, pelo suporte no PAE e sempre que necessário.

À técnica Denise, pelas conversas e por todo apoio na realização de análises, pedidos de reagentes e por sempre socorrer quando precisávamos.

Ao técnico Tadeu, por sempre ajudar no corte de amostras e também confecção de todos tipos de aparatos que precisasse, sempre com um sorriso no rosto.

Ao professor Fernando Cotting, pela amizade nos tempos em comum de pós-graduação no LEC, e pelos trabalhos em parceria.

À professora Vera Rosa pelos trabalhos e parcerias ao longo dos anos de LEC.

Aos professores Pedro Pessoa, Thiago Basso e René Schneider pelos ensinamentos durante a realização do PAE.

Aos laboratórios LAREX e Adox, pelas realizações de análises de TG e UV-visível.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (processo nº 140187/2017-0)

RESUMO

SILVA, B.P. da. **Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂, e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos com poder de autorreparação.** 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A corrosão é uma das principais causas de perdas ambientais, humanas e econômicas. Formas de proteger a superfície metálica se tornam extremamente importantes, por meio da aplicação de revestimentos orgânicos. Uma maneira de tornar a proteção passiva dos revestimentos em ativa é desenvolvendo revestimentos autorreparadores. Nestes, utilizam-se nanocontainers ou microcápsulas com inibidor de corrosão/formador de filme encapsulados e à medida que o revestimento é danificado, os materiais encapsulados são liberados do interior dos reservatórios para proteção da superfície metálica. O objetivo deste trabalho consiste na síntese de partículas porosas de óxido de silício (SiO₂), óxido de titânio (TiO₂) e óxido de zircônio (ZrO₂) como potenciais containers carregados com inibidor de corrosão dodecilamina, e a posterior aplicação destes materiais em tintas para o desenvolvimento dos revestimentos autorreparadores. Na síntese dos containers, foi desenvolvido o método de obtenção em uma etapa (*one-pot synthesis*) utilizando o surfactante CTAB, o catalisador hidróxido de amônio (NH₄OH), o solvente álcool etílico e a dodecilamina como inibidor de corrosão. Os precursores utilizados foram TEOS (sílica), TBOT (titânia) e Zr(BuO)₄ (zircônia). As imagens obtidas por MEV revelaram que os containers de sílica, titânia e zircônia se encontram na escala nanométrica, possuindo formato esférico, e análises por EDS confirmaram a obtenção dos respectivos óxidos de sílica, titânio e zircônio. Por meio de MET, foi verificada a presença de estruturas porosas e não-densas. A técnica de FTIR confirmou a presença de picos relacionados ao grupo funcional amino de amins primárias alifáticas, indicando o encapsulamento do inibidor nos containers. Ainda, por meio da técnica de DRX confirmaram-se as estruturas amorfas para os materiais. A técnica de adsorção-dessorção de N₂ detectou estruturas mesoporosas com isotermas do tipo IV. Análises de TGA/DTG confirmaram o encapsulamento do inibidor em valores de cerca de ~15%, para os três containers. A cinética de liberação foi realizada com as técnicas de EIE e UV-vis, e foi obtida uma

maior facilidade de liberação do inibidor em meio ácido, comparativamente aos meios básico e neutro. Posteriormente, as chapas de aço carbono foram pintadas com tinta à base de resina epóxi, aditivadas com sistema de nanocontainers contendo inibidor encapsulado, ou não. Em relação às amostras pintadas com tinta epóxi, o efeito de autorreparação foi avaliado por EIS e SVET, sendo que o módulo de impedância em baixa frequência foi maior para as amostras pintadas e aditivadas com containers contendo o inibidor, para todos os tempos de imersão (1h,4h,8h e 24h). Nos mapas de correntes iônicas por meio da técnica SVET, observou-se que menores densidades de corrente iônica foram obtidas nas amostras pintadas carregadas com containers encapsulados, além da formação de menor quantidade de produto de corrosão nos locais do defeito provocado, para todos os três containers sintetizados. O teste acelerado, em câmara névoa salina, revelou que os sistemas contendo dodecilamina encapsulada em containers possuíram menor quantidade de produtos de corrosão nos defeitos provocados nas chapas e corrosão sob o filme de tinta. Conclui-se, portanto, que os containers foram sintetizados com sucesso, caracterizados e aplicados em revestimento epóxi produzindo os sistemas de pintura com poder de autorreparação.

Palavras-chave: corrosão, inibidores de corrosão, dodecilamina, contêineres, autorreparação.

ABSTRACT

SILVA, B.P. da. **Synthesis and characterization of mesoporous SiO₂, TiO₂ and ZrO₂, nanocontainers with encapsulation of corrosion inhibitor to be used in self-healing coatings.** 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Corrosion is one of the main causes of environmental, human and economic losses. Due to this, the effort to protect the metallic surface becomes extremely important. In this context, organic coatings are one of the most widely used corrosion protection technologies. In order to transform the passive protection into an active on the concept of self-healing coatings was used. In these coatings, nanocontainers or microcapsules with an encapsulated corrosion inhibitor/film former are used and as the coating is damaged, the encapsulated materials are released from the inside of the reservoirs to the outside, protecting the metallic surface. The aim of this work is the synthesis of porous particles of silicon oxide (SiO₂), titanium oxide (TiO₂) and zirconium oxide (ZrO₂) as potential containers loaded with dodecylamine (DDA) corrosion inhibitor, and the subsequent application of these materials in commercial paints for the development of self-healing coatings. The one-pot synthesis method was used, with the CTAB as a surfactant, the ammonium hydroxide as catalyst (NH₄OH), the solvent being ethyl alcohol and dodecylamine as the corrosion inhibitor. As precursors, TEOS (silica), TBOT (titania), and Zr(BuO)₄ (zirconia) were used. The images obtained by SEM showed that the silica, titania and zirconia containers are on a nanometer scale, with a spherical shape. From EDS results, it was possible to conclude about the successful synthesis of silica, titanium, and zirconium oxides. By TEM, the presence of porous and non-dense structures was confirmed. The FTIR technique showed the presence of peaks related to the amino group in the aliphatic primary amines, indicating the encapsulation of the inhibitor inside the containers. Moreover, the XRD proved amorphous structures for the three containers. By the N₂-sorption technique, mesoporous structures with isotherms type IV were detected for all the oxides. TGA/DTG analyses confirmed the encapsulation of the inhibitor at about ~15% of loading. By the inhibitor release kinetics techniques, EIS and UV-vis, it is noticed an easy release in acidic media compared to basic and neutral. Subsequently, the carbon steel sheets were painted with epoxy paint, loaded with containers with an

encapsulated corrosion inhibitor, or not. The self-healing properties of the coatings were analyzed by EIS and SVET, and the impedance modulus at low frequency was higher for samples painted and loaded with containers containing the inhibitor, for all times of immersion. Lower ionic current densities were observed by SVET in samples loaded with DDA-containers and a smaller amount of corrosion products at the defect site. The salt spray tests allowed the conclusion that the systems containing dodecylamine encapsulated in containers had fewer corrosion products in the provoked defects and minor corrosion under the film. In general, the containers were successfully synthesized, characterized and applied in epoxy coating developing the self-healing systems.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, dodecylamine, silica, titania and zirconia nanocontainers, self-healing.

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema de revestimento autorreparador em resposta a estímulos externos, contendo a primeira camada aditivada com reservatórios e a segunda camada com apenas tinta epóxi.	12
Figura 2 - Desenho esquemático representando o modelo de síntese pelo método (a) <i>soft template</i> e (b) <i>hard template</i>	15
Figura 3 - Diagrama de fasores relacionando parâmetros da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).	32
Figura 4 - (a,b) Diagramas de Bode e (c) Diagrama de Nyquist para um sistema metal/eletrólito.	33
Figura 5 - Circuito elétrico equivalente para um sistema de tinta de alto teor de sólidos em substrato de aço carbono.	34
Figura 6 - Circuito elétrico equivalente utilizado para simulação de sistemas de revestimento polimérico em superfícies metálicas.	35
Figura 7 - Diagrama de Nyquist para um sistema formado de aço revestido com fluoropolímero (30 μm) após 30 dias de imersão em solução de sulfato de sódio....	35
Figura 8 - Fluxo de corrente e campo elétrico na região eletroquimicamente ativa de um metal em um eletrólito.	37
Figura 9 - Mapa obtido por SVET do par galvânico Zn-Fe, revelando a área anódica e catódica, e os valores de densidade de corrente iônica.	39
Figura 10 - Imagem esquemática da relação entre os tipos de falhas e a forma de destacamento dos <i>stubs</i>	41
Figura 11 - Teste de névoa salina para (a) revestimento comercial em pó de poliepoxi, (b) revestimento contendo haloisita carregada com 8-HQ, (c) revestimento contendo sílica mesoporosa carregada com 8-HQ e (d) revestimento contendo 8-HQ incorporado diretamente na matriz, em todos os casos após 260h de névoa.....	43
Figura 12 - Imagens de elétrons secundários (SE) obtida por MEV para amostras de nanocontainers de sílica sintetizadas pelo método de uma etapa (<i>one step</i>).	44
Figura 13 - Micrografias obtidas por MET para amostras de nanocontainers de zircônia mesoporosa em diferentes escalas (a) menor magnitude e (b) maior magnitude.	45
Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção utilizados para caracterização de materiais porosos, variando do tipo I até tipo VI.....	47

Figura 15 - Relação das formas dos loops das histereses, que varia do tipo H1 até o H5.....	47
Figura 16 - Isoterma de adsorção do tipo IV características de materiais mesoporosos, com loop no formato H4, para amostras de TiO ₂ -ZrO ₂ sintetizadas.	49
Figura 17 - Isoterma de adsorção do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, com histerese em loop H3, para nanocontainers de ZrO ₂	49
Figura 18 - Termograma (TGA) das amostras de sílica SiNC e SiNC-MBT sintetizadas pelo método em uma etapa.	51
Figura 19 - Difratoograma de raios X para a amostra de sílica, indicando um material amorfo, sem a presença de picos definidos.	53
Figura 20 - Intensidade versus diâmetro hidrodinâmico (nm) para três amostras de sílica com diferentes funcionalizações.	54
Figura 21 - Espectros de absorção no UV-vis em diferentes tempos de imersão, para os meios ácido, básico e neutro.	56
Figura 22 - Diagrama esquemático da síntese dos containers de sílica, titânia e zircônia.	60
Figura 23 - Equipamento de MEV/EDS da marca Tescan modelo Vega3 equipado com o detector de raios-X Orford Instruments.	62
Figura 24 - Equipamento Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter para análises térmicas.	64
Figura 25 - Equipamento utilizado na análise de adsorção-dessorção de nitrogênio - JWGB SCI. & TECH. modelo Micro 100.	65
Figura 26 - Máscara utilizada na medição da rugosidade (Rz) de cinco diferentes regiões das chapas jateadas.	68
Figura 27 - Rugosímetro utilizado nas medidas de rugosidade - Mitutoyo modelo SJ-310	68
Figura 28 - Esquema de pintura utilizado nos sistemas em que a primeira camada foi pintada com coloração branca e a segunda camada pintada com coloração cinza.	69
Figura 29 - Chapa pintada e a máscara utilizada para medição de espessura seca.	71
Figura 30 - Medidor de espessura seca da marca Fisher, modelo Dual Scope MP40.	71
Figura 31 – Micrografia ótica do defeito realizado nas chapas pintadas com tinta epóxi, aditivadas ou não, para a realização dos ensaios eletroquímicos de EIE.	73

Figura 32 – Equipamento utilizado nas medidas de SVET da Applicable Eletronics Inc.	75
Figura 33 - Chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi utilizadas nos ensaios em câmara de névoa salina.	76
Figura 34 - Equipamento utilizado nos testes de aderência por <i>pull-off</i> - PATTI QUANTUM DIGITAL.	77
Figura 35 - Diagramas de Nyquist e Bode para estudo da eficiência do inibidor dodecilamina, em diferentes concentrações, em meio de 0,1 mol/L NaCl pH 2.....	78
Figura 36 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV do inibidor de corrosão dodecilamina para visualização da morfologia a) menor aumento e b) maior aumento.	80
Figura 37 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV dos containers de sílica para visualização do tamanho e morfologia	81
Figura 38 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV dos containers de titânia para visualização do tamanho e morfologia.	83
Figura 39 - Imagens de elétrons secundários obtida por MEV dos containers de zircônia para visualização do tamanho e morfologia.....	84
Figura 40 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de sílica a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.....	85
Figura 41 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de titânia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.	86
Figura 42 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de zircônia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.....	87
Figura 43 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de sílica sem e com dodecilamina encapsulada e para o composto dodecilamina pura.	89
Figura 44 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de titânia sem e com dodecilamina encapsulada e para a dodecilamina (DDA) pura.....	90
Figura 45 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de zircônia sem e com dodecilamina encapsulada e para a dodecilamina (DDA) pura.....	92
Figura 46 - Difratoograma de raios X das amostras de sílica a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina encapsulada	93
Figura 47 - Difratoograma de raios X das amostras de titânia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.	94

Figura 48 - Difratoograma de raios X das amostras de zircônia a) sem dodecilamina (DDA) e b) com dodecilamina.	95
Figura 49 - Relação entre Intensidade (%) e distribuição de tamanho versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de sílica.....	96
Figura 50 - Relação entre Intensidade (%) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanhos versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de titânia.	97
Figura 51 - Relação entre Intensidade (%) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanho versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de zircônia.	99
Figura 52 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.	101
Figura 53 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de titânia a) sem inibidor e b) com inibidor, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.	103
Figura 54 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de zircônia a) sem inibidor e b) com inibidor, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.	105
Figura 55 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.	107
Figura 56 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.	109
Figura 57 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de sílica sem dodecilamina.	112
Figura 58 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de sílica com dodecilamina.	113
Figura 59 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de titânia sem dodecilamina.	115

Figura 60 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de titânia com dodecilamina.	115
Figura 61 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de zircônia sem dodecilamina.	117
Figura 62 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos nanocontainers de zircônia com dodecilamina.	117
Figura 63 - Imagens de MET das amostras de sílica sem inibidor dodecilamina. ...	119
Figura 64 - Imagens de MET das amostras de titânia sem inibidor dodecilamina. ...	120
Figura 65 - Imagens de MET das amostras de zircônia sem inibidor dodecilamina.	121
Figura 66 - Espectro de absorção do UV-visível da dodecilamina pura em diferentes concentrações em solução de NaCl 0,1 mol/L.	123
Figura 67 - Espectro de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de sílica em meio de NaCl 0,1 mol/L nos pH a) ácido, b) neutro e c) básico, após diferentes tempos de imersão	124
Figura 68 - Espectro de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de titânia em meio de NaCl 0,1 mol/L nos pHs a) ácido, b) neutro e c) básico.	125
Figura 69 - Espectros de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de zircônia em meios salinos de NaCl 0,1 mol/L nos pHs a) ácido, b) neutro e c) básico.	127
Figura 70 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{ima}$, Ohm.cm ² , versus Z_{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	129
Figura 71 - Diagrama de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , versus frequência, Hz) e Diagrama de Nyquist, ($-Z_{ima}$, Ohm.cm ² , versus Z_{real} , Ohm.cm ²) para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor.	130
Figura 72 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , versus frequência, Hz) e Diagrama de Nyquist, ($-Z_{ima}$, ohm.cm ² , versus Z_{real} , Ohm.cm ²) para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	131

Figura 73 – Modelos cinéticos de liberação do inibidor a partir dos containers de sílica com valores de $ Z $ (Ohm.cm ²) <i>versus</i> tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.	133
Figura 74 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a razão entre os módulos de impedância ($ Z $ sílica com inibidor/ $ Z $ sílica sem inibidor) na frequência de 31,6 mHz. <i>versus</i> tempo (h) para aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L em diferentes pHs com os nanocontainers de sílica.	134
Figura 75 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , <i>versus</i> frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , ohm.cm ² , <i>versus</i> Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão	135
Figura 76 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , <i>versus</i> frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² , <i>versus</i> Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	136
Figura 77 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , <i>versus</i> frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² , <i>versus</i> Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	138
Figura 78 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor em containers de titânia com valores de $ Z $ (Ohm.cm ²) <i>versus</i> tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.	140
Figura 79 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a Razão entre os módulos de impedância ($ Z $ titânia com inibidor/ $ Z $ titânia sem inibidor) <i>versus</i> tempo (h) para os nanocontainers de titânia, na frequência de 31,6 mHz.	141
Figura 80 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , <i>versus</i> frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² , <i>versus</i> Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	142
Figura 81 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , <i>versus</i> frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² , <i>versus</i> Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.	143

Figura 82 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² , versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² , versus Z _{real} , Ohm.cm ²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor.	145
Figura 83 – Modelos cinéticos de liberação do inibidor em containers de zircônia com valores de $ Z $ (Ohm.cm ²) versus tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.	147
Figura 84 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a razão entre os módulos de impedância ($ Z $ zircônia com inibidor/ $ Z $ zircônia sem inibidor) versus tempo (h) para os nanocontainers de zircônia, na frequência de 31,6 mHz.	148
Figura 85 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² versus frequência, Hz e – Ângulo de Fase, °, versus frequência, Hz) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, sem defeito (SDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada imersas em solução 0,1 mol/L NaCl para diferentes tempos de imersão.	152
Figura 86 – Gráfico correlacionando $ Z $, Ohm.cm ² versus tempo de imersão (min) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, sem defeito (SDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada imersa em solução NaCl 0,1 mol/L.	155
Figura 87 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² versus frequência, Hz) e Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² versus Z _{real} , Ohm.cm ²) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de sílica com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h,4h,8h e 24h.	157
Figura 88 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² versus frequência, Hz) e Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² versus Z _{real} , Ohm.cm ²) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de titânia com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h,4h,8h e 24h.	160
Figura 89 - Diagramas de Bode ($ Z $, Ohm.cm ² versus frequência, Hz) e Nyquist (-Z _{ima} , Ohm.cm ² versus Z _{real} , Ohm.cm ²) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de zircônia com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h,4h,8h e 24h.	163

Figura 90 - Gráfico correlacionando $ Z $, Ohm.cm^2 versus tempo de imersão (min) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada, imersas em solução NaCl 0,1 mol/L.....	166
Figura 91 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A/cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura não aditivado imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão	168
Figura 92 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A/cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de sílica com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.	169
Figura 93 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A/cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de titânia com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.	170
Figura 94 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A/cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de zircônia com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.	171
Figura 95 - Imagens da superfície das amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema antes da exposição na câmara de névoa salina	174
Figura 96 - Imagens das amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h de névoa salina. ..	175
Figura 97 - Imagens na região de destacamento em torno do defeito provocado nas amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h em câmara de névoa salina.	179
Figura 98 - Imagens obtidas por software, para análise quantitativa da área corroída na região de destacamento em torno do defeito provocado nas amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h de névoa salina.	181

Figura 99 - Gráfico com valores de tensão de arrancamento (MPa) <i>versus</i> sistemas avaliados, para as chapas de aço carbono pintadas e que não foram submetidas à névoa salina.	184
Figura 100 – Imagens dos corpos de prova e respectivos stubs, arrancados no teste de aderência, para as três amostras analisadas, considerando as chapas de aço pintadas e que não foram submetidas à névoa salina.	185
Figura 101 - Gráfico da Tensão de Arrancamento (MPa) para os diferentes sistemas, após exposição por 720h em câmara de névoa salina.	187
Figura 102 - Imagens dos corpos de prova e respetivos stubs, arrancados no teste de aderência, para as três amostras analisadas, considerando as chapas de aço pintadas expostas a 720h de névoa salina.	188

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Relação das siglas utilizadas para descrever os tipos de containers e a descrição de cada sigla.....	60
Tabela 2 - Códigos utilizados para descrever os sistemas das chapas de aço carbono pintadas e a descrição de cada código.	72
Tabela 3 - Relação entre a concentração de inibidor dodecilamina e a sua eficiência de inibição (EI,%) em meio 0,1 mol/L NaCl em pH 2	79
Tabela 4 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e somatório das percentagens (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de sílica.	96
Tabela 5 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e percentagem (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de titânia.....	98
Tabela 6 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de zircônia.....	99
Tabela 7 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor.....	101
Tabela 8 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor.....	101
Tabela 9 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de titânia sem inibidor.....	103
Tabela 10 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de titânia com inibidor.....	103
Tabela 11 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de zircônia sem inibidor.....	105
Tabela 12 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de zircônia com inibidor.....	105
Tabela 13 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada.	107
Tabela 14 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada.	108

Tabela 15 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água deionizada.....	109
Tabela 16 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água deionizada.....	109
Tabela 17 - Características estruturais de sílica mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N ₂	113
Tabela 18 - Características estruturais da titânia mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N ₂	116
Tabela 19 - Características estruturais da zircônia mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N ₂	117
Tabela 20 - Classificação do grau e frequência de empolamento das amostras posteriormente à névoa salina, seguindo norma ASTM D714.	177
Tabela 21 - Medidas dos dados de Tensão de arrancamento (Mpa), desvio padrão e tipo de falha, para os diferentes sistemas, considerando as chapas de aço pintadas e que não foram submetidas ao ensaio de névoa salina	184
Tabela 22 - Medidas dos dados Tensão (MPa), desvio padrão e tipo de falha, para os diferentes sistemas, considerando as chapas de aço pintadas, após exposição de 720h em névoa salina.	187

Lista de Abreviaturas

DDA - dodecilamina

MEV – microscopia eletrônica de varredura

EDS – *energy dispersive spectroscopy*

FTIR – *Fourier transform infrared*

TGA – *thermal gravimetric analysis*

DTG – *differential thermal gravimetric analysis*

DRX – difração de raios X

DLS – *dynamic light scattering*

MET – microscopia eletrônica de transmissão

EIE – espectroscopia de impedância eletroquímica

SVET – *scanning vibrating electrode technique*

CEE – circuito elétrico equivalente

CTAB – *cetyl trimethyl ammonium bromide*

TEOS – *tetraethyl orthosilicate*

TBOT – *tetrabutyl orthotitanate*

Zr(BuO)₄ – *tetrabutyl zirconate solution*

BTA - *benzotriazole*

MBT- *mercaptobenzothiazole*

8-HQ – *8-hydroxyquinoline*

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1	Corrosão de materiais metálicos e custos advindos da corrosão.....	5
3.2	Revestimentos orgânicos anticorrosivos	6
3.2.1	Composição dos revestimentos orgânicos anticorrosivos	6
3.2.1.1	Veículos	7
3.2.1.2	Pigmentos	8
3.2.1.3	Aditivos.....	9
3.2.2	Mecanismos de proteção contra a corrosão.....	9
3.3	Revestimentos inteligentes autorreparadores (<i>self-healing</i>).....	10
3.4	Uso de reservatórios ou nanocontainers para encapsulamento de inibidores de corrosão	13
3.4.1	Nanocontainers inorgânicos	14
3.4.1.1	Nanocontainers de sílica mesoporosa (SiO ₂).....	15
3.4.1.2	Nanocontainers de titânia mesoporosa (TiO ₂).....	19
3.4.1.3	Nanocontainers de zircônia mesoporosa (ZrO ₂).....	22
3.4.2	Argilominerais.....	24
3.4.3	Nanocontainers à base de multicamadas de polieletrólitos sobre nanopartículas	26
3.4.4	Cápsulas poliméricas	28
3.5	Técnicas eletroquímicas para análise do processo corrosivo e verificação do efeito de autorreparação	30
3.5.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	30
3.5.2	Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET).....	36
3.6	Ensaio de aderência – teste de <i>pull-off</i>	40
3.7	Ensaios acelerados de corrosão – câmara de névoa salina	42
3.8	Técnicas de caracterização dos containers sintetizados.....	43
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	44

3.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
3.8.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N ₂).....	46
3.8.4 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)	50
3.8.5 Difração de Raios-X (DRX)	51
3.8.6 Tamanho de partículas por dispersão dinâmica de luz (DLS)	53
3.9 Técnica analítica de Espectroscopia do UV-Visível para detecção do inibidor de corrosão dodecilamina	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Materiais	57
4.2 Métodos	57
4.2.1 Síntese de nanocontainers de sílica.....	57
4.2.2 Síntese dos nanocontainers de titânia	58
4.2.3 Síntese dos nanocontainers de zircônia.....	59
4.2.4 Cálculo da eficiência de inibição (EI, %) do inibidor de corrosão dodecilamina ...	60
4.2.5 Caracterização dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia	61
4.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	62
4.2.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	63
4.2.5.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N ₂).....	64
4.2.5.5 Difração de raios-X (DRX).....	65
4.2.5.6 Tamanho de partícula por dispersão dinâmica da luz (DLS).....	65
4.2.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	66
4.2.6 Cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina.....	66
4.2.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	66
4.2.6.2 Espectroscopia na região do UV-visível	67
4.2.7 Preparo dos corpos de prova de aço carbono por jateamento e determinação da rugosidade	67
4.2.8 Aditivção dos nanocontainers de sílica, titânia e zirconia na tinta epóxi com a posterior aplicação nas chapas de aço e medida de espessura da camada seca da tinta	69

4.2.9 Medidas eletroquímicas realizadas nos sistemas de pintura para avaliação do efeito autorreparador e da propriedade de barreira.....	72
4.2.9.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	73
4.2.9.2 Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET).....	74
4.2.10 Ensaio em câmara de névoa salina.....	75
4.2.11 Teste de aderência por tensão de arrancamento (teste <i>pull-off</i>) realizado nas chapas de aço carbono pintadas com tinta epóxi aditivadas e não aditivadas, antes e após o teste de névoa salina.....	76
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1 Eficiência de inibição (EI, %) do inibidor de corrosão dodecilamina.....	78
5.2 Caracterização dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia	80
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
5.2.1.1 Nanocontainers de sílica	81
5.2.1.2 Nanocontainers de titânia.....	82
5.2.1.3 Nanocontainers de zircônia	83
5.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	84
5.2.2.1 Nanocontainers de sílica	85
5.2.2.2 Nanocontainers de titânia.....	86
5.2.2.3 Nanocontainers de zircônia	87
5.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	88
5.2.3.1 Nanocontainers de sílica	88
5.2.3.2 Nanocontainers de titânia.....	89
5.2.3.3 Nanocontainers de zircônia	91
5.2.4 Difração de raios-X (DRX).....	92
5.2.4.1 Nanocontainers de sílica	92
5.2.4.2 Nanocontainers de titânia.....	93
5.2.4.3 Nanocontainers de zircônia	94
5.2.5 Distribuição de tamanhos de partículas por dispersão dinâmica de luz (DLS).....	95
5.2.5.1 Nanocontainers de sílica	95
5.2.5.2 Nanocontainers de titânia.....	97
5.2.5.3 Nanocontainers de zircônia	98
5.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	99
5.2.6.1 Nanocontainers de sílica	99

5.2.6.2 Nanocontainers de titânia.....	102
5.2.6.3 Nanocontainers de zircônia.....	104
5.2.6.4 Estudo da eficiência da lavagem dos containers de SiO ₂ e DDA-SiO ₂ com solventes água e etanol.....	106
5.2.7 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N ₂).....	111
5.2.7.1 Nanocontainers de sílica.....	111
5.2.7.2 Nanocontainers de titânia.....	113
5.2.7.3 Nanocontainers de zircônia.....	116
5.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	118
5.2.8.1 Nanocontainers de sílica.....	118
5.2.8.2 Nanocontainers de titânia.....	119
5.2.8.3 Nanocontainers de zircônia.....	120
5.3 Determinação da cinética de liberação do inibidor dodecilamina.....	122
5.3.1 Espectroscopia na região do UV-vísivel.....	122
5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	128
5.3.2.1 Nanocontainers de sílica.....	128
5.3.2.2 Nanocontainers de titânia.....	135
5.3.2.3 Nanocontainers de zircônia.....	142
5.3.2.4. Explicação sobre a cinética de liberação dos containers	149
5.4 Adição dos nanocontainers em sistemas de pintura de aço carbono e caracterizações da superfície do substrato de aço e da tinta epóxi.....	150
5.4.1 Medidas de rugosidade dos corpos de prova de aço carbono jateados.....	150
5.4.2 Medidas de espessura seca dos sistemas de pintura com e sem aditivação.	151
5.5 Efeito de autorreparação e propriedade de barreira das chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi aditivada ou não com os nanocontainers com ou sem inibidor encapsulado.....	151
5.5.1 Medidas de EIE.....	151
5.5.1.1. Medidas de EIE para sistemas de pinturas sem defeito (SDF).....	151
5.5.1.2. Medidas de EIE para sistemas de pinturas com defeito (CDF).....	156
5.5.1.2.1 Aditivação com nanocontainers de sílica.....	156
5.5.1.2.2 Aditivação com nanocontainers de titânia.....	160
5.5.1.2.3 Aditivação com nanocontainers de zircônia.....	162
5.5.2 Medidas de SVET.....	167
5.6 Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.....	173

5.7 Teste de aderência (pull-off) nas amostras de aço carbono pintadas submetidas, ou não, aos ensaios de névoa salina	183
6 CONCLUSÕES	190
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	193
REFERÊNCIAS	194
ANEXOS	216

1 INTRODUÇÃO

Os meios corrosivos são a causa de problemas relacionados à segurança de processos podendo levar a perdas tanto de vidas humanas quanto econômicas, e a desastres ambientais. Para exemplificar, falhas em tubulações devidas à corrosão são um dos principais desafios das indústrias. A atmosfera industrial, que muitas vezes conta com a presença de compostos como sulfeto de hidrogênio, gás carbônico, ácidos orgânicos e inorgânicos, e também altas concentrações de cloreto, propicia a corrosão, que é tão comum e ao mesmo tempo tão devastadora (OSSAI; BOSWELL; DAVIES, 2015).

Dessa forma, sistemas de proteção como revestimentos são utilizados para retardar a ação corrosiva, protegendo o material de interesse por mais tempo. Segundo Cotting e Aoki (2015) uma das formas mais comuns de proteção é por meio de revestimentos poliméricos, que agem como um obstáculo físico para o agente corrosivo em relação ao substrato que se deseja preservar.

Contudo, há o risco da camada protetora sofrer danificações estimulando a evolução de um processo corrosivo (FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016; SHCHUKIN, 2013). Nesse contexto, a ideia de se produzir revestimentos autorreparadores tornou-se de grande interesse.

O termo autorreparação é dado quando um material tem a capacidade de reparar algum dano causado em sua estrutura sem a intervenção humana, utilizando medidas protetivas que recuperam suas características iniciais. Estes recobrimentos podem ser obtidos pela incorporação de um agente inibidor/formador de filme, encapsulado em containers/cápsulas de forma que, à medida que ocorra alguma falha na proteção, estes reservatórios liberam o produto, que atuam na região em que houve a ruptura do recobrimento, limitando/retardando as reações eletroquímicas. O uso do encapsulamento dos inibidores de corrosão torna-se de grande valia para o sucesso da técnica já que ocorreriam reações indesejadas se a adição desses agentes ocorresse diretamente nos constituintes da matriz polimérica do revestimento, diminuindo sua propriedade de barreira (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; WHITE et al., 2001; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

O encapsulamento de inibidores de corrosão em containers tem sido objeto de estudo dos cientistas na área de corrosão e desenvolvimento de novos materiais (ABDULLAYEV; LVOV, 2016; ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010; BALASKAS

et al., 2012; BORISOVA et al., 2013; CASTALDO et al., 2020; CHANGJEAN et al., 2014; CHENAN et al., 2014; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015; FERREIRA et al., 2012; FIX et al., 2009; LVOV et al., 2015; MA et al., 2021; SHCHUKINA; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2018; SIVA; KUMARI; SATHIYANARAYANAN, 2021; WEN et al., 2020; ZHANG et al., 2017; ZHELUDKEVICH et al., 2007; ŽIDOV et al., 2021), justificando o grande interesse mundial no aprimoramento dessa tecnologia, dado o enorme impacto social e econômico que revestimentos autorreparadores agregam para o mercado anticorrosivo.

Neste trabalho, buscar-se-á o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores com o uso de inibidor de corrosão encapsulado em nanocontainers de partículas mesoporosas de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 , com vistas à aplicação em matriz polimérica como tintas para o aumento da resistência à corrosão. Para tanto, inovadoras rotas de síntese dos containers serão propostas com o intuito de tornar o processo simplificado e assim, industrialmente mais atrativo, unindo a viabilidade de aplicação para a indústria com o potencial de redução de custos pelo uso dos revestimentos inteligentes, reduzindo gastos referentes à propagação da corrosão.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese de partículas mesoporosas de dióxido de silício (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de zircônio (ZrO_2) como potenciais containers carregados com inibidor de corrosão dodecilamina para uso em revestimento orgânico, e a posterior aplicação destes materiais em tintas poliméricas para o desenvolvimento dos revestimentos autorreparadores.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver a síntese de nanocontainers de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 para utilização como reservatórios de inibidor de corrosão;
- Encapsular o inibidor de corrosão dodecilamina em um processo de uma única etapa (síntese e encapsulamento);
- Caracterizar os reservatórios, por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTG), adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2), difração de raios-X (DRX), tamanho de partícula por dispersão de luz dinâmica (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)
- Estudar a cinética de liberação do inibidor em meio salino, nos diferentes pHs ácido, neutro e básico (2; 7 e 9) por meio das técnicas espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e espectroscopia UV-visível;
- Pintar com tinta epóxi as chapas de aço (previamente jateadas), aditivando a tinta, ou não, com os containers sintetizados (com dodecilamina encapsulada, ou não). Posteriormente, pintar a segunda camada somente com tinta epóxi e então medir a espessura de camada seca;

- Avaliar a resistência à corrosão, aderência, propriedades de barreira e poder de autorreparação das amostras de aço carbono revestidas com tinta epóxi contendo, ou não, os nanocontainers por meio das técnicas EIE, técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET), teste de aderência por pull-off e teste acelerado em câmara de névoa salina.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corrosão de materiais metálicos e custos advindos da corrosão

A corrosão, e suas consequências, é assunto de grande interesse ao redor do mundo, dado o grande impacto econômico, de perdas de vidas humanas e ambientais associados a este fenômeno. Um estudo realizado pela *National Association of Corrosion Engineers International (NACE)* em 2013 avaliou o custo global advindo da corrosão estimado em US\$ 2,5 trilhões de dólares, o equivalente a 3,4% do PIB global. Diversos estudos, contudo, concluíram que as perdas por danos causadas pelo processo corrosivo podem ser reduzidas de 15% a 35% caso haja a aplicação de tecnologias para controlar ou prevenir a evolução da corrosão, algo em torno de US\$ 375 a US\$ 875 bilhões de dólares anuais (KOCH et al., 2016).

A corrosão de materiais metálicos é um fenômeno natural definido como a interação físico-química entre o metal e o meio no qual está inserido, resultando em mudanças nas suas propriedades e levando à danos nas funções do metal, do meio ou do sistema do qual fazem parte (ISO 8044-1986) (KOCH et al., 2010; MONTEMOR; VICENTE, 2017). Dentre as várias formas de corrosão, duas principais são de extremo interesse: a uniforme e a localizada. Na primeira, ocorre o ataque generalizado na superfície do metal, sem áreas preferenciais; enquanto que na segunda, a corrosão torna-se limitada à determinados locais da superfície (GENTIL, 2001; MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2013).

A corrosão atmosférica é uma das que mais comumente causa danos à superfície de materiais metálicos, e se torna um grande problema econômico devido a quantidade de estruturas expostas à atmosfera terrestre. Portanto, a redução deste custo econômico é altamente desejada, buscando-se materiais com propriedades anticorrosivas ou a melhoria dos procedimentos de manutenção através de um monitoramento contínuo da degradação de infraestruturas (YASRI et al., 2018).

Em relação ao desenvolvimento de tecnologia para controle e monitoramento da corrosão, cresce a busca por novas ideias e tecnologias que impeçam/retardem o processo corrosivo. Galvão et al. (2018) desenvolveram um revestimento inteligente contendo nanocápsulas sensíveis à corrosão, para ser aplicado na indústria aeronáutica com o intuito de monitorar a evolução do processo. Segundos os mesmos autores, pesquisadores de todo os lugares do mundo, incluindo agências

pesquisadoras como a *National Aeronautics and Space Administration (NASA)*, tem realizado grandes esforços para o desenvolvimento de revestimentos que retardem a corrosão. Portanto, a busca pela proteção ativa de barreira, e neste contexto o crescente desenvolvimento da nanotecnologia associada aos revestimentos inteligentes autorreparadores têm se desenvolvido fortemente.

3.2 Revestimentos orgânicos anticorrosivos

Os processos corrosivos podem ocorrer em materiais metálicos expostos em diversos meios, e devido a isto, devem-se utilizar formas de proteger os metais da evolução da corrosão, prolongando o tempo de vida e a segurança/integridade dos materiais em operação (MONTEMOR; VICENTE, 2017; ROSSI; DEFLORIAN; RISATTI, 2006).

Os revestimentos anticorrosivos utilizados são classificados em metálicos, orgânicos, inorgânicos e híbridos (MONTEMOR; VICENTE, 2017; ULAETO et al., 2017). Os revestimentos orgânicos são os mais amplamente encontrados para a proteção da corrosão dos materiais metálicos (DEFLORIAN, 2016; DEFLORIAN et al., 2014; LYON; BINGHAM; MILLS, 2017; MONTEMOR; VICENTE, 2017; ROSSI; DEFLORIAN; RISATTI, 2006; SØRENSEN et al., 2009; UPADHYAY; BATTOCCHI, 2016), sendo os setores de transportes (automóveis, aviões e navios, entre outros) e de infraestrutura (tubulações, pontes e edifícios, entre outros) exemplos dos que utilizam as tintas como forma de proteção contra a corrosão (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

Dois fatores fundamentais para a garantia de uma eficiente barreira de proteção das tintas são o preparo da superfície do material e a correta aplicação do revestimento. Em relação ao preparo de superfície, deve-se seguir normas para a eficiente remoção de óxidos e impurezas anteriormente à aplicação da tinta, como por exemplo, a norma *Steel Structure Painting Council (SSPC)* (POPOV, 2015).

3.2.1 Composição dos revestimentos orgânicos anticorrosivos

Os constituintes dos revestimentos orgânicos anticorrosivos podem ser divididos em três principais grupos: veículos (resina e/ou solvente), pigmentos e aditivos.

3.2.1.1 Veículos

Os veículos, por sua vez, podem ser classificados em veículo fixo (não-volátil) e solvente (veículo volátil) (GENTIL, 2001)

Os veículos fixos se constituem, de uma forma geral, de um ou mais tipos de resina, que são os componentes formadores de filmes dos revestimentos. Sua principal função é ser o ligante/aglomerante dos pigmentos e assim, ajudar na contínua formação da película da tinta (BORTAK, 2002; GENTIL, 2001). De uma forma geral as tintas levam o nome das resinas básicas que as constituem (FAZENDA, 2005).

As resinas são responsáveis por determinar diferentes propriedades no revestimento, como a adesão, flexibilidade, dureza, compatibilidade com outras tintas, tempo de cura e resistência mecânica e química (BORTAK, 2002).

Abaixo estão listadas alguns exemplos de resinas comumente utilizadas em tintas:

- Epóxi: são polímeros caracterizados por apresentarem grupos glicidila em sua molécula, além de outros compostos (FAZENDA, 2005). São resinas amplamente utilizadas industrialmente (como em equipamentos de processos industriais) devido à excelente adesão aos metais e à alta resistência ao calor e ao meio aquoso; sendo objeto de interesse em estudos científicos (FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016; KEYVANI; YEGANEH; REZAEYAN, 2017; KHODABAKHSHI; MAHDAVI; NAJAFI, 2019; LIU et al., 2017; SHI et al., 2017; WEN et al., 2020; YEGANEH et al., 2019; YEGANEH; KEYVANI, 2016; YEGANEH; OMIDI; RABIZADEH, 2019). As tintas epóxi base solvente são aplicadas em meios agressivos há muitas décadas, possuindo em sua maioria uma resistência à corrosão maior do que tintas epóxi base água. Contudo, pesquisas atuais obtiveram sucesso em aumentar a resistência à corrosão de tintas base água (POPOV, 2015; SØRENSEN et al., 2009).
- Acrílicas: apresentam boa adesão e fotoestabilidade. Possuem grande interesse industrial devido a aspectos físicos e químicos como baixa molhabilidade, inércia química, estabilidade na presença de radiação ultravioleta (UV) e resistência ao intemperismo, sendo frequentemente utilizadas nas

indústrias automotivas; e em trabalho acadêmicos, como *topcoats* (POPOV, 2015; RECLOUX et al., 2016; SØRENSEN et al., 2009; T.; SREEJA KUMARI; S., 2021). Comparando-se as tintas acrílicas base solvente e base água, pode-se dizer que a primeira apresenta uma maior adesão, durabilidade e secagem rápida em relação à segunda (POPOV, 2015; SØRENSEN et al., 2009).

- Alquídicadas: possuem boa adesão, flexibilidade, resistência e durabilidade; sendo muito comum seu uso como *primers*. Contudo, devem ser aplicadas com cuidado se utilizadas em ambientes agressivos devido à probabilidade de ocorrer reação de saponificação (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016; SØRENSEN et al., 2009).

Os solventes (veículos voláteis) são líquidos que possuem afinidade química com os materiais a serem dissolvidos, solubilizando-os. Basicamente possuem três finalidades principais: solubilizar a resina, controlar a evaporação para a formação da película e conferir viscosidade adequada à tinta para futura aplicação (BORTAK, 2002; CUNHA, 2011; FAZENDA, 2005).

Os diluentes são formados pela combinação de determinados solventes, auxiliando na aplicabilidade da tinta. É imprescindível que se escolha os solventes adequados para a boa solubilização da resina e assim garantir a aderência da tinta com o substrato, pois solventes incoerentes acarretam em coagulação ou precipitação da resina, perda de brilho, diminuição da resistência à água, entre outros, prejudicando a aplicação e propriedades das tintas (CUNHA, 2011; FAZENDA, 2005; GENTIL, 2001; SOUZA, 2009).

3.2.1.2 Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas, finamente divididas e insolúveis nas resinas, que garantem opacidade, cor e característica de consistência, dentre outras propriedades (FAZENDA, 2005).

Podem ser classificados em pigmentos anticorrosivos, opacificantes coloridos ou tintoriais e cargas/extensores. Os primeiros são incorporados ao revestimento para conferir proteção contra a corrosão; os segundos conferem cor e opacidade à tinta e os terceiros são utilizados por diversas razões, como redução do custo do produto no mercado e aumento do teor de sólidos em tintas de alta espessura (GENTIL, 2001).

Dentre as principais funções e tipos de pigmentos, pode-se exemplificar os silicatos de magnésio e argilas, que conferem coloração; o óxido de titânio, responsável pela opacidade das tintas e que também protege o aglutinante da deterioração da luz UV; e o óxido de zinco, fosfato de zinco e molibdato de zinco, que auxiliam na resistência à corrosão (BORTAK, 2002; CUNHA, 2011; POPOV, 2015).

3.2.1.3 Aditivos

Os aditivos são compostos adicionados às tintas em pequenas quantidades e que alteram significativamente a estabilidade, aplicabilidade e aspecto dos revestimentos orgânicos, não excedendo usualmente mais do que 5% da composição da tinta. São agrupados por mecanismos de atuação, em quatro grandes grupos: aditivos de cinética (secantes e catalisadores), de reologia (espessantes), de processo (surfactantes) e de preservação (biocidas) (FAZENDA, 2005).

3.2.2 Mecanismos de proteção contra a corrosão

Os mecanismos básicos de proteção dos revestimentos contra a corrosão são três: proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica (BORTAK, 2002; DEFLORIAN, 2016; NAZEER; MADKOUR, 2018; SØRENSEN et al., 2009).

A proteção por barreira se baseia na ideia de que o revestimento atua como uma barreira física contra a difusão da água, gás e íons do meio eletrolítico para a superfície do metal. O grau de proteção da barreira física está altamente relacionado à espessura e à resistência das tintas utilizadas, sendo a impermeabilidade destas uma característica importante. Exemplo de tinta com esse mecanismo de proteção é à base de resina epóxi (BORTAK, 2002; DEFLORIAN, 2016; NAZEER; MADKOUR, 2018; SØRENSEN et al., 2009).

A proteção anódica é um mecanismo de proteção ativa em que o revestimento contém pigmentos anticorrosivos ou compostos químicos que previnem os processos corrosivos, passivando o substrato e construindo uma camada protetora contendo compostos metálicos insolúveis que atuam como barreira (DEFLORIAN, 2016; SØRENSEN et al., 2009). Um revestimento com boa eficiência de inibição deve liberar uma quantidade suficiente, mas somente a necessária, de inibidores. Geralmente, os revestimentos contendo inibidores são aplicados como *primers*, pois para se tornarem efetivos, os inibidores devem interagir com o metal. Alguns exemplos de inibidores

adicionados aos revestimentos são fosfatos, nitratos, boratos, molibdatos e silicatos (BORTAK, 2002; MONTEMOR; VICENTE, 2017; SØRENSEN et al., 2009).

A proteção catódica baseia-se no princípio da proteção galvânica para a superfície de metais, ou seja, o substrato metálico é protegido por um outro metal (ou liga) que é eletroquimicamente mais ativo que o material que se deseja proteger. Neste tipo de mecanismo, as tintas devem ser aplicadas como *primers* e possuir partículas que atuarão como ânodo de sacrifício, pois somente haverá eficiência na proteção se a tinta estiver em contato direto com o metal, garantindo o contato elétrico, em que este será protegido pois a tinta com alto teor de partículas do metal zinco, por exemplo, atuará como um ânodo de sacrifício. Um dos exemplos mais tradicionais deste tipo de proteção são as tintas ricas em zinco (BORTAK, 2002; DEFLORIAN, 2016; SØRENSEN et al., 2009).

3.3 Revestimentos inteligentes autorreparadores (*self-healing*)

Os revestimentos inteligentes se tornaram uma classe de materiais de extremo interesse tecnológico, sendo conceituado como revestimentos funcionais que respondem a estímulos externos gerados por propriedades intrínsecas ou extrínsecas da tinta, ou seja, são revestimentos sensíveis aos estímulos do ambiente em que estão inseridos, conferindo-lhe uma resposta (MONTEMOR, 2014; NAZEER; MADKOUR, 2018). Revestimentos associados a propriedades intrínsecas são capazes de reparar um dano molecular ou em macroescala devido a um mecanismo já característico da resina empregada, como por exemplo os materiais que possuem ligações covalentes reversíveis ou ligações não-covalentes, e que assim são capazes de se ligar novamente quando danificados por reações tipo Diels-Alder (HUGHES, 2015; KELLER; CRALL, 2018; THAKUR; KESSLER, 2015). Já os filmes associados a propriedades extrínsecas possuem o mecanismo de cura realizado por um agente que não é parte deste, adicionando-se à estrutura ou fase o composto de interesse, como é o exemplo das microcápsulas/containers incorporados aos filmes e que liberam o agente de autorreparação (HUGHES, 2015; KELLER; CRALL, 2018; THAKUR; KESSLER, 2015).

Diferentes tipos de revestimentos inteligentes estão sendo investigados e desenvolvidos em níveis acadêmicos e também industriais, sendo alguns exemplos os revestimentos antimicrobiais, condutivos, anti-incrustante, autorreparadores e

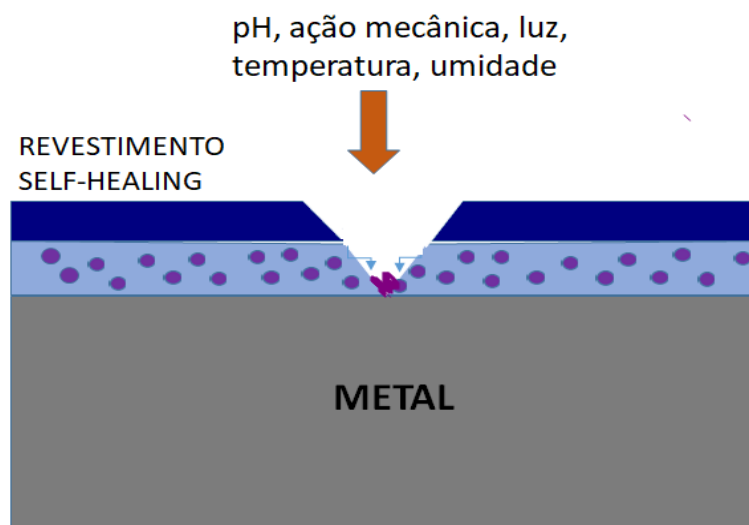
autolimpantes (LIU et al., 2019; MAI et al., 2020; NAZEER; MADKOUR, 2018; NI et al., 2021; RUGGIERO et al., 2019; SATTARY; AMINI; HALLAJ, 2020; SUN et al., 2020; ZHENG et al., 2013). Nesta tese, focar-se-á nos revestimentos inteligentes autorreparadores.

Estes possuem a capacidade de reparar totalmente ou parcialmente áreas danificadas e/ou rupturas devido ao envelhecimento do filme ou por causa de eventos agressivos que o material pode sofrer, sem a intervenção humana (FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; MONTEMOR, 2014). Basicamente, o desenvolvimento dos materiais autorreparadores, no âmbito da corrosão, ocorre com a adição de microcápsulas ou nanocontainers que são utilizados como reservatórios para agentes anticorrosivos, como os inibidores de corrosão e/ou agentes formadores de filmes poliméricos. Em situações de dano e/ou falha no revestimento, os agentes são liberados dos reservatórios atuando na região danificada e retardando/suprimindo a evolução dos processos corrosivos (AOKI, 2018; COTTING, 2017; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; WEI et al., 2015; ZAHIDAH et al., 2017).

A incorporação direta dos inibidores de corrosão na matriz polimérica pode levar à reações indesejadas entre a matriz e os inibidores, sendo esta a principal razão de se evitar a adição direta dos compostos anticorrosivos nos revestimentos (WEI et al., 2015; ZHELUDKEVICH et al., 2007); o que contribui enormemente para o desenvolvimento da tecnologia de síntese dos nanoreservatórios.

A liberação dos agentes encapsulados ocorre como resposta aos estímulos do meio em que estão inseridos (gatilhos para liberação), sendo os principais: mudança de pH, radiação de luz, ruptura mecânica, calor, umidade, temperatura, força iônica, entre outros (SHCHUKIN, 2013; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2012; WEI et al., 2015; ZAHIDAH et al., 2017). A Figura 1 representa o processo de liberação dos agentes anticorrosivos frente a estímulos externos, sendo a primeira camada a aditivada e a segunda contendo apenas tinta à base de resina epóxi.

Figura 1- Esquema de revestimento autorreparador em resposta a estímulos externos, contendo a primeira camada aditivada com reservatórios e a segunda camada com apenas tinta epóxi.



Fonte: Autoria própria.

Dentre as principais características desejáveis que as microcápsulas/nanocontainers devem possuir estão a estabilidade química e mecânica, a compatibilidade com a matriz polimérica em que ocorrerá a adição dos reservatórios, capacidade de liberação dos agentes anticorrosivos de forma prolongada e eficiente, e a sensibilidade de detectar o processo corrosivo ou gatilho de liberação no meio (WEI et al., 2015).

O trabalho pioneiro que evidenciou o efeito de autorreparação em materiais poliméricos (não em tintas) foi desenvolvido por White et al. (2001) que realizaram um estudo de ampla divulgação sobre materiais poliméricos contendo agentes encapsulados, e que inspirou tantos trabalhos com revestimentos anticorrosivos (AN et al., 2018; AOKI, 2018; AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; BEKAS et al., 2016; NESTEROVA et al., 2012; ULAETO et al., 2017; ZAHIDAH et al., 2017). Os autores sintetizaram microcápsulas de uréia-formaldeído contendo o agente dicitopentadieno, aplicando-as em um material estrutural polimérico, obtendo-se com sucesso o efeito de autorreparação nas trincas desse material.

Zheludkevich et al. (2007) estudaram o efeito autorreparador de filmes híbridos sol-gel de sílica-zircônia, em que foram adicionadas nanopartículas de sílica contendo o inibidor benzotriazol (BTA) e cujo mecanismo de liberação do composto encapsulado é a mudança de pH causada pela corrosão. Os autores constataram que o filme híbrido contendo os containers obteve um aumento prolongado na proteção

contra a corrosão em comparação ao filme híbrido sem os reservatórios. Os resultados de *SVET* comprovaram o efeito de autorreparação nos defeitos dos filmes dopados com containers, constatando a eficiência na proteção ativa do substrato de alumínio AA2024.

Feng e Cheng. (2017) sintetizaram sílica mesoporosa à base de camadas de polieletrólitos contendo inibidor de corrosão benzotriazol (BTA) para aplicação em revestimento epóxi industrial utilizado em tubulações em meios contendo cloreto. Como resultado, os autores constataram que o BTA encapsulado pode ser liberado dos containers em resposta à mudança de pH do meio, principalmente para valor baixo (pH 2) e alto (pH 11), enquanto que em meio neutro os reservatórios se mantêm fechados e o inibidor não é liberado. Em relação a resistência à corrosão do revestimento confeccionado, a aplicação dos containers no filme levou ao aumento deste parâmetro, dado os maiores valores de módulo de impedância após longos tempos de imersão (30 dias), sendo que o revestimento em que foi adicionado uma maior quantidade de containers (8% m/m) apresentou o melhor desempenho.

Yang et al. (2011) fizeram uso de um revestimento produzido com microcápsulas de uréia-formaldeído contendo resinas epóxi (BGE e E-51) encapsuladas em seu núcleo, para avaliar o efeito de autorreparação do sistema. Os autores comprovaram a eficiência do efeito autorreparador do filme produzido devido a liberação da resina epóxi na área degradada exposta.

3.4 Uso de reservatórios ou nanocontainers para encapsulamento de inibidores de corrosão

Dentre os principais tipos de reservatórios utilizados como encapsuladores de inibidor de corrosão e/ou formadores de filmes, podem-se citar as cápsulas poliméricas; os containers inorgânicos, como os mesoporosos (sílica, titânia e zircônia) e argilominerías, e os formados à base de multicamadas de polieletrólitos sobre nanopartículas (MÖLLER; KOBLEK; BEIN, 2007; SHCHUKIN, 2013; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2012; ZAHIDAH et al., 2017).

O interesse pelo uso de containers em escala nanométrica tem crescido nos últimos tempos, levando ao desenvolvimento de novas tecnologias para a confecção destes materiais (MÖLLER; KOBLEK; BEIN, 2007; ZAHIDAH et al., 2017). Dentre os principais fatores que justificam o interesse pelos nanomateriais estão o fato de que

grandes containers podem danificar a integridade dos revestimentos devido a criação de poros e defeitos, reduzindo a sua propriedade de barreira (SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007), além de menores diâmetros melhorarem a dispersão dos containers na matriz polimérica (ZAHIDAH et al., 2017) e facilitarem a adição em revestimentos que possuem camadas de espessuras finas (10-20 μm) (SHCHUKIN, 2013). Considera-se que os nanocontainers devem possuir diâmetros idealmente menores do que 300-400 nm (SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007).

Adicionalmente, os nanomateriais ainda possuem atrativos como grandes áreas superficiais, tornando promissor a imobilização de substâncias de interesse; uma estrutura de poros amplamente aberta e interconectada, o que facilita o transporte de massa; boa condutividade e estabilidade mecânica e térmica, devido também à sua estrutura e composição inorgânica (WALCARIUS, 2013).

3.4.1 Nanocontainers inorgânicos

Os nanocontainers inorgânicos abordados na presente revisão de literatura serão os de sílica mesoporosa, titânia mesoporosa, zircônia mesoporosa e argilominerais.

Os nanocontainers inorgânicos mesoporosos caracterizam-se por apresentar tamanho de poro entre 2-50 nm (ZELENKA, 2016), atraindo enorme interesse em diversas áreas como as de catálise e adsorção, além de serem utilizados como reservatórios para abrigarem diversas substâncias; devido às características como grande área superficial e estrutura porosa (MI-NA; YU-NING; XIAO-TIAN, 2011). Adicionalmente, possuem estabilidade mecânica e térmica, podendo ser utilizados em diferentes camadas de um sistema de pintura, e assim sujeitos a altas cargas mecânicas ou grande stress térmico (SHCHUKINA; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2017).

Dentre as formas de síntese dos materiais mesoporosos, as que fazem uso de *templates* são uma das mais amplamente utilizadas devido ao controle da morfologia, tamanho de partícula e estrutura formada na preparação dos nanomateriais; dividindo-se em dois ramos principais: o *hard template* e o *soft template* (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; MACHADO et al., 2015).

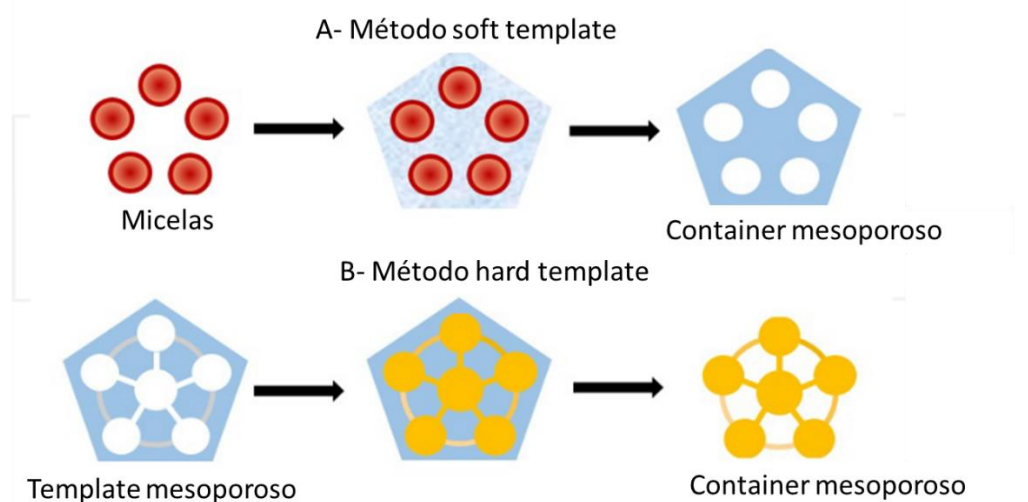
á quando se aplica o *soft template*, não existe uma estrutura rígida fixa para a produção dos materiais. Utiliza-se *templates* como surfactantes, polímeros e biopolímeros, que atuam como agentes direcionadores de estruturas (DAS). Então, formam-se agregados e espécies inorgânicas são depositadas na superfície ou

interior destes por métodos como precipitação e condensação, entre outros, seguida da majoritária remoção do *template*; através do processo de calcinação, formando partículas de morfologia e tamanho conhecidos (MACHADO et al., 2015; PAL; BHAUMIK, 2013; XIE et al., 2016).

No processo de síntese por *hard template*, uma estrutura rígida é utilizada como modelo para determinação direta do tamanho e morfologia do material de interesse, através do crescimento (físico ou químico) ou deposição de nanomateriais nos nanoporos do *template* e a posterior remoção deste. Dentre os *templates* utilizados nesse grupo estão as zeolitas, as estruturas meso e macroporosas de sílica, membranas porosas, fibras de carbono e óxidos anódicos porosos de alumínio (AAO) (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; MACHADO et al., 2015; XIE et al., 2016).

Abaixo, a Figura 2 representa o desenho esquemático do processo de síntese por *soft template* (a) e *hard template* (b).

Figura 2 - Desenho esquemático representando o modelo de síntese pelo método (a) *soft template* e (b) *hard template*.



Fonte: Adaptado de Machado et al. (2015).

3.4.1.1 Nanocontainers de sílica mesoporosa (SiO₂)

Os nanocontainers de sílica mesoporosa são amplamente utilizados como carreadores de inibidores de corrosão devido a fatores como alta capacidade de carregamento, alta estabilidade, biocompatibilidade, diâmetro de poro controlável e fácil funcionalização da sua superfície; sendo aplicados em áreas como a farmacêutica, com a função de atuarem como catalisadores e biosensores (ZEA et al.,

2018), na anticorrosiva (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; SHCHUKINA; SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2017), entre outras.

Os métodos de síntese clássicos para os containers porosos de sílica ocorrem, em sua grande maioria, em multi estágios: primeiramente os containers são sintetizados, seguidos de processos de extração dos *templates/orgânicos*, como a calcinação; e somente após estas etapas ocorre a adição dos inibidores de corrosão. Nestes tipos de síntese, por multi etapas, o carregamento do inibidor de corrosão nos containers ocorre por vias como uso de bomba de vácuo ou adsorção (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; OUYANG et al., 2020; SIVA; KUMARI; SATHIYANARAYANAN, 2021; ZHOU et al., 2020)

Falcón; Otubo; Aoki (2016) sintetizaram nanopartículas de sílica mesoporosa SBA-15 carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina, pelo método em multi etapas, para proteção ativa do aço carbono revestido com *primer* alquídico. Como testes de caracterização, foram utilizadas as técnicas de difração por raio-X (DRX), adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A performance anticorrosiva e efeito de autorreparação foram testados por EIS e SVET. O teste de névoa salina foi utilizado como ensaio acelerado de corrosão. Como conclusão, os autores constataram que a adição da sílica mesoporosa sem inibidor aumentou a propriedade de barreira do *primer*, e que, nos sistemas em que foram adicionados containers carregados com dodecilamina houve aumento significativo da propriedade anticorrosiva devido a liberação do inibidor em zonas de defeitos. A técnica SVET confirmou o efeito autorreparador dos primers que continham os containers carregados. Os ensaios acelerados de corrosão indicaram que as chapas pintadas com tinta sem aditivação dos containers apresentaram produto de corrosão em quantidade significativa ao longo do defeito provocado no centro das chapas. Em contrapartida, as chapas pintadas com tinta aditivadas com containers encapsulados com inibidor de corrosão apresentaram a formação de pouca quantidade de produto de corrosão. Dessa forma, conclui-se o sucesso da síntese dos containers, do encapsulamento do inibidor de corrosão e da aplicação em tintas, desenvolvendo os revestimentos autorreparadores.

Siva; Kumari; Sathiyarayanan (2021) sintetizaram dendrímeros de nanocontainers de sílica mesoporosa encapsulados com inibidor 8-HQ para aplicação em tinta acrílica, desenvolvendo os revestimentos autorreparadores. Na síntese, utilizou-se CTAB como surfactante e TEOS como precursor, sendo o catalisador o

hidróxido de amônio; em um sistema multi estágios, envolvendo a calcinação dos containers e o posterior encapsulamento do inibidor. Como técnicas de caracterização, utilizou MEV, MET, adsorção-dessorção de N₂. Como técnica de estudo da autorreparação, EIE. Os autores obtiveram, através do MEV, micrografias comprovando o formato esférico e em escala nanométrica, em torno de até 200 nm. Através do MET, visualizou-se os poros no interior dos containers. Ainda, pela técnica de sorção-N₂ detectou-se materiais mesoporosos, tipo IV, com loop indicando a histerese. Através da EIE, os sistemas aditivados e encapsulados e os não-aditivados foram analisados para diferentes tipos de imersão em NaCl 3,5 wt. %, em sistemas sem defeito. Constatou-se que, para o sistema não-aditivado, o valor de módulo de impedância em baixa frequência reduziu significativamente, dado o longo tempo de imersão, de 10¹⁰ Ohm.cm² em 1 h para 10⁵ Ohm.cm² em 20 dias. O sistema aditivado e encapsulado manteve os valores de módulo de impedância em torno de 10¹⁰ Ohm.cm², mesmo após 20 dias de imersão.

Neste trabalho, os containers de sílica serão sintetizados por uma rota facilitada e rápida, com fácil aplicação industrial, conhecida como *one step* ou *one pot*, em que ocorre a síntese e encapsulamento do inibidor em uma única etapa (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; SILVA; AOKI, 2020).

Chen et al.(2008) sintetizaram nanocápsulas e nanoesferas de sílica porosa por uma inovadora combinação de auto-organização dinâmica e condensação estabilizada. O preparo das nanocápsulas de sílica teve como surfactante e agente porogênico o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e éter etílico como co-solvente, além de água deionizada, solução de amônia (NH₄OH) (25-28%) como catalisador e tetraetoxissilano (TEOS) como precursor de sílica. Já para a preparação das nanoesferas de sílica, utilizaram-se os mesmos compostos anteriores, com a exceção do éter, que foi substituído por 2-etoxietanol. Os autores ainda produziram, por um processo de obtenção em um estágio, nanocápsulas contendo a substância orgânica pireno encapsulada. Inicialmente, a substância foi dissolvida em éter etílico e posteriormente misturada em solução contendo CTAB, água deionizada e NH₄OH. Então, houve a formação de uma emulsão, com a posterior adição de TEOS, encapsulando, *in situ*, o composto pireno nas nanocápsulas de sílica. As técnicas de caracterização MEV, MET e adsorção-dessorção de N₂ foram utilizadas. Constatou-se através de imagens obtidas por MEV e MET, o formato esférico e a visualização

de uma estrutura porosa, respectivamente. Através da técnica de sorção-N₂ comprovou-se que todos os containers sintetizados possuíam mesoporosidade.

Maia et al. (2012) realizaram a síntese de nanocápsulas de sílica carregadas com o inibidor de corrosão 2-MBT (SiNC-MBT) pelo processo de obtenção em apenas um estágio, para aplicação em revestimento base-água em substrato de alumínio 2024. Para síntese, utilizaram CTAB como surfactante, éter etílico como co-solvente, NH₄OH como catalisador e água deionizada, além do inibidor. Posteriormente à formação da microemulsão, houve a adição do precursor de sílica TEOS, produzindo nanocápsulas porosas. Para caracterização, utilizaram como técnicas adsorção-dessorção de N₂, MEV, MET e para avaliar o desempenho anticorrosivo, EIE e fotografias contendo os corpos de prova imersos em meio NaCl 0,5 mol/L. Como resultados, as imagens obtidas por MEV e MET indicaram formato esférico e presença de poros, respectivamente. Através da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio, concluíram que as isotermas obtidas são típicas de adsorção em multicamadas nos materiais mesoporosos. Pela EIE, constatou-se que os containers contendo inibidor, SiNC-MBT, aumentou levemente a propriedade de barreira do revestimento; contudo, constatou-se a proteção ativa contra a corrosão nas imagens obtidas para este sistema, com melhor desempenho de autorreparação do que nas imagens que continham MBT diretamente aplicado na tinta e SiNC sem inibidor.

Apesar de vasta literatura encontrada para a sílica mesoporosa ainda há a necessidade do desenvolvimento de rotas mais simples e diretas (por uma etapa) que envolvam sua síntese. Desta forma, apesar dos trabalhos pioneiros aplicando este tipo de síntese como o de Chen et al. (2008), Maia et al. (2012) e posteriormente, Xu et al., 2018; não há estudos com aplicação deste tipo de síntese em um revestimento sobre aço carbono, com o inibidor de corrosão dodecilamina. Além disto, a utilização de éter etílico como solvente nos dois primeiros trabalhos citados acima torna o processo industrialmente complicado, devido à alta volatilidade do composto e baixa temperatura de ponto de fulgor (flash point), sendo necessário um aprimoramento deste processo de produção para que seja viável na prática industrial. O presente trabalho traz contribuição nesse quesito, pois foi utilizado o etanol no lugar do éter etílico, com uma temperatura de síntese moderada (60°C), além de encapsular-se um inibidor diferente, a dodecilamina.

3.4.1.2 Nanocontainers de titânia mesoporosa (TiO₂)

Os materiais nanoestruturados formados de dióxido de titânio (TiO₂) têm sido amplamente estudados na área da ciência dos materiais, e são conhecidos pela sua natureza não-tóxica (*environment friendly*), biocompatibilidade e alta resistência à corrosão (ARUNCHANDRAN et al., 2013; LIU et al., 2018; WANG et al., 2018).

Nanotubos de dióxido de titânio podem ser sintetizados por diferentes métodos como os assistidos por *templates*, sol-gel, hidrotérmico e por anodização eletroquímica (ARUNCHANDRAN et al., 2013; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011; SILVA; AOKI, 2021). Dentre estes, os dois métodos mais comumente utilizados para a produção de titânia mesoporosa são os *hard template* e *soft template* (ANANDHI et al., 2016).

As partículas mesoporosas de dióxido de titânio possuem características como: estrutura ordenada de longo alcance, grande área superficial, tamanho de poro controláveis e propriedades óticas, elétricas e químicas únicas (ANANDHI et al., 2016; WANG et al., 2016).

Adicionalmente, tem-se o fato do TiO₂ ser incorporado em grande parte das tintas como pigmento branco, devido à alta estabilidade química, não-toxicidade e não absorver luz visível como outros compostos, o que levou a substituírem outros pigmentos brancos anteriormente utilizados no setor de revestimento pelo dióxido de titânio (LIU et al., 2018).

Balaskas et al. (2012) estudaram a adição de nanocontainers de titânia carregados com inibidor de corrosão 8-hidroxiquinolina em tinta epóxi, aplicando-a sobre a superfície de uma liga de alumínio AA 2024-T3. A síntese dos containers ocorreu em duas etapas (método *hard template*): primeiramente, prepararam-se *templates* de nanoesferas de poliestireno (polimerização em suspensão), sendo esta posteriormente revestida *via* sol-gel para formar o dióxido de titânio. As morfologias dos nanocontainers e do revestimento foram analisadas por meio da técnica MEV. A porcentagem de inibidor encapsulado foi avaliada utilizando-se análise termogravimétrica (TGA) e a resistência à corrosão foi estudada por meio da técnica EIE. Como resultado, constatou-se a síntese dos containers em escala nanométrica, sendo a porcentagem de inibidor encapsulado de 3,68%. Em relação a resistência à corrosão, por meio da técnica EIE percebeu-se que os valores do módulo de impedância ($|Z|$) em baixa frequência aumentaram para os sistemas que continham

nanocontainers carregados com inibidor comparado aos sistemas sem nanocontainers ou com nanocontainers e sem inibidor encapsulado.

Liu et al. (2018) estudaram a resistência à corrosão de um revestimento epóxi base-água, em que foram adicionados containers de dióxido de titânio com inibidor de corrosão 2-mercaptobenzimidazole (MBI) encapsulado, aplicado em tinta sobre a superfície de aço carbono Q235. A síntese dos containers foi realizada via reação hidrotérmica, formando um núcleo oco e casca mesoporosa, sendo o termo em inglês conhecido como *mesoporous hollow TiO₂*. Então, foi feita a adição do inibidor de corrosão MBI e, posteriormente, a modificação da estrutura da camada mais externa do container através da hidrólise de TEOS, formando assim o compósito TiO₂/MBI/SiO₂. A estrutura dos containers foi estudada através da técnica de difração de raios-X (DRX), MEV e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A EIE e *Scanning Kelvin Probe* (SKP) foram utilizadas para avaliar a resistência à corrosão e performance autorreparadora do revestimento. Como resultado, obteve-se containers de tamanho entre 600-700 nm, comprovando-se por meio da técnica EIE um aumento na propriedade de barreira do revestimento comparado ao revestimento sem a adição dos containers, e pela técnica SKP a eficiente performance de proteção ativa contra corrosão nos revestimentos aditivados.

Wang et al. (2016) investigaram comparativamente as propriedades anticorrosivas da incorporação de três nanoestruturas de dióxido de titânio, sem inibidor encapsulado, em tintas epóxi, sendo estas: nano-TiO₂, meso-TiO₂ e MTW (meso-TiO₂ com *template*). As técnicas utilizadas para análise da morfologia e estrutura foram a DRX, MEV e adsorção-dessorção por N₂; e as utilizadas para análise da performance anticorrosiva foram EIE e névoa salina. Como resultado, a nanoestrutura mesoporosa de titânia (meso-TiO₂) apresentou maior área superficial (88,50 m²/g em comparação a 15,43 m²/g do nano-TiO₂ e 51,29 m²/g do MTW), diâmetro entre (300 ± 40) nm e ordenamento hexagonal da mesoestrutura. Pelos testes eletroquímicos foi possível constatar através da técnica EIE valores relativamente próximos de |Z| em baixa frequência para todas as estruturas após 720 horas de imersão. Pelo teste de névoa salina provou-se melhor ação dos revestimentos em que foi adicionado o óxido mesoporoso, meso-TiO₂, após 600h de exposição na névoa. Conclui-se, então, que os nanocontainers mesoporosos de titânia (meso-TiO₂) apresentaram melhor aplicação anticorrosiva.

Mi-na; Yu-ning; Xiao-Tian. (2011) sintetizaram containers de titânia mesoporosa pelo processo *solvothermal*, sem a necessidade do uso de surfactante ou outros *templates*. As técnicas de DRX, MEV, MET e adsorção-dessorção de nitrogênio foram utilizadas. A síntese da titânia mesoporosa foi realizada através da adição do precursor de titânio $Ti(OC_2H_5)_4$ (etóxido de titânio) a uma solução de ácido clorídrico. Então, o sistema foi adicionado ao etanol sob forte agitação, e após 4 horas, uma solução levemente amarela foi obtida. Esta foi transferida para a autoclave a 473K durante 4 horas. O produto foi então centrifugado, seco durante a noite, e depois calcinado a 773 K durante 2 horas. Como resultados, pela técnica DRX foi possível constatar a presença de um pico característico de estrutura mesoporosa ordenada, indicando que o dióxido de titânio possui uma mesoestrutura. As imagens obtidas pelas técnicas MEV e MET comprovaram o formato esférico dos containers, com diâmetro médio em torno de 2 micrômetros. A isoterma de adsorção-dessorção por N_2 apresentou formato do tipo IV segundo classificação IUPAC, indicando a formação de um material mesoporoso, com diâmetro de poro em torno de 5,9 nm e área superficial de 236 m^2/g .

Silva; Aoki (2021) estudaram a síntese de nanocontainers de dióxido de titânio carregados com inibidor de corrosão dodecilamina com vistas a serem aplicados no desenvolvimento de revestimentos autorreparadores. Os containers foram sintetizados pelo método hidrotérmico com o uso de tetrabutóxido de titânio (TBOT) como precursor. Um precipitado com coloração levemente amarelada foi obtido, e então, o sistema foi calcinado a 350°C durante 8h. Posteriormente, com o auxílio de uma bomba de vácuo, a dodecilamina foi encapsulada nos poros dos containers de titânia. Como caracterização, utilizou-se MEV, FTIR e TGA. Como determinação da cinética de liberação de forma indireta, recorreu-se à técnica EIE. Como resultados, as micrografias obtidas por MEV mostraram containers em formato não-regular, em escala nanométrica. Por FTIR, detectou-se a presença do inibidor nos containers encapsulados dado a presença do pico próximo a 1600 cm^{-1} , associado ao grupamento amino nas aminas primárias alifáticas. A técnica TGA foi utilizada para determinar a porcentagem de inibidor encapsulado, sendo este valor de 4,05%. Pela técnica EIE, constatou-se que o inibidor dodecilamina é mais facilmente liberado em solução ácida do que na básica e neutra, dados os maiores valores de módulo de impedância em baixa frequência obtidos para o meio ácido, ao longo de 26 h de imersão. Ainda, maiores diâmetros de arcos capacitivos são obtidos para os sistemas

contendo inibidor encapsulado, em relação ao sem encapsulamento, constatando a liberação e adsorção do inibidor no substrato metálico.

É importante salientar que artigos científicos contendo síntese de titânia mesoporosa para o encapsulamento de inibidor de corrosão não são encontrados de forma vasta na literatura; e em estudos muitas vezes antigos, ainda mais quando o objetivo é a aplicação para se obter revestimentos autorreparadores. Dessa forma, tal fato foi observado e a tentativa de explorar os óxidos de titânio como carreadores de inibidor de corrosão torna-se extremamente promissora, trazendo uma importante inovação para esta tese.

3.4.1.3 Nanocontainers de zircônia mesoporosa (ZrO₂)

Os nanocontainers sintetizados de zircônia mesoporosa também são outro tipo potencial de reservatório para inibidores de corrosão.

Os óxidos de zircônio atraem grande interesse do mundo científico como materiais aplicáveis para diversas finalidades (pigmentos, revestimentos utilizados como barreira térmica, sensores, entre outros) devido a propriedades físicas e químicas como alta temperatura de fusão, dureza, resistência ao desgaste e ao atrito. Adicionalmente, atuam como isolante elétrico devido à baixa condutividade, e apresentam boa resistência à corrosão em meios tanto ácidos quanto básicos (DESHMANE; ADEWUYI, 2012; SIMON et al., 2020; YAN et al., 2021).

Em relação às nanoestruturas de zircônia com alta área superficial, alguns métodos de síntese são: processo sol-gel, co-precipitação, síntese hidrotérmica, funcionalização da superfície das partículas de óxido, por *templates* (*soft* e *hard*), entre outros (REZAEI et al., 2007; SHI et al., 2018).

Chenan et al. (2014) estudaram a confecção de nanocontainers mesoporosos de zircônia para encapsulamento de inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol. A síntese dos containers foi realizada através do método *hard template*; sendo nanopartículas de sílica (SiO₂) utilizadas como *templates*, com a posterior adição de tetrabutóxido de zircônio Zr(BuO)₄ para formação do óxido de zircônia. O composto hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado para a remoção parcial da sílica. As técnicas de caracterização aplicadas foram *high-resolution* MET (HRMET), espectroscopia Raman, UV-visível e adsorção-dessorção de N₂. As imagens obtidas por HRTEM constatou o formato esférico dos containers, com tamanho em torno de 400 nm, confirmando o centro oco e uma estrutura porosa ao longo da casca. Pelo espectro

Raman foi possível afirmar a presença da fase tetragonal da zircônia porosa, e por adsorção-dessorção de N₂ confirmou-se a mesoporosidade, dado a obtenção da isoterma do tipo IV característico. Por meio da técnica espectroscopia de UV-vis, constatou-se maior quantidade de MBT liberada em meio ácido, seguido do básico e neutro, para 28h de imersão.

Leonetti et al. (2021) estudaram a síntese de nanocontainers mesoporosos de zircônia (MZNs) como carreadores de fármacos, analisando a capacidade de carregamento, estabilidade e liberação dos fármacos conhecidos como API (ingredientes de fármacos ativos). Os autores utilizaram butóxido (IV) de zircônio como precursor, em síntese com o uso de alta temperatura (170°C) em um aparato de Teflon. O material foi caracterizado utilizando FEG-MEV, MET, adsorção-dessorção de N₂, e o estudo da liberação foi feito com o auxílio da técnica HPLC. As micrografias obtidas por FEG-MEV mostraram os containers com formato esférico, sendo a escala nanométrica em tamanho em torno de 300 nm. Pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, MET, foi observado a porosidade dos containers sintetizados, em que canais semelhantes a ``minhocas`` tornaram-se aparentes. A técnica de adsorção-dessorção de N₂ evidenciou isoterma de adsorção do tipo IV, com área superficial (BET) de 200 m²/g e diâmetro de poro de 5,0 nm, confirmando a síntese de material mesoporoso. A eficiência de liberação dos fármacos foi constatada pela técnica HPLC, em que valores em torno de 100% foram atingidos para alguns fármacos presentes na mistura de fármacos ativos. Portanto, os containers MZNs foram desenvolvidos de forma satisfatória para a aplicação como carreadores de fármacos.

Yan et al. (2021) sintetizaram containers mesoporos de ZrO₂ (ZrO₂-HS) para aplicação como sensores de dióxido de nitrogênio (NO₂) à temperatura ambiente. Para tanto, fizeram uso do método hidrotérmico, utilizando uma autoclave de Teflon na temperatura de 160°C durante 24h. Como técnicas de caracterização, MET e adsorção-dessorção de N₂ estão presentes. Baseado nas micrografias obtidas por MET, percebe-se estruturas com a presença de poros e um núcleo oco. Ainda, através da técnica de sorção-N₂ constatou-se que a área superficial dos containers sintetizados foi de 124,23 m²/g, volume de poro de 0,15 mL/g e tamanho médio de poros de 4,82 nm. Como conclusão, constataram a habilidade dos containers em servir como sensor de NO₂.

Os estudos contendo a síntese de containers de óxidos de zircônia (ZrO_2) e sua aplicação em tintas com vistas ao desenvolvimento de revestimentos autorreparadores, aplicados em aço carbono, são bastantes escassos na literatura. Como se observa acima, foram abordados neste texto síntese de containers com outras aplicações devido ao fato de serem poucos os estudos contendo os containers para o que se objetiva nesta tese. De posse desta informação, torna-se promissor e inovador o desenvolvimento destes como carreadores de inibidor de corrosão.

3.4.2 Argilominerais

Os argilominerais também têm atraído grande atenção quanto ao seu uso como micro/nanocontainers, sendo que esta classe de argilas inorgânicas trabalha com diferentes mecanismos de encapsulamento dependendo da estrutura em questão. Neste tópico, abordar-se-á duas estruturas principais de argilominerais, devido ao interesse crescente dos pesquisadores. A primeira diz respeito as que possuem formato de micropartículas para o encapsulamento de materiais ativos; sendo exemplos as haloisitas e hidroxiapatitas. A segunda estrutura são as argilas de troca iônica, que possuem a habilidade de liberar íons que atuam como inibidores de corrosão no meio e sequestrar seus íons agressivos, como os ânions cloreto. Dentre os sistemas de troca catiônica, alguns exemplos são as zeólitas e bentonitas; e nos de troca aniônica, os hidróxidos duplos lamelares (LDH) (WEI et al., 2015; ZAHIDAH et al., 2017).

As haloisitas possuem um baixo custo (US\$4 por kg) e a oferta global do produto excede milhares de toneladas por ano, o que o torna extremamente atrativo para aplicação em escala industrial (YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015). Haloisitas são tubos de aluminossilicato, sendo a fórmula estrutural $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, com duas diferentes superfícies basais: a externa constituída de camadas tetraédricas de SiO_2 ; e o lúmen interno, de camadas octaédricas de Al_2O_3 (ABDULLAYEV; LVOV, 2016; ZAHIDAH et al., 2017). As dimensões de diâmetro externo são 50-200 nm, diâmetro de lúmen de 5-30 nm e comprimento de 0,5-2 μm . Adicionalmente, pode-se dizer que o corpo alongado, o lúmen vazio, biocompatibilidade e ser ambientalmente amigável são características marcantes deste material (ABDULLAYEV; LVOV, 2016; FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015).

Nos argilominerais de troca iônica, os LDH possuem grande visibilidade no mundo científico. Estes são conhecidos como argilas aniônicas ou hidrotalcita, de

fórmula geral $Mn^{2+}M^{3+}(OH)_{2+2n}(A_{1/m}^{m-})_n \cdot xH_2O$, sendo um típico material de troca de carga aniônica, ou seja, consiste de camadas de hidróxidos metálicos positivamente carregados e nas quais há espécies aniônicas e solventes moleculares intercalados (HANG et al., 2012; WEI et al., 2015). Então, a função destes materiais pode ser considerada dupla, absorvendo ânions agressivos como o cloreto e liberando inibidores aniônicos, como vanadato ($V_2O_7^{2-}$) e molibdato (MoO_4^{2-}), no meio em que estão inseridos (WEI et al., 2015).

Shchukina; Shchukin; Grigoriev. (2018) reportaram um estudo da performance anticorrosiva dos containers de haloisita e sílica mesoporosa contendo inibidor de corrosão 8-hidroxiquinolina, adicionando-os em revestimento de poliéster em pó. O intuito dos autores foi analisar a eficiência dos containers utilizando métodos industriais, e para tal fizeram uso do teste de névoa salina (ISO 9227); além da caracterização por MEV. As imagens obtidas mostraram a estrutura tubular típica da haloisita e os aglomerados de sílica mesoporosa. Os testes de névoa salina indicaram que os sistemas de pintura em que houve adição dos nanocontainers contendo inibidor de corrosão apresentaram melhor performance de proteção à corrosão, com pequenos sinais de propagação da corrosão sob a tinta na região do defeito e formação de *blisterings*. Os autores analisaram também o efeito da adição direta do inibidor 8-hidroxiquinolina no revestimento e visualizaram a sua deterioração, com a formação de *blisterings*.

Hang et al. (2012) estudaram containers de hidróxidos duplos lamelares de magnésio-alumínio (LDH-BTSA) contendo inibidor de corrosão ácido 2-benzotiazoliltio-succínico (BTSA) para adição em revestimento epóxi utilizado em substrato de aço carbono. As técnicas de caracterização foram a espectroscopia de infravermelho, difração de raios-x e MEV, e como técnica eletroquímica a EIE. Como resultado foram obtidas imagens de MEV constatando-se morfologia típica dos LDH. Os testes de EIE mostraram que as adições de LDH-BTSA para todos os sistemas aumentaram a performance anticorrosiva dos revestimentos epóxi ao longo do tempo de imersão.

Falcón; Sawczen; Aoki. (2015) estudaram os nanotubos de haloisita como containers para o encapsulamento do inibidor de corrosão dodecilamina com o intuito de aplicação em tintas, desenvolvendo as tintas autorreparadoras. Para tanto, as partículas de haloisita foram primeiramente expostas a uma solução ácida, aumentando o lúmen interno dos tubos, com o intuito de maximizar a eficiência de carregamento

destes reservatórios. O inibidor foi carregado com o auxílio de uma bomba de vácuo, em que uma solução etanólica de DDA foi misturado com os nanotubos de haloisita. As técnicas de caracterização utilizadas foram TGA/DTG e DRX. Para a cinética de liberação, fez-se o uso de EIE como método indireto. Ainda, EIE e SVET foram utilizadas como técnicas para avaliação da propriedade de barreira e efeito autorreparador. Como resultados, foi constatado através do TGA/DTG o encapsulamento de aproximadamente 13,4 % de inibidor no interior da haloisita. Baseado nos diagramas de Nyquist e Bode, conclui-se que o inibidor de corrosão foi mais facilmente liberado no meio ácido do que nos meios básico e neutro. Ainda, EIE e SVET comprovaram a autorreparação do sistema dados maiores valores de módulo de impedância em baixa frequência e menores valores de densidade de corrente iônica para os sistemas contendo tintas aditivadas com containers encapsulados. Conclui-se, portanto, que a haloisita apresenta-se como potencial container para encapsular inibidor de corrosão, desenvolvendo revestimentos autorreparadores.

3.4.3 Nanocontainers à base de multicamadas de polieletrólitos sobre nanopartículas

Os containers à base de multicamadas de polieletrólitos são uma interessante perspectiva para a proteção contra a corrosão em sistemas autorreparadores (WEI et al., 2015). Estes podem ser utilizados como carreadores multifuncionais em variadas áreas além da anticorrosiva, como nas indústrias de sensores, fármacos, corantes, entre outros (DE VILLIERS et al., 2011; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

Polieletrólitos (PEs) são uma classe de polímeros constituídos de um número relativamente alto de grupos funcionais que estão carregados (cargas positivas ou negativas), ou podem se tornar carregados em certas condições (ABU-THABIT; HAMDY, 2016; ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010; DELCEA; MÖHWALD; SKIRTACH, 2011). Os PEs se dissociam em solventes polares, como a água, tornando a cadeia polimérica carregada e liberando íons de carga contrária na solução (ABU-THABIT; HAMDY, 2016), sendo alguns exemplos o poli(estireno sulfonato) (PSS), poli(etilenoimina) (PEI), poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMA), poli(vinil sulfato) (PVS), poli(allilamina) (PAH); além dos polieletrólitos naturais como ácidos nucléicos, proteínas e polissacarídeos (DE VILLIERS et al., 2011).

A fabricação das camadas de polieletrólitos em torno dos containers pode ser dada através de uma montagem *layer-by-layer(LbL)*, que consiste na auto-

organização alternada de polieletrólitos com cargas opostas na superfície de um *template*, como as nanopartículas de sílica (SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007). Primeiramente, o substrato carregado é imerso em uma solução contendo polieletrólitos de carga oposta, ocorrendo a adsorção da primeira monocamada em sua superfície. Então, o sistema é lavado de forma a retirar as espécies em excesso que não se ligaram ao *template*; sendo este posteriormente imerso em nova solução contendo polieletrólitos de carga oposta à da anterior, e dessa forma, constitui-se a multicamada (DE VILLIERS et al., 2011; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007). No caso dos revestimentos autorreparadores, os inibidores de corrosão também são alternadamente adicionados à multicamada, além dos polieletrólitos (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014).

Dessa forma, os containers à base de polieletrólitos utilizando a técnica *LbL* são promissores para sistemas complexos envolvendo o armazenamento de substâncias com propriedades desejadas e posterior liberação frente à estímulos externos, como os químicos (variação de pH, força iônica), físicos (temperatura, força mecânica, luz) e biológicos (enzimas e receptores) (DELCEA; MÖHWALD; SKIRTACH, 2011). No âmbito da corrosão, a mudança de pH é um estímulo efetivo para a liberação dos inibidores das multicamadas dos *LbL-containers*, já que todo início de processo corrosivo é acompanhado de mudança local de pH para valores mais baixos (ABU-THABIT; HAMDY, 2016), sendo fundamental que em meio neutro as camadas de polieletrólitos permanecem intactas, prevenindo a liberação indesejada do inibidor armazenado (SHCHUKIN; GRIGORIEV, 2012).

Falcón; Batista; Aoki (2014) estudaram o efeito autorreparador de um *primer* alquídico em substrato de aço carbono AISI 1020. Para tanto, utilizaram nanopartículas de SiO₂ com multicamadas de polieletrólitos, PEI e PSS, depositadas alternadamente com inibidor de corrosão dodecilamina, obtendo-se a estrutura SiO₂/PEI/PSS/dodecilamina/PSS/dodecilamina. A técnica IR foi aplicada para monitoramento da liberação do inibidor *in situ*. Como técnicas eletroquímicas foram utilizadas EIE e SVET; e como ensaio acelerado, o teste da câmara de névoa salina. Pelo monitoramento através do IR foi possível verificar o aumento da absorbância ao longo do tempo de imersão, no pico de 1596 cm⁻¹ característico do grupamento amino. A técnica EIE foi utilizada como forma de avaliar indiretamente a cinética de liberação do inibidor de corrosão para o meio ácido, básico e neutro, observando-se que em meio ácido (pH 2) a taxa de liberação do inibidor é quatro vezes maior do que para os

outros meios. Os resultados de EIE para o aço carbono revestido com o primer com e sem nanocontainers mostraram que a adição destes aumentou o diâmetro de arco capacitivo nas primeiras oito horas, aumentando a resistência à corrosão. Através da técnica SVET confirmou-se o efeito autorreparador do revestimento, com menores valores de densidade de corrente anódica ao longo do tempo de imersão em comparação ao sistema sem containers. Os testes de câmara de névoa salina indicaram menor formação de produto de corrosão e de *blisterings* na área do defeito para o sistema que continha os containers, após 96h de exposição à névoa.

Feng e Cheng. (2017) fabricaram nanopartículas de SiO₂ contendo multicamadas de polieletrólitos e inibidor de corrosão BTA para uso em revestimento epóxi aplicado em aço X65. Para a síntese da partícula, o container de SiO₂ foi carregado de forma alternada utilizando-se o método de deposição LbL, em que o sistema era alternadamente imerso em soluções contendo poli-(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDAC), poli-(sulfonato de estireno) (SPSS) e o inibidor BTA. Como estrutura final obteve-se a configuração PDDAC/SPSS/(BTA/SPSS)₂/PDDAC/SPSS. Como técnicas de caracterização foram utilizadas MEV, EDS, FTIR, TGA e espectroscopia de UV-vis, e como técnica eletroquímica a EIE. Pelas imagens obtidas por MEV constatou-se uma geometria globular das partículas com os polieletrólitos, e através das técnicas FTIR e EDS foi possível confirmar o encapsulamento do inibidor BTA. Utilizando-se o TGA concluiu-se que houve um encapsulamento de 6,7% de BTA nos containers produzidos; e através de UV-vis detectou-se uma maior facilidade de liberação do inibidor dos containers em meio ácido (pH 2) e básico (pH 11) do que em neutro. Os testes de EIE indicaram que o aumento da porcentagem de nanocontainers contendo BTA (8 wt.%) adicionado ao revestimento aumenta a resistência à corrosão do sistema, tanto em relação ao revestimento sem nanocontainers quanto em porcentagens menores de adição (2 wt.% e 5 wt.%); evidenciando o uso potencial das partículas sintetizadas para melhora nas propriedades anticorrosivas.

3.4.4 Cápsulas poliméricas

As cápsulas poliméricas são geralmente encontradas em escala micrométrica com formato esférico. As microcápsulas podem ser estruturalmente divididas em duas partes: o núcleo e a casca. No núcleo, parte intrínseca da estrutura, ficam armazenadas as substâncias ativas, que podem existir tanto como sólidos, líquidos

ou gases. A casca da cápsula, parte extrínseca, protege o núcleo de forma permanente, ou temporariamente, do meio em que esta está inserida (GHOSH et al., 2006).

Diferentes técnicas são utilizadas para o processo de microencapsulamento, e umas das técnicas mais comuns é a polimerização por emulsão. Primeiramente, ocorre a formação de uma emulsão, em que pequenas gotas de alta estabilidade são geradas. A emulsão óleo-em-água é bastante utilizada, em que um agente hidrofóbico (óleo), um surfactante e água são homogeneizados, em elevada rotação, para produzir gotas altamente dispersas e homogêneas. Em um segundo estágio, as gotas formadas na emulsão tem suas paredes externas polimerizadas, formando-se as cascas das cápsulas (GHOSH et al., 2006).

Dentre os variados tipos de revestimentos, o polimérico é o pioneiro na confecção de sistemas de autorreparação. Para estes sistemas, umas das fórmulas mais antigas e comumente encontradas na literatura são a síntese de cápsulas poliméricas em escala micrométrica contendo monômeros encapsulados de natureza similar aos da matriz polimérica, sendo necessário um agente catalítico ou radiação ultravioleta (UV) para o início da polimerização do monômero quando liberado no defeito do revestimento, retardando a evolução dos processos corrosivos. A deformação mecânica é muito utilizada como gatilho para a liberação desses formadores de filme e/ou inibidores do interior das cápsulas. Alguns exemplos de formadores de filme são o metilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, laurilmetacrilato, óleo de linhaça, éster de epóxi, epóxi bicomponente (ANDREEVA; SHCHUKIN, 2008; COTTING, 2017; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007).

Um exemplo de cápsula encontrada recorrentemente na literatura é a de poli(ureia-formaldeído) (PUF), contendo agentes polimerizáveis em seu núcleo. O processo de produção mais usual destas cápsulas faz uso de uréia, amônio e resorcinol, dissolvendo-os em solução com surfactante específico; e então o formador de filme/inibidor é adicionado formando-se a emulsão. Por último, o formaldeído é adicionado ao sistema, ajustando-se pH e temperatura para a polimerização e formação da cápsula (CORRÊA, 2017; COTTING, 2017; WEI et al., 2015)

Lang e Zhou. (2017) encapsularam óleo de linhaça em microcápsulas de PUF via polimerização *in situ* em emulsão óleo-em-água; com o intuito de aplicação em revestimentos epóxi autorreparadores. Dentre as técnicas de caracterização utilizadas para averiguação de morfologia e composição química, podem-se relacionar FTIR,

TGA e MEV. Utilizando-se a técnica FTIR, constatou-se pelo espectro obtido que as cápsulas eram compostas tanto de PUF (casca) quanto de óleo de linhaça (núcleo). Em relação ao TGA, foi possível concluir pelos termogramas que a quantidade deste presente no núcleo das cápsulas é de aproximadamente 82%. Pelas imagens de MEV comprovou-se formato esférico das cápsulas. Ainda, pela mesma técnica, verificou-se a performance de autorreparação do revestimento, fazendo-se um corte neste e observando nas imagens de MEV o aparecimento de um filme na área do defeito. Os autores concluíram que as microcápsulas sintetizadas possuem grande aplicação para a confecção de revestimentos autorreparadores.

Shahabudin; Yahya; Gan. (2016) encapsularam resina alquídica derivada do óleo de palma (também conhecido como azeite de dendê) em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído), com o intuito de se aplicar um material natural como agente de autorreparação. As técnicas de caracterização utilizadas foram ATR-FTIR e TGA/DSC. Constatou-se no espectro obtido por ATR-FTIR picos característicos tanto de PUF quanto da resina alquídica, comprovando a formação da cápsula e presença da resina. Através da técnica TGA/DSC indicou-se que a porcentagem de resina encapsulada foi em torno de 80-90%. Dessa forma, os autores concluíram que foi possível o encapsulamento de resina alquídica do óleo de palma em cápsulas PUF, tornando-a uma alternativa para uso em materiais autorreparadores.

3.5 Técnicas eletroquímicas para análise do processo corrosivo e verificação do efeito de autorreparação

As técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET) são amplamente utilizadas para verificar as propriedades anticorrosivas e o efeito de autorreparação dos revestimentos.

3.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Historicamente, a base da técnica EIE ocorreu em torno de 1880-1900 através do estudo de Oliver Heaviside, no qual o autor aplicou transformada de Laplace para a resposta transiente de circuitos elétricos (MACDONALD, 2006; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Também foi de sua autoria a criação dos termos indutância, capacitância e impedância, introduzindo os conceitos destes ao tratamento de

circuitos elétricos. Posteriormente, Warburg desenvolveu expressões para as respostas de impedância dos sistemas eletroquímicos associadas às leis de difusão (desenvolvidas por Fick) (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Em 1920, a técnica começou a ser aplicada em sistemas biológicos. Em 1950, começou a ser utilizada em sistemas de reações mais complexas. Epelboin e Loric estudaram os arcos indutivos em baixa frequência. Posteriormente, Macdonald e colaboradores, e Boukamp aplicaram técnicas de regressão não-lineares complexas aos dados obtidos por impedância, levando ao uso de circuitos elétricos equivalentes (CEE) como forma predominante na interpretação dos dados de EIE. A evolução da técnica continuou crescendo, com a organização de conferências dedicadas ao seu debate (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

A espectroscopia de impedância eletroquímica se tornou uma das principais técnicas aplicadas em estudos de corrosão (MANSFELD, 1990). Dentre os inúmeros fenômenos associados à sua percepção, podem-se citar a investigação dos mecanismos das reações eletroquímicas, processos de adsorção, medidas de capacidade dielétrica de materiais, análises de superfícies passivas, entre outros (HUANG et al., 2011; MACDONALD, 2006). Alguns exemplos de aplicação são no uso de inibidores de corrosão, revestimentos poliméricos, proteção anódica e proteção catódica (MANSFELD, 1990).

Basicamente, pode-se dizer que na EIE ocorre a aplicação de um potencial alternado com resposta de corrente também alternada para diferentes valores de frequência, utilizando sinais de baixa amplitude para não ocorrer a perturbação das propriedades do eletrodo. Ou seja, a aplicação de um potencial de modulação senoidal dado por (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2013):

$$V(t) = |\Delta V| \cos(\omega t) \quad (1)$$

Gera uma resposta de corrente dada por:

$$I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t + \Phi) \quad (2)$$

Em que Φ é o ângulo de fase. Análogo à Lei de Ohm, pode-se fazer a seguinte relação, obtendo-se a impedância (Z):

$$E(t) = Z \cdot I(t) \quad (3)$$

A impedância é dada como um valor complexo, possuindo, portanto, componente real (Z_r) e imaginário (Z_j), então:

$$Z = Z_r + jZ_j \quad (4)$$

A relação entre a impedância e o ângulo de fase pode ser dada através da relação:

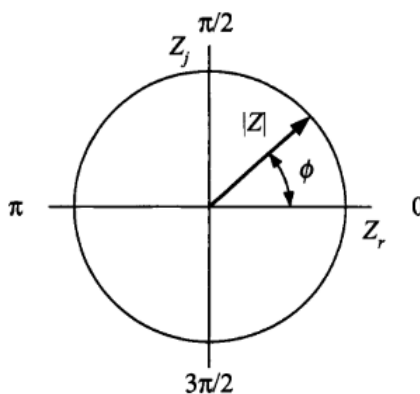
$$Z = |Z| \exp(j\Phi) \quad (5)$$

Em que $|Z|$ representa a magnitude do vetor impedância. A relação entre ângulo de fase e as componentes real e imaginária é obtida pela Equação (6):

$$\Phi = \arctg Z_j/Z_r \quad (6)$$

O diagrama de fasores, Figura 3, exemplifica os parâmetros abordados anteriormente, mostrando as suas relações.

Figura 3 - Diagrama de fasores relacionando parâmetros da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

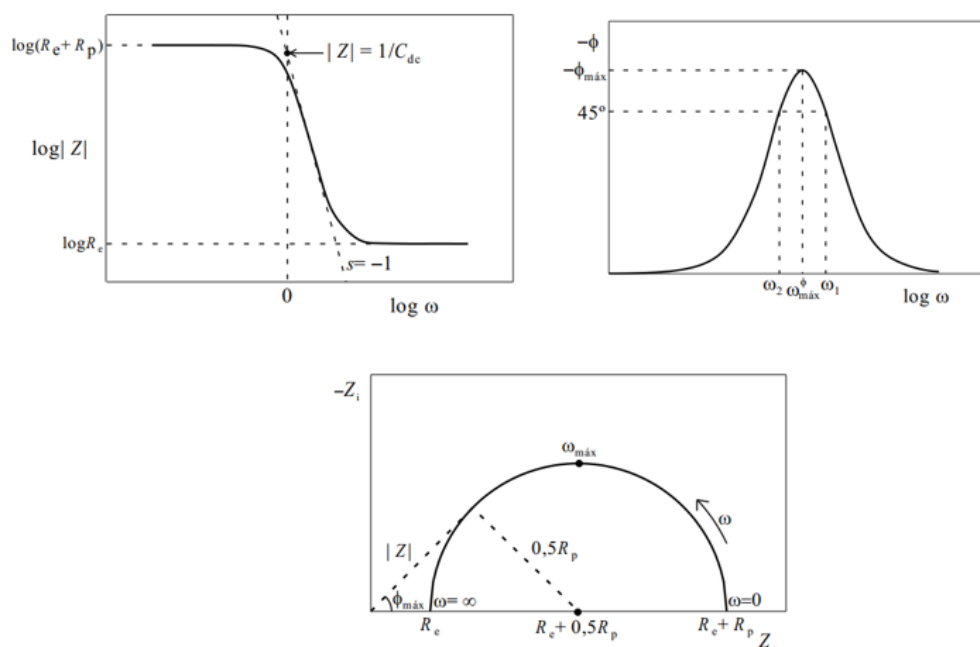


Fonte: Orazem e Tribollet (2008).

A representação da técnica é dada por diagramas, em especial o diagrama de Nyquist e os de Bode. O primeiro relaciona eixo imaginário, $-Z_j$ (Ohm.cm²) versus eixo real, Z_r (Ohm.cm²). Já nos diagramas de Bode plota-se o módulo de impedância (Ohm.cm²) e ângulo de fase ($-\Phi$, °) em função do logaritmo da frequência (Hz). Ambos os diagramas são importantes e úteis, e de preferência, devem ser apresentados juntos para a compreensão de uma maneira ampla dos dados de impedância (MACDONALD, 1990).

Abaixo, a Figura 4 apresenta o diagrama de Nyquist e os de Bode ilustrativo para um sistema metal/eletrólito.

Figura 4 - (a,b) Diagramas de Bode e (c) Diagrama de Nyquist para um sistema metal/eletrólito.



Fonte: Wolyneç (2003).

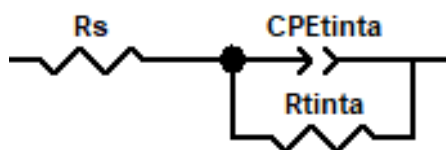
Um das aplicações mais bem sucedidas desta técnica tem sido em estudos de sistemas formados por superfícies metálicas com revestimento polimérico para averiguação das propriedades anticorrosivas; avaliando-se as suas mudanças ao longo do tempo de exposição em meios corrosivos (MANSFELD, 1995; TSAI; MANSFELD, 1993). A aplicação da EIE em sistemas revestidos torna possível obter informações como a presença de defeitos, reatividade das interfaces (revestimento/eletrólito e metal/eletrólito) e a eficiência da propriedade de barreira; parâmetros que são essenciais para análise da propensão à corrosão de um sistema de pintura (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

A aplicação da técnica se dá em dois passos principais: primeiramente, registra-se o espectro de impedância em solução eletrolítica para uma ampla faixa de frequência e posteriormente, analisa-se os dados obtidos por EIE através de simulações de circuitos equivalentes; comparando-se as magnitudes dos valores obtidos nas simulações ao longo do aumento no tempos de imersão (TSAI; MANSFELD, 1993).

A escolha coerente do circuito elétrico equivalente (CEE) para simulação dos resultados obtidos por EIE é de fundamental importância e ocorre de forma a respeitar duas condições fundamentais no uso destes. A primeira condição diz respeito ao fato de que todos elementos do modelo do circuito proposto devem possuir um sentido físico claro, ou seja, devem estar associados com as propriedades físicas do sistema que geram aquele tipo de resposta elétrica no circuito. A segunda, que os circuitos devem possuir as curvas das simulações (*fittings*) com a menor diferença possível em relação aos dados adquiridos pela análise, de forma que o erro, além de pequeno, não deve ser recorrente ao longo de uma ampla faixa de frequências. Ainda, o CEE deve ser o mais simples possível, ou seja, se eliminando elementos as condições acima ainda estão válidas, então o circuito deve ser simplificado.

Para sistemas revestidos contendo filmes poliméricos com boa propriedade de barreira anticorrosiva, e nos quais não houve degradação e/ou formação de defeitos, pode-se construir CEE através das simulações dos dados obtidos por EIE como no esquema apresentado na Figura 5. Cotting (2017) utilizou tinta com alto teor de sólidos que atende norma PETROBRAS N-2680 para o revestimento de aço carbono, imergindo o sistema em meio de NaCl 0,1 mol/L. Após 6 horas de imersão, obteve os dados de EIE e simulou utilizando CEE contendo uma constante de tempo, associada aos elementos de fase constante (CPE_{tinta}) e resistência da tinta (R_{tinta}). Tal fato indica uma boa propriedade de barreira do revestimento nos sistemas sem defeitos, dificultando a permeação do eletrólito até a superfície metálica.

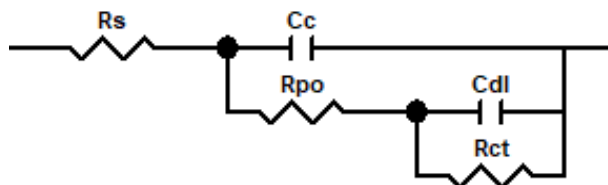
Figura 5 - Circuito elétrico equivalente para um sistema de tinta de alto teor de sólidos em substrato de aço carbono.



Fonte: Cotting (2017)

A Figura 6 apresenta uma simulação utilizada por muitos autores (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; M. KENDIG; F. MANSFELD; TSAI, 1983; MANSFELD, 1990, 1993; MANSFELD; JEANJAQUET; KENDIG, 1986; MANSFELD; KENDIG; TSAI, 1982; TSAI; MANSFELD, 1993) para descrever sistemas compostos de revestimento polimérico em superfícies metálicas expostos à meios corrosivos, em filmes que sofreram degradação e/ou não apresentaram uma propriedade de barreira efetiva dos revestimentos (presença de poros, por exemplo).

Figura 6 - Circuito elétrico equivalente utilizado para simulação de sistemas de revestimento polimérico em superfícies metálicas.

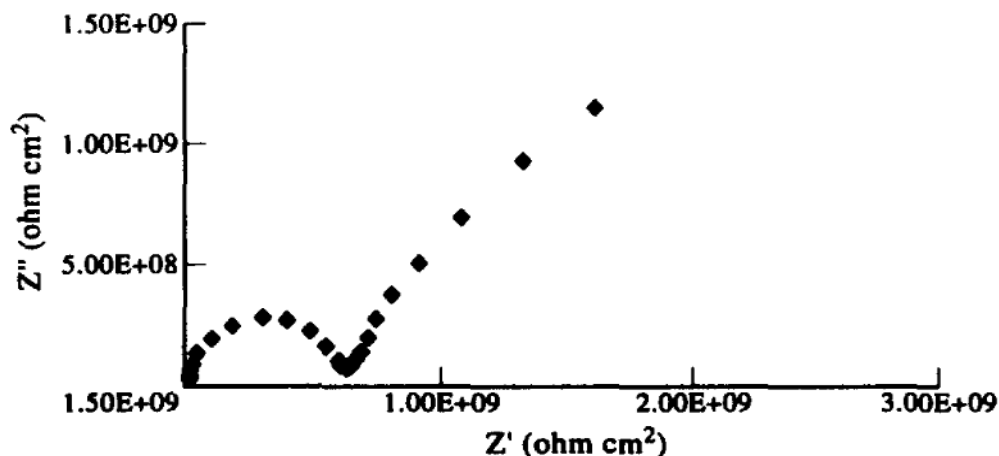


Fonte: Adaptado de Mansfeld (1990).

Em que, R_s é a resistência da solução, C_c é a capacitância do revestimento, R_{po} é a resistência do poro do revestimento à penetração do eletrólito, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} a resistência à transferência de cargas (M. KENDIG; F. MANSFELD; TSAI, 1983; MANSFELD, 1993). Em algumas situações, substitui-se o elemento C (capacitor) pelo CPE (elemento de fase constante), considerando o comportamento eletroquímico que não corresponde exatamente ao de um capacitor ideal (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

A Figura 7 traz o diagrama de Nyquist de um filme em que houve permeação de eletrólito, sendo o aço revestido com fluoropolímero e imerso durante 30 dias em solução de sulfato de sódio.

Figura 7 - Diagrama de Nyquist para um sistema formado de aço revestido com fluoropolímero (30 μm) após 30 dias de imersão em solução de sulfato de sódio.



Fonte: Bonora; Deflorian; Fedrizzi (1996).

Para a validação da técnica costuma-se aplicar as transformadas de Kramers-Kronig (K-K), em que verifica se o sistema está em conformidade com as restrições da Teoria dos Sistemas Lineares, base fundamental para esta análise. Quatro diretrizes principais devem ser seguidas: o sistema deve ser descrito por equações lineares e então, o princípio da superposição deve ser válido; o sistema deve ser

estável, e permanecer no estado estacionário, de forma que removendo a sua perturbação deve voltar ao seu estado inicial; o sistema deve ser causal, não produzindo resposta antes de $t=0$ e a impedância deve ser finita (MACDONALD, 2006).

Borisova et al. (2013) utilizaram a técnica EIS para análise da propriedade de barreira dos sistemas em que foram aplicados containers com diferentes tamanhos, de diâmetro 80 e 700 nm, analisando a influência deste parâmetro. De posse dos diagramas após 30 dias de imersão em solução de NaCl 1 mol/L, duas dependências puderam ser detectadas: os containers que possuíam maiores tamanhos obtiveram menor resistência à corrosão e altas concentrações deterioraram a propriedade de barreira do revestimento, em ambos os tamanhos. Os autores concluíram que grandes tamanhos de containers geram uma maior tensão e defeitos nos revestimentos orgânicos devido à incorporação dos containers de grandes diâmetros e provável formação de aglomerados.

Hollamby et al. (2011) analisaram através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica a influência da incorporação de nanopartículas de sílica mesoporosa contendo BTA e também da adição do inibidor direto na matriz do revestimento de poliéster, em substrato de aço galvanizado. Constatou-se que, após 4 dias de imersão, o sistema que continha os containers com o inibidor apresentou maior valor de módulo de impedância em baixa frequência (em torno de 10^8 Ohm. cm^2) do que o sistema contendo inibidor diretamente adicionado à matriz ($|Z| = 10^5$ Ohm. cm^2) e do sistema contendo somente o revestimento ($|Z| = 10^4$ Ohm. cm^2). Dessa forma, comprovou-se que os containers sintetizados contendo BTA aumentaram a propriedade de barreira do revestimento.

3.5.2 Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET)

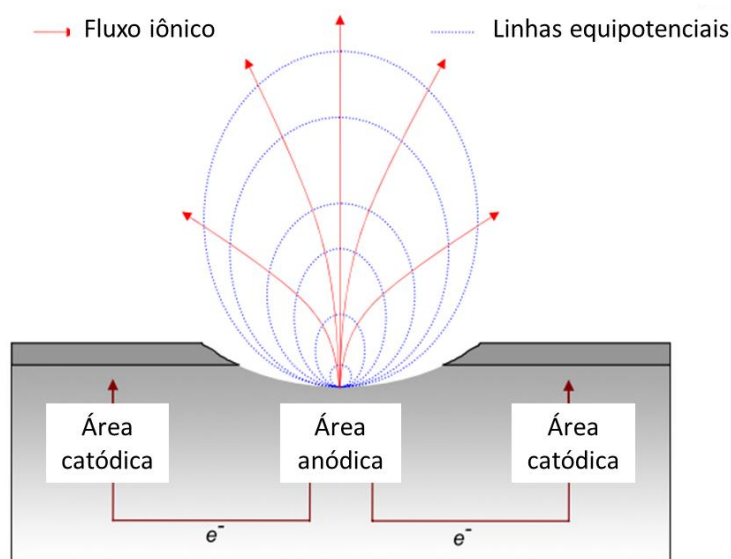
A técnica foi desenvolvida para aplicação em meio biológico, para detecção de corrente iônica envolvida nos processos de diferenciação celular, morfogênese, regeneração de tecidos e eletrofisiologia, nas décadas de 1960-1980. Posteriormente, nos anos de 1980, associou-se o SVET à análise dos processos corrosivos, através de estudos realizados por H. S. Issacs (BASTOS et al., 2017; GNEDENKOV et al., 2016; ISAACS, 1988; KALLIP et al., 2010).

Atualmente, no campo da corrosão, a técnica eletroquímica local tem sido utilizada para pesquisas envolvendo diferentes tipos de corrosão, como por pites,

galvânica, microbiológica, em torno do cordão de solda e corrosão sob tensão (BASTOS et al., 2017; GNEDENKOV et al., 2016; YAN et al., 2010); além da aplicação para análise de superfícies metálicas contendo revestimento, fornecendo informações acerca das interações eletroquímicas entre o substrato (região do defeito) e o revestimento, como por exemplo, na avaliação de revestimentos autorreparadores (COTTING, 2017; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; GNEDENKOV et al., 2016; LIU et al., 2018; YAN et al., 2010).

Basicamente, na corrosão utiliza-se o conceito de que processos eletroquímicos (áreas anódicas e catódicas separadas espacialmente) originam fluxo de corrente iônica no eletrólito e um correspondente fluxo elétrico através do metal, promovendo-se o balanceamento de cargas. Este fluxo de corrente iônica no eletrólito leva a um gradiente de potencial detectado por um microeletrodo vibratório responsável pela varredura da amostra, vibrando na direção normal e paralela à sua superfície (AKID; GARMA, 2004; BASTOS et al., 2017; GNEDENKOV et al., 2016; YAN et al., 2010). A Figura 8 representa um diagrama esquemático do fluxo de corrente iônica e o campo elétrico em um substrato metálico imerso em solução eletrolítica.

Figura 8 - Fluxo de corrente e campo elétrico na região eletroquimicamente ativa de um metal em um eletrólito.



Fonte: Rossi et al. (2008).

O gradiente de potencial é convertido em densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), gerando os mapas característicos da técnica e permitindo a análise da

extensão dos processos corrosivos na superfície do material em estudo (BASTOS et al., 2017; KALLIP et al., 2010; ROSSI et al., 2008; UPADHYAY; BATTOCCHI, 2016).

A relação entre gradiente de potencial e densidade de corrente iônica é dada através de (AE-SVET):

$$V = \frac{I \rho}{2 \pi d} \quad (7)$$

Em que:

V = potencial medido;

I = intensidade de corrente;

ρ = resistividade da solução

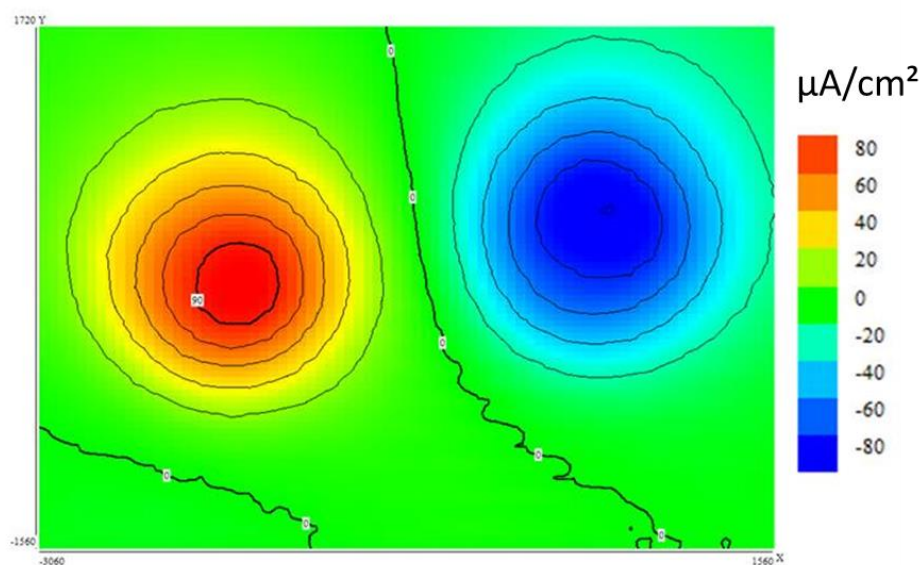
d = distância da sonda à fonte de corrente

Ainda sobre a técnica, a relação entre o gradiente de potencial medido e a densidade de corrente associada a este está intrinsicamente ligado ao processo de calibração do equipamento. Nesta, o microeletrodo de calibração (fonte de corrente) é colocado a uma distância usual de 150 μm do microeletrodo vibratório, aplicando uma corrente conhecida (geralmente 60 nA). Então, durante a calibração, mede-se a diferença de potencial (ΔV) entre os microeletrodos, e sabendo-se a densidade de corrente teórica (i), cria-se um fator de proporcionalidade entre ΔV e i, aplicando-o às futuras análises. É importante salientar que, alterando-se a frequência e amplitude de vibração do eletrodo vibratório, necessita-se de uma re-calibração do equipamento (BASTOS et al., 2017).

Alguns parâmetros experimentais são de suma importância para uma boa análise: a distância da superfície à sonda deve ser entre 100 μm e 300 μm , pois valores acima e abaixo levam à perda de dados de corrente; a sonda deve estar com boa platinização (acima ou igual a 1 nF), escolher o número de pontos (grid) adequados para cada amostra de forma a se obter mapas com nitidez de linhas, entre outros (BASTOS et al., 2017; BASTOS; QUEVEDO; FERREIRA, 2015).

Para exemplificação dos mapas obtidos por SVET, a Figura 9 mostra o mapa constituído do par galvânico Zn-Fe, permitindo a visualização da região anódica e catódica e os valores da densidade de corrente iônica;

Figura 9 - Mapa obtido por SVET do par galvânico Zn-Fe, revelando a área anódica e catódica, e os valores de densidade de corrente iônica.



Fonte: Autoria própria.

Falcón; Batista; Aoki (2014) aplicaram a técnica SVET para confirmar o efeito de autorreparação de sistema contendo dodecilamina encapsulada em nanopartículas de sílica (sintetizadas pelo método LbL). Obteve-se os mapas característicos do sistema que continha o filme com os containers e de outro sistema que continha somente o primer. De posse dos mapas característicos, constatou-se que no sistema em que os containers foram adicionados, a densidade de corrente após 20,5 h de imersão foi extremamente baixa, mostrando a inatividade do material, com mapa na coloração verde ao longo da sua extensão. Já para o sistema contendo o filme sem as partículas, obteve-se densidade de corrente anódica significativa para este tempo de imersão, em aproximadamente $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao longo do defeito, comprovando a eficiência dos containers em promover a autorreparação do filme.

Fix et al. (2009) aplicaram o SVET para o estudo da proteção à corrosão ativa de sistemas contendo haloisita carregada com 8-HQ em filmes híbridos produzidos por sol-gel e aplicados em substrato de alumínio. Constatou-se que, no mapa contendo apenas substrato revestido com o filme sem containers, houve aumento da densidade de corrente anódica com o aumento do tempo de imersão, evidenciando a evolução do processo corrosivo. No sistema que houve adição de nanotubos de haloisita sem inibidor, a densidade de corrente anódica apresentou valores menores do que da situação anterior, o que condiz com o aumento da propriedade de barreira somente pela incorporação destes compostos. Na terceira situação, em que mapas

de SVET foram confeccionados para o sistema que continha o filme com o inibidor encapsulado na haloisita, percebeu-se que inicialmente há a detecção do processo corrosivo, mas sendo constante ao longo do tempo de imersão, devido aos baixos valores de densidade de corrente anódica obtidos.

3.6 Ensaio de aderência – teste de *pull-off*

Existem diversos tipos de ensaios de aderência que são aplicados na prática e em sua grande maioria, determinados componentes, como *stubs*, ficam presos ao revestimento/substrato e então, uma máquina de tração é utilizada para separar os materiais. Alguns dos tipos de testes de aderência incluem cisalhamento, descascamento, tração, entre outros. (BISHOP, 2015).

Em materiais como tintas, e revestimentos de uma forma geral, o conceito de combinar diferentes componentes em uma estrutura comum de filme baseia-se na premissa de que camadas distintas irão se aderir uma à outra. Sem esta importante propriedade as camadas podem delaminar e não promover o mínimo necessário para uma boa propriedade de adesão (MORRIS, 2017).

As tintas compostas por resina epóxi possuem, em grande parte, baixa retração, boa resistência química e altas forças de tração para arrancamento do revestimento no teste *pull-off*, com a performance melhor do que tintas à base de resina poliuretano e acrílicas, por exemplo (PARK; KIM, 2021).

Em um teste típico de aderência, pelo método *pull-off*, o primeiro passo é colocar adequadamente o “*pull-stub*” na superfície das chapas de aço pintadas. Os *stubs* são adicionados ao sistema utilizando uma resina epóxi, fixando-os às chapas pintadas. Uma vez que a resina é curada, um pistão de compressão (o utilizado nesta tese foi o F-8) é alinhado ao *stub*. O módulo de controle é composto por uma coluna de gás pressurizado de CO₂ e, em seguida, conectado ao pistão por meio de uma mangueira. Então, ocorre o aumento da pressão até que o *stub* seja arrancado da superfície das chapas (ou até se atingir a pressão máxima do equipamento), registrando-se o valor de pressão de ruptura (psi) e realizando a posterior conversão em tensão de arrancamento (MPa), conforme a Equação 8 (PATTI QUANTUM SERIES OPERATOR’S MANUAL).

$$T = \left(\frac{(BP \times Ag) - C}{A_{ps}} \right) * 0,00689 \quad (8)$$

Em que

T = tensão de arrancamento (Mpa)

BP = pressão de ruptura (psi)

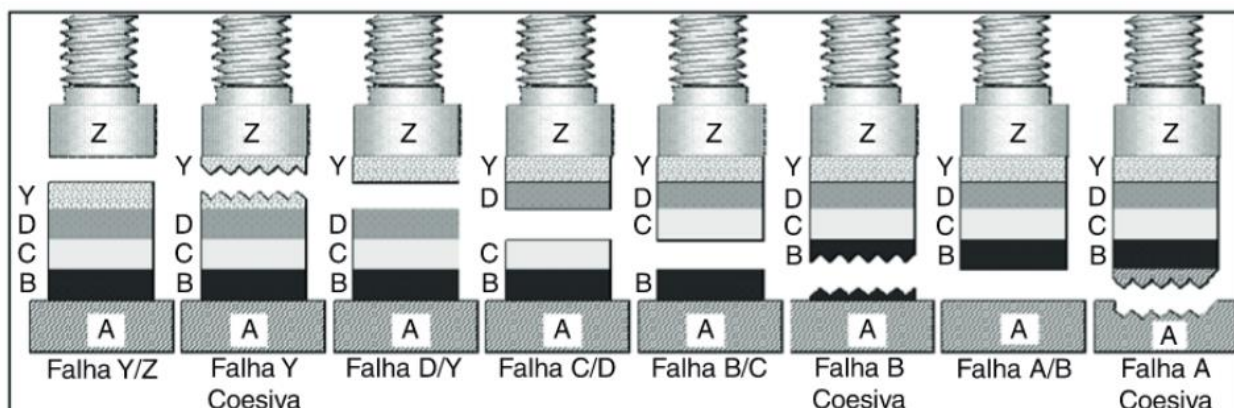
Ag = área de contato (valor de 7,91 in² para o pistão F-8)

C = constante do pistão (valor de 0,510 lbs para o pistão F-8)

Aps = área do pull-stub (valor de 0,1963 in² para o stub de 0,5``)

Posteriormente ao arrancamento, os *stubs* e a área de ensaio na superfície da chapa são analisados de acordo com norma ABNT NBR 15877. Nesta, o percentual de falhas adesivas e coesivas é dado de acordo com a Figura 10 (ABNT NBR 15877, 2010).

Figura 10 - Imagem esquemática da relação entre os tipos de falhas e a forma de destacamento dos *stubs*.



Fonte: Norma ABNT NBR 15877 (2010).

O conceito de falhas adesivas e coesivas ocorre da seguinte forma: falhas adesivas relacionam-se ao destacamento entre as diferentes camadas pintadas em uma chapa metálica, incluindo o destacamento entre a primeira camada e o substrato metálico; enquanto falhas coesivas são relativas ao rompimento que ocorre no seio de uma mesma camada de tinta. O pior tipo de rompimento ocorre numa falha adesiva entre o substrato/primer, caracterizada acima, Figura 10, pela falha adesiva A/B. Neste tipo de falha, a falta de aderência da tinta com o substrato permite que o metal fique totalmente exposto, e assim levando a evolução dos processos corrosivos. A resistência ao arrancamento é calculada com base na carga máxima do equipamento, parâmetros de calibração e pela área submetida à tensão (COTTING, 2017; ABNT NBR 15877, 2010).

3.7 Ensaios acelerados de corrosão – câmara de névoa salina

Os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina são realizados seguindo normas técnicas, como por exemplo, ASTM B 117-19; ASTM D714-17, ISO 9227, dentre outras.

A ideia básica da técnica é que os materiais fiquem expostos a uma névoa salina, com temperatura e período específicos, para analisar a resistência à corrosão dos materiais, dada a visualização ou não de produto de corrosão e/ou formação de *blisterings*. Este ensaio acelerado tem uma grande aplicação prática e industrial, pois pode simular ambiente agressivos salinos a que os materiais estarão expostos quando forem utilizados para determinada função, tendo-se uma constatação à priori do seu desempenho anticorrosivo.

Uma das normas mais seguidas é a ASTM B 117-19 (2019) (“Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus : B117-19”, 2019), que traz em seu escopo as diretrizes básicas abordadas: a montagem, procedimentos e condições requeridas para criar e manter a câmara e a atmosfera de névoa no teste.

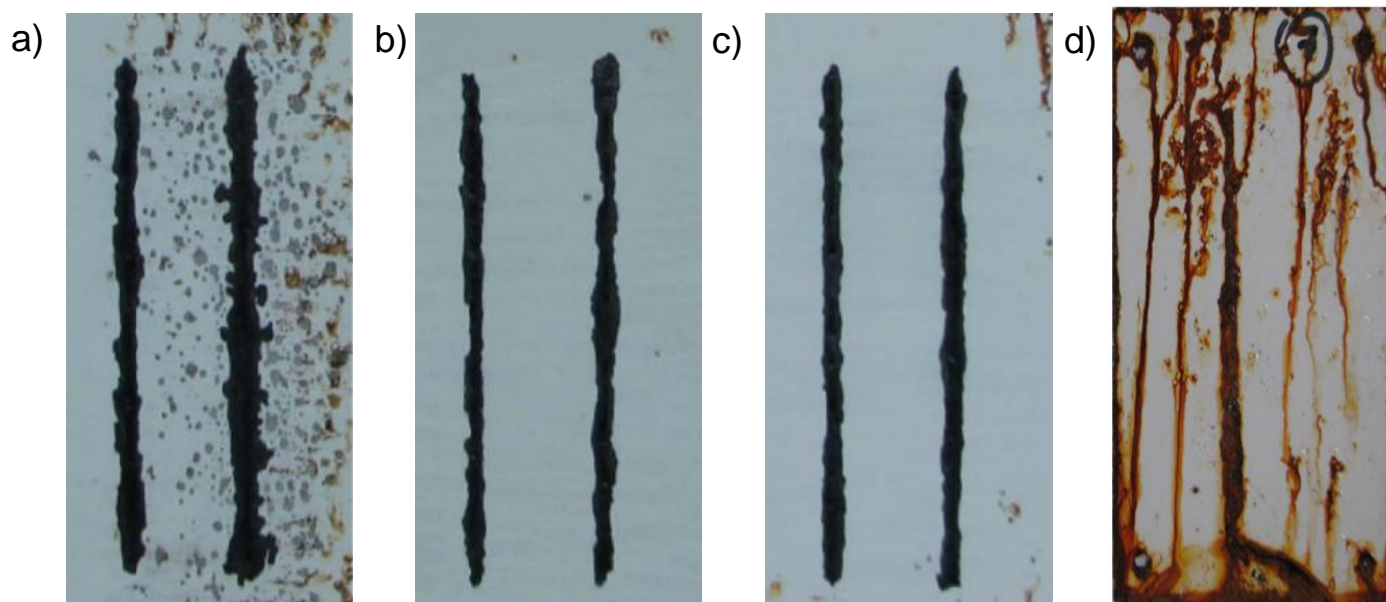
Segundo norma ASTM B 117-19 (2019) as amostras são colocadas no interior da câmara de névoa salina com a posição entre 15° e 30° da vertical e preferencialmente paralelas à direção principal do fluxo da névoa, em temperatura de $35 \pm 1,1-1,7$ °C. A solução salina deve ser preparada dissolvendo-se 5 ± 1 partes de massa de NaCl para 95 partes de água, com pH entre 6,5-7,2.

A norma D714-02 (2017) (“Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints: D714-02”, 2017) é bastante utilizada para avaliação dos *blisterings* formados nos sistemas contendo pintura. Esta avaliação é feita comparando-se imagens, que são as referências padrões, com as amostras após os testes de névoa, analisando-se o tamanho e frequência dos *blisterings* obtidos.

Shchukina; Shchukin; Grigoriev (2018) aplicaram o teste de névoa salina em revestimentos autorreparadores. Os autores realizaram estudos comparativos da performance anticorrosiva de quatro sistemas: o primeiro composto somente de tinta poliépoxi em pó, o segundo de tinta contendo haloisita carregada com 8-HQ, o terceiro de tinta contendo sílica mesoporosa carregada com 8-HQ e o quarto de tinta contendo o inibidor incorporado diretamente na matriz. Foi feito o risco no centro das amostras, posteriormente expondo-as na câmara. Constatou-se uma redução no efeito de delaminação de 2-3 vezes e supressão da corrosão por pites em ambas amostras

aditivadas contendo containers encapsulados com inibidor, Fig. 11 (b) e (c), em relação ao sistema que continha somente a tinta, Fig. 11 (a). Observou-se também que, após 260 h de teste, a amostra contendo o inibidor adicionado diretamente na matriz estava totalmente degradada, como mostra a Figura 11 (d). Com isso, os autores constaram que o encapsulamento do inibidor nos nanocontainers de sílica e haloisita teve grande eficiência na ação anticorrosiva das amostras, e que o uso de containers para o encapsulamento de inibidor de corrosão é de fato essencial para retardar a degradação das tintas. A Fig. (b) e (c) exemplifica a tinta aditivada com inibidor encapsulado em haloisita e sílica, respectivamente; enquanto a Fig. (d) mostra este mesmo inibidor adicionado diretamente na matriz polimérica. Os autores justificam que a deterioração significativamente maior da amostra (d) é devido a interações dos grupos hidroxyl da 8- HQ com os derivados da matriz epóxi, que levam à formação de microporos no revestimento facilitando a penetração de ânions cloreto.

Figura 11 - Teste de névoa salina para (a) revestimento comercial em pó de poliepoxi, (b) revestimento contendo haloisita carregada com 8-HQ, (c) revestimento contendo sílica mesoporosa carregada com 8-HQ e (d) revestimento contendo 8-HQ incorporado diretamente na matriz, em todos os casos após 260h de névoa.



Fonte: Shchukina; Shchukin; Grigoriev (2018).

3.8 Técnicas de caracterização dos containers sintetizados

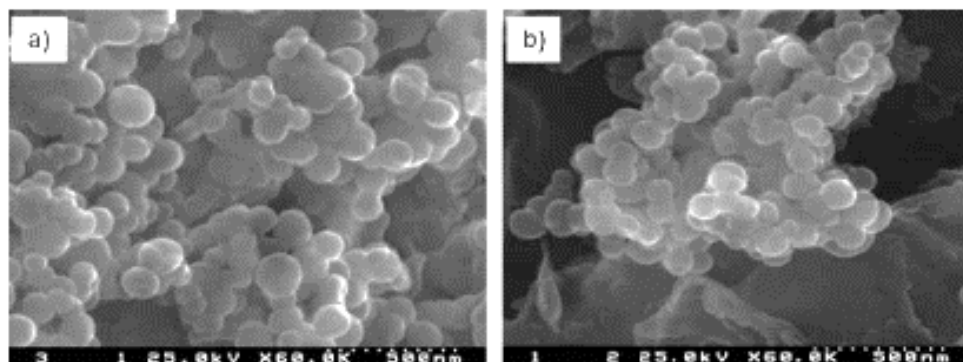
As técnicas de caracterização são de suma importância para que se analise variados fatores que não os eletroquímicos no campo da corrosão, como a presença

de poros na nanoestrutura, o tipo de isoterma, área superficial e volume de poro característicos dos containers, estabilidade química das amostras, entre outras.

3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica baseia-se na geração de um feixe de elétrons primários, por uma fonte termoiônica ou uma fonte de emissão, que são acelerados de 0,1 até 40 keV, passando por uma série de lentes e atinge a superfície da amostra, escaneando-a. As imagens produzidas por MEV resultam do impacto do feixe de elétrons no material de interesse, produzindo diferentes tipos de sinais ao longo de cada ponto da amostra que está sendo varrida. Os mais comuns são os elétrons retroespalhados (BSE), os elétrons secundários (SE), os elétrons difratados retroespalhados (EBSD) e os característicos raios-X, analisados através de detector específico (EDS) integrado ao microscópio eletrônico de varredura (BOGNER et al., 2007; SCHULSON, 1977; TORRES; RAMÍREZ, 2011). Abaixo, a Figura 12 (a) e (b) exemplifica nanocontainers de sílica sintetizados pelo método de uma etapa (*one step*).

Figura 12 - Imagens de elétrons secundários (SE) obtida por MEV para amostras de nanocontainers de sílica sintetizadas pelo método de uma etapa (*one step*).



Fonte: Maia et al. (2012).

3.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

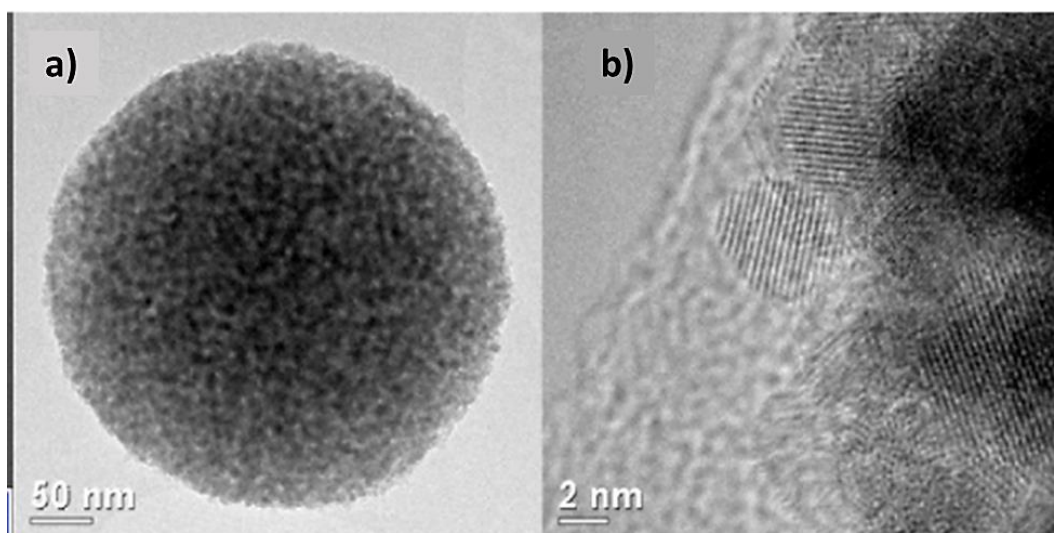
A técnica tem sido amplamente utilizada na ciência dos materiais e engenharia. Basicamente pode-se dizer que a diferença fundamental entre MEV e MET é em relação a energia emitida pela fonte de elétrons, sendo que para a MET o valor é muito superior ao do MEV, em torno de 80-300 keV, fato fundamental para permitir a penetração através do material (INKSON, 2016).

De forma semelhante, um feixe eletrônico é gerado de uma fonte e passa por uma série de lentes eletromagnéticas, até atingir a superfície da amostra. A espessura da amostra utilizada nesta técnica geralmente deve possuir, se possível, baixo valor na ordem de grandeza nanométrica para que os elétrons a atravessem, sendo que fatores como densidade e composição de espécie influenciam na análise (TANG; YANG, 2017).

Existem diferentes variações de equipamentos envolvendo a técnica, de forma a se obter a maior quantidade de informações possível de uma determinada amostra, como o *HRTEM* (*high-resolution TEM*). Este modo é apropriado para espécies finas. (INKSON, 2016).

Em containers porosos é comum encontrar micrografias em trabalhos científicos destacando as estruturas pouco densas dos materiais, caracterizadas pela coloração menos intensa do tom de preto, e ainda, em sua maioria, sendo possível visualizar os canais que compõem essas estruturas. Para exemplificar, a Figura 13 expõe micrografias obtidas por MET, com uma voltagem de aceleração de 300 kV, para nanocontainers mesoporosos de zircônia (LEONETTI et al., 2021). A Fig 13 (a) mostra as estruturas porosas dos containers e a Fig 13 (b) evidencia os canais no interior dos containers.

Figura 13 - Micrografias obtidas por MET para amostras de nanocontainers de zircônia mesoporosa em diferentes escalas (a) menor magnitude e (b) maior magnitude.



Fonte: Leonetti et al. (2021).

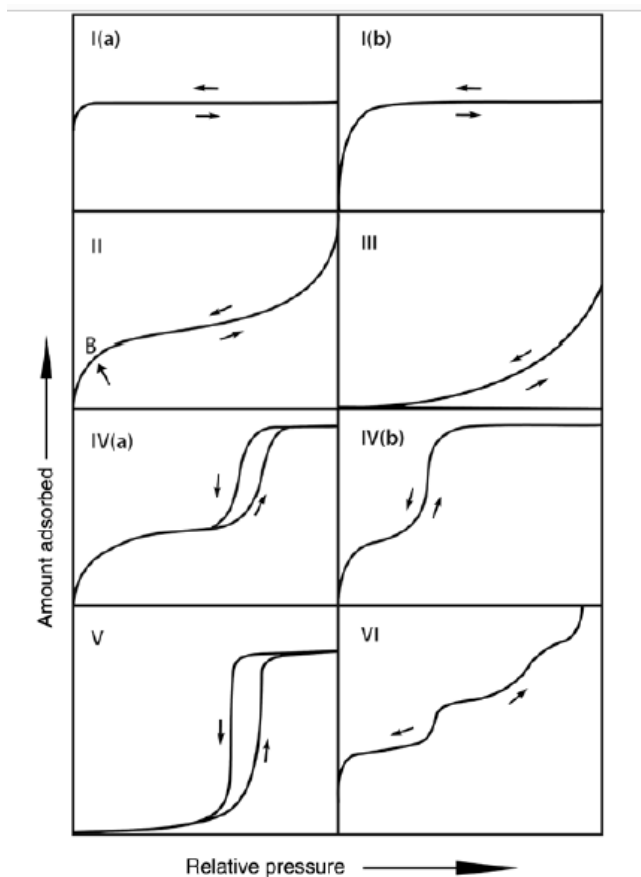
3.8.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂)

A técnica de adsorção-dessorção de N₂ tem sido amplamente utilizada para caracterização da estrutura porosa de sólidos, fornecendo informações como área superficial e distribuição de tamanho e volume de poro (CIMINO et al., 2013; ZENG et al., 2017). A sorção de nitrogênio a 77 K tornou-se padrão para análise de materiais com poros entre 0,5-50 nm (ZELENKA, 2016). Os poros são classificados de acordo com o seu tamanho, sendo microporos os que possuem diâmetro menor do que 2 nm, mesoporos para os que tem poros entre 2-50 nm e macroporos para os de diâmetro acima de 50 nm (MONSON, 2012; ZELENKA, 2016)

O princípio básico da técnica de sorção ocorre pela exposição de um sólido à um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, iniciando o processo de adsorção do gás injetado neste sólido. Após um determinado tempo, a massa do sólido vai aumentando e a pressão do gás diminuindo, até que ambos assumem um valor constante; e então, relaciona-se a quantidade de gás envolvido no processo de sorção à diminuição da pressão (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

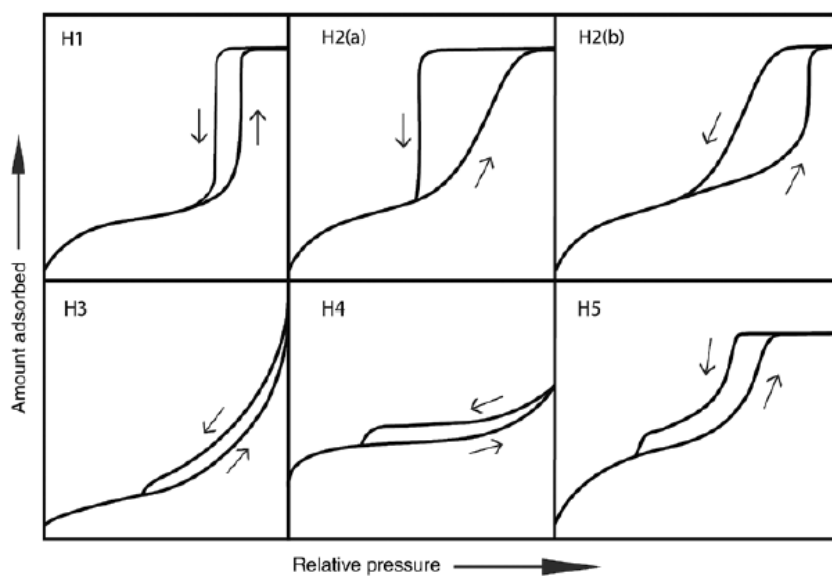
São levantadas isotermas de adsorção-dessorção, que possuem variadas formas de *loops* de histerese. A mais nova classificação foi atualizada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), devido a novas isotermas associados a novas estruturas porosas, englobando a antiga classificação (1985) e a original, realizada por de Boer em 1972 (THOMMES et al., 2015; ZENG et al., 2017). A Figura 14 apresenta as isotermas utilizadas para caracterização dos materiais, que varia de isotermas do tipo I até isotermas do tipo VI. A Fig. 15 apresenta as formas de loops das histereses, variando do tipo H1 até H5.

Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção utilizados para caracterização de materiais porosos, variando do tipo I até tipo VI.



Fonte: Thommes et al. (2015).

Figura 15 - Relação das formas dos loops das histereses, que varia do tipo H1 até o H5.



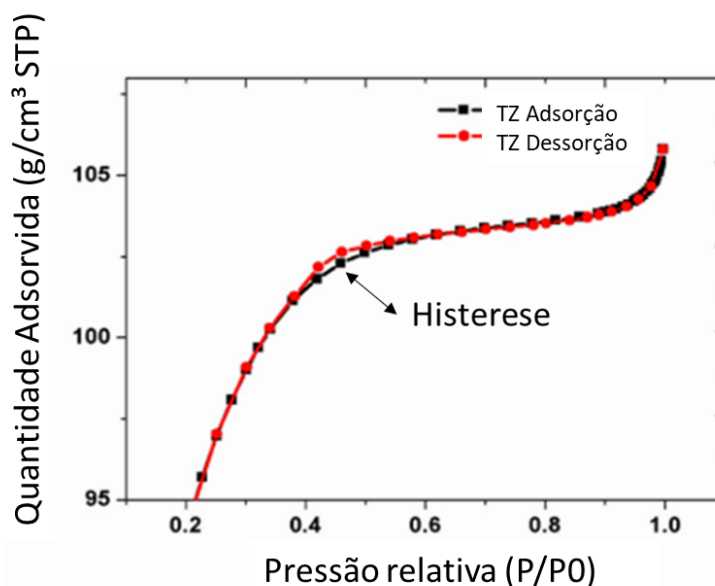
Fonte: Thommes et al. (2015).

A isoterma do tipo IV está associada aos sólidos mesoporosos e o volume do mesoporo é obtido através de relações utilizando a densidade de condensação do nitrogênio líquido ($0,808 \text{ g/cm}^3$). Para obter a área superficial, o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) é aplicado como padrão para determinação de área específica. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; SING, 2001). Para estimar o diâmetro e volume dos poros, o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) é amplamente utilizado, atribuindo uma relação entre estes parâmetros e a pressão de condensação nos poros (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; THOMMES et al., 2015).

Os diferentes formatos de histereses estão diretamente relacionados com as características porosas dos materiais, como por exemplo, o formato do poro. Nas histereses do tipo H3, a sorção de N_2 ocorre em valores altos de P/P_0 , sendo que este comportamento pode ser causado por estruturas rígidas agregadas ou por poros com formato do tipo fenda. Já a histerese do tipo H4 são observados para materiais com estruturas porosas complexas, possuindo formatos e tamanhos variados; e alguns dos materiais que tipicamente possuem essa histerese são as zeólitas e carbono poroso (THOMMES, 2010; THOMMES et al., 2015).

Simon et al. (2020) sintetizaram compostos mesoporosos formados de TiO_2 - ZrO_2 com o intuito de aplicar no desenvolvimento de superfícies auto-limpantes. Como caracterização, entre outras técnicas utilizadas aplicou-se a adsorção-dessorção de N_2 . A área superficial obtida, pelo método BET, foi de $333,2 \text{ m}^2/\text{g}$, com diâmetro de poro e volume de poro, calculado por BJH, nos valores de $2,5 \text{ nm}$ e $0,163 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Os autores concluíram que a isoterma obtida foi do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, com uma estreita região de histerese. A Fig. 16 mostra a isoterma do tipo IV, com histerese H4, obtida no trabalho.

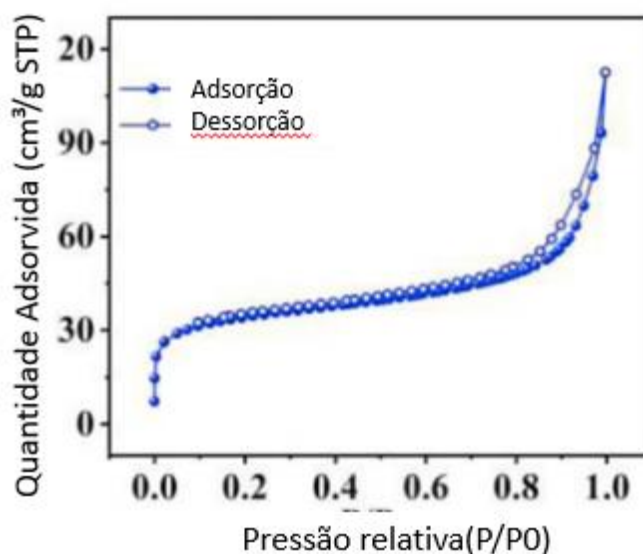
Figura 16 - Isoterma de adsorção do tipo IV características de materiais mesoporosos, com loop no formato H4, para amostras de TiO₂-ZrO₂ sintetizadas.



Fonte: Adaptado de Simon et al. (2020).

Yan et al. (2021) sintetizaram nanocontainers esféricos de ZrO₂ para o uso como sensores de NO₂. Dentre as técnicas de caracterização, utilizou-se a adsorção-dessorção de N₂. Como resultado, o valor de área superficial, calculado pelo método BET, foi de 124,23 m²/g, sendo os valores de diâmetro do poro e volume de poro, obtidos por BJH, de 4,85 nm e 0,15 mL/g. A isoterma obtida foi do tipo IV, com histerese do tipo H3. A Figura 17 reporta a isoterma obtida no trabalho.

Figura 17 - Isoterma de adsorção do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, com histerese em loop H3, para nanocontainers de ZrO₂.



Fonte: Adaptado de Yan et al. (2021).

3.8.4 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)

A termogravimetria é um ramo dentro das análises térmicas que relaciona a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (*scanning mode*) ou em função do tempo (*isothermal mode*). Desta forma, a técnica é utilizada para prover dados de estabilidade térmica e decomposição dos materiais de estudo e também examinar a cinética dos processos físico-químicos de interesse (DEMENT'EVA et al., 2014; HATAKEYAMA; QUINN, 1994; JAIN; MEHRA; RANADE, 2016; MENCZEL; PRIME, 2008; SHI et al., 2018; SOARES et al., 2014).

Diversos fatores como massa, volume e formato da amostra, a natureza do porta-amostra, o gás utilizado e a taxa de varredura influenciam nos resultados obtidos. O gás de purga que flui no sistema pode criar uma atmosfera inerte, como por exemplo utilizando-se nitrogênio, argônio ou hélio; oxidante, quando se trabalha com ar ou oxigênio; ou redutora, na presença de gás de formação (8-10% de hidrogênio no nitrogênio)(MENCZEL; PRIME, 2008; YAO et al., 2021).

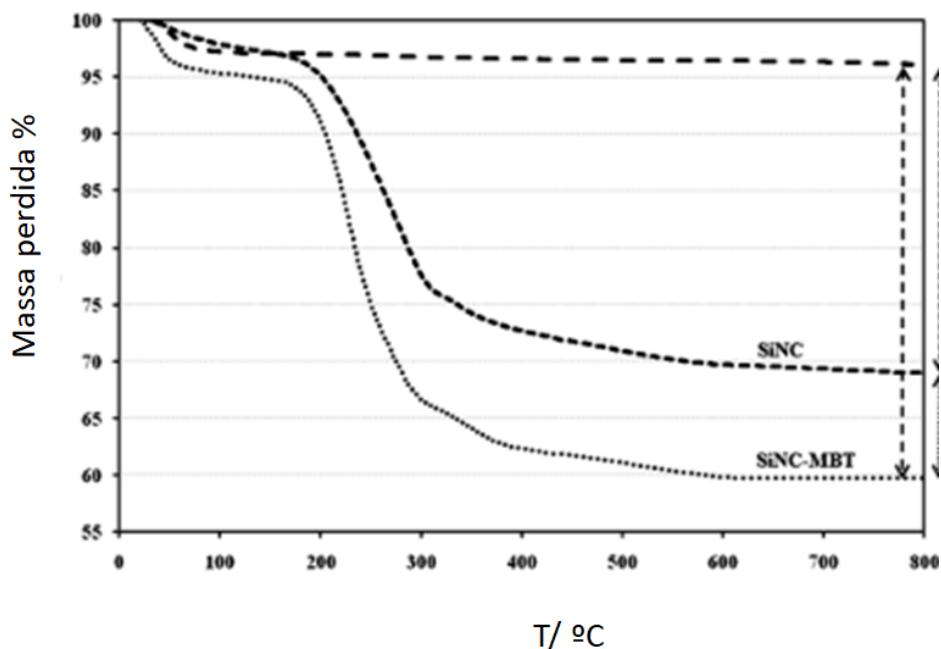
As curvas de TGA obtidas são plotadas relacionando variação de massa (Δm) versus temperatura (T) ou tempo (t). Geralmente, utiliza-se a primeira derivada da curva de TGA, denominada *differential thermogravimetric (DTG)*, como forma alternativa e complementar de apresentar os resultados. A variação da massa produz inclinações nas curvas de TGA, associados a picos observados nas curvas de DTG (GABBOT, 2008; XU et al., 2018a).

Muitos instrumentos de termogravimetria possuem um aparato em que se realiza simultaneamente a análise de TGA e a *differential thermal analysis (DTA)*. A vantagem é que a amostra e as condições a que está submetida são idênticas para ambos os resultados, permitindo a comparação direta das análises de uma forma rápida (HATAKEYAMA; QUINN, 1994; MENCZEL; PRIME, 2008).

Abaixo, na Figura 18, é apresentado o termograma obtido pelo trabalho de Maia et al. (2012), contendo amostras de sílica sem o inibidor encapsulado (SiNC) e com o inibidor de corrosão MBT encapsulado (SiNC-MBT); sendo que o processo de síntese foi em uma etapa (*one pot*), semelhante ao desta tese. Os autores calcularam a porcentagem de inibidor encapsulado como sendo de aproximadamente 10 % em massa, dada pela diferença de perda de massa entre a amostra com inibidor encapsulado e a amostra sem inibidor encapsulado. A rigor, deve-se descontar o teor

de água (cerca de 3%) presente na amostra com inibidor, chegando-se a 7% de encapsulamento do inibidor nas partículas de sílica.

Figura 18 - Termograma (TGA) das amostras de sílica SiNC e SiNC-MBT sintetizadas pelo método em uma etapa.



Fonte: Adaptado de Maia et al. (2012).

3.8.5 Difração de Raios-X (DRX)

A descoberta dos raios – X foi realizada por Wihelm Rontgen em 1895 e teve esse nome devido à natureza desconhecida desses raios. Mais tarde, em 1912, um estudo de difração em raios-X realizado por Laue, Friedrich e Knipping evidenciou o uso em materiais cristalinos. Desde então, esta técnica é uma das mais usuais e importantes para caracterização em ciências dos materiais e engenharia (DOWSETT; WIESINGER; ADRIAENS, 2021; EPP, 2016).

O princípio básico da técnica se dá no fato de que materiais cristalinos são caracterizados por um arranjo periódico de átomos. Quando ocorre a incidência de radiação de raios-X de comprimentos de onda fixos em um material, os elétrons interagem com essa radiação em uma colisão elástica, fazendo-os oscilar. A nuvem de elétrons gerada funciona como uma fonte de radiação eletromagnética na mesma frequência e fase que os raios X emitidos. Então, as radiações emitidas de diferentes átomos geram interferências construtivas ou destrutivas. Para as interferências construtivas, os picos de difração são medidos e analisados para o cálculo das propriedades cristalinas. As interferências construtivas seguem a Lei de Bragg,

Equação 9, sendo utilizada para caracterizar o espaço entre planos cristalográficos consecutivos; enquanto as interferências destrutivas desobedecem à mesma. (EPP, 2016; GAWAS; MANDREKAR; MAJIK, 2019; HUSSAIN et al., 2021; IWASHITA, 2016; VENKATESHAIAH; NUTENKI; KATTIMUTTATHU, 2016)

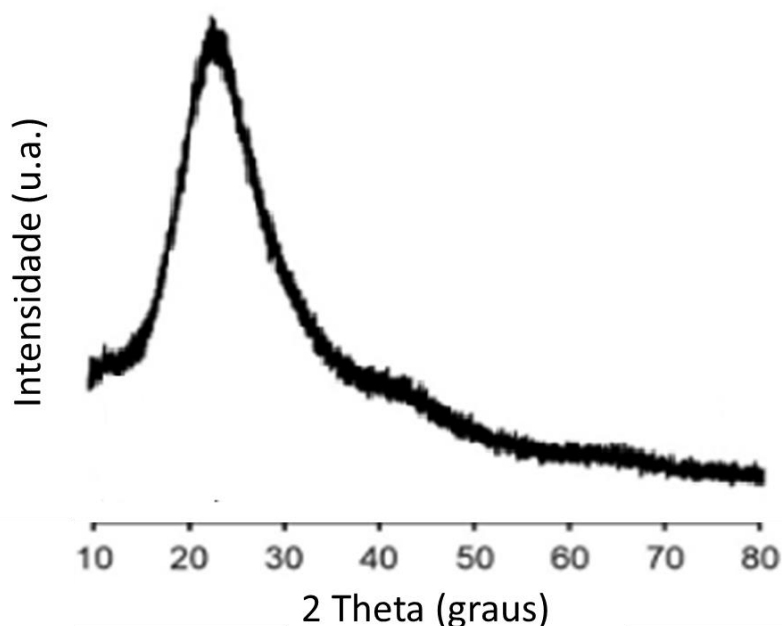
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

Em que n é a ordem da interferência, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração (GAWAS; MANDREKAR; MAJIK, 2019).

Experimentalmente, existem duas formas principais de análise: na primeira, o ângulo θ é mantido constante e λ varia; enquanto na segunda o valor de λ permanece constante enquanto o valor de θ é variado. Em ambos os casos, a intensidade dos feixes de raios X difratados contra o ângulo de difração 2θ é medido, resultando nos padrões de difração de raios-X dos materiais analisados. Nos materiais cristalinos, a presença de picos ocorre de forma bem definida; enquanto em materiais amorfos essas estruturas ordenadas bem definidas não são nítidas, dando origem a bandas mais alargadas (VENKATESHAIAH; NUTENKI; KATTIMUTTATHU, 2016).

Tram Nguyen et al. (2019) sintetizaram nanopartículas mesoporosas de sílica funcionalizadas com polietilenoglicol e encapsuladas com doxorubicina (DOX). A caracterização por difração de raios-X foi realizada. Os padrões de DRX confirmaram a natureza amorfa das partículas de sílica, antes e depois da funcionalização, e também posteriormente ao encapsulamento; processos que não impactaram na estrutura da sílica. Abaixo, a Figura 19 representa o difratograma de raios X obtido para a amostra de sílica amorfa.

Figura 19 - Difratoograma de raios X para a amostra de sílica, indicando um material amorfo, sem a presença de picos definidos.



Fonte: Adaptado de Tram Nguyen et al. (2019).

3.8.6 Tamanho de partículas por dispersão dinâmica de luz (DLS)

As análises envolvendo tamanho de partícula são aplicadas em diferentes tipos de materiais como aerosols, emulsões, suspensões e materiais sólidos; amplamente aplicada em áreas como farmacéuticas, alimentos e bebidas, de revestimentos, entre outras (SINGH; SINGH, 2022).

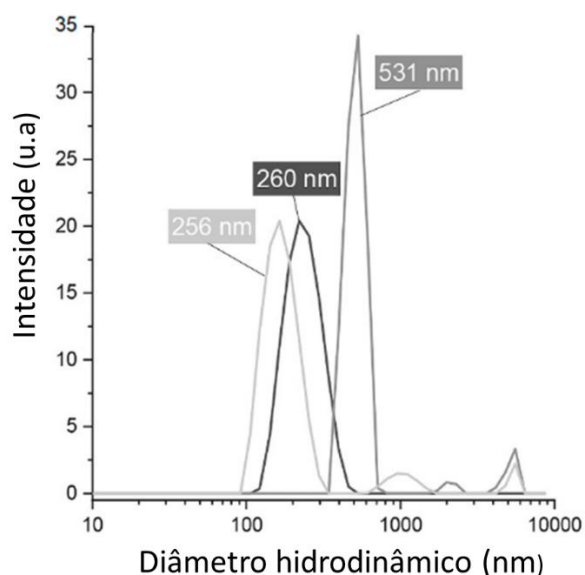
O equipamento de análise consiste de uma fonte de laser, um sistema óptico e um detector. Uma fonte de laser que produz feixe de luz monocromático, como por exemplo, laser constituídos dos gases hélio-neon são bastante utilizados. O fundamento da técnica se baseia no fato que partículas suspensas em solução devem possuir movimento browniano, sem descansar, em condição estacionária. Uma gama de sensores óticos é colocada no equipamento DLS para capturar o espalhamento do laser de luz refletido da superfície das partículas. A intensidade da luz refletida dá a indicação direta do coeficiente de difusão das partículas, utilizando tal parâmetro para obter os valores de tamanho de partícula. (GLATTER, 2018; HORNE, 2022; MOORE; CERASOLI, 2017; RAMOS, 2017; SAKHO et al., 2017; SINGH; SINGH, 2022; TOSI et al., 2020).

Um das grandes vantagens da técnica é a capacidade de realizar medidas em partículas entre 0,1 nm e 10 μm , além de requerer pouca quantidade de amostra.

Contudo, em contramão, fatores como a capacidade de detectar a presença de grandes partículas, mesmo em pequenas quantidades, pode contar significativamente para os resultados das análises. Ainda, a sedimentação de partículas finas influencia na precisão dos resultados, bem como a polidispersidade (SINGH; SINGH, 2022; TOSI et al., 2020).

Juéré, Caillard e Kleitz (2020) estudaram sistemas constituídos de nanopartículas mesoporosas de sílica, MCM-48, para encapsulamento do resveratrol, e funcionalizados com uma proteína e uma amina, com fins farmacêuticos. Os autores utilizaram a técnica DLS para avaliar o tamanho hidrodinâmico (nm) dos containers de sílica mesoporosa puro e também funcionalizados com a amina e com a proteína, encapsulados. Abaixo, a Figura 20 reporta o gráfico correlacionando a Intensidade (unidade arbitrária, u.a.) com o diâmetro hidrodinâmico, obtido para os três grupos. Percebe-se que, as amostras apresentaram distribuição de tamanho na faixa nanométrica, bem como picos de menor intensidade em valores acima de 1000 nm, atribuídos à aglomeração das partículas.

Figura 20 - Intensidade versus diâmetro hidrodinâmico (nm) para três amostras de sílica com diferentes funcionalizações.



Fonte: Adaptado de Juéré, Caillard e Kleitz (2020).

3.9 Técnica analítica de Espectroscopia do UV-Visível para detecção do inibidor de corrosão dodecilamina

A espectroscopia na região UV-visível é um método analítico bastante difundido em diversas áreas científicas, e em torno do mundo, devido a características como a simplicidade do seu manuseio, flexibilidade, baixo custo e conveniência de ser utilizada para caracterização de inúmeros tipos de compostos (PENA-PEREIRA et al., 2011)

A técnica se baseia na incidência de uma radiação (I_0) sobre a amostra, que pode passar através desta ou refletir, obtendo-se então a radiação transmitida (I). A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente e a radiação transmitida, e pode ser expressa tanto pela transmitância quanto pela absorbância (MANTELE; DENIZ, 2017; OWEN, 1996). Moléculas com grupos cíclicos em sua estrutura ou ligações duplas alternadas, absorvem a luz de forma mais eficiente e apresentam picos de absorção característicos da molécula em estudo.

O valor numérico de concentração é dado pela Lei de Lambert-Beer e pode ser obtido pela seguinte relação (MANTELE; DENIZ, 2017; OWEN, 1996):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (9)$$

Em que:

T = transmitância

I_0 = intensidade da radiação incidente

I = intensidade da radiação transmitida (após passar pela amostra)

ε = coeficiente de absorção molar

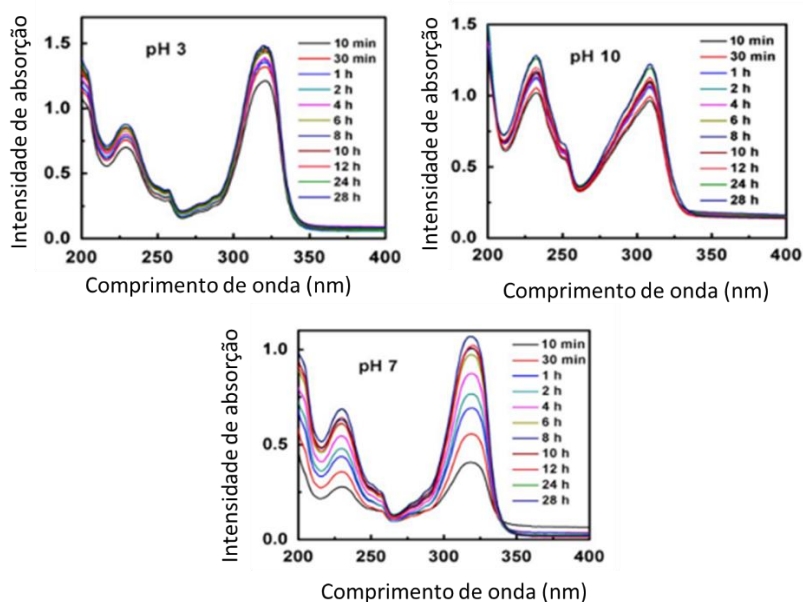
C = concentração

d = comprimento do percurso do feixe de luz

A aplicação da Lei de Lambert-Beer é válida somente se for respeitada algumas condições como: a radiação incidente deve ser estritamente monocromática; distribuição homogênea das moléculas na amostra; ausência de dispersão de luz e reação fotoquímica na amostra; sem re-emissão de luz absorvida por fluorescência e realizar a detecção e o processamento ideal dos valores de I_0 e I (MANTELE; DENIZ, 2017).

Chenan et al., 2014 utilizaram a técnica UV-visível para determinação da concentração do inibidor 2-MBT, encapsulado em nanocontaneirs de zircônia, liberado em três diferentes meios: ácido (pH 3), neutro (pH 7) e básico (pH 10). Foram obtidos os espectros de absorbância *versus* comprimento de onda (200 – 400 nm) da liberação do inibidor nos três meios, variando o tempo de imersão dos containers em 0,05 mol/L NaCl de 10 minutos até 28 horas. Concluiu-se que em meio ácido houve maior quantidade de inibidor liberada, dado o maior valor dos picos de absorção dos espectros ao longo do tempo de imersão, conforme Fig. 21.

Figura 21 - Espectros de absorção no UV-vis em diferentes tempos de imersão, para os meios ácido, básico e neutro.



Fonte: Adaptado de Chenan et al.(2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho, as chapas metálicas utilizadas foram de aço carbono ABNT 1020, com a superfície pré-tratada com lixa de carbeto de silício de grana 600 ou jateadas com granalha de aço nos sistemas pintados. O inibidor de corrosão utilizado foi a dodecilamina (DDA) da Sigma-Aldrich (grau de pureza $\geq 99\%$).

Na síntese dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia foram utilizados como reagentes: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) da marca NEON, hidróxido de amônio P.A. (28 % a 30 %) da Synth, álcool etílico P.A. da marca Dinâmica e água deionizada, produzida pelo equipamento GEHAKA modelo Master All. Como precursores tetraetoxisilano (TEOS) da marca Sigma-Aldrich para a sílica, tetrabutóxido de titânio (TBOT) da Sigma-Aldrich para a titânia e tetrabutóxido de zircônia ($Zr(BuO)_4$) (80% m/m em 1-butanol) da marca Sigma-Aldrich para a zircônia.

No preparo das soluções eletrolíticas utilizou-se cloreto de sódio P.A. da Synth. Ainda, fez-se uso do ácido clorídrico (HCl) P.A. 37% da marca Dinâmica e hidróxido de sódio (NaOH) P.A. da Synth para o ajuste do pH de interesse (meio ácido e básico, respectivamente).

Na pintura, a tinta escolhida foi a Interbond® 998PB da International, epóxi à base de solvente, empresa AkzoNobel, aplicada com o auxílio de trinchas da marca Atlas.

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese de nanocontainers de sílica

O desenvolvimento dos containers de sílica carregados com dodecilamina foi obtido por um processo de síntese em uma única etapa (*one step* ou *one pot*). Primeiro, Chen et al. (2008) e posteriormente, Maia et al. (2012) sintetizaram nanocontainers por uma única etapa definindo a síntese como uma inovadora combinação de auto-organização dinâmica e condensação estabilizada.

Na síntese, primeiramente uma solução de CTAB contendo 0,5 g de surfactante dissolvido em 75 mL de água deionizada foi preparada, adicionando-se 0,3 mL de

hidróxido de amônio P.A (28 % a 30 %), utilizado como catalisador. Então, dissolveu-se 1,5 g de dodecilamina em 50 mL de álcool etílico P.A., que foi incorporado à solução de tensoativo CTAB. Após 30 min de agitação à 1150 rpm, foi adicionado ao sistema 7 mL de TEOS e o sistema continuou sob agitação durante 4 h a 60 °C. Então, obteve-se um precipitado branco, que foi centrifugado, lavado com três rodadas de etanol e água, e seco à temperatura ambiente. Foram também confeccionados containers de sílica em que não houve carregamento de dodecilamina.

Na agitação, utilizou-se o agitador da marca Fisatom modelo 713D; o banho de aquecimento da marca Lauda modelo M12 e a centrífuga da marca Beckman Coulter, modelo Allegra 25R.

4.2.2 Síntese dos nanocontainers de titânia

Inicialmente, o método de síntese utilizado como idéia para o doutorado foi o hidrotérmico (SILVA; AOKI, 2021), com base nos artigos de Wang et al., (2015), (2016), em um processo muito comum na literatura em múltiplas etapas: primeiro síntese, seguida da calcinação e carregamento do inibidor. Contudo, a ideia de uma síntese facilitada e industrialmente viável como a da sílica pareceu ser bem atrativa. E então, decidiu-se por realizar síntese semelhante àquela utilizada para obtenção de sílica, alterando o precursor para um comumente utilizado na literatura em sínteses de titânia, caso do TBOT (butóxido (IV) de titânio) (ANANDHI et al., 2016; LI et al., 2021; WANG et al., 2015, 2016).

Na síntese 0,5 g do surfactante CTAB foi adicionado em 75 mL de água deionizada, então, 0,3 mL de hidróxido de amônio, utilizado como catalisador, foi adicionado ao sistema. Em outro béquer 1,5 g de dodecilamina foi solubilizada em 50 mL de etanol. Os sistemas foram misturados durante 30 min a uma rotação de 1150 rpm. Após este tempo, 7 mL do precursor TBOT foi adicionado lentamente ao sistema, permanecendo sob agitação durante 4 h a 60 °C. Logo após este período, containers com uma coloração amarelo clara foram obtidos, e então foram centrifugados, lavados três vezes com etanol e água, e secos à temperatura ambiente. Foram também confeccionados containers de titânia em que não houve carregamento de dodecilamina.

Fez-se uso do agitador da marca Fisatom modelo 713D; do banho de aquecimento da marca Lauda modelo M12 e da centrífuga da marca Beckman Coulter, modelo Allegra 25R.

4.2.3 Síntese dos nanocontainers de zircônia

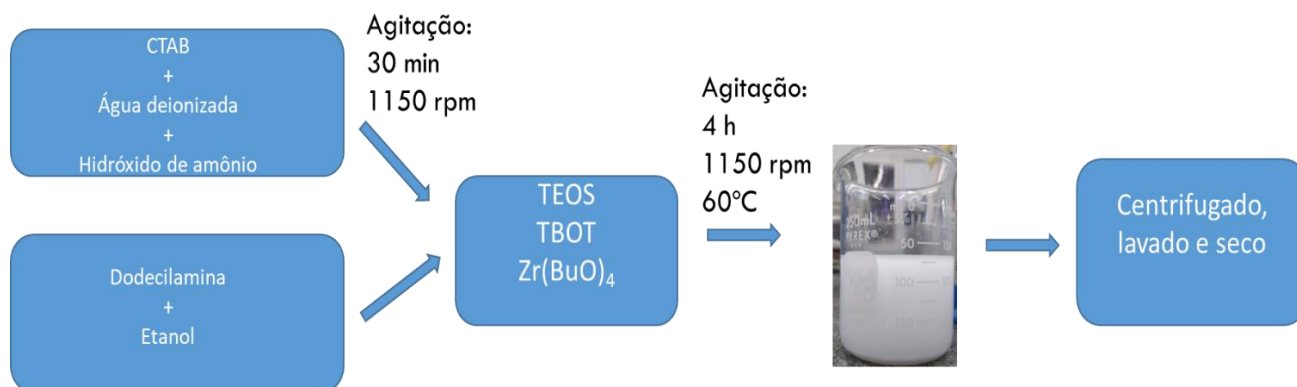
A síntese dos containers de zircônia, inicialmente seguiu o procedimento em multi etapas semelhante à Chenan et al. (2014), Arnal; Comotti; Schüth (2006) Arnal; Weidenthaler; Schüth (2006) e Tang et al. (2010).Primeiramente, foi preparado o *template* de óxido de silício (SiO_2) e então confeccionados os óxidos de zircônia. O carregamento ocorria em uma etapa seguinte. Contudo, a mesma ideia de se obter os containers por um processo facilitado e industrialmente atrativo foi consolidada, e para tanto, utilizou-se síntese semelhante aos containers de sílica e de titânia, em somente uma etapa, alterando o precursor para o tetrabutóxido de zircônia ($\text{Zr}(\text{BuO})_4$, 80% m/m em 1-butanol), semelhante ao publicado por alguns autores (ARNAL; COMOTTI; SCHÜTH, 2006; CHENAN et al., 2014; LEONETTI et al., 2021).

Inicialmente, 0,5 g do surfactante CTAB foi adicionado em 75 mL de água deionizada e 0,3 mL de hidróxido de amônio, usado como catalisador básico, foi adicionado ao sistema. O inibidor de corrosão foi solubilizado em etanol (1,5 g de dodecilamina em 50 mL de etanol. Os sistemas foram misturados durante 30 min em uma rotação de 1150 rpm. Após este tempo, o precursor $\text{Zr}(\text{BuO})_4$ foi adicionado de forma gradual ao sistema, permanecendo sob agitação durante 4 h a 60 °C. Então, obteve-se um precipitado branco, sendo posteriormente lavado três vezes com etanol e água, e seco à temperatura ambiente. Foram também confeccionados containers de zircônia em que não houve carregamento de dodecilamina.

Na agitação, utilizou-se o agitador da marca Fisatom modelo 713D; o banho de aquecimento da marca Lauda modelo M12 e a centrífuga da marca Beckman Coulter, modelo Allegra 25R.

A Figura 22 traz o diagrama esquemático da síntese dos três nanocontainers.

Figura 22 - Diagrama esquemático da síntese dos containers de sílica, titânia e zircônia.



Fonte: Autoria própria.

A fim de tornar mais direta e intuitiva a forma de se referir aos containers de sílica, titânia e zircônia, será recorrente no presente estudo referir-se aos containers, e a todos outros aspectos que se relacionem a eles conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Relação das siglas utilizadas para descrever os tipos de containers e a descrição de cada sigla.

Tipo de containers	Descrição do que se refere
SiO ₂	Containers de sílica sem inibidor encapsulado
DDA-SiO ₂	Containers de sílica com inibidor encapsulado
TiO ₂	Containers de titânia sem inibidor encapsulado
DDA-TiO ₂	Containers de titânia com inibidor encapsulado
ZrO ₂	Containers de zircônia sem inibidor encapsulado
DDA-ZrO ₂	Containers de zircônia com inibidor encapsulado

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Cálculo da eficiência de inibição (EI, %) do inibidor de corrosão dodecilamina

Para o cálculo da eficiência de inibição da dodecilamina, fez-se uso da técnica EIE sendo o aço carbono o eletrodo de trabalho, placa de platina com área exposta de 10 cm² o contra-eletrodo e Ag/AgCl_(KCl_{sat}) o eletrodo de referência. A solução eletrolítica foi 0,1 mol/L NaCl em pH 2 nas diferentes concentrações de dodecilamina: 0 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm. A dodecilamina foi adicionada de

forma gradual na solução eletrolítica ácida, de forma que uma vez adicionada se agitava a solução até a completa solubilização da DDA (usando sonda de ultrassom) e assim até que a massa total fosse atingida para as concentrações acima estabelecidas. Em concentrações altas, como 750 ppm e 1000 ppm, foi utilizado sonda de ultrassom ao longo de todo o processo de preparo da solução, para garantir a solubilização mais eficiente das partículas.

Então, de posse dos resultados, utilizou-se a Equação 10 (ROQUE, 2015):

$$EI, \% = \left(\frac{|Z|_{\text{com inibidor}} - |Z|_{\text{sem inibidor}}}{|Z|_{\text{com inibidor}}} \right) * 100 \quad (10)$$

Em que:

$|Z|$ com inibidor = módulo de impedância (na frequência de 31,63 mHz) para o sistema composto pelo aço carbono imerso em solução 0,1 mol/L NaCl em pH 2 contendo inibidor dodecilamina;

$|Z|$ sem inibidor = módulo de impedância (na frequência de 31,63 mHz) para o sistema composto pelo aço carbono imerso em solução 0,1 mol/L NaCl em pH 2 sem o inibidor dodecilamina;

4.2.5 Caracterização dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia

Os nanocontainers foram caracterizados utilizando-se diferentes técnicas para obtenção de informações acerca de morfologia, composição química, decomposição térmica, diâmetro do poro, volume do poro, entre outros.

4.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/ Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica MEV/EDS foi realizada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do departamento de Engenharia Química da USP. O equipamento utilizado para obtenção das imagens de MEV é da marca TESCAN, modelo VEGA3 com o auxílio do software VegaTC. Acoplado a este, o detector de raios-X é da Oxford Instruments PentaFET Precision contendo o software Aztec como auxiliar. Para metalização, foi utilizado o equipamento DENTONVACUUM modelo DESK V,

contendo o elemento ouro (Au) para a deposição nas superfícies das amostras não metálicas analisadas.

Os containers foram previamente dispersos em álcool isopropílico para facilitar a dispersão das partículas, e então uma gota foi aplicada sobre *stub* de alumínio contendo fita de carbono. Após a secagem, metalizaram-se as amostras; que foram posteriormente colocadas no interior do equipamento para análise. O catodo utilizado na coluna do MEV foi o filamento de tungstênio, sendo as imagens obtidas pela detecção dos elétrons secundários (SE), operando a uma voltagem de aceleração de 10 kV, em diferentes aumentos e distâncias de trabalho (WD), em conformidade com o melhor foco para as amostras. Abaixo, a Figura 23 reporta o equipamento MEV/EDS utilizado:

Figura 23 - Equipamento de MEV/EDS da marca Tescan modelo Vega3 equipado com o detector de raios-X Orford Instruments.



Fonte: Autoria própria.

4.2.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do departamento de Engenharia Química da USP. O equipamento é da marca BRUKER, modelo Alpha II, operando no modo ATR, e o software auxiliar é o OPUS. O espectro foi obtido na faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} com resolução de 32 cm^{-1} .

Para realização da análise, as amostras foram deixadas previamente em uma estufa a 60°C durante 1 hora, para minimizar os efeitos da umidade nos espectros. Então, uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre a superfície do cristal de quartzo, realizando posteriormente a análise.

4.2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As medidas com a técnica foram realizadas em dois locais, no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) e no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduo e Extração (LAREX) do departamento de Engenharia Química da USP.

Foi realizado no LAREX um estudo inicial sobre a lavagem dos containers, utilizando o equipamento da marca NETZSCH modelo STA 449F1 em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com faixa de aquecimento de 30°C – 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Posteriormente, as mesmas amostras foram também analisadas no equipamento do laboratório LEC.

A análise termogravimétrica realizada no LEC fez uso do equipamento STA 449 F3 Jupiter da marca NETZSCH, contando com o auxílio do software Proteus. Foi utilizada faixa de temperatura de aquecimento de 30 - 800°C nas amostras de sílica e zircônia; e de 30 – 900 °C nas amostras de titânia, sendo a taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

O estudo da lavagem dos containers foi realizado pois, na literatura, as informações detalhadas da forma como os containers são lavados posteriormente à síntese é muito vaga, sendo que na grande maioria das vezes ocorre a lavagem apenas com água. Após realizar uma análise por Raman dos containers de sílica com DDA encapsulada, foi visualizado o inibidor dodecilamina na parte externa das paredes dos containers, o que gerou a ideia do estudo da lavagem por meio da técnica TGA/DTG.

Para o estudo da lavagem, as amostras foram distribuídas em 3 grupos de ensaio. No primeiro, utilizou-se somente água até se atingir pH próximo ao neutro, garantindo que a dodecilamina (caráter básico) não estivesse presente em solução. No segundo grupo, a lavagem foi feita primeiramente com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água; e no terceiro grupo, efetuou-se a lavagem com 3 rodadas de etanol e 3 rodadas de água. Cada rodada significa o uso de 50 mL de solvente (água ou etanol).

A Figura 24 mostra o equipamento utilizado nas análises termogravimétricas.

Figura 24 - Equipamento Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter para análises térmicas.



Fonte: Autoria própria.

4.2.5.4 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂)

As medidas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do departamento de Engenharia Química da USP. O equipamento utilizado foi o JWGB SCI. & TECH. modelo Micro 100, sendo o software auxiliar o PAS. O adsorbato utilizado foi nitrogênio na temperatura de 77,35 K. As isotermas de adsorção foram obtidas na faixa de P/P_0 entre 0,05 a 0,99. Os dados de área foram obtidos através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e os dados de volume e tamanho de poro através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

As amostras foram adicionadas à estação de pré-tratamento para que a umidade fosse removida antes da confecção das isotermas. Os parâmetros utilizados nesta etapa foram o aquecimento na temperatura de 110 °C sob vácuo durante 12 horas. Posteriormente, estas eram pesadas novamente e colocadas na estação de análise. A Figura 25 mostra o equipamento utilizado nas análises de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Figura 25 - Equipamento utilizado na análise de adsorção-dessorção de nitrogênio - JWGB SCI. & TECH. modelo Micro 100.



Fonte: Autoria própria.

4.2.5.5 Difração de raios- X (DRX)

A técnica foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP. O equipamento foi da Malvern Panalytical modelo Empyrean Geração III. O tubo de raios X utilizado na análise foi de $\text{Cu } \kappa\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, 2,2 kW) sendo a tensão de 45-40 kV/mA. O ângulo variou de $1,5^\circ$ à $80,0^\circ$, sendo o passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo 150 s.

4.2.5.6 Tamanho de partícula por dispersão dinâmica de luz (DLS)

A técnica foi realizada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do departamento de Engenharia Química da USP. O equipamento utilizado é da Malvern Panalytical modelo Zetasizer Nano ZS90. As amostras de containers foram dispersas em solução de álcool isopropílico e transferidas para uma cubeta de poliestireno quadrada de 12 mm (DTS0012) posteriormente levada ao equipamento e realizadas as análises.

O ensaio foi realizado da seguinte forma: 0,15 g de containers foram adicionados em 15 g de álcool isopropílico, e agitados durante 10 minutos. Posteriormente, a solução contendo os containers foi transferida para a cubeta de poliestireno, e adicionada no local para inserir a cubeta no interior do equipamento. Então, programou-se o software utilizando parâmetros como densidade (do container utilizado: sílica, titânia ou zircônia) e temperatura e viscosidade do diluente (álcool isopropílico). Deu-se início à leitura do tamanho hidrodinâmico, em triplicata; sendo que em cada triplicata os dados eram obtidos realizando-se ao todo dez leituras.

4.2.5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A técnica foi realizada em dois diferentes locais: na Central Analítica do Instituto de Química da USP e também no Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Na USP, CA-IQUSP, o equipamento utilizado foi da marca JEOL modelo JEM 2100 sendo o canhão com filamento LaB₆ operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV. Na UFV, o equipamento utilizado foi da marca Zeiss modelo EM 109, sendo a voltagem de aceleração de 80 kV e o canhão com filamento de tungstênio.

4.2.6 Cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina

4.2.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas no LEC do departamento de Engenharia Química da USP. Elas servem como medida indireta da liberação do inibidor de corrosão, uma vez que os valores de módulo de impedância são medidos com o tempo de imersão, para um corpo de prova de aço carbono em solução 0,1 mol/L de NaCl na presença de 1% (m/m) de nanocontainers carregados, ou não, com o inibidor dodecilamina. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY 600 acoplado a uma gaiola de Faraday com o auxílio do software Gamry Framework.

Os testes foram realizados em triplicata utilizando-se uma célula eletrolítica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl_(KCl_{sat}), uma chapa de platina com 10 cm² de área exposta como contra-eletrodo e as chapas de aço carbono 1020 como eletrodo de trabalho. A frequência utilizada é de 10 kHz até 10 mHz, com amplitude perturbação em torno do OCP de 10 mV, com aquisição de 10 pontos por frequência.

Foram analisados dois sistemas, sendo o primeiro constituído de solução salina de NaCl 0,1 mol/L em três diferentes pHs (2; 7 e 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers carregados com inibidor (0,15 g de containers em 15 g de solução) e o segundo também composto por 0,1 mol/L NaCl com 1% (m/m) de nanocontainers sem carregamento (0,15 g de containers em 15 g de solução), em pH 2; 7 e 9. Para cada pH, foram realizadas medidas nos tempos de imersão 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 12 h, 24 h e 26 h.

4.2.6.2 Espectroscopia na região do UV-visível

As análises de UV-vis foram realizadas no LEC do departamento de Engenharia Química da USP. O espectrofotômetro utilizado foi da marca ThermoScientific modelo Genesys 180, de feixe duplo, com o auxílio do software VISIONlite. Para as análises, uma cubeta de quartzo foi utilizada para a amostra, e outra cubeta semelhante foi utilizada para o branco.

Inicialmente, foi obtido o espectro da dodecilamina na faixa de comprimento de onda entre 800 nm a 200 nm para a detecção da banda de absorção do composto puro, em 6 diferentes concentrações: 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 2000 ppm.

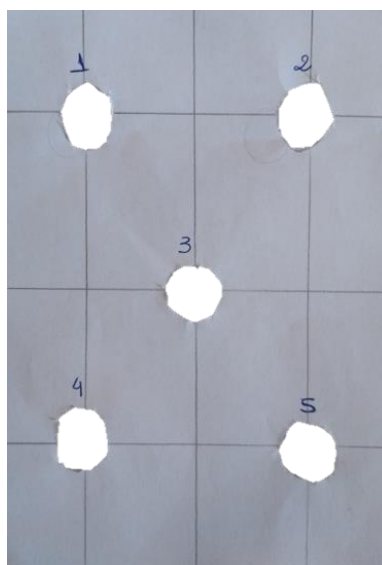
Os espectros referentes à liberação do inibidor dodecilamina das amostras de sílica, titânia e zircônia foram obtidos da seguinte forma: inicialmente, foram pesados 0,15 g de amostra e adicionados em 15 g de solução salina de NaCl 0,01 mol/L nos pH ácido, neutro e básico (mantendo a concentração de 1% (m/m) utilizada na análise de EIE). Então, após os tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h o sistema foi centrifugado durante 15 min a 4000 rpm, sendo posteriormente lido o espectro do sobrenadante na faixa de comprimento de onda entre 800 nm a 200 nm. Foram feitas quatro soluções para serem analisadas nos diferentes tempos de imersão.

4.2.7 Preparo dos corpos de prova de aço carbono por jateamento e determinação da rugosidade

Os corpos de prova de aço carbono ABNT 1020 utilizados nos sistemas de pintura foram jateados previamente na empresa Canan. O jateamento abrasivo foi realizado com granalhas de aço angular G-25, com a posterior limpeza com um pincel de cerdas macias para eliminar vestígios de granalha.

O perfil de rugosidade desejado está entre 37,5 e 50 μm , seguindo norma Eletrobrás (ELETROBRÁS, 2018). Para tanto, efetuaram-se 5 medidas em diferentes localizações da chapa com o auxílio de uma máscara, conforme mostrado na Fig. 26, determinando o valor de rugosidade (R_z) média dos pontos avaliados. Para a medição, foi utilizado o rugosímetro da marca Mitutoyo modelo SJ-310, mostrado na Figura 27.

Figura 26 - Máscara utilizada na medição da rugosidade (R_z) de cinco diferentes regiões das chapas jateadas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Rugosímetro utilizado nas medidas de rugosidade - Mitutoyo modelo SJ-310 .



Fonte: Autoria própria.

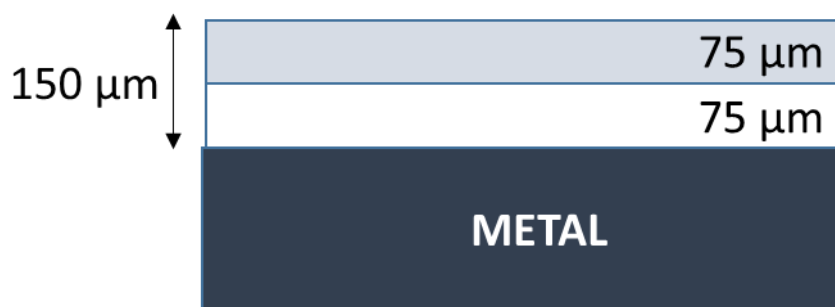
4.2.8 Aditivação dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia na tinta epóxi com a posterior aplicação nas chapas de aço e medida de espessura da camada seca da tinta

Os nanocontainers de sílica, titânia e zircônia sintetizados foram adicionados à tinta epóxi alto teor de sólidos Interbond ® 998PB, base solvente, da marca International, da empresa AkzoNobel.

Foram adicionados 10% (m/m) de nanocontainers em relação à massa de sólidos totais especificada na tinta, em base seca. Foram pesados 50 g de tinta úmida para cada um dos sistemas utilizados, seguindo a proporção de 3:1 (v/v) do componente A em relação ao componente B. Primeiramente, a massa de containers foi pesada e aos poucos adicionada ao componente A da tinta, sob constante agitação do sistema, com um bastão de vidro. Posteriormente, foi adicionado o componente B da tinta e continuou-se com a agitação, até obter uma tinta totalmente fluida e sem aglomerados aparentes. Então, o revestimento foi aplicado com o auxílio de uma trincha nas chapas previamente jateadas.

A tinta foi aplicada nos corpos de prova jateados com o auxílio de uma trincha de cerdas macias da marca Atlas, utilizando um pente padronizado para controle da espessura úmida para se obter a espessura de camada seca total desejada de 75 µm em cada uma das camadas e espessura total do sistema de pintura de 150 µm. Foram realizadas duas demãos de tinta (duas camadas), cada uma atingindo espessura seca em torno de 75 µm, sendo que, nos sistemas aditivados, a primeira continha a tinta aditivada com nanocontainers de sílica, titânia e zircônia e a segunda demão continha somente a tinta epóxi. A espessura da camada úmida tem de ser calculada para que a espessura final seca seja obtida e foram medidas com um pente padronizado para tal finalidade. A coloração escolhida para a primeira camada foi branca e para a segunda camada foi coloração cinza, conforme mostrado na Figura 28. As diferentes cores das camadas de tinta têm por objetivo distinguir o tipo de falha, adesiva ou coesiva, no teste de aderência pelo método *pull-off*.

Figura 28 - Esquema de pintura utilizado nos sistemas em que a primeira camada foi pintada com coloração branca e a segunda camada pintada com coloração cinza.



Fonte: Autoria própria.

Foram pintadas ao todo 8 chapas de 10x15x0,5 cm para cada um dos 7 sistemas analisados: branco, sílica contendo DDA, sílica sem DDA, titânia contendo DDA, titânia sem DDA, zircônia contendo DDA e zircônia sem DDA; totalizando 56 chapas pintadas.

A espessura da camada úmida foi medida com um pente calibrado da marca Elcometer e calculada com base na seguinte relação, conforme norma Petrobrás como mostra a Equação 11 (PETRÓBRAS, 2011):

$$EPU = \frac{EPS \cdot 100}{SV} \quad (11)$$

Em que:

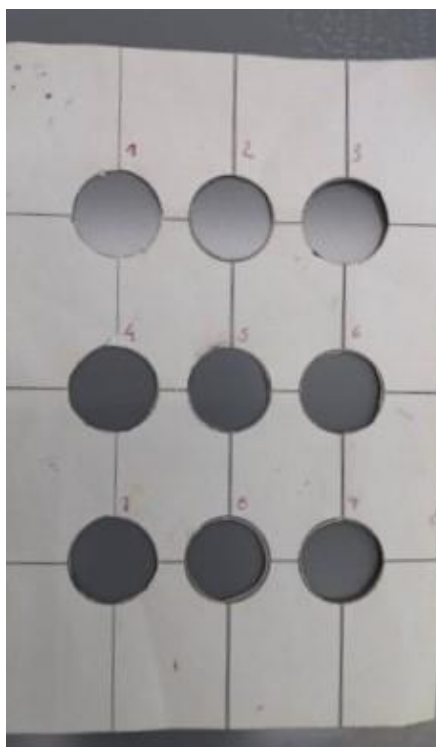
EPU = espessura da película úmida (μm)

EPS = espessura da película seca (μm)

SV = sólidos por volume (%)

O teor de sólidos por volume (SV) determinado pelo fabricante necessário para a cobertura e cálculo de espessura de filme úmido é de 90% (conforme ISO 3233). As medidas de espessura seca foram realizadas em 9 diferentes pontos da amostra, com o auxílio de uma máscara, conforme Figura 29. O medidor de espessura seca utilizado foi da marca Fisher, modelo Dual Scope MP40 (Figura 30).

Figura 29 - Chapa pintada e a máscara utilizada para medição de espessura seca.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Medidor de espessura seca da marca Fisher, modelo Dual Scope MP40.



Fonte: Autoria própria.

De forma a se tornar mais intuitiva e simples a citação das chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi contendo containers encapsulados, ou não, a partir desse momento adotaremos os seguintes códigos, conforme descrito na Tabela 2. É

importante frisar que, em todos os sistemas, considera-se adição de 10% (m/m) de containers na primeira camada das tintas.

Tabela 2 - Códigos utilizados para descrever os sistemas das chapas de aço carbono pintadas e a descrição de cada código.

Sistemas	Descrição
SNC (branco)	Chapas de aço carbono pintadas sem nanocontainers (SNC) aditivados
CNC_SiO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de sílica sem encapsulamento
CNC_TiO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de titânia sem encapsulamento
CNC_ZrO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de zircônia sem encapsulamento
CNC_DDA-SiO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de sílica encapsulados com DDA
CNC_DDA-TiO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de titânia encapsulados com DDA
CNC_DDA-ZrO ₂	Chapas de aço carbono pintadas aditivadas com nanocontainers (CNC) de zircônia encapsulados com DDA

Fonte: Autoria própria.

4.2.9 Medidas eletroquímicas realizadas nos sistemas de pintura para avaliação do efeito autorreparador e da propriedade de barreira

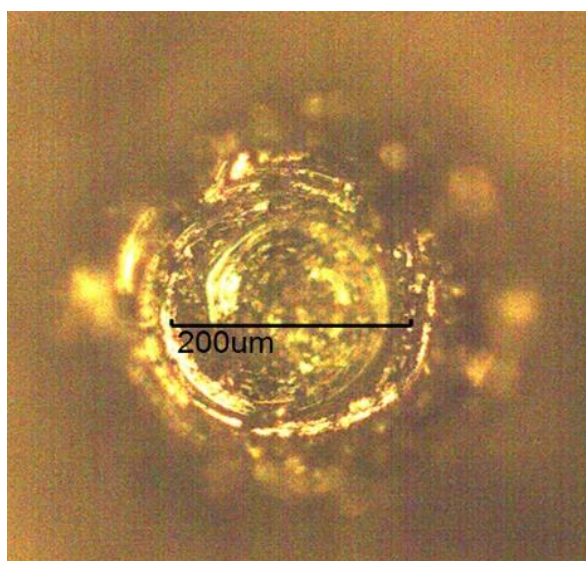
As medidas das técnicas utilizadas, EIE e SVET, foram realizadas no LEC do departamento de Engenharia Química da USP.

4.2.9.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas em triplicata em uma célula eletrolítica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho os corpos de prova de aço carbono pintados, o contra-eletrodo foi uma chapa de platina com 10 cm² de área exposta e o eletrodo de referência o Ag/AgCl(KCl_{Sat}). Foram utilizados tubos de vidro que permitem expor área de 5,31 cm², que foram fixados nas superfícies das chapas pintadas com cola de silicone de cura neutra, delimitando assim a área exposta; e então adicionou-se 20 mL da solução eletrolítica NaCl 0,1 mol/L. O equipamento utilizado foi o potenciostato Metrohm Autolab B.V modelo PGSTAT 302N número de série AUT 88336, acoplado a uma gaiola de Faraday.

As medidas de EIE foram realizadas com o período mínimo de sete dias após a pintura das chapas, para garantir o tempo de cura destas. Os sistemas foram divididos em: sistemas sem aditivação apenas pintados com tinta epóxi (SNC) sistemas aditivados contendo containers sem inibidor (CNC_SEMDDA) e sistemas aditivados contendo containers carregados com o inibidor dodecilamina (CNC_COMDDA), conforme mostrado na Tabela 2. Os defeitos nas chapas pintadas foram confeccionados utilizando uma microbroca manual, levando à formação de defeitos com diâmetro em torno de 200 µm, como mostra a Figura 31 abaixo.

Figura 31 – Micrografia ótica do defeito realizado nas chapas pintadas com tinta epóxi, aditivadas ou não, para a realização dos ensaios eletroquímicos de EIE.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram realizados nas amostras pintadas, com e sem defeito, na faixa de frequência de 100 kHz a 20 mHz para os sistemas sem defeito (SDF) e de 100 kHz a 10 mHz para os sistemas com defeito (CDF). A amplitude de perturbação senoidal em torno do OCP foi de 10 mV, sendo adquiridas 10 medidas por década de frequência. As análises foram realizadas após 1h, 4h, 8h e 24h de imersão do eletrodo de trabalho em solução eletrolítica.

4.2.9.2 Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)

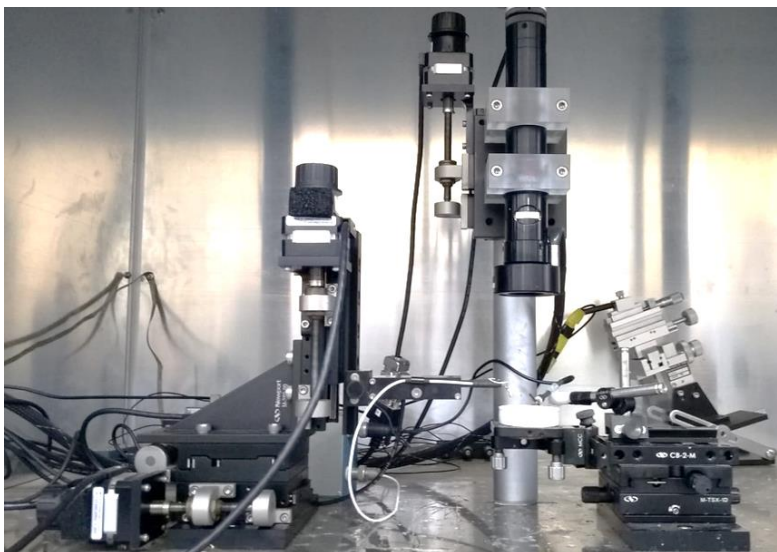
Na técnica SVET, utilizou-se o equipamento da marca Applicable Electronics Inc., auxiliado pelo software ASET-Sciencewares. As confecções dos mapas de densidade de corrente iônica em diferentes tempos de imersão foram feitas no software QuikGrid versão 5.4.

As medidas com o SVET foram realizadas nos corpos de prova com e sem aditivação. As chapas pintadas foram cortadas em amostras de 1,5 cm x 1,5 cm, sendo posteriormente aplicada cera de abelha nas arestas e contornos da amostra para garantir que apenas a superfície central do corpo de prova pintado fosse área exposta. O microeletrodo vibratório utilizado é constituído de Pt/Ir sendo depositado 10 µm de diâmetro de platina na ponta da sonda, através do processo de platinização. Ainda, o sistema é composto de dois eletrodos auxiliares (que são realmente de semi-referência). A frequência de vibração no eixo Y (posição vertical sobre a superfície do corpo de prova) foi de 124 Hz e 324 Hz no eixo X (varredura na superfície do corpo de prova).

Foi realizado o defeito nas amostras pintadas (com e sem aditivo), com estilete, em torno de 3 mm de comprimento. A amostra foi então imersa em solução 0,01 mol/L NaCl, permanecendo 24 horas em imersão, duração total do ensaio. A sonda percorreu a área em torno do defeito, produzindo mapas de densidade de corrente iônica; sendo de 100 µm a distância entre a sonda e a superfície da tinta e de 50 µm a distância entre os pontos horizontais adjacentes para a leitura de corrente iônica. Foram reportados os mapas de corrente iônica para os tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h.

A Figura 32 mostra a imagem do sistema de análise do SVET no interior da Gaiola de Faraday.

Figura 32 – Equipamento utilizado nas medidas de SVET da Applicable Eletronics Inc.



Fonte: Autoria própria.

4.2.10 Ensaios em câmara de névoa salina

Os ensaios em câmara de névoa salina foram realizados no Laboratório de aulas do Bloco 21 superior, do departamento de Engenharia Química, segundo norma ASTM B-117. O equipamento é da BASS Equipamentos Ltda., modelo BASS-CCT-GS-STD. Inicialmente, as triplicatas dos corpos de prova das chapas pintadas foram isoladas com fita de demarcação, garantindo assim que as regiões das bordas não sofressem processo corrosivo. Então, foi realizada a incisão com um buril no centro das chapas, de forma aleatória e reproduzível, e sem conhecimento de qual amostra se tratava a chapa em questão.

A solução salina foi preparada dissolvendo 5 ± 1 partes de massa de cloreto de sódio para 95 partes de água destilada, sendo o pH na faixa de 6,5 a 7,2, e a temperatura de atomização da solução no interior da câmara de 35 °C. As chapas foram mantidas por 720 h, sendo coletadas imagens fotográficas no início, semanalmente durante o teste e após o tempo total de 720 h de exposição das chapas.

Posteriormente, foi realizado o destacamento da tinta das regiões corroídas no centro das chapas. Então, com o auxílio do software ImageJ, foi calculada a área corroída ao longo dos defeitos provocados no interior das chapas, comparando os sete sistemas.

A Figura 33 exemplifica a disposição das chapas no interior da câmara de névoa salina.

Figura 33 - Chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi utilizadas nos ensaios em câmara de névoa salina.



Fonte: Autoria própria.

4.2.11 Teste de aderência por tensão de arrancamento (teste *pull-off*) realizado nas chapas de aço carbono pintadas com tinta epóxi aditivadas e não aditivadas, antes e após o teste de névoa salina

O teste de aderência foi realizado no LEC, do departamento de Engenharia Química da USP. Foi utilizado o equipamento de marca PATTI QUANTUM DIGITAL, sendo o pistão do tipo F-8. A Figura 34 mostra o equipamento. A norma seguida para as medições foi ASTM D4541. Inicialmente, a área da superfície da chapa de aço carbono pintada com tinta epóxi foi lixada com lixa de grana 400, para que se retirasse eventuais sujidades e garantir a aderência da cola epóxi. Então, o *stub* previamente limpo e com leve perfil de rugosidade foi fixado na superfície das chapas utilizando-se cola epóxi J-B Weld. Após 24h, o pistão F-8 foi ajustado na posição de arrancamento dos *stubs* da superfície das chapas, utilizando-se acoplado ao equipamento, um cartucho de CO₂, responsável por auxiliar na pressurização do sistema. Então, o *stub* é arrancado da superfície das chapas, registrando-se o valor de pressão de ruptura

ou arrancamento (psi) e realizando a posterior conversão em tensão de arrancamento (Mpa), conforme a Equação 8, discutida na seção 3.6.

Figura 34 - Equipamento utilizado nos testes de aderência por *pull-off* - PATTI QUANTUM DIGITAL.



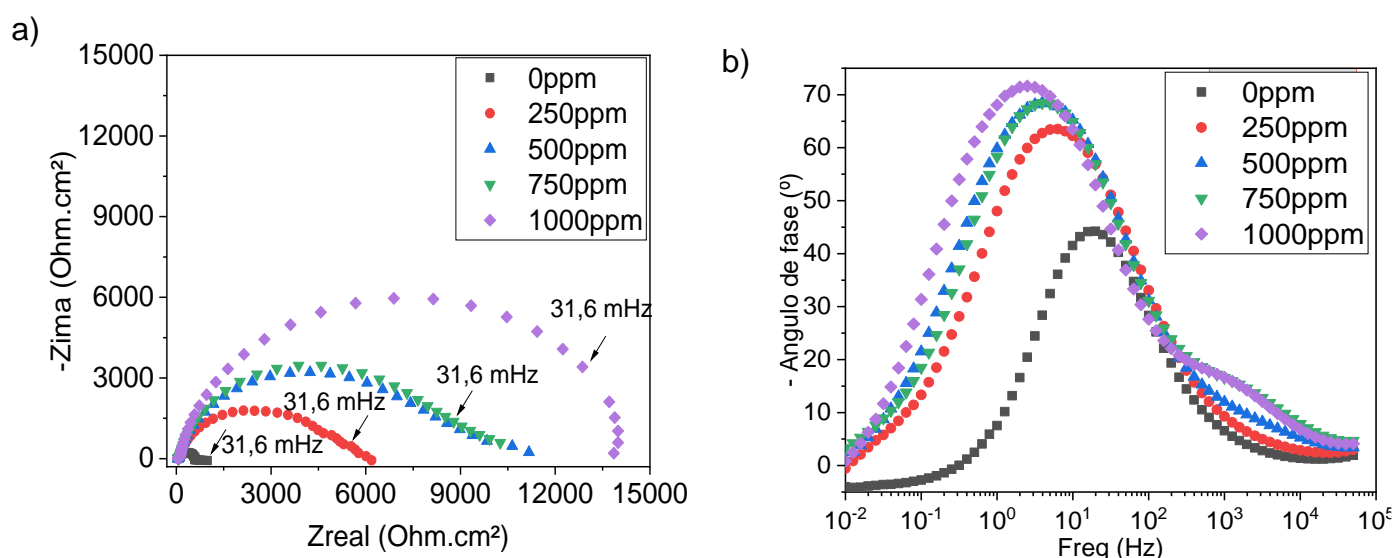
Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eficiência de inibição (EI, %) do inibidor de corrosão dodecilamina

Abaixo, a Figura 35 apresenta o diagrama de Nyquist e o de Bode para comprovar a eficiência do uso da dodecilamina como inibidor de corrosão.

Figura 35 - Diagramas de Nyquist e Bode para estudo da eficiência do inibidor dodecilamina, em diferentes concentrações, em meio 0,1 mol/L NaCl pH 2.



Fonte: Autoria própria.

Como reportado anteriormente por Roque (2015), Szklarska-Smialowska e Wieczorek (1971) e Cao (1996), a dodecilamina atua como inibidor de corrosão, fato constatado pelo autor dado o aumento no diâmetro do arco capacitivo à medida em que se aumenta a concentração de inibidor até 400 ppm. O mesmo analisou a eficiência do composto em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 6,2) e ácido (pH 2), e comprovou que a eficiência de inibição obteve uma porcentagem maior no segundo meio do que no primeiro. Diante deste resultado, neste trabalho avaliou-se a eficiência do inibidor em meio ácido (pH 2) e também para concentrações maiores de dodecilamina (0 até 1000 ppm).

Para tanto, após obtidos os diagramas de Bode e Nyquist, Figura 35, com o auxílio da técnica EIE calculou-se a eficiência de inibição, conforme a Equação 10, e apresentou-se os resultados na Tabela 3.

Tabela 3 - Relação entre a concentração de inibidor dodecilamina e a sua eficiência de inibição (EI,%) em meio 0,1 mol/L NaCl em pH 2

Concentração inibidor de corrosão dodecilamina (ppm)	Valor do módulo de impedância (Z ,ohm.cm ²) na freq = 31,63 mHz	Eficiência de inibição da dodecilamina, EI (%)
0	625	-----
250	5302	88,2
500	8576	92,7
750	8784	92,9
1000	13338	95,3

Fonte: Autoria própria.

A ação da dodecilamina como inibidor de corrosão para superfícies metálicas se dá pela sua adsorção sobre o metal devido à presença de heteroátomo no composto orgânico, reduzindo assim a taxa de dissolução do metal. A eficiência de inibição geralmente aumenta com o número de átomos de carbono na cadeia até em torno de C₉-C₁₂. Aumentos adicionais no comprimento da cadeia trazem pouca melhora adicional devido ao aumento do impedimento estérico à adsorção (BASTIDAS et al., 2000; BASTIDAS; POLO; CANO, 2000). Os dados de eficiência obtidos na Tabela 3 encontram-se em acordo com outras referências encontradas na literatura (BASTIDAS ET AL., 2000; BASTIDAS; POLO; CANO, 2000; ROQUE, 2015, SZKLARSKA-SMIALOWSKA; WIECZOREK, 1971; CAO, 1996). Roque (2015) calculou de forma semelhante a eficiência de inibição da dodecilamina para o meio ácido e obteve valores de eficiência de inibição (%) de 86,5% para 200 ppm; 88,8% para 300 ppm e 91,8% para 400 ppm; valor máximo de concentração utilizado no trabalho do autor.

Percebe-se pela Figura 35 (a) que o diâmetro do arco capacitivo aumenta à medida em que se aumenta a concentração do inibidor, o que indica uma maior resistência à corrosão do sistema. Valores de ângulo de fase próximos à -90° representam sistemas com resposta mais fortemente capacitiva (LIU et al., 2003), e pode-se perceber no diagrama de Bode, Figura 35 (b), que o aumento da concentração leva a maiores valores deste parâmetro até cerca de 70 °, além do aparecimento de uma constante de tempo em alta frequência associada ao filme adsorvido do inibidor de corrosão (MACEDO et al., 2019; ZHANG et al., 2011); bem como o deslocamento do pico do ângulo de fase de frequências maiores para frequências menores e com maiores valores de ângulo de fase, o que indica um sistema mais protetivo à medida em que se aumenta a concentração de inibidor.

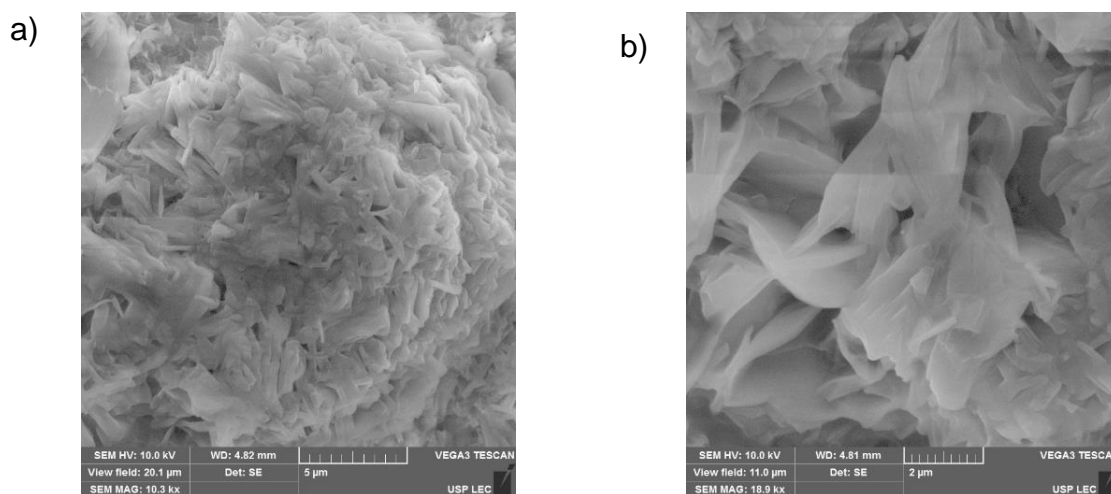
Portanto, conclui-se que o composto dodecilamina é um bom e efetivo inibidor de corrosão.

5.2 Caracterização dos nanocontainers de sílica, titânia e zircônia

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 36 reporta as imagens de elétrons secundários para o inibidor de corrosão dodecilamina pura, para conhecimento da sua morfologia. O material apresenta-se na forma de uma pasta. Percebe-se forma similar a folhas, com extensões pontiagudas, ao longo de todo o material do inibidor. As micrografias foram obtidas para verificar se nas imagens de MEV dos containers sintetizados haveria o inibidor de corrosão livre na sua forma de pasta, fato que não foi constatado em nenhuma micrografia dos containers (tanto de sílica, titânia ou zircônia) sintetizados.

Figura 36 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV do inibidor de corrosão dodecilamina para visualização da morfologia a) menor aumento e b) maior aumento.



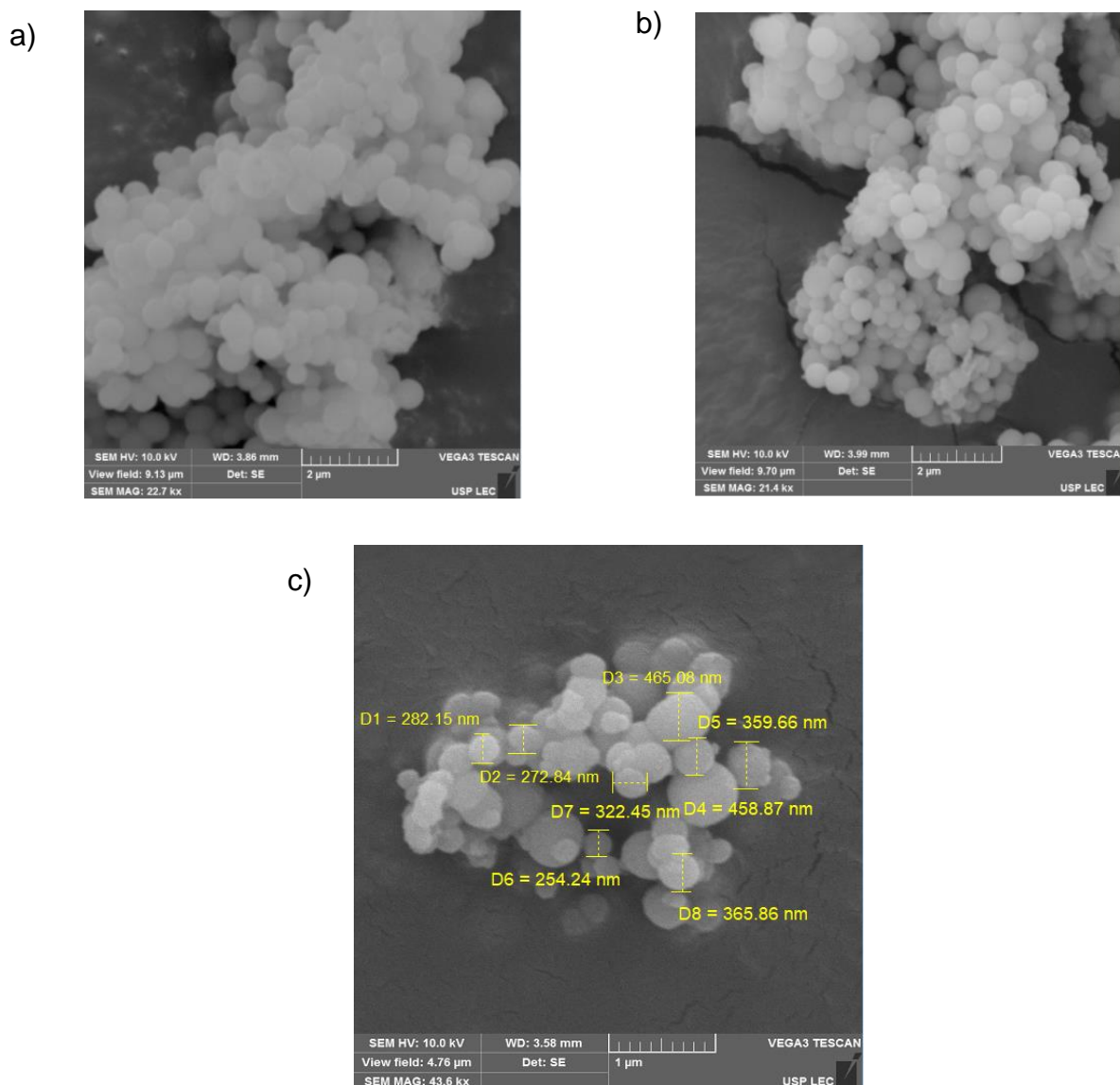
Fonte: Autoria própria.

5.2.1.1 Nanocontainers de sílica

A Figura 37 apresenta as imagens de elétrons secundários (SE) obtida por MEV para os containers de sílica porosa. Constata-se que os containers de sílica obtidos estão em escala nanométrica, com uma distribuição normal de tamanho, possuindo o formato esférico. Nas Figuras 37 (a) e (b) os containers de sílica com formato esférico são bem aparentes. A Figura 37 (c) mostra uma distribuição do diâmetro dos containers variando de 250-470 nm.

Diversos autores sintetizaram containers de sílica por diferentes métodos, tanto os em multi estágios quando pelo processo em uma etapa, obtendo partículas esféricas em escala nanométrica, com formato semelhante ao apresentado neste texto (BORISOVA et al., 2013; CHEN et al., 2008; MAIA et al., 2012; RECLOUX et al., 2015; XU et al., 2018).

Figura 37 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV dos containers de sílica para visualização do tamanho e morfologia



Fonte: Autoria própria.

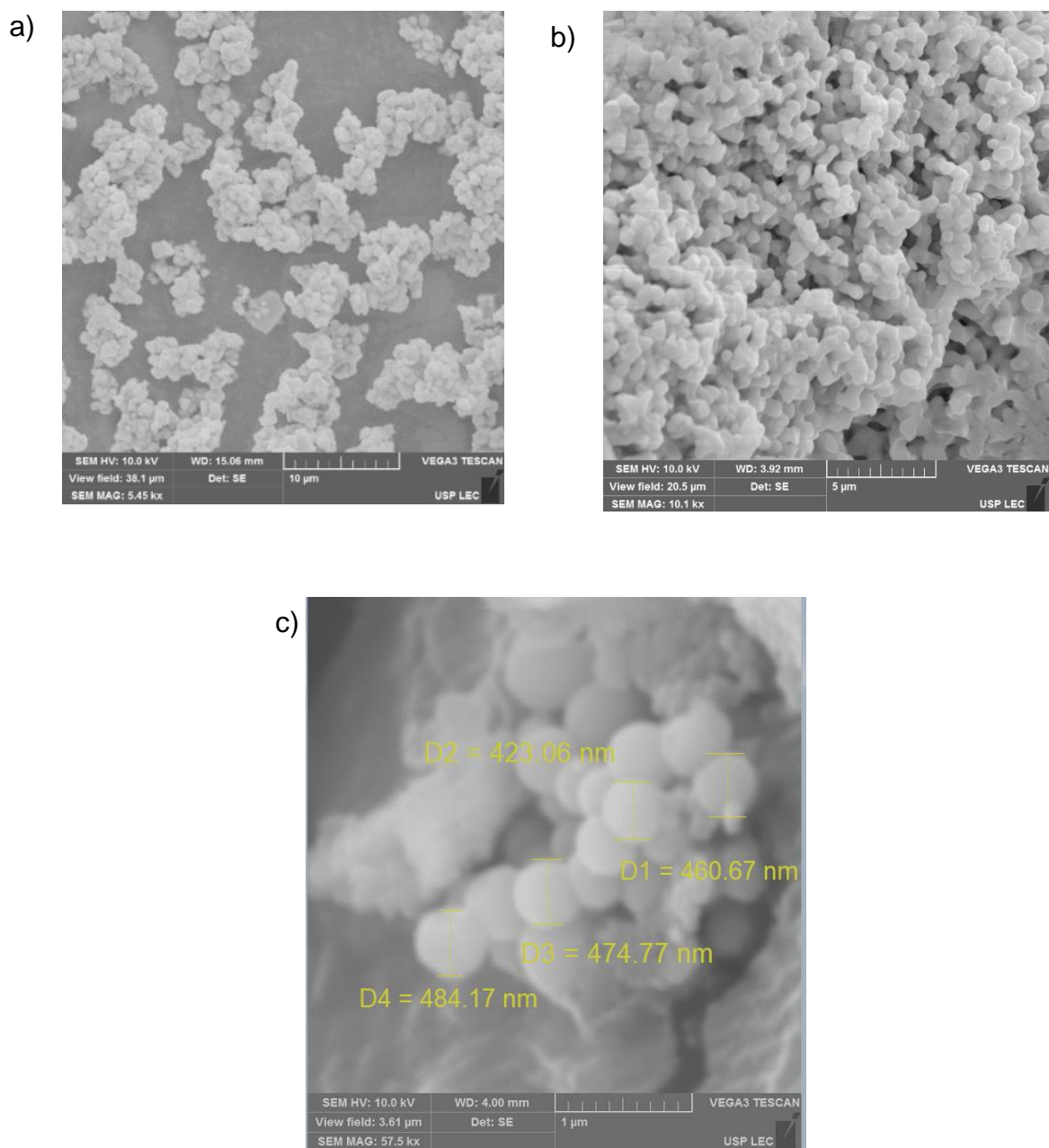
5.2.1.2 Nanocontainers de titânia

A Figura 38 retrata a imagem de elétrons secundários obtidos por MEV para identificação da morfologia e tamanho dos nanocontainers de titânia. A Figura 38 (a)

apresenta os containers de titânia em pequenos “cachos” e a Figura 38 (b), de maior aumento, mostra que os containers de titânia também possuem formato esférico, não tão regular. Ainda, através da imagem da Figura 38(c) constata-se que os containers de titânia estão em escala nanométrica, com uma distribuição de tamanho em torno de 450 nm.

Na literatura, é comum encontrar containers de titânia possuindo o formato esférico, bem próximo ao deste trabalho em diferentes distribuições de tamanhos (DABBAWALA et al., 2018; KUO et al., 2013; LAMAKA et al., 2007; MI-NA; YU-NING; XIAO-TIAN, 2011; SKORB; SVIRIDOV; SHCHUKIN, 2009).

Figura 38 - Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV dos containers de titânia para visualização do tamanho e morfologia.



Fonte: Autoria própria.

5.2.1.3 Nanocontainers de zircônia

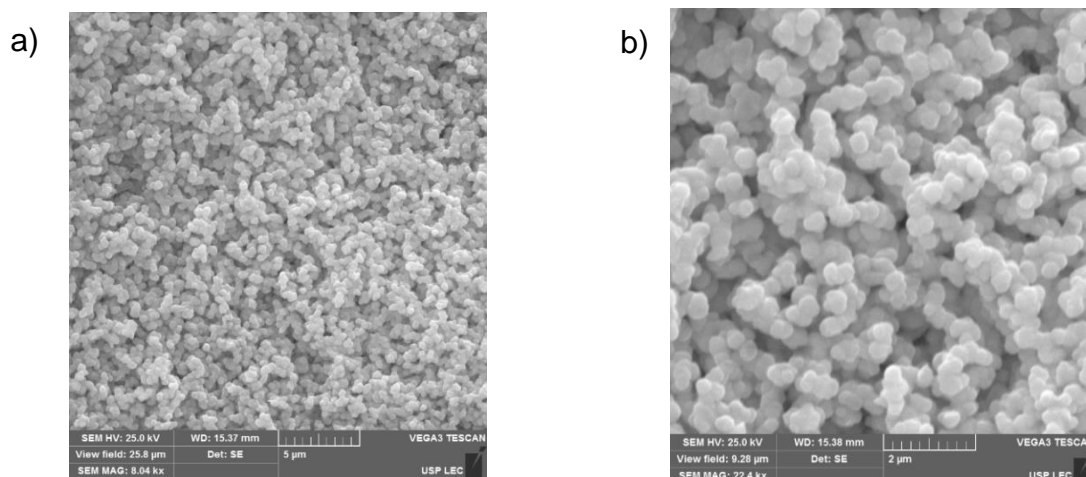
A Figura 39 é relativa aos containers de zircônia sintetizados, caracterizando a sua morfologia e distribuição de tamanho através das imagens de elétrons secundários (SE) obtidas no MEV. A Figura 39 (a) exemplifica um conjunto de containers no aumento de 8000x, enquanto a Figura 39 (b) reporta a micrografia no

aumento de 22500x. Percebe-se nas imagens o formato esférico, em escala nanométrica.

As micrografias das partículas individualizadas de zircônia foram mais difíceis de serem obtidas do que as partículas de sílica e titânia, devido a uma maior dificuldade de se conseguir contornos bem definidos, devido ao menor tamanho dos containers, já no limite de resolução do equipamento; e também pelo fato de que estes carregavam mesmo com baixa intensidade de feixe eletrônico (5 kV - 3 kV), e com deposição de ouro significativa na superfície das amostras. Dessa forma, analisando de forma menos sistemática devido a essas dificuldades, os containers de zircônia possuem menores valores de diâmetro do que os de sílica e titânia, em torno de 200-250 nm.

Contudo, tal fato não afeta os principais objetivos da análise que seriam identificar morfologia e distribuição de tamanho. Outros autores que sintetizaram containers de zircônia obtiveram formato e tamanhos semelhantes aos do presente estudo (ARNAL; COMOTTI; SCHÜTH, 2006; CHENAN et al., 2014; KUO et al., 2013).

Figura 39 - Imagens de elétrons secundários obtida por MEV dos containers de zircônia para visualização do tamanho e morfologia.



Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Nas subseções 5.2.2.1, 5.2.2.2. e 5.2.2.3. serão apresentados os resultados de EDS para os containers de sílica, titânia e zircônia. É muito importante pontuar neste tópico que os mapas químicos obtidos foram bem desafiadores, uma vez que existem algumas limitações do equipamento utilizado por se tratar de amostras em escala

nanométrica, com compostos que são bastante carregados mesmo em baixas voltagens de incidência dos feixes, mesmo com a deposição de ouro por *sputtering*. Dessa forma, tentou-se ao máximo otimizar parâmetros como distância de trabalho, voltagem do feixe incidente e metalização para que não houvesse o carregamento das amostras, e assim as fotos em preto e branco pudessem ser correspondentes aos mapas químicos obtidos.

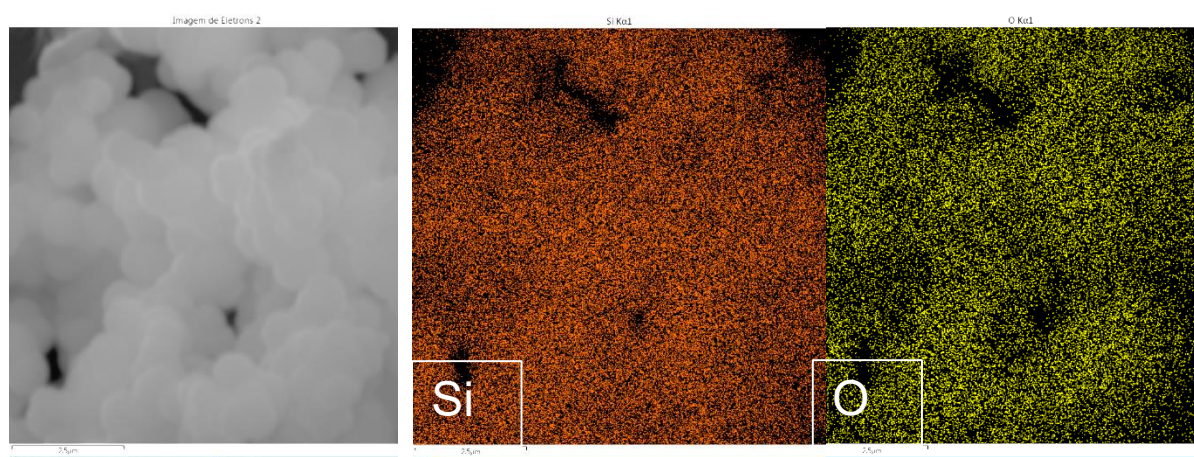
Ainda, ressalta-se que os mapas químicos referentes ao elemento carbono (C) não serão apresentados uma vez que a fita de carbono foi utilizada como base condutora para as partículas, para todas as amostras analisadas. Dessa forma, o sinal referente ao carbono oriundo da fita é significativo em todas as análises, tornando inválida uma discussão acerca deste elemento vindo somente dos nanocontainers.

5.2.2.1 Nanocontainers de sílica

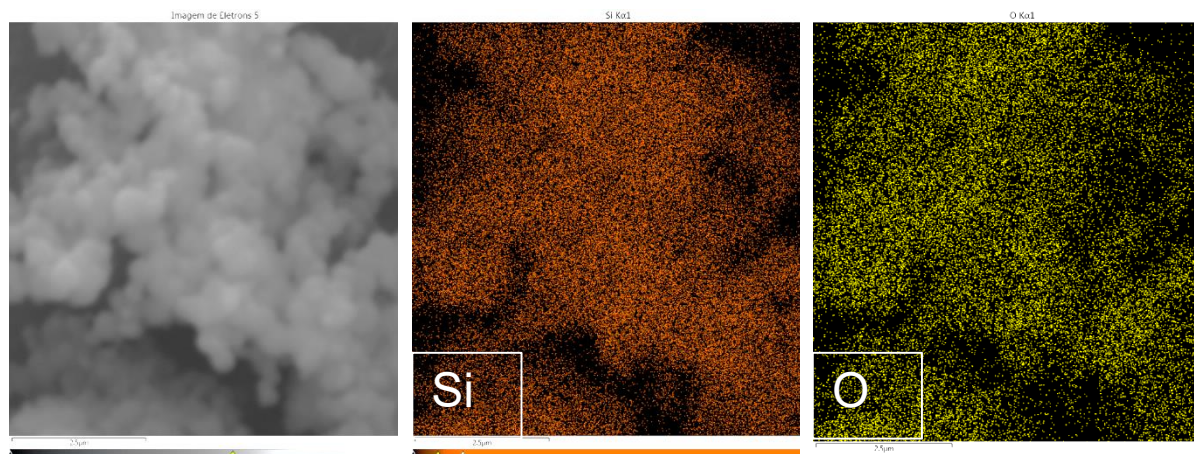
A Figura 40 reporta as imagens e os mapas de elementos químicos obtidos por EDS para os containers de sílica sem (a) e com (b) inibidor de corrosão dodecilamina. Pode-se constatar que em ambas as formas, sem e com dodecilamina, os elementos Si e O foram observados, contornando o formato dos containers visualizados na imagem. Tal fato leva a afirmação de que muito provavelmente o composto dióxido de silício (SiO_2) foi obtido com sucesso nas sínteses.

Figura 40 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de sílica a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.

a)



b)



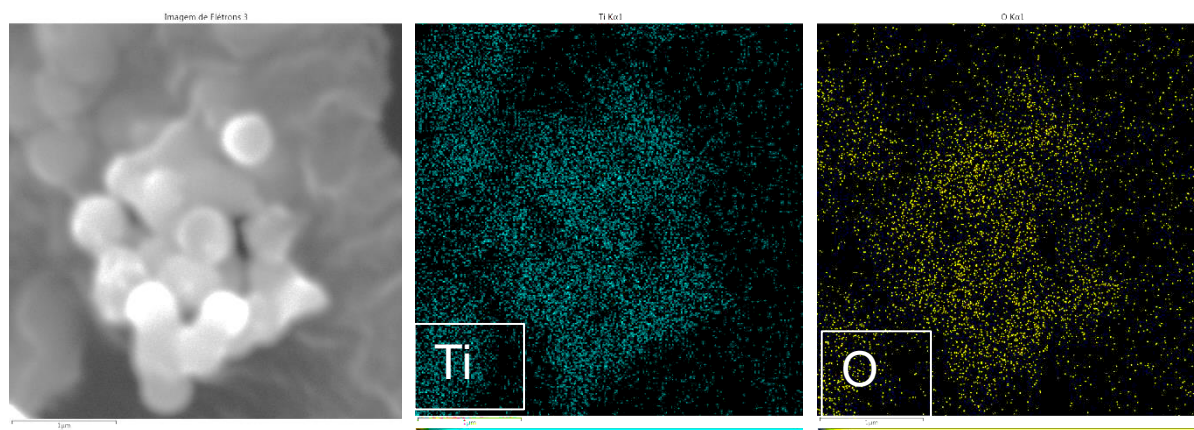
Fonte: Autoria própria.

5.2.2.2 Nanocontainers de titânia

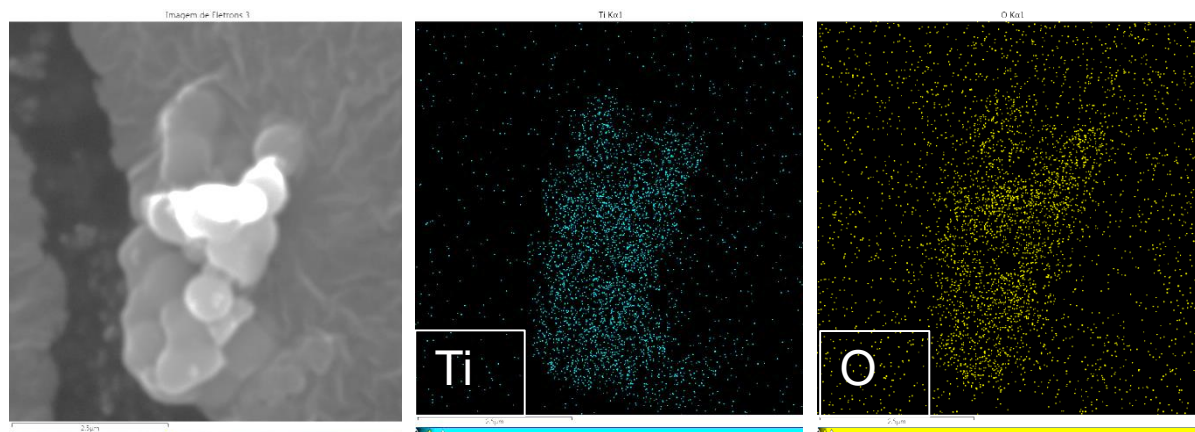
A Figura 41 reporta as imagens e os mapas químicos obtidos por EDS para os containers de titânia, sem (a) e com (b) dodecilamina encapsulada. Através dos mapas de elementos químicos obtidos, pode-se observar a presença dos elementos O e Ti, sobre as esferas de nanocontainers de titânia, indicando com grande probabilidade a formação do dióxido de titânio (TiO_2) nas sínteses realizadas.

Figura 41 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de titânia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.

a)



b)



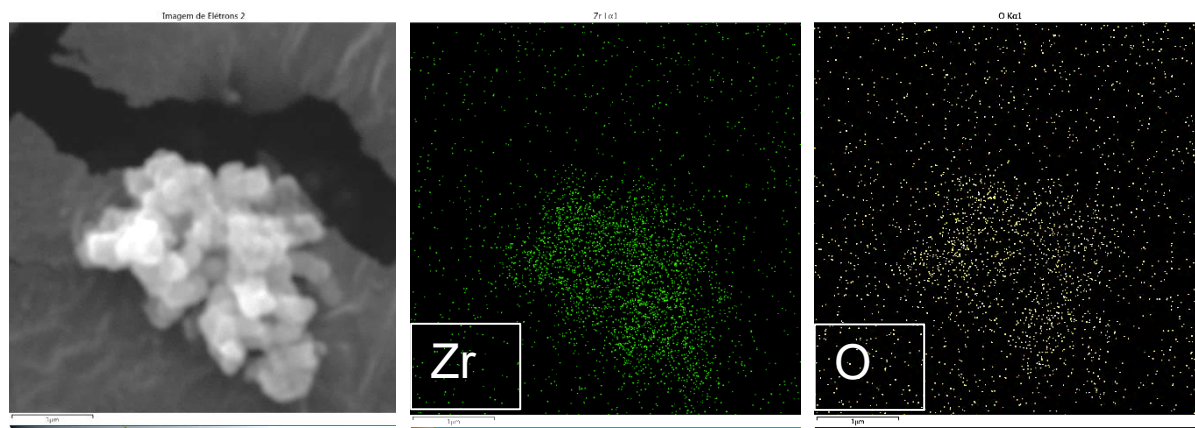
Fonte: Autoria própria.

5.2.2.3 Nanocontainers de zircônia

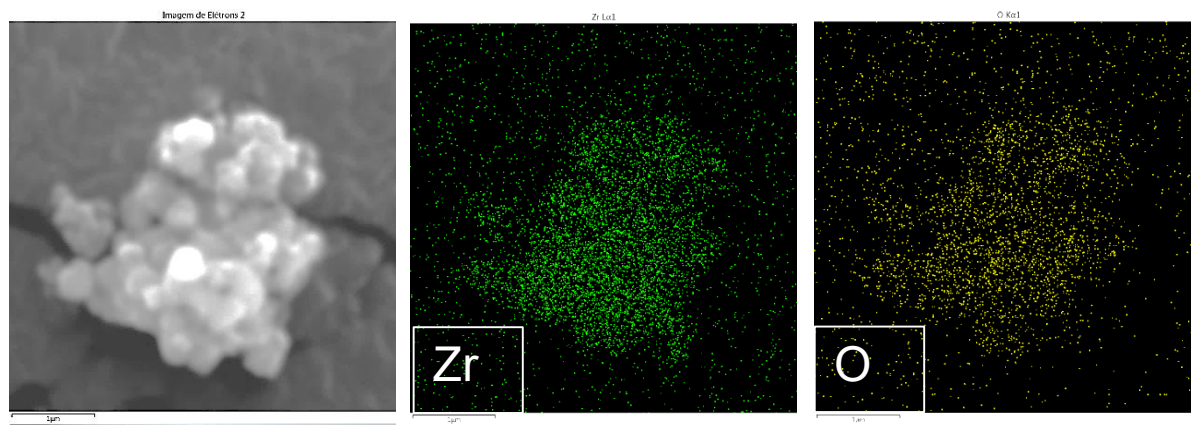
A Figura 42 reporta as imagens e os mapas químicos obtidos por EDS para os containers de zircônia (a) sem DDA encapsulada (b) com a DDA encapsulada. Pode-se deduzir que muito provavelmente, por meio dos mapas de elementos químicos abaixo que na síntese dos containers, com e sem dodecilamina, foi produzido o composto dióxido de zircônio (ZrO_2), dada a presença dos elementos Zr e O nos mapas, sobre a região em que os nanocontainers são visualizados.

Figura 42 - Mapas químicos de elementos obtidos por EDS para as amostras de nanocontainers de zircônia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.

a)



b)



Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

5.2.3.1 Nanocontainers de sílica

A Figura 43 reporta os espectros de FTIR obtidos para as amostras de sílica sem e com DDA e ainda o espectro da dodecilamina pura, além do *inset* na figura relativo ao espectro do hidróxido de amônio (NH₄OH).

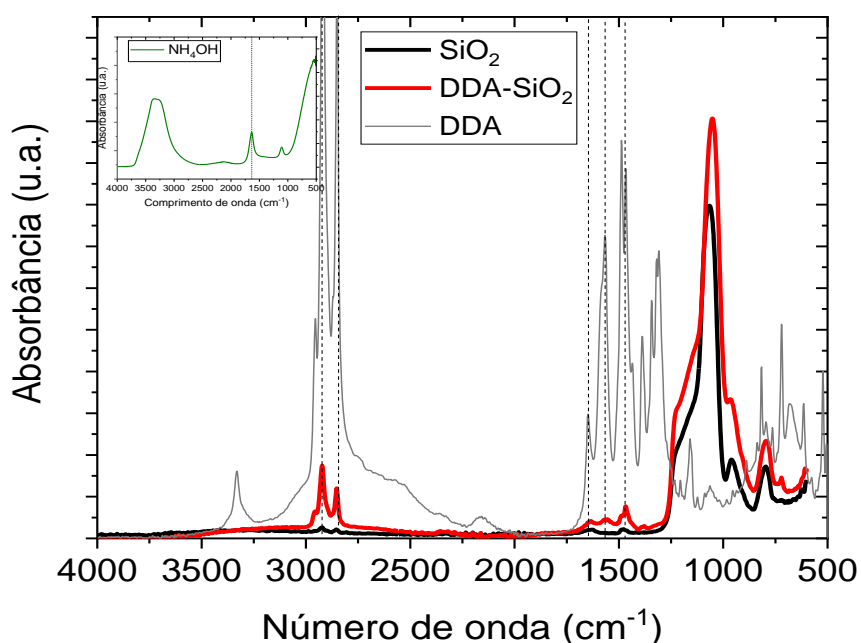
É possível observar na Fig. 43, que apresenta os espectros de sílica sem e com DDA, além do espectro de DDA pura; mostra a faixa de frequências de vibração ou número de onda (cm⁻¹) atribuída às vibrações do estiramento da ligação C-H na região de 3000-2840 cm⁻¹, em que o primeiro pico, próximo ao comprimento de onda de 2926 cm⁻¹ está associado ao estiramento assimétrico da cadeia lateral (-CH₂-CH₂-) e o segundo, próximo ao número de onda de 2853 cm⁻¹ associado ao estiramento simétrico. Ainda, no número de onda de ~ 1465 cm⁻¹ ocorre o fenômeno de dobramento das ligações C-H no plano (KALE et al., 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Portanto, observando estas regiões, pode-se dizer que estas ligações são identificadas tanto no composto CTAB quanto no inibidor DDA; contudo, a maior intensidade dos picos nessa faixa de número de onda para a amostra de sílica com inibidor encapsulado sugere uma maior concentração de grupamentos C-H, molécula orgânica, de maior peso molecular, atribuída ao encapsulamento da dodecilamina.

As bandas próximas a 1600 cm⁻¹ estão associadas ao grupamento amino nas aminas primárias alifáticas, apresentando intensidade média nessa região (NH₂). Os picos em aproximadamente 1650 cm⁻¹ e 1560 cm⁻¹ estão associados aos dobramentos

da ligação N-H nas aminas primárias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SIQUEIRA, 2014). Dessa forma, pode-se observar a presença de picos nessas faixas de número de onda para a amostra DDA-SiO₂, coincidentes com os picos da DDA pura, o que reafirma o encapsulamento do inibidor de corrosão.

Ainda, nos containers de sílica podem ser observados o estiramento da banda Si-O-Si em número de onda em $\sim 1049\text{ cm}^{-1}$ e a flexão da banda Si-O-Si em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ (MAIA et al., 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 43 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de sílica sem e com dodecilamina encapsulada e para o composto dodecilamina pura.



Fonte: Autoria própria.

5.2.3.2 Nanocontainers de titânia

Abaixo, a Figura 44 reporta os espectros FTIR para as amostras de titânia sem e com dodecilamina encapsulada e também o espectro do composto DDA puro. O *inset* da Figura 44 mostra o espectro FTIR do composto hidróxido de amônio.

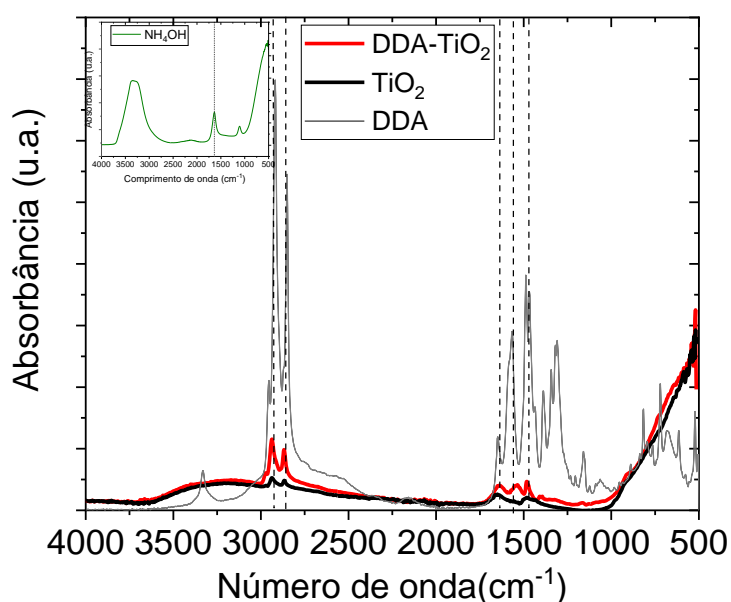
Dados os espectros de FTIR da Fig. 44, pode-se afirmar que se constata a presença dos dois picos no número de onda em torno de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, em que o primeiro pico, próximo ao número de onda de 2926 cm^{-1} está associado ao estiramento assimétrico da cadeia lateral ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) e o segundo, próximo ao número de onda de 2853 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico. O pico no número

de onda de $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ está associado ao fenômeno de dobramento das ligações C-H no plano (KALE et al., 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Portanto, de forma semelhante ao constatado nos containers de sílica, as ligações C-H estão presentes tanto no composto CTAB quanto no inibidor DDA; contudo, a maior intensidade dos picos nessa faixa de comprimento de onda para a amostra de titânia com inibidor encapsulado indica que nesta há uma maior concentração de grupamentos C-H, atribuída ao encapsulamento da dodecilamina.

Os picos no número de onda em $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ estão associados aos dobramentos da ligação N-H nas aminas primárias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SIQUEIRA, 2014). A presença de picos nessas faixas de comprimento de onda para a amostra DDA-TiO₂, coincidentes com os picos de média intensidade do composto dodecilamina, confirma o encapsulamento do inibidor de corrosão.

Em relação aos containers de titânia, a banda em 1000– 450 cm^{-1} está associada à vibração do estiramento simétrico de Ti-O-Ti, indicando a presença do óxido de titânio já anteriormente identificado por EDS (LIU et al., 2018; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; WANG et al., 2015, 2016).

Figura 44 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de titânia sem e com dodecilamina encapsulada e para a dodecilamina (DDA) pura.



Fonte: Autoria própria.

5.2.3.3 Nanocontainers de zircônia

A Figura 45 aborda os espectros FTIR das amostras de zircônia sem e com dodecilamina, do composto DDA pura, e o inset apresenta o espectro do composto NH_4OH .

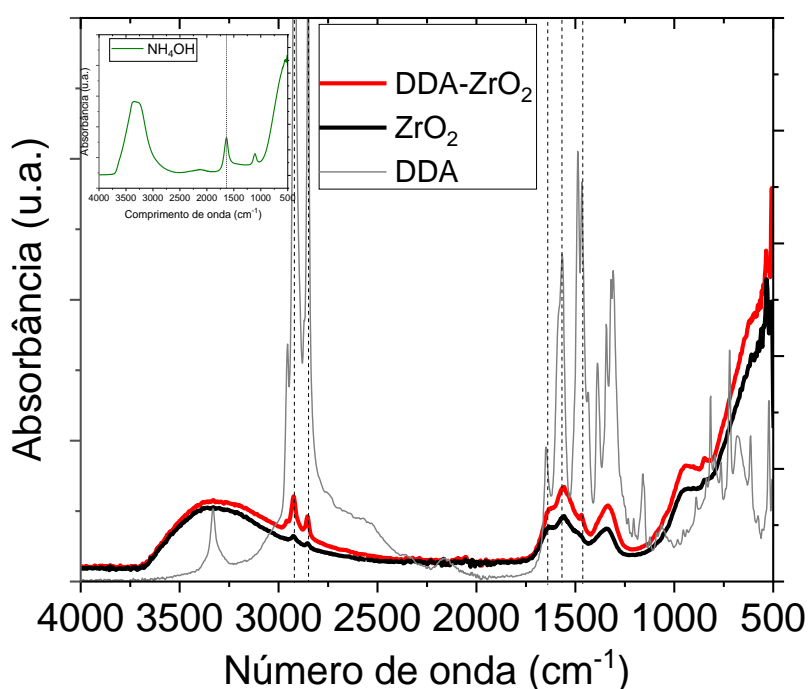
Através da Figura 45, e semelhante ao obtidos pelas amostras de sílica e titânia, pode-se observar a presença de dois picos no comprimento de onda na faixa de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, sendo o primeiro pico no número de onda $\sim 2926\text{ cm}^{-1}$ associado ao estiramento assimétrico da cadeia lateral ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) e o segundo, no número de onda de $\sim 2853\text{ cm}^{-1}$ associado ao estiramento simétrico da banda C-H. Ainda, o pico no comprimento de onda de $\sim 1465\text{ cm}^{-1}$ é associado ao fenômeno de dobramento das ligações C-H no plano (KALE et al., 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Portanto, de forma semelhante ao constatado nos containers de sílica e titânia, as ligações C-H estão presentes tanto no composto CTAB quanto no inibidor DDA; contudo, a maior intensidade dos picos nessa faixa de comprimento de onda para a amostra de zircônia com inibidor encapsulado (DDA-ZrO_2) sugere uma maior concentração de grupamentos C-H, que se origina da molécula de dodecilamina encapsulada.

Como afirmado anteriormente, as bandas próximas a 1600 cm^{-1} estão associadas ao grupamento amino nas aminas primárias alifáticas, apresentando intensidade média nessa região (NH_2). Os picos em aproximadamente 1650 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} estão associados aos dobramentos da cadeia N-H nas aminas primárias (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SIQUEIRA, 2014). No espectro de FTIR da amostra contendo inibidor encapsulado pode-se observar a presença de picos nessas faixas de comprimento de onda, o que reafirma o encapsulamento do inibidor de corrosão.

Ainda, o espectro de FTIR para a amostra de hidróxido de amônio, *inset* da Fig. 45, mostra uma banda larga na região de $1530\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, com pico em $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$. Esta banda origina devido ao dobramento assimétrico do NH_3^+ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Dessa forma, a presença de picos nessa região para a amostra de zircônia sem DDA pode ser explicada como sendo um resíduo do catalisador hidróxido de amônio, ainda presente em pequena quantidade nesta amostra. É notório que os picos para a amostra ZrO_2 apresentam intensidade menor do que para a amostra DDA-ZrO_2 , pois nesta há o inibidor encapsulado.

Para os containers de zircônia, a banda abaixo de 1000 cm^{-1} , com pico em número de onda de aproximadamente 500 cm^{-1} , está associada à vibração do estiramento da ligação Zr-O (HORTI et al., 2020; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 45 - Espectro FTIR de absorbância para as amostras de zircônia sem e com dodecilamina encapsulada e para a dodecilamina (DDA) pura.



Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Difração de raios-X (DRX)

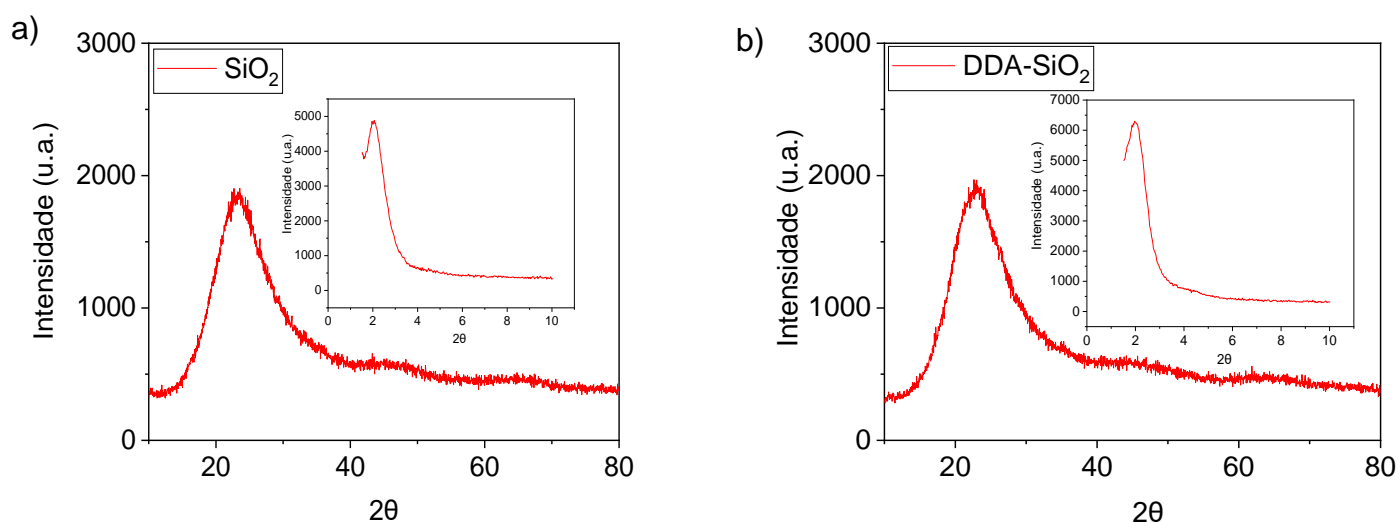
5.2.4.1 Nanocontainers de sílica

A Figura 46 reporta os difratogramas de raios X das amostras de sílica sem encapsulamento de DDA (a) e com DDA encapsulada (b).

Em relação à Figura 46, abaixo, os difratogramas de raios X confirmam o padrão amorfo das estruturas encontradas, em que um pico largo em aproximadamente $22,3^\circ$ característico das sílicas amorfas é identificado tanto em (a) quanto em (b), sendo que padrões similares a este são encontrados na literatura, considerando banda alargada e valor similar de pico, para amostras de sílica. (AL-HASNAWI; AL-HYDARY, 2019; CHEN; FU, 2012; FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016; MADDALENA; HALL; HAMILTON, 2019; MAIA et al., 2012; XU et al., 2018).

Em relação aos insets da Figura 46 (a) e (b) é possível perceber a presença de um pico em torno de $2\theta \sim 2^\circ$, relativo ao plano (100), sugere uma ordenação mesoporosa de curto alcance. Ainda, este pico em ambas as amostras, SiO_2 e DDA- SiO_2 , com uma intensidade maior na presença de DDA, pode ser associado com o espalhamento em baixo ângulo devido aos canais que formam os mesoporos, parecidos com a estrutura de um “túnel” e alguns trabalhos chamam de “minhoca”`.(HADIPOUR MOGHADDAM; YAZDIMAMAGHANI; GHANDEHARI, 2018; JOARDAR et al., 2021; LIN; HAYNES, 2010; MAIA et al., 2012).

Figura 46 - Difratograma de raios X das amostras de sílica a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina encapsulada



Fonte: Autoria própria.

5.2.4.2 Nanocontainers de titânia

Os difratogramas de raios X das amostras de titânia sem e com DDA (a) e (b), respectivamente, são apresentados na Figura 46.

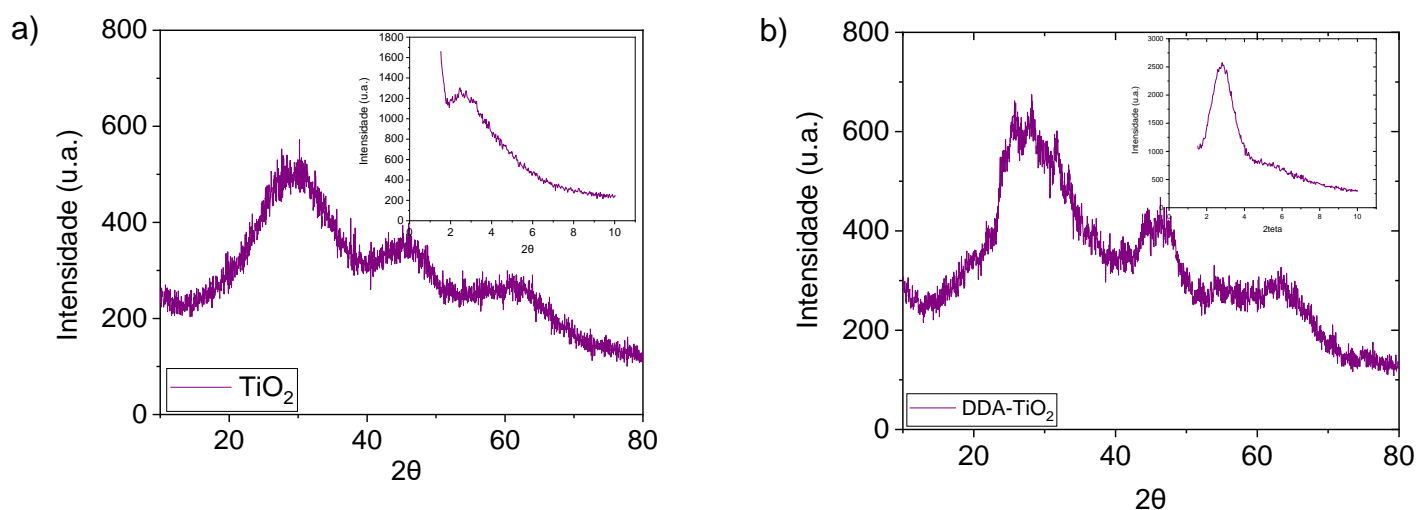
Em relação à Figura 47 (a) e (b), pode-se perceber a presença de bandas alargadas ao longo da varredura em 2θ de 10° a 80° . Tal característica é típica de um comportamento de materiais amorfos, identificando-se bandas alargadas com picos em torno de $2\theta \sim 30^\circ$, 45° e $61,5^\circ$.

O *inset* da Figura 47 (a) também sugere a presença de uma banda larga, com um pico em $2\theta \sim 2,3^\circ$, associado ao plano (100), que diz respeito ao espalhamento em baixo ângulo devido aos canais que formam os mesoporos, parecidos com a estrutura de uma “minhoca”` ou “túnel”. O inset da Figura 47 (b) também sugere a presença de uma banda larga, com um pico em $2\theta \sim 3^\circ$, associado ao plano (110),

também associado com o espalhamento em baixo ângulo dos canais que compõem a estrutura mesoporosa de baixo alcance.

Diversos autores que sintetizaram compostos amorfos formados de TiO_2 obtiveram difratogramas de raios X similares aos encontrados neste trabalho, com alargamento das bandas em 2θ em torno de 30° , 45° e $61,5^\circ$ (BASZCZUK; JASIORSKI; WINNICKI, 2018; DAI et al., 2010; HUANG et al., 2010; JALALI; MAGHSOUDI; NOROOZIAN, 2020; TAHIR et al., 2017). Tahir et al., (2017) estudaram as características estruturais, morfológicas e óticas de um filme de TiO_2 , obtido a 300°C e detectaram um padrão de DRX com clara estrutura amorfa, sendo as regiões de alargamento em torno de $2\theta \sim 30^\circ$, 44° e 62° .

Figura 47 - Difratograma de raios X das amostras de titânia a) sem dodecilamina e b) com dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

5.2.4.3 Nanocontainers de zircônia

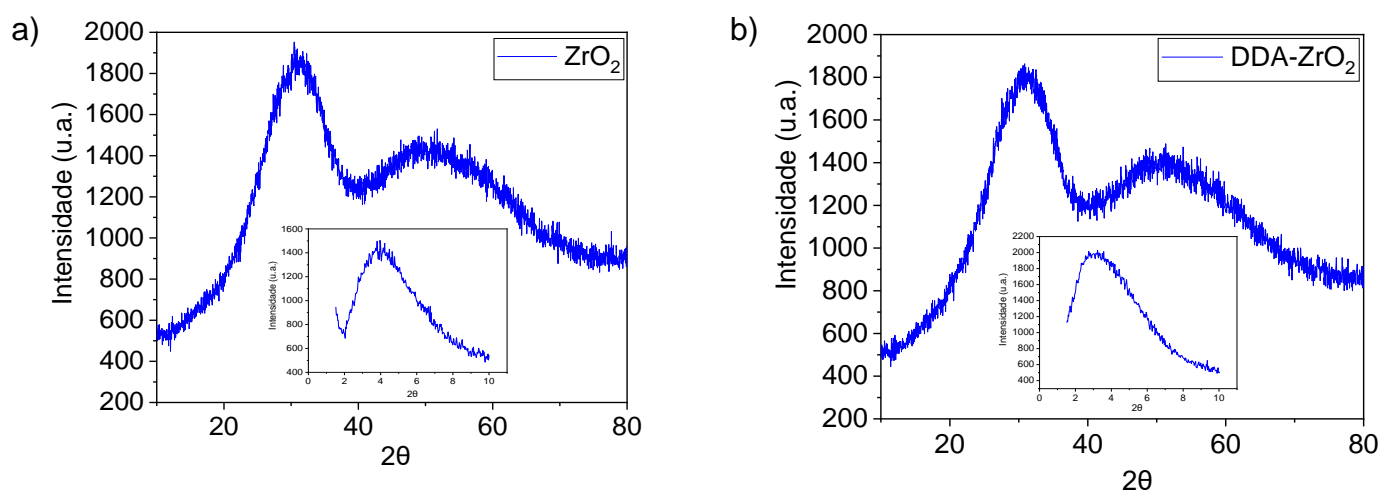
Abaixo, a Figura 48 apresenta os difratogramas de DRX para os containers de zircônia sem DDA (a) e com DDA (b), e os respectivos *insets* nas imagens correspondentes à varredura em baixo ângulo ($1,5^\circ$ a 10°).

Os difratogramas de raios X confirmam o padrão amorfo das estruturas encontradas, em que dois picos largos em $2\theta \sim 31^\circ$ e $\sim 52^\circ$, característico das zircônias amorfas são identificados tanto na Figura 48 (a) quanto na (b), correspondentes às amostras ZrO_2 e DDA-ZrO_2 , respectivamente, sendo que padrões similares a este são encontrados na literatura, considerando a presença de bandas

alargadas e valores similares de picos para compostos de óxido de zircônio (CHIKERE et al., 2020; HORTI et al., 2020; KUO et al., 2013). Em relação aos insets da Figura 48 (a) é possível perceber a presença de uma banda em torno de $2\theta \sim 3,5^\circ$, relativo ao plano (011), o que sugere uma ordenação mesoporosa de curto alcance. Já em relação ao inset da Figura 48 (b) percebe-se uma banda alargada com pico $2\theta \sim 3^\circ$, referente ao mesmo plano.

Chikere et al. (2020) sintetizaram nanopartículas de ZrO_2 e obtiveram estrutura amorfa relativo ao material, atribuindo o alargamento de banda em torno de 31° à reflexão do ZrO_2 tetragonal e a banda posterior, ainda mais alargada, em aproximadamente 50° correspondente ao ZrO_2 monoclinico.

Figura 48 - Difratoograma de raios X das amostras de zircônia a) sem dodecilamina (DDA) e b) com dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

5.2.5 Distribuição de tamanhos de partículas por dispersão dinâmica de luz (DLS)

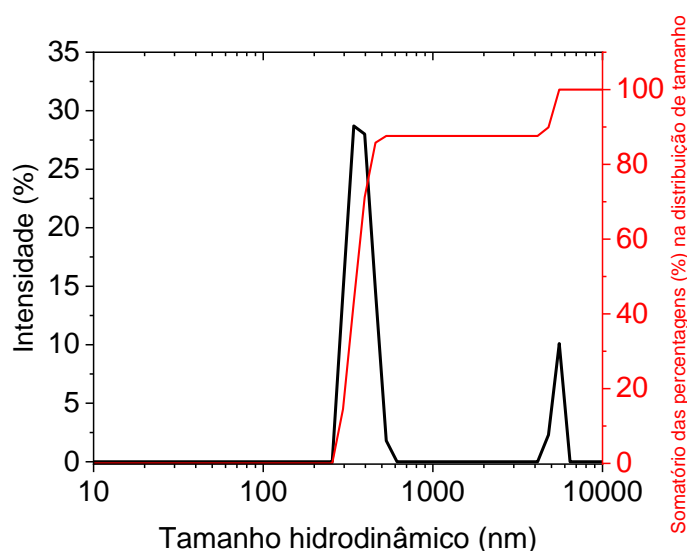
5.2.5.1 Nanocontainers de sílica

A Figura 49 reporta os dados relacionando Intensidade dos picos (%) e percentagem na distribuição *versus* tamanho hidrodinâmico (nm) obtidos para amostra de sílica mostrando distribuição bimodal devido a existência de algum grau de aglomeração das partículas.

A Tabela 4 contém os valores relativos ao diâmetro das partículas, desvio padrão e percentagem (%) de distribuição de tamanhos das partículas.

A distribuição de tamanhos dos diâmetros hidrodinâmicos tem dois picos principais, o primeiro na faixa de 250-600 nm, centrado em torno de 380 nm, concordando com os resultados de MEV, item 5.2.1.1. O segundo pico apresenta maior valor de tamanhos, associado aos aglomerados presentes na amostra analisada. Pela Tabela 4, identifica-se que o pico 1 teve tamanho médio hidrodinâmico de 375 nm, com desvio padrão de 57 nm e intensidade (%) na distribuição de tamanho de 87,5%. Já no pico 2, o tamanho médio foi de 5417 nm, com desvio padrão de 296 nm e intensidade na distribuição de tamanho de 12,5%. Pode-se observar que a intensidade na distribuição de tamanho foi proporcionalmente maior e significativa para os diâmetros menores (87,5%), o que confirma a boa dispersão dos containers no solvente álcool isopropílico.

Figura 49 - Relação entre Intensidade (%) e distribuição de tamanho versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de sílica.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e somatório das percentagens (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de sílica.

	Tamanho médio hidrodinâmico (nm)	Desvio padrão (nm)	Somatório das Percentagens (%) na distribuição de tamanhos
Pico 1	375	57	87,5
Pico 2	5417	296	12,5

Fonte: Autoria própria.

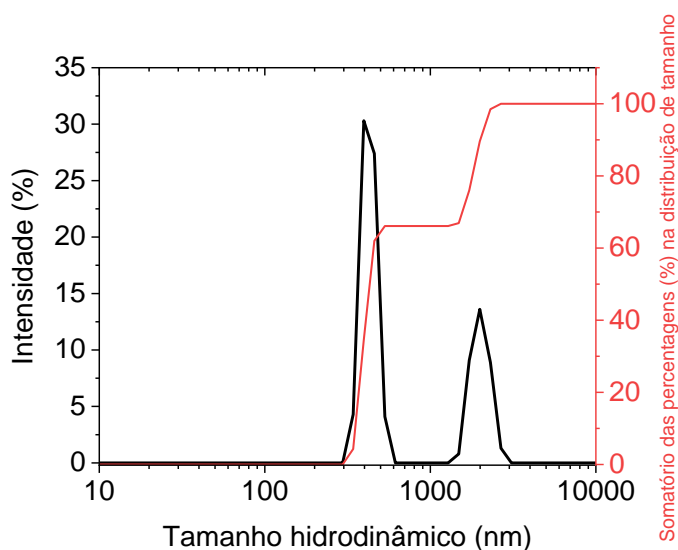
5.2.5.2 Nanocontainers de titânia

A Figura 50 mostra os dados de tamanho de partícula obtidos para amostra de titânia, relacionando intensidade (%) e somatório das percentagens na distribuição *versus* tamanhos hidrodinâmicos (nm); e a Tabela 5 relaciona os dados de diâmetro das partículas (nm), desvio padrão (nm) e o somatório das percentagens (%) na distribuição de tamanhos.

A distribuição de tamanhos hidrodinâmicos (nm) dos containers de titânia possui dois picos principais, o primeiro na faixa de 300-600 nm, centrado em torno de 430 nm, indo de encontro com o obtido pela técnica MEV, item 5.2.1.2. O segundo pico relaciona tamanhos próximo a 2013 nm, que dizem respeito aos aglomerados de partículas.

A Tabela 5 indica que o pico 1 possui os seguintes parâmetros: tamanho médio hidrodinâmico de 427 nm, com desvio padrão de 45 nm e percentagem (%) na distribuição de tamanho de 66,2%. O pico 2 possui os seguintes parâmetros: tamanho médio foi de 2013 nm, com desvio padrão de 264 nm e percentagem na distribuição de tamanho de 33,8%. Nos containers de titânia, percebe-se que valores maiores de percentagem (66,2%) são atingidos considerando os menores valores de tamanho hidrodinâmico, o que indica uma dispersão relativamente boa dos containers no solvente álcool isopropílico.

Figura 50 - Relação entre Intensidade (%) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanhos versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de titânia.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e percentagem (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de titânia.

	Tamanho médio hidrodinâmico (nm)	Desvio padrão (nm)	Somatório das Percentagens (%) na distribuição de tamanhos
Pico 1	427	45	66,2
Pico 2	2013	264	33,8

Fonte: Autoria própria.

5.2.5.3 Nanocontainers de zircônia

A Figura 51 reporta os dados de tamanhos de partículas obtidos para a amostra de zircônia, relacionando Intensidade de pico (%) e somatório de percentagens de distribuição de tamanho *versus* Tamanho hidrodinâmico (nm). Já a Tabela 6 relaciona os parâmetros obtidos na análise relativos ao tamanho médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanho.

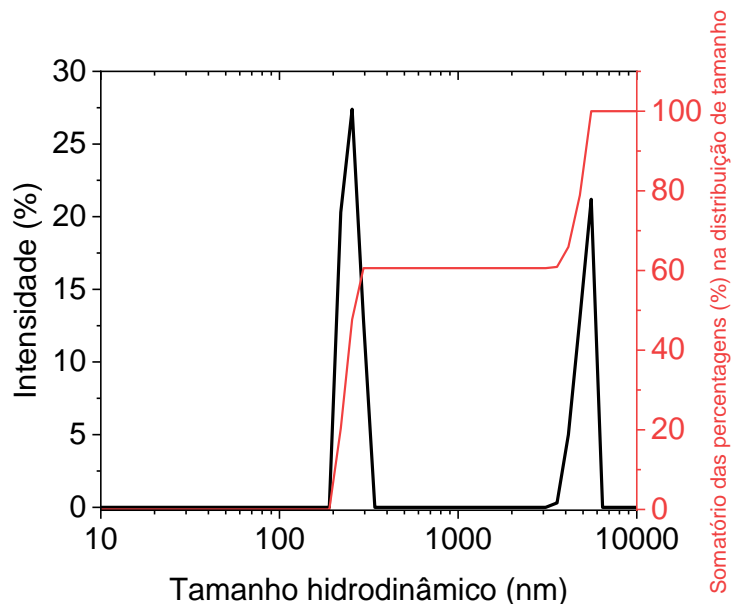
Dada a Figura 51, percebe-se que existem dois picos principais: o pico 1 que está na faixa entre 200-400 nm, centrado em 251,9 nm e o pico 2, que abrange a faixa de 3000-6000 nm, centrado em 5115 nm, e que diz respeito às formas aglomeradas presentes nas amostras, como já observado no MEV, subnível 5.2.1.3.

Na Tabela 6, os valores de tamanho médio hidrodinâmico foram de 252 nm e 5115 nm para os picos 1 e 2, respectivamente. Já os valores de desvio padrão (nm) foram de 27 nm e 526 nm para os picos 1 e 2, respectivamente. Por último, os valores de percentagem na distribuição dos tamanhos foram 60,6% e 39,4% para os picos 1 e 2, respectivamente.

Em relação aos valores de percentagem na distribuição de tamanhos, o valor de 60,6% atribui-se às partículas de menor faixa de diâmetro hidrodinâmico. O resultado obtido para o parâmetro de percentagem foi próximo ao obtido anteriormente nos containers de titânia (66,2%) e, com um valor menor do que o obtido para os containers de sílica (87,5%). Dessa forma, pode-se concluir que a dispersão da sílica no solvente álcool isopropílico ocorreu de uma forma mais facilitada do que para os containers de titânia e zircônia, que apresentaram uma maior porcentagem de aglomerados dos containers.

De fato, é bem conhecido que os nanocontainers, em geral, têm alguma tendência a aglomerar, como mostrado por imagens de MEV ou MET (que será apresentado na seção 5.2.8.), e também como publicado por vários autores (FU et al., 2013; ZEA et al., 2018; ZHOU et al., 2020).

Figura 51 - Relação entre Intensidade (%) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanho versus Tamanho hidrodinâmico (nm) da amostra de zircônia.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Dados de diâmetro médio hidrodinâmico (nm), desvio padrão (nm) e somatório de percentagens (%) na distribuição de tamanhos para a amostra de zircônia.

	Tamanho médio hidrodinâmico (nm)	Desvio padrão (nm)	Somatório de percentagem (%) na distribuição de tamanhos
Pico 1	252	27	60,6
Pico 2	5115	526	39,4

Fonte: Autoria própria.

Pode-se concluir, em relação aos três containers, que a distribuição de tamanho ocorre de forma bimodal para todos os containers sintetizados. Em diversos trabalhos da literatura, o comportamento bimodal é o mais comumente encontrado com relação à distribuição do tamanho das partículas na escala nanométrica, em razão da aglomeração dos containers (JOARDAR et al., 2021; JUÈRE; CAILLARD; KLEITZ, 2020; MAIA et al., 2012).

5.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

5.2.6.1 Nanocontainers de sílica

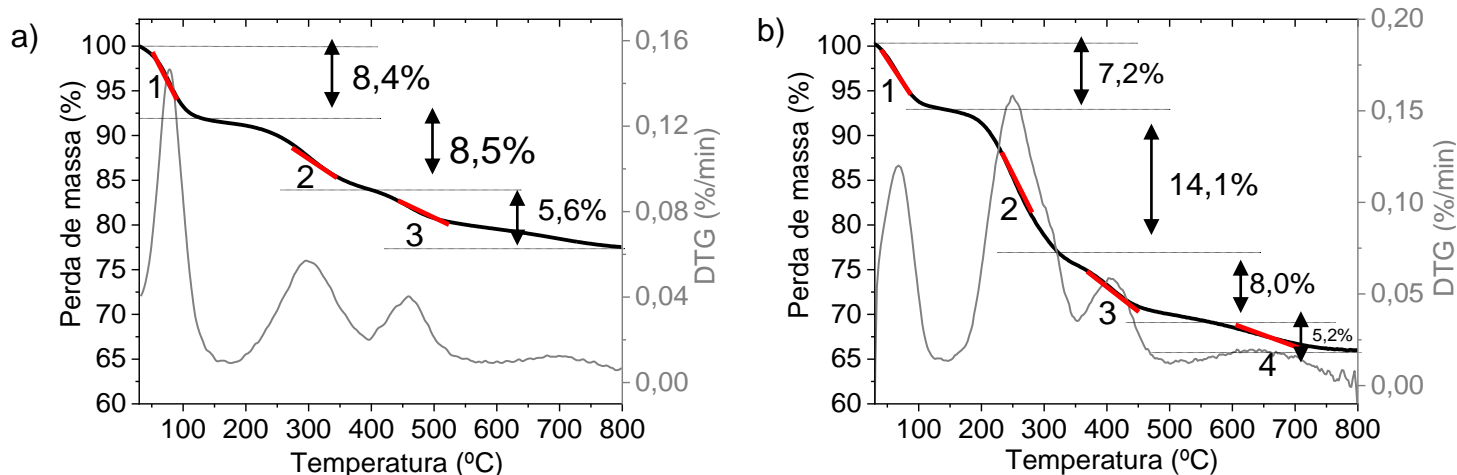
A Figura 52 (a) apresenta a análise termogravimétrica da amostra dos nanocontainers de sílica sem o inibidor de corrosão, enquanto a Figura 52 (b)

apresenta o TGA/DTG da amostra dos containers com inibidor de corrosão; considerando lavagem com 3 rodadas de etanol e 3 rodadas de água deionizada. A seguir, as Tabelas 7 e 8 apresentam as espécies liberadas ou destruídas, nas faixas de temperatura, com a respectivas porcentagens de massa perdidas das amostras SiO₂ e DDA-SiO₂, respectivamente.

As etapas 1 (correspondente aos primeiros picos da DTG) na amostra sem inibidor e contendo inibidor relacionam-se às perdas de água adsorvida e/ou quimicamente ligada, sendo este valor de 8,4% e 7,2%; respectivamente. A maior porcentagem de água nos containers sem DDA está associada à presença de poros livres, que são preenchidos com água em seu interior (FALCÓN; SAWCZEN; AOKI, 2015). A etapa 2 (segundo pico da DTG) da amostra sem inibidor e etapas 2 e 3 (segundo e terceiro pico da DTG) da amostra com inibidor dizem respeito à decomposição térmica do surfactante catiônico CTAB (BARHOUM et al., 2015; DEMENT'EVA et al., 2014, 2016; KEENE et al., 1999) e também do inibidor dodecilamina para a amostra que contém inibidor (NGUYEN et al., 2017; PARK et al., 2009; SOARES et al., 2014). Considerando a amostra sem encapsulamento, a perda de CTAB foi de 8,5% na etapa 2 para a amostra SiO₂, enquanto as perdas associadas ao CTAB e DDA foram de 14,1% na etapa 2 e 8,0% na etapa 3 para a amostra DDA-SiO₂. A etapa 3 (SiO₂) e a etapa 4 (DDA-SiO₂) estão associadas à desidroxilação da sílica, com valores de 5,6% e 5,2%; respectivamente (MÖLLER; KOBLER; BEIN, 2007).

Soares et al. (2014) realizaram a decomposição térmica (TGA/DTG) da amostra pura de dodecilamina e também deste composto encapsulado no núcleo de nanopartículas de carbono. Os autores constataram perda de massa aproximadamente total (próxima de 0% de massa residual) em temperatura até 150 °C, com os picos da derivada (DTG) em 88°C e 140°C, para o composto dodecilamina pura em atmosfera de ar sintético. Contudo, quando a DDA foi introduzida no interior do núcleo do carbono, esta temperatura de decomposição observada foi maior, de 120°C até 400°C. Desta forma, de maneira similar, o aumento da temperatura de decomposição da dodecilamina neste trabalho é devido à sua presença no interior dos containers que por sua natureza inorgânica e maior estabilidade térmica, protegem o composto orgânico da decomposição, ocorrendo esta em temperaturas mais elevadas. Esse resultado é interessante, porque mostra que o inibidor ficará protegido da decomposição quando encapsulado nos nanocontainers.

Figura 52 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30– 150	8,4
2	CTAB	150– 420	8,5
3	Desidroxilação da sílica	420– 800	5,6
Perda de massa %			22,5

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30 – 150	7,2
2	CTAB e dodecilamina	150 – 320	14,1
3	CTAB e dodecilamina	320 – 450	8,0
4	Desidroxilação da sílica	450 – 800	5,2
Perda de massa %			34,5

Fonte: Autoria própria.

Comparando a porcentagem de perda de massa da amostra com DDA e da amostra sem DDA, nas inclinações relacionadas à perda de dodecilamina (inclinações 2 e 3 da amostra DDA-SiO₂ subtraídas da inclinação 2 na amostra SiO₂), é possível concluir que a porcentagem de inibidor encapsulado nos containers de sílica é de 13,6%.

5.2.6.2 Nanocontainers de titânia

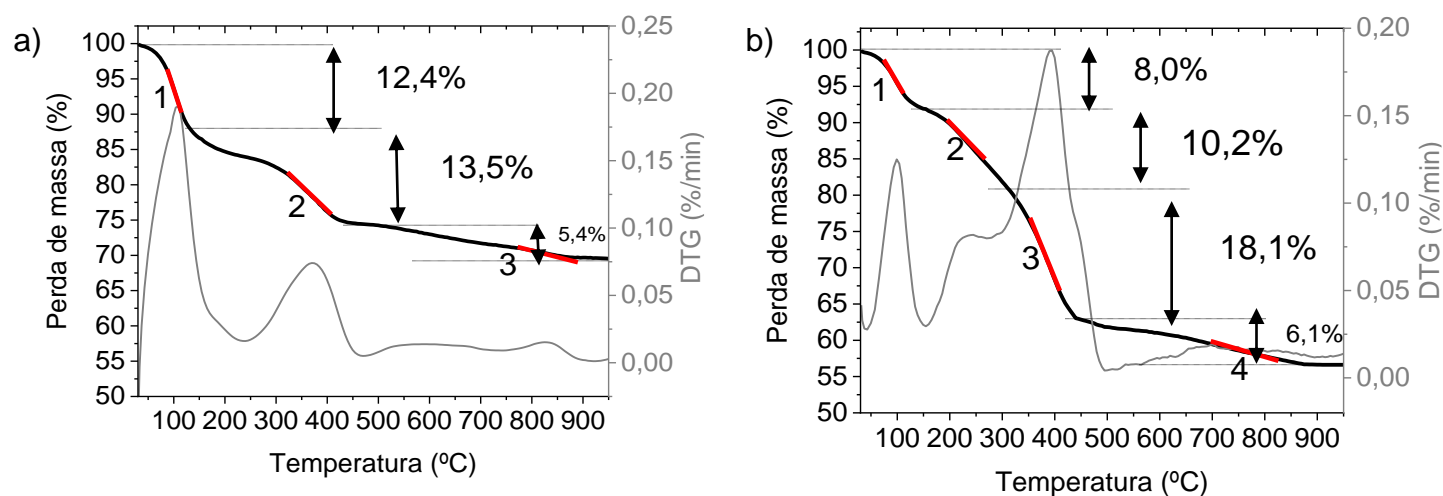
A Figura 53 reporta as análises termogravimétricas das amostras dos nanocontainers de titânia, sendo que a primeira (a) diz respeito aos containers sem inibidor de corrosão, enquanto a segunda (b) apresenta os termogramas da amostra dos containers com inibidor de corrosão. As Tabelas 9 e 10 apresentam os dados das espécies destruídas ou liberadas, faixa de temperatura e massa perdida (%), das amostras sem e com dodecilamina, respectivamente.

Percebe-se que a etapa 1 (correspondente aos primeiros picos da DTG) tanto da amostra de nanocontainers sem inibidor e com inibidor associa-se à perda de massa da água adsorvida e/ou quimicamente ligada, sendo as perdas de 12,4% e 10,2%, respectivamente; observando-se uma maior quantidade de água presente nos poros da amostra sem inibidor (mais poros livres).

As etapas 2 e 3 (correspondentes ao segundo e terceiro picos da DTG) da amostra contendo inibidor estão relacionadas à liberação e decomposição térmica da dodecilamina e do surfactante CTAB, sendo os valores das perdas de massa de 10,2% e 18,1%, respectivamente; enquanto na amostra sem inibidor encapsulado a etapa 2 (correspondente ao segundo pico da DTG) diz respeito apenas à decomposição térmica do CTAB, sendo este valor de 13,5%.

A etapa 3 (TiO₂) e etapa 4 (DDA-TiO₂) dizem respeito à desidroxilação da titânia, com valores de 5,4% e 6,1%; respectivamente (BALASKAS et al., 2012; WANG et al., 2016).

Figura 53 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de titânia a) sem inibidor e b) com inibidor, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de titânia sem inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30-150	12,4
2	CTAB	150-450	13,5
3	Desidroxilação da titânia	450-950	5,4
Perda de massa %			31,3

Fonte: Autoria Própria, 2022

Tabela 10 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de titânia com inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30-150	8,0
2	CTAB e dodecilamina	150-300	10,2
3	CTAB e dodecilamina	300-450	18,1
4	Desidroxilação da titânia	450-950	6,1
Perda de massa %			42,4

Fonte: Autoria própria.

Comparando as porcentagens de perda de massa da amostra de titânia encapsulada com DDA e da amostra de titânia sem DDA, nas inclinações relacionadas

à perda de dodecilamina (inclinações 2 e 3, da com DDA, subtraídas da inclinação 2, na amostra sem DDA), chega-se à conclusão que a porcentagem de inibidor encapsulado nos containers de titânia é de 14,8%.

5.2.6.3 Nanocontainers de zircônia

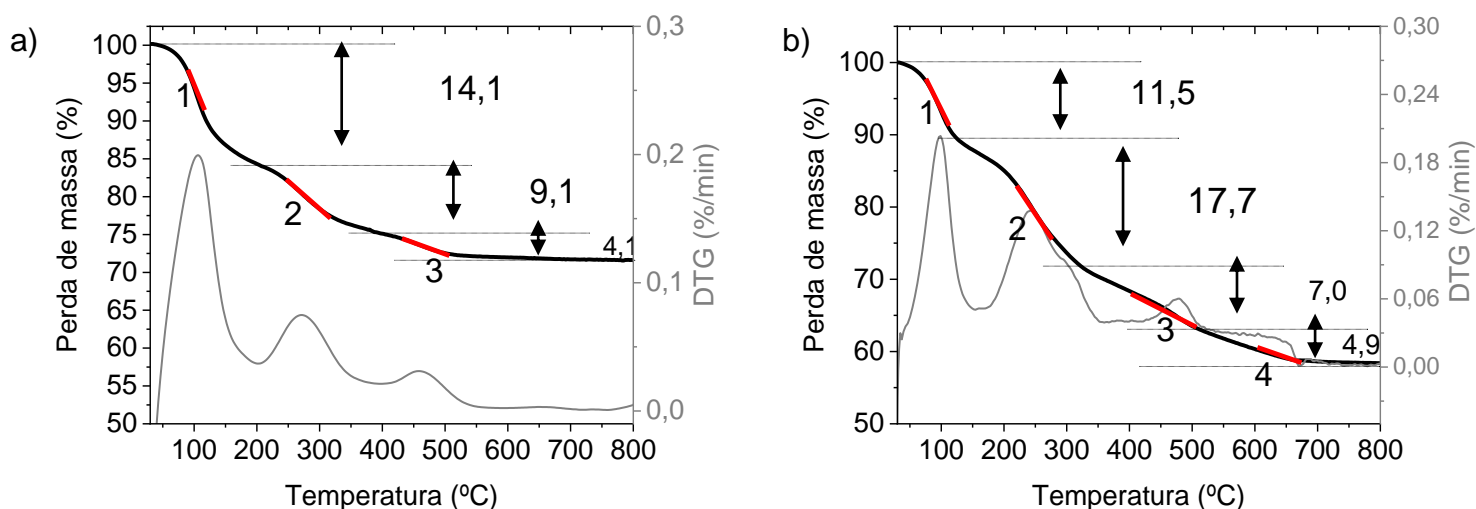
A Figura 54 reporta os termogramas obtidos para (a) amostra de zircônia sem encapsulamento (ZrO_2) e (b) amostra de zircônia com dodecilamina encapsulada, DDA- ZrO_2 (b). As Tabelas 11 e 12 apresentam dados relativos à análise por termogravimetria que seriam as espécies destruídas ou liberadas, a faixa de temperatura de decomposição e a massa perdida (%) em relação às amostras ZrO_2 e DDA- ZrO_2 , respectivamente,

Em relação aos containers sem DDA, a inclinação 1 (correspondente ao primeiro pico na curva DTG), a inclinação 2 (correspondente ao segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (correspondente ao terceiro pico na curva DTG) são atribuídas às perdas de água (14,4%), decomposição térmica do CTAB (9,1%) e desidroxilação de zircônia (4,1%), respectivamente. A amostra com DDA encapsulada possui a primeira inclinação (primeiro pico na curva DTG) atribuída à perda de água com o valor de 11,5%. Bem como para os containers de sílica e titânia, este valor de perda de massa é maior para a amostra sem DDA encapsulada (14,4%) do que para a amostra encapsulada (11,5%), devido à maior probabilidade da presença de água nos poros livres na amostra sem inibidor.

Já a inclinação 2 (segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (terceiro pico na curva DTG) para a amostra DDA- ZrO_2 , estão associadas à degradação térmica ou liberação do CTAB e DDA encapsulada sendo estes valores de 17,7% e 7,0%; respectivamente.

A inclinação 3 na amostra ZrO_2 (associado ao terceiro pico na curva DTG) e a inclinação 4 na amostra DDA- ZrO_2 (associado ao quarto pico na curva DTG) corresponde à desidroxilação da zircônia (4,1% e 4,9%, respectivamente) (DESHMANE; ADEWUYI, 2012).

Figura 54 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de zircônia a) sem inibidor e b) com inibidor, com as porcentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de zircônia sem inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30-170	14,4
2	CTAB	170-400	9,1
3	Desidroxilação da sílica	400-800	4,1
Perda de massa %			

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de zircônia com inibidor.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30-150	11,5
2	CTAB e dodecilamina	150-350	17,7
3	CTAB e dodecilamina	350-500	7,0
4	Desidroxilação da sílica	500-800	4,9
Perda de massa %			

Fonte: Autoria própria.

Portanto, fazendo um comparativo da porcentagem de perda de massa da amostra com DDA e da amostra sem DDA, e calculando de modo semelhante ao já

descrito para os containers de sílica e titânia (subtraindo as etapas 2 e 3 da amostra DDA-ZrO₂ da etapa 2 da amostra ZrO₂), é possível concluir que a porcentagem de inibidor encapsulado nos containers de zircônia é de 15,6%.

5.2.6.4 Estudo da eficiência da lavagem dos containers de SiO₂ e DDA-SiO₂ com solventes água e etanol

A análise termogravimétrica foi fundamental para realizar um estudo relativo à eficiência da lavagem dos containers que foram obtidos. Eram comumente encontrados na literatura artigos que reportavam a lavagem somente com água deionizada (ABDULLAYEV; LVOV, 2016; BORISOVA et al., 2013; CASTALDO et al., 2020; CHEN et al., 2008; DE MENDONÇA et al., 2019; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; SHCHUKIN et al., 2006; SHI et al., 2017; SKORB et al., 2009; SKORB; SVIRIDOV; SHCHUKIN, 2009; SUN et al., 2020; TANG et al., 2010; TRAM NGUYEN et al., 2019; ZEA et al., 2018). Então, para identificar de fato a necessidade de se utilizar um solvente orgânico, que não danificasse os containers e ajudasse a remover a dodecilamina que porventura ficasse adsorvida no exterior dos containers, nas suas paredes externas, utilizou-se álcool etílico para determinar a proporção exata de álcool e água necessária na lavagem dos containers, de modo a maximizar a eficiência de remoção da dodecilamina não-encapsulada dos containers. As amostras escolhidas para o estudo foram as sílicas, contendo ou não, inibidor de corrosão dodecilamina encapsulado.

É sabido que o etanol é um solvente que solubiliza a dodecilamina, então, otimizar a forma de se lavar os containers é de extrema importância. Portanto, é fundamental dosar a quantidade de álcool etílico necessária para lavar de forma eficiente os containers, contudo, sem remover o inibidor/surfactante encapsulado no interior dos containers (BORISOVA; MOHWALD; SHCHUKIN, 2011; CABAÑAS et al., 2018; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009; MISHRA; HOOK; NEBHANI, 2019).

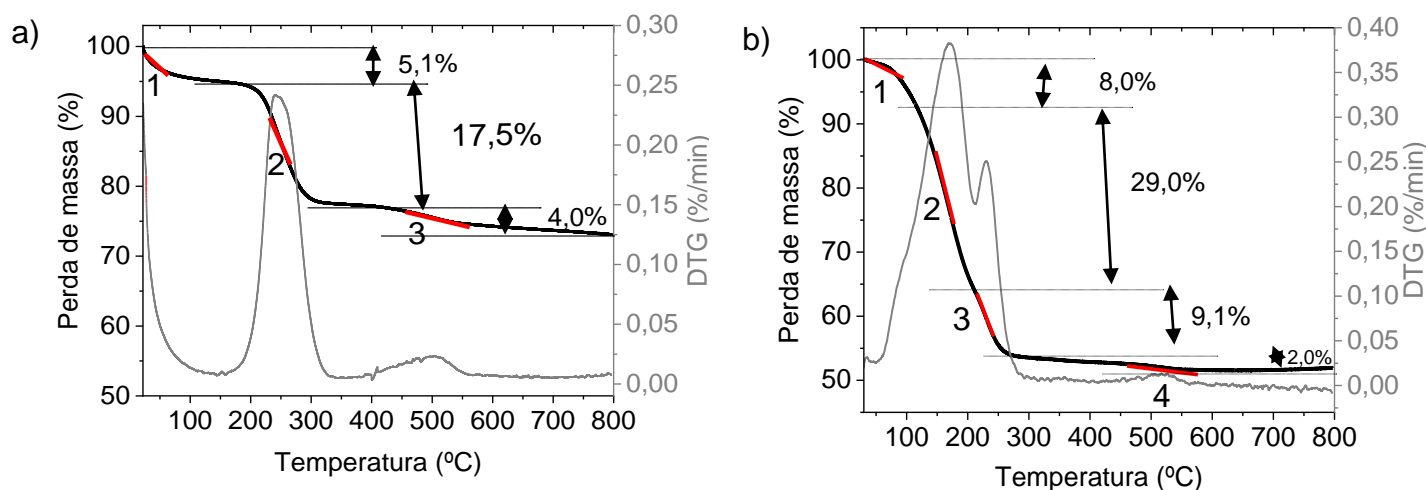
Em todos os sistemas, o pH foi medido ao final das etapas, devendo este estar próximo ao neutro, como um indicio de remoção da dodecilamina (caráter básico) livre que porventura poderia estar presente em solução.

Foi realizado estudo da eficiência de lavagem envolvendo três estratégias: 1) utilizando somente água até que o pH ficasse próximo à neutralidade; 2) lavando os containers com uma rodada de etanol e três rodadas de água; e 3) lavando os

containers com três rodadas de etanol e três rodadas de água. Em cada rodada foi utilizada a quantidade de 50 mL de solvente (água ou etanol).

A Figura 55 é relativa à primeira estratégia de estudo (lavagem somente com água), sendo que a Fig. 55 (a) traz o termograma da amostra de sílica sem DDA e a Fig. 55 (b) expõe o termograma da amostra de sílica com DDA. As Tabelas 13 e 14 reportam os dados obtidos pelos termogramas, correlacionando espécie liberada ou destruída, faixa de temperatura e % de massa perdida.

Figura 55 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada.

Etapa	Espécies destruídas ou liberadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30 – 150	5,1
2	CTAB	150 -400	17,5
3	Desidroxilação da sílica	400 – 800	4,0
Perda de massa %			26,6

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor, considerando lavagem apenas com água deionizada.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada/DDA externo	30– 120	8,0
2	CTAB/dodecilamina	120 – 220	29,0
3	CTAB/dodecilamina	220 – 400	9,1
4	Desidroxilação da sílica	400– 800	2,0
Perda de massa %			48,1 %

Fonte: Autoria própria.

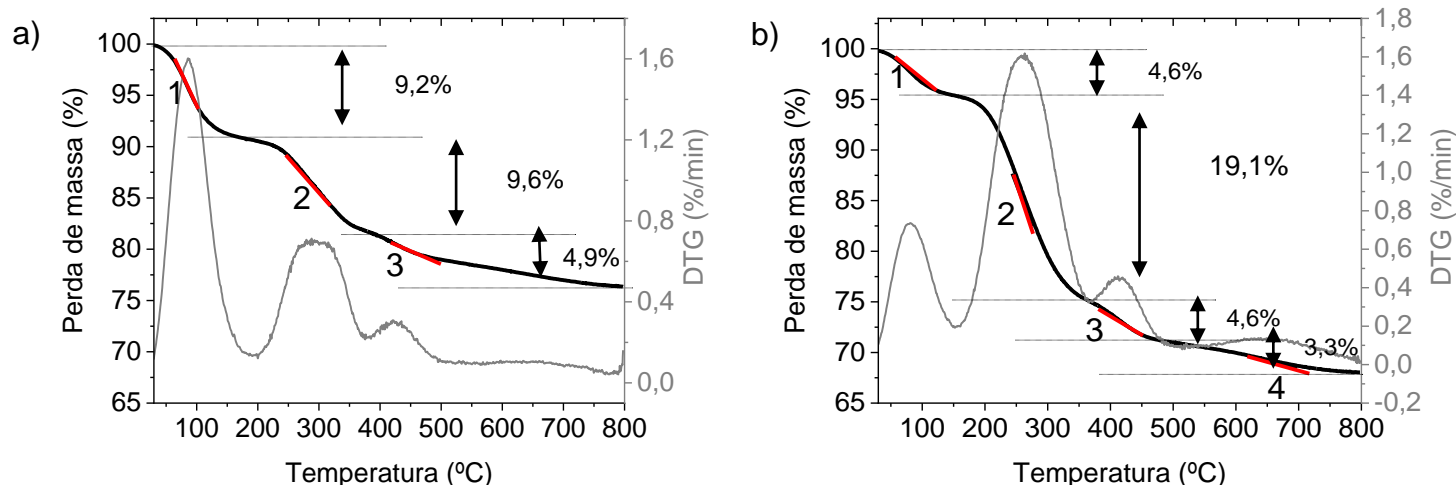
Os termogramas da Fig. 55 (a) e (b) mostram as inclinações correlacionadas com a faixa de temperatura e perda de massa, para sistemas lavados apenas com água, grupo 1. A inclinação 1 (correspondente ao primeiro pico da curva DTG) nos containers sem DDA é atribuída as perdas de água, com o valor de 5,1%. Com relação aos containers carregados com DDA, a inclinação 1 (primeiro pico na curva DTG) perdeu cerca de 8,0% de massa, sendo associada não apenas à perda de água, mas também à perda de DDA residual, nas paredes externas aos containers. A inclinação 2 (correspondente ao segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (correspondente ao terceiro pico na curva DTG) em containers sem DDA são atribuídas à degradação de CTAB (17,5%) e desidroxilação de sílica (4,0%), respectivamente. A amostra de containers carregados com DDA tem a inclinação 2 (segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (terceiro pico na curva DTG) associada à degradação térmica do CTAB e da DDA com valores de 29% e 9,1%, respectivamente. Finalmente, a inclinação 4 é relativa à desidroxilação da sílica (correspondente ao quarto pico na curva DTG), sendo 2,0%.

Portanto, para análise da porcentagem de perda de massa da amostra contendo DDA encapsulada e da amostra sem DDA, nas inclinações relacionadas à perda de dodecilamina (inclinações 2 e 3 na DDA-SiO₂ subtraídas da inclinação 2 na SiO₂), pode-se concluir que a porcentagem de inibidor liberado ou degradado é de cerca de 20,6%. Esse é um valor bastante elevado.

A Figura 56 reporta a segunda estratégia de estudo, com lavagem dos containers com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água deionizada. Nos termogramas obtidos, a Fig. 56 (a) diz respeito à amostra de sílica sem inibidor e a Fig. 56 (b) diz respeito à amostra de sílica com inibidor. As Tabelas 15 e 16 apresentam os dados

termogravimétricos obtidos, expondo as espécies liberadas ou destruídas, faixa de temperatura e massa perdida (%).

Figura 56 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de nanocontainers de sílica a) sem inibidor e b) com inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água, com as percentagens de perda de massa nas faixas de temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica sem inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água deionizada.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente ligada	30 – 180	9,2
2	CTAB	180– 400	9,6
3	Desidroxilação da sílica	400– 800	4,9
Perda de massa %			23,7

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para a amostra de sílica com inibidor, considerando lavagem com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água deionizada.

Etapa	Espécies liberadas ou degradadas	Faixa de temperatura (°C)	Massa perdida (%)
1	Água adsorvida/quimicamente	30– 150	4,6

ligada/ possível DDA externo			
2	CTAB e dodecilamina	150– 360	19,1
3	CTAB e dodecilamina	360– 470	4,6
4	Desidroxilação da sílica	470– 800	3,3
Perda de massa %			31,6 %

Fonte: Autoria própria.

Os termogramas acima correspondem ao segundo grupo, lavados com 1 rodada de etanol e 3 rodadas de água. Em relação aos containers sem DDA, a inclinação 1 (correspondente ao primeiro pico na curva DTG), a inclinação 2 (correspondente ao segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (correspondente ao terceiro pico na curva DTG) são atribuídas às perdas de água (9,2%), decomposição térmica do CTAB (9,6%) e desidroxilação de sílica (4,9%), respectivamente. A amostra com DDA encapsulada tem inclinação 1 (primeiro pico na curva DTG) atribuída à perda de água, e a possibilidade de existir DDA na parede externa dos containers, com o valor de 4,6%. A inclinação 2 (segundo pico na curva DTG) e a inclinação 3 (terceiro pico na curva DTG) estão associadas à degradação térmica do CTAB e DDA encapsulada sendo os valores 19,1% e 4,6%; respectivamente. A inclinação 3 na amostra SiO₂ (terceiro pico na curva DTG) e 4 na amostra DDA-SiO₂ (quarto pico na curva DTG) é a desidroxilação da sílica (4,9% e 3,3%, respectivamente).

A relação da perda de massa nas inclinações que se associam ao encapsulamento da dodecilamina no interior dos poros (inclinações 2 e 3 da amostra com DDA subtraídas da inclinação 2 na amostra sem DDA) é realizada e então, conclui-se que a porcentagem de inibidor encapsulado é de cerca de 14,1%.

Uma redução de 5,6% na porcentagem de inibidor encapsulado no grupo 2 (1 etanol/3 água deionizada) em relação ao grupo 1 (somente água deionizada) mostrou que a dodecilamina permaneceu fora das paredes dos containers, mesmo com uma lavagem contínua com água até que o pH atingisse um valor próximo do neutro.

O terceiro grupo de estudos, que utiliza 3 rodadas de etanol e 3 rodadas de água deionizada, teve o resultado apresentado na seção 5.2.6.1. A porcentagem de inibidor encapsulado quando se faz uso na lavagem com 3 rodadas de etanol e 3 rodadas de água (13,6%) é muito próxima do obtido no resultado do segundo grupo (14,1%) (com 1 rodada de etanol e 3 rodadas com água), mesmo adicionando duas vezes mais solvente orgânico no processo de lavagem. Estes resultados permitem

concluir que não é necessário aumentar a quantidade de solvente no processo de lavagem, sendo que a DDA na parede externa dos reservatórios foi completamente removida, restando apenas o inibidor encapsulado no interior dos nanocontainers.

Tal fato nos leva a concluir que para resultados reais de porcentagem de encapsulamento, uma boa etapa final de lavagem é absolutamente necessária antes dos testes da análise termogravimétrica; caso contrário, altas porcentagens de encapsulamento fictícias podem ser encontradas. Não é comum encontrar descrição detalhada do processo de lavagem utilizado em muitos dos trabalhos publicados (SHI et al., 2017; SUN et al., 2020; XU et al., 2018).

5.2.7 Adsorção-dessorção de nitrogênio (N₂)

5.2.7.1 Nanocontainers de sílica

As Figuras 57 e 58 reportam as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as amostras de sílica sem e com inibidor dodecilamina, respectivamente. A Tabela 17 relaciona diâmetro do poro, D_p; volume do poro, V_p e área superficial, S_{BET} para as amostras de sílica sem e com DDA.

Os valores de D_p, V_p e S_{BET} são 7,6 nm; 0,73 cm³g⁻¹ e 385,6 m²g⁻¹, respectivamente, para os containers sem DDA e são 12,4 nm; 0,51 cm³g⁻¹ e 163,1 m²g⁻¹, respectivamente, para containers carregados com DDA. Percebe-se que a área específica, S_{BET}, e o volume de poros, V_p, dos reservatórios foram notavelmente diminuídos devido ao carregamento de DDA nos poros dos containers, indicando que os poros estão preenchidos com dodecilamina. Outros trabalhos também obtiveram o mesmo padrão de valores para estes dois parâmetros, utilizando tanto o método de síntese em multi etapas quanto o método em uma só etapa (CHANGJEAN et al., 2014; FU et al., 2013; XU et al., 2018; ZEA et al., 2018).

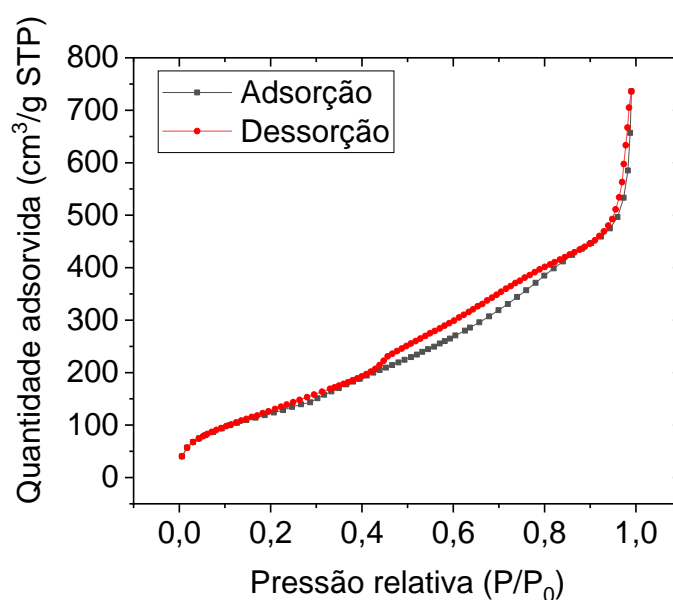
Zhao et al. (2017) prepararam nanocontainers ocos de sílica (HSNs) pelo método de uma etapa usando BTA como inibidor de corrosão encapsulado. A área de superfície BET dos HSNs reduziu de 263,19 m²g⁻¹ para 196,13 m²g⁻¹ para os containers BTA-HSNs; e também o volume de poros (V_{p,BJH}) foi reduzido de 0,90 cm³g⁻¹ para 0,64 cm³g⁻¹.

Por outro lado, o valor para o diâmetro dos poros aumentou com o encapsulamento do inibidor de 7,6 nm para 12,4 nm, indicando sua presença no interior dos poros como resultado da co-precipitação da dodecilamina na estrutura da

sílica; semelhante aos resultados encontrados por alguns trabalhos (MAIA et al., 2012, 2013; ZEA et al., 2018). Maia et al. 2013 sintetizaram nanocontainers de sílica pelo método *one-pot* encapsulando fenolftaleína (PhPh) para desenvolver containers indicadores de pH, mostrando que $D_{p(BJH)}$ aumentou de 3,7 nm para 13,1 nm.

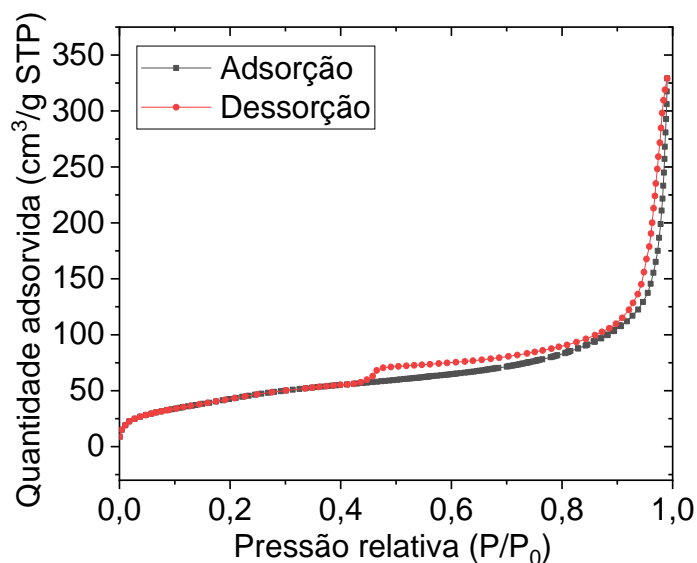
As isotermas de adsorção-dessorção reportados tanto para a amostra de sílica sem DDA quanto para a amostra de sílica com DDA são do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com histerese no formato H3, conforme comparação com os modelos reportados pela IUPAC (LOWELL; SHIELDS, 1984; THOMMES et al., 2015).

Figura 57 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos nanocontainers de sílica sem dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

Figura 58 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanocontainers de sílica com dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros obtidos das isotermas.

Tabela 17 - Características estruturais de sílica mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N₂

Amostra	D _p (nm), BJH	V _p (cm ³ g ⁻¹), BJH	S _{BET} (m ² g ⁻¹), BET
Sílica sem DDA	7,6	0,729	385,6
Sílica com DDA	12,4	0,507	163,1

Fonte: Autoria própria.

5.2.7.2 Nanocontainers de titânia

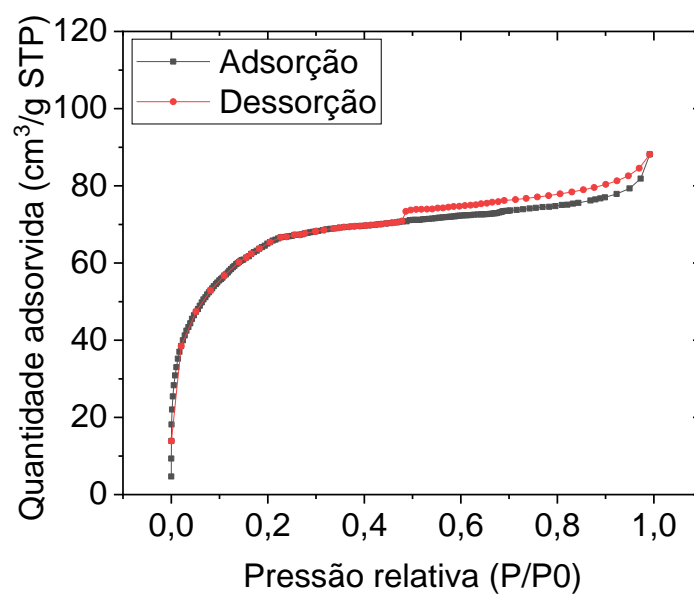
As Figuras 59 e 60 reportam as isotermas de adsorção-dessorção do nitrogênio a 77,35 K para os nanocontainers de titânia sem e com inibidor, respectivamente. A Tabela 18 reporta os parâmetros estruturais obtidos através da técnica como área superficial, S_{BET}, volume de poro, V_P, e diâmetro de poro, D_p.

Os valores de D_p, V_p e S_{BET} para amostras TiO₂ são 2,5 nm; 0,14 cm³g⁻¹ e 217,5 m²g⁻¹, respectivamente. Já para a amostra DDA-TiO₂ estes valores são 2,9 nm, 0,05 cm³g⁻¹ e 64,8 m²g⁻¹, respectivamente. Semelhante ao obtido pela sílica, percebe-se que a área específica, S_{BET}, e o volume de poros, V_P, dos containers diminuíram os valores para TiO₂ com DDA encapsulada, fato que é um indício do sucesso no encapsulamento do inibidor no interior dos poros dos containers.

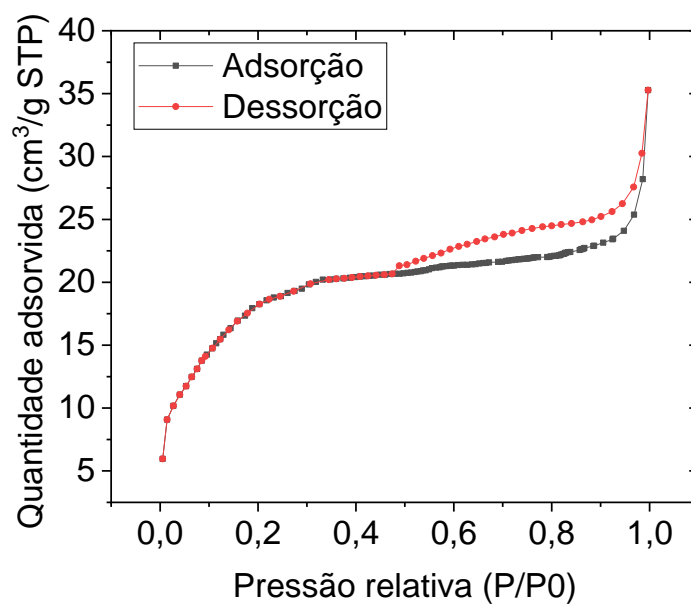
Em contrapartida, o valor do diâmetro dos poros aumentou com o encapsulamento do inibidor de 2,5 nm para 2,9 nm, o que confirma a presença dos inibidores nas estruturas porosas da titânia, resultado da co-precipitação do inibidor nos poros desta.

Zea et al. (2018) sintetizaram nanopartículas mesoporosas de sílica pelo processo em multi estágios. Posteriormente, adicionaram inibidor de corrosão e encapsularam os containers com camadas de polieletrólitos. Para caracterizar os containers, fizeram uso da adsorção-dessorção de N₂. Os containers possuíam área superficial, S_{BET} inicialmente de 926, 5 m²g⁻¹, com V_p 0,54 cm³g⁻¹ e D_p de 2,1 nm. Após o encapsulamento, os parâmetros passaram a ser de 342,1 m²/g, V_p 0,20 cm³g⁻¹ e D_p de 2,3 nm. Na última etapa, com a adição da camada de polieletrólitos, os mesmos foram 122,2 m²/g; 0,09 cm³g⁻¹ e 2,6 nm; respectivamente para área, volume e diâmetro de poro. Novamente, constata-se que o encapsulamento diminui tanto área superficial quanto volume de poro, devido ao preenchimento com inibidor nos poros livres do interior. O aumento do D_p, ocorre pela mesma razão.

As isotermas de adsorção-dessorção obtidas, para ambas amostras com ou sem inibidor encapsulado, são do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com histerese no formato H4, por comparação dos resultados com os modelos IUPAC (LOWELL; SHIELDS, 1984; THOMMES et al., 2015).

Figura 59 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanocontainers de titânia sem dodecilamina.

Fonte: Autoria própria.

Figura 60 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanocontainers de titânia com dodecilamina.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 18 - Características estruturais da titânia mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N₂.

Amostra	Dp (nm), BJH	Vp (cm ³ g ⁻¹), BJH	S _{BET} (m ² g ⁻¹), BET
Titânia sem DDA	2,5	0,136	217,5
Titânia com DDA	2,9	0,048	64,8

Fonte: Autoria própria.

5.2.7.3 Nanocontainers de zircônia

As Figuras 61 e 62 são relativas às isotermas de adsorção-dessorção do nitrogênio para os nanocontainers de zircônia a 77,35 K, sem e com dodecilamina, respectivamente. A Tabela 19 reporta os dados obtidos utilizando esta técnica como diâmetro do poro, D_p, volume do poro, V_p e área superficial, S_{BET}.

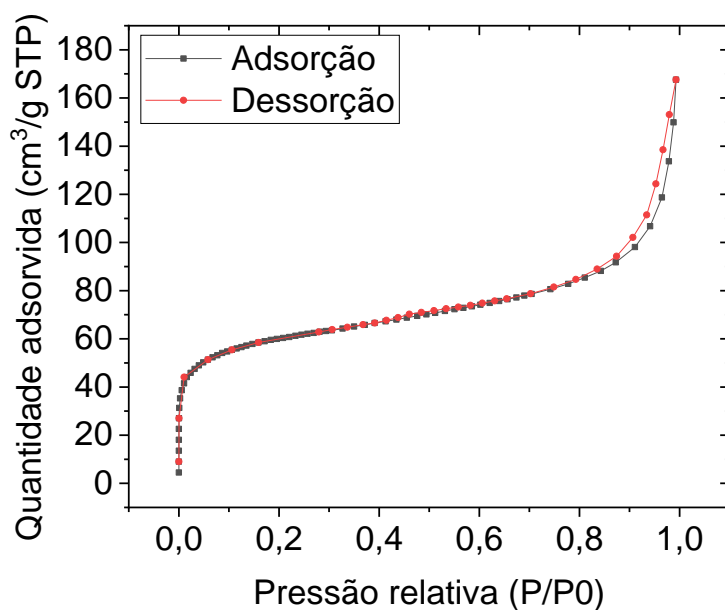
Os valores de D_p, V_p e S_{BET} são 5,0 nm; 0,24 cm³g⁻¹ e 195,0 m²g⁻¹ para a amostra dos containers sem DDA e são 5,8 nm; 0,14 cm³g⁻¹ e 93,0 m²g⁻¹, respectivamente, para containers de zircônia carregados com DDA. Semelhante ao obtido pela sílica e pela titânia, percebe-se que a área específica e o volume de poros dos containers sem encapsulamento diminuíram em valor devido ao carregamento de inibidor DDA, em razão do preenchimento dos poros com o inibidor.

Novamente, o diâmetro dos poros aumentou com o encapsulamento do inibidor de 5,0 nm para 5,8 nm, confirmando o encapsulamento no interior dos poros devido à co-precipitação da dodecilamina, na estrutura de zircônia.

Leonetti et al. (2021) sintetizaram nanopartículas mesoporosas de zircônia para serem utilizadas como carreadores de fármacos. Os dados obtidos através da técnica de adsorção-dessorção de N₂ para os containers sem fármacos encapsulados foram de 200 m²/g de área específica, 5,0 nm de diâmetro de poro e 0,31 cm³/g de volume de poro, bem similar ao obtidos no presente estudo, considerando a amostra ZrO₂. Não foram reportados pelos autores as variações destes parâmetros com adição dos fármacos.

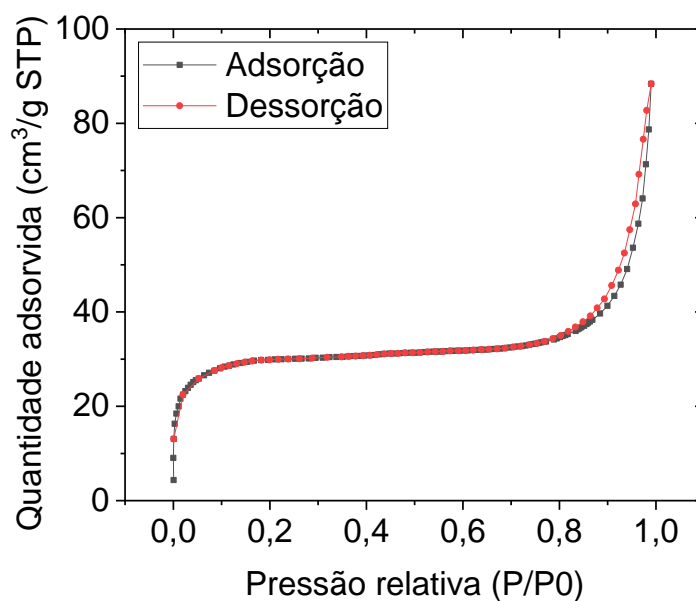
As isotermas mostradas abaixo, claramente apresentam o formato do tipo IV, sendo associado aos materiais mesoporosos, e com loop no formato do tipo H3, conforme IUPAC (LOWELL; SHIELDS, 1984; THOMMES et al., 2015)

Figura 61 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanocontainers de zircônia sem dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

Figura 62 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos nanocontainers de zircônia com dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 - Características estruturais da zircônia mesoporosa, sem e com inibidor, obtidas através da adsorção-dessorção de N₂.

Amostra	Dp (nm), BJH	Vp (cm ³ g ⁻¹), BJH	S _{BET} (m ² g ⁻¹), BET
---------	--------------	--	---

Zircônia sem DDA	5,0	0,243	195
Zircônia com DDA	5,8	0,136	93

Fonte: Autoria própria.

De uma forma geral, diversos autores que sintetizaram containers porosos obtêm isotermas de adsorção do tipo IV, característico dos materiais mesoporosos, variando o formato de histerese (AOKI; SILVA; FÁLCON-ROQUE, 2022; BORISOVA; MOHWALD; SHCHUKIN, 2011; CASTALDO et al., 2020; CHEN et al., 2008; CHENAN et al., 2014; FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016; MAIA et al., 2012, 2013; XU et al., 2018; ZHOU et al., 2020). Neste trabalho, os containers de sílica e zircônia apresentaram histerese tipo H3 e os containers de TiO₂ apresentaram a histerese tipo H4.

5.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

5.2.8.1 Nanocontainers de sílica

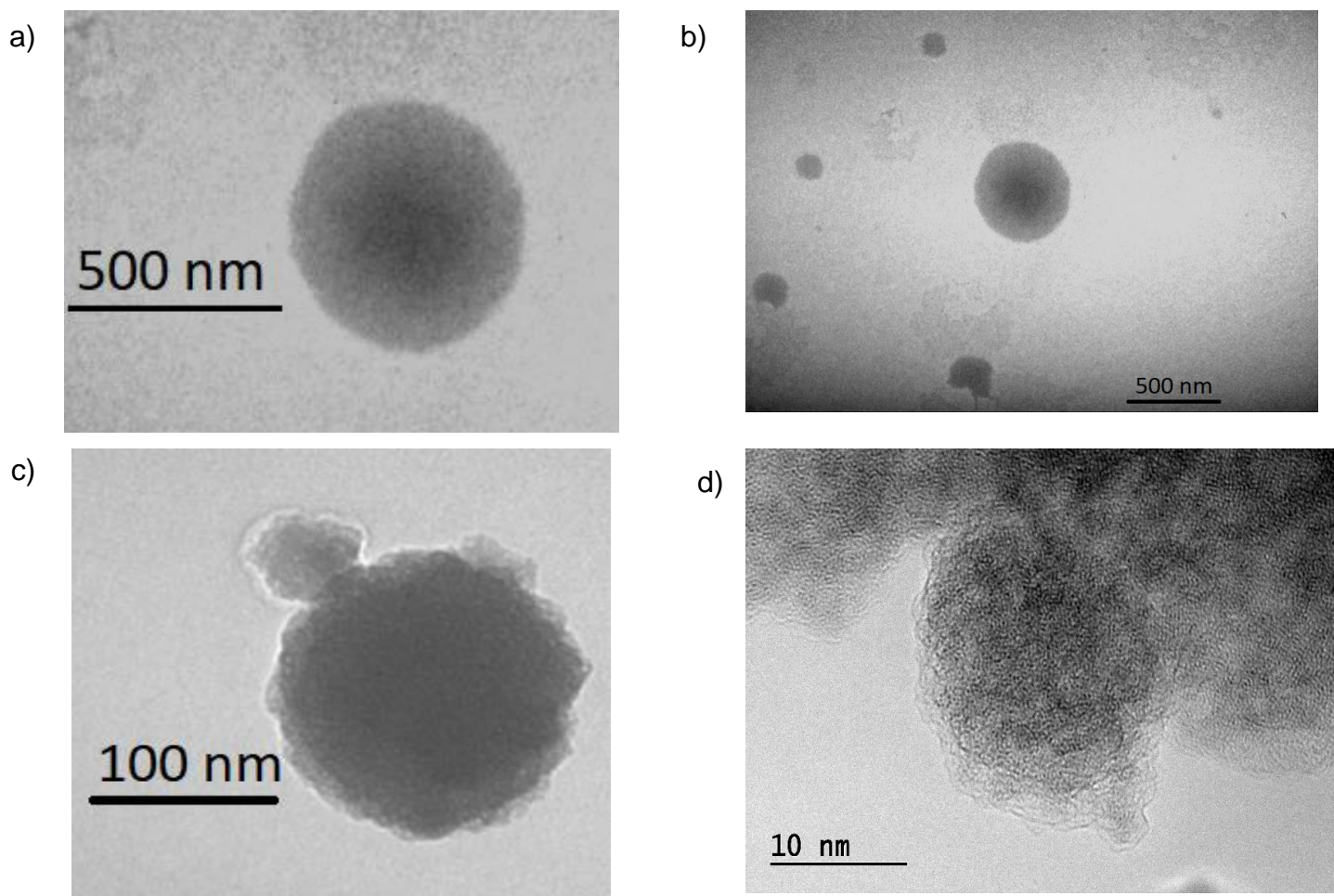
A Figura 63 mostra as imagens obtidas de sílica mesoporosa sem inibidor de corrosão. As Figuras 63 (a), (b), (c) e (d) correspondem às imagens dos containers em diferentes aumentos.

Percebe-se na Figura 63 (a) uma estrutura não-densa, com uma região levemente mais densa no interior dos containers, caracterizado pela coloração mais forte para o tom de cinza. As Figuras 63 (a), (b) e (c) exibem partículas individualizadas dos containers, evidenciando o seu tamanho, em acordo com os dados obtidos anteriormente por MEV e DLS.

A Figura 63 (d) mostra de forma clara os canais porosos no interior da estrutura dos containers, evidenciando a existência e potencialidade dos containers em serem utilizados como reservatórios para inibidores de corrosão.

Zea et al. (2018) sintetizaram nanopartículas mesoporosas de sílica com intuito de adicionar inibidor de corrosão. As esferas obtidas possuem estruturas não-densas, com poros no seu interior, constatada nas imagens de microscopia, similares às deste estudo.

Figura 63 - Imagens de MET das amostras de sílica sem inibidor dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

5.2.8.2 Nanocontainers de titânia

A Figura 64 mostra as imagens obtidas dos containers de titânia mesoporosa, sem inibidor de corrosão.

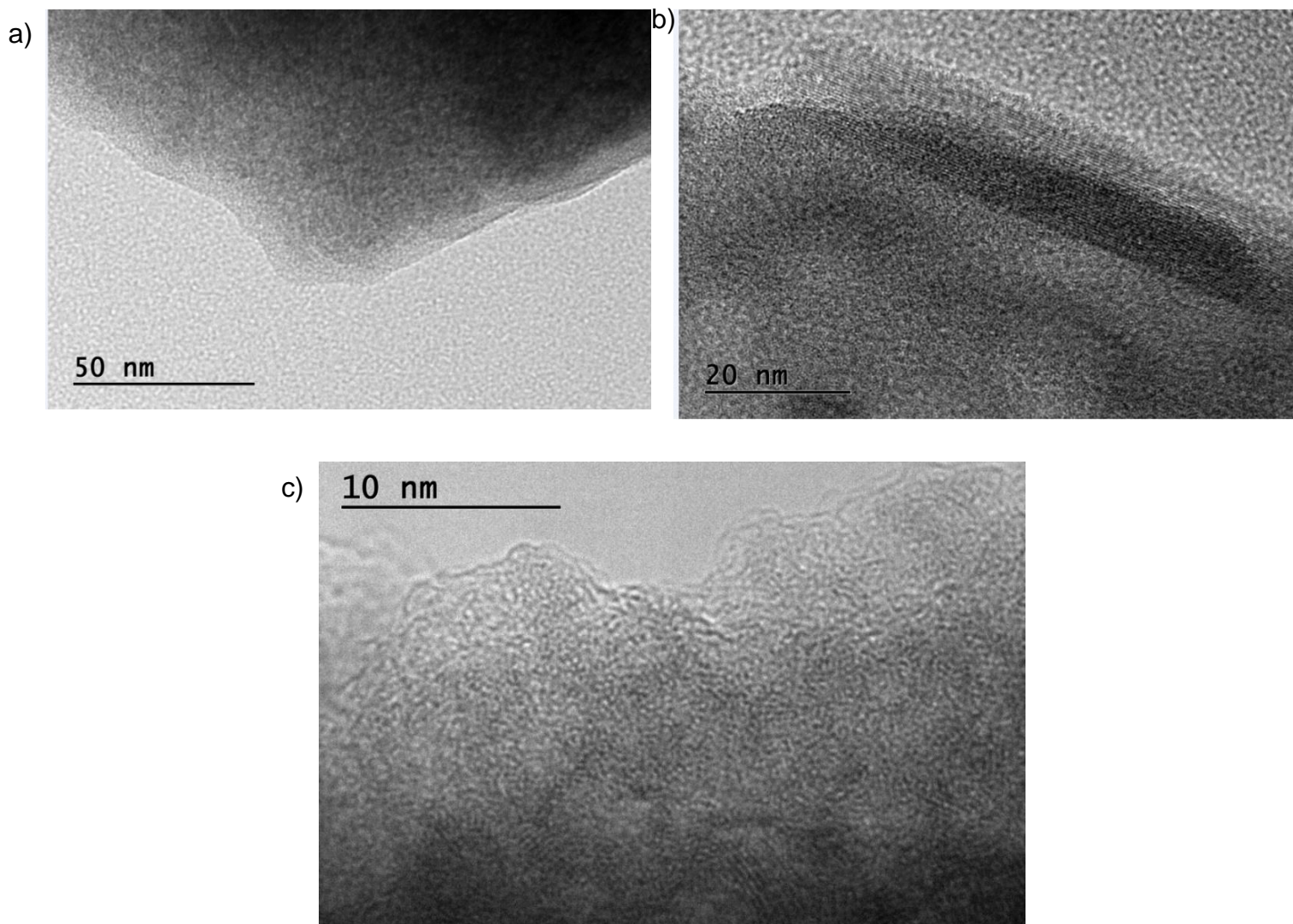
Percebem-se que na Figura 64 (a) regiões não-densas contendo estruturas porosas em seu interior. Na Figura 64 (b) os canais porosos são facilmente visualizados ao longo da imagem, em que estruturas parecidas a “minhocas” são detectadas.

A Figura 64 (c) mostra com maior precisão os canais porosos, evidenciando a formação de uma rede de poros que serão utilizados como reservatórios para o inibidor de corrosão.

Dabbawala et al. (2018) sintetizaram titania-sulfatada mesoporosa para aplicação como catalisadores. Através do uso da técnica MET, as estruturas

mesoporosas foram fotografadas, evidenciando os canais mesoporos no interior dos compostos sintetizados, com a estrutura similar à obtida para os containers de titânia deste trabalho.

Figura 64 - Imagens de MET das amostras de titânia sem inibidor dodecilamina.



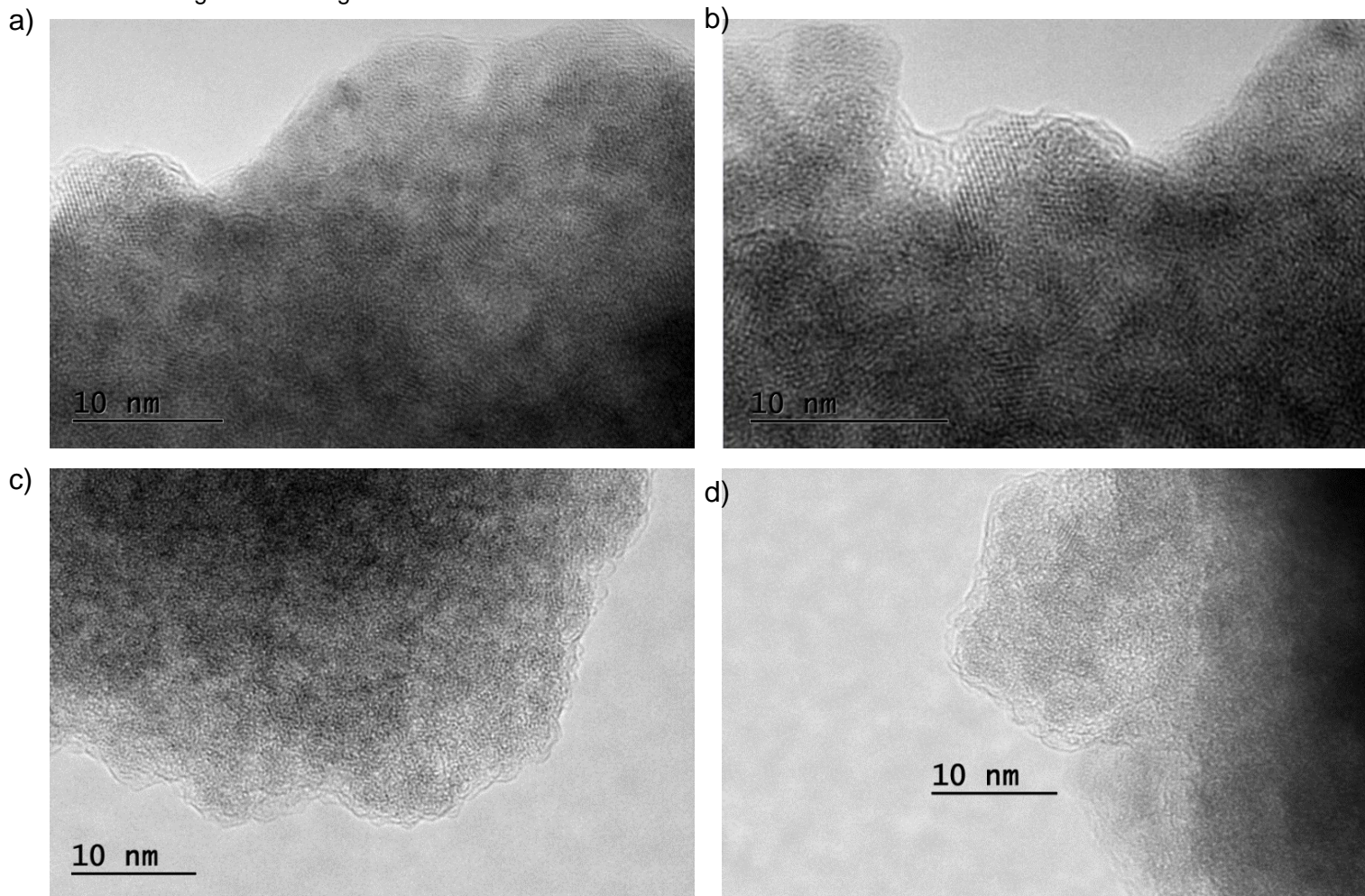
5.2.8.3 Nanocontainers de zircônia

A Figura 65 (a), (b), (c) e (d) mostram imagens obtidas do interior dos containers de zircônia mesoporosa, sem inibidor.

Constata-se por todas as imagens, uma estrutura não-densa no interior dos containers de zircônia, com a presença de poros em seu interior, formando uma rede similar a estruturas de “minhocas” com capacidade de armazenar inibidor de

corrosão. A Fig. 65 (b) mostra de uma forma muito clara os diferentes graus de ordenação das estruturas porosas, em variadas direções.

Figura 65 - Imagens de MET das amostras de zircônia sem inibidor dodecilamina.



Fonte: Autoria própria.

De uma forma geral, as Figs. 63, 64 e 65 reportam a presença de estruturas não-densas para os três tipos de containers sintetizados, com a visualização de poros com diferentes graus de ordenação em seu interior. Como já afirmado anteriormente, tal fato constata a formação de estruturas porosas nos containers, indicando a potencialidade para uso como reservatórios de inibidores de corrosão.

Leonetti et al. (2021) sintetizaram containers de zircônia mesoporosa e encontraram estruturas não-densas, indicando a presença de poros. Ainda, canais mesoporosos foram detectados com formato semelhante aos encontrados neste trabalho.

5.3 Determinação da cinética de liberação do inibidor dodecilamina

Os dois subitens deste item relacionam-se à cinética de liberação do inibidor DDA a partir dos nanocontainers, sendo aplicadas duas diferentes técnicas para este estudo, a UV-vis (método analítico direto qualitativo) e a EIE (método indireto).

5.3.1 Espectroscopia na região do UV-vísivel

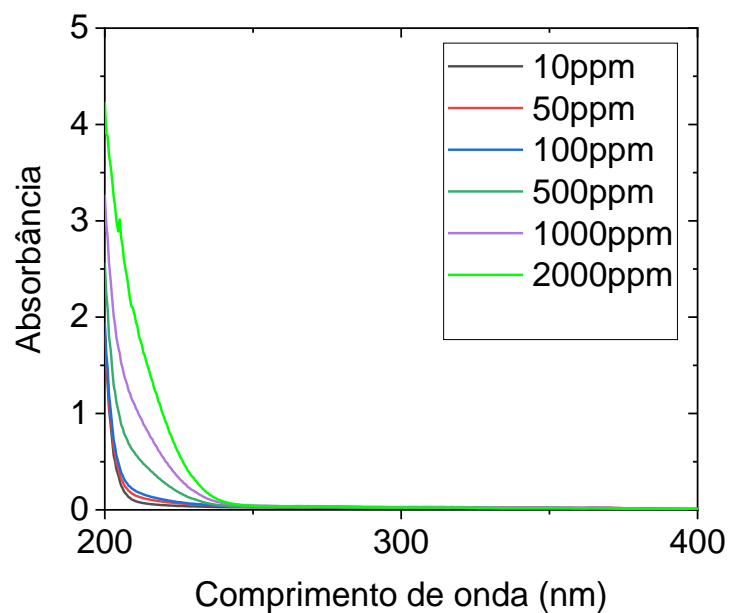
Este estudo foi realizado como uma medida direta analítica do inibidor liberado a partir dos nanocontainers, para ser comparado e dar suporte às medidas indiretas de liberação, pela técnica eletroquímica de EIE.

Primeiramente foi obtido o espectro da DDA para toda a faixa do espectro UV-visível, de 800 nm a 200 nm, em 6 diferentes concentrações. A Figura 81 mostra o espectro de absorção do UV-visível para a dodecilamina pura na região de 400 nm a 200 nm, de forma a tornar mais visível a região do espectro em que houve absorção pela dodecilamina.

Em moléculas de cadeias saturadas que contêm átomos isolados de elétrons, como os grupamentos característicos das aminas, transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ se destacam. Dessa forma, as absorções típicas de cromóforos isolados simples com o grupamento amino ($R-NH_2$) ocorrem em regiões baixas do espectro de UV-visível, bem próximas dos valores de 200 nm, com picos (λ_{max}) próximos a 190 nm. (PAVIA et al., 2015).

A visualização do valor de λ_{max} para o composto dodecilamina puro não foi obtido devido ao equipamento apresentar ruídos nessa faixa de comprimento de onda. Contudo, a análise qualitativa da liberação do inibidor no interior dos containers pode ser feita comparando-se as intensidades das bandas na região de 200-250 nm, pois como observado na Figura 66, há o aumento de intensidade de absorbância com o aumento da concentração de dodecilamina pura.

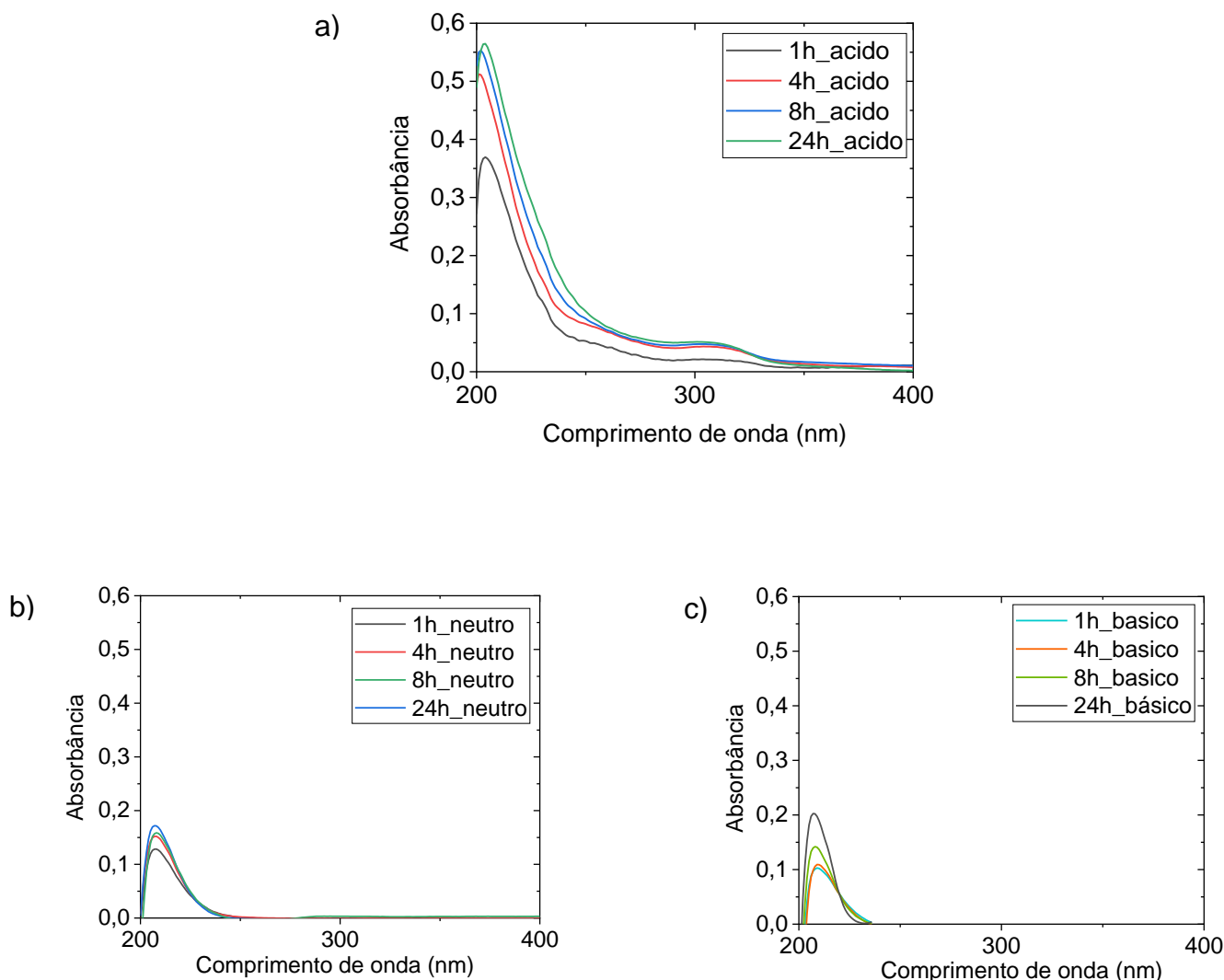
Figura 66 - Espectro de absorção do UV-visível da dodecilamina pura em diferentes concentrações em solução de NaCl 0,1 mol/L.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 67 apresenta os espectros de absorção na região do UV-visível para dodecilamina encapsulada em containers de sílica com inibidor de corrosão encapsulado nos três diferentes meios: ácido (a), neutro (b) e básico (c).

Figura 67 - Espectro de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de sílica em meio de NaCl 0,1 mol/L nos pH a) ácido, b) neutro e c) básico, após diferentes tempos de imersão



Fonte: Autoria Própria.

Analisando os espectros obtidos acima, percebe-se uma maior intensidade de absorção, na faixa entre 200-250 nm para os containers em meio ácido do que em meio básico e neutro.

A Figura 67 (a) mostra que os valores de absorbância aumentaram gradativamente ao longo do tempo de imersão, com menor intensidade de absorção em 1h de imersão, aumentando até em tempo de 24h de imersão, o que indica a liberação contínua e prolongada da dodecilamina.

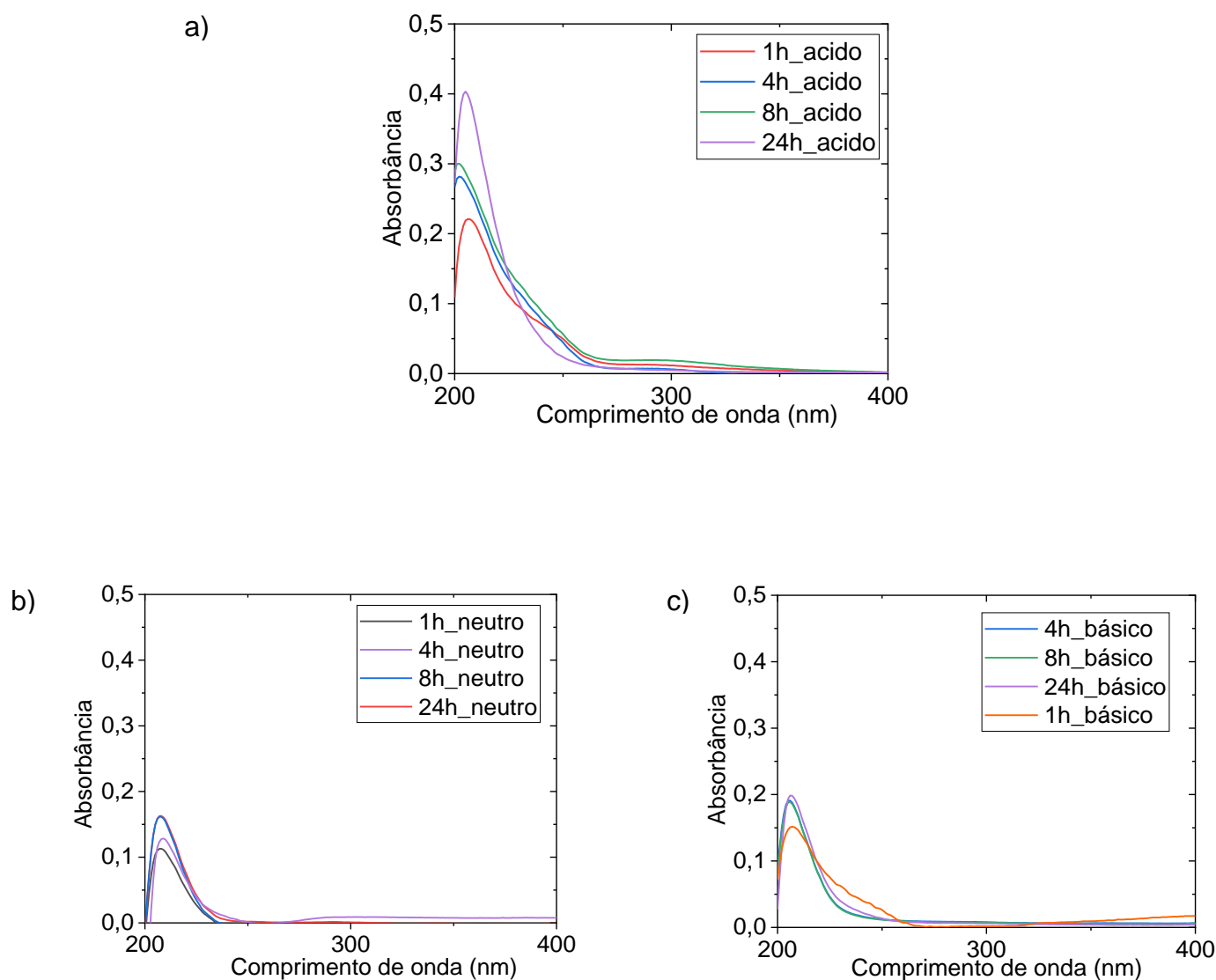
Em relação aos meios básico e neutro, comparativamente ao meio ácido, há a nítida constatação de menores valores de absorbância no comprimento de onda da

dodecilamina. Em ambos os meios houve o aumento sutil da intensidade de absorção espectral de 1h até 24 h de imersão, na faixa de 200-250 nm.

Nota-se que as intensidades encontradas para ambos os meios (básico e neutro) são bem próximas entre si, ao longo de todo o tempo de imersão.

A Figura 68 apresenta os espectros de UV-visível obtidos para dodecilamina encapsulada em containers de titânia nos três meios, ácido (a), neutro (b) e básico (c), ao longo de 24h de imersão em meio salino.

Figura 68 - Espectro de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de titânia em meio de NaCl 0,1 mol/L nos pHs a) ácido, b) neutro e c) básico.



Fonte: Autoria Própria.

Em relação à Figura 68, percebe-se tendência semelhante à obtida para os containers de sílica.

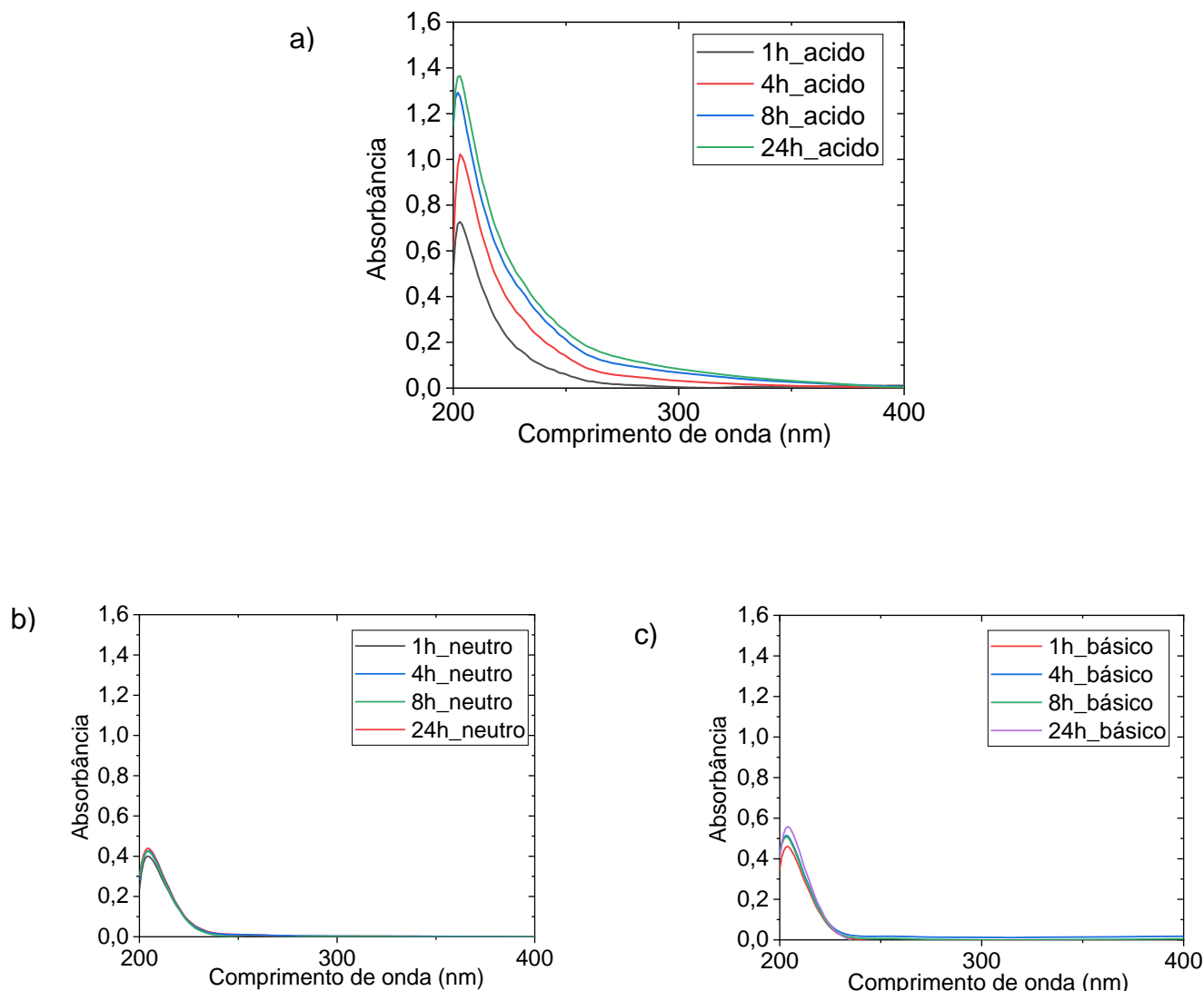
No meio ácido, a faixa de absorção para o inibidor dodecilamina aumenta gradualmente de intensidade de 1h até 24h de imersão, atingindo absorção máxima neste último tempo de imersão, indicando a contínua liberação do inibidor ao longo de todo o tempo de imersão.

Em relação ao meio básico, observa-se que inicialmente, em 1h de imersão, houve a liberação do inibidor pelo pico de absorção no espectro. Os espectros UV-vis em 4h, 8h e 24h de imersão foram praticamente sobrepostos, indicando que o aumento não foi significativo após a primeira hora de imersão.

Ainda, em meio neutro, também se observa um leve aumento na intensidade de absorção na banda de 200-250 nm. Após 1h de imersão, houve uma certa liberação de inibidor, crescente até 4h de imersão. Em 8h e 24 h de imersão percebe-se espectros sobrepostos, o que indica que não houve liberação adicional do inibidor.

A Figura 69 apresenta os espectros de absorção no UV-visível da dodecilamina encapsulada em containers de zircônia no meio salino em três pHs (a) ácido, (b) neutro e (c) básico.

Figura 69 - Espectros de absorção do UV-visível para a dodecilamina liberada dos containers de zircônia em meios salinos de NaCl 0,1 mol/L nos pHs a) ácido, b) neutro e c) básico.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando os espectros UV-visível obtidos acima, verifica-se que para o meio ácido, houve o aumento gradual e significativo da dodecilamina no meio dado o aumento da intensidade de absorção na faixa de 200-250 nm para os tempos de imersão de 1h até 24h.

Para os meios básico e neutro, percebe-se que os espectros estão praticamente sobrepostos ao longo de todo o tempo de imersão, sugerindo uma liberação inicial de dodecilamina (em 1h), e não observando maior quantidade sendo liberada com o aumento do tempo de imersão. Afirma-se ainda que valores

significativamente menores de intensidade de absorção foram visualizados para os meios básico e neutro, comparando-os ao meio ácido.

Nas imagens obtidas acima, percebe-se que para os três tipos de containers encapsulados, o meio ácido foi o que apresentou maior absorbância na faixa de 200-250 nm, relativo à dodecilamina, confirmando o fato de que o inibidor é mais facilmente liberado em meio ácido do que nos meios básico e neutro, fato já constatado pela técnica EIE.

Ainda, em relação ao meio ácido, valores maiores de absorbância obtidos para a amostra de zircônia encapsulada relaciona-se com o fato destes containers possuírem a maior porcentagem de inibidor de corrosão encapsulado (15,6%), obtido pela técnica de análise termogravimétrica.

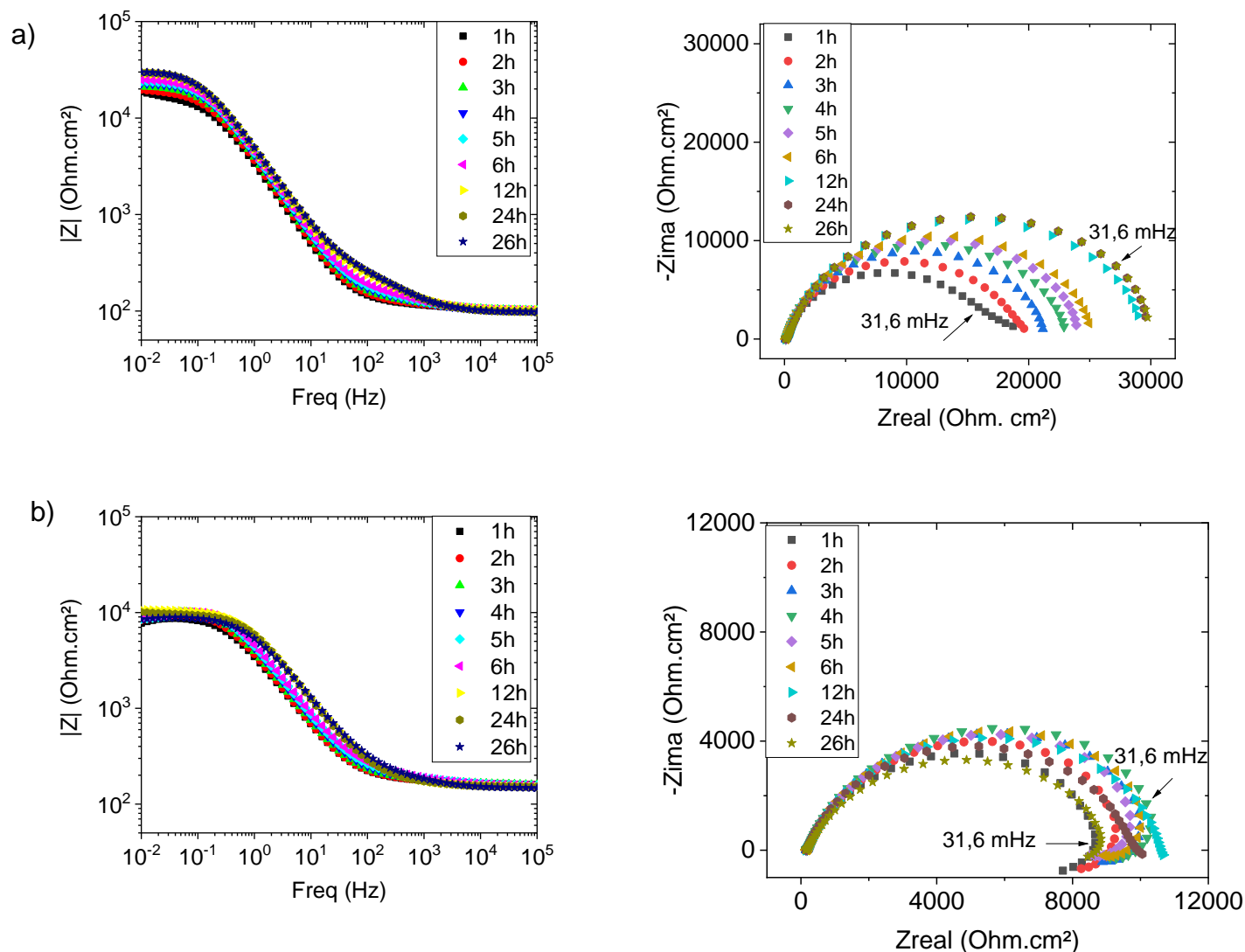
5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Nesta seção, serão apresentados o diagrama de Bode e o diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio 0,1 mol/L NaCl contendo 1% (m/m) de nanocontainers (sílica, titânia e zircônia) com e sem o inibidor, nos três diferentes meios (ácido, básico e neutro), bem como gráficos apresentando as curvas da cinética de liberação.

5.3.2.1 Nanocontainers de sílica

A Figura 70 (a) e (b) apresenta o diagrama de Bode e Nyquist para aço carbono no meio de NaCl ácido (pH 2) para as amostras com e sem inibidor, respectivamente.

Figura 70 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm^2 , versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm^2 , versus Z_{real} , Ohm.cm^2), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.

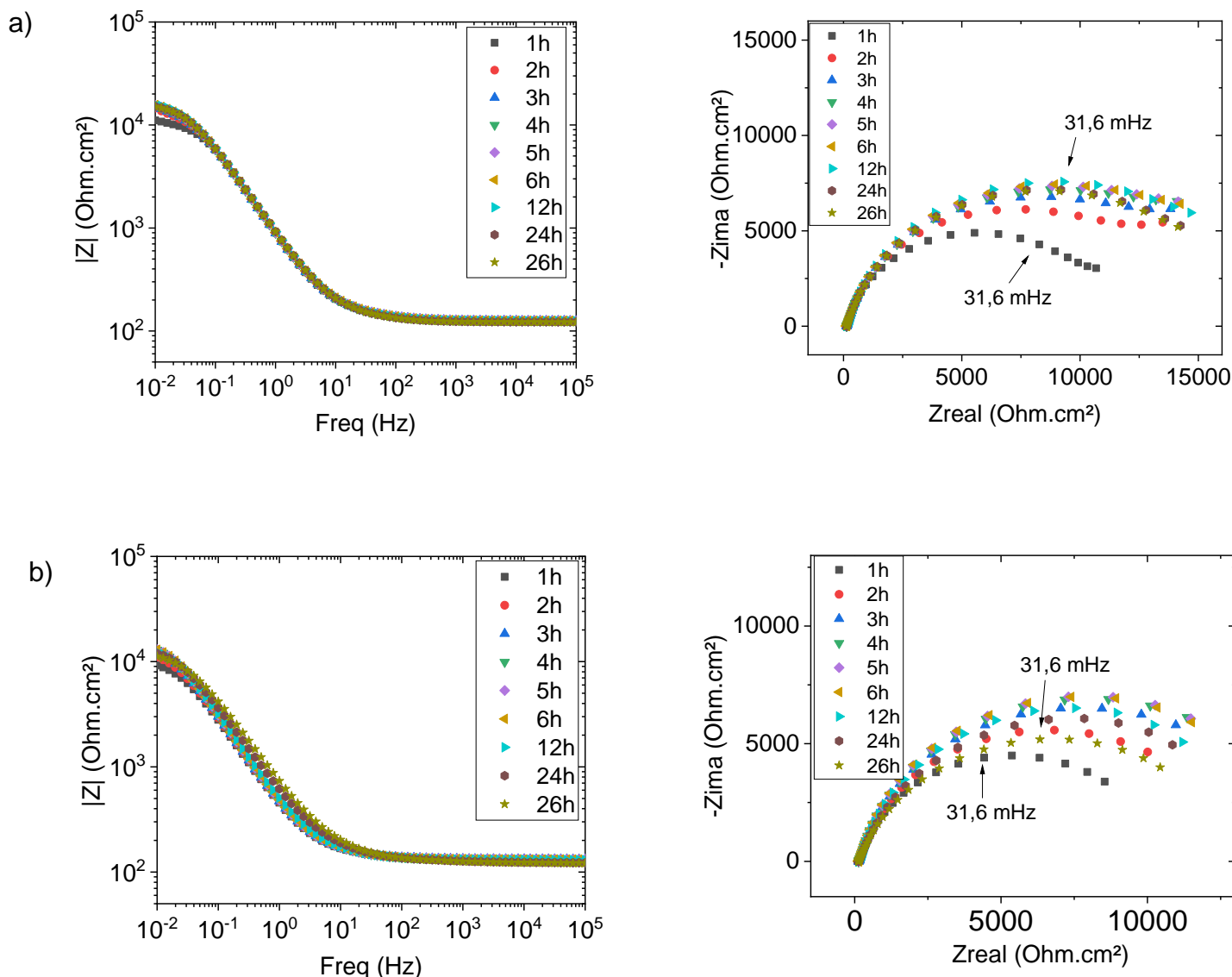


Fonte: Autoria própria.

De posse dos diagramas apresentados acima pode-se observar que, comparando os diagramas de Bode e Nyquist dos sistemas com (a) e sem (b) inibidor encapsulado, maiores valores de $|Z|$ em baixa frequência ao longo do tempo de imersão de 26h são obtidos para as amostras com DDA encapsulada; e ainda, através dos diagramas de Nyquist percebe-se maiores valores de diâmetros dos arcos capacitivos para a Fig. 70 (a); o que indica a liberação do inibidor de corrosão no meio de estudo, pois este liberado vai se adsorver na superfície do aço imerso na solução agressiva contendo os nanocontainers, com ou sem o inibidor encapsulado.

Na Figura 71 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras de sílica mesoporosa com (a) e sem (b) inibidor, respectivamente, em meio básico (pH 9).

Figura 71 - Diagrama de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagrama de Nyquist, (-Z_{ima}, Ohm.cm², versus Z_{real}, Ohm.cm²) para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor.



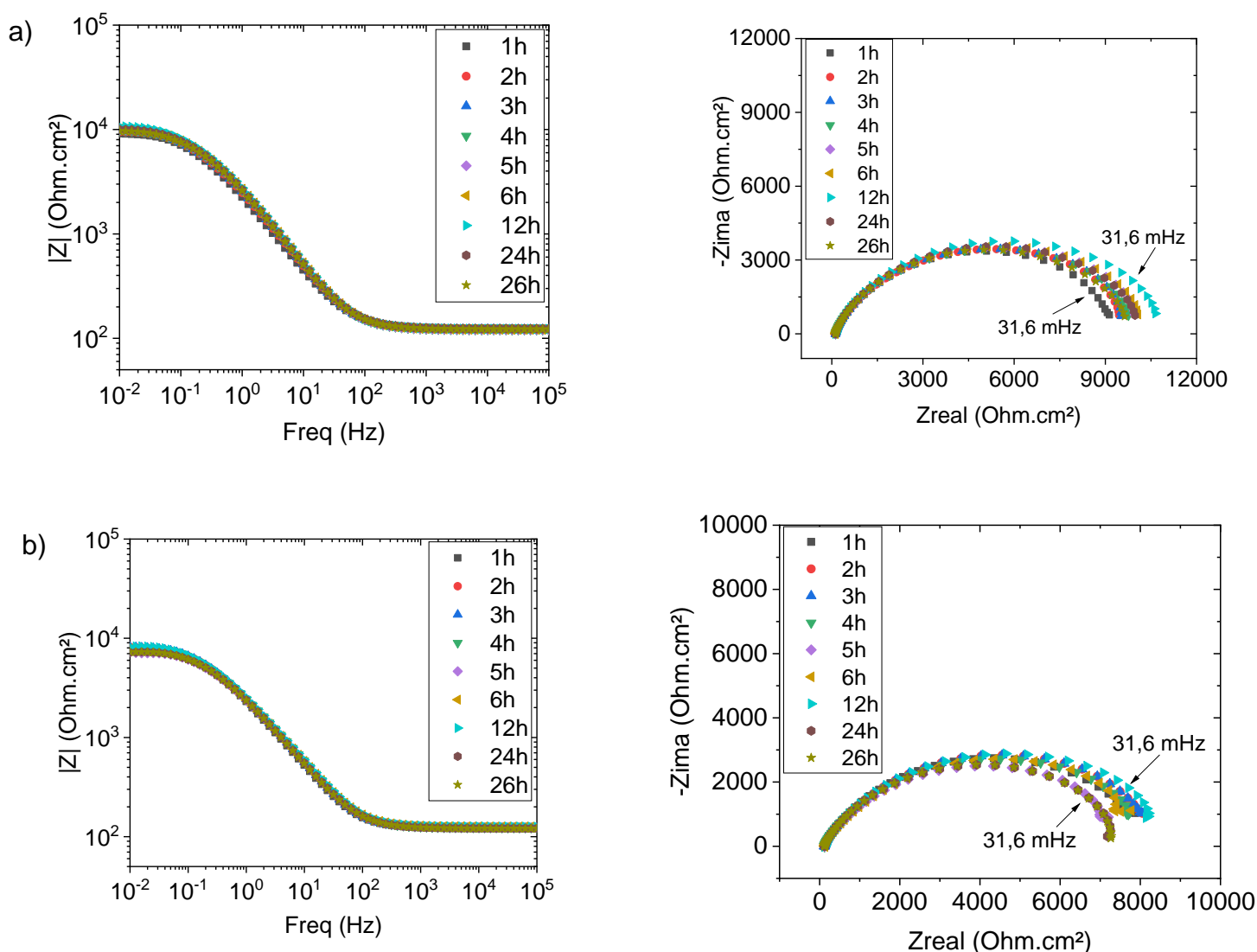
Fonte: Autoria própria.

Para o meio básico, percebe-se que, relativo aos diagramas de Nyquist, maiores valores de diâmetro de arco capacitivo são observados para o sistema com DDA (a). Através dos diagramas de Bode, em baixa frequência, também se conclui que maiores valores de $|Z|$ são atingidos no sistema com DDA-SiO₂ encapsulado (a) em relação ao não-encapsulado (b). De antemão, pede-se ao leitor para observar que,

contudo, a diferença nos valores de módulo de impedância em baixa frequência não é tão significativa quanto o apresentado, anteriormente, em meio ácido.

A Figura 72 é relativa aos diagramas de Nyquist e Bode das amostras de containers de sílica com (a) e sem (b) inibidor, respectivamente, em meio neutro (pH 7).

Figura 72 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagrama de Nyquist, (-Z_{ima}, ohm.cm², versus Z_{real}, Ohm.cm²) para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nancontainers de sílica a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 72 percebe-se que nos diagramas de Nyquist, maiores valores de diâmetro de arco capacitivo são apresentados no sistema contendo containers de sílica com DDA encapsulada (a) e dado os diagramas de Bode, maiores valores de $|Z|$ ao longo do tempo de imersão de 26 h, em baixa frequência, foram

obtidos para o sistema (a) em relação ao sistema (b), comprovando assim uma sutil liberação do inibidor de corrosão, similar ao ocorrido em meio básico.

No estudo da liberação do inibidor a partir de nanopartículas de sílica mesoporosa, para o meio ácido, Figura 70, percebe-se que houve um aumento no valor do módulo de impedância em baixa frequência, $|Z|$, para o sistema que continha a dodecilamina encapsulada nos nanocontainers de sílica, em relação ao sistema sem dodecilamina. Em relação aos diagramas de Nyquist, constata-se o aumento no diâmetro dos arcos capacitivos ao longo do tempo de 26h de imersão (MACEDO et al., 2019; ROQUE, 2015; ZHANG et al., 2011). Outra evidência seria os maiores valores dos diâmetros de arco capacitivo dos sistemas encapsulados em comparação ao não-encapsulado (MACEDO et al., 2019).

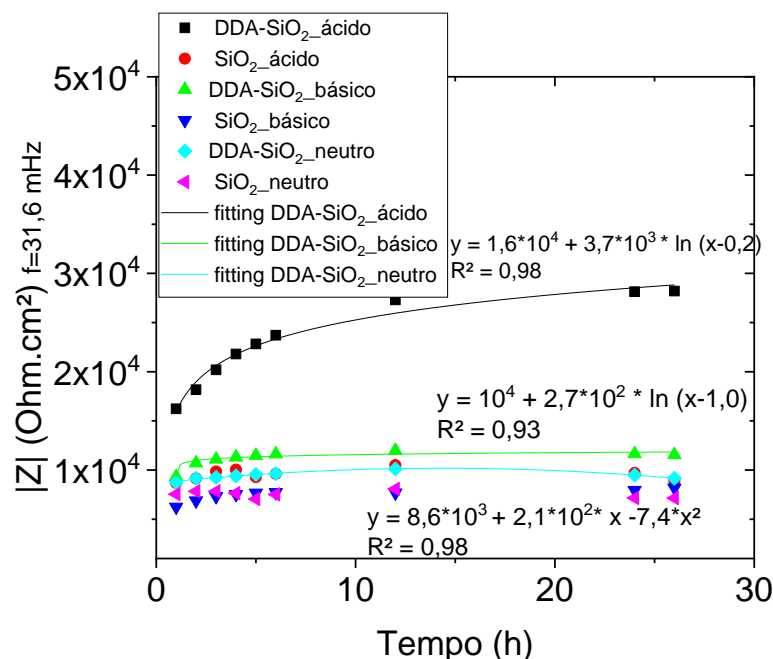
Comparativamente, em se tratando de meio ácido, Figura 70, pode-se dizer que o sistema que continha somente os containers sem DDA encapsulada também apresenta um leve aumento no valor de $|Z|$ e aumento no diâmetro do arco capacitivo ao longo de determinado tempo (em torno de 12h), com o posterior decaimento desses parâmetros. Tal fato mostra que esses containers também conferem certa proteção ao aço carbono, contudo, menor do que nos sistemas com inibidor. Uma possível explicação para esse fenômeno seria que os containers funcionam como uma leve barreira para o aço carbono, devido à presença de CTAB neles e que também deve ter sido liberado, retardando assim a evolução dos processos corrosivos por um determinado período de tempo.

Nos meios básico (pH 9), Figura 71, e neutro (pH 7), Figura 72, percebe-se que há aumento no valor do módulo de impedância em baixa frequência ao longo do tempo de imersão tanto nos sistemas contendo inibidor quanto nos que não o continham. Contudo, os valores de $|Z|$ são levemente maiores para os sistemas contendo inibidor, em ambos os meios, o que indica a presença e liberação deste a partir dos nanocontainers. Percebem-se maiores valores dos diâmetros dos arcos capacitivos para os sistemas com inibidor, o que confirma o fato de serem sistemas mais protetivos.

Portanto, conclui-se que a liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido, dada a comparação dos sistemas com e sem inibidor em cada meio.

Tal fato é exemplificado pela Figura 73 em que os valores de módulo de impedância foram colocados em gráfico com o tempo de imersão, nos meios de diferentes pHs, na presença e ausência do inibidor.

Figura 73 – Modelos cinéticos de liberação do inibidor a partir dos containers de sílica com valores de $|Z|$ (Ohm.cm²) versus tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.

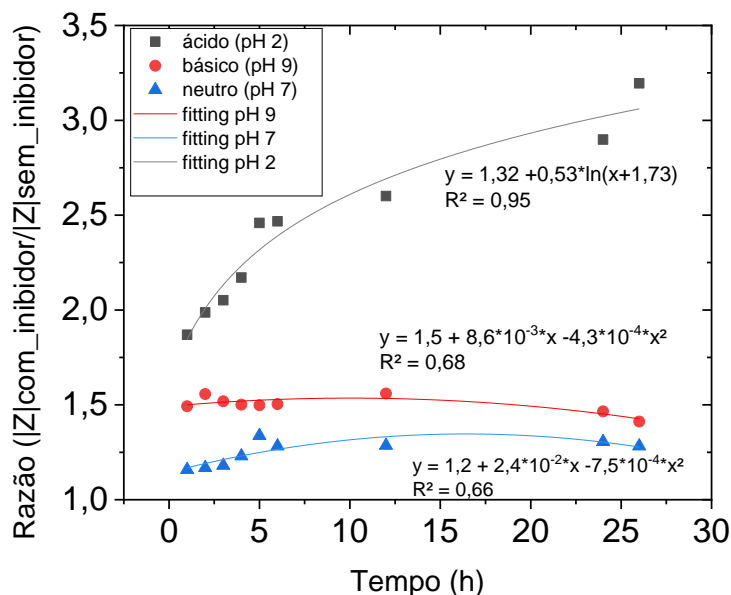


Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visualizado na Fig. 73, os três sistemas que contêm inibidor encapsulado têm um valor de módulo de impedância em baixa frequência maior do que aqueles sem inibidor, para o mesmo meio. Além disso, o valor de $|Z|_{f=31,6\text{mHz}}$ no sistema com inibidor aumentou significativamente no meio ácido para o sistema DDA-SiO₂ em relação ao sem inibidor, SiO₂. Este fato não foi observado para os outros dois meios de diferentes pHs, com um leve aumento para o valor do módulo de impedância no meio básico e praticamente constante no meio neutro, ambos para os recipientes de sílica carregados, indicando uma pequena quantidade de inibidor liberado dos nanocontainers nos meios básico e neutro. As curvas de ajuste de modelos de liberação dos containers carregados também foram aplicadas. Em meio ácido e básico, foram observadas funções logarítmicas, enquanto que o meio neutro apresenta função parabólica de liberação.

Fazendo uma normalização nos valores de módulo de impedância do aço na presença de inibidor, dividindo este valor pelo módulo de impedância na ausência de inibidor, tem-se uma evolução mais realista dos valores normalizados de módulo de impedância, como mostrado na Figura 74.

Figura 74 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a razão entre os módulos de impedância ($|Z|$ sílica com inibidor/ $|Z|$ sílica sem inibidor) na frequência de 31,6 mHz. *versus* tempo (h) para aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L em diferentes pHs com os nanocontainers de sílica.



Fonte: Autoria própria.

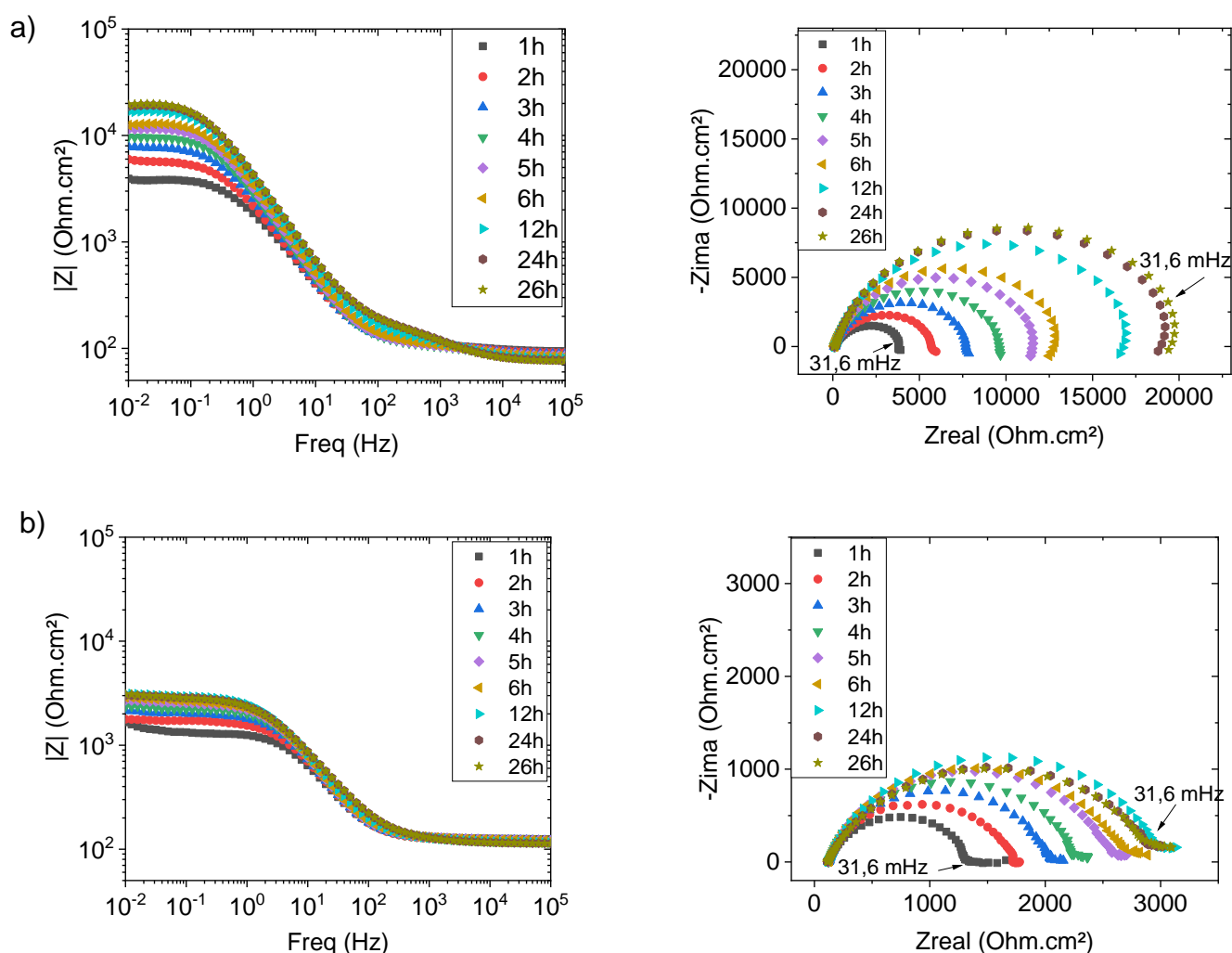
A Figura 74 apresenta uma relação entre $|Z|$ com inibidor e $|Z|$ sem inibidor. O gráfico confirmou o aumento significativo da razão em meio ácido, evidenciando uma liberação mais fácil e eficiente de DDA neste meio. Em relação à curva de ajuste, em meio ácido, segue uma tendência de crescimento logarítmico, semelhante à obtida na Figura 73, apresentando um aumento contínuo da razão ao longo de 26h de imersão, sugerindo a liberação eficiente e protetora do inibidor, formando e mantendo o filme adsorvido na superfície do aço. Tanto o meio neutro quanto o básico, apresentaram ajuste de tendência polinomial, apresentando um leve aumento da razão em tempos de imersão iniciais com a estabilidade (básico) ou leve crescimento contínuo (neutro); contudo, nos maiores tempos de imersão, é clara a tendência de diminuição dos valores da razão. Esses resultados são explicados pelo fato de que apenas uma quantidade limitada de inibidor foi liberada nesses dois meios, dando alguma proteção inicial ao aço; sendo posteriormente reduzida após algum período de imersão, o que também reduz o valor da razão de $|Z|$. Dessa forma, as curvas normalizadas representam melhor a realidade da liberação do inibidor nos diferentes meios.

5.3.2.2 Nanocontainers de titânia

As Figuras 75, 76 e 77 mostram os diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono em meio 0,1 mol/L NaCl contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia com e sem o inibidor, nos três diferentes pHs (ácido, básico e neutro).

A Figura 75 apresenta os diagramas para o aço carbono em presença de 1%(m/m) de nanocontainers de TiO_2 , no meio ácido (pH 2), para as amostras com (a) e sem (b) inibidor encapsulado.

Figura 75 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm^2 , versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, ohm.cm^2 , versus Z_{real} , Ohm.cm^2), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão



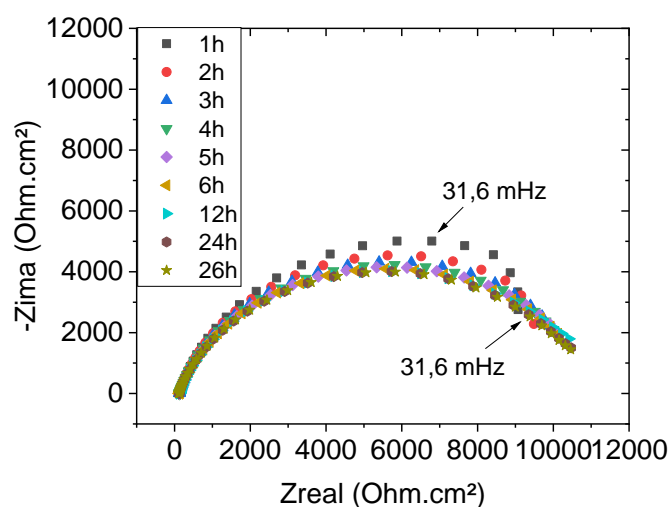
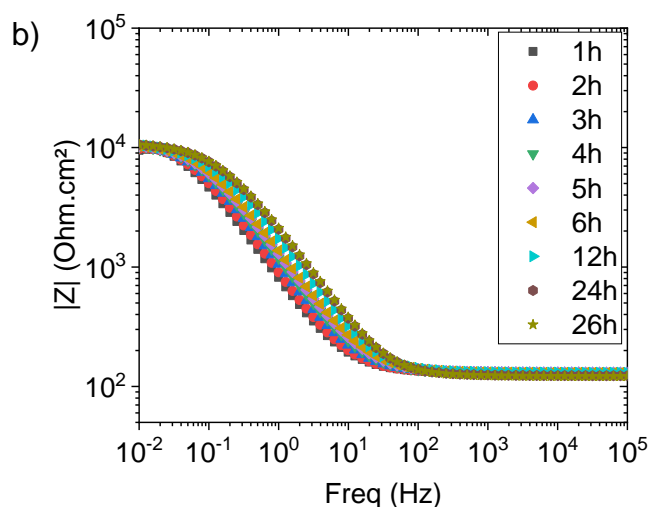
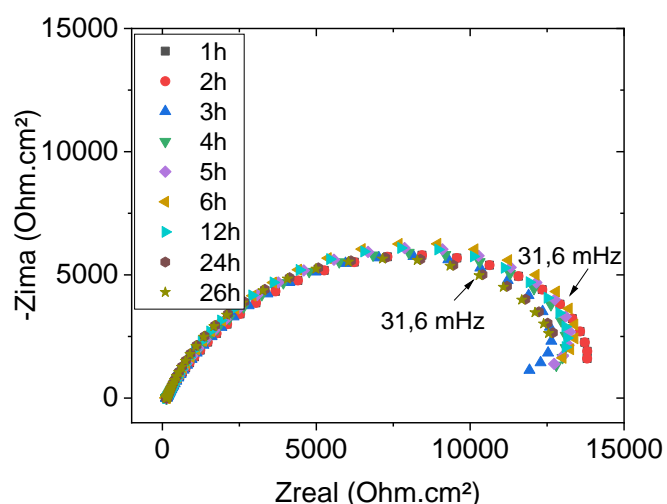
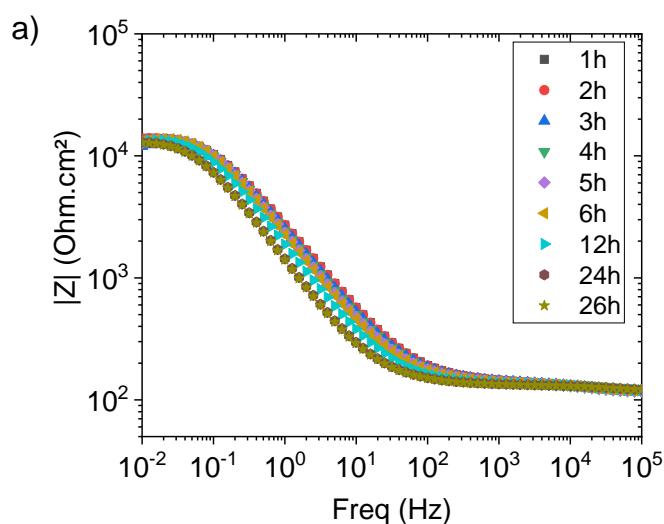
Fonte: Autoria própria.

Dados os diagramas de Nyquist e Bode apresentados, percebe-se claramente que houve um aumento significativo do $|Z|$ em baixa frequência para o sistema

contendo containers de titânia com DDA encapsulada (a), além de maiores valores de diâmetro de arco capacitivo comparando-o com o sistema sem inibidor encapsulado (b). Tal fato, indica uma eficiente liberação em meio ácido, de forma similar ao ocorrido com os containers de sílica.

A Figura 76 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono em presença de 1% (m/m) de nanocontainers de TiO_2 em meio de NaCl 0,1 mol/L básico (pH 9) na presença (a) e ausência (b) de inibidor encapsulado.

Figura 76 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm^2 , versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm^2 , versus Z_{real} , Ohm.cm^2), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.

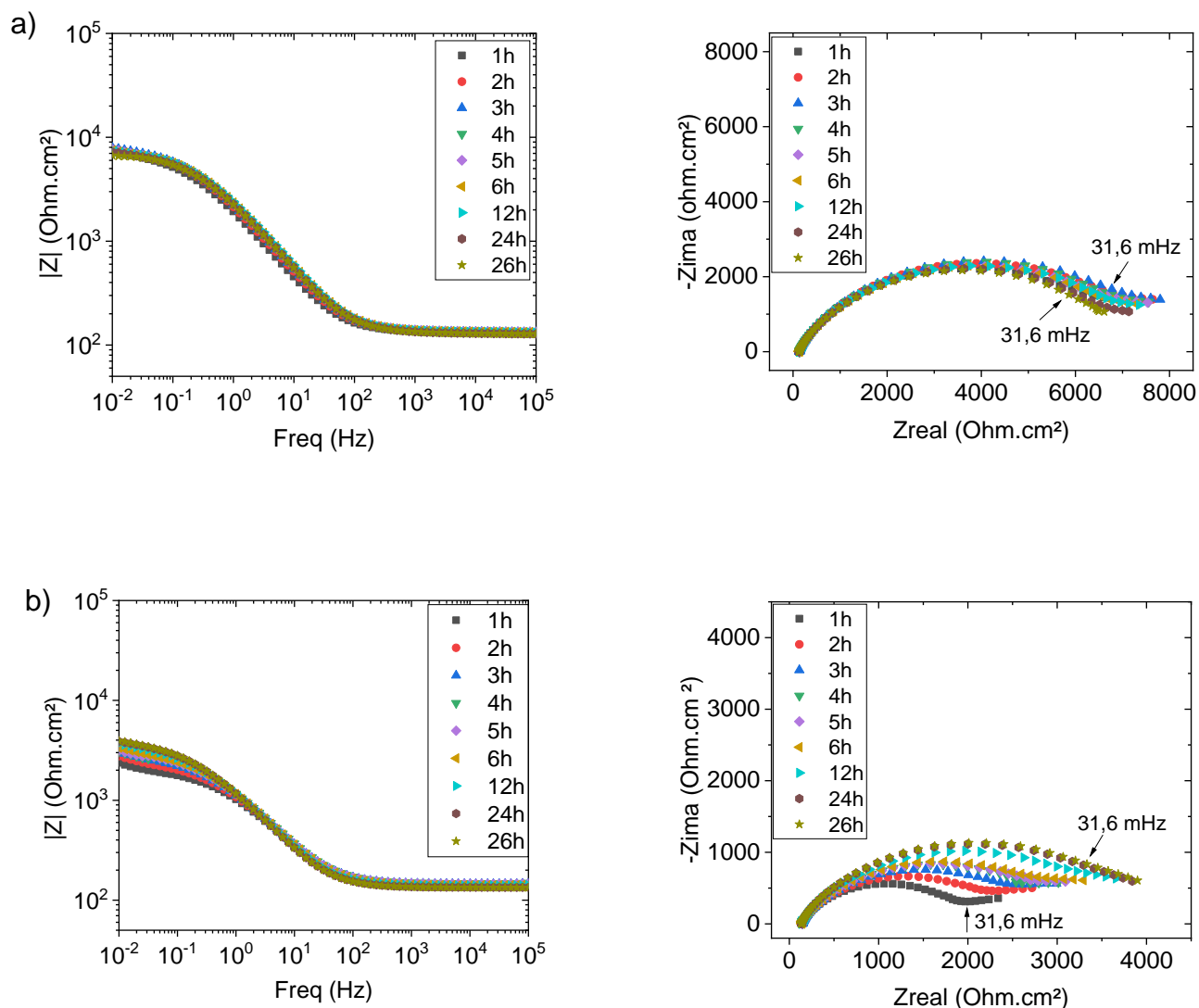


Fonte: Autoria própria.

Os diagramas de Nyquist e Bode apresentados para o meio básico indicam que, de forma sutil, maiores valores de módulo de impedância $|Z|$ em baixa frequência e maiores valores de diâmetro de arco capacitivo foram encontrados para o sistema com inibidor encapsulado (a) em relação ao sem inibidor encapsulado (b). Tal fato indica a liberação da dodecilamina no meio, contudo, não de forma tão significativa como encontrado para o meio ácido.

A Figura 77 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono em presença de 1% (m/m) de nanocontainers de TiO_2 em meio de NaCl 0,1 mol/L neutro (pH 7) nos sistemas contendo inibidor encapsulado (a) e não-encapsulado (b).

Figura 77 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm², versus Z_{real} , Ohm.cm²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de titânia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.



Fonte: Autoria própria.

Os digramas de Bode obtidos para o meio neutro indicam que, maiores valores de $|Z|$ em baixa frequência foram atingidos para os containers que continham a dodecilamina encapsulada (a) em relação aos que não continham (b); além de maiores valores de diâmetro de arco capacitivo para o primeiro sistema, como apresentado também pelos diagramas de Nyquist.

De posse das Figuras 75,76 e 77, é possível constatar analisando primeiramente o meio ácido que, análogo aos containers de sílica, ocorre o aumento no valor do módulo de impedância em baixa frequência à medida em que se aumenta

o tempo de imersão, ao longo das 26h, no sistema contendo inibidor. Ainda, neste sistema, percebe-se um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist, com maiores valores de impedância; confirmando um aumento do caráter protetor do sistema com o passar do tempo, pela maior quantidade de inibidor liberado.

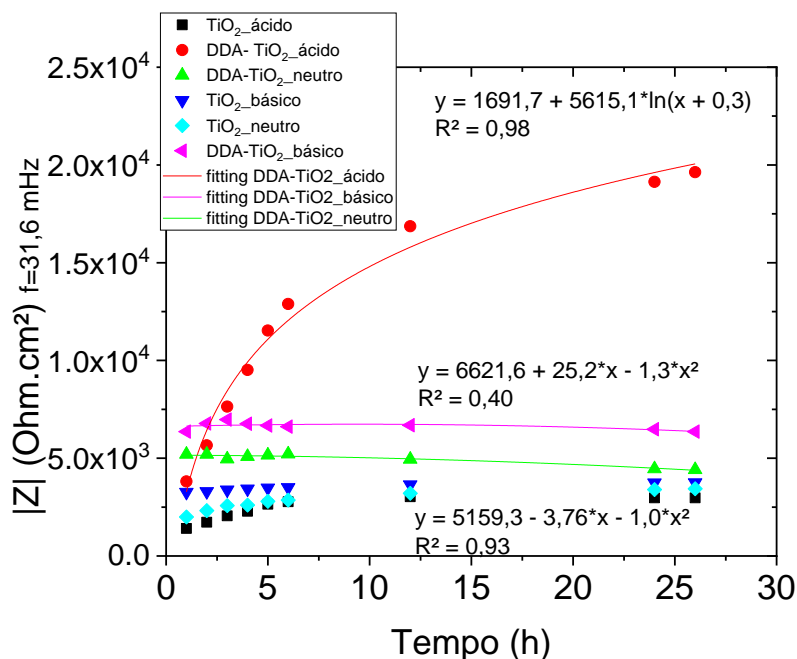
A Figura 75 (b) comprova que a presença dos containers em meio ácido, mesmo sem o encapsulamento do inibidor de corrosão, aumenta a resistência do sistema dado o aumento nos valores do módulo de impedância em baixa frequência. Como citado para os containers de sílica, tal fato justifica-se pela presença do CTAB, que pode ser liberado dos containers sintetizados e se adsorver sobre o aço carbono, funcionando como um inibidor de corrosão.

Nas Figuras 76 e 77, relacionadas ao meio básico e neutro, respectivamente, percebem-se tendências semelhantes. Nos sistemas contendo inibidor, constata-se uma pequena liberação inicial de inibidor de corrosão, dado os maiores valores de módulo de impedância em comparação aos sistemas que não contêm o inibidor, contudo os valores de módulo não são tão significativamente maiores comparando-se os dois sistemas, como ocorre no meio ácido.

Dessa forma, é interessante observar que a liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido, quando comparada aos meios básico e neutro.

A Figura 78 aborda os valores de módulo de impedância na presença e ausência de inibidor, ao longo do tempo de 26 horas.

Figura 78 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor em containers de titânia com valores de $|Z|$ (Ohm.cm^2) versus tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.



Fonte: Autoria própria.

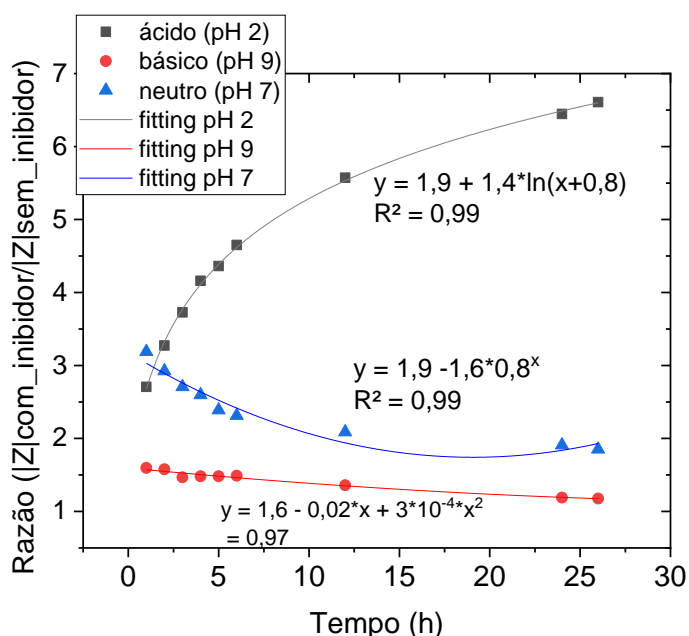
A Figura 78 mostra os valores de módulo de impedância $|Z|$ em baixa frequência para os três meios (ácido, básico, neutro), nos sistemas contendo inibidor encapsulado e sem inibidor encapsulado. Percebe-se que, considerando o mesmo meio, o $|Z|$ foi maior para os sistemas que continham inibidor encapsulado. Ainda, o valor de $|Z|_{f=31,6\text{mHz}}$ no meio ácido, aumentou significativamente para o sistema DDA- TiO_2 em relação ao sem inibidor encapsulado, TiO_2 , num modelo de crescimento logarítmico. Para os meios básico e neutro, contudo, percebe-se uma tendência de valores de $|Z|$ com pouco crescimento no início e depois um decaimento após tempo maior de imersão (modelo polinomial), o que indica uma liberação inicial do inibidor, contudo em pequena quantidade.

Em relação aos sistemas contendo apenas TiO_2 , para os três meios, observa-se um aumento sutil no valor de $|Z|$ até em torno de 12h, dado o caráter protetivo dos containers.

Em relação aos modelos matemáticos desenvolvidos, em meio ácido foi observado modelo logarítmico na tendência de liberação, enquanto que os meios neutro e básico apresentam modelo polinomial mas de decaimento.

A Figura 79 mostra os modelos cinéticos obtidos quando se faz a normalização dos dados, obtendo-se a Razão ($|Z|$ com inibidor/ $|Z|$ sem inibidor) ao longo do tempo de 26 h de imersão.

Figura 79 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a Razão entre os módulos de impedância ($|Z|$ titânia com inibidor/ $|Z|$ titânia sem inibidor) versus tempo (h) para os nanocontainers de titânia, na frequência de 31,6 mHz.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 79 apresenta a normalização com a razão entre $|Z|$ para nanocontainers com inibidor e $|Z|$ sem inibidor encapsulado. É possível concluir que há um aumento significativo da razão em meio ácido, o que ocorre devido à liberação mais facilitada da dodecilamina neste meio. O modelo de ajuste em meio ácido segue uma tendência de crescimento logarítmico, apresentando um aumento contínuo da razão ao longo de 26h de imersão.

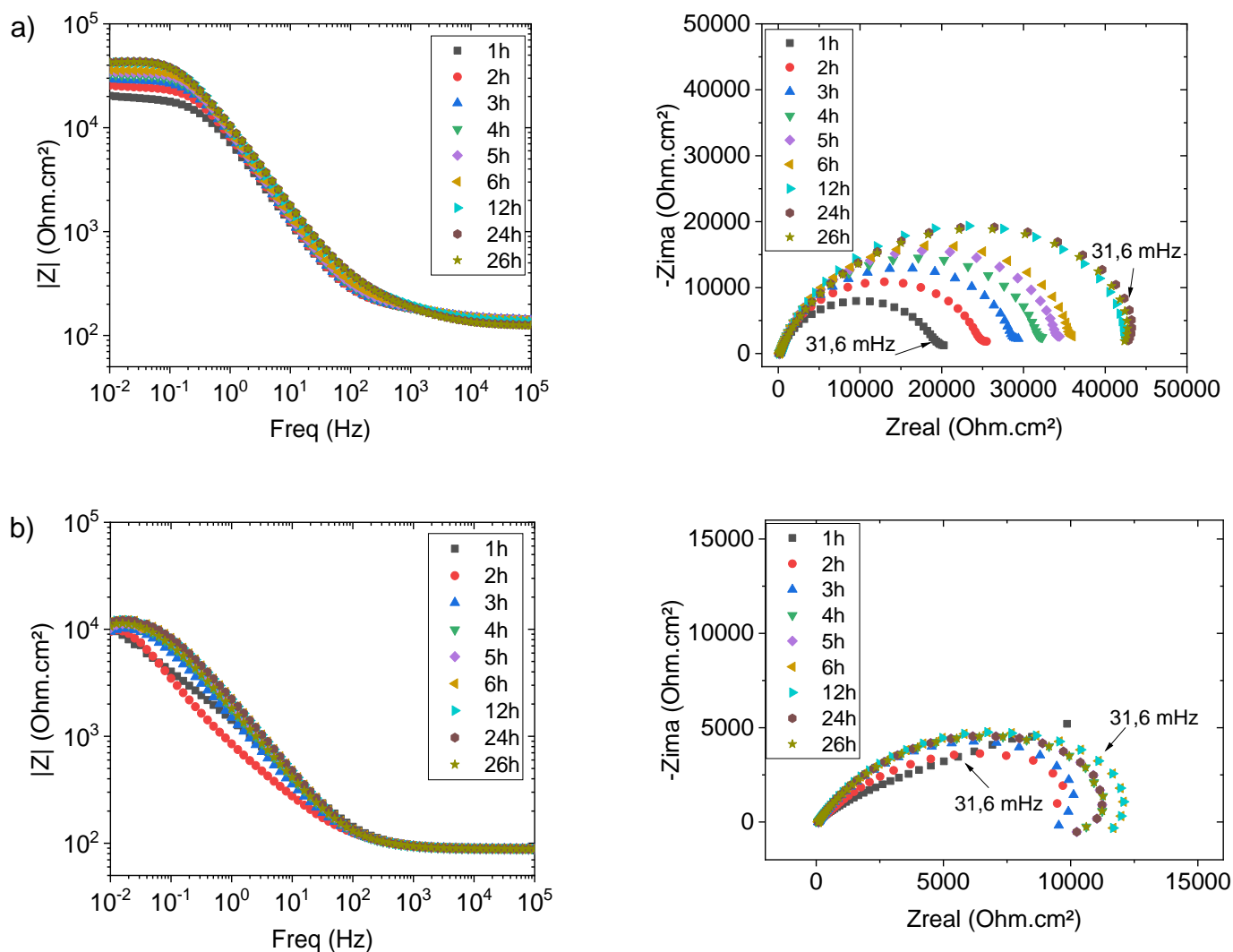
O meio neutro apresenta modelo de decaimento exponencial, enquanto o meio básico possui ajuste de decaimento polinomial. Em ambos os casos, há clara evidência da diminuição dos valores normalizados ao longo do tempo de imersão, de uma forma mais abrupta para o meio neutro do que para o meio básico. Percebe-se que houve uma proteção inicial ao aço devido a um leve aumento nos valores de razão até em torno de 12h. Contudo, posteriormente ocorre o decaimento do valor da razão, indicando uma queda na proteção conferida pelo filme de inibidor. Novamente se percebe a importância do modelo cinético com valores normalizados de $|Z|$.

5.3.2.3 Nanocontainers de zircônia

As Figuras 80, 81 e 82 mostram os diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono em meio 0,1 mol/L NaCl contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia com (a) e sem (b) o inibidor encapsulado, nos três diferentes meios (ácido, básico e neutro).

A Figura 80 apresenta os diagramas no meio ácido (pH 2) para as amostras com (a) e sem (b) inibidor encapsulado, respectivamente.

Figura 80 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist (-Z_{ima}, Ohm.cm², versus Z_{real}, Ohm.cm²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl ácido (pH 2) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.

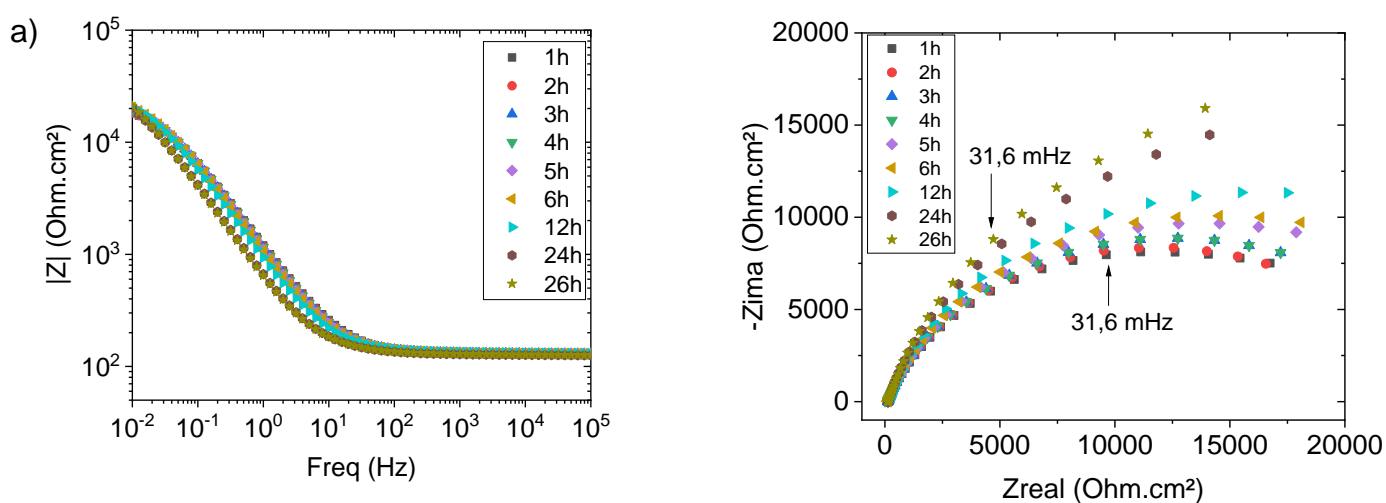


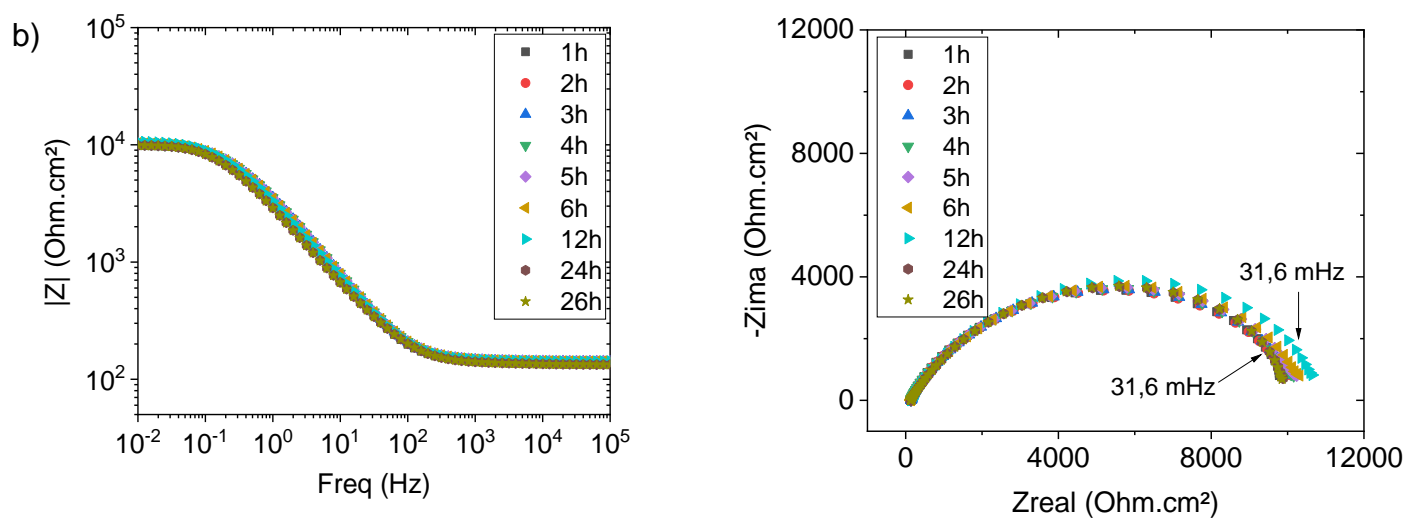
Fonte: Autoria própria.

Dados os diagramas de Nyquist e Bode apresentados, referente aos sistemas com e sem DDA encapsulada adicionados no meio ácido, percebe-se que os valores de $|Z|$ em baixa frequência foram significativamente maiores para os containers contendo inibidor encapsulados (a) quando comparado aos sem encapsulamento de (b). Ainda, pelo diagrama de Nyquist se observa maiores valores de diâmetro de arco capacitivo para os sistemas DDA-ZrO₂ (a) em relação ao ZrO₂ (b), sugerindo uma considerável liberação do inibidor de corrosão.

A Figura 81 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para aço carbono, no meio básico (pH 9), relativos aos sistemas com inibidor encapsulados (a), ou não (b), respectivamente.

Figura 81 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm², versus Z_{real} , Ohm.cm²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl básico (pH 9) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor para diferentes tempos de imersão.



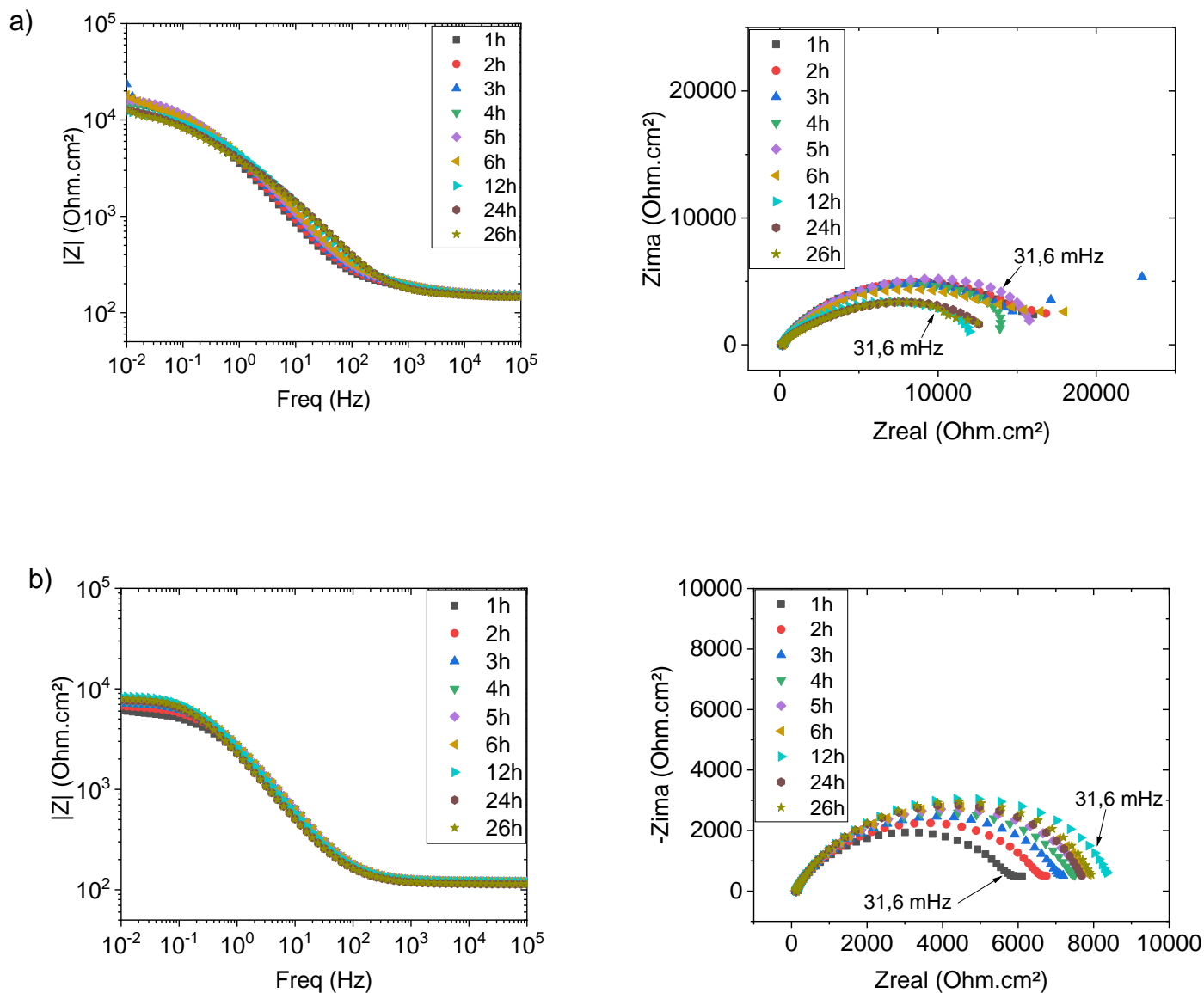


Fonte: Autoria própria.

Nas imagens acima apresentadas percebe-se que os diagramas de Bode e Nyquist indicam valores de $|Z|$ em baixa frequência e de diâmetro de arco capacitivo levemente maiores para os sistemas contendo containers com inibidor encapsulado (a) em relação ao sem inibidor encapsulado (b), indicando uma pequena liberação do inibidor de corrosão no meio básico.

A Figura 82 apresenta os diagramas Nyquist e Bode para aço carbono, nos sistemas contendo containers de zircônia com (a) e sem (b) inibidor encapsulado, respectivamente, para o meio neutro (pH 7).

Figura 82 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm², versus frequência, Hz) e Diagramas de Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm², versus Z_{real} , Ohm.cm²), para o aço carbono imerso em meio 0,1 mol/L NaCl neutro (pH 7) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de zircônia a) com inibidor e b) sem inibidor.



Fonte: Autoria própria.

Os diagramas de Nyquist e Bode apresentados acima indicam maiores valores de $|Z|$ em baixas frequências para os containers com inibidor encapsulado (a), além de maiores valores de diâmetro de arco capacitivo; respectivamente. Tal fato indica uma liberação sutil do inibidor de dentro dos containers.

Primeiramente, analisando o meio ácido, Figura 80, percebe-se que houve um aumento no valor do módulo de impedância $|Z|$ em baixa frequência para o sistema que continha a dodecilamina encapsulada nos nanocontainers de zircônia. Ainda, neste sistema, constata-se o aumento no diâmetro do arco capacitivo ao longo do tempo de imersão de 26 h, com altos valores de impedância.

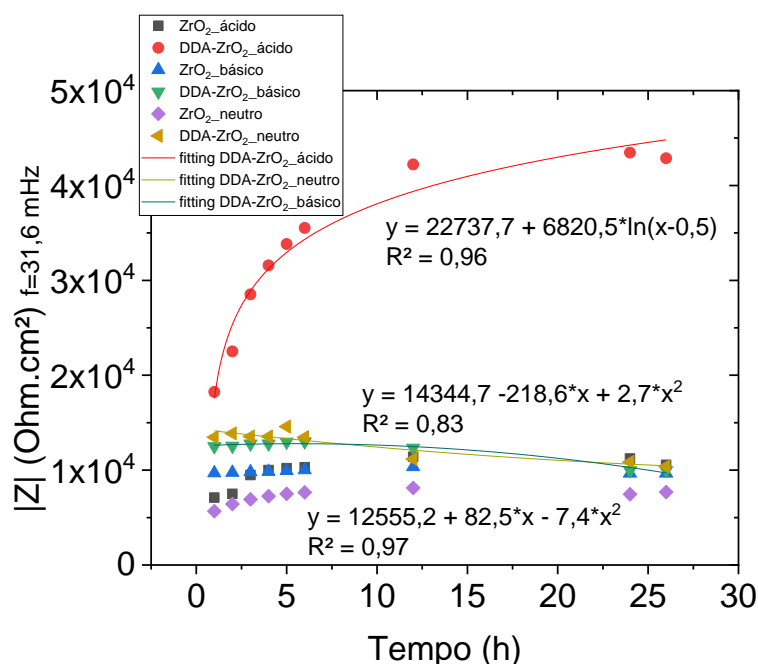
Em relação ao sistema ácido contendo containers de zircônia sem inibidor encapsulado, este confere uma leve proteção ao aço, dado o aumento nos valores de $|Z|$ e aumento no diâmetro dos arcos capacitivos, contudo, de uma forma menos significativa do que para o sistema contendo inibidor, por motivos semelhantes aos já discutidos para os containers de sílica e titânia (proteção dada pela presença do surfactante CTAB que age também como inibidor).

Nos meios básico (pH 9) e neutro (pH 7), Fig. 81 e 82, percebe-se que maiores valores de módulo de impedância em baixa frequência ao longo do tempo de imersão foram obtidos nos sistemas DDA-ZrO₂ em relação ao sistema ZrO₂; indicando a liberação do inibidor no meio.

De forma semelhante aos containers de sílica e titânia, o meio ácido propicia uma liberação facilitada para o inibidor do interior dos containers de zircônia.

A Figuras 83 apresenta os modelos cinéticos de liberação dos inibidores com os valores de $|Z|$ para aço carbono em baixa frequência, ao longo do tempo de imersão de 26h.

Figura 83 – Modelos cinéticos de liberação do inibidor em containers de zircônia com valores de $|Z|$ (Ohm.cm^2) versus tempo (h) para aço carbono em meios ácido, básico e neutro, sem e com inibidor, na frequência de 31,6 mHz.

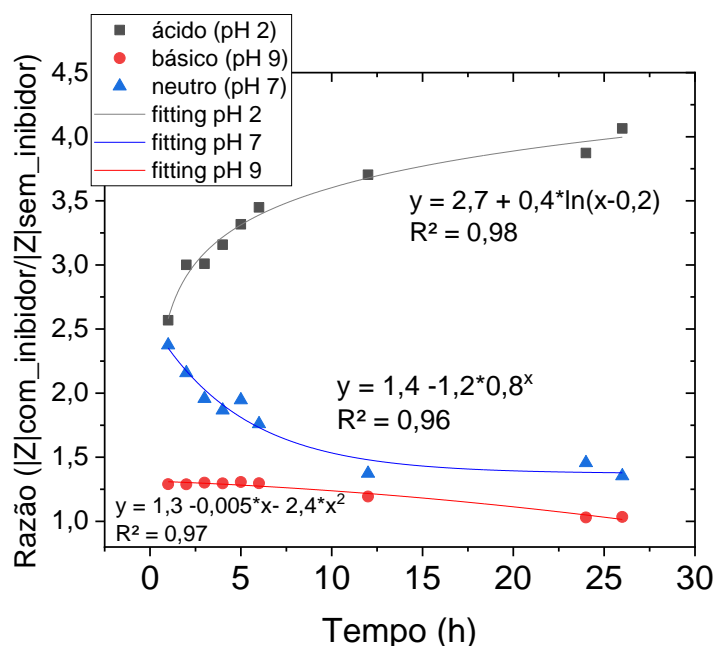


Fonte: Autoria própria.

Os três sistemas que contêm inibidor encapsulado têm um valor de módulo de impedância em baixa frequência maior do que aqueles sem inibidor, para o mesmo meio. Além disso, o valor de $|Z|_{f=31,6\text{mHz}}$ no meio ácido aumentou significativamente para o sistema DDA-ZrO₂ em relação ao sem inibidor, ZrO₂. O modelo de crescimento é o logarítmico. Este fato não foi observado para os outros dois meios, básico e neutro, com comportamento bem semelhante entre si. Percebe-se que nestes meios, os valores de $|Z|$ em tempos iniciais de imersão (até em torno de 6h) aumentaram de forma bem leve (básico) ou se mantiveram constantes (neutro). Posterior a este tempo, houve o decaimento nos valores de $|Z|$, indicando diminuição da proteção. As curvas de ajuste dos containers carregados também foram estudadas. Em meio ácido foi observada função logarítmica, enquanto que os meios neutro e básico apresentam modelo polinomial.

A Figura 84 apresenta a normalização dos valores de $|Z|$ em baixa frequência para aço carbono, ao longo do tempo de imersão de 26h.

Figura 84 - Modelos cinéticos de liberação do inibidor com a razão entre os módulos de impedância ($|Z|$ zircônia com inibidor/ $|Z|$ zircônia sem inibidor) versus tempo (h) para os nanocontainers de zircônia, na frequência de 31,6 mHz.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 84 apresenta uma relação entre $|Z|$ com inibidor e $|Z|$ sem inibidor. O gráfico confirmou o aumento significativo da razão em meio ácido, evidenciando uma liberação mais fácil e eficiente de DDA neste meio. Em relação à curva de ajuste, em meio ácido, esta segue uma tendência logarítmica, apresentando um aumento contínuo da razão ao longo de 26h de imersão, indicando a liberação suficiente e protetora do inibidor.

O meio neutro apresenta ajuste de decaimento exponencial, enquanto o meio básico possui ajuste polinomial. Em ambos os casos, há a clara evidência da diminuição dos valores da razão ao longo das 26h de imersão, de uma forma mais abrupta para o meio neutro nas primeiras horas de imersão (de 1 h até 12h) ao contrário do meio básico, que mostrou a maior diminuição nos tempos de imersão de 12h até 26h. Esses resultados são explicados pelo fato de que apenas uma quantidade limitada de inibidor foi liberada nesses dois meios ($|Z|_{\text{com inibidor}} > |Z|_{\text{sem inibidor}}$), dando alguma proteção inicial ao aço; sendo posteriormente reduzida, aliada a um leve aumento de $|Z|_{\text{sem inibidor}}$ causado pela barreira física que os containers sem inibidor encapsulados conferem, o que também reduz o valor da razão de $|Z|$.

5.3.2.4 Explicação sobre a cinética de liberação dos containers

O estudo da cinética de liberação do inibidor dodecilamina dos containers de sílica, titânia e zircônia através do uso da EIE requer discorrer sobre a importância deste estudo. Não é muito usual na literatura encontrarmos as cinéticas de liberação utilizando a técnica EIE, sendo que o nosso grupo de estudo é responsável por artigos publicados em revistas de grande impacto utilizando esta técnica.

Estudos publicados por Falcón; Batista; Aoki (2014); Falcón; Otubo; Aoki, (2016); Falcón; Sawczen; Aoki (2015) além de um capítulo de livro publicado recentemente Aoki, Silva, Falcón-Roque (2022) e que são amplamente citados em muitos outros trabalhos, fizeram uso da técnica EIE para estudar cinética de liberação do inibidor como método indireto de avaliação de que em quais meios os inibidores são mais facilmente liberados.

Muitas vezes, é estudado na literatura o comportamento de uma substância como potencial inibidor de corrosão adicionando-a a um meio salino e, então, determinando-se sua eficiência de inibição, permitindo concluir se este composto seria bom ou não para atuar como inibidor. Se o composto for bom como inibidor de corrosão, inicia-se o seu estudo em trabalhos com objetivo de estudar as propriedades anticorrosivas.

Contudo, como se comportaria tal substância encapsulada em um container? Será que a sua liberação seria suficiente para aumentar a proteção do sistema metal/meio corrosivo? Ou será que não? Será que mesmo sendo um excelente inibidor de corrosão, quando encapsulado teria dificuldade em ser liberado? E após ser liberado, será que se adsorveria com eficiência formando filme adsorvido eficiente, na superfície no metal?

São essas perguntas que a aplicação da técnica EIE no estudo da cinética de liberação tentam responder. A ideia é extremamente interessante uma vez que alia não somente a liberação do inibidor de corrosão no meio, mas também estuda a sua adsorção como um filme na superfície do aço carbono; fato de extrema importância nos trabalhos que se dedicam à proteção contra a corrosão.

Uma vez que o eletrodo de trabalho é o aço carbono, o aumento do módulo de impedância em baixa frequência, quando se comparam containers com e sem inibidor encapsulado, no mesmo meio, indica que o inibidor não foi somente liberado dos containers, mas também se adsorveu com sucesso nas chapas metálicas.

A explicação da maior facilidade de liberação do inibidor de corrosão em meio ácido pode ser entendida como uma sucessão de fenômenos. Primeiramente, há o fato de que neste meio o CTAB será dissolvido da estrutura da matriz de XO_2 (sendo X os compostos Si, Ti ou Zr) pois em meio ácido o surfactante é carregado positivamente, CTA^+ , e pode ser substituído por H^+ , disponível em grande quantidade no meio ácido, através de troca iônica (DEMENT'EVA et al., 2014, 2016, XU et al., 2018). Aliado a este fato, neste pH, o grupo $-NH_2$ da estrutura da DDA fica positivamente carregada como NH_3^+ (KHAN et al., 2019). Então, dentro da estrutura dos containers em meio ácido, uma grande quantidade de espécies de carga positiva está presente, ativando também uma repulsão eletrostática de carga, empurrando as espécies de carga positiva, DDA e CTAB, para fora dos recipientes (BASTIDAS; POLO; CANO, 2000; FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016). Em resumo, maior dissolução e repulsão eletrostática em solução ácida leva à uma liberação mais rápida e elevada do inibidor DDA, ficando este disponível para proteger o aço contra a corrosão.

5.4 Adição dos nanocontainers em sistemas de pintura de aço carbono e caracterizações da superfície do substrato de aço e da tinta epóxi

Posteriormente à síntese dos containers, os mesmos foram adicionados à tinta epóxi para se avaliar as propriedades autorreparadoras dos revestimentos.

Convém lembrar que os códigos utilizados para se referir às chapas de aço carbono pintadas, nos 7 diferentes sistemas, foram descritos na Tabela 2, e a partir deste tópico, serão frequentemente citados.

Nesta seção, avaliar-se-á a rugosidade das chapas de aço carbono anteriormente à pintura e as medidas de espessura seca realizadas posteriormente à pintura, com o intuito de se caracterizar à priori as chapas de aço carbono e à posteriori a pintura realizada.

5.4.1 Medidas de rugosidade dos corpos de prova de aço carbono jateados

Antes de receberem as camadas de tinta, os corpos de prova foram jateados a fim de criar um perfil de rugosidade para dar ancoragem mecânica às camadas de tinta, aumentando sua aderência ao substrato.

A Tabela Anexo A apresenta os valores de rugosidade, e respectivo desvio padrão, obtidos para os corpos de prova de aço carbono 1020 jateados com granalha

de aço angular G-25, sendo que ao todo foram jateadas 56 chapas, com rugosidade esperada em torno de 40 μm , numeradas como amostras de 1 a 56, sendo efetuadas 5 medidas em cada chapa.

Pode-se afirmar que os valores médios de rugosidade, R_z , estão próximos entre si, com baixo desvio padrão, constatando-se a uniformidade do jateamento e a obtenção da rugosidade esperada para a superfície das chapas a serem pintadas.

5.4.2 Medidas de espessura seca dos sistemas de pintura com e sem aditivação

As chapas de aço foram pintadas com duas demãos de tinta, e em cada camada objetivou-se atingir 75 μm de espessura seca, para o sistema possuir 150 μm de espessura seca total.

A Tabela Anexo B aborda os valores das espessuras secas dos sistemas de pintura após a 2ª demão.

Observando-se estes valores, percebe-se que os diferentes corpos-de-prova possuem espessura de camada seca em torno de 150 μm conforme desejado, com baixo desvio padrão (valores até em torno de 10%).

5.5 Efeito de autorreparação e propriedade de barreira das chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi aditivada ou não com os nanocontainers com ou sem inibidor encapsulado.

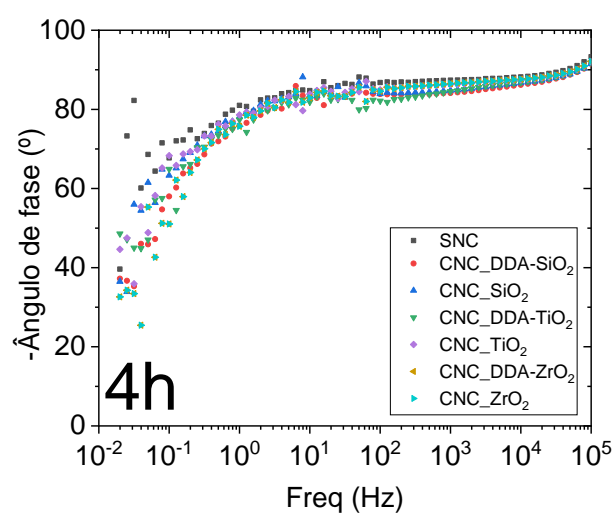
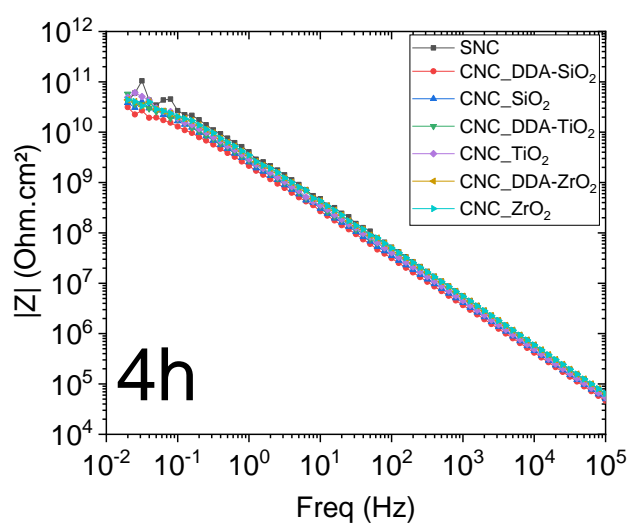
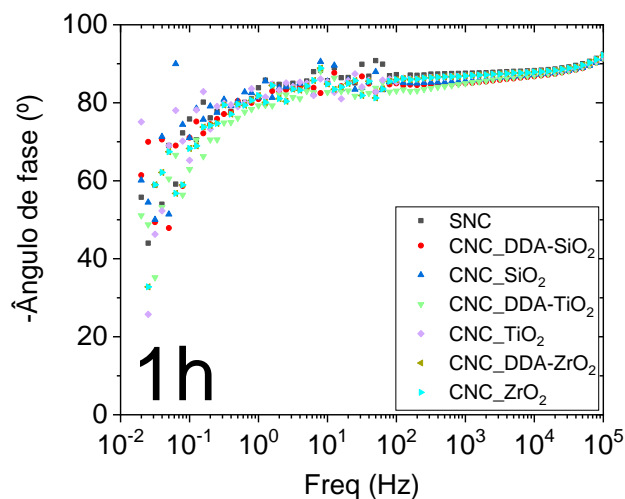
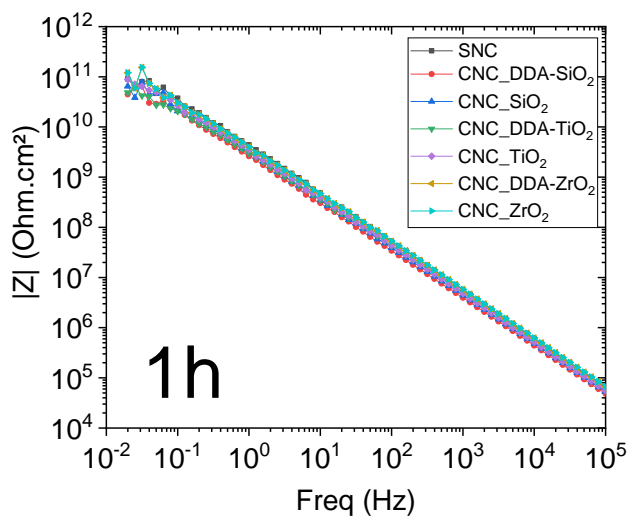
Neste item serão reportados dados de EIE e SVET para comprovação do efeito autorreparador e aumento da propriedade de barreira dos sistemas pintados contendo os nanocontainers com e sem inibidor encapsulado.

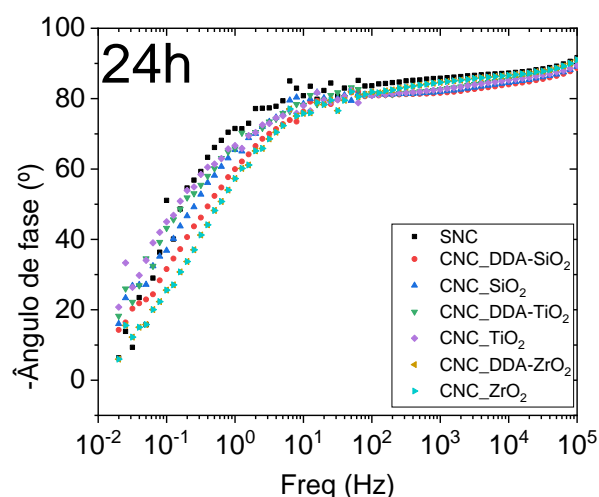
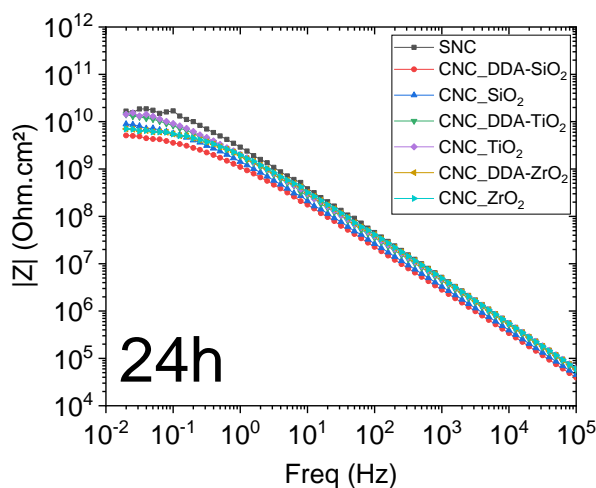
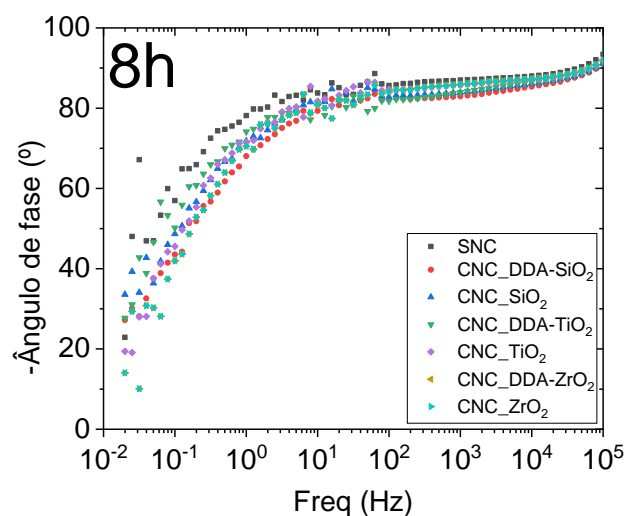
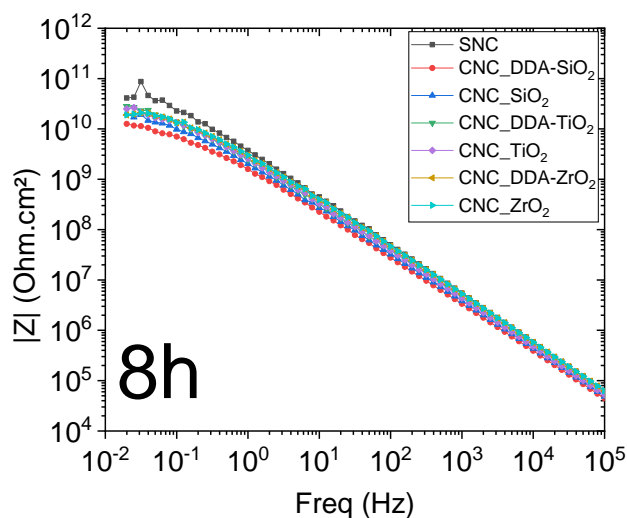
5.5.1 Medidas de EIE

5.5.1.1 Medidas de EIE para sistemas de pintura sem defeito (SDF)

Em relação as amostras sem defeito (SDF), a Figura 85 reporta os diagramas obtidos para os sistemas sem defeito dos sistemas apresentados na Tabela 2.

Figura 85 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm² versus frequência, Hz e - Ângulo de Fase, °, versus frequência, Hz) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, sem defeito (SDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada imersas em solução 0,1 mol/L NaCl para diferentes tempos de imersão.





Fonte: Autoria própria.

Em relação aos diagramas de Bode apresentado acima para o tempo inicial de 1h de imersão, percebe-se que altos valores de módulo de impedância, $|Z|$, são encontrados um pouco abaixo de aproximadamente 10^{11} Ohm.cm², o que indica o caráter altamente protetivo da tinta epóxi utilizada, com boas propriedades de barreira. Em relação aos diagramas de Bode, para o tempo de 1h de imersão, percebe-se que em valores do ângulo de fase, de média para baixa frequência, ocorre uma maior dispersão dos pontos neste diagrama, justificado pelo caráter altamente protetor do revestimento, com valores de $-\hat{\text{Ângulo de Fase}} (^\circ)$ no diagrama em torno de 90° por quase toda faixa de frequências, exibindo um comportamento capacitivo.

A mesma tendência é observada para o tempo de 4h de imersão, com altos valores de $|Z|$ para todas as amostras, e valores bem próximos entre si. Após 8h de

imersão, percebe que em relação ao diagrama de Bode relacionando o $|Z|$ e frequência, ocorre um decaimento dos valores de módulo de impedância em baixa frequência maior do que para a amostra sem aditivação (branco), indicando uma leve diminuição da propriedade de barreira das amostras aditivadas com containers (com ou sem inibidor encapsulado).

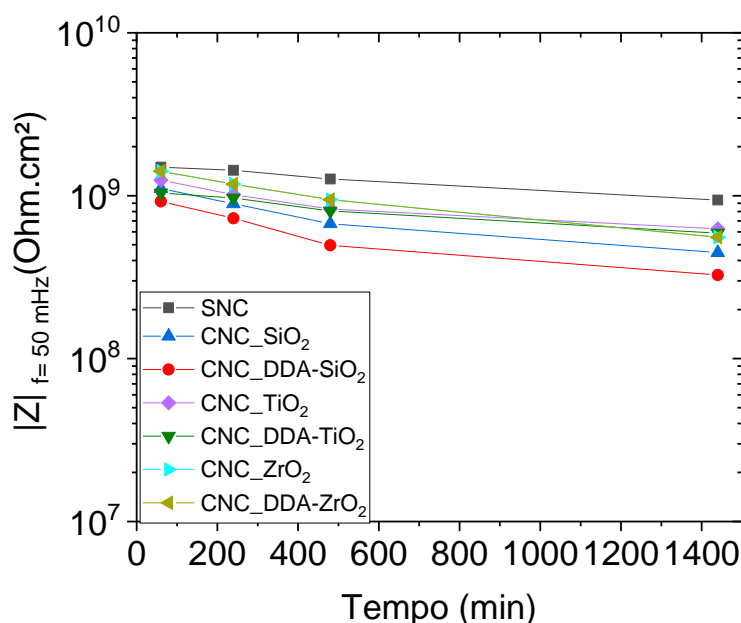
Finalmente, após 24h de imersão, constata-se que a amostra sem aditivação (branco) possui valores maiores de módulo de impedância do que para as outras amostras (aditivadas com containers com ou sem inibidor encapsulado). Após 24 h de imersão, em relação ao diagrama de Bode, percebe-se a significativa redução da dispersão dos pontos se comparado aos tempos anteriores, principalmente os iniciais, em 1h ou 4h de imersão.

Comportamento semelhante dos diagramas de Nyquist e Bode ao obtido neste estudo foi encontrado na literatura em análises de EIE para corpos de prova pintados com tinta epóxi e sem defeito, sendo que nos artigos científicos estas possuíam altos valores de impedância e também altos valores de ângulo de fase, próximo a 90° (KHODABAKHSHI; MAHDAVI; NAJAFI, 2019; UDOH et al., 2020; WANG et al., 2016, 2018; YEGANEH et al., 2019; ZHOU et al., 2020).

Zhou et al. (2020) estudaram o efeito autorreparador em sistemas de chapas de aço carbono pintadas com tinta epóxi, e aditivadas com nanocontainers de sílica mesoporosa contendo BTA como inibidor de corrosão. Como técnica eletroquímica, utilizou-se EIE. Através dos diagramas de Bode, constatou-se que para os sistemas sem defeito (SDF), os valores de módulo de impedância em baixa frequência foram próximos da ordem de 10^9 - 10^{10} Ohm.cm², tanto para o sistema sem aditivação quanto para os sistemas aditivados, após 24h de imersão. Ainda, pelos diagramas de Nyquist, altos valores de -ângulo de fase, próximo a 90° , da região de alta frequência até média frequência, foram obtidos.

A Figura 86 reporta o gráfico de $|Z|$ em baixa frequência ao longo do tempo de imersão. A frequência de 50 mHz escolhida para os sistemas SDF é devido ao fato de ainda existir um pouco de dispersão visível em valores próximos a 30 mHz, para os tempos de 4h e 8h de imersão.

Figura 86 – Gráfico correlacionando $|Z|$, Ohm.cm² versus tempo de imersão (min) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, sem defeito (SDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada imersa em solução NaCl 0,1 mol/L.



Fonte: Autoria própria.

Com relação à Figura 86, comparativamente pode-se perceber que em tempo de 1h de imersão, os valores de $|Z|$ estão relativamente próximos entre si, com valores de torno de 10^9 Ohm.cm² na frequência de 50 mHz. Após 4h de imersão, há o decaimento nos valores de módulo de impedância, sendo que o branco (SNC) apresenta valor levemente acima das demais amostras. Para 8h de imersão, o decaimento dos valores de $|Z|$ é ainda mais evidente. Finalmente, para 24h de imersão, a amostra não-aditivada apresenta maiores valores de $|Z|$, com valores ainda em torno de 10^9 Ohm.cm², enquanto as demais amostras apresentam valores na ordem de grandeza de 10^8 Ohm.cm². Convém notar que as amostras sílica, encapsuladas ou não, obtiveram um decaimento maior do que as amostras de titânia e zircônia.

Torna-se interessante a percepção de que a presença do inibidor nos containers sintetizados não influencia significativamente a redução da propriedade de barreira dos sistemas sem defeito. Em relação aos containers de zircônia e titânia, pode-se observar que não houve diferença nos valores de módulo de impedância em baixa frequência mesmo após 24h de imersão, o que é um indício da manutenção da característica protetiva da tinta. Em relação aos containers de sílica, percebe-se uma

pequena diferença entre os dois sistemas, sílica sem DDA e sílica com DDA, com um valor de $|Z|$ ligeiramente menor para os containers contendo inibidor, isso talvez devido a uma aglomeração das partículas carregadas com o inibidor, que causa uma diminuição nas propriedades de barreira da tinta aditivada com esses nanocontainers.

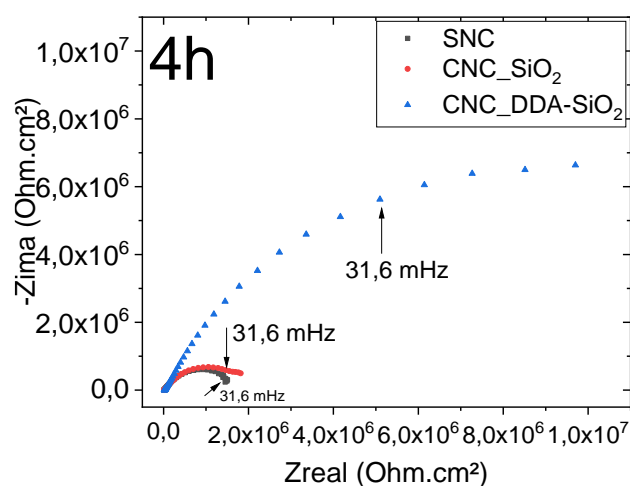
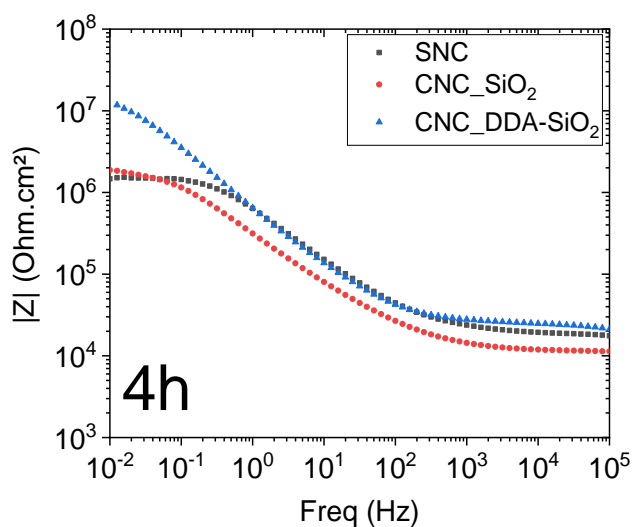
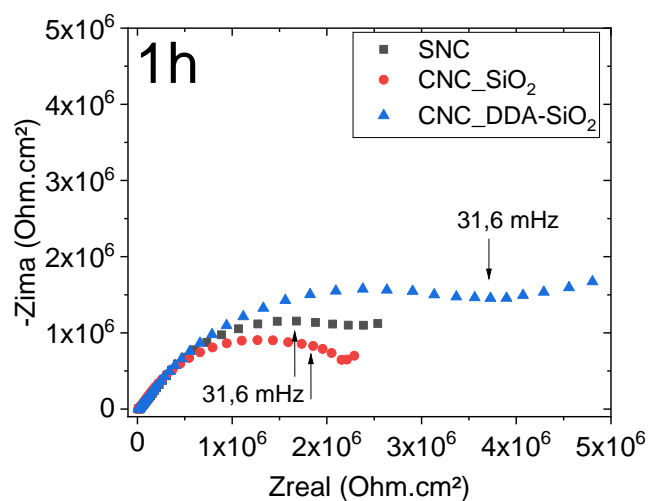
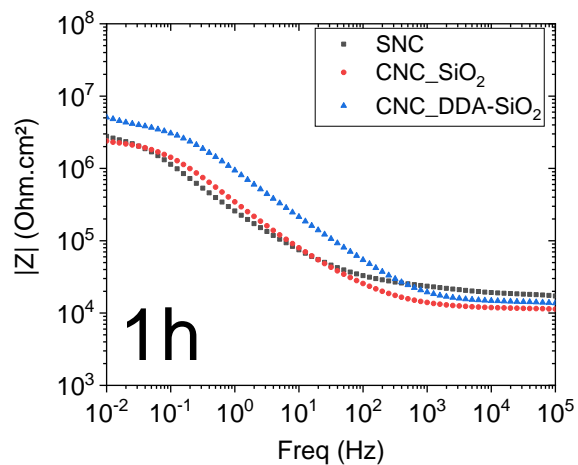
5.5.1.2 Medidas de EIE para sistemas com defeito (CDF)

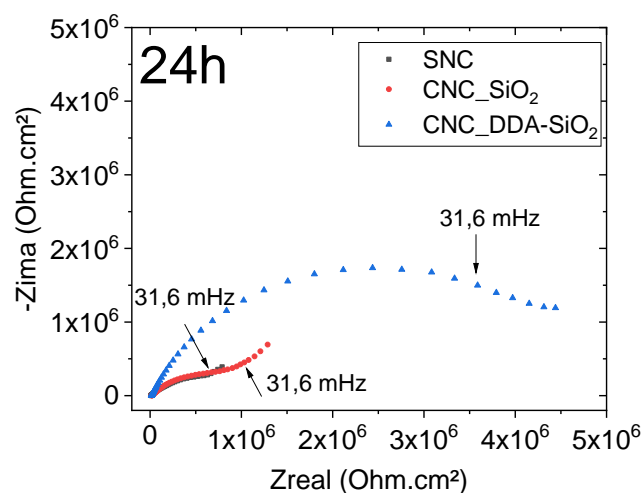
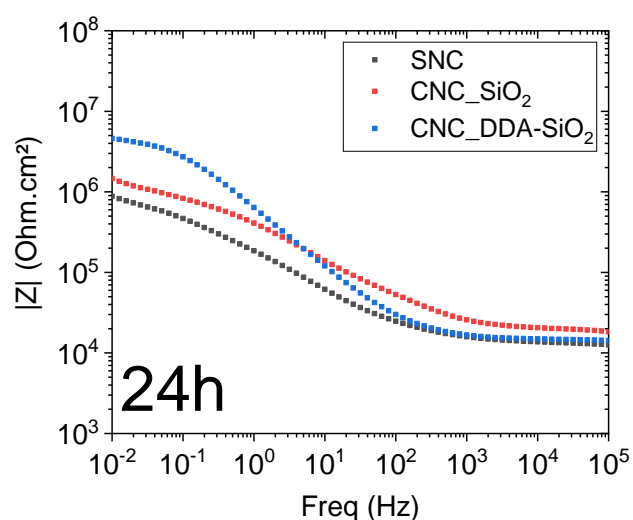
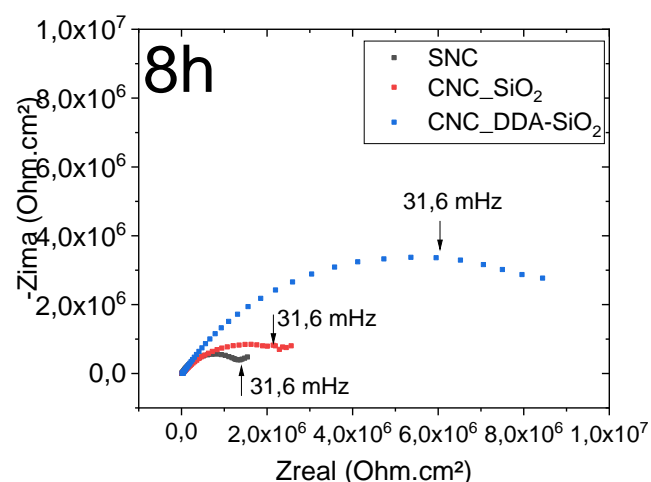
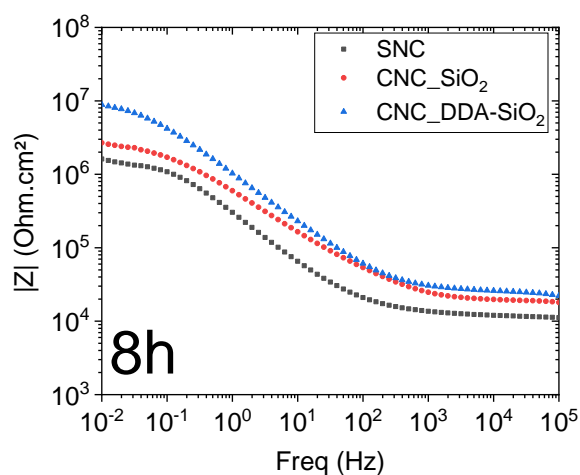
As medidas de EIE para os sistemas de corpos de prova pintados não-aditivado e aditivado com containers, com inibidor encapsulado, ou não, e com defeito (CDF) estão mostradas nas Figuras 87 a 89.

5.5.1.2.1 Aditivação com nanocontainers de sílica

A Figura 87 mostra os resultados para os sistemas de pintura com defeito contendo os containers de sílica, com inibidor DDA, encapsulado ou não, e o sistema não aditivado, para os tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h.

Figura 87 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm^2 versus frequência, Hz) e Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm^2 versus Z_{real} , Ohm.cm^2) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de sílica com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h, 4h, 8h e 24h.





Fonte: Autoria própria.

Analisando os diagramas de Bode e Nyquist obtidos, inicialmente, após 1h de imersão em solução eletrolítica, o valor do módulo de impedância em baixa frequência para o sistema contendo sílica com inibidor encapsulado é maior do que para os sistemas contendo sílica sem inibidor encapsulado e para a amostra sem aditivação (estas possuindo valores bem próximos); além do CNC_DDA-SiO₂ apresentar maiores valores de diâmetro de arco capacitivo no diagrama de Nyquist, o que indica a liberação do inibidor e proteção do metal exposto no local do defeito, neste tempo inicial

Após 4h de imersão, percebe-se que houve aumento significativo no valor de $|Z|$ em baixa frequência para a amostra contendo containers de sílica com inibidor DDA encapsulado; variando de aproximadamente 5×10^6 Ohm.cm² após 1h de imersão para 1×10^7 Ohm.cm² após 4h de imersão. Ainda, no diagrama de Nyquist obtiveram-

se maiores valores de diâmetro do arco capacitivo; ao longo de 4h de imersão, comparativamente aos sistemas não-aditivado e sem inibidor encapsulado. Tais fatos confirmam a liberação do inibidor dodecilamina a partir dos nanocontainers de sílica e sua adsorção na superfície metálica desde tempo inicial de análise (1h), com uma significativa e contínua liberação.

Para 8h de imersão, percebe-se um leve decaimento no valor de $|Z|$ em baixa frequência para a amostra aditivada e com inibidor encapsulado, o que permite dizer que ocorre uma queda na proteção conferida pelo inibidor à superfície metálica, mas esses valores são maiores que aqueles para o sistema não aditivado ou sem o inibidor.

Após 24h de imersão, esta queda no valor de $|Z|$ é um pouco mais acentuada, com valores em baixa frequência em torno de $4 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$ para o sistema aditivado e com inibidor encapsulado; contudo, comparativamente aos sistemas sem aditivação e sem inibidor encapsulado, ainda é consideravelmente maior, além deste sistema apresentar maiores valores de diâmetro dos arcos capacitivos, nos diagramas de Nyquist.

Pode-se concluir, a respeito das amostras pintadas e aditivadas com containers de SiO_2 e com inibidor encapsulado, que houve propriedade de autorreparação nos revestimentos, aumentando a proteção do sistema de pintura.

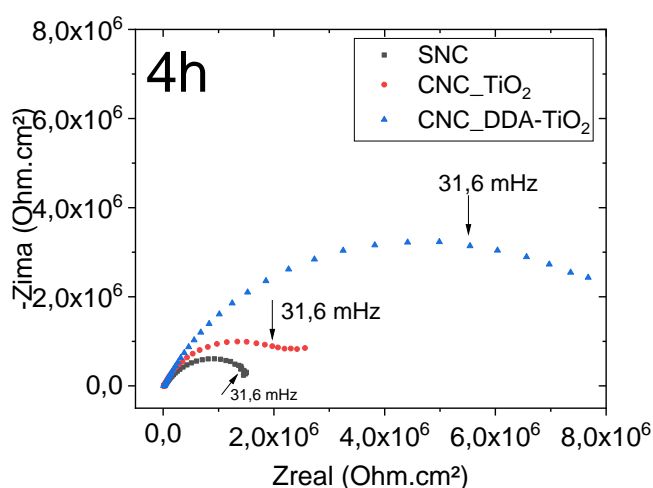
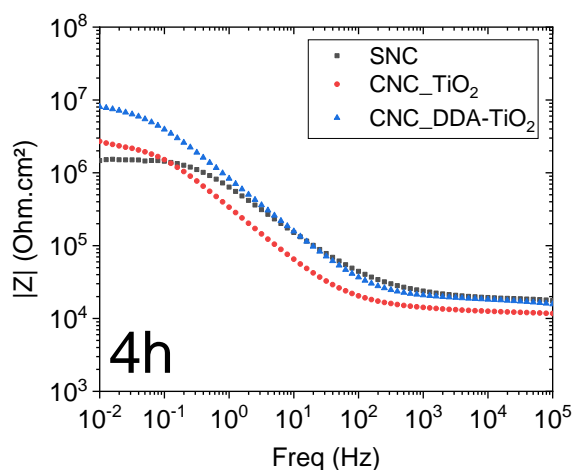
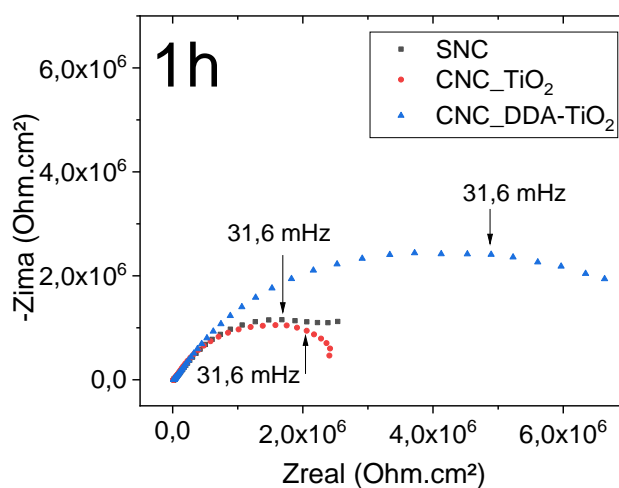
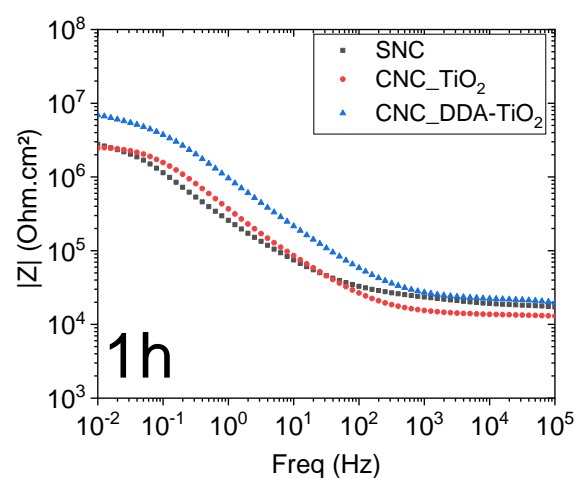
Wen et al. (2020) utilizaram sílica mesoporosa carregada com inibidor BTA para confecção de sistemas autorreparadores contendo tinta epóxi como revestimento de chapas de aço carbono. Para a avaliação do efeito autorreparador, fizeram uso da técnica EIE. As amostras de aço pintadas com tinta epóxi, aditivadas ou não, foram danificadas para a formação dos defeitos (CDF). Os diagramas de Bode e Nyquist foram similares ao obtidos neste estudo, indicando que o defeito permitiu de fato a permeação da solução de NaCl 3,5 % em massa, na região em contato com o metal e a adsorção do inibidor no aço carbono, na região do defeito.

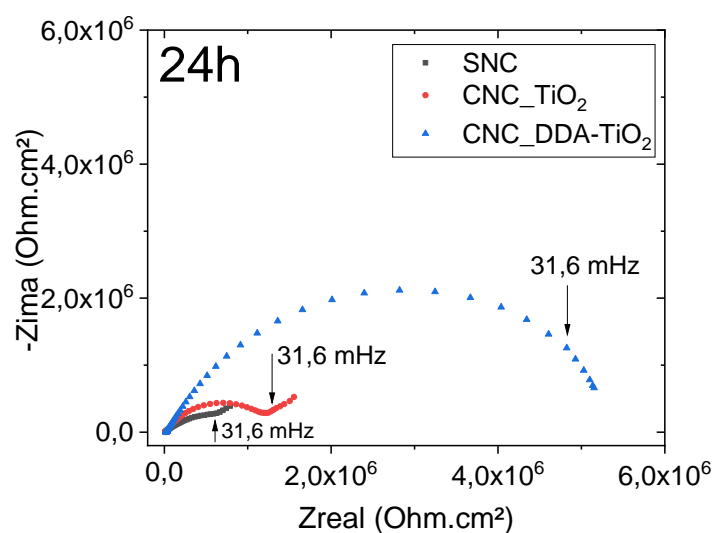
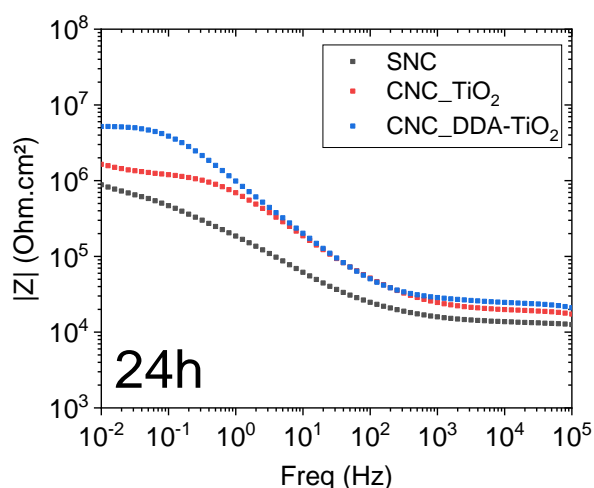
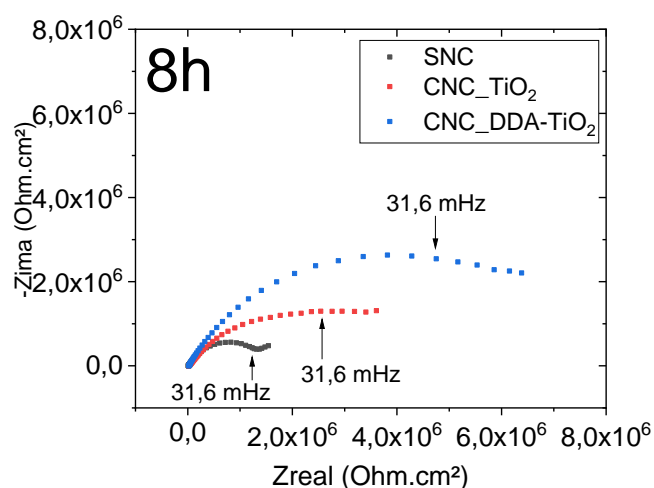
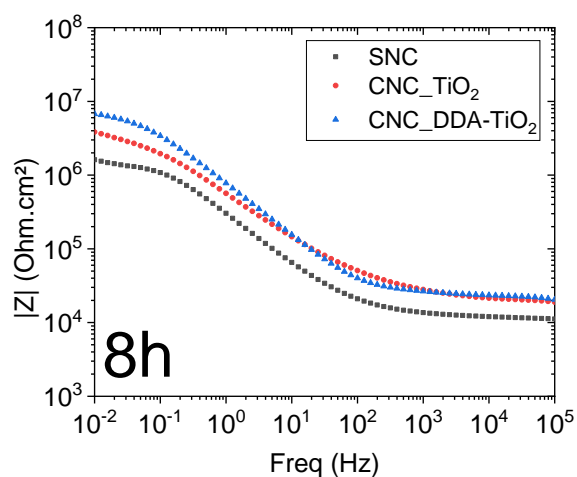
Em outro estudo, Haddadi et al. (2019) utilizaram nanoesferas de carbono com extrato walnut encapsulado para serem aplicadas como aditivos em tinta epóxi em chapas de aço carbono. A técnica EIE foi utilizada para avaliação da propriedade de autorreparação. Os autores obtiveram diagramas de Bode para as mostras aditivadas e encapsuladas (CDF) com valores de aproximadamente 10^5 Ohm.cm^2 , enquanto as amostras sem aditivação (CDF) obtiveram valores em torno de 10^4 Ohm.cm^2 , em 1h de imersão em solução eletrolítica de NaCl 3,5 % em massa.

5.5.1.2.2. Aditivação com nanocontainers de titânia

A Figuras 88 aborda os sistemas formados pelas chapas de aço pintadas e aditivadas com containers de titânia, com inibidor encapsulado, ou não, e o sistema não aditivado para os tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h; sendo todos os sistemas com defeito CDF.

Figura 88 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm² versus frequência, Hz) e Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm² versus Z_{real} , Ohm.cm²) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de titânia com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h,4h,8h e 24h.





Fonte: Autoria própria.

Dados os diagramas de Bode e Nyquist apresentados, pode-se sugerir que inicialmente, em 1h de imersão das chapas pintadas e com defeito (CDF) em solução eletrolítica, as amostras não-aditivadas, SNC, e aditivadas sem inibidor encapsulado, SNC-TiO₂ obtiveram valores de módulo de impedância em baixa frequência em torno de 3×10^6 Ohm.cm² menor do que o valor de $|Z|$ da amostra CNC_DDA-TiO₂, de valor aproximadamente 7×10^6 Ohm.cm². Um aumento no diâmetro de arco capacitivo é observado para a amostra aditivada e com inibidor encapsulado, confirmando uma maior proteção à corrosão, mesmo em tempo inicial de imersão.

Em 4h de imersão, observou-se que, em relação a amostra CNC_DDA-TiO₂, houve um aumento sutil no valor de $|Z|$ em baixa frequência em relação ao tempo de 1h de imersão, indicando que a liberação do inibidor ocorreu de forma mais significativa na primeira hora, com a manutenção da proteção em 4h de imersão,

contudo, sem um aumento deste parâmetro indicando que possivelmente houve pouca liberação adicional de inibidor. Em relação à amostra SNC percebe-se um leve decaimento de módulo de impedância em baixa frequência. Já a amostra SNC-TiO₂ obteve valor semelhante ao de 1h de imersão.

Já para 8h de imersão, percebe-se um sutil decaimento na proteção conferida pelo inibidor de corrosão na superfície metálica, dada a diminuição do valor de módulo de impedância em baixa frequência se comparado ao tempo de 4h de imersão; também constatado na diminuição dos valores de impedância do diâmetro de arco capacitivo no diagrama de Nyquist. O valor do $|Z|$ para o sistema aditivado e com inibidor foi superior aos valores para os outros sistemas, não aditivado e sem inibidor.

Finalmente, em 24h de imersão, ocorre o decaimento dos valores de $|Z|$ em baixa frequência para todos os três sistemas, SNC, CNC_TiO₂ e CNC_DDA-TiO₂. Contudo, mesmo após esse tempo de imersão, os valores de módulo de impedância ainda são maiores para a amostra CNC_DDA-TiO₂, com valor de 5×10^6 Ohm.cm², maior do que para SNC, 9×10^5 Ohm.cm², e CNC_TiO₂, aproximadamente 1×10^6 Ohm.cm². No diagrama de Nyquist, maior diâmetro de arco capacitivo é constatado para a amostra aditivada e encapsulada, em relação às outras duas amostras.

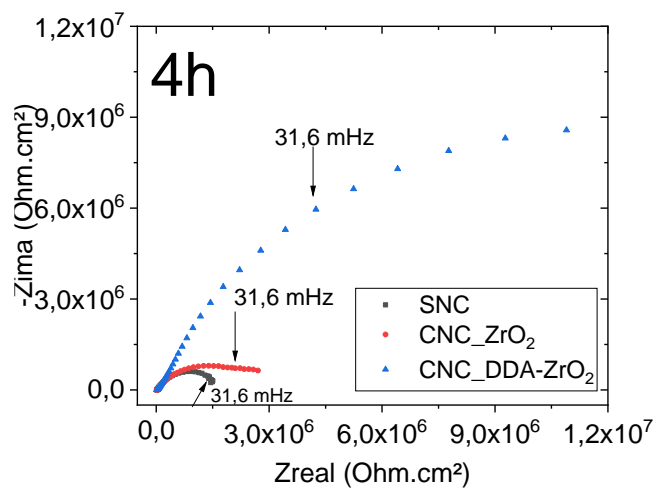
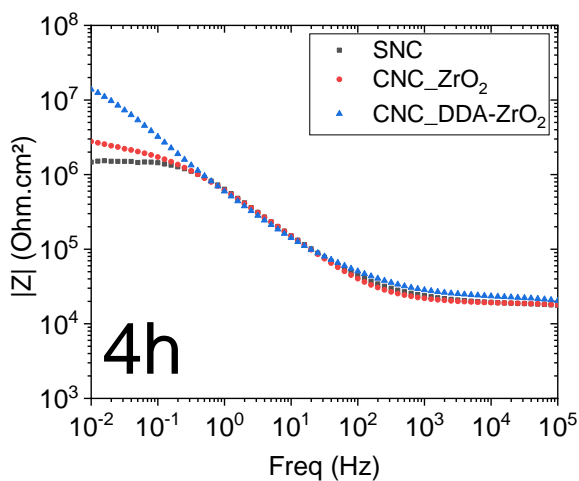
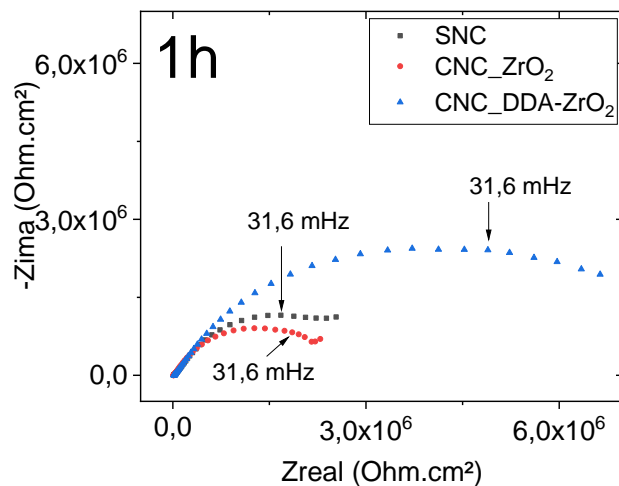
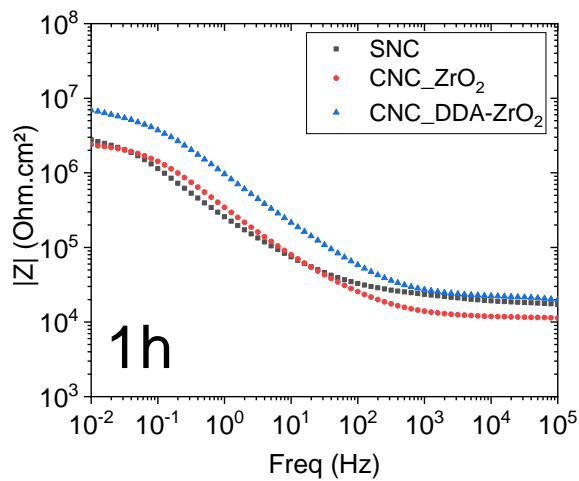
De uma forma geral, pode-se concluir que as amostras aditivadas com TiO₂ e encapsuladas com DDA aumentaram a performance anticorrosiva dos revestimentos aditivados, desenvolvendo o poder de autorreparação.

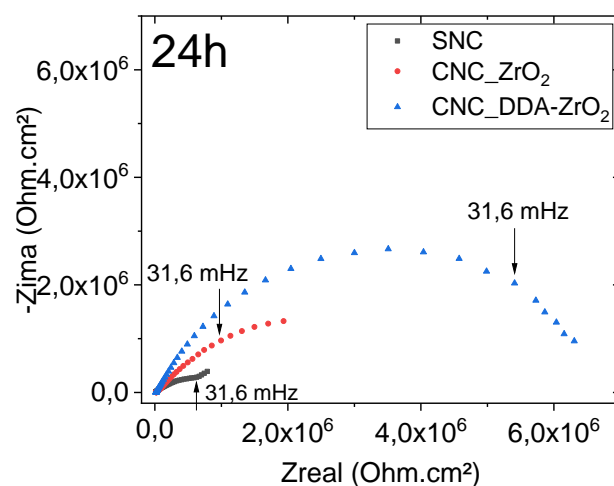
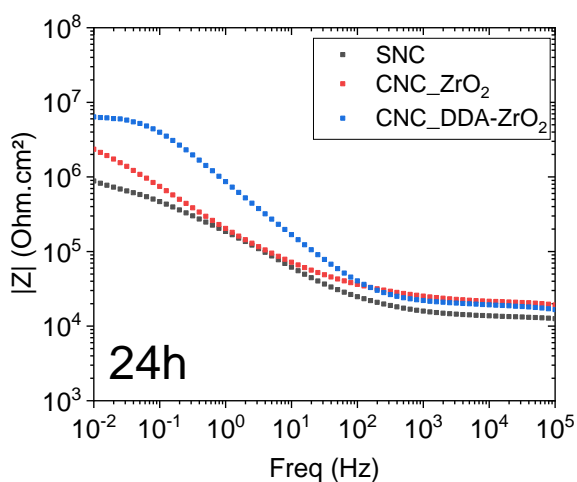
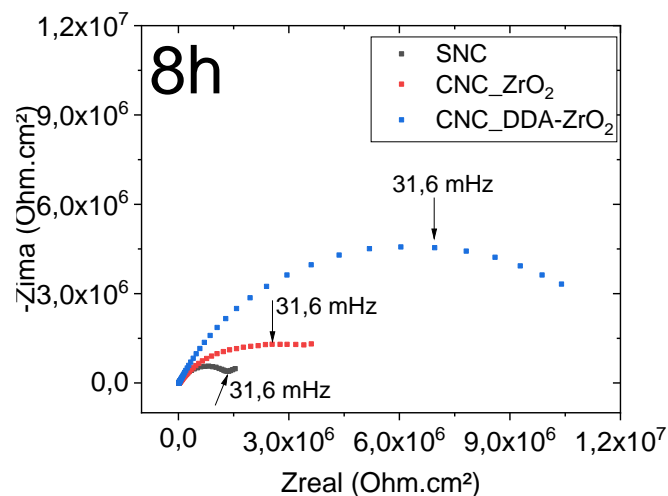
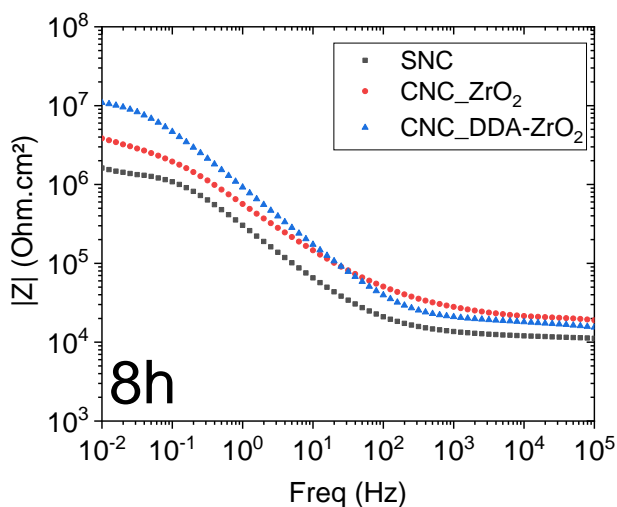
Balaskas et al. (2012) estudaram as propriedades anticorrosivas em sistemas compostos de ligas de alumínio pintados com tinta epóxi, aditivadas ou não, com nanocontainers de TiO₂ encapsulados com inibidor 8-HQ. Os autores fizeram uso da técnica EIE, apresentando os diagramas de Bode confeccionados, nas amostras com defeito, com aspecto semelhante ao obtido neste trabalho. Como resultado, após 24h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L, a amostra aditivada e com inibidor encapsulado atingiu valores de $|Z|$ em baixa frequência em torno de 6×10^4 Ohm.cm², sendo que a aditivada e não-encapsulada obteve valor de 1×10^4 Ohm.cm² e a SNC obteve valor de 9×10^3 Ohm.cm².

5.5.1.2.3 Aditivação com nanocontainers de zircônia

A Figura 89 mostra os resultados para corpos de prova pintados e aditivados, com defeito, contendo os containers de zircônia, com inibidor encapsulado, ou não, e o sistema não aditivado, para os tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h.

Figura 89 - Diagramas de Bode ($|Z|$, Ohm.cm² versus frequência, Hz) e Nyquist ($-Z_{\text{ima}}$, Ohm.cm² versus Z_{real} , Ohm.cm²) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com containers de zircônia com inibidor encapsulado, e não-encapsulado, em diferentes tempos de imersão 1h,4h,8h e 24h.





Fonte: Autoria própria.

Em 1h de imersão, observou-se que os valores de $|Z|$ em baixa frequência para os containers de SNC, CNC_ZrO₂ e CNC_DDA-ZrO₂ foram de aproximadamente $1,5 \times 10^6$ Ohm.cm², $2,5 \times 10^6$ Ohm.cm² e 7×10^6 Ohm.cm², respectivamente. De forma adicional, o diagrama de Nyquist apresentou maior diâmetro de arco capacitivo para a amostra aditivada e com inibidor encapsulado, seguido de diâmetros de arco capacitivo praticamente semelhantes para as amostras somente aditivadas sem inibidor e não-aditivadas.

Para 4h de imersão, houve o aumento no valor de módulo de impedância em baixa frequência, se comparado ao tempo de 1h, para a amostra CNC_DDA-ZrO₂, indo de 7×10^6 Ohm.cm² para $1,5 \times 10^7$ Ohm.cm², além de maiores valores de impedância no diâmetro de arco capacitivo, quando comparado com tempo menor de imersão. A amostra SNC apresentou valor de $|Z|$ de $1,5 \times 10^6$ Ohm.cm², sendo

interessante observar que a amostra aditivada e com inibidor encapsulado possui valor de módulo de impedância uma ordem de grandeza maior do que a amostra não-aditivada, indicando a liberação e adsorção do inibidor de corrosão na superfície metálica.

Em 8h de imersão, observou-se um leve decaimento no valor de módulo de impedância para a amostra aditivada e com inibidor encapsulado, contudo ainda significativamente maior do que para a amostra SNC e CNC_ZrO₂. Ainda, no diagrama de Nyquist, maior diâmetro de arco capacitivo para CNC_DDA-ZrO₂ em relação às outras duas amostras, pode ser observado.

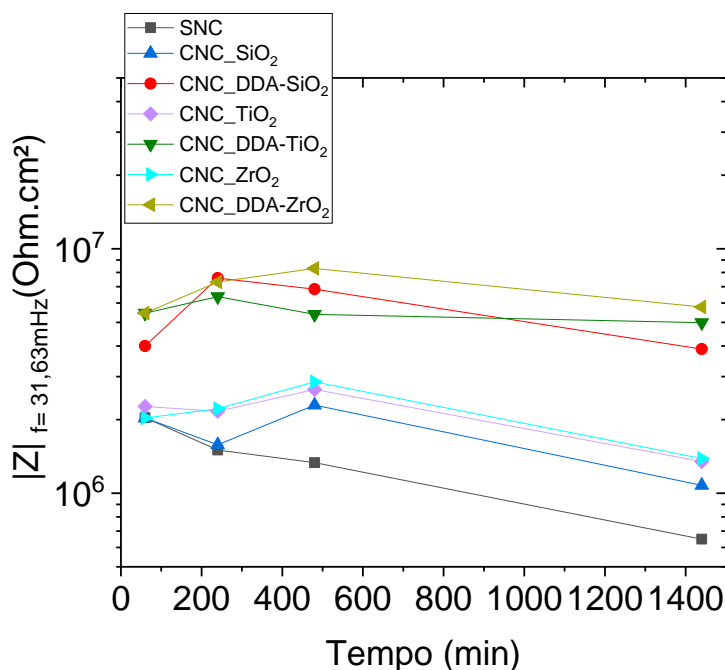
Em 24h de imersão, ocorre o decaimento nos valores de módulo de impedância em baixa frequência para todas as amostras em relação a 8h de imersão, indicando uma redução da barreira protetiva; contudo, tal parâmetro ainda é maior para a amostra aditivada e com inibidor encapsulado; bem como o diâmetro de arco capacitivo é maior, em Nyquist.

Portanto, analisando os resultados, pode-se concluir que o inibidor encapsulado em nanocontainers de zircônia e aditivados na tinta foi satisfatoriamente liberado para atuar como uma proteção à superfície metálica, nos sistemas com defeito (CDF), e assim, retardar a evolução do processo corrosivo no local do defeito.

Fazendo um comparativo dos três containers apresentados (sílica, titânia e zircônia); os containers de zircônia apresentaram valores maiores de $|Z|$ em baixa frequência ao longo dos tempos iniciais (1h, 4h e 8h), e também no tempo de 24h de imersão, indicando uma maior proteção conferida à superfície metálica na região dos defeitos, e como consequência, um melhor desempenho de autorreparação. Tal fato pode ser associado também a uma maior porcentagem de encapsulamento de inibidor de corrosão nesses containers (15,6%), comparados aos de sílica e titânia; sendo um indício da explicação desse melhor desempenho.

Com o intuito de deixar mais didática a comparação entre os valores de módulo de impedância em baixa frequência ao longo do tempo de imersão, traz-se o gráfico da Figura 90, que correlaciona os valores de $|Z|$ na frequência de 31,63 mHz ao longo do tempo de imersão, para os sete sistemas estudados.

Figura 90 - Gráfico correlacionando $|Z|$, Ohm.cm² versus tempo de imersão (min) para as chapas de aço carbono revestidas com tinta epóxi, com defeito (CDF), aditivadas com nanocontainers (10% m/m em base seca) e não aditivada, imersas em solução NaCl 0,1 mol/L.



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que, em 1h de imersão, os valores de $|Z|$ para as chapas pintadas, aditivadas e não-encapsuladas (CNC_SiO₂, CNC_TiO₂ e CNC_ZrO₂) e também para a chapa pintada e sem aditivação (SNC) possuem valores próximos; contudo, menores do que os das chapas aditivadas e encapsuladas (CNC_DDA-SiO₂, CNC_DDA-TiO₂ e CNC_DDA-ZrO₂), indicando que mesmo em tempos iniciais houve a liberação do inibidor de corrosão dodecilamina.

Ainda, em 4h de imersão, as amostras CNC_DDA-SiO₂, CNC_DDA-TiO₂ e CNC_DDA-ZrO₂ apresentaram um aumento nos valores de $|Z|$ comparativamente ao tempo inicial de imersão, o que indica uma maior proteção à superfície metálica, sugerindo uma maior liberação de inibidor de corrosão e a formação de um filme adsorvido à superfície metálica mais eficiente.

Após 8h de imersão, o valor de $|Z|$ apresenta um leve aumento para a amostra CNC_DDA-ZrO₂, indicando uma maior liberação de inibidor; enquanto que para as amostras CNC_DDA-SiO₂ e CNC_DDA-TiO₂, já ocorre um leve decaimento nos valores de módulo de impedância. Ainda, para as amostras aditivadas e sem inibidor encapsulado, é interessante notar que todas apresentaram um aumento no $|Z|$, diferentemente do apresentado para a amostra SNC, e uma possível explicação seria

a liberação do surfactante CTAB, que como já afirmado para a cinética, confere uma certa proteção à superfície metálica.

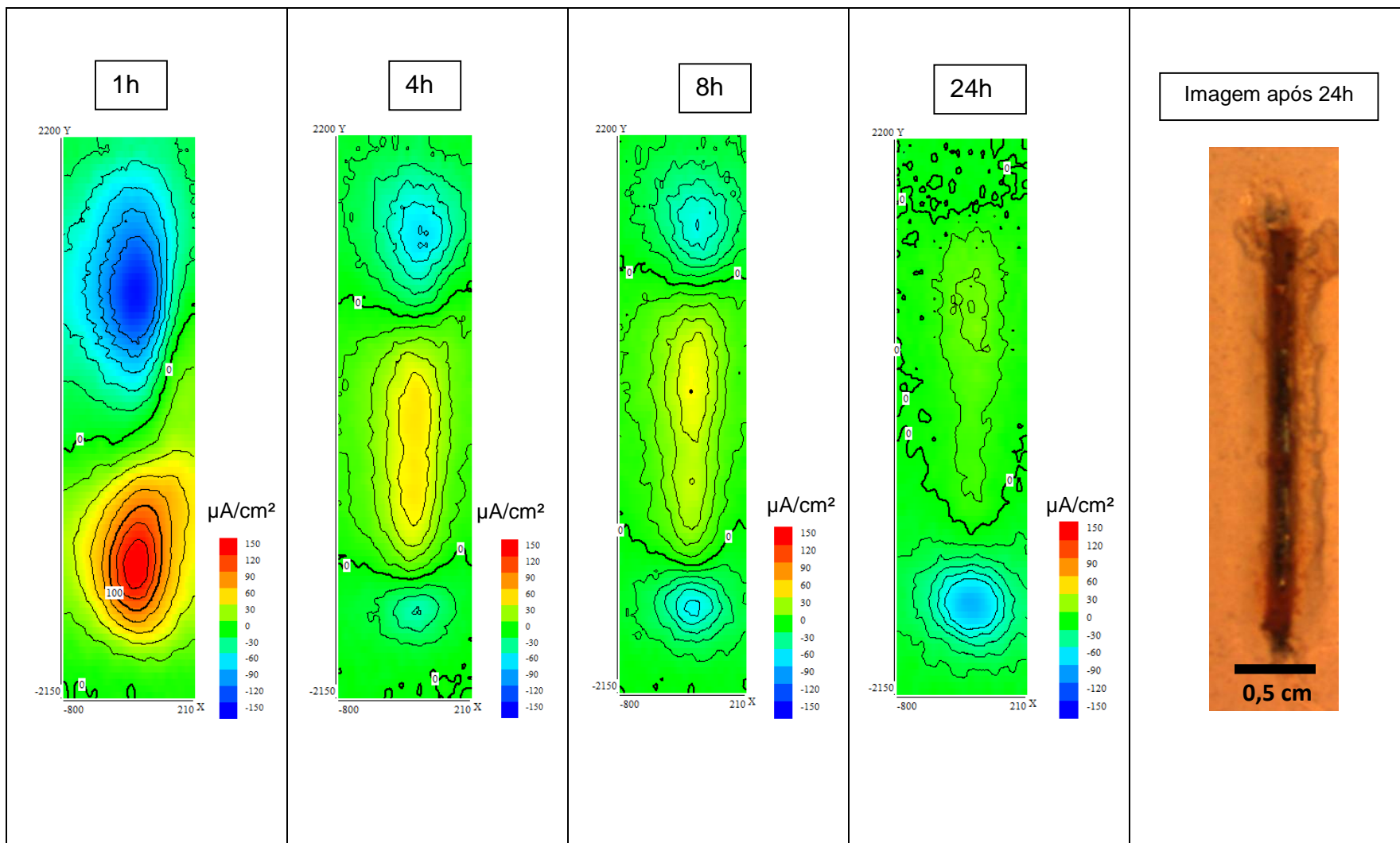
Finalmente, após 24h de imersão, ocorre o decaimento de $|Z|$ para a grande maioria das amostras em relação ao tempo de 8h de imersão, exceto para a CNC_DDA-TiO₂, que mantém o valor de módulo de impedância. Dessa forma, há a redução da proteção da superfície metálica; contudo ainda assim os valores de $|Z|$ são maiores para todas amostras aditivadas e encapsuladas em relação à SNC e às aditivadas e não-encapsuladas. Conclui-se, portanto, que o efeito autorreparador dos sistemas com inibidor de corrosão foi observado.

5.5.2 Medidas de SVET

A técnica de SVET é conhecida por ser uma análise localizada, e é amplamente utilizada nos estudos envolvendo revestimentos autorreparadores. O intuito principal é verificar a ação do inibidor de corrosão no defeito provocado na tinta aditivada com containers com inibidores encapsulados, e assim poder comparar as densidades de correntes iônicas com o sistema em que não houve aditivação (branco).

As Figuras 91,92,93 e 94 mostram os mapas de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtidos para as amostras sem aditivação e com aditivação de containers com inibidor, respectivamente, dos containers de sílica, titânia e zircônia. A mesma escala foi utilizada em todas as amostras, para efeitos de comparação.

Figura 91 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura não aditivado imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão



Fonte: Autoria própria.

Figura 92 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de sílica com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.

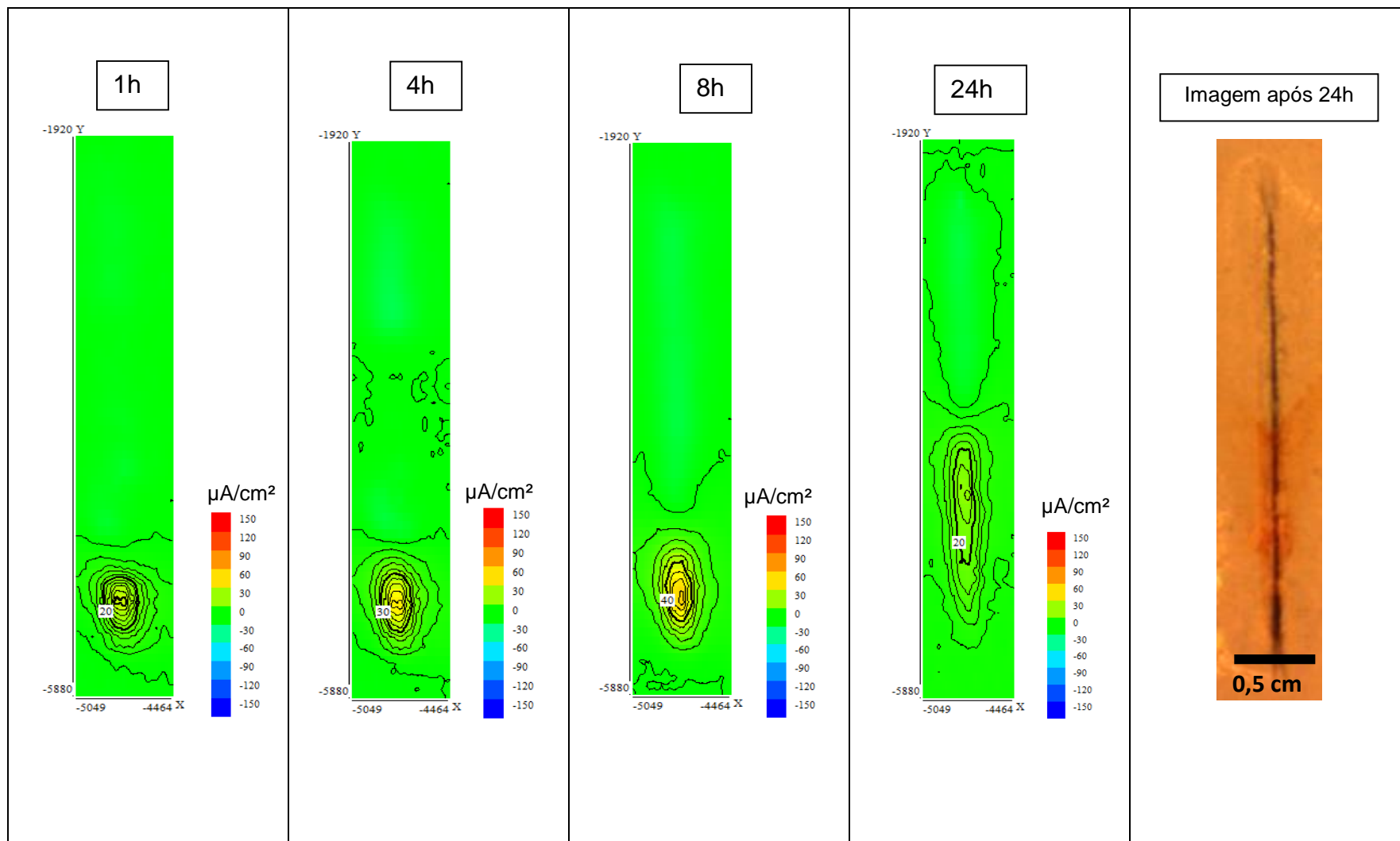


Figura 93 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de titânia com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.

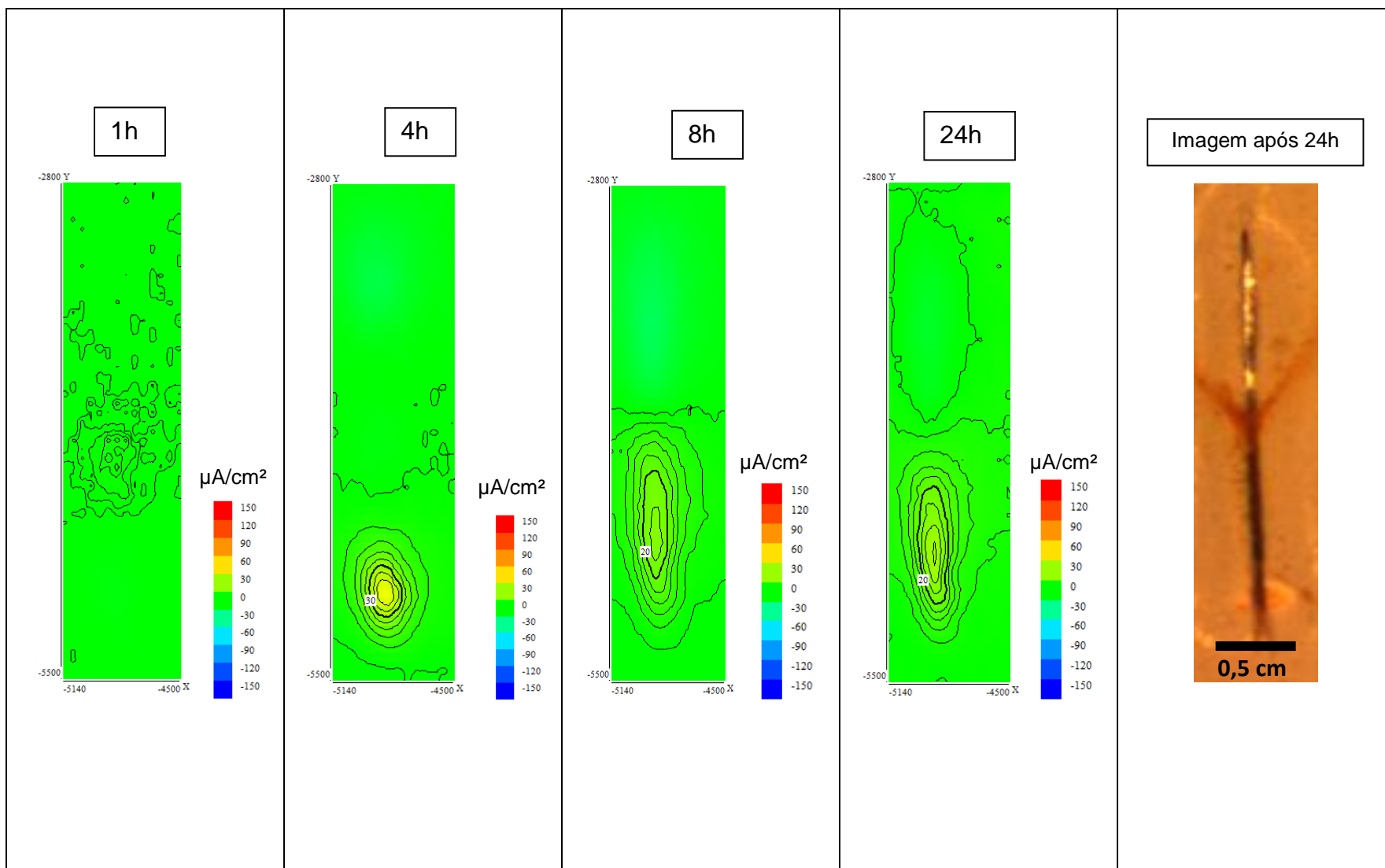
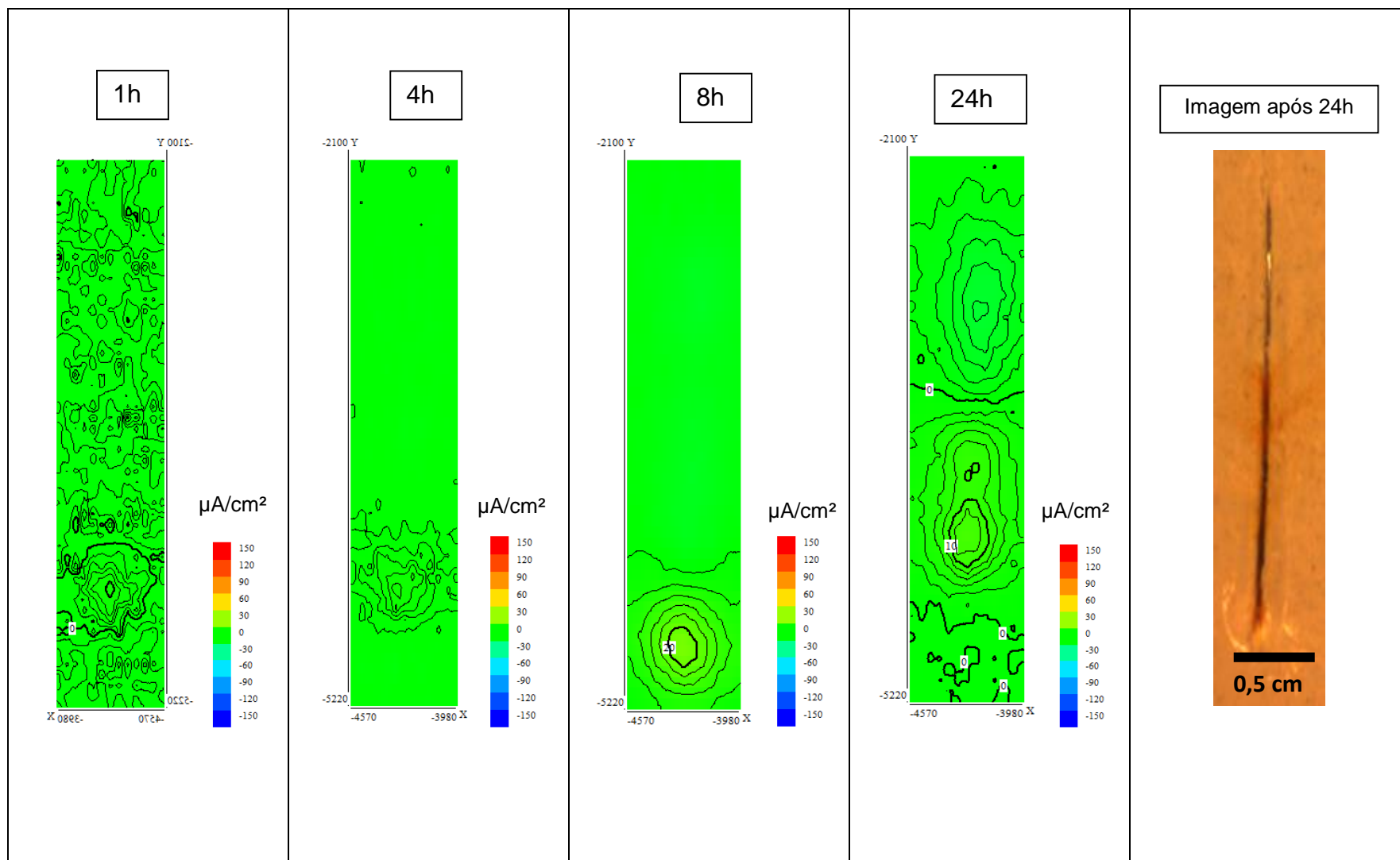


Figura 94 - Mapa de densidade de corrente iônica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtido por SVET para o sistema de pintura contendo containers de zircônia com dodecilamina encapsulada imerso em NaCl 0,01 mol/L nos tempos de imersão de 1h, 4h, 8h e 24h e imagem de microscopia ótica da amostra após 24h de imersão.



Em relação à amostra de aço carbono revestido com tinta epóxi e não-aditivada, SNC, Figura 91, altas densidades de corrente iônica catódicas e anódicas são observadas após 1h de imersão, visualmente reconhecidas pelas zonas azul (catódica) e vermelha (anódica) nos mapas de densidade de corrente, indicando a ocorrência do processo corrosivo. Posteriormente, até em torno de 8h de imersão, ocorre o alastramento da zona corroída ao longo do defeito provocado, com a redução da densidade de corrente anódica, dada a formação de produto de corrosão que funciona como uma barreira física no local do defeito. Ainda, após 24h de imersão, percebem-se menores valores das densidades de corrente iônica, e conseqüentemente elevada quantidade de produto de corrosão formados na região do defeito, como observado pela imagem de MO, evidenciando a corrosão da chapa pintada com tinta não-aditivada, branco.

A Figura 92 diz respeito à amostra de aço carbono revestido com tinta epóxi aditivada com containers de sílica com inibidor encapsulado, CNC DDA-SiO₂. Em relação às primeiras horas de imersão, até em torno de 4h, percebe-se uma junção de linhas de corrente na região inferior da amostra com densidade de corrente iônica anódica de valor não tão elevado (caracterizada pela coloração amarela), indicando que nesta região se inicia o processo corrosivo. Após 8h de imersão, ocorre um alastramento da densidade de corrente anódica, indicando evolução da corrosão, e uma leve densidade de corrente catódica na região do defeito não corroída. Após 24h, ocorre redução das densidades de corrente iônica, devido aos produtos de corrosão. Contudo, comparativamente à amostra não-aditivada (branco), ocorreu a redução significativa destes produtos, observada pela MO após 24h de imersão, indicando a liberação da dodecilamina na região do defeito provocado e proteção contra a corrosão.

Em relação à amostra composta de aço carbono revestido com epóxi contendo os containers de titânia com inibidor encapsulado, CNC DDA-TiO₂ (Fig. 93), pode-se afirmar que nos tempos iniciais de imersão, até em torno de 4h, ocorreu o aparecimento das densidades de corrente iônicas anódicas na região inferior da amostra, indicando o aparecimento da zona de corrosão, sendo que a região do defeito não-corroída possui uma leve densidade de corrente catódica. Após 24h de imersão, percebe-se na imagem de MO a formação de produto de corrosão, contudo em comparação à imagem por MO do branco, a quantidade de produtos de corrosão e os valores das densidades de correntes iônicas, ao longo de 24h de imersão, foram

significativamente menores. Tal argumento indica a liberação do inibidor dodecilamina na região do defeito provocado, protegendo a superfície metálica.

A Figura 94 reporta as amostras de aço carbono revestidas com tinta epóxi aditivada com containers de zircônia, CNC DDA-ZrO₂, com inibidor encapsulado. Pode-se perceber que, ao longo de 24h de imersão, ocorreu o aparecimento de linhas de densidade de corrente iônica, contudo, com valores extremamente baixos de densidade de corrente, caracterizado pela coloração verde ao longo do tempo de imersão. Tal fato pode ser confirmado pela imagem de MO da amostra após 24h de imersão, com o aparecimento de produto de corrosão ao longo do defeito provado; contudo em uma quantidade significativamente menor do que a amostra sem aditivação (branco). De modo semelhante ao afirmando anteriormente, tal fato indica a liberação do inibidor dodecilamina na região do defeito provocado, e a sua adsorção na superfície metálica exposta ao meio corrosivo.

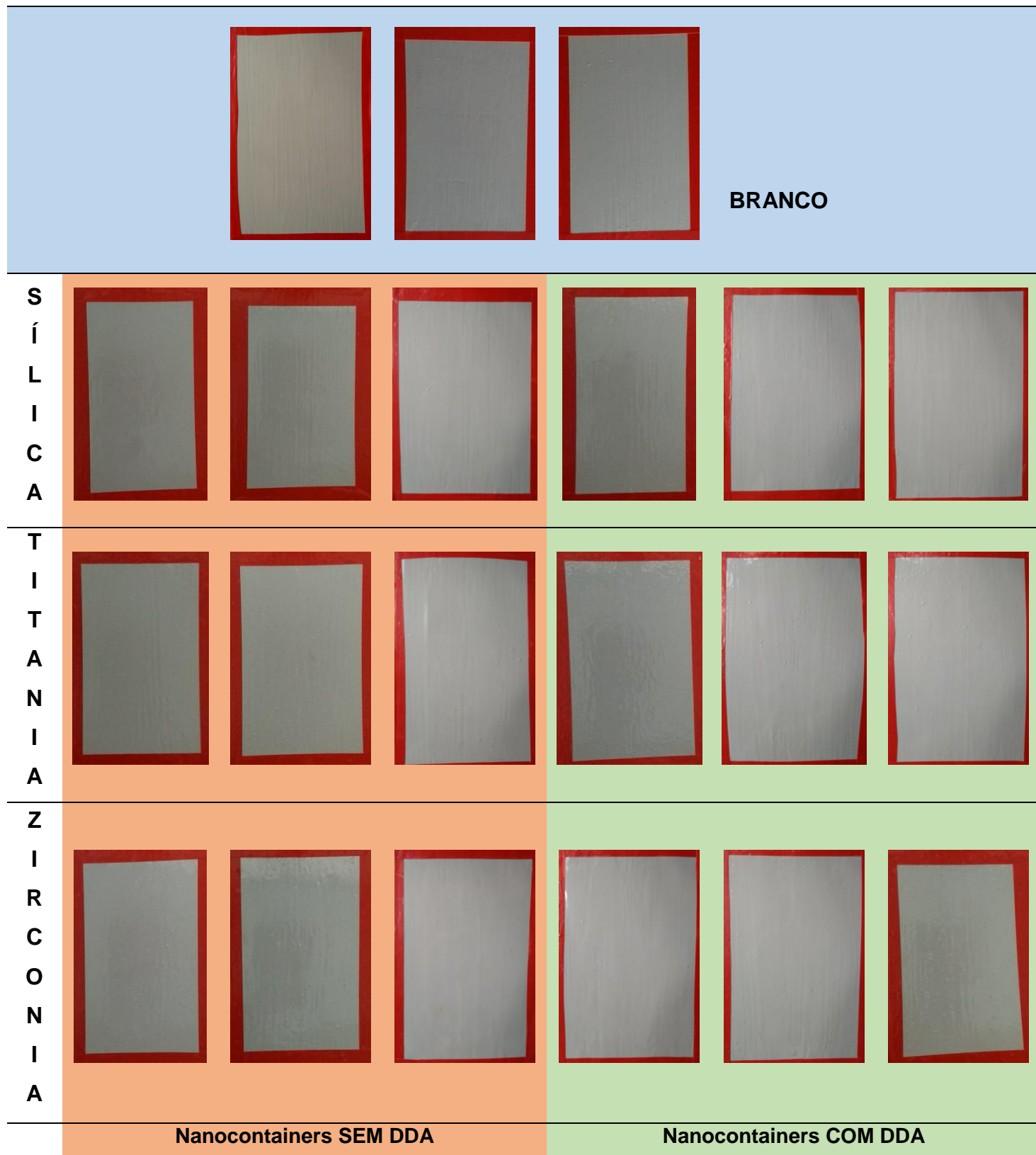
Dados os mapas de corrente iônicos obtidos, e fazendo um comparativo com os valores de porcentagem de encapsulamento atingido na TGA/DTG, percebe-se total conexão entre essas duas técnicas. A amostra revestida com containers de zircônia possuiu menores valores de densidade de corrente iônica ao longo de 24h de imersão, além de menor quantidade de produto de corrosão, e também foi que a obteve maior porcentagem de inibidor encapsulado (15,6%). Em sequência, o sistema contendo containers de titânia encapsulados obteve densidades de corrente anódicas com valores ligeiramente maior do que para o de zircônia, e possuindo porcentagem de encapsulamento ligeiramente menor (14,8%). Por último, a amostra de revestimento contendo containers de sílica obteve densidade de corrente levemente maiores do que os sistemas contendo titânia e zircônia; também possuindo porcentagem menor de encapsulamento (13,6%)

5.6 Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

Os ensaios acelerados de névoa salina são de suma importância para conhecer o desempenho de um revestimento autorreparador em situações como o uso/aplicação em ambiente industrial, por exemplo, sendo de extrema importância correlacionar o obtido nestes testes com o que se espera de um revestimento inteligente aplicado em campo.

Abaixo, a Fig. 95 mostra as imagens da superfície das amostras das chapas de aço pintadas com revestimento epóxi para os diferentes tipos de sistema.

Figura 95 - Imagens da superfície das amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema antes da exposição na câmara de névoa salina

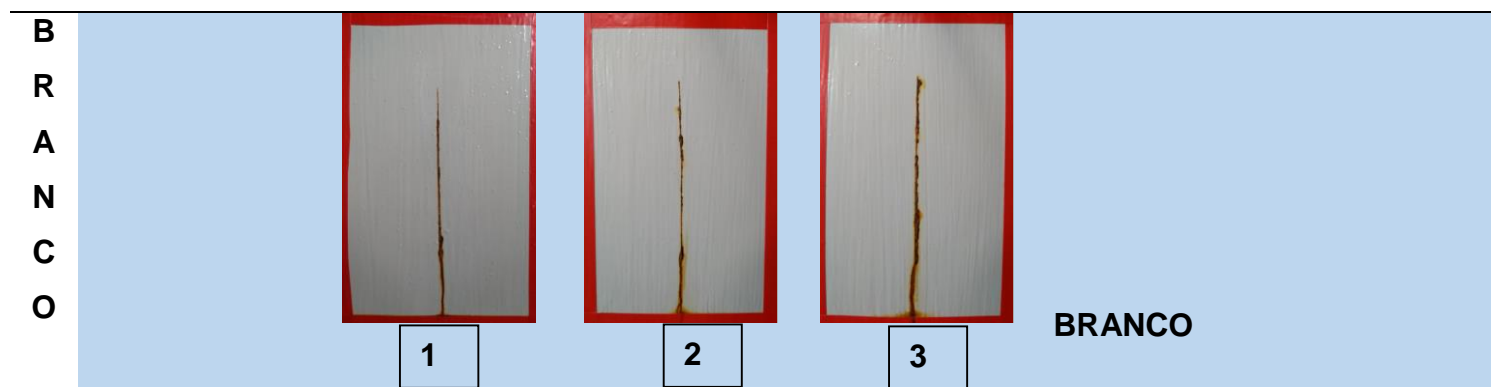


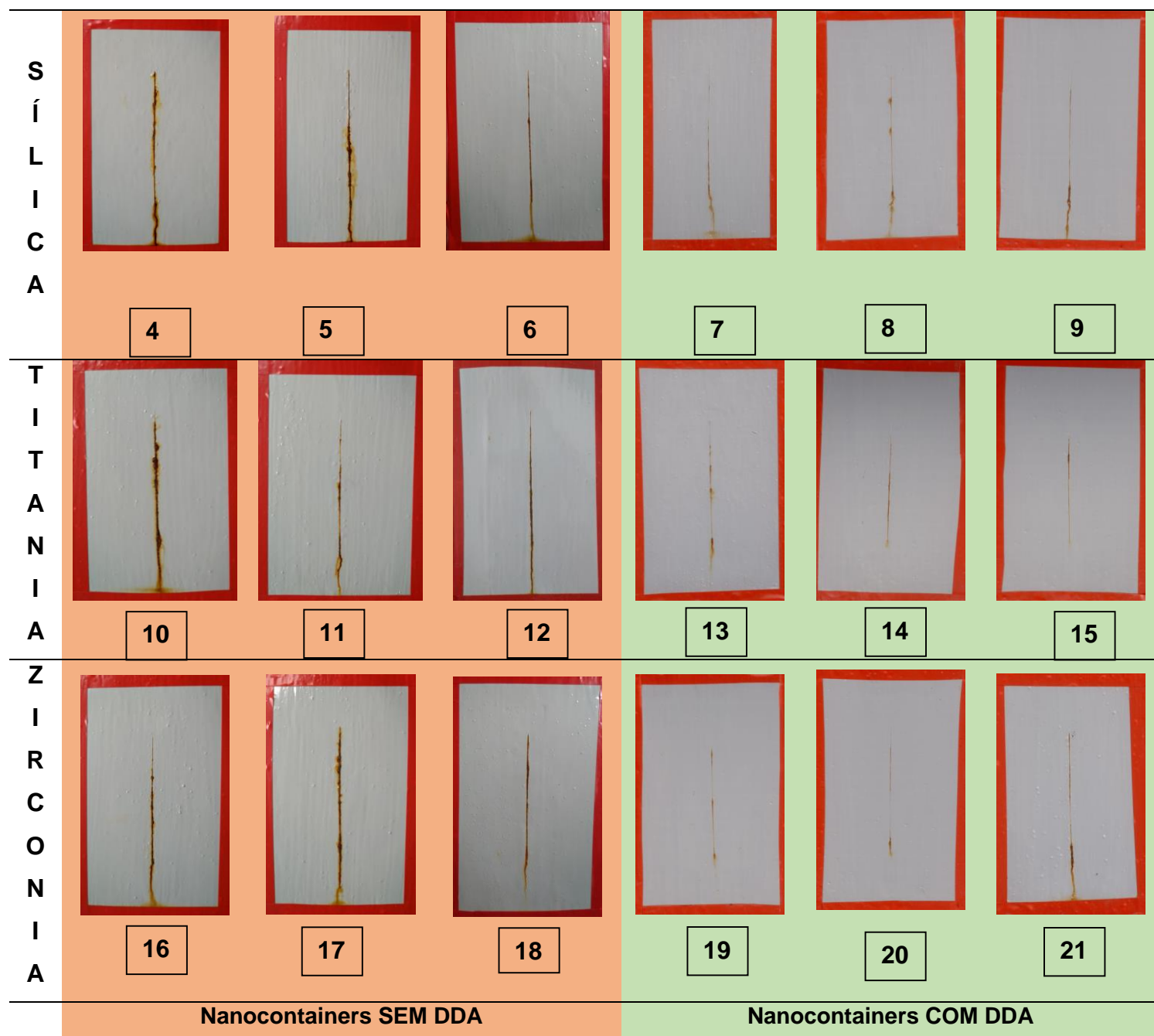
As imagens das chapas de aço carbono pintadas, Figura 95, são apresentadas para o conhecimento e análise das superfícies das chapas tanto do sistema sem aditivação (branco, em tom azul), quanto dos aditivados com containers encapsulados (contendo inibidor DDA, em tom verde) quanto os aditivados com containers sem inibidor encapsulado (sem inibidor DDA, em tom vermelho).

Percebe-se que em todas as amostras apresentadas em triplicata, não houve a presença de grandes aglomerados na superfície, que de forma evidente indicasse a má qualidade da dispersão dos containers na matriz polimérica. Ainda, após as chapas de aço serem pintadas e deixadas secar, foi realizada uma inspeção visual para detectar grânulos, imperfeições ou grandes aglomerados de containers na superfície da pintura aparente, e de fato tais elementos não foram observados, como mostrado nas imagens da Figura 95.

A Figura 96 mostra as chapas de aço carbono pintadas contendo o sistema não-aditivado (branco, em tom azul), os sistemas aditivados com containers sem inibidor encapsulado (em tom vermelho) e os aditivados com containers com inibidor encapsulado (em tom verde claro) após exposição por 720h na câmara de névoa salina.

Figura 96 - Imagens das amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h de névoa salina.





Fonte: Autoria própria.

As imagens na Figura 96, são referentes às chapas de aço carbono pintadas, com defeito provocado, e expostas por 720h em câmara de névoa salina.

Observa-se que, em relação às amostras pintadas sem aditivação, branco (em tom azul), há clara formação de quantidade significativa de produtos de corrosão na região do defeito provocado, após 720h de exposição em névoa salina.

Referente às chapas de aço pintadas com containers sem inibidor encapsulado (em tom vermelho), percebe-se a formação de produtos de corrosão ao longo do

defeito, de forma similar ou levemente menor do que para o branco, já que essas chapas também não possuíam o inibidor de corrosão encapsulado. Não se observa uma diferença no volume de produto de corrosão formado entre os diferentes tipos de containers (sílica, titânia ou zircônia), indicando que a composição dos óxidos não influencia na evolução da corrosão.

Em contrapartida, considerando as amostras pintadas e aditivadas com containers com inibidor encapsulado (em tom verde), percebe-se uma evidente diminuição da quantidade de produto de corrosão ao longo do defeito provocado, mesmo após 720h de exposição em névoa salina, e para todos os tipos de containers (sílica, titânia e zircônia). A explicação para tais resultados seria a ação do inibidor de corrosão atuando ao longo do defeito provocado, que retarda o alastramento da corrosão.

É importante observar que, o inibidor de corrosão não age impedindo a formação de produto de corrosão, já que é visível certa quantidade de óxidos de ferro (ferrugem), ao longo do defeito, mesmo para as chapas de aço pintadas e aditivadas com containers com DDA (verde). O que se espera da atuação do inibidor de corrosão é retardar/desacelerar a evolução da corrosão sob o filme de tinta, fato obtido com sucesso nos resultados desta tese.

Em se tratando do grau de empolamento dos corpos de prova após exposição à névoa salina (Figura 96), a Tabela 20 aborda a classificação conforme norma ASTM D714. Em relação ao tamanho, a escala numérica varia de 10 a 0; em que o número 10 representa a falta de empolamento, o número 8 diz respeito a empolamentos pequenos visto a olho nu e os padrões de empolamento dos números 6,4 e 2 representam aumento progressivo do empolamento. A frequência é caracterizada pelos termos denso (D), médio denso (MD), médio (M) e pouco denso (F).

Tabela 20 – Classificação do grau e frequência de empolamento das amostras posteriormente à névoa salina, seguindo norma ASTM D714.

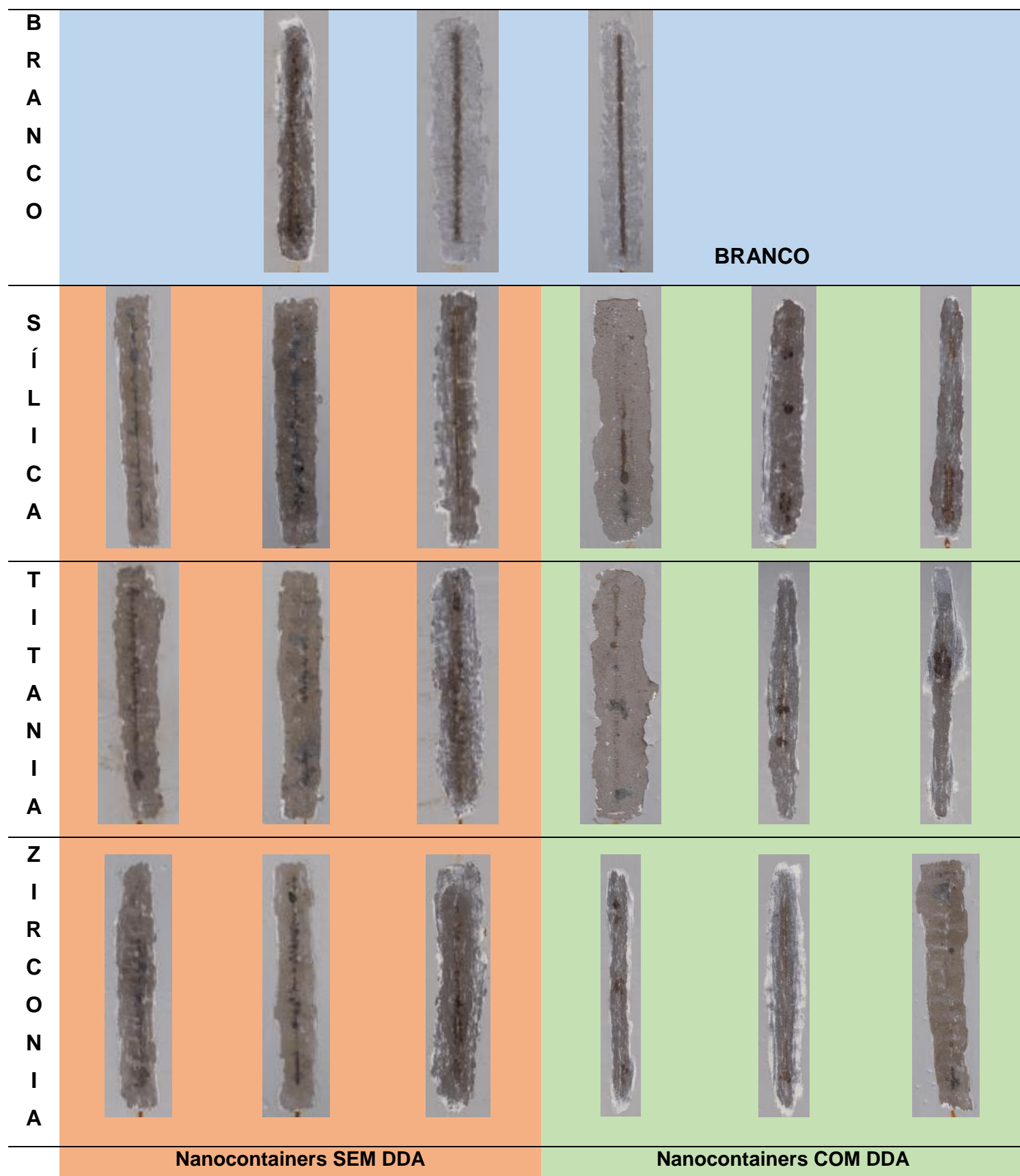
Amostra (Figura 96)	Escala numérica (10 a 0)	Frequência (D; MD; M e F)
1	10	--
2	10	--
3	10	--

4	8	F
5	8	MD
6	8	M
7	10	--
8	10	--
9	10	--
10	8	MD
11	8	D
12	8	F
13	8	F
14	10	--
15	10	--
16	6	F
17	6	F
18	8	M
19	10	--
20	10	--
21	8	MD

Em relação aos resultados da Tabela 20 acima, pode-se dizer que a incorporação dos containers, na maioria das amostras, levou a um empolamento das chapas, mas nada tão significativo, e tal fato ocorreu principalmente nas amostras contendo containers sem dodecilamina encapsulada.

A Figura 97 evidencia a região destacada dos defeitos das chapas de aço pintadas, para os diferentes sistemas, após 720h em câmara de névoa salina. A tinta é destacada com o auxílio de um formão, para que se exponha o produto de corrosão formado e alastrado por debaixo da tinta, com início na região do defeito exposta.

Figura 97 - Imagens na região de destacamento em torno do defeito provocado nas amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h em câmara de névoa salina.



Fonte: Autoria própria.

As imagens apresentadas na Figura 97 evidenciam o alastramento dos produtos de corrosão sob a região da tinta epóxi através do defeito provocado. É interessante salientar anteriormente à discussão dos resultados que, a tinta epóxi utilizada, Interbond 998PB, é uma tinta de alto teor de sólidos, de grande aderência, e dessa forma não se esperava obter um alastramento/danificação tão significativo quanto para outras tintas menos resistentes, como as alquídicas (FALCÓN; OTUBO; AOKI, 2016), por exemplo.

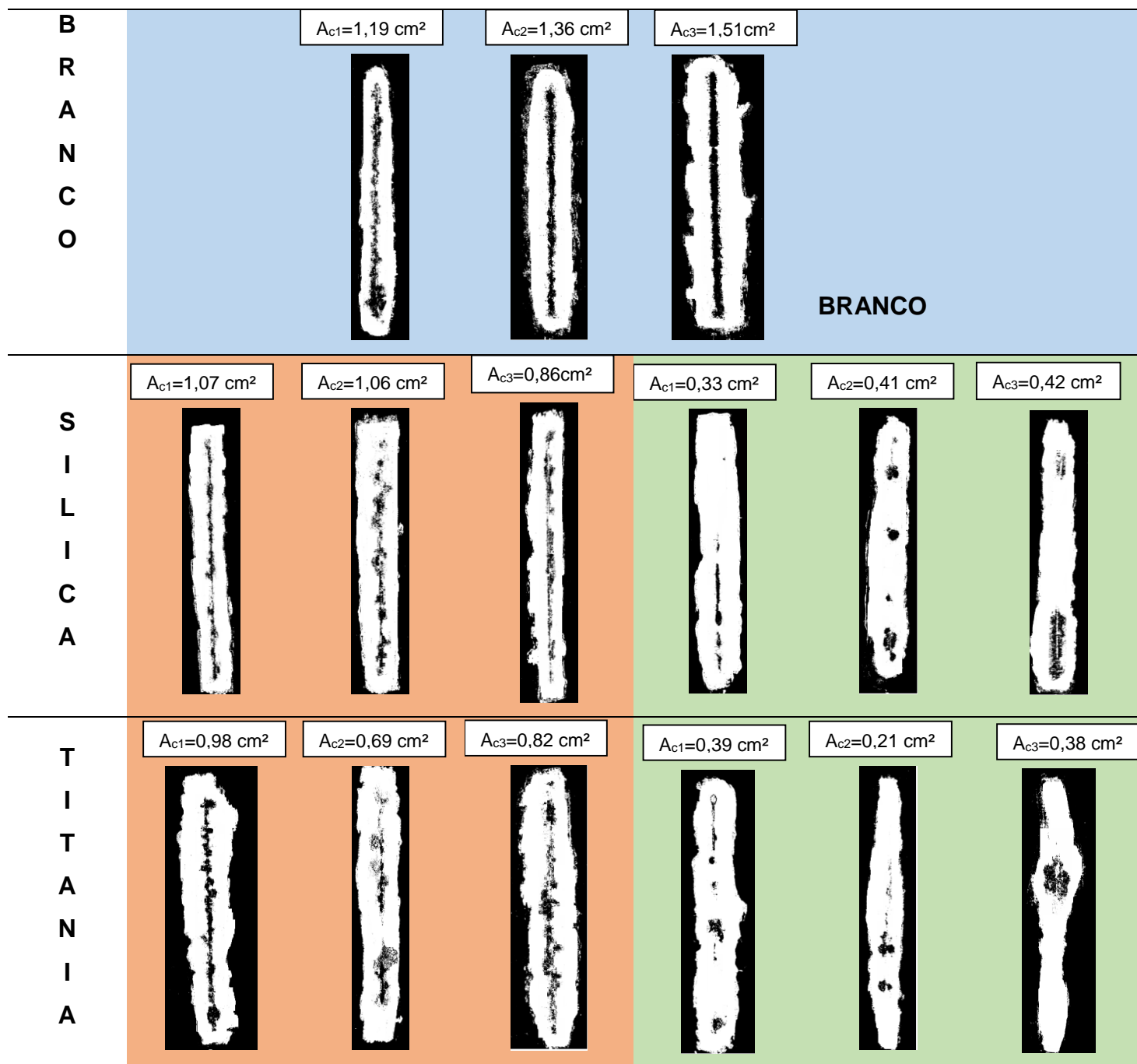
Percebe-se que, as amostras que exibem o destacamento são as chapas pintadas não-aditivadas, branco (tom azul), possuem produto de corrosão de fácil visualização ao longo do defeito provocado, e por toda a sua extensão.







De forma similar, as amostras referentes às chapas aditivadas com containers sem inibidor encapsulado (tom vermelho) apresentaram produto de corrosão aparente ao longo de toda a extensão do defeito provocado, levemente menos alastrado do que para as amostras do branco. Tal fato pode ser explicado devido ao fato dos containers, mesmo sem inibidor encapsulado, servirem como partículas selantes dos defeitos e imperfeições da tinta. De antemão, com o intuito de apenas exemplificar tal afirmação, ver-se-á no próximo tópico, 5.7, relativo ao teste de aderência, que a introdução dos containers, com ou sem inibidor encapsulado, na tinta epóxi, aumentou os valores de tensão de arrancamento para todos os sistemas, em comparação com o branco.

De forma oposta, as regiões destacadas das amostras de aço revestidas com tinta epóxi contendo inibidor de corrosão (em tom verde) mostram pequenas áreas com produto de corrosão, comparando-se com as amostras aditivadas e sem inibidor encapsulado e com o branco. Tal fato reafirma o já discutido anteriormente, que o inibidor de corrosão atuou retardando a evolução dos processos corrosivos ao longo do defeito provocado, e também, retardando o alastramento da corrosão sob o filme de tinta.

Para se ter uma noção não somente qualitativa, como mostrado na Figura 97, mas também quantitativa dos produtos de corrosão formados, será apresentado abaixo, na Fig.98, uma análise da área corroída na região dos defeitos para todos os sistemas. Com o auxílio do software ImageJ, foram confeccionadas as imagens abaixo e também se calculou a área referente aos produtos de corrosão formados no centro das imagens em cada sistema.

Figura 98 - Imagens obtidas por software, para análise quantitativa da área corroída na região de destacamento em torno do defeito provocado nas amostras das chapas de aço carbono, em triplicata, revestido com tinta epóxi para os diferentes tipos de sistema, após 720h de névoa salina.



Z I R C O N I A	$A_{c1}=0,58 \text{ cm}^2$	$A_{c2}=0,78 \text{ cm}^2$	$A_{c3}=0,72 \text{ cm}^2$	$A_{c1}=0,21 \text{ cm}^2$	$A_{c2}=0,19 \text{ cm}^2$	$A_{c3}=0,30 \text{ cm}^2$
						
	Nanocontainers SEM DDA			Nanocontainers COM DDA		

Fonte: Autoria própria.

Em relação às amostras de aço carbono pintadas com tinta epóxi não-aditivadas, branco, as áreas de corrosão calculadas foram de $1,19 \text{ cm}^2$; $1,36 \text{ cm}^2$ e $1,51 \text{ cm}^2$, indicando boa reprodutibilidade nas triplicatas que foram expostas.

Já para as amostras de aço carbono pintadas e aditivadas com containers sem inibidor encapsulado (em tom vermelho) as áreas de corrosão para as triplicatas foram: $1,07 \text{ cm}^2$, $1,06 \text{ cm}^2$ e $0,86 \text{ cm}^2$ para os containers de sílica; $0,98 \text{ cm}^2$, $0,69 \text{ cm}^2$ e $0,82 \text{ cm}^2$ para os containers de titânia e $0,58 \text{ cm}^2$, $0,78 \text{ cm}^2$ e $0,72 \text{ cm}^2$ para os containers de zircônia.

Novamente, os resultados obtidos reafirmam a teoria de que a aditivação dos containers deve ser responsável por selar poros e imperfeições das tintas, dados valores menores de área corroída se compararmos com o branco. Percebe-se que os containers de sílica foram os que apresentaram área de corrosão levemente maior, seguida dos containers de titânia e zircônia, respectivamente.

Em se tratando dos sistemas aditivados com containers contendo dodecilamina (em tom verde), os resultados de área corroída foram: $0,33 \text{ cm}^2$, $0,41 \text{ cm}^2$ e $0,42 \text{ cm}^2$ para os containers de sílica; $0,39 \text{ cm}^2$, $0,21 \text{ cm}^2$ e $0,38 \text{ cm}^2$ para os containers de titânia e $0,21 \text{ cm}^2$, $0,19 \text{ cm}^2$ e $0,30 \text{ cm}^2$ para os containers de zircônia.

Comparando as áreas corroídas obtidas dos sistemas aditivados e com inibidor encapsulado com os sistemas não-aditivados, é nítida a ação inibidora da dodecilamina para evitar a propagação e alastramento da corrosão.

Fazendo um comparativo da ação inibidora com o tipo de containers utilizados, novamente se obtém o melhor desempenho da zircônia em relação às amostras de

sílica e titânia, com menores valores de área corroída para as triplicatas. Tal resultado faz coro ao já constatado por EIE e SVET, que mostraram o bom desempenho da zircônia na aplicação em revestimentos autorreparadores.

Fálcon et al. (2016) estudaram containers mesoporosos de sílica contendo inibidor de corrosão dodecilamina e aplicando os reservatórios com DDA encapsulada em tinta alquídica sobre a superfície de aço carbono. Os ensaios acelerados de corrosão foram realizados em câmara de névoa salina, durante 720h de exposição. Os autores constataram, após o tempo de ensaio, que a amostra aditivada com containers encapsulados apresentou menor quantidade de produtos de corrosão do que a amostra sem aditivação, que apresentou grande quantidade de produtos de corrosão.

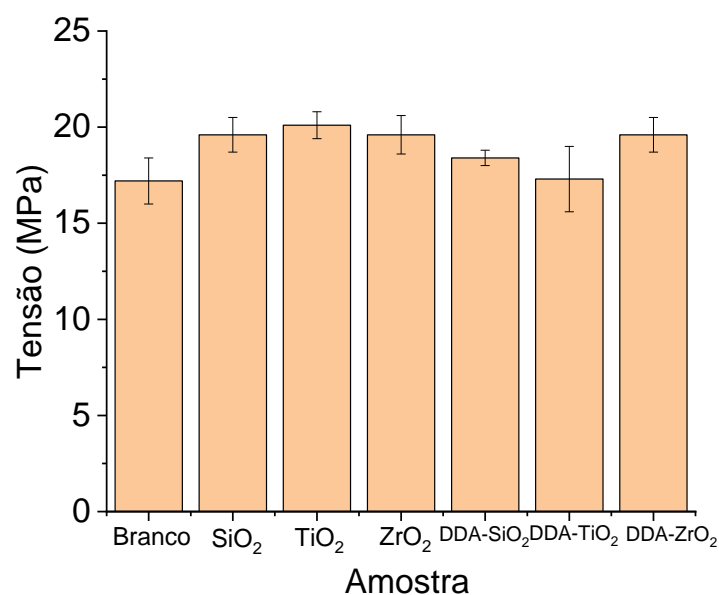
5.7 Teste de aderência (pull-off) nas amostras de aço carbono pintadas submetidas, ou não, aos ensaios de névoa salina

Nesta seção serão apresentados os resultados de teste de aderência aplicados às amostras de aço carbono pintadas não-aditivadas (branco), aditivadas com containers sem inibidor encapsulado (CNC_SiO₂, CNC_TiO₂ e CNC_ZrO₂) e aditivadas com containers com inibidor DDA encapsulado (CNC_DDA-SiO₂, CNC_DDA-TiO₂ e CNC_DDA-ZrO₂). Os resultados apresentados como medida de espessura, na seção 5.4.2. mostraram uma boa reprodutibilidade e uniformidade nas espessuras secas das chapas pintadas, e que auxilia na obtenção de bons resultados de teste de aderência. Convém lembrar que, conforme mostrado pela Figura 28, a primeira camada (75 µm) foi pintada com tinta branca e a segunda camada (75 µm) foi pintada com tinta cinza.

É importante frisar que neste tópico serão abordados os testes de aderência em duas situações: para amostras que não foram submetidas aos ensaios de névoa salina e amostras submetidas aos ensaios por 720 h em câmara de névoa salina.

Primeiramente, apresentar-se-ão os resultados relativos aos sistemas que não foram submetidos aos ensaios em câmara de névoa salina. A Figura 99 traz, em forma de gráfico, os valores de tensão de arrancamento (MPa) obtidos e a Tabela 21 correlaciona os valores de tensão de arrancamento, com desvio padrão, e o tipo de falha apresentado (coesiva ou adesiva). Foram realizadas três medidas por corpo-de-prova.

Figura 99 - Gráfico com valores de tensão de arrancamento (MPa) versus sistemas avaliados, para as chapas de aço carbono pintadas e que não foram submetidas à névoa salina.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 21 - Medidas dos dados de Tensão de arrancamento (Mpa), desvio padrão e tipo de falha, para os diferentes sistemas, considerando as chapas de aço pintadas e que não foram submetidas ao ensaio de névoa salina

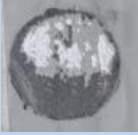





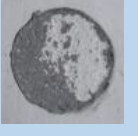





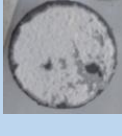
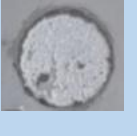






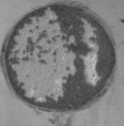



Sistema	Tensão (MPa)	Desv. padrão	Tipo de falha (considerando Amostra 1 da Figura 100)
SNC	17,2	1,2	10% coesiva em B, 30% coesiva em C e 60% coesiva em Y
CNC_SiO ₂	19,6	0,9	60% coesiva em C e 40% coesiva em Y
CNC_TiO ₂	20,1	0,7	95% coesiva em B e 5% coesiva em Y
CNC_ZrO ₂	19,6	1,0	5% Coesiva em B, 80% coesiva em C e 15% coesiva em Y
CNC DDA-SiO ₂	18,4	0,4	10% coesiva em B, 20% coesiva em C e 70% coesiva em Y
CNC DDA-TiO ₂	17,3	1,7	70% coesiva em B, 20% coesiva em C e 10% coesiva em Y
CNC DDA-ZrO ₂	19,6	0,9	10% coesiva em B, 50% coesiva em C e 40% coesiva em Y

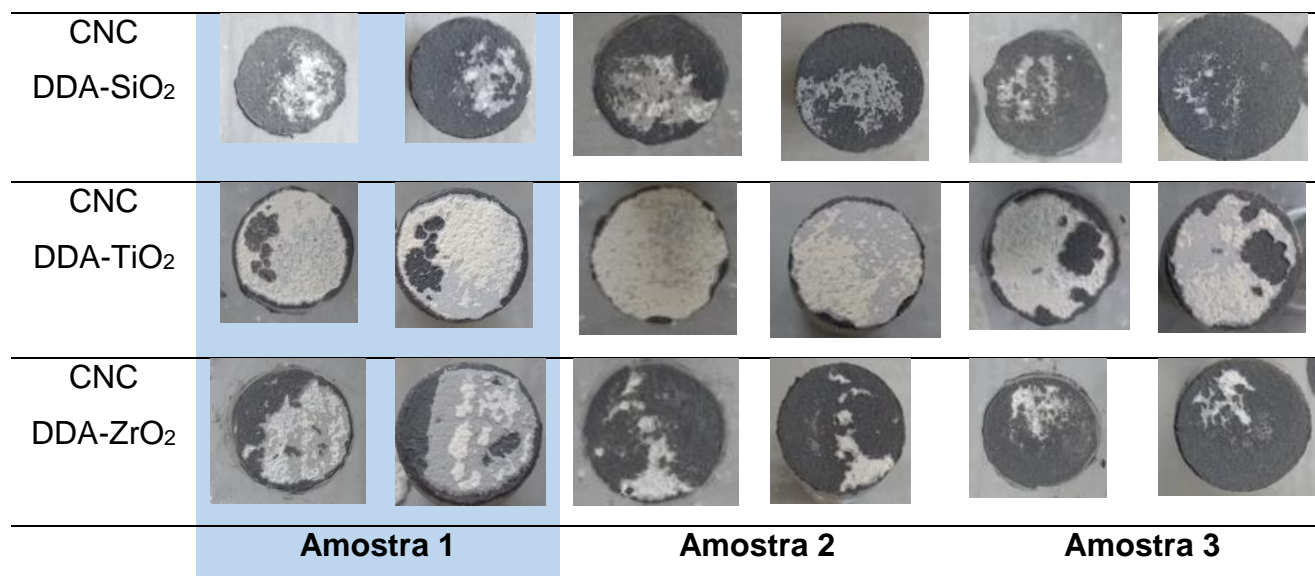
Pode-se perceber que os valores de tensão de arrancamento encontram-se em acordo com o especificado pela tinta epóxi utilizada, segundo norma N-2680, em que se objetiva ter aderência mínima de 12 MPa (PETROBRAS, 2014). É interessante observar que, o valor de tensão de arrancamento da amostra branco (17,2 Mpa) foi inferior ao valor médio obtido por todas as amostras aditivadas (contendo ou não inibidor encapsulado). Deve-se ressaltar que as barras de erro se sobrepõem, o que dificulta a comparação estatisticamente significativa entre as amostras.

Tal fato é bastante promissor uma vez que as partículas de containers sintetizados foram importantes para selar os defeitos da matriz polimérica, tornando-se mais resistente à tração do que a amostra contendo apenas a tinta epóxi. Dessa forma, conclui-se que todos os containers sintetizados, independentemente do tipo do óxido ou do fato de possuir inibidor ou não, podem atuar como pigmentos nas tintas comerciais, uma vez que agregam essa importante característica às tintas.

A Figura 100 mostra as regiões das chapas e os respectivos *stubs* destacados, para os três testes realizados em cada amostra. Dada a boa reprodutibilidade do teste, escolheu-se uma amostra de cada triplicata (em fundo azul) para servir de base para as porcentagens do tipo de falha, apresentado na Tabela 21.

Figura 100 – Imagens dos corpos de prova e respectivos *stubs*, arrancados no teste de aderência, para as três amostras analisadas, considerando as chapas de aço pintadas e que não foram submetidas à névoa salina.

Sistema	chapa	stub	chapa	stub	chapa	stub
SNC						
CNC_SiO ₂						
CNC_TiO ₂						
CNC_ZrO ₂						



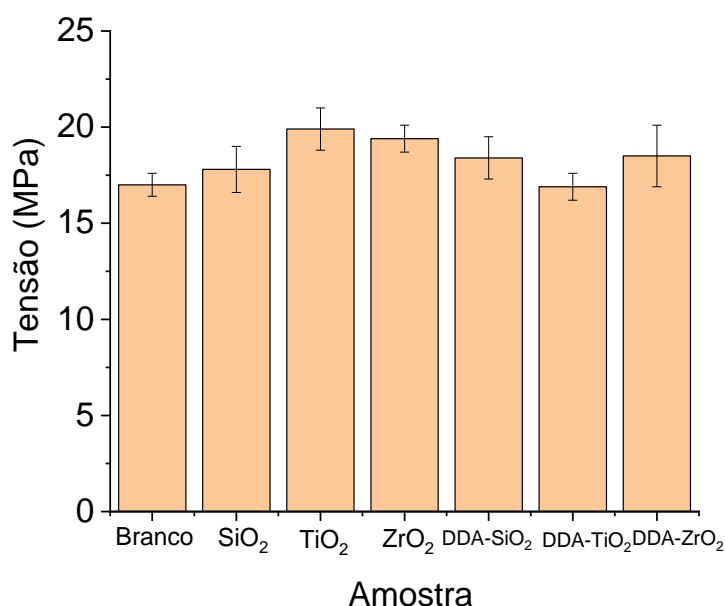
Fonte: Autoria própria.

Pelas imagens obtidas, percebe-se uma boa reprodutibilidade nos aspectos das triplicatas para cada chapa e tipo de sistema utilizado.

A seguir, serão abordados os resultados relativos aos sistemas que foram submetidos aos ensaios de névoa durante 720h.

A Figura 101 mostra os valores de tensão de arrancamento (MPa) para os sistemas após exposição por 720h em névoa salina e a Tabela 22 correlaciona os parâmetros obtidos no teste como tensão de arrancamento, desvio padrão das triplicatas e o tipo de falha (coesiva ou adesiva).

Figura 101 - Gráfico da Tensão de Arrancamento (MPa) para os diferentes sistemas, após exposição por 720h em câmara de névoa salina.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 22 - Medidas dos dados Tensão (MPa), desvio padrão e tipo de falha, para os diferentes sistemas, considerando as chapas de aço pintadas, após exposição de 720h em névoa salina.

Sistema	Tensão (MPa)	Desv. padrão	Tipo de falha (considerando Amostra 1 da Figura 102)
SNC	17,0	0,6	95% coesiva em B e 5% coesiva em C
CNC_SiO ₂	17,8	1,2	Adesiva B/C
CNC_TiO ₂	19,9	1,1	80% coesiva em B e 20% coesiva em C
CNC_ZrO ₂	19,4	0,7	80% coesiva em B e 20% coesiva em C
CNC DDA-SiO ₂	18,4	1,1	80% coesiva em B e 20% coesiva em C
CNC DDA-TiO ₂	16,9	0,7	90% coesiva em B e 10% coesiva em C
CNC DDA-ZrO ₂	18,5	1,6	20% coesiva em B, 10% coesiva em C e 70% coesiva em Y



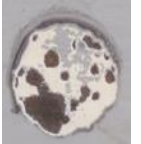
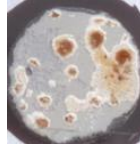
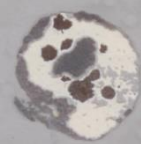
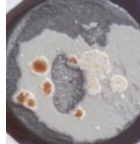
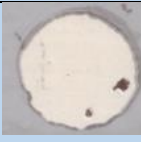

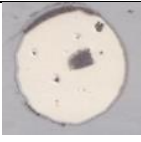
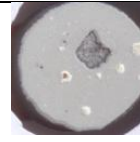
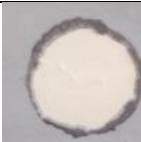

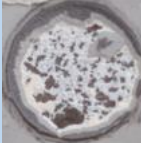
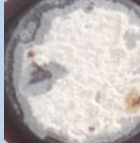




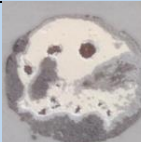
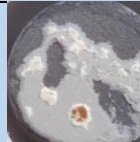
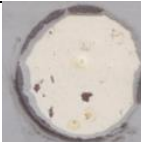

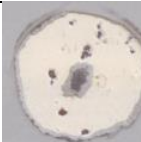
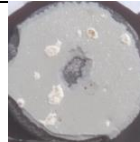
Fonte: Autoria própria.

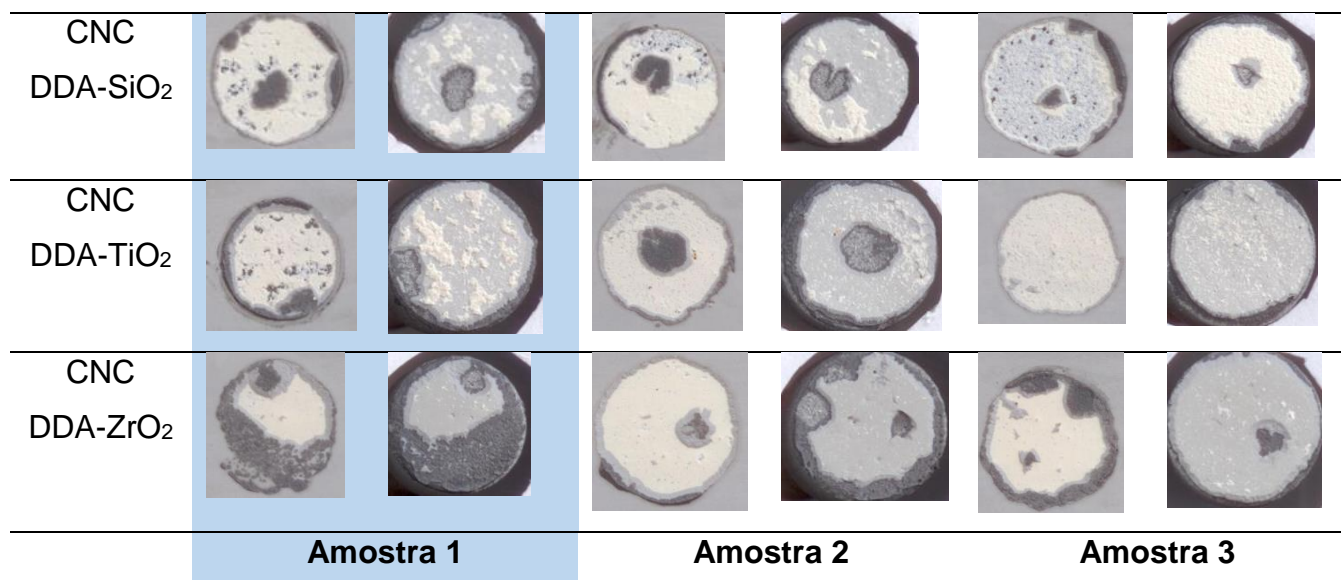
De posse dos resultados da Figura 101 e Tabela 22, pode-se observar que, houve uma leve redução dos valores de tensão de arrancamento quando se compara cada um dos sistemas com o resultado obtido para amostras não expostas à névoa salina, Tabela 21. A amostra contendo sílica com inibidor encapsulado aditivada na tinta, inclusive, não sofreu queda no valor de tensão de arrancamento, mantendo o mesmo valor de 18,4 Mpa da amostra sem exposição à névoa.

Tal fato se torna um atrativo na aplicação dos containers sintetizados neste estudo em tintas poliméricas, pois evidencia que sua aplicação para o desenvolvimento dos sistemas autorreparadores, além de ser atrativa para evitar a corrosão ainda atua para aumentar a resistência à tração. Como é sabido, a adição de reservatórios na matriz polimérica das tintas é um assunto muito debatido e questionável por setores industriais, então os resultados positivos obtidos são de grande interesse prático industrial.

Abaixo, a Figura 102 reporta as imagens das superfícies das chapas de aço carbono pintadas após o arrancamento do stub, com o respectivo stub. A Amostra 1, com fundo azul, foi utilizada para análise dos tipos de falhas apresentadas na Tabela 22.

Figura 102 - Imagens dos corpos de prova e respectivos stubs, arrancados no teste de aderência, para as três amostras analisadas, considerando as chapas de aço pintadas expostas a 720h de névoa salina.

Sistema	chapa	stub	chapa	stub	chapa	stub
SNC						
CNC_SiO ₂						
CNC_TiO ₂						
CNC_ZrO ₂						



Fonte: Autoria própria.

É interessante observar que, na Figura 102, as amostras compostas pelo sistema não-aditivado (branco) e as aditivadas sem inibidor encapsulado (sílica, titânia e zircônia) apresentaram produtos de corrosão nas chapas, e nos respectivos *stubs*, para todas as triplicatas. Na amostra não-aditivada, é clara e perceptível a quantidade de produto de corrosão formada; seguida de menor quantidade de produto de corrosão para as amostras aditivadas e sem inibidor encapsulado, mas mesmo assim também aparente. Tal fato confirma a hipótese de que os containers estão atuando para selar imperfeições das tintas, selando a matriz polimérica.

A formação de produto de corrosão não foi observada em nenhuma das triplicatas das amostras de chapas pintadas e aditivadas com containers com inibidor encapsulado.

Este resultado é de extrema importância, uma vez que mesmo em região sem o defeito provocado, os containers encapsulados ajudaram a retardar a formação dos produtos de corrosão nas chapas que estavam revestidas com tinta epóxi, adiando a corrosão causada pela permeação da solução eletrolítica através de poros e defeitos, mostrando a atuação protetora do inibidor.

6 CONCLUSÕES

Os containers de sílica, titânia e zircônia foram sintetizados de forma exitosa

Em relação a eficiência da dodecilamina atuando como inibidor de corrosão, pode-se comprovar sua eficiência como inibidor de corrosão.

Em relação às técnicas de caracterização, através da MEV constatou-se formato esférico e em escala nanométrica para os três tipos de containers. Ainda, por análises por EDS confirmou-se a formação dos óxidos de silício (SiO_2), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2). Pela técnica FTIR, observou-se para os três containers, picos coincidentes em regiões semelhantes à dodecilamina pura. Tal fato pode indicar o encapsulamento do inibidor de corrosão nos containers de sílica, titânia e zircônia sintetizados.

Pela técnica DRX verificou-se que, para os containers de sílica, titânia e zircônia, encapsulados ou não-encapsulados, há uma estrutura sem picos bem definidos ao longo de toda a varredura, com a presença de bandas alargadas indicando a formação de material amorfo.

Pela técnica DLS, comprovou-se a distribuição bimodal para os containers de sílica, titânia e zircônia, em que o primeiro pico apresenta-se em escala nanométrica. Em todos os três tipos de containers, observa-se uma certa aglomeração das partículas, em vista dos altos valores de diâmetros encontrados no segundo pico.

Por meio das análises termogravimétricas, foi obtido que a porcentagem de inibidor encapsulado nos containers de sílica foi de 13,6%; nos containers de titânia foi de 14,8% e nos containers de zircônia de 15,6%. Ainda, com o uso de TGA/DTG fez-se um estudo sobre a lavagem com os solventes água e etanol e a quantidade necessária destes para completa remoção da dodecilamina das paredes externas dos reservatórios. Constatou-se que uma lavagem com 3 rodadas de etanol e 3 rodadas de água garantem uma completa remoção do inibidor das paredes externas.

Por meio da técnica de adsorção-dessorção de N_2 , foram obtidas as isotermas e parâmetros como volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e área superficial (S_{BET}). Para os containers de sílica, obtiveram-se isotermas do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, com histerese H3. Para os containers de titânia, isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H4. E para os containers de zircônia, também forma constatadas isotermas do tipo IV, com histerese H3.

Em todos os tipos de containers, percebeu-se uma diminuição nos valores de área superficial e volume de poro nos containers em que houve adição da dodecilamina, o que indica o seu encapsulamento. Em contrapartida, aumentou-se o diâmetro de poro, como consequência da co-precipitação do inibidor nas estruturas de sílica, titânia ou zircônia.

A análise por MET foi essencial para observar estruturas não-densas e visualizar a presença de poros no interior dos containers de sílica, titânia e zircônia.

Os resultados de cinética de liberação foram obtidos com EIE, como método indireto e UV-visível, como método analítico direto. Através da análise no UV-visível constatou-se para os containers de sílica, titânia e zircônia uma maior intensidade de absorção em faixa de comprimento de onda da dodecilamina no meio ácido do que para os meios neutro e básico, aumentando a intensidade de absorção à medida que crescia o tempo de imersão.

Através do uso da técnica EIE, para os containers de sílica, titânia e zircônia observou-se uma liberação mais facilitada da dodecilamina no meio ácido em relação aos meios básico e neutro. Ainda, observando a razão dos módulos de impedância dos sistemas com inibidor em relação ao sem inibidor, esta se mostra mais significativa para o meio ácido do que para o básico e neutro, considerando os três tipos de containers.

A avaliação da autorreparação e propriedade de barreira dos sistemas revestidos foi feita com EIE e SVET. Para os sistemas sem defeito (SDF), observou-se que a adição dos containers, encapsulados ou não, não influencia tão significativamente na redução da propriedade de barreira, sendo que para todos os sistemas aditivados, em comparação com o branco, há uma redução no valor do módulo de impedância após 24 h de imersão.

Para os sistemas com defeito (CDF), pode-se afirmar para os sistemas aditivados de sílica, titânia e zircônia com inibidor encapsulado, que inicialmente houve uma liberação do inibidor provada pelos maiores valores de $|Z|$ em baixa frequência, com aumento em tempos subsequentes; e posterior decaimento em 24 h de imersão. Tal fato é uma constatação da liberação do inibidor e atuação na superfície metálica, garantindo a propriedade autorreparadora dos revestimentos.

Pela técnica SVET foi possível observar que, para a amostra SNC houve uma alta densidade de corrente iônica ao longo do tempo de imersão de 24h, com áreas ativas anódicas e catódicas, além da formação de grande quantidade de produtos de

corrosão. Para os sistemas aditivados e encapsulados, nos três containers (sílica, titânia e zircônia) observa-se menores densidades de corrente iônica, indicando o retardo da corrosão dado a ação inibidora da dodecilamina. Ainda, menores quantidades de produtos de corrosão são observadas.

Os testes de névoa salina indicaram que todas as chapas apresentam superfícies sem grânulos ou aglomerados aparentes. Após 720h em névoa salina, a amostra que apresentou produtos de corrosão em maior quantidade foi a SNC (amostra sem aditivação), seguida das amostras aditivadas com containers sem inibidor encapsulado, de forma semelhante para os três tipos de containers.

Em relação às amostras aditivadas e com inibidor encapsulado, uma quantidade significativamente menor de produtos de corrosão foi observada, para os três containers. A área com produtos de corrosão em torno da incisão nos corpos de prova pintados foi quantificada, constatando-se uma redução das áreas corroídas para as amostras com inibidor encapsulado, tanto para sílica quanto titânia ou zircônia, com um resultado melhor para a zircônia.

Os testes de aderência foram realizados em amostras que não foram submetidas à névoa salina e amostras expostas por 720h em câmara de névoa salina. O valor de 17,2 Mpa foi obtido para a amostra SNC, sendo que todos os outros sistemas, com inibidor encapsulado ou não, obtiveram maiores valores de tensão de arrancamento; tanto para as amostras que não foram para a névoa salina quanto para as expostas à névoa, indicando que os containers selaram os defeitos da tinta.

Como conclusão geral, os objetivos propostos nesta tese de sintetizar, caracterizar e aplicar em tinta epóxi para analisar o efeito autorreparador foram alcançados com sucesso, obtendo-se containers com uso potencial como carreadores de inibidores de corrosão, com a importante característica de ser método de síntese rápido e simples. Ainda, a aditivação destes em tinta, contendo o inibidor encapsulado, mostrou que o poder de autorreparação dos sistemas revestidos foi eficiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, cito algumas observações:

- Estudar novos tensoativos e novas temperaturas de modo a se atingir as condições ótimas de síntese para cada um dos nanocontainers;
- Testar novos inibidores de corrosão, como os utilizados para retardar a corrosão em alumínio, por exemplo, HQ, e BTA além do MBT;
- Estudar novas formas de secar os containers, de forma a otimizar o tempo de espera de uso após as sínteses. Os containers desse estudo foram secos à temperatura ambiente, para garantir que não houvesse perdas, mas a secagem mais rápida seria interessante, principalmente em se tratando de uma aplicação industrial;
- Estudar tempos maiores de imersão no eletrólito das amostras pintadas, nos ensaios de EIE, para se saber, de fato, depois de quanto tempo atinge-se comportamento semelhante ao das tintas não-aditivadas.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAYEV, E.; LVOV, Y. Halloysite for Controllable Loading and Release. In: **Nanosized Tubular Clay Minerals Halloysite and Imogolite**. Elsevier Ltd. p. 554–605, 2016.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.020>.
- AKID, R.; GARMA, M. Scanning vibrating reference electrode technique: A calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 2871–2879, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.069>.
- AL-HASNAWI, A. A. K.; AL-HYDARY, I. A. D. The devitrification kinetics of transparent silica glass prepared by gel-casting method. **Revista Materia**, v. 24, n. 1, 2019. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0654>.
- AN, S. et al. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 206–220, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.040>.
- ANANDHI, A. et al. Corrosion resistance and improved adhesion properties of propargyl alcohol impregnated mesoporous titanium dioxide built-in epoxy zinc rich primer. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 10–18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.003>.
- ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. G. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 7, p. 1954–1962, 2010. <https://doi.org/10.1021/am1002712>.
- ANDREEVA, D. V.; SHCHUKIN, D. G. Smart self-repairing protective coatings. **Materialstoday**. v. 11, n. 10, p. 24–30, 2008. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70204-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70204-9).
- AOKI, I. V. **Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação**. 2018. (Livre-docência) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- AOKI, I. V.; SILVA, B. P. DA; FÁLCON-ROQUE, J. M. Mesoporous Silica

Nanoparticles in Surface Coating Applications. In: SAJI V.S. (Eds) **Supramolecular Chemistry in Corrosion and Biofouling Protection**. Taylor and Francis Group. 2022. p. 182–211

ARNAL, P. M.; COMOTTI, M.; SCHÜTH, F. High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 48, p. 8224–8227, 2006. <https://doi.org/10.1002/anie.200603507>.

ARNAL, P. M.; WEIDENTHALER, C.; SCHÜTH, F. Highly monodisperse zirconia-coated silica spheres and zirconia/ silica hollow spheres with remarkable textural properties. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 11, p. 2733–2739, 2006. <https://doi.org/10.1021/cm052580a>.

ARUNCHANDRAN, C. *et al.* Corrosion inhibitor storage and release property of TiO₂ nanotube powder synthesized by rapid breakdown anodization method. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 635–639, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.034>.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 15877 - Pintura industrial-Ensaio de aderência tração**, 1 ed., West Conshohocken, 2010, 10p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **B117-19 -Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus** - 3 ed., West Conshohocken, 2019, 12 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **D714-17 - Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints** - 4 ed., West Conshohocken, 2017, 6 p.

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. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.01.005>.

BARHOUM, A. *et al.* Roles of in situ surface modification in controlling the growth and crystallization of CaCO₃ nanoparticles, and their dispersion in polymeric materials. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 24, p. 7908–7918, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9327-z>.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **The volume and area distributions in porous substances**, v. 73, n. 373–380, May 1951.

BASTIDAS, J. M. *et al.* Tributylamine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric

- acid. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 2637–2642, 2000. ISSN 0971457X.
- 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, n. 10, p. 1173–1177, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1004036430497>.
- BASTOS, A. C. *et al.* Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 14, p. C973–C990, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.0431714jes>.
- BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; FERREIRA, M. G. S. The influence of vibration and probe movement on SVET measurements. **Corrosion Science**, v. 92, p. 309–314, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.038>.
- BASZCZUK, A.; JASIORSKI, M.; WINNICKI, M. Low-Temperature Transformation of Amorphous Sol–Gel TiO₂ Powder to Anatase During Cold Spray Deposition. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 27, n. 8, p. 1551–1562, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0769-0>.
- BEKAS, D. G. *et al.* Self-healing materials: A review of advances in materials , evaluation , characterization and monitoring techniques. **Composites Part B**, v. 87, p. 92–119, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositeb.2015.09.057>.
- BOGNER, A. *et al.* A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, n. 4, p. 390–401, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008>.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 95, p. 1073–1082, 1996. [https://doi.org/0013-4686\(95\)00440-8](https://doi.org/0013-4686(95)00440-8).
- BORISOVA, D. *et al.* Nanocontainer-based anticorrosive coatings: Effect of the container size on the self-healing performance. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 30, p. 3799–3812, 2013. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203715>.
- BORISOVA, D.; MOHWALD, H.; SHCHUKIN, D. G. Mesoporous Silica Nanoparticles for Active Corrosion Protection. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 1939–1946, 2011. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00036>.
- BORTAK, T. N. **Guide to Protective Coatings : Inspection and Maintenance**. United States Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Technical Service Centre, Sep. 2002.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular

- Layers. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- CABAÑAS, M. V. *et al.* Features of aminopropyl modified mesoporous silica nanoparticles. Implications on the active targeting capability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 260–269, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.005>.
- CAO, C. On Electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science*, v. 38, p. 2073-2082, 1996. ISSN: 0010-938X.
- CASTALDO, R. *et al.* On the acid-responsive release of benzotriazole from engineered mesoporous silica nanoparticles for corrosion protection of metal surfaces. **Journal of Cultural Heritage**, v. 44, p. 317–324, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.01.016>
- CHANGJEAN, W. C. *et al.* Repairable mesoporous silica film with replenishing corrosion inhibitor as corrosion protection layer of aluminum alloy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 192, p. 82–88, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.030>.
- BISHOP, C.A. Adhesion and Adhesion Tests. In: BISHOP, C.A. (Eds) **Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils**. 3 ed. Elsevier Inc., 2015, p. 197–208.
- CHEN, H. *et al.* Porous Silica Nanocapsules and Nanospheres: Dynamic Self-Assembly Synthesis and Application in Controlled Release. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 18, p. 5894–5900, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm801411y>.
- 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. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/23/235605>.
- CHENAN, A. *et al.* Hollow mesoporous zirconia nanocontainers for storing and controlled releasing of corrosion inhibitors. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 10457–10463, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.016>.
- CHIKERE, C. O. *et al.* Interaction between amorphous zirconia nanoparticles and graphite: Electrochemical applications for gallic acid sensing using carbon paste electrodes in wine. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10030537>.
- CIMINO, R. *et al.* Experimental and theoretical studies of scanning adsorption – desorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 76–89, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.025>.
- CORRÊA, B. B. DE 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. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimos autorreparadores.** 2017. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Autorreparação em resina contendo microcápsulas com inibidores de corrosão. **Corrosão e Proteção**, p. 20–26, May 2015. ISSN 0100-1485.

CUNHA, A. de O. **O estudo da tinta/textura como revestimento externo em substrato de argamassa.** 2011. Curso de Especialização em Construção Civil (Monografia) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

DABBAWALA, A. A. *et al.* Solvent free cyclodehydration of sorbitol to isosorbide over mesoporous sulfated titania with enhanced catalytic performance. **Molecular Catalysis**, v. 454, p. 77–86, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.009>.

DAI, S. *et al.* Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 11, p. 1829–1835, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9720-0>.

DE MENDONÇA, E. S. D. T. *et al.* Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 34–43, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>.

DE VILLIERS, M. M. *et al.* Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 701–715, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.05.011>.

DEFLORIAN, F. *et al.* Study of the effect of corrosion inhibitors on powder coatings applied on steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. PB, p. 2133–2139, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.014>.

DEFLORIAN, F. Mechanisms of Corrosion Protection With Organic Coatings. In: REEDIJK J. (Eds) **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier Inc., 2016 p. 1–7.

DELCEA, M.; MÖHWALD, H.; SKIRTACH, A. G. Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 730–

747, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.010>.

DEMENT'EVA, O. V. *et al.* SiO₂-based nanocontainers of a novel type: If the template micelles are functional, why remove them. **Colloid Journal**, v. 76, n. 1, p. 19–24, 2014. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14010050>.

DEMENT'EVA, O. V. *et al.* Mesostructured SiO₂-based nanocontainers synthesized on a functional template: Capacity and rate of unloading. **Colloid Journal**, v. 78, n. 1, p. 52–64, 2016. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16010051>.

DEMENT'EVA, O. V. *et al.* A new method for loading mesoporous silica nanoparticles with drugs: sol-gel synthesis using drug micelles as a template. **Colloid Journal**, v. 78, p. 586–595, 2016. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16050045>.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, n. 1, p. 88–100, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>.

DOWSETT, M.; WIESINGER, R.; ADRIAENS, M. X-ray diffraction. In: ADRIAENS, M.; DOWSETT, M. (Eds) **Spectroscopy, Diffraction and Tomography in Art and Heritage Science**. Elsevier Inc. 2021. p. 161–207.

ELETROBRÁS. **Norma técnica: Guia prático para serviços de pintura anticorrosiva**, 2 ed., 2018, 28 p.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: HUBSCHEN, G.; ALTPETER, I.; TSCHUNCKY, R.; HERRMANN, H. (Eds). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Elsevier Ltd. 2016. p. 81–124.

FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109–118, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.114>.

FALCÓN, J. M.; OTUBO, L. M.; AOKI, I. V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, n. Part B, p. 319–329, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.029>.

FALCÓN, J. M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I. V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. **Frontiers in Materials**, v. 2, n. November, p. 1–13, 2015. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00069>.

FAZENDA, J. M. **Tintas e Vernizes: Ciência e tecnologia**, Blucher, 2005. 1044 p.

- FENG, Y.; CHENG, Y. F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 537–551, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.064>.
- FERREIRA, M. G. S. et al. Self-healing nanocoatings for corrosion control. In: Saji, V.S.; Cook, R. (Eds). **Corrosion protection and control using nanomaterials**. Woodhead Publishing Limited, 2012, p. 213–263.
- 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, 2009. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800946>.
- 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. 7, n. 12, p. 11397–11408, 2013. <https://doi.org/10.1021/nn4053233>.
- GABBOT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Blackwell Publishing, 2008, 484 p.
- GALVÃO, T. L. P. et al. Improving the functionality and performance of AA2024 corrosion sensing coatings with nanocontainers. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 526–538, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.061>.
- GAWAS, U. B.; MANDREKAR, V. K.; MAJIK, M. S. Structural analysis of proteins using X-ray diffraction tec. In: MEENA, S.N.; NAIK, M.M. (Eds). **Advances in Biological Science Research**. Elsevier Ltd. 2019. p. 69–84.
- GENTIL, V. **Corrosão**. LCT - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2001. 360 p.
- GHOSH, S. K. et al. **Functional Coatings**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006.
- GLATTER, O. Dynamic light scattering (DLS). In: GLATTER, O. (Eds). **Scattering methods and their application in Colloid and Interface Science**. Elsevier Inc., 2018 .p. 223–263.
- GNEDENKOV, A. S. et al. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies. **Corrosion Science**, v. 102, p. 269–278, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.015>.
- HADDADI, S. A. et al. Synthesis and application of mesoporous carbon nanospheres containing walnut extract for fabrication of active protective epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 206–219, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.046>.
- HADIPOUR MOGHADDAM, S. P.; YAZDIMAMAGHANI, M.; GHANDEHARI, H. Glutathione-sensitive hollow mesoporous silica nanoparticles for controlled drug

- delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 282, p. 62–75, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.04.032>.
- HANG, T. T. X. *et al.* Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 2, p. 343–348, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.020>.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science**. John Wiley & Sons, 1994. 158 p.
- HOLLAMBY, M. J. *et al.* Hybrid polyester coating incorporating functionalized mesoporous carriers for the holistic protection of steel surfaces. **Advanced Materials**, v. 23, n. 11, p. 1361–1365, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201003035>.
- HORNE, D. S. Light Scattering Techniques. In: FUQUAY, J.W.; FOX, P.F.; ROGINSKI, H. (Eds). **Encyclopedia of Dairy Sciences**. 3rd edição, Elsevier Ltd., 2022. p. 421–429.
- HORTI, N. C. *et al.* Structural and optical properties of zirconium oxide (ZrO₂) nanoparticles: effect of calcination temperature. **Nano Express**, n. 010022, 2020. <https://doi.org/10.1088/2632-959x/ab8684>.
- HUANG, C. N. *et al.* Nonstoichiometric titanium oxides via pulsed laser ablation in water. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 6, p. 972–985, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9591-4>.
- HUANG, V. M. *et al.* Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 23, p. 8048–8057, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.018>.
- HUGHES, A. E. Self-healing coatings. In: LI, G.; MENG, H. (Eds). **Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites**. Elsevier Ltd., 2015. p. 211–241.
- HUSSAIN, C. M. *et al.* X-ray diffraction for forensic samples. In: HUSSAIN, C.M.; RAWTANI, D.; PANDEY, G.; THARMAVARAM, M. (Eds). **Handbook of Analytical Techniques for Forensic Samples**. 2021. p. 312–338.
- INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: HUEBSCHEN, G.; ALTPETER, I.; TSCHUNCKY, R. HERRMANN, H. (Eds). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, Elsevier Ltd. 2016. p. 17–43.
- ISAACS, H. S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique. **Corrosion Science**, v. 28, n. 6, p. 547–558, 1988.

- IWASHITA, N. X-ray powder diffraction. In: INAGAKI, M.; KANG, F. (Eds). **Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization**. Tsinghua University Press Limited. 2016. p. 7–24.
- JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.042>.
- JALALI, E.; MAGHSOUDI, S.; NOROOZIAN, E. A novel method for biosynthesis of different polymorphs of TiO₂ nanoparticles as a protector for *Bacillus thuringiensis* from Ultra Violet. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57407-6>.
- JOARDAR, S. *et al.* Direct synthesis of silver nanoparticles modified spherical mesoporous silica as efficient antibacterial materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 313, n. December, p. 110824, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110824>.
- JUÈRE, E.; CAILLARD, R.; KLEITZ, F. Pore confinement and surface charge effects in protein-mesoporous silica nanoparticles formulation for oral drug delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 306, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110482>.
- KALE, A. *et al.* Magnetite/CdTe magnetic-fluorescent composite nanosystem for magnetic separation and bio-imaging. **Nanotechnology**, v. 22, n. 22, 2011. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/22/225101>.
- KALLIP, S. *et al.* A multi-electrode cell for high-throughput SVET screening of corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 3146–3149, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.018>.
- KEENE, M. T. J. *et al.* Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 2843–2850, 1999. <https://doi.org/jcmat27-10-99>.
- KELLER, M. W.; CRALL, M. D. Self-Healing Composite Materials. In: BEAUMENT, W.R.; ZWEBEN, H. (Eds). **Comprehensive Composite Materials II**. Elsevier Ltd., v. 6p .2018. 431–453.
- KEYVANI, A.; YEGANEH, M.; REZAEYAN, H. Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 261–267, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.005>.

- KHAN, A. *et al.* Synthesis and properties of polyelectrolyte multilayered microcapsules reinforced smart coatings. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 18, p. 12079–12094, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03761-9>.
- KHODABAKHSHI, J.; MAHDAVI, H.; NAJAFI, F. Investigation of viscoelastic and active corrosion protection properties of inhibitor modified silica nanoparticles/epoxy nanocomposite coatings on carbon steel. **Corrosion Science**, v. 147, p. 128-140, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.014>.
- KOCH, G. *et al.* **International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study**. In: NACE Impact International. Houston, Texas, USA, 2016, 216 p.
- KOCH, G. H. *et al.* **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. In: Nace International, Houston, 2010, 10 p.
- KUO, I. J. *et al.* Cellulose-to-HMF conversion using crystalline mesoporous titania and zirconia nanocatalysts in ionic liquid systems. **RSC Advances**, v. 3, n. 6, p. 2028–2034, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2ra21805d>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.08.029>.
- 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, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.015>.
- LEONETTI, B. *et al.* Mesoporous zirconia nanoparticles as drug delivery systems: Drug loading, stability and release. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, 102189, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102189>.
- LI, L. *et al.* Synthesis of hollow TiO₂@SiO₂ spheres via a recycling template method for solar heat protection coating. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2678–2685, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.117>.
- LIN, Y.-S.; HAYNES, C. L. Impacts of mesoporous silica nanoparticle size, pore ordering, and pore integrity on hemolytic activity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 4832–4842, 2010. <https://doi.org/10.1021/JA910846>
- LIU, C. *et al.* An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution : Part I . Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1243–1256,

2003. [https://doi.org/S0010-938X\(02\)00213-5](https://doi.org/S0010-938X(02)00213-5).

LIU, J. *et al.* Boosting antibacterial activity with mesoporous silica nanoparticles supported silver nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 555, p. 470–479, 2019. <https://doi.org/>

LIU, X. *et al.* pH-Responsive containers based on modified hollow TiO₂ for active and passive protection of carbon steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. 145–154, 2018. <https://doi.org/10.1149/2.0011803jes>.

LIU, Y. H. *et al.* Electrodeposited silica film interlayer for active corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 120, p. 61–74, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.017>.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2nd edição. New York: Chapman and Hall, 1984.

LVOV, Y. M. *et al.* Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. **ACS Nano**, v. 2, p. 814–820, 2008. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5724>.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 2–7, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>.

KENDIG M.; MANSFELD F.; TSAI S. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements. **Corrosion Science**, v. 23, n. 4, p. 317–329, 1983.

MA, L. *et al.* Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 118–127, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127118>.

MACDONALD, D. D. Review of mechanistic analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1509–1525, 1990.

MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1376–1388, 2006.

MACEDO, R. G. M. A. *et al.* Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, n. 1, p. 371–376, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>.

MACHADO, A. E. H. *et al.* Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials — Case Study of TiO₂. In: BELLO, S. R. (Ed.). **Solar Radiation Applications**. Intech. 2015. p. 87–118.

MADDALENA, R.; HALL, C.; HAMILTON, A. Effect of silica particle size on the

- formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] using thermal analysis. **Thermochemica Acta**, v. 672, p. 142–149, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.003>.
- MAI, H.-N. *et al.* Antibacterial drug-release polydimethylsiloxane coating for 3D-printing dental polymer: Surface alterations and antimicrobial effects. **Pharmaceuticals**, v. 13, p. 304, 2020. <https://doi.org/10.1016/10.3390/ph13100304>.
- MAIA, F. *et al.* Silica nanocontainers for active corrosion protection. **Nanoscale**, v. 4, n. 4, p. 1287–1298, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2nr11536k>.
- MAIA, F. *et al.* Nanocontainer-based corrosion sensing coating. **Nanotechnology**, v. 24, n. 41, 2013. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/41/415502>.
- MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. **Electrochemistry Communications**, v. 35, n. 10, p. 1533–1544, 1990.
- MANSFELD, F. Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1891–1897, 1993. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80311-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80311-M).
- MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 187–202, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00262955>.
- MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S. L.; KENDIG, M. W. An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 735–742, 1986. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90037-5).
- MANSFELD, F.; KENDIG, M.; TSAI, S. Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements. **Corrosion**, v. 38, n. 9, p. 478–485, 1982. <https://doi.org/10.5006/1.3577363>.
- MANTELE, W.; DENIZ, E. UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-beer reloaded. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 965–968, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>.
- MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. Springer Science Business Media, LLC, 2010.
- MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers Fundamentals and Applications**. A John Wiley & Sons, 2008.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>.

- MI-NA, G.; YU-NING, C.; XIAO-TIAN, L. Synthesis and Characterization of Mesoporous Titanium Dioxide Spheres. **Chem. Res. Chinese Universities**, v. 27, n. 21076094, p. 350–353, 2011. [https://doi.org/1005-9040\(2011\)-03-350-04](https://doi.org/1005-9040(2011)-03-350-04).
- MISHRA, S.; HOOK, J. M.; NEBHANI, L. Priming the pores of mesoporous silica nanoparticles with an in-built RAFT agent for anchoring a thermally responsive polymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 60–69, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.012>.
- MÖLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 605–612, 2007. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600578>.
- MONSON, P. A. Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 47–66, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.043>.
- MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection : A review of recent advances. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014. 1 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>.
- MONTEMOR, M. F.; VICENTE, C. Functional Self-Healing Coatings: A New Trend in Corrosion Protection by Organic Coatings. In: REEDIJK, J. (Eds). **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier Inc. 2017 p. 236–249.
- MOORE, J.; CERASOLI, E. Particle Light Scattering Methods and Applications. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C.; MIRO, M. (Eds). **Encyclopedia of Analytical Sciences**. Elsevier Ltd. 2017.p. 133–143.
- MORRIS, B. A. Adhesion. In: MORRIS, B.A. (Eds). **The Science and Technology of flexible packaging.**, 2017, p. 351–400.
- NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 11–22, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.027>.
- NESTEROVA, T. *et al.* Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings : Capsule size , coating formulation , and exposure testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 309–318, 2012.<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.002>
- NGUYEN, T. T. *et al.* Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites.

Journal of Membrane Science, v. 540, n. June, p. 108–119, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.040>.

NI, X. *et al.* An eco-friendly smart self-healing coating with NIR and pH dual-responsive superhydrophobic properties based on biomimetic stimuli-responsive mesoporous polydopamine microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126725, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126725>.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

OSSAI, C. I.; BOSWELL, B.; DAVIES, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. **Engineering Failure Analysis**, v. 53, p. 36–58, Apr. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.03.004>.

OUYANG, Y. *et al.* A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 3, p. 15–18, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.007>

OWEN, T. **Fundamentals of UV-visible spectroscopy**. Hewlett-Packard Company, 142 p., 1996.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic – inorganic hybrid and purely organic solids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 189–190, p. 21–41, 2013.

PARK, J. K.; KIM, M. O. The effect of different exposure conditions on the pull-off strength of various epoxy resins. **Journal of Building Engineering**, v. 38, 102223, Jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102223>.

PARK, K. W. *et al.* Interlamellar silylation of magadiite by octyl triethoxysilane in the presence of dodecylamine. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 251–254, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.012>.

PATTI QUANTUM SERIES OPERATOR'S MANUAL. **PATTI Quantum series Operator's manual**, Rockville, MD, USA, 2014.

PAVIA, D. *et al.* Espectroscopia no ultravioleta. In: PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. (Eds). **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning. 2015. p. 366–398.

PENA-PEREIRA, F. *et al.* Advances in miniaturized UV-Vis spectrometric systems. In: PAWLISZYN, J. (Eds). **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30. n. 10. 2011. p. 1637–1648.

PETRÓBRAS. **N-2680 Tinta Epóxi, Sem Solventes, Tolerante a Superfícies**

- Molhadas.** Comissão de Normalização Técnica, 2014, 11p.
- PETRÓBRAS. **N-13 Requisitos Técnicos para Serviços de Pintura.** Comissão de Normalização Técnica, 2011, 28p.
- POPOV, B. N. Organic Coatings. In: POPOV, B.N. (Eds). **Corrosion Engineering.** Elsevier B.V., 2015, p. 557–579.
- RAMOS, A. P. Dynamic Light Scattering Applied to Nanoparticle Characterization. In: DA RÓZ, A.; FERREIRA, M.; LEITE, F.L.; OLIVEIRA JR. O.N. (Eds). **Nanocharacterization Techniques.** Elsevier Inc. 2017. p. 99–109.
- RECLOUX, I. *et al.* Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v. 346, p. 124–133, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.191>.
- RECLOUX, I. *et al.* Active and passive protection of AA2024-T3 by a hybrid inhibitor doped mesoporous sol–gel and top coating system. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 352–361, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.002>.
- REZAEI, M. *et al.* Synthesis of mesoporous nanocrystalline zirconia with tetragonal crystallite phase by using ethylene diamine as precipitation agent. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7086–7092, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1490-9>
- ROQUE, J. M. F. **Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação.** 2015. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- ROSSI, S. *et al.* Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 9, p. 984–994, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.06.011>.
- ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; RISATTI, M. Reduction of corrosion protection properties of organic coatings due to abrasive damage produced by natural sands. **Wear**, v. 261, n. 7–8, p. 922–931, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.034>
- ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- RUGGIERO, L. *et al.* Silica nanosystems for active antifouling protection: nanocapsules and mesoporous nanoparticles in controlled release applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 798, p. 144–148, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.215>

SAKHO, E. H. M. *et al.* Dynamic Light Scattering (DLS). In: THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A. K.; MISHRA, R. K. (Eds). **Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization**. 2017.p. 37–49.

SATTARY, M.; AMINI, J.; HALLAJ, R. Antifungal activity of the lemongrass and clove oil encapsulated in mesoporous silica nanoparticles against wheat's take-all disease. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 170, p. 104696, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2020.104696>.

SCHULSON, E. M. Electron channelling patterns in scanning electron microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 6, p. 1071–1087, 1977. <https://doi.org/10.1007/BF02426843>.

SHAHABUDIN, N.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Microcapsules of Poly(urea-formaldehyde) (PUF) Containing alkyd from Palm Oil. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. S88–S95, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.012>

SHCHUKIN, D. G. *et al.* Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1672–1678, 2006. <https://doi.org/10.1002/adma.200502053>

SHCHUKIN, D. G. Container-based multifunctional self-healing polymer coatings. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 18, p. 4871–4877, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3py00082f>.

SHCHUKIN, D. G.; GRIGORIEV, D. O. The use of nanoreservoirs in corrosion protection coatings. In: SAJI, V.S.; COOK, R. (Eds). **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**. Woodhead Publishing Limited. 2012. p. 264–282.

SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H. Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs. **Small**, v. 3, n. 6, p. 926–943, 2007. <https://doi.org/10.1002/smll.200700064>

SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D.; GRIGORIEV, D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 60–65, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.031>

SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D.; GRIGORIEV, D. Halloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 384–389, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.013>

SHI, G. *et al.* Facile synthesis of micro-mesoporous alumina-zirconia nanocrystals with

- tailoring texture. **Chemical Physics Letters**, v. 709, p. 41–45, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.042>
- SHI, H. *et al.* Sub-micrometer mesoporous silica containers for active protective coatings on AA 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 127, p. 230–239, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.030>.
- SILVA, B. P. DA; AOKI, I. V. Uso de nanocontainers de sílica como reservatórios para encapsulamento de inibidor de corrosão. **Corrosão & Proteção**, v. 70, p. 8–19, 2020. ISSN - 0100-1485.
- SILVA, B. P. DA; AOKI, I. V. Synthesis of titania nanocontainers with encapsulated dodecylamine as corrosion inhibitor to develop self-healing coatings. **Corrosão & Proteção**, v. 74, p. 21–27, Dec. 2021. ISSN - 0100-1485.
- SILVERSTEIN, R. .; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- SIMON, S. M. *et al.* Morphological and thermal studies of mesoporous TiO₂-ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂-polymer composites as potential self cleaning surface. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 1327–1332, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.181>.
- SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A**, v. 188, p. 3–9, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- SINGH, M.; SINGH, A. Particle size analysis. In: SING, M; SINGH, A. (Eds). **Characterization of Polymers and Fibres**. Elsevier Ltd., 2022 p. 341–358.
- SIQUEIRA, E. G. de. **Desenvolvimento de uma nova metodologia para a funcionalização de nanopartículas magnéticas com peptídeos**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- SIVA, T.; KUMARI, S. S.; SATHIYANARAYANAN, S. Dendrimer like mesoporous silica nano container (DMSN) based smart self healing coating for corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 154, p. 106201, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106201>
- SKORB, E. V. *et al.* Surface-Modified mesoporous SiO₂ containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2373–2379, 2009. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801804>.
- SKORB, E. V.; SVIRIDOV, D. V.; SHCHUKIN, D. G. Laser-controllable coatings for

- corrosion protection. **ACS Nano**, v. 3, n. 7, p. 1753-1760, 2009. https://doi.org/10.1142/9789814280365_0123.
- SOARES, M. C. F. *et al.* Surface modification of carbon black nanoparticles by dodecylamine: Thermal stability and phase transfer in brine medium. **Carbon**, v. 72, p. 287–295, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.008>.
- SØRENSEN, P. A. *et al.* Anticorrosive coatings : a review. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>.
- SOUZA, P. A. F. de. **Recuperação do solvente dos resíduos do processo de pintura na indústria moveleira**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- SUN, J. *et al.* Self-enriched mesoporous silica nanoparticle composite membrane with remarkable photodynamic antimicrobial performances. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 559, p. 197–205, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.021>.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; WIECZOREK, G. Adsorption isotherms on mild steel in H₂SO₄ solutions for primary aliphatic compounds differing in length of the chain. **Corrosion Science**, v.11, p.843 - 852, 1971.
- TAHIR, M. B. *et al.* Review of morphological, optical and structural characteristics of TiO₂ thin film prepared by sol gel spin-coating technique. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 55, n. 10, p. 716–721, June 2017.
- TANG, C. Y.; YANG, Z. Transmission electron microscopy (TEM). In: HILAL, N.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. (Eds). **Membrane Characterization**. Elsevier B.V. 2017.p. 145–159.
- TANG, S. *et al.* Hollow mesoporous zirconia nanocapsules for drug delivery. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 15, p. 2442–2447, 2010. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000647>.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, abr. 2001. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000647>.
- THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials : A review. **Polymer**, v. 69, p. 369–383, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.086>.
- THOMMES, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 82, n. 7, p. 1059–1073, 2010.

<https://doi.org/10.1002/cite.201000064>.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TORRES, E. A.; RAMÍREZ, A. J. *In situ* scanning electron microscopy. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 16, n. 1, p. 68–78, 2011. <https://doi.org/10.1179/136217110X12785889550028>.

TOSI, M. M. *et al.* Dynamic light scattering (DLS) of nanoencapsulated food ingredients. In: **Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients**. Elsevier Inc. p. 191–211, 2020.

TRAM NGUYEN, T. N. *et al.* Surface PEGylation of hollow mesoporous silica nanoparticles via aminated intermediate. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 29, n. 6, p. 612–616, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.10.002>

TSAI, C. H.; MANSFELD, F. Determination of Coating Deterioration with EIS: Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 726–737, 1993. ISSN 0010-9312.

UDOH, I. I. *et al.* Microcontainer-based waterborne epoxy coatings for AA2024-T3: Effect of nature and number of polyelectrolyte multilayers on active protection performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122404>.

ULAETO, S. B. *et al.* Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 294–314, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.013>.

UPADHYAY, V.; BATTOCCHI, D. Localized electrochemical characterization of organic coatings: A brief review. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 365–377, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.06.012>.

VENKATESHAIAH, A.; NUTENKI, R.; KATTIMUTTATHU, S. X-ray diffraction spectroscopy of polymer nanocomposites. In: THOMAS, S.; ROUXEL, D.; PONNAMMA, D. (Eds). **Spectroscopy of Polymer Nanocomposites**. Elsevier Inc. 2016. p. 410–451.

WALCARIUS, A. Mesoporous materials and electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4098–4140, 2013. <https://doi.org/10.1039/c2cs35322a>.

- WANG, N. *et al.* Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous-TiO₂ nanoparticles on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 114–122, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.009>.
- WANG, N. *et al.* Effect of different structured TiO₂ particle on anticorrosion properties of waterborne epoxy coatings. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 365–372, 2016. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2015.1117267>.
- WANG, N. *et al.* Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings by Incorporation of Dopamine Treated Mesoporous-TiO₂ Particles. **Coatings**, v. 8, n. 6, p. 209, 2018. <https://doi.org/10.3390/coatings8060209>.
- WEI, H. *et al.* Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 469–480, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4ta04791e>.
- WEN, J. *et al.* Polyethylenimine wrapped mesoporous silica loaded benzotriazole with high pH-sensitivity for assembling self-healing anti-corrosive coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, 123425, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123425>.
- WHITE, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. 6822, p. 794–797, 2001. <https://doi.org/10.1038/35057232>.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- XIE, Y. *et al.* Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2302595, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/2302595>.
- XU, J. B. *et al.* A one-step preparation of inhibitor-loaded silica nanocontainers for self-healing coatings. **Corrosion Science**, v. 140, p. 349–362, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.030>.
- YAN, M. *et al.* SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings. **Corrosion Science**, v. 52, n. 8, p. 2636–2642, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.012>.
- YAN, Y. *et al.* Surface microstructure-controlled ZrO₂ for highly sensitive room-temperature NO₂ sensors. **Nano Materials Science**, v. 3, p. 268–275, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>.
- YANG, Z. *et al.* The self-healing composite anticorrosion coating. **Physics Procedia**,

- v. 18, p. 216–221, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.084>.
- YAO, P. *et al.* Construction and characterization of a temperature-responsive nanocarrier for imidacloprid based on mesoporous silica nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 198, p. 1–6, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111464>.
- YASRI, M. *et al.* Monitoring uniform and localised corrosion by a radiofrequency sensing method. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, p. 988–992, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.028>.
- YEGANEH, M. *et al.* An investigation on the corrosion behavior of the epoxy coating embedded with mesoporous silica nanocontainer loaded by sulfamethazine inhibitor. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, p. 75–81, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.022>
- YEGANEH, M.; KEYVANI, A. The effect of mesoporous silica nanocontainers incorporation on the corrosion behavior of scratched polymer coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 296–303, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.006>
- YEGANEH, M.; OMIDI, M.; RABIZADEH, T. Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica. **Progress in Organic Coatings**, v. 126, p. 18–27, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.10.016>.
- YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes : recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 75–93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- ZAHIDAH, K. A. *et al.* Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application : A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 175–185, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.2018>.
- ZEA, C. *et al.* pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 166–173, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.035>.
- ZELENKA, T. Adsorption and desorption of nitrogen at 77 K on micro- and mesoporous materials: Study of transport kinetics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 202–209, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.009>.
- ZENG, Y. *et al.* On the hysteresis of adsorption and desorption of simple gases in open

end and closed end pores. **Chemical Engineering Science**, v. 158, 2016, p. 462–479, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.048>.

ZHANG, J. *et al.* The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3324–3330, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2011.06.008>.

ZHANG, Y. *et al.* Double-doped LDH films on aluminum alloys for active protection. **Materials Letters**, v. 192, n. 3, p. 33–35, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.038>.

ZHAO, D.; LIU, D.; HU, Z. A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 1, p. 85–94, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9830-4>.

ZHELUDKEVICH, M. L. *et al.* Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 402–411, Nov. 2007. <https://doi.org/10.1021/cm062066k>.

ZHENG, Z. *et al.* Self-healing and antifouling multifunctional coatings based on pH and sulfide ion sensitive nanocontainers. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 26, p. 3307–3314, 2013. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203180>.

ZHOU, C. *et al.* Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, 123835, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123835>.

ŽIDOV, B. *et al.* Impact of inhibitor loaded mesoporous silica nanoparticles on waterborne coating performance in various corrosive environments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 1, p. 1–19, 2021. <https://doi.org/10.1002/app.49614>.

ANEXOS

ANEXO A - Medidas de rugosidade (R_z , em μm), e desvio padrão, das chapas de aço carbono jateadas com granalha de aço angular G-25.

Sistema	Amostra	Medida1 μm	Medida2 μm	Medida3 μm	Medida4 μm	Medida5 μm	Média \pm desvio padrão, μm
SNC	1	42	39	37	43	36	39 \pm 3
	2	45	36	36	36	35	38 \pm 4
	3	35	43	45	38	41	40 \pm 4
	4	38	41	39	38	37	39 \pm 2
	5	36	36	46	38	43	40 \pm 5
	6	42	48	38	41	45	43 \pm 4
	7	41	41	43	39	41	41 \pm 2
	8	40	43	46	39	43	42 \pm 3
CNC_SiO ₂	9	39	37	38	41	38	39 \pm 1
	10	40	42	36	45	36	40 \pm 4
	11	35	45	36	36	39	38 \pm 4
	12	38	46	36	38	43	40 \pm 4
	13	43	42	38	36	43	40 \pm 3
	14	39	40	41	41	40	40 \pm 1
	15	38	44	42	36	41	40 \pm 3
	16	45	41	39	46	41	42 \pm 3
CNC	17	39	49	37	39	40	41 \pm 5
	18	37	42	39	47	36	40 \pm 4
	19	41	47	37	45	41	42 \pm 4
	20	37	39	47	43	38	41 \pm 4
	21	38	41	39	38	37	39 \pm 2
	22	44	51	39	42	44	44 \pm 4
DDA-SiO ₂	23	39	40	44	38	38	40 \pm 3
DDA-SiO ₂	24	43	42	45	39	40	42 \pm 2
CNC_TiO ₂	25	38	34	41	37	47	39 \pm 5
	26	43	40	37	41	41	40 \pm 2

	27	45	38	40	40	38	40±3
	28	46	39	40	38	38	40±3
	29	38	43	38	46	47	42±4
	30	36	45	40	38	42	40±3
	31	44	40	37	39	39	40±3
	32	38	41	46	37	44	41±4
	33	37	37	44	38	40	39±3
	34	44	37	39	38	40	40±2
	35	40	43	37	42	38	40±2
CNC	36	42	36	41	45	35	40±4
DDA-TiO₂	37	40	42	47	42	39	42±3
	38	42	40	44	42	43	42±1
	39	41	45	40	43	41	42±2
	40	37	43	43	40	45	41±3
	41	43	35	37	38	42	39±3
	42	39	44	38	43	43	41±2
	43	41	35	38	49	38	40±6
CNC_ZrO₂	44	36	38	49	39	40	40±5
	45	47	40	45	41	39	42±4
	46	34	46	43	37	36	39±5
	47	38	43	44	42	43	42±2
	48	42	39	41	45	39	41±2
	49	35	45	35	39	36	38±4
	50	34	36	37	32	42	36±4
	51	39	35	40	48	37	40±5
CNC	52	45	39	36	38	45	41±4
DDA-ZrO₂	53	34	36	34	37	40	36±3
	54	41	43	45	46	46	44±2
	55	38	40	42	39	46	41±3
	56	42	42	36	39	44	41±3

Fonte: Autoria Própria.

Anexo B- Medidas de espessura seca após a 2^o demão da aplicação da tinta epóxi com e sem aditivação para os sistemas pintados aditivados com containers

Sistema	Amostr a	M.1 μm	M.2 μm	M.3 μm	M.4 μm	M.5 μm	M.6 μm	M.7 μm	M.8 μm	M.9 μm	Média ± desvio padrão , μm
SNC	1	15 6	15 1	13 5	14 4	14 7	16 1	13 7	14 1	15 0	147±9
	2	17 0	16 3	15 0	15 9	13 1	15 0	14 5	14 7	15 7	152± 11
	3	14 2	13 6	13 7	15 3	14 6	15 6	16 1	15 2	16 0	149±9
	4	15 4	15 0	14 6	16 8	15 7	13 6	15 4	16 8	15 8	155± 10
	5	14 2	14 4	15 2	15 7	14 1	14 7	14 5	16 1	16 5	150±9
	6	15 0	17 0	14 8	17 5	16 2	16 0	17 1	17 3	17 0	164± 10
	7	16 1	16 5	16 5	14 7	15 6	15 1	14 7	15 2	14 5	154±8
	8	15 1	14 7	13 2	15 6	15 1	14 7	13 7	15 7	15 4	148±9
CNC_SiO₂	9	15 3	14 3	15 6	14 9	13 5	14 1	13 9	15 0	16 1	147±9
	10	16 7	15 9	15 7	16 0	15 8	14 0	15 8	14 1	14 4	154± 10
	11	14 5	15 4	14 6	14 3	15 8	14 5	16 7	16 5	16 0	154±9
	12	16 0	14 3	16 0	16 3	16 4	14 1	15 3	15 0	15 4	154±8
	13	14 9	15 7	15 4	15 3	16 9	14 8	15 2	17 5	15 6	157±9

	14	15	14	14	15	14	14	16	15	16	153±8
		3	6	5	5	5	7	3	4	8	
	15	15	14	13	15	16	15	16	14	14	151±8
		2	7	5	5	1	6	1	7	5	
	16	13	14	14	15	16	14	14	14	13	145±8
		5	0	5	5	0	5	1	7	7	
	17	14	14	16	15	14	14	14	14	15	147±7
		3	2	0	1	0	5	3	0	5	
	18	14	14	15	13	16	14	15	13	15	148±9
		5	8	3	6	1	2	4	6	3	
	19	16	15	16	14	14	14	13	16	15	152±9
		3	3	2	8	5	0	9	2	6	
	20	15	17	16	15	16	15	14	14	16	157±8
		0	0	3	6	1	5	9	8	4	
CNC											
DDA-SiO₂	21	15	15	16	15	14	16	16	16	16	159±7
		1	8	1	5	6	2	7	7	5	
	22	14	14	16	15	15	14	14	13	14	147±
		5	0	6	7	3	0	2	5	1	10
	23	15	16	15	16	14	15	15	16	14	156±7
		1	4	7	3	8	6	1	5	7	
	24	15	16	16	15	15	14	14	14	15	153±7
		3	5	0	0	5	8	7	0	6	
	25	14	14	15	16	15	16	14	16	15	155±8
		5	9	2	1	9	3	6	9	5	
	26	17	16	16	15	16	14	15	14	16	158±
		1	4	7	0	3	1	5	8	6	10
	27	16	14	16	16	16	15	16	14	15	156±
		1	1	3	8	4	1	3	5	1	10
CNC_TiO₂											
	28	14	15	15	14	16	15	15	14	16	154±8
		3	9	5	9	5	9	0	5	5	
	29	14	14	14	14	14	14	15	14	15	147±5
		7	0	4	7	3	9	7	4	1	

	30	14	16	16	15	14	15	14	15	17	155±9
		9	2	5	1	7	0	6	5	1	
	31	15	16	14	14	14	15	16	15	16	154±9
		7	2	6	7	3	0	6	2	7	
	32	16	16	16	16	15	14	14	16	15	157±9
		5	4	0	2	1	6	3	8	7	
	33	16	16	14	15	16	15	15	16	14	156±9
		2	1	5	0	6	3	2	9	5	
	34	17	14	15	15	16	16	15	14	16	158±8
		1	7	3	7	0	5	5	7	6	
	35	15	14	13	13	14	14	14	15	16	148±9
		7	9	9	5	8	3	5	0	5	
	36	15	15	16	15	15	16	15	14	15	156±5
		6	3	2	2	8	3	9	7	0	
CNC	37	15	15	14	15	15	15	15	15	15	153±4
DDA-TiO₂		5	4	5	5	7	8	3	2	1	
	38	13	15	14	15	14	15	14	14	14	147±7
		6	5	7	3	1	8	5	7	0	
	39	13	14	15	14	13	13	15	14	16	146±
		9	5	2	7	7	5	5	0	5	10
	40	15	13	14	16	16	15	13	14	15	152±
		9	9	5	7	1	8	8	7	1	10
	41	14	16	14	16	15	15	15	14	14	152±9
		0	0	7	8	7	0	2	5	7	
	42	14	16	15	14	14	13	13	13	14	145±8
		2	0	2	8	6	9	6	5	3	
CNC_ZrO	43	14	15	15	15	16	16	17	14	15	158±8
2		9	7	8	4	6	2	3	7	9	
	44	14	14	15	14	16	14	13	14	14	146±9
		1	9	7	4	4	3	5	0	2	
	45	17	15	14	14	16	15	16	14	15	155±9
		0	5	7	5	4	2	2	2	5	

	46	15	15	15	16	14	16	16	15	16	158±6
		7	5	1	3	8	1	0	8	5	
	47	15	14	14	17	15	16	16	17	15	159±9
		6	8	7	0	9	4	5	0	5	
	48	14	15	15	14	13	13	14	14	15	145±9
		1	7	9	0	5	7	3	4	3	
	49	15	15	15	15	16	15	15	15	15	154±5
		1	3	5	0	5	6	5	2	0	
	50	16	14	16	16	17	14	15	16	16	159±9
		4	3	3	1	1	6	2	2	5	
	51	16	14	13	13	14	14	15	15	16	149±
		1	8	5	6	3	9	5	4	0	10
	52	16	17	16	14	16	15	14	14	15	157±9
		5	0	3	9	7	1	5	8	3	
CNC	53	16	14	15	15	16	14	16	16	14	156±
DDA-ZrO₂		7	0	9	6	1	2	7	3	8	10
	54	16	13	14	14	14	14	15	16	15	151±8
		1	9	6	4	8	9	2	4	8	
	55	13	15	15	14	14	14	14	13	15	145±7
		5	0	5	0	5	7	3	7	0	
	56	14	14	15	16	15	14	15	15	14	150±6
		0	5	0	1	2	7	3	4	9	

Fonte: Autoria Própria.