

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Ana Carolina Moreira Silva

**Desenvolvimento de revestimentos de autorreparação com função anticorrosiva baseados
no encapsulamento de óleos vegetais puros e catalisados**

Itabira
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Ana Carolina Moreira Silva

**Desenvolvimento de revestimentos de autorreparação com função anticorrosiva baseados
no encapsulamento de óleos vegetais puros e catalisados**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Metais

Orientador: Dr.^a Reny Angela Renzetti

Coorientador: Dr.^a Mercês Coelho da Silva

Itabira
2019

Dedico a José Moreira Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e Nossa Senhora pelo dom da vida e por terem me concedido força e perseverança quando mais precisei.

Agradeço à minha amada mãe, Maria Antônia Raimundo e ao meu amado pai, Geide Moreira Silva, por sempre me impulsionarem e por nunca me deixarem desistir junto do meu querido irmão Guilherme. Ao meu amado Victor Cunha pelo apoio, companheirismo e por estar sempre por perto, mesmo estando longe. À minha família e aos amigos por compreenderem os momentos de ausência e por torcerem muito por mim.

Agradeço à Prof.^a Dr.^a Reny Angela Renzetti e à Prof.^a Dr.^a Mercês Coelho da Silva por acreditarem em mim e por compartilharem seu conhecimento comigo. Não só as admiro no âmbito profissional, mas principalmente pelas pessoas que são.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall por ter disponibilizado seu tempo e estrutura necessários para a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e especialmente ao Dr. Alan Massayuki Perdizio Sakita pela disponibilidade, ensinamentos, paciência e pela imensurável colaboração acerca dessa técnica. Aprendi muito com você, obrigada!

À Prof. Dra. Andreza de Sousa Andrada pela ajuda com o espectrômetro acústico e eletroacústico, com os cálculos do estudo cinético e pelos vários conselhos.

Ao Ph.D. Pradeep K. Rohatgi por despertar em mim o gosto pela pesquisa e permitir a continuidade desse trabalho aqui no Brasil.

Agradeço ao Deivyson Augusto Pereira por ter sido extremamente prestativo e competente em resolver as adversidades que surgiam e pelos desenhos mecânicos. Ao Jordânio Samuel Siqueira pela paciência e esforço em idealizar e moldar grande parte amostras utilizadas e pela persistência em me acompanhar nos ensaios eletroquímicos.

Ao LIMCOP, laboratório onde trabalhamos, e todos os membros.

Muito obrigada aos técnicos Thiago, Giane Fontes, Nilson Lage, Ana Cristina, Cabral, Clécio e outros que, mais do que servidores, foram fundamentais para a realização desse trabalho.

À Ana Carolina Dias Silva e à Thaís Marcial Luiz pelas horas de almoço, em que juntas tínhamos muitos momentos de descontração e risadas. Aos demais colegas da pós-graduação pelo companheirismo, convivência e apoio.

Aos amigos Bethânia Alvarenga e Welton Duarte por terem me fornecido abrigo, carona e companhia em Belo Horizonte.

Ao Maurício Tavares da POLIKINI Indústria e Comércio LTDA por fornecer parte das amostras de aço.

Agradeço à UNIFEI – Itabira por ter sido minha segunda casa por praticamente 10 anos durante as minhas graduação e pós-graduação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A corrosão é um processo de degradação progressivo que acomete principalmente os materiais metálicos. Esse fenômeno está presente no cotidiano da humanidade, causando altas perdas econômicas resultantes de despesas com medidas de prevenção, manutenção e transformação de recursos minerais. Atualmente, o tratamento da superfície metálica com a aplicação de revestimentos orgânicos, como as tintas e vernizes, é o método mais utilizado para evitar ou minimizar os efeitos da corrosão. Estes atuam como uma barreira física entre o metal e o meio impedindo o contato e a ação dos agentes corrosivos e preservando a integridade física do substrato. Entretanto, mesmo em serviço, esses revestimentos estão susceptíveis ao surgimento de defeitos, como microtrincas e fissuras, através das quais os agentes agressivos interagem com a superfície. Estudos recentes, do início dos anos 2000, reportaram a emergência dos chamados revestimentos “inteligentes”, com desempenho superior aos tradicionais, cuja principal versão consiste no encapsulamento de agentes de autorreparação e sua posterior incorporação em resinas poliméricas. As cápsulas são as responsáveis por armazenar esses agentes e liberá-los mediante um defeito. Assim que o defeito surge, as cápsulas incorporadas à matriz polimérica se rompem liberando o agente que escoa pela região afetada, preenchendo a cavidade. O óleo de linhaça é um dos agentes de autorreparação mais utilizados nas pesquisas da área devido sua alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados. É a polimerização oxidativa desses óleos a responsável por criar uma película fina que preenche a região do defeito, recuperando a integridade física da matriz. Embora seu uso como agente de autorreparação não tenha sido identificado na literatura, o óleo de chia apresenta níveis mais altos de ácidos graxos poli-insaturados, em comparação com o óleo de linhaça. No presente trabalho, os óleos de linhaça e de chia foram utilizados como agentes de autorreparação puros e na presença de um agente catalisador a fim de comparar o desempenho de ambos em revestimentos de autorreparação. Para isso, cápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) contendo os óleos puros e com 1% v/v de octoato de cobalto II 6%, atuando como catalisador do processo de polimerização dos óleos, foram sintetizadas via polimerização *in situ* em emulsão água-óleo. As cápsulas foram então dispersas em resina epóxi e o sistema foi utilizado para recobrir amostras de aço AISI 1020. A caracterização das cápsulas incluiu as técnicas de análise da estrutura química, do comportamento térmico, da morfologia, distribuição de tamanho de partículas e estimativa do percentual de óleo encapsulado por extração do conteúdo. O desempenho dos revestimentos de autorreparação foi avaliado por meio da simulação de um defeito realizado com o auxílio de uma lâmina. Os resultados foram obtidos por meio de imagens microscópicas, técnicas eletroquímicas e, por fim, uma análise visual pós exposição à névoa salina. Os revestimentos aditivados com as microcápsulas apresentaram resultados satisfatórios indicando que a autorreparação ocorreu e foi eficiente na proteção do substrato contra o meio corrosivo.

Palavras-chave: corrosão; revestimentos de autorreparação; óleo de linhaça; óleo de chia; catalisador.

ABSTRACT

Corrosion process is a deteriorative and progressive phenomenon which affects especially metallic materials. It has been constantly an existing issue since the beginning of humankind, causing huge economic losses from preventive, maintenance and resources transformation actions. Currently, surfaces treatment through the application of organic coatings, such as paint and varnishes, has been the most common method avoid or minimize the corrosion effects. These coatings act as physical barrier between the surface and the environment preserving the physical integrity of the base metal. However, even in their lifespan, traditional coatings are prone to the occurrence of tridimensional defects like microcracks and fissures, which corrosion species can break through and interact with the metallic surface. Recent studies, from the 2000s, have reported the emergence of the new so-called “smart” coatings, which performance has attracted researchers’ attention. Self-healing coatings are the most known of the family and its approach is based on the encapsulation of healing agents and their incorporation into polymeric matrixes. Those capsules are responsible for healing agents’ storage and deliver it upon damage. When the defect occurs, the dispersed capsules rupture and release their content, which flows into the crack cavity due to capillary forces, filling it up. Linseed oil is currently the most used healing agents for self-healing coatings because of its high polyunsaturated fatty acids content. It is the oxidative polymerization of these oils in charge of creating a thin film which recover the damaged area, restoring the matrix physical integrity. Although never has it been used as healing agent reported in the literature, the chia seed oil possesses higher polyunsaturated fatty acids content compared to the linseed oil. In this work, linseed and chia oils have been used as healing agents in their pure form and in conjunction to a catalyst agent in order to compare both performances in self-healing coatings. Therefore, poly(urea-formaldehyde) (PUF) capsules containing both pure oils and mixed with 1% vol. of cobalt II octoate 6%, as a catalyst agent for the oils’ polymerization process, were synthesized through in situ polymerization in oil-in-water emulsion. Capsules were then incorporated and dispersed into epoxy resin and the system applied over AISI 1020 steel samples. Capsules characterization included techniques for chemical structure, thermal behavior, morphological analyses besides particle size distribution and capsules’ oil content through the oil extraction. The healing performance was evaluated simulating a crack in the coating surface using a razor. Results were obtained through microscopic images, electrochemical techniques and a visual analysis after a salt spray exposition in a salt spray chamber. Self-healing coatings with those microcapsules dispersed in an epoxy matrix showed satisfactory results indicating that healing process occurred and was efficient on protecting the substrate against corrosive mean.

Keywords: corrosion; self-healing coatings; linseed oil; chia oil; catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma descrevendo os tipos de revestimentos não-metálicos e orgânicos convencionais. | 19 |
| Figura 2 – Classificação dos revestimentos de autorreparação. | 21 |
| Figura 3 – Representação da preparação do revestimento (a) e do mecanismo de autorreparação mediante a falha (b) em revestimentos baseado no encapsulamento dos agentes de autorreparação. | 22 |
| Figura 4 – Representação esquemática de uma cápsula contendo um agente de autorreparação. | 23 |
| Figura 5 – Representação da estrutura química de um triglicerídeo formado pelos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico. | 25 |
| Figura 6 – Posições nas cadeias dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico mais propensas à oxidação. | 26 |
| Figura 7 – Representação das reações em cadeia do processo oxidativo de um óleo secante e a formação de ligações cruzadas entre as cadeias lipídicas. | 27 |
| Figura 8 – Estrutura molecular do octoato de cobalto II. | 31 |
| Figura 9 – Reações químicas para formação de poli(ureia-formaldeído): formação do composto intermediário metilol ureia e do dimetilol ureia (a), reação de policondensação para formação do pré-polímero (b) e reação de policondensação entre cadeias do pré-polímero. | 33 |
| Figura 10 – Representação esquemática da emulsão água-óleo para formação de cápsulas de poli(urea-formaldeído) contendo óleo. | 34 |
| Figura 11 – Relação entre o tamanho médio de partícula versus a taxa de agitação da síntese. | 35 |
| Figura 12 – Representação da curva de polarização e extração dos valores de E_{corr} e i_{corr} por meio do método da extrapolação de Tafel. | 39 |
| Figura 13 – Representação de um metal em solução. | 42 |
| Figura 14 – Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente representando o efeito da impedância. | 43 |
| Figura 15 – Diagrama de Bode típico de um metal em solução. | 44 |
| Figura 16 – Diagrama de Nyquist de um processo eletroquímico com impedância de Warburg. | 45 |
| Figura 17 – Fluxograma do procedimento de síntese para todas as amostras (a) e montagem física da síntese das cápsulas (b). | 47 |
| Figura 18 – Observação preliminar da secagem dos óleos (a) e esquema e disposição de amostras para a leitura individual por FTIR (b). | 49 |
| Figura 19 – Detalhes do projeto e fotos, com destaque para a base, da haste dispersora desenvolvida para a incorporação das cápsulas na resina epóxi. | 52 |
| Figura 20 – Preparação e recobrimento do substrato para medidas eletroquímicas: contato elétrico e embutimento (a), aparência final e diâmetro total (b) e aplicação do revestimento (c). | 53 |
| Figura 21 – Desenho mecânico do aparato desenvolvido para a padronização da simulação de defeitos para avaliação do efeito de autorreparação. | 55 |
| Figura 22 – Ilustração esquemática de uma célula eletroquímica convencional adaptada para eletrodo de trabalho com revestimento e defeito artificial. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 – Fotografias da vista frontal (a) e lateral (b) da câmara de névoa salina adaptada para o ensaio de corrosão. | 58 |
| Figura 24 – Espectros na região do infravermelho para o óleo de linhaça puro (a) e (b) e para o óleo de linhaça catalisado com octoato de cobalto (c) e (d). O insert em (b) e (d) mostra o resultado de absorbância para número de onda entre 1050 e 850 cm^{-1} | 61 |
| Figura 25 – Espectros na região do infravermelho para o óleo de chia puro (a) e (b) e para o óleo de chia catalisado com octoato de cobalto (c) e (d). O insert em (b) e (d) mostra o resultado de absorbância para número de onda entre 1050 e 850 cm^{-1} | 62 |
| Figura 26 – Espectros de FTIR dos óleos de linhaça e de chia puros, do polímero PUF, das cápsulas de PUF contendo óleo de linhaça e chia puro e com octoato de cobalto sintetizadas a 500 rpm (a). Estrutura molecular dos óleos vegetais (b), do PUF (c) e do octoato de cobalto (d). | 65 |
| Figura 27 – Curvas TGA dos óleos puros de linhaça (OL) e de chia (OC) (a) e curvas TGA dos óleos de linhaça e chia com a presença do catalisador octoato de cobalto (OCT.COB.) (b). Em (b) foram adicionadas as curvas TGA dos óleos puros para comparação. O insert em (a) é o resultado de DTG dos óleos e em (b) a perda de massa em função do tempo. | 67 |
| Figura 28 – Curvas TGA das cápsulas de PUF sintetizadas a 500 e 1100 rpm contendo óleo de linhaça (a) e óleo chia (b) puros e catalisados com o octoato de cobalto. Curvas do polímero PUF foram acrescentadas nas figuras. | 68 |
| Figura 29 – Distribuição de tamanho de partícula obtida pelo espectrômetro acústico e eletroacústico DT 1200 para cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 (b) rpm. Uma micrografia obtida por MEV de cada material investigado também é mostrada. | 70 |
| Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV convencional e de alta resolução para as cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 (b) rpm, respectivamente. | 71 |
| Figura 31 – Distribuição de tamanho de partícula obtida indiretamente por meio das imagens de MEV utilizando o ImageJ 1.52a para as cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 rpm (b). | 72 |
| Figura 32 – Imagens do revestimento com microcápsulas C500 incorporadas no momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c), e do SPIP TM (b) e (d), respectivamente. . | 76 |
| Figura 33 – Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP TM (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas COC500 incorporadas. | 77 |
| Figura 34 – Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP TM (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas L500 incorporadas. | 77 |
| Figura 35 - Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP TM (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas LOC500 incorporadas. | 78 |
| Figura 36 – Potenciais de corrosão E_{corr} do aço sem revestimento, revestimento sem cápsulas (neat) e da película de óleo (a) e potenciais de corrosão E_{corr} , entre -0,7 e -0,2 V, em função do tempo de confecção do defeito para os revestimentos aditivados com as microcápsulas sintetizadas a 500 rpm: C500, COC500, L500, LOC500 (b). | 79 |
| Figura 37 – Curva de potencial em função da corrente do revestimento contendo microcápsulas C500 cujo defeito foi confeccionado utilizando um bisturi. | 81 |
| Figura 38 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $ Z $ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) para o aço sem revestimento, o revestimento sem cápsulas (neat) e os revestimentos incorporados com cápsulas contendo os óleos de linhaça (L500). | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 39 – Representação dos parâmetros elétricos de um metal recoberto imerso em solução (a) e o circuito equivalente obtido para as medidas de EIE (b). | 85 |
| Figura 40 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $ Z $ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) para o aço sem revestimento, o revestimento sem cápsulas (neat) e os revestimentos incorporados com cápsulas contendo os óleos de chia (C500). | 88 |
| Figura 41 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $ Z $ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) os revestimentos incorporados com cápsulas contendo o óleo de linhaça catalisado com 1% v/v de octoato de cobalto (LOC500). | 92 |
| Figura 42 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $ Z $ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) os revestimentos incorporados com cápsulas contendo o óleo de chia catalisado com 1% v/v de octoato de cobalto (COC500). | 94 |
| Figura 43 – Fotografias obtidas do aço sem revestimento (a), do revestimento neat (b), dos revestimentos aditivados com as microcápsulas sintetizados a 500 rpm: C500 (c), L500 (d), COC500 (e) e LOC500 (f) após 24 h de exposição à nevoa salina. | 98 |
| Figura 44 – Espectros de FTIR dos óleos de linhaça e de chia puros, do polímero PUF, das cápsulas de PUF contendo óleo de linhaça e chia puro e com octoato de cobalto sintetizadas a 1100 rpm (a). Estrutura molecular dos óleos vegetais (b), do PUF (c) e do octoato de cobalto (d). | 102 |
| Figura 45 – Curvas de polarização utilizadas para a extração dos valores de E_{corr} apresentados na Figura 36 (a). | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Percentual dos ácidos graxos presentes nos principais óleos vegetais utilizados para fins industriais. | 28 |
| Tabela 2 – Correlação entre os processos físicos de uma corrosão eletroquímica e os elementos de um circuito elétrico. | 45 |
| Tabela 3 – Composição química média, em % peso, do aço comercial AISI 1020. | 51 |
| Tabela 4 – Percentual de perda de intensidade (P.I.) de sinal de FTIR dos óleos de chia e linhaça puros e catalisados. | 63 |
| Tabela 5 – Tamanhos médios obtidos direta e indiretamente e percentual de óleo estimado para todas as amostras. | 73 |
| Tabela 6 – Valores dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIE para as amostras de aço sem revestimento, revestimento sem cápsulas e para amostras de aço recobertos com resina epóxi aditivada com 10% m/m de cápsulas contendo os óleos puros sintetizadas a 500 rpm com defeitos confeccionados após 0, 4 e 24 h, com 180 minutos de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v). | 91 |
| Tabela 7 – Valores dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIE para as amostras de aço recoberto com resina epóxi aditivada com 10% m/m de cápsulas contendo os óleos catalisados com 1% v/v de octoato de cobalto sintetizadas a 500 rpm com defeitos confeccionados após 0, 4 e 24 h, com 180 minutos de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v). | 96 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

AC – Corrente alterada

ϕ – Ângulo de fase

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATR – Reflectância Total Atenuada

Δ – Calor

C_{DC} – Capacitância da dupla camada elétrica

CE – Contra eletrodo

C_W – Pseudocapacitor

DC – Corrente contínua

E – Potencial

E_{CA} – Potencial de circuito aberto

E_{corr} – Potencial de corrosão

ER – Eletrodo de referência

EIE – Espectroscopia de Impedância

Eletroquímica (EIE)

ET – Eletrodo de trabalho

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

ω – Frequência

h – Altura

HCl - Ácido Clorídrico

I – Corrente

i_{corr} – Corrente de corrosão

M_C – Massa de cápsulas

M_f – Massa final

M_{PF} – Massa de papel filtro

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG – Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo

MF – Melamina-formaldeído

MUF – Melamina-ureia-formaldeído

NaDS – Dodecil sulfato de sódio

NACE – *National Association of Corrosion Engineers*

OC – Óleo de chia

OL – Óleo de linhaça

OCP – *Open circuit potential* (Ensaio)

P.I – Perda de intensidade de sinal de FTIR

PIB – Produto Interno Bruto

PU – Poliuretano

PUF – Poli(ureia-formaldeído)

PVA – Álcool polivinílico

PVC – Policloreto de vinila

r – raio

R_S – Resistência da solução

R_p – Resistência à polarização

R_W – Pseudoresistor

SPIP™ – *Scanning Probe Image Processor*

TGA – Análise Termogravimétrica

T_p – Temperatura de pico

UV – Ultravioleta

X_C – Resistência capacitiva

X_L – Resistência indutiva

Z – Impedância

Z_W – Impedância de Warburg

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 2.1. Objetivo geral | 18 |
| 2.2. Objetivos específicos | 18 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 19 |
| 3.1. Revestimentos protetivos tradicionais | 19 |
| 3.2. Revestimentos de autorreparação (<i>self-healing coatings</i>) | 20 |
| 3.3. Revestimentos de autorreparação baseados no encapsulamento de agentes de autorreparação | 22 |
| 3.3.1. Agentes de autorreparação | 24 |
| 3.3.1.1. Óleos vegetais secantes | 24 |
| 3.3.1.2. Mecanismo de secagem oxidativa | 26 |
| 3.3.1.3. Óleos secantes como agentes autorreparadores | 28 |
| 3.3.1.4. Catalisadores para óleos vegetais | 30 |
| 3.3.2. Material do invólucro | 31 |
| 3.3.3. Síntese de encapsulamento por polimerização <i>in situ</i> | 32 |
| 3.3.4. Efeito dos parâmetros de síntese sobre as características das cápsulas | 34 |
| 3.4. Avaliação do efeito de autorreparação | 37 |
| 3.4.1. Corrosão | 37 |
| 3.4.1.1. Voltametria de varredura linear anódica | 39 |
| 3.4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 40 |
| 4. METODOLOGIA | 46 |
| 4.1. Materiais | 46 |
| 4.2. Síntese das microcápsulas | 46 |
| 4.3. Estudo cinético de secagem dos óleos | 48 |
| 4.4. Caracterização das microcápsulas | 49 |
| 4.4.1. Caracterização da estrutura química | 49 |
| 4.4.2. Caracterização térmica | 49 |
| 4.4.3. Caracterização morfológica | 50 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.4. Percentual de óleo | 50 |
| 4.5. Preparação e recobrimento da superfície metálica..... | 51 |
| 4.6. Avaliação do efeito de autorreparação..... | 54 |
| 4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura | 54 |
| 4.6.2. Voltametria linear anódica | 55 |
| 4.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica..... | 56 |
| 4.6.4. Câmara de névoa salina..... | 57 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 5.1. Cinética de secagem dos óleos..... | 59 |
| 5.2. Caracterização da estrutura química | 64 |
| 5.3. Caracterização térmica..... | 66 |
| 5.4. Caracterização morfológica | 69 |
| 5.5. Percentual de óleo | 72 |
| 5.6. Avaliação do efeito de autorreparação..... | 74 |
| 5.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura | 74 |
| 5.6.2. Voltametria linear anódica | 78 |
| 5.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica..... | 81 |
| 5.6.4. Câmara de névoa salina..... | 97 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 99 |
| 7. PERSPECTIVAS FUTURAS | 101 |
| APÊNDICE A – Caracterização da estrutura química para cápsulas sintetizadas a 1100 rpm... | 102 |
| APÊNDICE B – Voltametria linear anódica | 103 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 104 |

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A corrosão é o fenômeno de degradação química natural e espontânea que acomete principalmente os materiais metálicos. A corrosão pode ocorrer de várias formas e sua classificação está geralmente associada à aparência da região corroída. As formas mais comuns em aços carbono são a corrosão uniforme e a localizada (PANNONI, 2007; SALES, *et al.*, 2018). A corrosão é causadora de grandes despesas diretas e indiretas para a indústria dos metais e produtos derivados. O custo direto inclui custos com manutenções preventivas e corretivas, enquanto os indiretos estão atrelados às paradas programadas, redução da produção e limitação da eficiência de equipamentos devido à corrosão. A NACE Internacional (do inglês, *National Association of Corrosion Engineers*) estima que a corrosão custe cerca de 2,5 trilhões de dólares por ano para todo o mundo, o equivalente a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) do mundo (conferência anual *Corrosion* 2016). Utilizando as técnicas de controle da corrosão atualmente disponíveis é possível economizar anualmente de 15 a 35% do custo global com a corrosão (KOCH, 2017).

As estratégias de controle da corrosão variam de acordo com a aplicação e o meio no qual o material está submetido. A maioria dos métodos de proteção contra corrosão tem ação direta na interface metal-meio a fim de imprimir resistência ao processo corrosivo. A baixa resistência à corrosão é uma característica inerente aos aços carbono mais comuns e, por isso, evitar ou minimizar esse processo se torna mais eficaz com métodos preventivos, como a aplicação de tintas e revestimentos. Eficientes e econômicos, esses revestimentos são largamente utilizados por uma ampla variedade de indústrias, ainda mais quando as outras estratégias são inapropriadas ou de alto custo, como a utilização de aços inoxidáveis (SAMADZADEH *et al.*, 2010). Entretanto, esses métodos de proteção estão frequentemente sujeitos a solicitações mecânicas que causam defeitos. Na maioria das vezes, esses defeitos formados são difíceis de serem detectados e, por isso, se propagam gradualmente pela superfície do material, através dos quais um processo corrosivo pode se iniciar (BOURA *et al.*, 2012; TALBOT; TALBOT, 2018).

Pesquisas iniciadas nos anos 2000 (BROWN *et al.*, 2003; WHITE *et al.*, 2001) têm apontado novos materiais capazes de prolongar a vida-útil dos metais, sobretudo aqueles empregados em aplicações estruturais, encanamentos, componentes de máquinas e equipamentos uma vez que, expostos às condições normais do ambiente, estão propensos a sofrer corrosão. O

ambiente funciona como um eletrólito e, por isso, quase todos os ambientes são potencialmente hostis para os metais (TALBOT; TALBOT, 2018). Com isso, tem sido crescente a busca por materiais avançados. Os revestimentos com capacidade de autorreparação, conhecidos como *self-healing coatings*, são um exemplo de materiais avançados e seu diferencial está na capacidade de imitar propriedades naturais de seres biológicos, que reagem e respondem a estímulos externos (AN *et al.*, 2018; MURPHY; WUDL, 2010).

Por possuírem habilidades multifuncionais, os revestimentos de autorreparação são de interesse de estudos que objetivam prolongar o tempo de serviço de materiais metálicos, reduzindo custos com manutenções preventivas e corretivas. Os revestimentos de autorreparação, em geral, são qualificados para autorreparação total ou parcial quando sofrerem um dano oriundo de envelhecimento ou eventos agressivos inesperados. Existem abordagens diferentes e composições físicas para os revestimentos de autorreparação, porém, o mecanismo é basicamente o mesmo. O revestimento consiste em uma matriz polimérica carregada com compartimentos, que podem variar geometricamente, contendo agentes de autorreparação. Quando o defeito acontece, os compartimentos se rompem liberando o agente de autorreparação que, por sua vez, deve ser capaz de polimerizar e criar uma película fina, preenchendo a cavidade e reconstruindo a matriz polimérica (BLAISZIK *et al.*, 2010; BROWN *et al.*, 2003).

Dentre os agentes de autorreparação mais comuns estão os óleos secantes. A capacidade de formação de película desses óleos está ligada à presença de insaturações em suas cadeias de ácidos graxos. Quando expostos ao oxigênio do ar por um certo tempo, esses óleos formam um filme sólido porque há um entrecruzamento das cadeias para formar uma rede polimérica reticulada promovidas por reações de oxidação (SAUL, 2014).

A capacidade de polimerização ou a reatividade dos óleos vegetais é natural e está associada ao grau de insaturações inerente de cada tipo de óleo. Existem diversos trabalhos na literatura listando vários tipos de óleos e a concentração dessas cadeias insaturadas (DĄBROWSKI *et al.*, 2017; DURAND *et al.*, 2017; EWERLIN *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018; SANDE *et al.*, 2018; YAN; FRANK; COCHRAN, 2018; YANG, RUINAN *et al.*, 2018). Além disso, existem vários trabalhos na área que utilizam o óleo de linhaça como agente de autorreparação por possuir grande concentração de cadeias com ligações insaturadas (ABDIPOUR; REZAEI; ABBASI, 2018; BEHZADNASAB *et al.*, 2014; NAVARCHIAN; NAJA; AHANGARAN, 2019).

Para aprimorar as propriedades secantes, a indústria de tintas tem empregado catalisadores que atuam no processo de polimerização oxidativa dos óleos. Esses catalisadores são, em geral, secantes sintéticos, frequentemente carboxilatos de metais representativos ou de transição. Esses compostos atuam, de acordo com sua classificação, acelerando no processo de polimerização oxidativa (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000; PLENTZ MENEGHETTI, 1996).

Recentemente, a busca por uma alimentação saudável e nutritiva prosperou muitas pesquisas em óleos ricos em ácidos graxos que são benéficos e essenciais ao organismo humano. Com isso, sementes e grãos com alto teor de ácidos graxos foram intensamente inseridos no consumo diário dos indivíduos *in natura* ou na forma de óleos. As sementes de chia por exemplo, das quais o óleo é proveniente, possuem alto teor de ácidos graxos. Alguns trabalhos atuais acerca das propriedades nutricionais do óleo de chia mostram que ele pode conter a maior concentração de ácidos graxos entre todos os óleos vegetais disponíveis (AYERZA, 2009; DĄBROWSKI *et al.*, 2017; EWERLIN *et al.*, 2018). O óleo de chia, que tem sido consumido somente pelo alto teor de ácidos graxos, pode ser potencialmente, pelos mesmos motivos, uma alternativa de agente de autorreparação em revestimentos avançados.

O uso do óleo de chia como agente de autorreparação não foi identificado na literatura. Desse modo, nesse trabalho, o óleo de chia e o óleo de linhaça foram encapsulados via polimerização *in situ* em esferas de poli(ureia-formaldeído) (PUF). Além de puros, cada óleo foi encapsulado com 1% v/v de octoato de cobalto II 6% (do sal de cobalto) dissolvido, atuando como catalisador. Essas cápsulas foram incorporadas em matriz de resina epóxi e, na sequência, o revestimento foi aplicado sobre amostras de aço AISI 1020. A caracterização das cápsulas inclui análise estrutural por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), avaliação do comportamento térmico por Análise Termogravimétrica (TGA) e caracterização morfológica por distribuição de tamanho de partícula por meio de espectroscopia acústica e imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A avaliação do efeito de autorreparação foi realizada por meio de imagens de MEV, ensaios eletroquímicos e de exposição em câmara de névoa salina.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) contendo óleos secantes puros e com o agente catalisador octoato de cobalto 6% II (do sal metálico) como agentes de autorreparação. Incorporar as microcápsulas em resina epóxi, agregando a essa, propriedades autorregenerativas além de proteção anticorrosiva para materiais metálicos.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar e comparar, por meio de um estudo da cinética de secagem, as propriedades secantes do óleo de linhaça e do óleo de chia puros e na presença do agente catalisador de octoato de cobalto;
- Sintetizar microcápsulas de PUF por polimerização *in situ* em emulsão água-óleo contendo óleo de linhaça e óleo de chia puro e combinado ao octoato de cobalto como catalisador para acentuar as propriedades secantes dos óleos;
- Caracterizar, por meio de diferentes técnicas, as propriedades das cápsulas como composição química, comportamento térmico, distribuição de tamanho de partículas e morfologia;
- Incorporar as microcápsulas em resina epóxi a aplicar o revestimento aditivado sobre amostras de aço AISI 1020;
- Avaliar o efeito de autorreparação por meio de imagens de microscopia e;
- Avaliar o mecanismo de proteção contra corrosão por meio de técnicas eletroquímicas e exposição do revestimento à névoa salina.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Revestimentos protetivos tradicionais

Os revestimentos protetivos tradicionais para materiais metálicos podem ser considerados apenas como complemento estético, mas em muitos casos, desempenham um papel importante na proteção do substrato contra agentes externos. Os revestimentos protetivos podem ser classificados em metálicos e não metálicos, em que esses últimos incluem os orgânicos e os inorgânicos. Os revestimentos metálicos são metais que formam películas protetoras de óxidos, hidróxidos e outros compostos ao reagirem com os agentes presentes nos meios corrosivos. Os revestimentos não metálicos são mais valorizados por serem mais econômicos e por oferecerem proteção prolongada quando comparados aos metálicos (OLIVEIRA, 2012; SØRENSEN; KIIL, 2009).

Os revestimentos inorgânicos, da categoria dos não-metálicos são, em sua maioria, materiais cerâmicos e sais insolúveis depositados diretamente sobre a superfície metálica na forma de esmaltes, vidros, porcelanas, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e silicetos. Na classe dos revestimentos orgânicos encontram-se as tintas e os recobrimentos poliméricos termoplásticos ou termorrígidos (OLIVEIRA, 2012). O fluxograma da Figura 1 categoriza os tipos de revestimentos convencionais explorando de forma direta os orgânicos e poliméricos.

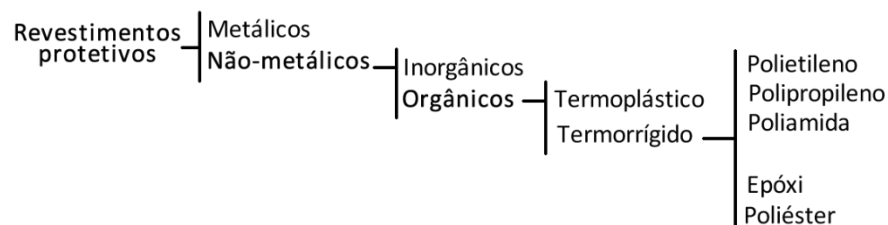


Figura 1 – Fluxograma descrevendo os tipos de revestimentos não-metálicos e orgânicos convencionais.

Fonte: o autor.

Entre os revestimentos orgânicos, a aplicação de tintas e vernizes é o método convencional mais utilizado no combate à corrosão por serem de baixo custo e facilidade de aplicação. Além disso, esses revestimentos oferecem acabamento estético de cor, brilho e textura. Os revestimentos

poliméricos, além de proteger a superfície metálica contra a corrosão, preservam as propriedades mecânicas do material, são moldáveis em diferentes formas e geometrias e podem garantir resistência ao desgaste e isolamento acústico (AGLAN *et al.*, 2007; GRUNDMEIER; SCHMIDT; STRATMANN, 2000; SØRENSEN; KIIL, 2009).

Ainda que eficientes, os revestimentos orgânicos são passíveis de falhas e existem inúmeras razões pelas quais um revestimento pode falhar. Contudo, a longo prazo, especialmente em sistemas dinâmicos, as falhas em revestimentos orgânicos podem ocorrer principalmente se essa película sofrer deformações mecânicas ou desgaste resultando em microtrincas ou fissuras. A maioria desses defeitos são de difícil detecção e podem se propagar gradualmente expondo o substrato metálico ao ambiente (BOINOVICH *et al.*, 2012; WANG; SHAHIDI, 2018).

Recentes avanços na pesquisa de revestimentos anticorrosivos têm mostrado resultados positivos no aprimoramento do desempenho de revestimentos poliméricos (AN *et al.*, 2018; SAMADZADEH *et al.*, 2010; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008). Os revestimentos “inteligentes”, como são chamados, surgiram como uma alternativa potencial e de baixo custo na conservação de revestimentos para materiais metálicos. Dentre os revestimentos “inteligentes” estão compreendidos os autorreparadores, autolimpantes, com memória de forma e com funções sensoriais, em que os primeiros são mais comuns e aplicados atualmente (BLAISZIK *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2017).

3.2. Revestimentos de autorreparação (*self-healing coatings*)

O primeiro estudo acerca dos revestimentos de autorreparação (do inglês, *self-healing coatings*) foi proposto por White *et al.* (2001), e desde então os estudos nesse campo têm prosperado. O desenvolvimento desse tipo de revestimento teve como inspiração a capacidade de micro-organismos se curarem liberando substâncias pelos ferimentos do corpo (BLAISZIK *et al.*, 2010; YOUNGBLOOD, 2014).

Os revestimentos de autorreparação são capazes de restaurar sua integridade física em resposta a danos superficiais. Essas falhas estão geralmente associadas a esforços mecânicos ou de tensões internas causadas pela variação de temperatura, pH, radiação ultravioleta (UV) e outras

causas que podem gerar trincas ou fissuras. A autorreparação do revestimento pode ser iniciada por um estímulo específico como calor, pressão, radiação UV ou acontecer de forma autônoma (BLAISZIK *et al.*, 2010; HAGER *et al.*, 2010; NESTEROVA, 2012).

Com mais de uma década de estudos acerca dos revestimentos autorreparadores existem subclassificações para esses materiais, as quais são baseadas no mecanismo de ativação do sistema de recuperação que pode ocorrer de forma autônoma ou não. Os revestimentos autônomos não exigem intervenções externas e, muitas vezes, a ativação do mecanismo acontece nas próprias condições do ambiente em que o material é submetido. Por outro lado, os não-autônomos demandam intervenções como a temperatura para se repararem (NOSONOVSKY *et al.*, 2009). Entretanto, a classificação mais comum divide os revestimentos de autorreparação em extrínsecos e intrínsecos (BLAISZIK *et al.*, 2010).

Segundo Blaiszik *et al.* (2010), o revestimento extrínseco é aquele que demanda algum agente de autorreparação pré-incorporado em uma matriz polimérica e são divididos de acordo com a forma de armazenamento desse agente. Os revestimentos intrínsecos, como alguns polímeros, possuem uma habilidade inerente de recuperação por meio de reações termicamente reversíveis, ligações de hidrogênio ou difusão molecular. A Figura 2 simplifica essa classificação.

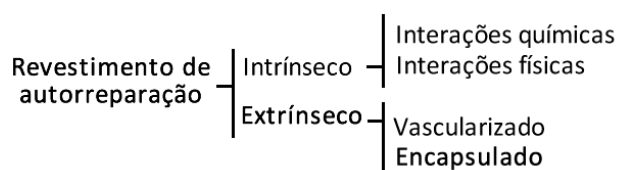


Figura 2 – Classificação dos revestimentos de autorreparação.

Fonte: Adaptado de Blaiszik *et al.* (2010).

Os revestimentos de autorreparação extrínsecos, de modo geral, se distinguem pela forma do reservatório que armazena o agente de autorreparação. A classificação de Blaiszik *et al.* (2010) abrange duas categorias: os vascularizados e os encapsulados. No caso dos revestimentos vascularizados, o agente é mantido em uma espécie de tubulação, ou “veias” dispersas tridimensionalmente pela matriz. Já nos revestimentos encapsulados, como o próprio termo sugere, os agentes são confinados em esferas poliméricas ou cerâmicas, cujo tamanho pode variar de nanômetros até micrômetros (NESTEROVA, 2012). Um exemplo de um revestimento de

autorreparação extrínseco baseado no encapsulamento do agente de autorreparação, foi o material proposto por White *et al.*, em 2001. Nesse caso, a autorreparação foi atingida incorporando, em matriz epóxi, um agente de autorreparação e um agente catalítico químico encapsulados, Figura 3 (a). Quando uma trinca foi manualmente provocada no revestimento, as cápsulas se romperam liberando os agentes no plano do defeito por forças de capilaridade, Figura 3 (b).

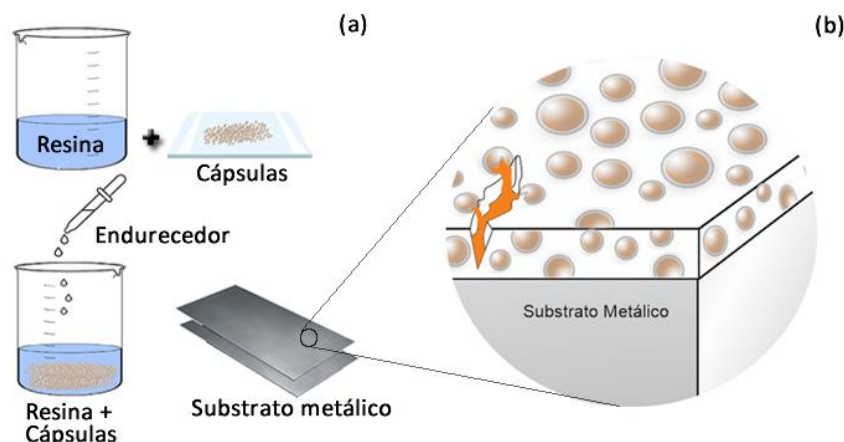


Figura 3 – Representação da preparação do revestimento (a) e do mecanismo de autorreparação mediante a falha (b) em revestimentos baseado no encapsulamento dos agentes de autorreparação.

Fonte: Adaptado de Blaiszik *et al.* (2010).

A mais simples e comum das abordagens para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores é baseada no encapsulamento de agentes de autorreparação. Como mencionado anteriormente, o tamanho das cápsulas varia de nanômetros até micrômetros para se adequarem a espessura do revestimento (BOURA *et al.*, 2012; NESTEROVA, 2012).

3.3. Revestimentos de autorreparação baseados no encapsulamento de agentes de autorreparação

Os agentes de autorreparação são os compostos responsáveis pelo mecanismo de autorreparação. O processo de encapsulamento consiste em enclausurar gotas do agente de autorreparação, geralmente encontrado no estado líquido, em um invólucro polimérico ou cerâmico. O objetivo é proteger o agente de autorreparação criando uma interface entre o agente e

a matriz do revestimento e, com isso, impedi-lo de interagir com a matriz. Além disso, gera-se um sistema capaz de liberar o agente de autorreparação somente no momento e local do defeito (GOULD, 2003; HAGER *et al.*, 2010; WU; MEURE; SOLOMON, 2008). A Figura 4 mostra a estrutura e componentes de uma cápsula.

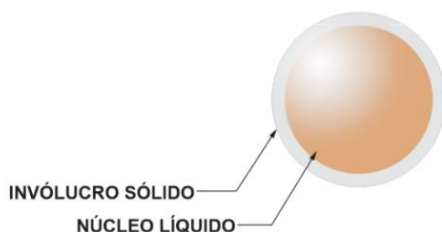


Figura 4 – Representação esquemática de uma cápsula contendo um agente de autorreparação.
Fonte: Adaptado de Nesterova (2012).

O tamanho e a morfologia finais das cápsulas são diretamente influenciados pelos parâmetros de síntese. Controlar e otimizar esses parâmetros se torna, portanto, tarefa essencial para obtenção de cápsulas com propriedades definidas para determinada aplicação (BLAISZIK *et al.*, 2010; BOURA *et al.*, 2012; NESTEROVA, 2012; THANAWALA *et al.*, 2014).

O mecanismo de autorreparação está diretamente ligado a alguns fatores característicos das cápsulas, dos quais destaca-se o tamanho das cápsulas que serão incorporadas na matriz. O tamanho das cápsulas é o fator que determina a quantidade de óleo armazenado. Esse em conjunção com a fração mássica de cápsulas incorporadas na matriz determinam o grau de preenchimento do defeito causado na matriz e, com isso, o efeito de autorreparação (BEHZADNASAB *et al.*, 2014).

Como citado, o mecanismo de autorreparação é iniciado pela liberação do agente de autorreparação encapsulado na região do defeito proveniente de esforços mecânicos ou tensões internas. O invólucro então se rompe, e o agente de autorreparação escoar pela fissura por capilaridade. Na sequência, reações químicas ocorrem e a fissura é preenchida. Para que o sistema opere corretamente, é essencial que o material do invólucro, ou seja, as paredes das cápsulas sejam capazes de resistir ao processo de incorporação na matriz e frágeis o suficiente para liberar o agente de autorreparação com a ocorrência de defeitos. Além disso, o invólucro também deve proteger o material do núcleo, impedindo de reagir precocemente com a matriz polimérica (HAGER *et al.*, 2010; NESTEROVA *et al.*, 2012; RESTREPO, 2012; WU; MEURE; SOLOMON, 2008).

3.3.1. Agentes de autorreparação

A eficiência do mecanismo de autorreparação dependerá diretamente de fatores como o tamanho e a morfologia das cápsulas, da natureza do material externo das cápsulas, da adesão entre elas e o material da matriz (MURPHY; WUDL, 2010), das condições de incorporação na resina e do método de aplicação do revestimento no substrato (BLAISZIK *et al.*, 2010). Porém, para o sucesso do encapsulamento e do efeito de autorreparação, algumas características do agente de autorreparação são fundamentais, como a fluidez necessária para que os mesmos escoem até o local do defeito. Solubilidade, reatividade, viscosidade e pH são outros fatores que influenciam a seleção do composto de autorreparação. Além de serem inertes aos reagentes que formam a parede das cápsulas, de baixa viscosidade e não-voláteis, os agentes de autorreparação orgânicos devem apresentar uma propriedade específica: a polimerização. É por meio da polimerização que os agentes de autorreparação reagem para formar uma película fina na região do defeito, recuperando assim, a integridade do revestimento (BLAISZIK *et al.*, 2010; NESTEROVA, 2012).

Os agentes de autorreparação mais adequados são aqueles com alta capacidade de polimerização como os óleos secantes, isocianatos, resinas poliméricas e inibidores de corrosão (aminas e aminoácidos) (NESTEROVA, 2012). Os óleos secantes devem ser de origem vegetal, que possuam em sua composição lipídios biologicamente ativos, como ácidos graxos essenciais (linoleico e linolênico) (PIMENTEL *et al.*, 2005). Devido à presença de insaturações, quando esses óleos são expostos ao ar por um certo tempo, eles formam um filme sólido, cujo mecanismo está descrito nesse Capítulo na Seção 3.3.1.2 (ALVES, 2015; FONSECA; YOSHIDA, 2009; MELO, 2010).

3.3.1.1. Óleos vegetais secantes

Os óleos vegetais e os produtos de suas transformações são importantes materiais para a produção de revestimentos, tintas, lubrificantes e sabões, por exemplo (SUSTAITA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018). Assim como a gordura animal, os óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos, compostos oriundos da condensação de glicerol e ácidos graxos caracterizados por um esqueleto

de três carbonos com uma longa cadeia de hidrocarbonetos ligada a cada um desses carbonos (BARBIERI, 2008; GIAKOURIS, 2018).

Além de possuírem origem natural e renovável, os óleos vegetais podem ser classificados em secante, semisecante e não-secante, ou seja, a ordem de reatividade frente à reação de polimerização oxidativa. Essa ordem está relacionada ao número de insaturações presente no ácido graxo majoritário na composição do óleo, isto é, aquele que possui alto grau de insaturações e, preferencialmente, se essas ligações duplas forem conjugadas, apresentará propriedades secantes mais pronunciadas (BARBIERI, 2008; PLENTZ MENEGHETTI, 1996; SUAREZ *et al.*, 2007).

Os óleos secantes são os ligantes mais antigos utilizados pela indústria de tintas. Esse tipo de óleo ocorre naturalmente como triglicerídeos compostos de um conjunto de ácidos graxos insaturados: o ácido oleico, o ácido linoleico e o ácido linolênico. A alta concentração desses ácidos é o que assegura as propriedades secantes dos óleos. Os ácidos oleico, linoleico e linolênico são moléculas cujas cadeias são formadas por dezoito carbonos que possuem uma (C18:1), duas (C18:2) ou três (C18:3) ligações duplas entre os carbonos, denominadas insaturações ou carbonos insaturados. A estrutura química geral de um óleo vegetal é apresentada na Figura 5, na qual é possível observar a presença dos ácidos graxos, oleico, linoleico e linolênico e suas insaturações. (BARBIERI, 2008; PLENTZ MENEGHETTI, 1996; RESTREPO, 2012).

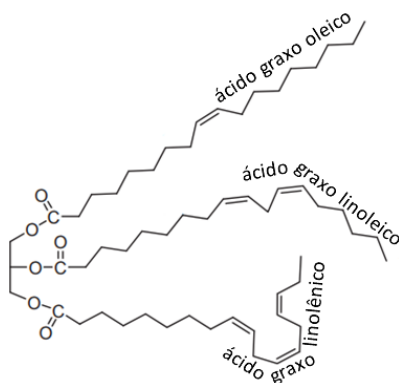


Figura 5 – Representação da estrutura química de um triglicerídeo formado pelos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico.

Fonte: Adaptado de Soucek *et al.* (2012).

A reação com o oxigênio presente no ar atmosférico ocorre nessas insaturações dando origem a uma rede polimérica de ligação cruzada resultante da auto-oxidação dos óleos. Os óleos

vegetais que possuem em sua composição ácidos graxos poli-insaturados são mais susceptíveis a sofrer processos oxidativos devido à baixa energia de dissociação de seus átomos de hidrogênio. A velocidade dessas reações oxidativas depende do número de duplas ligações e da posição que ocupam nas cadeias. Nos ácidos graxos, os pontos mais sujeitos a reações de oxidações estão em destaque na Figura 6 (JUITA *et al.*, 2011; MELO, 2010; PLENTZ MENEGHETTI, 1996).

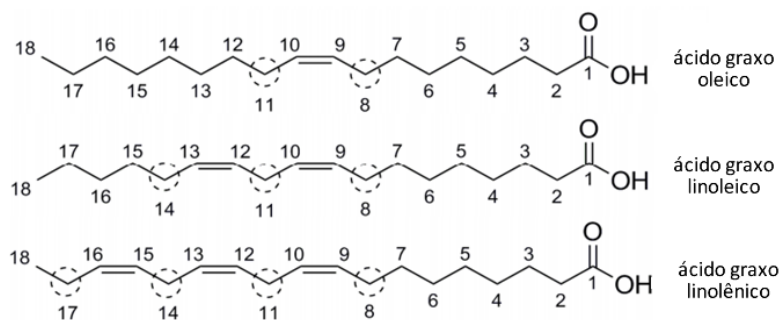


Figura 6 – Posições nas cadeias dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico mais propensas à oxidação.
Fonte: Adaptado de Melo (2010).

Os óleos secantes, quando sofrem o processo oxidativo, formam um filme sólido porque ligações entre as cadeias dos ácidos graxos são criadas pelas reações de oxidação. O mecanismo de secagem (ou auto-oxidação) dos óleos é dividido em etapas de oxidação e polimerização, em que a primeira ocorre por meio de reações em cadeias envolvendo os estágios de iniciação e propagação, e a segunda a terminação da cadeia, na qual ocorre o aumento do peso molecular. Enquanto essas reações acontecem, a dureza do filme aumenta (DOMINGUES, 2015; FONSECA; YOSHIDA, 2009; JUITA *et al.*, 2011; MELO, 2010; SAUL, 2014).

3.3.1.2. Mecanismo de secagem oxidativa

Segundo Soucek (2012), a auto-oxidação é o mecanismo descrito pela introdução do oxigênio presente no ar atmosférico entre as insaturações dos ácidos graxos. Como resultado de reações radicalares, uma rede polimérica reticulada é formada, como mostra a Figura 7, começando com um aumento da viscosidade e terminando com a formação de película.

Observando as equações da Figura 7, nota-se que a reação se inicia pela formação de um radical livre $[R\bullet]$ quando um átomo de hidrogênio entre as duplas ligações é retirado de uma cadeia de ácido graxo $[RH]$. O mecanismo de formação do primeiro radical não se encontra devidamente esclarecido. Uma possível explicação seria a decomposição de hidroperóxidos $[ROOH]$ dos alimentos antes de sequer iniciar o processo oxidativo (JORGE, 2009). Os radicais livres reagem com o oxigênio e são convertidos em outros radicais, denominados peróxidos $[ROO\bullet]$. Considerados produtos primários, esses peróxidos podem capturar um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo insaturado e provocar uma reação em cadeia, promovendo a propagação. Os hidroperóxidos $[ROOH]$ podem sofrer cisões para formar outros radicais, como alcoxil $[RO\bullet]$ e radical hidroxila $[OH\bullet]$, capazes de propagar ainda mais a oxidação. A etapa de terminação envolve reações de combinação entre dois radicais livres levando à formação de produtos mais estáveis, dando origem às ligações cruzadas (DOMINGUES, 2015; JORGE, 2009; MELO, 2010).

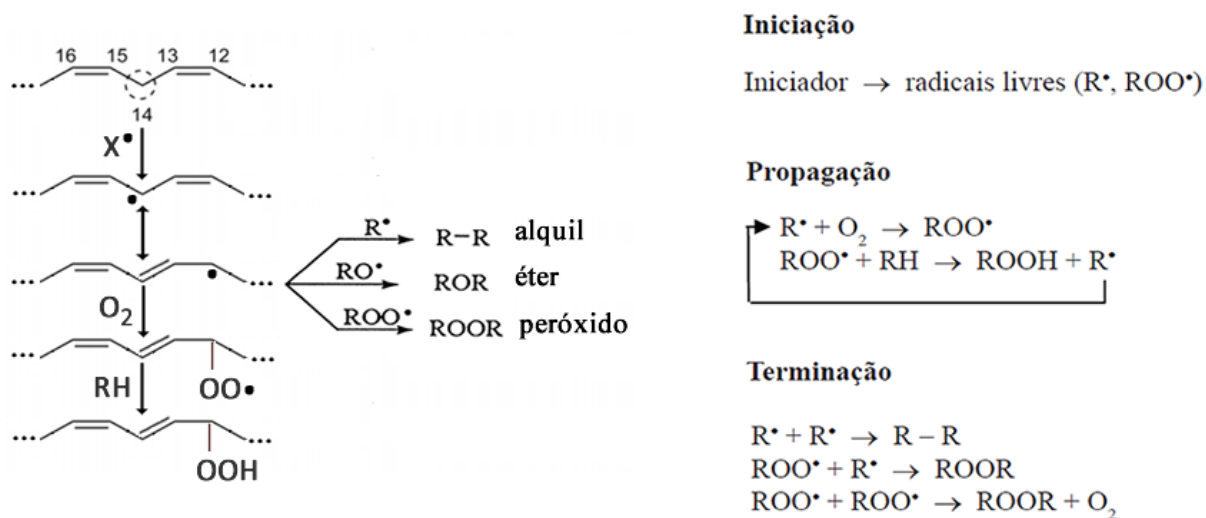


Figura 7 – Representação das reações em cadeia do processo oxidativo de um óleo secante e a formação de ligações cruzadas entre as cadeias lipídicas.

Fonte: Adaptado de Mallégol *et al.* (2000) e de Jorge (2009).

Como o peróxido pode ser regenerado na etapa de formação de peróxidos (primeira reação da etapa de propagação), alguns autores adicionam o prefixo “auto” ao processo de oxidação. Portanto, a secagem dos óleos vegetais é a combinação dos processos de auto-oxidação e

polimerização com a formação de ligações cruzadas (JUITA *et al.*, 2011; SOUCEK; KHATTAB; WU, 2012).

3.3.1.3. Óleos secantes como agentes autorreparadores

Embora majoritariamente utilizados para fins alimentícios e químicos, 69%, os óleos secantes vegetais também são, de várias formas, utilizados para fins industriais no Brasil, 31%, segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Dentre as aplicações industriais dos óleos vegetais, a que mais se destaca atualmente é a utilização desses óleos *in natura* como biocombustíveis (ABIOVE, 2014).

Como previamente citado, no que se refere à seleção de materiais para a utilização como agentes de autorreparação, o principal requisito é a alta capacidade de polimerização. A Tabela 1 lista alguns óleos vegetais de cultivo nacional e internacional e a composição de ácidos graxos de cada um, do menos secante para o mais secante de acordo com a concentração do ácido graxo linolênico, com exceção do óleo de tungue. O óleo de tungue é um óleo que contém alta concentração de ácido alfa-eleosteárico, com três insaturações (C18:3), o que o torna altamente secante sob radiação UV e oxigênio (DURAND *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Percentual dos ácidos graxos presentes nos principais óleos vegetais utilizados para fins industriais.

| Óleos | Composição de Ácidos Graxos (% m/m) | | | |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|---|
| | Oleico (C18:1) | Linoleico (C18:2) | Linolênico (C18:3) | Referência |
| <i>Girassol</i> | 13,0 - 40,0 | 48,0 - 74,0 | ≤ 0,3 | RAMOS <i>et al.</i> , 2009; SANDE <i>et al.</i> , 2018 |
| <i>Algodão</i> | 14,7– 21,7 | 46,7–58,3 | < 0,4 | AGUILERA <i>et al.</i> , 2018; GIAKOUMIS, 2018 |
| <i>Milho</i> | 20,0 – 42,2 | 39,4 – 65,6 | 0,5 – 1,5 | GIAKOUMIS, 2018; SANDE <i>et al.</i> , 2018 |

| | | | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|--|
| <i>Gérmen de trigo</i> | 13,0 - 23,0 | 50,0 - 59,0 | 2,0 - 9,0 | WANG; SHAHIDI, 2018; ZOU <i>et al.</i> , 2018 |
| <i>Soja refinado</i> | 17,7 - 28,5 | 49,8 - 57,1 | 5,5 - 9,5 | JORGE <i>et al.</i> , 2005; RAMOS <i>et al.</i> , 2009; SANDE <i>et al.</i> , 2018 |
| <i>Canola</i> | 52,0 - 67,0 | 16,0 - 25,0 | 6,0 - 14,0 | JALILI <i>et al.</i> , 2018; SANDE <i>et al.</i> , 2018 |
| <i>Tungue</i> | 4,0 - 10,0 | 8,0 - 15,0 | 2,0 | 71,0-82,0* YANG; ZHANG; LI, 2015 |
| <i>Linhaça</i> | 20,0 - 20,3 | 17,0 - 17,3 | 50,0 - 54,0 | SANDE <i>et al.</i> , 2018; YAN; FRANK; COCHRAN, 2018 |
| <i>Chia</i> | 7,2 | 18 - 21 | 63 - 67 | DĄBROWSKI <i>et al.</i> , 2017; EWERLIN <i>et al.</i> , 2018; TIMILSENA <i>et al.</i> , 2017 |

*De ácido alfa-Eleosteárico (C18:3).

Fonte: Yang, Zang Li (2015)

Como observado na Tabela 1, o óleo de linhaça e o óleo de chia possuem uma porção significativa do ácido graxo linolênico. Conter poli-insaturações (três na cadeia) é a razão que torna o ácido linolênico o mais reativo e, por isso, permite maior entrecruzamento das cadeias para formar uma rede polimérica reticulada (RESTREPO, 2012). Silva *et al.* (2017) relataram que o óleo de linhaça e o óleo de tungue têm sido largamente utilizados como agentes de autorreparação devido à sua elevada capacidade de polimerização, porém esse último pode ter a comercialização restrita, uma vez que possui safra irregular, é venenoso e não comestível. Comparado ao óleo de linhaça, o óleo de chia tende a apresentar propriedades secativas ainda mais evidentes por conter em sua composição maior percentual do ácido graxo linolênico. Porém, pesquisas que utilizam o óleo de chia como agente de autorreparação em revestimentos “inteligentes” não foram encontradas até o momento.

Comparando os percentuais, especialmente dos ácidos graxos linoleico e linolênico dos óleos de chia e linhaça, é possível observar que mais de 80% do óleo de chia é composto desses dois ácidos graxos. Além disso, existe uma diferença de aproximadamente 11% no percentual do ácido graxo linolênico em comparação ao percentual do mesmo ácido no óleo de linhaça, sugerindo assim, que o óleo de chia possa ser mais reativo para o processo de polimerização oxidativa.

O óleo de linhaça é de origem mesopotâmica. A linhaça para a fabricação de óleos e fibras é cultivada principalmente em regiões frias, como Índia, Canadá, China, Estados Unidos, Rússia, Cazaquistão e Etiópia, sendo o Canadá o maior produtor mundial, responsável por cerca de 80% do comércio dessa matéria-prima (GIAKOUMIS, 2018; LIU *et al.*, 2018). O óleo de linhaça é notável por suas propriedades secativas quando exposto ao ar, além de apresentar alta aderência sobre substratos (RESTREPO, 2012).

A *Salvia hispanica*, conhecida como chia, é uma planta nativa das regiões do México e Guatemala (DĄBROWSKI *et al.*, 2017). Porém, segundo Timilsena *et al.* (2017), a Austrália se tornou um dos maiores produtores de chia do mundo. As sementes de chia contêm de 25 a 35% de óleo e têm sido cada vez mais reconhecidas por seus benefícios nutricionais, especialmente devido ao seu alto teor de ácidos graxos poli-insaturados. O óleo de semente de chia é a mais rica fonte conhecida do ácido graxo linolênico segundo Ayerza (2009), com percentual entre 60 e 67% de sua composição (DĄBROWSKI *et al.*, 2017; EWERLIN *et al.*, 2018; TIMILSENA *et al.*, 2017).

3.3.1.4. Catalisadores para óleos vegetais

Um filme polimérico proveniente de um óleo secante pode levar mais de 24 h para se formar, dependendo da massa, e esse tempo pode se estender uma vez que as reações de entrecruzamento das cadeias seguem ocorrendo. Porém, a taxa de secagem desses óleos pode ser modificada com o uso de catalisadores, conhecido na indústria de tintas como secantes (SAUL, 2014).

Na polimerização oxidativa de sistemas insaturados, podem ser empregados catalisadores, dos quais os carboxilatos de metais representativos ou de transição são frequentemente utilizados. Como mencionado, a polimerização oxidativa se divide nas etapas de oxidação e polimerização, sendo a primeira, a etapa em que os catalisadores atuam por serem específicos a mesma. Os exemplos mais comuns são Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} (PLENTZ MENEGHETTI, 1996).

Segundo Soucek *et al.* (2012), os secantes de cobalto são os mais utilizados na indústria de tintas. Quando catalisadas por compostos de cobalto, as reações de oxidação das resinas são rápidas e causam o enrugamento da película de tinta (PLENTZ MENEGHETTI, 1996). O octoato de

cobalto é um dos catalisadores de oxidação mais utilizado nas reações de oxirredução. Esse, cuja molécula está representada na Figura 8, age como catalisador da decomposição dos hidroperóxidos, como mostra essa figura e as Equações 1 e 2. Quando os hidroperóxidos sofrem essas cisões se tornam pontos de propagação da cadeia, acelerando o processo de polimerização oxidativa (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000; OYMAN; MING; LINDE, 2005).

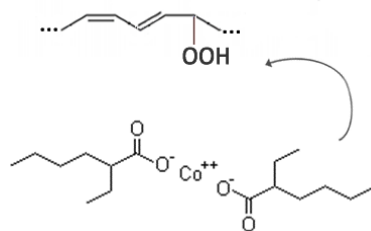
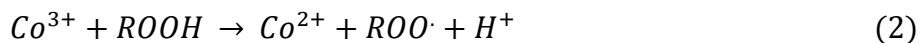
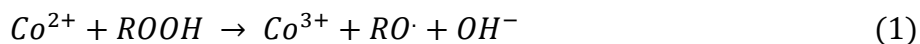


Figura 8 – Estrutura molecular do octoato de cobalto II.

Fonte: Adaptado de Plentz Meneghetti (1996).



3.3.2. Material do invólucro

Além do óleo de linhaça como agente de autorreparação, o estudo de Silva *et al.* (2017) relata que os polímeros de ureia-formaldeído (PUF), melamina-formaldeído (MF), melamina-ureia-formaldeído (MUF), poliuretano (PU) ou microcápsulas de acrilatos têm sido os materiais para invólucro mais estudados para revestimentos anticorrosivos autoreparadores. O polímero PUF foi aquele que apresentou mais destaque entre os relacionados.

Vale frisar que o material selecionado para a parede das cápsulas deve ser rígido suficiente para suportar o impacto, mantendo a integridade física das cápsulas durante o processo de incorporação na matriz polimérica. Além disso, ele deve ser suficientemente frágil para se romper mediante a formação de trincas ou fissuras com o objetivo de liberar o seu conteúdo para polimerizar na área do dano (WEI *et al.*, 2014).

O processo mais empregado para o encapsulamento de agentes de autorreparação dos revestimentos “inteligentes” é a polimerização *in situ* em emulsão água-óleo (BLAISZIK *et al.*, 2010; SAMADZADEH *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2017; WU; MEURE; SOLOMON, 2008). As principais vantagens desse método incluem a simplicidade, a baixa tecnologia empregada, os custos reduzidos e o bom rendimento, além de ser adequado para o encapsulamento de agentes líquidos (SAMADZADEH *et al.*, 2010; SAUL, 2014).

3.3.3. Síntese de encapsulamento por polimerização *in situ*

A síntese por polimerização *in situ* é um dos processos de encapsulamento químico cujo resultado é um reservatório de forma esférica com paredes sensíveis a pressões externas (SAUL, 2014). A polimerização *in situ* foi utilizada por White *et al.* (2001) para encapsular dicilopentadieno com parede de poli(ureia-formaldeído) no primeiro trabalho da área.

A polimerização *in situ* requer que os monômeros que formarão as paredes das cápsulas sejam solúveis na fase contínua, geralmente água, enquanto o composto a ser encapsulado seja insolúvel e forme uma emulsão. O primeiro passo é preparar uma solução aquosa dos monômeros contendo estabilizantes e surfactantes. Em seguida, sob agitação, o composto a ser encapsulado é adicionado ao sistema. A função do estabilizante é manter a dispersão uniforme entre essas duas substâncias imiscíveis, enquanto o surfactante, ou emulsificante, torna possível a mistura de duas fases imiscíveis. A inserção de um surfactante em uma solução favorece a formação de micelas orientando a cauda apolar hidrofóbica para o interior da micela e a cabeça polar permanece em contato com a água. O uso desses componentes garante a deposição do polímero sobre o composto a ser encapsulado (AN *et al.*, 2018; NESTEROVA, 2012; SOUZA, 2016). As reações químicas envolvidas para a formação da cápsula e uma representação esquemática da emulsão água-óleo com os materiais utilizados no presente trabalho são representadas pela Figura 9.

As cápsulas de parede de poli(urea-formaldeído) são obtidas a partir da síntese dos monômeros ureia e formaldeído, cuja formação ocorre em duas etapas. Durante a primeira etapa, sob agitação, ureia e formaldeído reagem para formar metilol ureia como produto intermediário para a formação *in situ* de dimetilol ureia, como mostra a Figura 9 (a). Na segunda etapa ocorrem reações de condensação entre as moléculas de dimetilol ureia formando um pré-polímero de ureia-

formaldeído, de baixa massa molar, observado na Figura 9 (b). As paredes são então formadas a partir de reações de condensação entre as moléculas do pré-polímero de ureia formaldeído, Figura 9 (c), e são depositadas sobre as gotículas do composto a ser encapsulado (NESTEROVA, 2012).

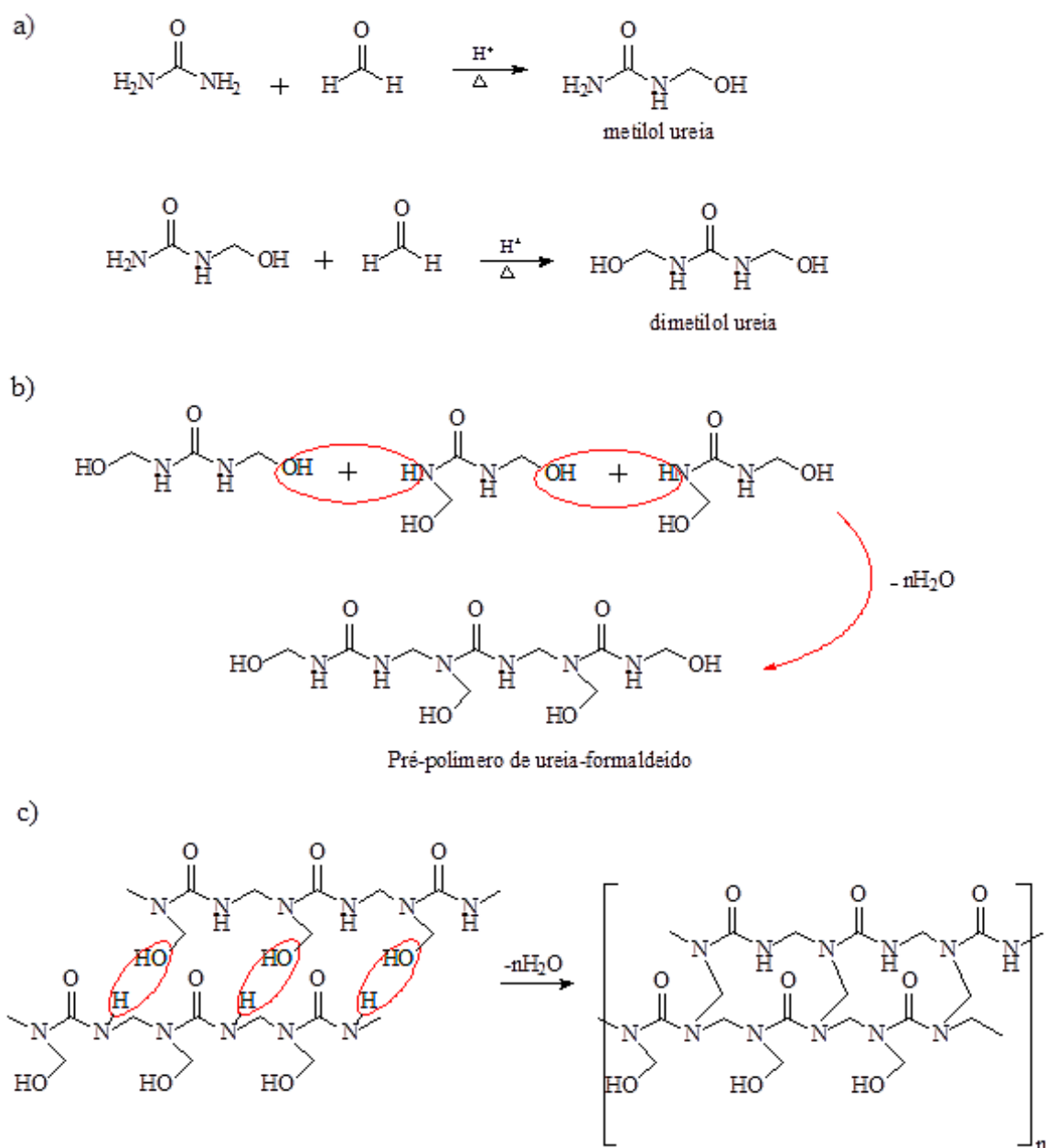


Figura 9 – Reações químicas para formação de poli(ureia-formaldeído): formação do composto intermediário metilol ureia e do dimetilol ureia (a), reação de policondensação para formação do pré-polímero (b) e reação de policondensação entre cadeias do pré-polímero.

Fonte: Adaptado de Nesterova (2012).

O monômero dimetilol ureia, por meio de reações de condensação, dá origem ao pré-polímero. À medida que a massa molar do polímero aumenta, a hidrofiliicidade desse diminui, porque o número de grupos polares é reduzido gradualmente causando a sua separação da fase aquosa e levando a sua deposição sobre as gotículas de óleo já emulsionadas. As cadeias de poli(urea-formaldeído) são depositadas sobre as gotículas de óleo dando origem a um polímero altamente reticulado formando as cápsulas, como representado na Figura 10 (NESTEROVA, 2012; SAUL, 2014).

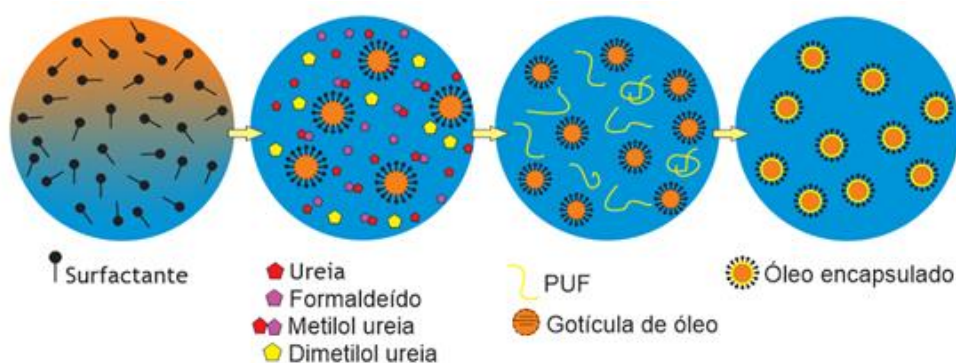


Figura 10 – Representação esquemática da emulsão água-óleo para formação de cápsulas de poli(urea-formaldeído) contendo óleo.

Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2017).

Como mencionado, as características e as propriedades finais das cápsulas são diretamente influenciadas pelos parâmetros da síntese, como o pH, a temperatura e a velocidade de agitação. Outros parâmetros como o pH da fase aquosa, o tipo e concentração do surfactante utilizado são fatores que influenciam na taxa de transferência do monômero para a fase oleosa durante a reação, o que influenciará nas características das cápsulas (NESTEROVA, 2012). O efeito dos parâmetros de síntese sobre essas e outras características das cápsulas serão abordados a seguir.

3.3.4. Efeito dos parâmetros de síntese sobre as características das cápsulas

Um revestimento polimérico ideal deve possuir uniformidade e partículas bem dispersas. A espessura média dos revestimentos poliméricos depende da aplicação, mas é comum não exceder

100 μm , definindo assim o tamanho limite para as cápsulas a serem incorporadas (NESTEROVA, 2012). Porém, é importante ressaltar que o tamanho está diretamente ligado à quantidade de agente de autorreparação a ser armazenado. Por isso, cápsulas extremamente pequenas podem restringir a quantidade do agente, ao passo que quando muito grandes, podem comprometer as propriedades mecânicas e o acabamento superficial do revestimento como um todo (BLAISZIK *et al.*, 2010).

Foi relatado anteriormente que a concentração de surfactante favorece a formação das micelas sendo orientadas de modo a formar uma cápsula esférica. A concentração de surfactante influencia, com isso, a morfologia e o tamanho das cápsulas. Entretanto, o diâmetro médio das cápsulas é mais fortemente dependente da velocidade de agitação. A taxa de agitação é responsável por dispersar as gotículas do agente de autorreparação pela emulsão determinando assim, o conteúdo a ser encapsulado (BLAISZIK *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2014).

Brown *et al.* (2003) afirmaram que quanto mais vigorosa a velocidade de agitação, menor será o tamanho médio das cápsulas obtidas. Variando a taxa de agitação de 200 a 2000 rpm, foi possível produzir cápsulas com tamanho médio entre 1000 e 10 μm , como representado pelo gráfico da Figura 11.

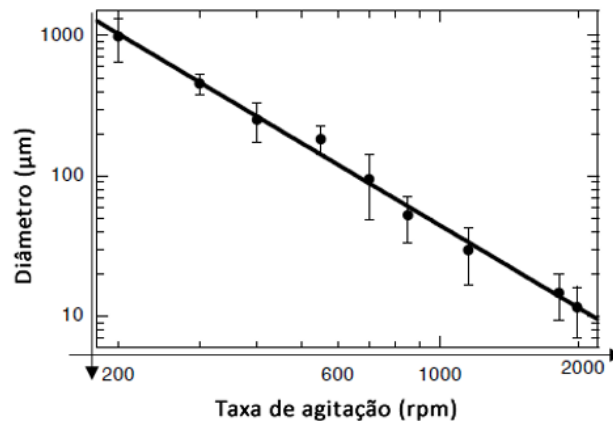


Figura 11 – Relação entre o tamanho médio de partícula versus a taxa de agitação da síntese.
Fonte: Adaptado de Brown *et al.* (2003).

Observando o gráfico da Figura 11, é possível afirmar que o diâmetro médio das cápsulas diminui exponencialmente com a agitação da emulsão. Quanto maior agitação, mais fina é a

emulsão e cápsulas com menor diâmetro podem ser produzidas porque altas taxas de agitação conseguem dispersar mais a fase oleosa da emulsão reduzindo o tamanho das gotículas geradas. Porém, altas taxas de agitação podem intensificar a produção de nanopartículas indesejáveis de polímero que compõe o material do invólucro que, dependendo da quantidade, podem dificultar o processo de filtração da emulsão (BROWN *et al.*, 2003).

Pesquisadores da área, como Guin *et al.* (2014) passaram a desenvolver metodologias para reduzir o tamanho das cápsulas. A teoria era de que quanto menor, melhor seria a dispersão das cápsulas pela matriz do revestimento e, com isso, o processo de autorreparação poderia ser mais eficiente. Com isso, obtiveram cápsulas de 100 a 800 nm contendo metileno difenil diisocianato e aplicando sonda ultrassônica por 3 min. O tamanho reduzido das cápsulas pode estar relacionado com a alta energia das ondas ultrassônicas que aumentam as forças de cisalhamento geradas pelas ondas, dispersando e estabilizando as gotículas de óleo com tamanho reduzido em relação ao uso de agitação mecânica à alta rotação (SAUL, 2015).

Behzadnasab *et al.* (2014) estudaram o efeito da taxa de agitação no tamanho e no conteúdo do agente de autorreparação das cápsulas obtidas. A taxa de agitação utilizada foi de 500 a 1500 rpm obtendo assim, cápsulas com tamanho médio de 181 até 16 μm , respectivamente. O agente de autorreparação encapsulado foi reduzido de 77 para 63,5% à medida que o tamanho das cápsulas diminuía. Essas cápsulas produzidas foram incorporadas em resinas e o revestimento aplicado. Os principais resultados mostraram que quanto maior o tamanho, a concentração de cápsulas incorporadas na matriz e a quantidade de agente, melhor o preenchimento do efeito e, com isso, melhor o desempenho de autorreparação.

Além do tamanho, a espessura da parede é outra propriedade importante e influencia diretamente nas propriedades mecânicas das cápsulas e no desempenho do revestimento como um todo. Yuan *et al.* (2007) reportaram que a propagação de uma trinca é uma função da rigidez das microcápsulas e da matriz e ainda apontaram que a diferença entre a tenacidade à fratura das cápsulas e da matriz polimérica não deve exceder $0,11 \text{ MPa m}^{1/2}$, caso contrário as cápsulas não se romperiam.

A composição das paredes das cápsulas pode também afetar a força de adesão entre elas e a matriz. Fracas interações na interface cápsulas-matriz podem impedir a transferência da tensão mecânica para as cápsulas e consequentemente impedir sua ruptura. Se não há a liberação do

conteúdo, o mecanismo de autorreparação tem seu desempenho prejudicado. A taxa de agitação durante a incorporação das cápsulas na matriz, o tamanho e morfologia também são alguns que afetam a adesão e dispersão das cápsulas (NESTEROVA, 2012).

A superfície das cápsulas pode influenciar na adesão cápsula-matriz polimérica de forma positiva. Certa rugosidade na superfície pode aumentar a adesão das cápsulas incorporadas na matriz. Isso se deve ao fato das irregularidades atuarem como ganchos impedindo algum tipo de deslizamento das cápsulas durante a incorporação na matriz polimérica (RESTREPO, 2012).

3.4. Avaliação do efeito de autorreparação

Os revestimentos de autorreparação são adequados para serem empregados em sistemas estáticos e dinâmicos, como sobre estruturas metálicas, encanamentos, componentes de máquinas e equipamentos. Nesses sistemas, esses revestimentos, quando se autorregeneram, podem evitar o contato do substrato com o ambiente por tempos mais prolongados. Para isso, no entanto, é importante compreender alguns conceitos básicos acerca da corrosão.

3.4.1. Corrosão

A corrosão é um processo eletroquímico que envolve a perda e o ganho de elétrons de valência por meio de reações de oxidação e redução, respectivamente. O processo corrosivo se inicia quando o metal de uma área anódica é ionizado e deslocado para o eletrólito. Os elétrons liberados migram para a região catódica onde ocorre a formação do produto da corrosão por meio da reação do metal com os elementos disponíveis no ambiente. Quanto maior a concentração de íons da solução eletrolítica, maior é a transmissão dos elétrons e, com isso, a corrosão é acelerada. Os íons carregados eletricamente no eletrólito formam um meio transmissor para as correntes geradas durante o processo corrosivo (KNUDSEN; FORSGREN, 2017; SAUL, 2014).

A corrosão pode se manifestar de diferentes formas e é classificada em grupos específicos de acordo com a aparência da região afetada. As formas de corrosão mais comuns em metais e aços

são a corrosão uniforme e a corrosão localizada que se subdivide em decorrência de características particulares do processo (PANNONI, 2007; SALES, *et al.*, 2018).

A corrosão uniforme é o tipo mais simples, comum e conhecido e é expressa, em geral, em termos da perda de massa ou da espessura por unidade de comprimento e tempo. Acomete principalmente metais e ligas metálicas homogêneas de modo que o ataque corrosivo que domina toda a área é superficial. Por outro lado, a corrosão localizada consiste na deterioração do material em locais específicos e pode advir de origens do próprio material como a presença de várias fases nas ligas, a presença de inclusões, defeitos intrínsecos ou ainda de origens ambientais como a composição química do ambiente, pH e temperatura. A corrosão localizada inclui a corrosão por pites, por frestas, filiforme e corrosão biológica localizada (PANNONI, 2007). Para os aços carbono comuns, com aplicações na construção civil e mecânica, a corrosão uniforme provocada pelo ambiente é a que mais os acomete.

Para proteger os metais, Knudsen e Forsgren (2017) citam a proteção catódica, o mecanismo de passivação e a proteção por revestimentos como os métodos para evitar ou minimizar os efeitos da corrosão. Cada método de proteção citado é selecionado de acordo com a aplicação, ou seja, as condições nas quais o metal será submetido. Dentre elas, a proteção por revestimento é de baixo custo, fácil aplicação e manutenção e eficiente na proteção contra a corrosão. Por isso, frequentemente, a melhor estratégia para combater a corrosão é aplicar sobre a superfície metálica um revestimento protetivo. Uma vantagem adicional é ser possível combinar a função protetiva com o apelo estético, o que é valorizado para aplicações automobilísticas, linha doméstica, arquitetura e até mesmo embalagens, em que o potencial de vendas aumenta com a aparência do produto (TALBOT; TALBOT, 2018).

Os revestimentos orgânicos promovem proteção passiva aos substratos metálicos, de forma a criar uma barreira física que impede o contato metal com a umidade e outros agentes corrosivos. O sucesso da proteção anticorrosiva do revestimento está associado à sua integridade física. Uma vez que se o revestimento permanecer intacto, a proteção é assegurada. Caso contrário, qualquer defeito pode expor o metal e iniciar o processo corrosivo (HIHARA, 2015). O processo corrosivo pode ser avaliado por meio de técnicas eletroquímicas. Dentre elas, destacam-se a voltametria de varredura linear anódica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

3.4.1.1. Voltametria de varredura linear anódica

Os métodos eletroquímicos envolvem curvas de polarização anódica e são alternativas interessantes para o estudo das características da corrosão de ligas metálicas em meios específicos, geralmente corrosivos. Um metal imerso em um determinado meio assume um potencial, designado potencial de corrosão (E_{corr}). O potencial de corrosão é um dos parâmetros de fácil detecção experimental. Um eletrodo de referência (ER) juntamente com o metal, designado eletrodo de trabalho (ET), e um contra eletrodo (CE) são conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância permitindo a medida direta do potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Os ensaios de voltametria são realizados utilizando um potenciostato, equipamento que permite impor um potencial ou medir potenciais e correntes em um sistema metal-eletrólito de interesse. Esse sistema fornece uma curva de polarização, uma representação da relação potencial *versus* corrente (SERNA-GIRALDO, 2006; WOLYNEC, 2003). Os potenciais de corrosão foram definidos utilizando o método de extrapolação da reta de Tafel que consiste em traçar duas retas tangenciando as curvas de polarização das reações anódica e catódica que deram origem a curva medida por voltametria de varredura linear anódica (WOLYNEC, 2003). No ponto de interseção dessas retas é possível estabelecer E_{corr} e i_{corr} (corrente de corrosão), como mostra a Figura 12.

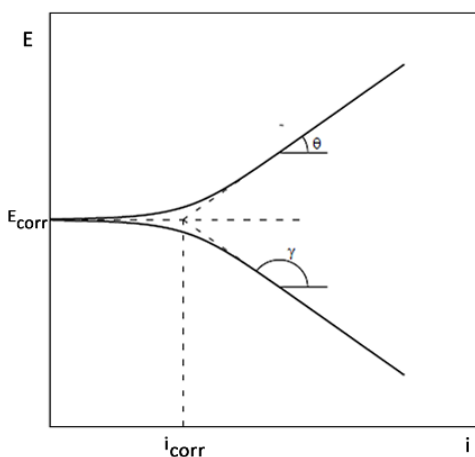


Figura 12 – Representação da curva de polarização e extração dos valores de E_{corr} e i_{corr} por meio do método da extrapolação de Tafel.

Fonte: Adaptado de Woly nec (2003).

Para a determinação do potencial de corrosão, o potencial de circuito aberto (E_{CA}) deve ser determinado, uma vez que o potencial inicial para o ensaio de voltametria deve ser inferior ao potencial de circuito aberto. Para a determinação do (E_{CA}), utiliza-se o ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) (do inglês, *open circuit potential*). Nesse ensaio é possível obter os potenciais e o tempo necessário para sua estabilização, e com isso, o valor do potencial referente ao estado estacionário, ou o potencial de equilíbrio (DEIP, 2017).

Os valores de potencial de corrosão carregam informações sobre a tendência da resistência à corrosão. Valores de E_{corr} mais positivos, conhecidos como potenciais mais nobres, podem sugerir maior tendência a resistência à corrosão do metal, enquanto valores mais negativos, ou menos nobres, indicam maior tendência ao processo corrosivo (DEIP, 2017).

3.4.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é ideal para avaliar metais revestidos, estudar as reações de corrosão em soluções de baixa condutividade, caracterizar processos de eletrodo e interfaces complexas, determinar a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica (DEIP, 2017). Em lugar de se aplicar um potencial (de eletrodo) de corrente contínua (DC), a técnica aplica um potencial de corrente alternada (AC) com diferentes valores de frequência (DEIP, 2017; WOLYNEC, 2003).

Em circuitos de corrente contínua, a resistência de um material à passagem de corrente elétrica é definida pela Lei de Ohm, no qual o único elemento que impede esse fluxo é o resistor. Em circuitos de corrente alternada, essa resistência à passagem de elétrons é designada impedância. Nesse caso, além dos resistores, os capacitores e os indutores também são elementos passivos que dificultam o movimento dos elétrons variável no tempo. As resistências capacitivas (X_C) e indutivas (X_L) que esses elementos impõem à corrente AC são denominadas reatâncias. A relação entre o potencial (E) e a corrente (I) pode ser expressa por uma equação similar à equação da Lei de Ohm, como mostra a Equação 3:

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

em que Z representa a impedância, análoga à resistência, cuja unidade de medida também é Ohms (Ω) (DEIP, 2017). A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância (CHINAGLIA; GOZZI, 2008).

A EIE consiste basicamente na perturbação do sistema eletroquímico com a aplicação de um potencial de corrente alternada de baixa amplitude, geralmente entre 5 mV e 10 mV, variando-se os valores de frequência em uma faixa de frequência pré-determinada. A baixa amplitude é necessária para garantir as condições de linearidade. Assim, a técnica descreve a resposta do sistema a um potencial ou corrente alternada de acordo com a frequência. Na prática, a corrente alternada, com a frequência estabelecida, é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho por meio do potenciostato. A resposta é detectada e recebida em frequência e os dados processados por computador (DEIP, 2017; WOLYNEC, 2003).

A impedância total, Z_{TOTAL} , é expressa como um vetor em termos de números complexos em que Z' representa a componente real e Z'' a componente imaginária, de acordo com a Equação 4:

$$Z_{TOTAL} = Z' + jZ'' \quad \text{em que } j = \sqrt{-1} \quad (4)$$

O módulo, ou magnitude absoluta de impedância é expresso por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5)$$

E o ângulo de fase, θ , que mede a defasagem da corrente em relação ao potencial é obtido por meio da Equação 6:

$$\text{tg } \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{ou } \theta = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (6)$$

Por meio da técnica de EIE é possível obter uma análise dos dados experimentais fornecidos propondo circuitos elétricos equivalentes para o sistema eletroquímico analisado. Além disso, a visualização dos resultados pode ser obtida por meio de representações gráficas, em que os Espectros ou Diagramas de Nyquist (ou Plano Complexo) e de Bode se destacam como as mais utilizadas. Por meio desses diagramas é possível determinar parâmetros elétricos do sistema de estudo como resistência da solução (R_S), resistência a polarização (R_P) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DC}) (DEIP, 2017; WOLYNEC, 2003), que são mostrados na Figura 13.

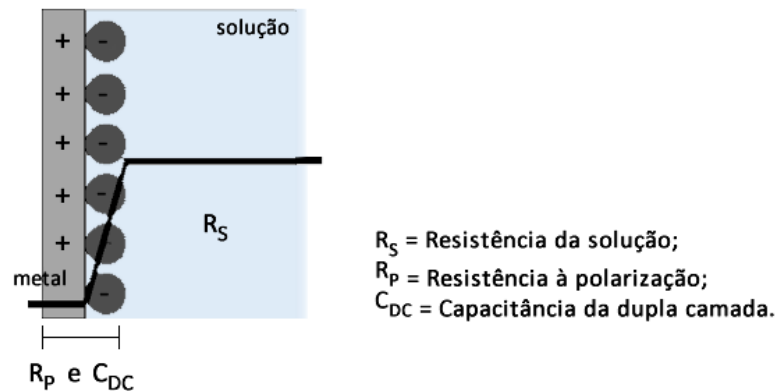


Figura 13 – Representação de um metal em solução.
Fonte: o autor.

Na representação de Nyquist, os valores de Z'' (componente imaginária) e Z' (componente real) são representados em um gráfico Z'' vs. Z' . O diagrama de Nyquist consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência definida. O diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas em que no eixo das abscissas está representada a parte real (termos resistivos) e no eixo das ordenadas, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; WOLYNEC, 2003).

A Figura 14 apresenta um típico diagrama de Nyquist e o seu circuito equivalente. O gráfico de Nyquist desse circuito possui a forma de um semicírculo. Para valores de frequência (ω) tendendo ao infinito, no extremo esquerdo do semicírculo, a impedância é praticamente determinada pela resistência da solução (R_S), isto é, a resistência que o eletrólito impõe para o movimento dos íons na solução à superfície do metal. Para baixos valores de frequência, quando ω tende a zero, no lado direito do semicírculo, a impedância da célula é a soma das resistências (R_S) e (R_P). Em frequências intermediárias, a impedância da célula é influenciada pelo valor da capacitância da dupla camada, (C_{DC}). O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga (R_P). Assim, quanto maior o diâmetro desse semicírculo, maior a resistência (R_P) e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão. (DEIP, 2017; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; SOUSA, 2013).

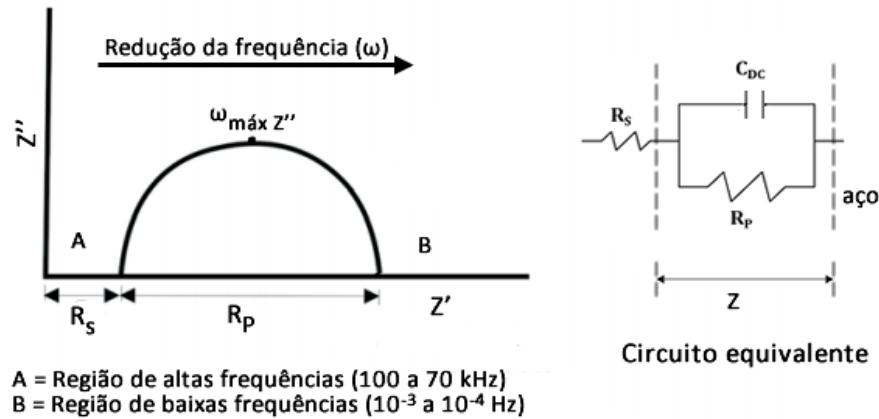


Figura 14 – Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente representando o efeito da impedância.
Fonte: Adaptado de Deip (2017) e de Ribeiro, Souza e Abrantes (2015).

Apesar de os parâmetros de resistência da solução e resistência a polarização serem facilmente obtidos, o Diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens como a não representação explícita da frequência e o valor da capacitância só pode ser calculado após a obtenção das informações da frequência. O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DC}) pode ser determinado por meio de uma equação (Equação 7) que relaciona $\omega_{máx Z''}$ e C_{DC} quando a R_p for conhecida:

$$\omega_{máx Z''} = \frac{1}{C_{DC} \cdot R_p} \quad (7)$$

O diagrama de Bode consiste em um plano de eixos, em que no eixo das ordenadas pode-se indicar duas grandezas: uma de logaritmo da impedância $\log|Z|$, em ohms (Ω), e o ângulo de fase (ϕ), em graus, em função do logaritmo da frequência angular $\log \omega$, com ω expresso em radianos por segundo ($\frac{rad}{s}$) ou Hertz (Hz), no eixo das abscissas (DEIP, 2017; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Observando a curva $\log|Z|$ em função de $\log \omega$, no diagrama de Bode, Figura 15 nota-se que é possível obter dos valores de R_s , R_p e C_{DC} . Para altas e baixas frequências, o módulo da impedância $|Z|$ independe da frequência ω . Com isso, a soma do valor da resistência da solução e da resistência de polarização, $R_s + R_p$, pode ser determinado a partir do patamar horizontal

superior. De maneira análoga, a resistência da solução, R_S , pode ser determinada, diretamente no diagrama, pelo patamar horizontal inferior (DEIP, 2017).

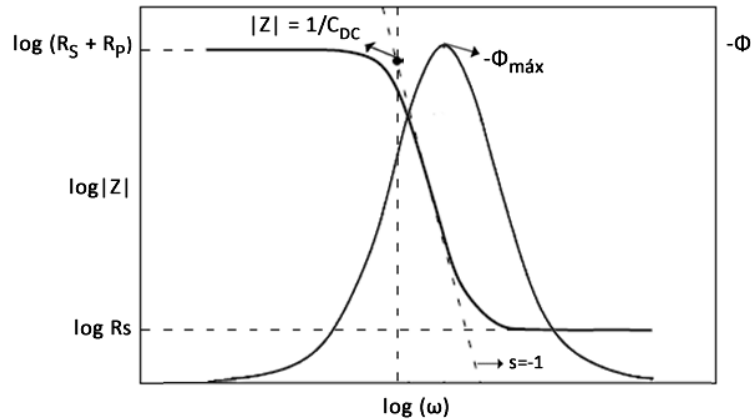


Figura 15 – Diagrama de Bode típico de um metal em solução.

Fonte: Adaptado de Wolynech (2003).

Para frequências intermediárias, pela curva $\log|Z|$ *versus* $\log \omega$, a extrapolação de uma reta com declive s de -1 para $\log \omega$, isto é, para ω igual a $1 \frac{rad}{s}$, pode-se determinar o valor da capacitância da dupla camada, C_{DC} , no ponto de interseção da reta extrapolada com o eixo $\log|Z|$, por meio da Equação 8:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DC}} \quad (8)$$

Pela curva $-\phi$ *versus* $\log \omega$, o valor máximo do ângulo de fase é encontrado em frequências intermediárias e quanto mais próximo do ângulo reto, maior é o comportamento capacitivo do sistema. Em altas e baixas frequências, a impedância eletroquímica é predominantemente resistiva, e o ângulo de fase ϕ se aproxima de 0° (DEIP, 2017).

Em mecanismos de corrosão eletroquímica cujo controle é parcial ou totalmente do transporte de massa por difusão é necessário considerar a impedância de Warburg (Z_W). Neste caso, obtém-se no diagrama de Nyquist, uma configuração caracterizada por uma reta que forma um ângulo de 45° com o eixo real, uma vez que a corrente é defasada 45° do potencial aplicado, como mostra a Figura 16. A presença desse trecho retilíneo pode ocorrer em decorrência de outros fenômenos que não o de transporte de massa, exceto a de 45° . No comportamento da impedância

de Warburg, a representação dos elementos de capacitores e indutores é representada por uma combinação conectada em série de um pseudocapacitor (C_W) com um pseudoresistor (R_W). Vale ressaltar que a soma de C_W e R_W é denominada Z_W (WOLYNEC, 2003).

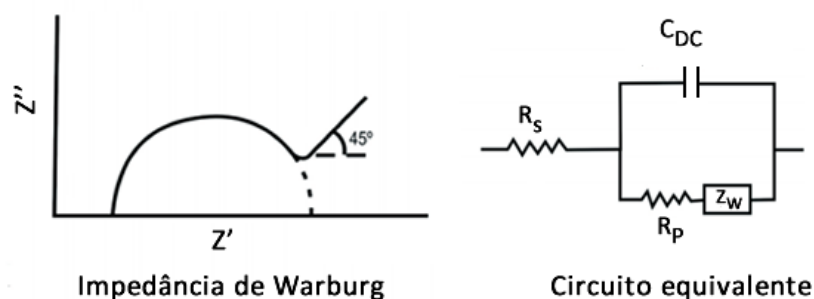


Figura 16 – Diagrama de Nyquist de um processo eletroquímico com impedância de Warburg.
Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003) e de Ribeiro, Souza e Abrantes (2015).

Como mencionado, a EIE gera dados experimentais a partir dos quais se pode propor circuitos elétricos equivalentes. Entretanto, os elementos, bem como a quantidade e a forma como são conectados depende das diferentes reações físicas, as quais o processo corrosivo envolve. A Tabela 2 mostra a correlação entre os processos físicos detectados pela EIE e os elementos de circuitos elétricos associados (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; WOLYNEC, 2003).

Tabela 2 – Correlação entre os processos físicos de uma corrosão eletroquímica e os elementos de um circuito elétrico.

| Processo físico | Elemento de circuito |
|---|--|
| Transferência de carga | Resistores, R_s e R_p |
| Dupla camada elétrica | Capacitor, C_{DC} |
| Camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos) | Capacitor, C |
| Adsorção | Pseudocapacitor, C_W e resistor, R |
| Transporte de massa | Pseudocapacitor, C_W e Pseudoresistor, R_W |

Fonte: Wolyneec (2003)

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Água destilada; álcool polivinílico (PVA) puro Impex; cloreto de amônio Alphatec, teor de 99%; dodecil sulfato de sódio (NaDS) 95% puro, ureia e resorcinol teor de 99% da marca Neon Comercial LTDA; óleo de linhaça e óleo de chia extra virgem, não refinado, prensado a frio produzido pela Pazze Alimentos, cuja acidez medida em g de ácido oleico/100 g de óleo é de 3% e concentração de ácidos graxos **C18:1**: 18,9%; **C18:2**: 13,3% e **C18:3**: 52,8% m/m para o óleo de linhaça e acidez de 3,8% e concentração de ácidos graxos **C18:1**: 8,4%; **C18:2**: 20,2% e **C18:3**: 61,0% m/m para o óleo de chia (dados do fabricante); octoato de cobalto II 6% (do sal de Co) da Carbono Química LTDA; ácido clorídrico (HCl) diluído Sigma-Aldrich; solução aquosa de formaldeído teor 37% da Vetec Química; álcool etílico absoluto LS Chemicals; xileno Sciavicco; resina epóxi Advanced Vacuum ES260 com 24 h de tempo total de cura e endurecedor compatível E25; aço AISI 1020 fornecido pela empresa POLIKINI Indústria e Comércio LTDA;

4.2. Síntese das microcápsulas

Com base no procedimento experimental de Behzadnasab *et al.* (2014), cápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) foram sintetizadas via polimerização *in situ* em emulsão água-óleo. Para isso, duas taxas de agitação foram definidas de acordo com a literatura. Em temperatura ambiente, 75 mL de água destilada, 3 mL de solução de PVA (5%) e 5 mL de solução de NaDS (1%) foram misturadas em um balão de fundo redondo de duas bocas com um agitador mecânico. Em banho-maria com controle de temperatura, 1,5 g de ureia, 0,15 g de cloreto de amônio e 0,15 g de resorcinol foram adicionados à mistura. Após a homogeneização da solução, o material a ser encapsulado foi adicionado, lenta e gradualmente, gota a gota. Para esse estudo, adicionou-se 16 g do óleo a ser encapsulado (o óleo de linhaça ou o óleo de chia) e a mistura foi mantida sob agitação moderada por 5 min até a estabilização. Os óleos foram encapsulados puros e na presença de 1% v/v de octoato de cobalto, resultando em quatro materiais. Após os 5 min de agitação, o pH da solução foi ajustado para 3,5 adicionando-se algumas gotas de HCl diluído (5% v/v). Na sequência,

3,8 g de uma solução com 37% de formaldeído foram adicionados à suspensão. Nesse momento, a rotação mecânica foi ajustada para 1100 rpm e a temperatura elevada até 55 °C para todos os sistemas. A reação foi deixada sob agitação e temperatura constantes por 4 h. Os mesmos óleos, com e sem a presença do catalisador, foram sintetizados novamente. Dessa vez, porém, a taxa de agitação no final da síntese foi reduzida para 500 rpm, totalizando assim, oito materiais. A Figura 17 (a) apresenta o fluxograma de síntese e a Figura 17 (b) mostra a montagem física para a síntese das cápsulas em emulsão.

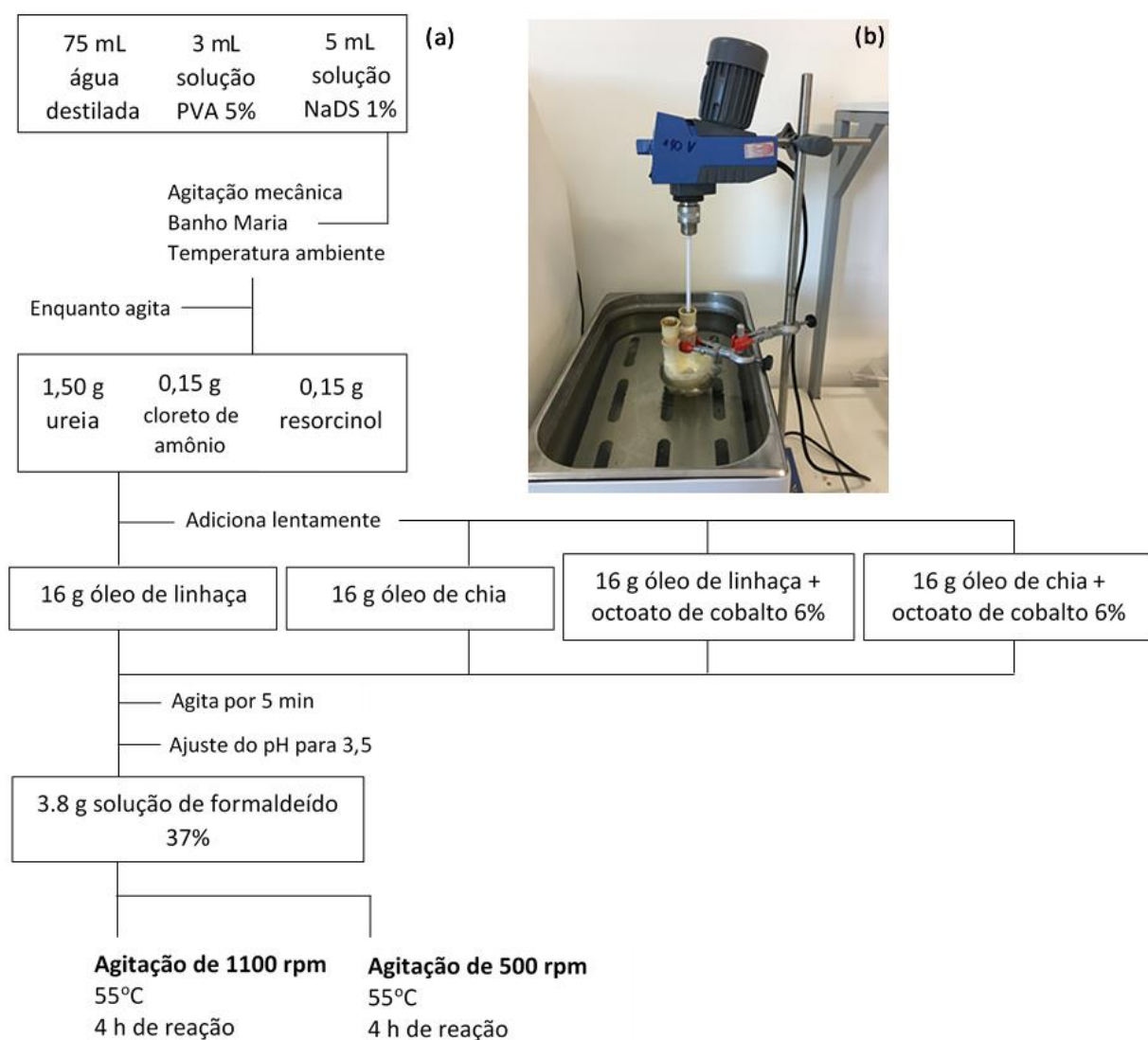


Figura 17 – Fluxograma do procedimento de síntese para todas as amostras (a) e montagem física da síntese das cápsulas (b).

Fonte: o autor.

Parte de cada suspensão de cápsulas foi separada do líquido da emulsão por meio de filtração em um papel filtro Qualy, com gramatura de 80 g m^{-2} . Na sequência, essa parte foi lavada com água destilada por algumas vezes e então, o papel com as cápsulas foi levado para secagem em estufa a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h. A outra parte da suspensão foi armazenada em frascos âmbar. Cada amostra foi nomeada com as iniciais dos óleos seguidas do valor da agitação em rpm. Portanto, as amostras de cápsulas contendo óleo de linhaça e chia puros sintetizadas a 1100 e 500 rpm foram denominadas respectivamente de L1100, L500, C1100 e C500. As amostras que possuem octoato de cobalto encapsulado são LOC1100, LOC500, COC1100 e COC500, respectivamente.

4.3. Estudo cinético de secagem dos óleos

Como não foram identificados trabalhos que utilizam o óleo de chia em aplicações que não estão voltadas à nutrição, um estudo cinético semelhante ao de Mallégol *et al.* (2000) foi realizado para o óleo de chia. No trabalho de Mallégol *et al.* (2000), a cinética da polimerização oxidativa que o óleo de linhaça puro e com a presença de agentes catalisadores sofre quando exposto ao oxigênio da atmosfera foi estudada.

No presente trabalho, leituras de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram depositados sobre lâminas de microscópio cerca de $40 \text{ }\mu\text{L}$ dos óleos puros de linhaça (para fins comparativos) e de chia, além dos óleos contendo 1% v/v de octoato de cobalto em temperatura ambiente. As leituras no espectrômetro PerkinElmer Frontier no modo de Refletância Total Atenuada (ATR) foram realizadas em intervalos de tempo previamente estabelecidos, na faixa de $4000 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Para os ensaios, os óleos puros e catalisados foram gotejados sobre pequenas lâminas de vidro para microscópio. Para determinar os tempos de leitura, permitiu-se que uma amostra de cada material sofresse o processo oxidativo até que formassem a película sobre as lâminas, como mostra a Figura 18 (a). Por análise visual, verificou-se que os óleos que não continham catalisador levaram aproximadamente 504 h (21 dias) para apresentarem uma película fina enquanto com a presença do octoato de cobalto, o processo se iniciou nas primeiras 6 h. Com isso, definiu-se que os óleos puros seriam submetidos a leituras com intervalos de 24 h até completar os 21 dias e os catalisados com intervalos de 2 h entre as medidas até 24 h, como mostra a Figura 18 (b).

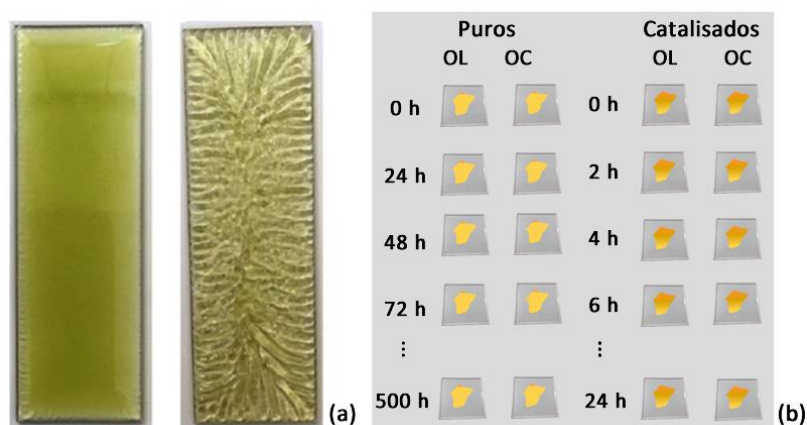


Figura 18 – Observação preliminar da secagem dos óleos (a) e esquema e disposição de amostras para a leitura individual por FTIR (b).

Fonte: Adaptado de Corrêa (2017).

4.4. Caracterização das microcápsulas

4.4.1. Caracterização da estrutura química

A caracterização da estrutura química dos óleos de linhaça e chia puros e catalisados com octoato de cobalto, bem como das cápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho. As amostras foram caracterizadas utilizando o espectrômetro PerkinElmer Frontier no modo Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.2. Caracterização térmica

A caracterização térmica consistiu em analisar por meio de curvas obtidas por Análise Termogravimétrica (TGA) o comportamento térmico dos materiais. Para a caracterização térmica dos óleos de chia e linhaça puros e combinados com 1% v/v de octoato de cobalto utilizou-se o Thermal Analyzer DTG-60 da marca Shimadzu. A análise foi conduzida entre a temperatura de 30 e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de 20 mL min^{-1} .

4.4.3. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica inclui a avaliação do tamanho e da morfologia da superfície das cápsulas por meio de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o Microscópio da marca Tescan, modelo VEGA3, com uma tensão de 5 kV. As amostras foram depositadas sobre porta amostras de alumínio limpos e polidos. Em seguida, uma fina camada de ouro foi depositada por pulverização catódica em um pulverizador Agar Scientific durante 10 s sobre as amostras a fim de aterrizar e melhorar o nível de emissão de elétrons secundários. Outras imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em um microscópio eletrônico com emissão de campo MEV-FEG Quanta 200 da FEI também operando com 5 kV de tensão e modo de emissão de elétrons secundários.

É esperado, de acordo com a relação taxa de agitação de síntese e tamanho médio de partículas proposta por Brown *et al.* (2003), que as cápsulas sintetizadas em alta rotação apresentem tamanhos médios menores do que as amostras sintetizadas em baixa rotação. Para isso, um perfil de distribuição de tamanho de partícula e o tamanho médio de partícula foram obtidos de maneira direta e indireta, respectivamente. A medida direta foi realizada utilizando o espectrômetro acústico e eletroacústico DT 1200 da *Dispersion Technology, Inc.* e o *software* que acompanha o equipamento utilizando uma suspensão com concentração de 0,1% m/v de cápsulas previamente lavadas e água destilada. A medida indireta foi realizada por meio das imagens de MEV, em que com auxílio do *software* ImageJ 1.52a. Nessa análise, foi possível medir mais de 400 cápsulas individualmente utilizando imagens de todas as amostras de cápsulas para as duas sínteses com taxas de agitação distintas e, com isso, gerar uma curva de distribuição do tamanho de partículas.

4.4.4. Percentual de óleo

O percentual de material encapsulado foi estimado, em triplicata, por meio da extração dos óleos utilizando o aparato de Soxhlet. Primeiramente, uma massa conhecida de cada uma das oito amostras de cápsulas (M_C) foi determinada. As amostras foram fragmentadas utilizando um almofariz e pistilo e, em seguida, transferidas para um papel filtro de massa também conhecida (M_{PF}). Em seguida, os papéis foram dobrados quatro vezes, de modo que a última aba aberta se

ajustasse dentro da penúltima, protegendo o material dentro do papel. Os papéis foram então imersos em álcool etílico, uma vez que os óleos vegetais são parcialmente solúveis em álcool (GALVÃO *et al.*, 2013) e permaneceram por 48 h.

A extração do material encapsulado via Soxhlet ocorreu utilizando xileno como solvente. O sistema foi aquecido a 200 °C e a extração ocorreu no decorrer de 24 h. Após esse período, os papéis foram retirados do aparato e levados para a estufa a 50 °C durante 8 h. A massa final (M_f) de cada um dos papéis contendo apenas o material do invólucro, ou seja, a parede das cápsulas foi então medida. Assim, o percentual de óleo pode ser estimado por meio da Equação 9:

$$\text{Percentual de óleo (\%)} = \frac{(M_C + M_{PF}) - M_f}{M_C} \times 100 \quad (9)$$

4.5. Preparação e recobrimento da superfície metálica

A amostra de aço AISI 1020 foi recebida em forma de chapa e em barra cilíndrica. Amostras retangulares com dimensões 30 x 20 mm (comprimento x largura) e cilíndricas com diâmetro de 25,4 mm e ambas com 10 mm de espessura foram obtidas a partir desse aço, cuja faixa de composição é mostrada na Tabela 3. As amostras tiveram as superfícies lixadas em uma Lixadeira e Politriz Fortel modelo PLF com rotação de 300 rpm equipada com lixas d'água com granulação de 80, 120 e 320 para a retirada das marcas do corte e posterior recobrimento.

Tabela 3 – Composição química média, em % peso, do aço comercial AISI 1020.

| Elemento químico | Fe | C | Mn | P máx. | S máx. |
|------------------|---------------|-------------|-------------|--------|--------|
| % em peso | 99,08 – 99,40 | 0,18 - 0,23 | 0,30 – 0,60 | 0,04 | 0,05 |

Uma parte das cápsulas foi lavada com água destilada várias vezes. Na sequência, as cápsulas foram filtradas em vácuo e colocadas na estufa para secar a 50 °C durante 6 h, como mencionado anteriormente. Após a secagem, as cápsulas foram incorporadas com concentração de

10% m/m na resina epóxi, cuja proporção foi indicada pelo fabricante (para cada 100 g de resina, 45 g de endurecedor).

A velocidade de agitação e a forma geométrica do agitador são dois parâmetros que devem ser considerados para se obter uma boa dispersão das cápsulas na resina, evitando que essas se rompam ao longo do processo de mistura. Considerando que velocidade ideal reportada na literatura é de 100 a 200 rpm (NESTEROVA, 2012; SAMADZADEH *et al.*, 2010), empregou-se a taxa de agitação de 200 rpm nessa incorporação, utilizando uma haste dispersora desenvolvida na UNIFEI – Itabira, Figura 19. A base com vários orifícios atua na desaglomeração e na dispersão das cápsulas gerando uma mistura homogênea.

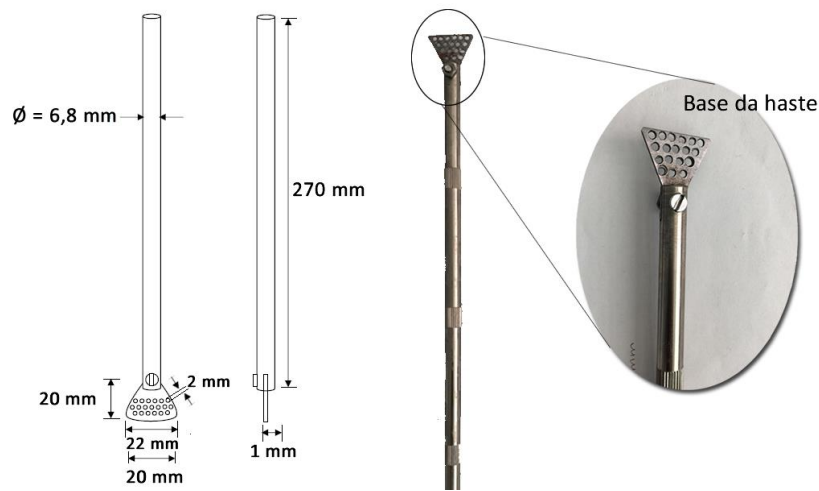


Figura 19 – Detalhes do projeto e fotos, com destaque para a base, da haste dispersora desenvolvida para a incorporação das cápsulas na resina epóxi.

Fonte: o autor.

A espessura do revestimento foi definida para se adequar a cada método de avaliação do efeito de autorreparação. As amostras retangulares foram preparadas especialmente para a análise microscópica, enquanto as cilíndricas para as técnicas eletroquímicas e câmara de névoa salina, cujos parâmetros e condições de análise serão apresentados na próxima seção.

As amostras retangulares, cujas dimensões foram definidas de modo a se ajustarem no aparato de simulação de defeitos e ao compartimento do microscópio, foram utilizadas especialmente para as imagens de MEV. A aplicação foi realizada com uma espátula de aço a fim

de atingir a melhor homogeneidade possível. Um revestimento espesso foi preparado para uma melhor observação dos defeitos no microscópio.

Para os ensaios eletroquímicos e da câmara de névoa salina, somente as amostras cilíndricas foram utilizadas e, para essa finalidade, foram embutidas em resina epóxi. Primeiramente, fez-se um contato elétrico entre um fio de cobre flexível e o aço. O contato elétrico foi soldado em uma das extremidades do substrato, aquela que não seria recoberta, utilizando um ferro de solda e arame de estanho. Em seguida, as amostras foram envoltas em cano de policloreto de vinila (PVC) de uma polegada e imersas em resina epóxi de maneira a expor somente a superfície metálica a ser recoberta pelo revestimento, Figura 20 (a). O diâmetro total da amostra embutida foi medido de 31 mm, Figura 20 (b). O método de aplicação da resina sobre a superfície metálica para esses ensaios foi realizado de maneira a obter a espessura mais uniforme possível nas amostras. Para isso, um volume a ser micropipetado foi estimado para a obtenção de um filme com espessura determinada de acordo com as dimensões do substrato, Figura 20 (c).

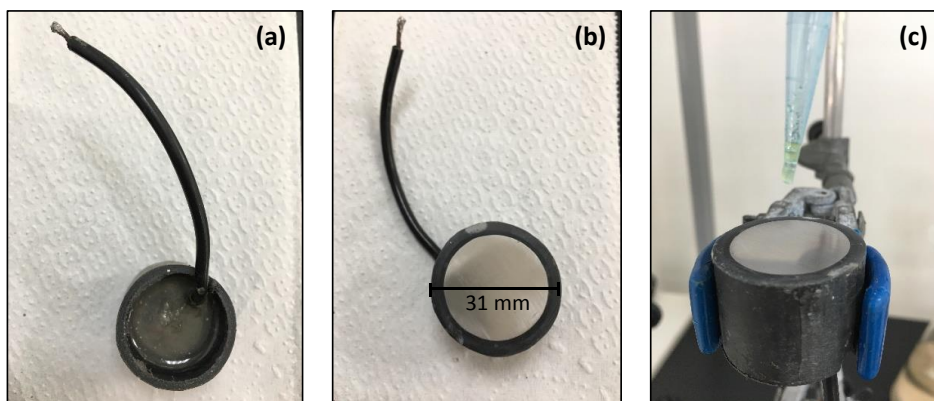


Figura 20 – Preparação e recobrimento do substrato para medidas eletroquímicas: contato elétrico e embutimento (a), aparência final e diâmetro total (b) e aplicação do revestimento (c).

Fonte: o autor.

A espessura do filme de revestimento foi estabelecida em 80 μm , para que durante a confecção do defeito, o substrato metálico possa ser atingido. O volume micropipetado foi estimado por meio da equação do volume do cilindro, multiplicando a área do círculo que contempla o diâmetro total (amostra metálica e o embutimento) com a altura do revestimento igual a 0,08 mm (h), como mostra a Equação 10:

$$V_{cilindro} = \pi r^2 \cdot h \quad (10)$$

Após as conversões de unidades, obteve-se um valor de 60 mm³, que equivale a 60 µL, o volume que foi pipetado sobre as superfícies metálicas de cada amostra cilíndrica. Para compensar a perda de material que permanece nas paredes da ponteira da micropipeta, 5 µL foram adicionados. Após a aplicação, permitiu-se que o revestimento passasse pelo processo de cura da resina epóxi durante 24 h, tempo que segundo o fabricante é o necessário para a cura total.

4.6. Avaliação do efeito de autorreparação

O desempenho de autorreparação dos revestimentos depositados sobre as amostras metálicas foi determinado com a simulação de um defeito no revestimento. O defeito artificial simula uma possível trinca que pode surgir durante a vida em serviço desses materiais. Para cada uma das técnicas de avaliação do efeito de autorreparação, uma metodologia de fabricação do defeito foi adotada. Para as imagens microscópicas, o revestimento espesso e o defeito profundo facilitam a visualização no microscópio evitando grandes ampliações e perda de resolução. Já para as técnicas eletroquímicas, bem como o ensaio de exposição à névoa salina o revestimento mais fino e mais condizente com a espessura utilizada na indústria facilitou o processo de exposição do metal base, necessária para as medidas.

4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as imagens de microscopia de varredura, o defeito foi confeccionado por meio de um aparato que padroniza a profundidade do defeito. Essa padronização foi necessária para que todas as amostras pudessem ser avaliadas quanto a capacidade de preenchimento do defeito pela liberação dos óleos das cápsulas. A padronização foi possível por meio de um aparato confeccionado na UNIFEI – Itabira. O aparato, Figura 21, é constituído de uma base em que a amostra é fixada. Uma lâmina de estilete, afixada na extremidade da haste, foi a responsável por promover o defeito enquanto era arrastada com um peso de 1 kg sobre a base, proporcionando um defeito com 15,26 µm de profundidade, 26,00 µm de largura e 10,00 mm de comprimento.

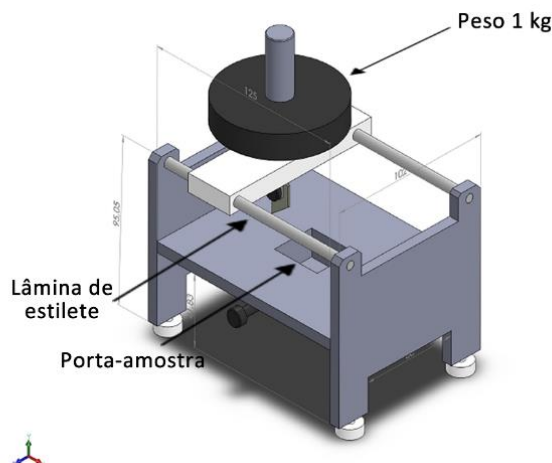


Figura 21 – Desenho mecânico do aparato desenvolvido para a padronização da simulação de defeitos para avaliação do efeito de autorreparação.

Fonte: Eng. Deivyson Augusto Pereira.

Para a avaliação microscópica, a exposição do metal com a confecção do defeito não foi obrigatória, uma vez que o brilho do substrato poderia interferir na obtenção das imagens. A avaliação do preenchimento do óleo liberado pela concentração de 10% m/m de cápsulas dispersadas na resina epoxídica foi realizada por meio do MEV modelo VEGA3 da Tescan, com tensão de 5 kV. As imagens foram obtidas na região do defeito no momento da manipulação desse e na região de outro defeito confeccionado 24 h antes.

A partir das imagens obtidas por MEV, um perfil tridimensional (3D) pôde ser criado utilizando o *software* denominado SPIP™ (*Scanning Probe Image Processor*) desenvolvido pela *Image Metrology*. Essa ferramenta foi utilizada para ampliar o campo de visualização limitado pelo microscópio, proporcionando assim melhor compreensão das imagens obtidas.

4.6.2. Voltametria linear anódica

Os revestimentos de autorreparação que recobriram os substratos cilíndricos e embutidos foram submetidos a um ensaio eletroquímico para estimar os potenciais de corrosão (E_{corr}) por voltametria de varredura linear anódica nas diferentes etapas de secagem dos óleos. Os defeitos foram manipulados a mão livre utilizando uma lâmina de estilete com força moderada ainda

suficiente para atingir e expor o substrato. Os defeitos, em forma de “X”, mediram cerca de 31 mm de comprimento cada risco.

O ensaio foi realizado em triplicata no potenciostato portátil da PalmSens EmStat3 e *software* auxiliar PStTrace 5.5 no modo de varredura linear utilizando eletrólito de solução aquosa de NaCl 3,5% m/v, eletrodo de referência de calomelano e contra-eletrodo de platina. No ensaio foram aplicados potenciais de -0,7 até 0 V e taxa de varredura de 1,67 mV/s, abrangendo assim os potenciais de corrosão do aço e da película de óleo formada.

O potencial do aço foi previamente medido pelo ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) por 1 h para a definição do potencial de início da varredura. Com isso, o intervalo final foi definido de -0,7 a 0 V a fim de abranger uma faixa na qual os materiais envolvidos pudessem responder ao potencial aplicado.

4.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para as medidas de OCP e EIE, os substratos recobertos com revestimentos de autorreparação tiveram os defeitos provocados a mão livre por meio de uma lâmina de bisturi de aço carbono nº 10 com força suficiente para atingir o metal base. Os defeitos, também em forma de “X”, mediram cerca de 15 mm de comprimento cada risco.

O ensaio de EIE procedeu-se aplicando potencial DC medido a cada nova análise, impondo-se uma perturbação senoidal em intervalos de frequência entre 100 kHz e 10 mHz, onde foram adquiridos 10 pontos por década com amplitude AC de ± 10 mV. Utilizou-se um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl (saturado) em paralelo a um segundo eletrodo de referência de ouro revestido com óxido de irídio (IrO_2) conectados em paralelo a um capacitor não polarizado de 100 nF para funcionar com um filtro de alta frequência para reduzir erros do eletrodo de referência (MANSFELD, 1988), como mostra a Figura 22. Todo o sistema foi colocado em uma espécie de gaiola de Faraday. Os eletrodos de trabalho com defeitos com área e exposição de aproximadamente 5 cm² foram testados em diferentes tempos que serão estabelecidos de acordo com o estudo cinético dos óleos.

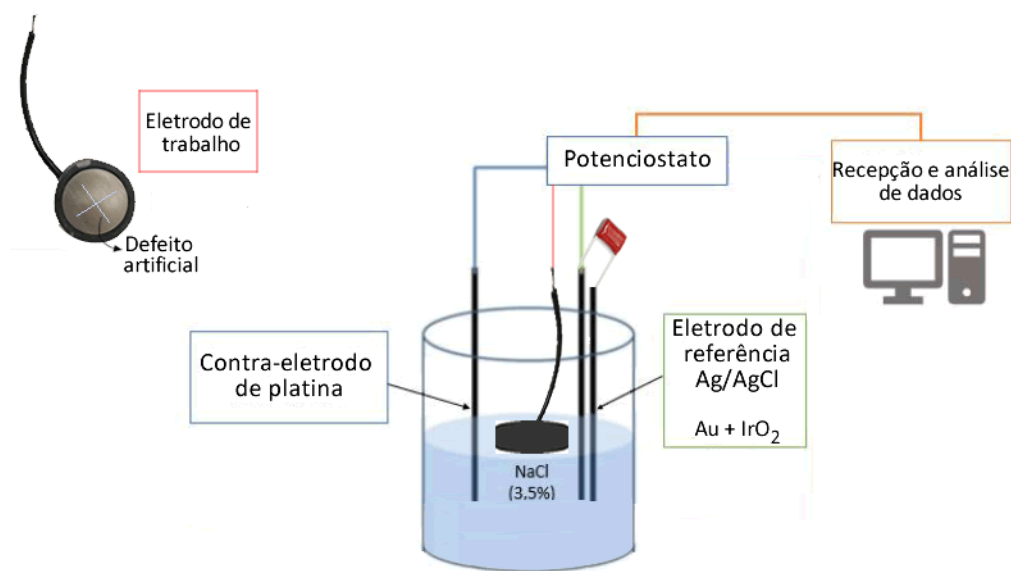


Figura 22 – Ilustração esquemática de uma célula eletroquímica convencional adaptada para eletrodo de trabalho com revestimento e defeito artificial.

Fonte: o autor.

A medida EIE é iniciada após a medida do potencial de circuito aberto, E_{CA} , em função do tempo até atingir o estado estacionário do sistema e prévia a imersão da amostra em solução de NaCl 3,5% m/v por 120 min. As medidas de impedância foram realizadas por meio de um potenciostato-galvanostato modelo SI 1287 da Solartron e um analisador de frequência Solartron modelo 1255B com o auxílio do *software* CorrWare Solartron 1287 da UFMG para determinação do potencial de circuito aberto. Os *softwares* Zplot e Zview foram utilizados para as medidas de impedância e posterior tratamento dos dados obtidos.

4.6.4. Câmara de névoa salina

Por fim, um ensaio de simulação de ambiente corrosivo foi realizado em uma câmara de névoa salina adaptada a partir de um umidificador de ar ultrassônico seguindo a norma americana ASTM B-117 (2011) para definição dos parâmetros utilizados. Os revestimentos com defeito, manipulados tal qual foi feito para o ensaio de EIE, a mão livre de forma a expor o substrato com lâmina de bisturi, nº 10 de aço carbono, foram submetidos ao ensaio sob névoa de solução salina de NaCl 3,5% m/v. A névoa é conduzida para dentro da câmara na qual a temperatura foi mantida

entre 30 e 35 °C e a umidade relativa entre 95 e 98%. As amostras foram posicionadas de forma inclinada entre 15 e 30° da vertical e paralela à direção da névoa de modo a evitar acúmulo de solução sobre a superfície da peça, Figura 23.



Figura 23 – Fotografias da vista frontal (a) e lateral (b) da câmara de névoa salina adaptada para o ensaio de corrosão. **Fonte:** o autor.

A análise das amostras submetidas ao ensaio na câmara de névoa salina foi realizada visualmente por meio de imagens dos revestimentos após 24 h de exposição à névoa. As incisões foram realizadas no momento de inserção das amostras na câmara. Para esse ensaio e também para os ensaios eletroquímicos, além das amostras de revestimentos contendo as cápsulas, uma amostra de resina sem cápsulas, denominada *neat* e uma sem revestimento (somente o aço) foram avaliadas. A avaliação do efeito de autorreparação das amostras por meio desse e dos outros ensaios descritos será apresentada no próximo capítulo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Cinética de secagem dos óleos

O mecanismo de autorreparação ocorre por meio da polimerização oxidativa sofrida pelos óleos, o qual envolve uma série de reações químicas que podem ocorrer simultaneamente e/ou em sequência. O processo, descrito no Capítulo 3, Seção 3.3.1.2, se inicia com a abstração de um átomo de hidrogênio entre duas insaturações de um grupo metileno (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000; PLENTZ MENEGHETTI, 1996).

Por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é possível acompanhar as principais bandas de absorção que representam, no meio reacional, a formação dos hidroperóxidos e o consumo das insaturações *cis*. Este último está associado à formação de ligações insaturadas *trans* ou a conjugação na forma *trans-trans* ou *cis-trans* por isomerização (MALLÉGOL; LEMAIRE; GARDETTE, 2000; PLENTZ MENEGHETTI, 1996). O propósito é conhecer o comportamento do óleo de chia e comparar, em termos cinéticos, por meio das bandas associadas aos eventos citados acima, o processo de secagem do óleo de linhaça e do óleo de chia e a atuação do octoato de cobalto como catalisador.

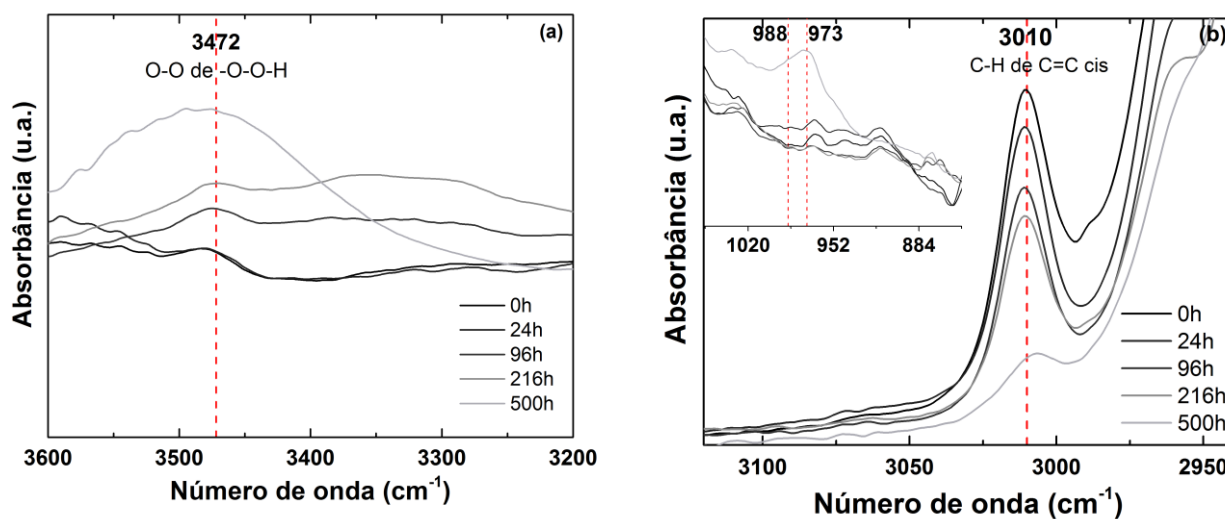
Na Figura 24 (a), que mostra a cinética de secagem do óleo de linhaça puro, é possível observar um aumento significativo na intensidade da banda em 3472 cm^{-1} durante o processo reacional para o tempo total de 500 h. Essa banda correspondente à presença de hidroperóxidos e se deve à vibração de estiramento da ligação O-H de -O-O-H. A Figura 24 (b) mostra os espectros em uma região de número de onda menor, na qual é possível observar a banda em 3010 cm^{-1} . Essa banda corresponde às vibrações de estiramento da ligação C-H de C=C-H de insaturações presentes nos ácidos graxos dos óleos vegetais, que estão predominantemente na forma *cis*. A principal evidência da polimerização oxidativa no espectro FTIR dos óleos vegetais é a redução na intensidade dessa banda de absorção.

A cinética de polimerização oxidativa do óleo de linhaça foi estudada por Mallégol *et al.* (2000) por meio da Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

(FTIR). O estudo também foi realizado por meio da avaliação das principais bandas que regem o processo do óleo de linhaça puro e adicionado à 0,1% v/v de 2-etil-hexanoato de cobalto ao óleo de linhaça em janela de KBr com amostras medindo 20 μm de espessura. Eles observaram que os eventos da redução da banda em torno de 3010 cm^{-1} e o aumento da banda em 3475 cm^{-1} associadas à conversão das insaturações e ao aumento da presença dos hidroperóxidos, respectivamente, levam 240 h para ocorrer. Em contrapartida, quando catalisado, esses eventos acontecem em cerca de 200 min.

Ainda com relação à Figura 24 (b), observa-se, para um intervalo de número de onda entre 1050 e 850 cm^{-1} , a presença de duas bandas destacadas no *insert* da figura. A presença de ligações insaturadas conjugadas *trans-trans* corresponde à banda de absorção em torno de 988 cm^{-1} devido à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ *trans-trans*. A presença de ligações insaturadas *trans* associada à banda de absorção em 973 cm^{-1} se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ *trans* (PLENTZ MENEGHETTI, 1996).

As Figuras 24 (c) e (d) mostram alguns dos espectros da cinética de secagem do óleo de linhaça catalisado, nos quais observa-se os mesmos eventos do processo de polimerização oxidativa que ocorrem com o óleo puro. Entretanto, todo mecanismo observado para o óleo puro ocorre com um tempo menor para o óleo catalisado (500 vs. 24 h), indicando o êxito da atuação do octoato de cobalto em conjunto com o óleo de linhaça como agente de autorreparação.



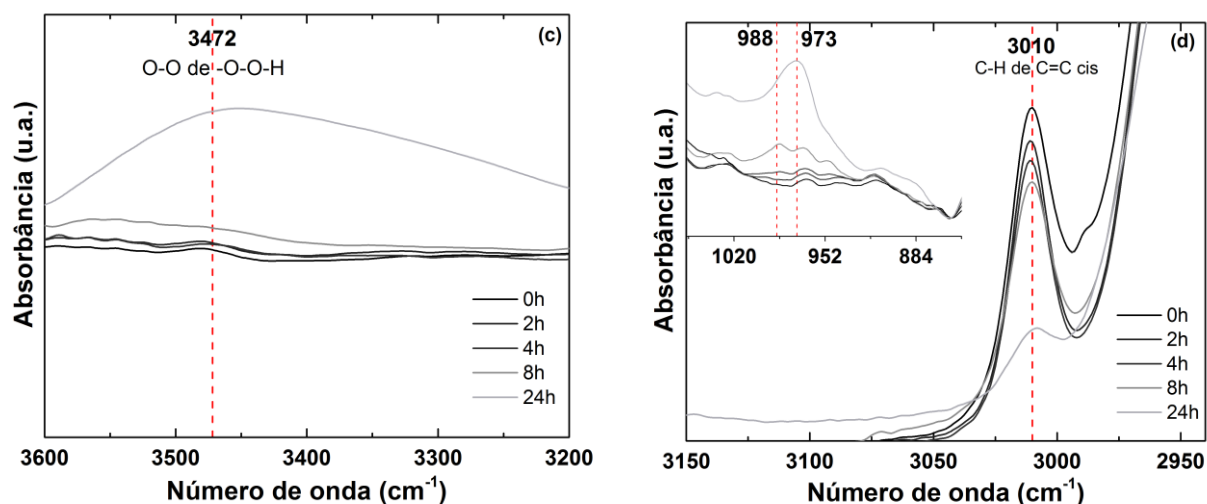
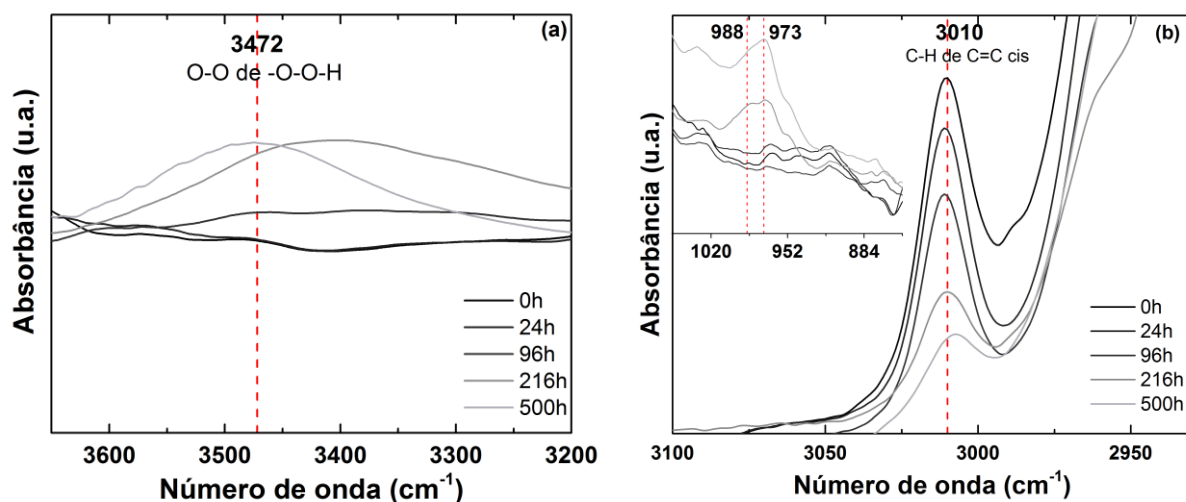


Figura 24 – Espectros na região do infravermelho para o óleo de linhaça puro (a) e (b) e para o óleo de linhaça catalisado com octoato de cobalto (c) e (d). O insert em (b) e (d) mostra o resultado de absorvância para número de onda entre 1050 e 850 cm^{-1} .

O estudo da cinética de secagem do óleo de chia por meio de espectros de FTIR apresenta comportamento similar ao apresentado pelo óleo de linhaça, tanto puro quanto catalisado, como mostram as Figuras 25 de (a) até (d). A principal diferença pode ser notada em relação ao percentual de perda da intensidade de sinal, especialmente para a banda em 3010 cm^{-1} , em que se observa maior redução da intensidade do sinal entre 96 e 216 h para o óleo de chia puro (Figura 25 (b)) e entre 4 e 8 h para o óleo de chia catalisado (Figura 25 (d)).



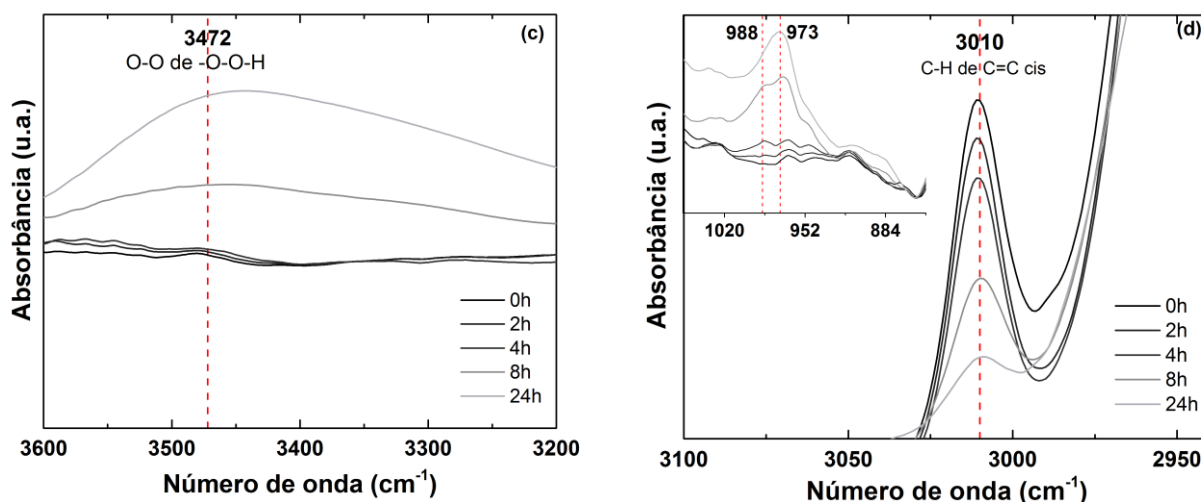


Figura 25 – Espectros na região do infravermelho para o óleo de chia puro (a) e (b) e para o óleo de chia catalisado com octoato de cobalto (c) e (d). O *insert* em (b) e (d) mostra o resultado de absorvância para número de onda entre 1050e 850 cm⁻¹.

González *et al.* (2012) propuseram um modelo para estimar a redução de intensidade de sinais no espectro FTIR para a cura de um material polimérico. Baseado nesse modelo, uma estimativa do percentual de redução da intensidade da banda específica, correspondente ao consumo das insaturações, em 3010 cm⁻¹, foi realizada comparando-a a intensidade de uma banda não afetada pelo processo de polimerização oxidativa. Na Figura 7, do Capítulo 3, Seção 3.3.1.2, observa-se que as ligações C-H presentes nas cadeias dos ácidos graxos não são afetadas pelo processo oxidativo. As bandas de carbono primário (CH₃) alifáticas ocorrem em torno de 2960 cm⁻¹. A estimativa da redução da intensidade (P.I.) da banda em 3010 cm⁻¹ envolve a razão do valor dessa banda pelo valor da banda em 2960 cm⁻¹, denominado $R_t(nh)$, para todos os espectros e intervalos de leitura. O valor dessa razão é multiplicado por cem e dividido pelo valor da absorção no tempo de 0 h ($A_{t(0h)}$), como mostram as Equações 11 e 12:

$$R_t(nh) = \frac{3010 \text{ cm}^{-1}}{2960 \text{ cm}^{-1}} \quad (11)$$

$$P.I. (\%) = \frac{R_t(nh) \cdot 100}{A_{t(0h)}} \quad (12)$$

em que n é o número que corresponde ao tempo em h.

A Tabela 4 apresenta uma estimativa do percentual de perda de intensidade de sinal da banda associada ao consumo das insaturações (em 3010 cm⁻¹) por cada espectro nos tempos

determinados dos óleos de chia e linhaça puros e catalisados. Observando a tabela, pode-se inferir que o óleo de chia apresenta capacidade de se polimerizar semelhante à do óleo de linhaça, sendo uma possível alternativa de agente de autorreparação para revestimentos “inteligentes”. Como apontado, o óleo de linhaça é amplamente utilizado como agente de autorreparação em revestimentos anticorrosivos por ser um dos óleos vegetais mais reativos quando expostos ao oxigênio do ar (PLENTZ MENEGHETTI, 1996; SILVA *et al.*, 2017). Contudo, os estudos acerca dos ácidos graxos presentes no óleo de chia e as informações do fabricante apontam que esse possui 8,2% a mais do ácido graxo linolênico quando comparado ao óleo de linhaça, como apresentado no Capítulo 4, Seção 4.1. Isso sugere que o óleo de chia tende a ser o mais reativo. Para os óleos catalisados, nota-se que os mesmos requerem no máximo 24 h para atingir a polimerização oxidativa completa, como observado nos espectros das Figuras 24 (c) e (d) e 25 (c) e (d).

Tabela 4 – Percentual de perda de intensidade (P.I.) de sinal de FTIR dos óleos de chia e linhaça puros e catalisados.

| <i>Tempo</i> | Óleo de chia | Óleo de linhaça | <i>Tempo</i> | Óleo de chia + Oct. Cob. | Óleo de linhaça + Oct. Cob. |
|--------------|---------------------|------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------------|
| | % | % | | % | % |
| 0 h | 0,00 | 0,00 | 0 h | 0,00 | 0,00 |
| 24 h | 5,48 | 2,72 | 2 h | 4,06 | 4,47 |
| 96 h | 14,22 | 9,49 | 4 h | 17,30 | 10,79 |
| 216 h | 59,09 | 11,99 | 8 h | 63,58 | 26,23 |
| 500 h | 99,99 | 99,99 | 24 h | 99,99 | 99,99 |

Observando os valores da tabela acima, sugere-se que o óleo de chia puro é relativamente mais reativo que o óleo de linhaça puro, uma vez que em todos os intervalos de reação, a perda de intensidade de sinal do óleo de chia foram maiores em comparação aos do óleo de linhaça. Quando catalisado, óleo de linhaça sofre uma perda maior de intensidade do sinal até a segunda hora de reação. Entretanto, a partir da segunda hora de estudo, o óleo de chia catalisado perde intensidade de sinal mais aceleradamente até o final das 24 h do estudo.

Vale ressaltar que a espectroscopia na região do infravermelho é uma análise estrutural que permite identificar a presença de ligações químicas características de cada material. Os tempos utilizados para a metodologia de análise para o estudo cinético acima deve ser avaliado de maneira relativa e não absoluta. O tempo de autorreparação propriamente dito depende de outros fatores como espessura do revestimento, temperatura, dimensões do defeito, entre outros.

5.2. Caracterização da estrutura química

A técnica de espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permite a identificação da presença de ligações químicas características de cada material por meio dos modos vibracionais específicos de cada molécula e, dessa forma, foi empregada para acompanhar a síntese das cápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) e a presença do óleo secante nelas. Na Figura 26 (a) são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho do óleo de linhaça (OL), do óleo de chia (OC) e do polímero PUF sintetizado e após a extração do óleo via Soxhlet.

Os óleos vegetais possuem estruturas químicas semelhantes, variando os teores dos ácidos graxos (PLENTZ MENEGHETTI, 1996). Os espectros correspondentes aos óleos de linhaça e chia, Figuras 26 (a), reiteram essa afirmação. Eles podem ser identificados pelas absorções características de modos vibracionais de estiramento de hidrogênio de carbono sp^2 observado em 3010 cm^{-1} , de carbonila ($C=O$) de grupo éster em 1745 cm^{-1} e de grupos $(CH_2)_n$ para $n>4$ em 1460 cm^{-1} , como se observa na Figura 26 (b) (DE; MIGUEL; VALLO, 2019; FONSECA; YOSHIDA, 2009). Com relação às cápsulas de PUF, as principais bandas de absorção características da estrutura química do polímero, Figura 26 (c), foram observadas em 3475 , 1640 e 1550 cm^{-1} e são atribuídas ao estiramento de ligações OH, às ligações $C=O$ de amida e N-H, respectivamente.

Os espectros que correspondem às cápsulas de PUF, sintetizadas à rotação de 500 rpm, contendo óleo de chia puro (C500) e do óleo de chia associado ao octoato de cobalto (COC500), bem como o óleo de linhaça puro (L500) e associado ao octoato de cobalto (LOC500) também são mostrados na Figura 26 (a). Em todos os espectros que correspondem às bandas das cápsulas de

PUF contendo óleos puros ou com catalisador, observa-se tanto as bandas oriundas do óleo quanto as do polímero PUF.

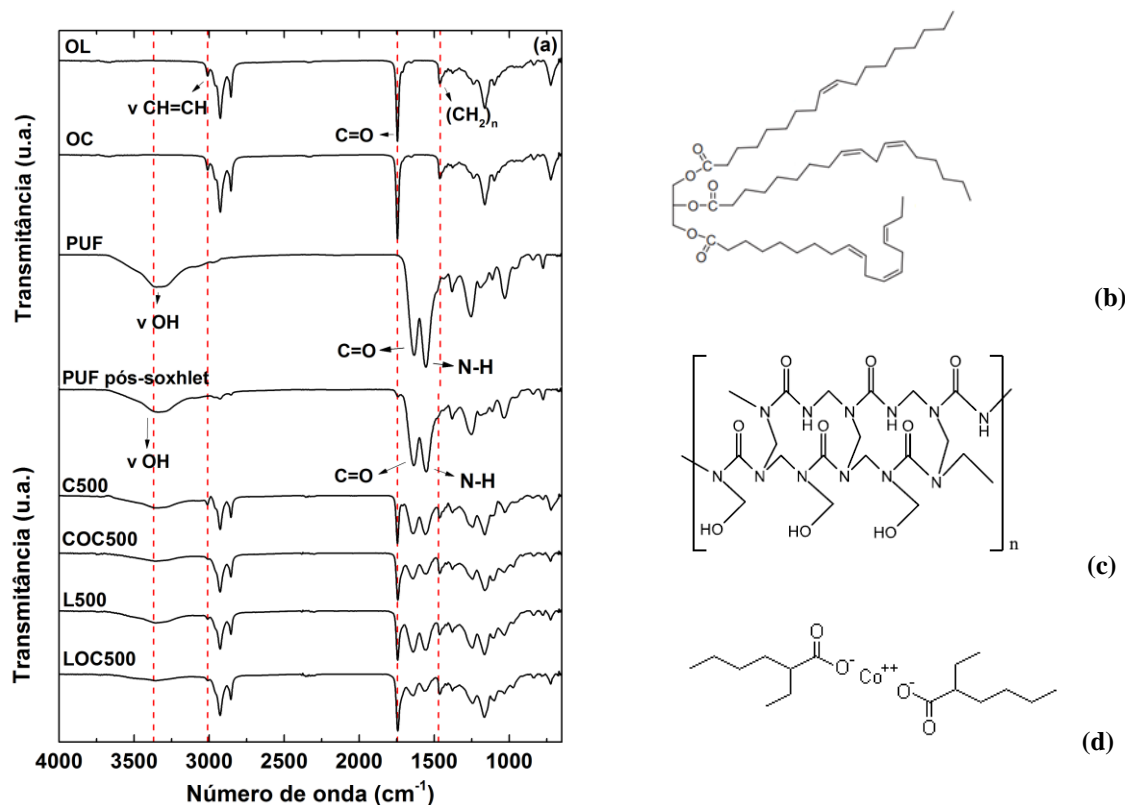


Figura 26 – Espectros de FTIR dos óleos de linhaça e de chia puros, do polímero PUF, das cápsulas de PUF contendo óleo de linhaça e chia puro e com octoato de cobalto sintetizadas a 500 rpm (a). Estrutura molecular dos óleos vegetais (b), do PUF (c) e do octoato de cobalto (d).

Comparando os espectros das cápsulas sintetizadas, em relação aos espectros dos óleos e do polímero PUF sintetizado e após a extração do óleo via Soxhlet sugere-se o êxito do encapsulamento do óleo puro ou com catalisador. Os espectros de FTIR das cápsulas contendo óleo de chia e linhaça puros e com catalisador sintetizados a 1100 rpm são semelhantes aos observados na Figura 26 e se encontram disponíveis no Apêndice A. Os espectros não foram afetados porque a técnica de Espectroscopia de Infravermelho detecta e identifica estruturas moleculares e o que se espera de diferente das sínteses a 500 e a 1100 rpm são a distribuição do tamanho das partículas e algumas alterações no comportamento térmico delas.

5.3. Caracterização térmica

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica que detecta variações de massa sofridas por um material durante o aumento da temperatura. A Figura 27 mostra as curvas de TGA dos óleos de linhaça e chia sem e com a presença de 1% v/v do catalisador octoato de cobalto. Na Figura 27 (a), o *insert*, mostrado no canto superior direito, contém o resultado de DTG para os óleos puros. A Figura 27 (b) mostra uma restrição da TGA dos óleos puros e catalisados entre as temperaturas de 30 e 300 °C, enquanto o *insert* é referente à variação de massa em função do tempo entre 0 e 1500 s.

Observando a curva TGA de ambos os óleos analisados, Figura 27 (a), pode-se notar que o óleo de chia é ligeiramente menos estável termicamente em comparação com o óleo de linhaça. Uma etapa precedente a decomposição térmica registra um aumento de massa de 3,1 % entre 35 e 170 °C para o óleo de linhaça, enquanto o óleo de chia se mantém estável termicamente nessa mesma faixa de temperatura. O aumento na massa do óleo de linhaça pode estar atribuído à adsorção do gás oxigênio na matriz orgânica (FONSECA; YOSHIDA, 2009). O mesmo não foi observado para o óleo de chia, o que pode estar relacionado com a alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados, uma vez que quanto maior o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, maior é a susceptibilidade desses óleos à degradação térmica (SANTOS *et al.*, 2002).

As curvas DTG registram a decomposição em três e cinco etapas visualizadas para o óleo de linhaça e chia, respectivamente. Os eventos térmicos observados nas curvas DTG do óleo de linhaça podem ser atribuídos a oxidação dos ácidos graxos, entre 170 e 400 °C, a decomposição oxidativa desses ácidos, entre 400 e 470 °C, e a combustão de produtos e completa volatilização do material durante o aquecimento, entre 470 e 560 °C, respectivamente (LAZZARI; CHIANTORE, 1999). Esses mesmos eventos são observados para o óleo de chia. Entretanto, na faixa de temperatura associada à degradação térmica dos ácidos graxos, esse óleo apresenta eventos (picos) de degradação mais evidentes, o que pode ser atribuído aos teores mais definidos dos ácidos graxos linolênico, linoleico e oleico, cuja proporção está próxima de 10:3:1 (% da composição), respectivamente. A degradação das amostras é finalizada em cerca de 560 °C.

As curvas TGA dos óleos de linhaça e chia puros e com catalisador com temperatura entre 35 e 300 °C e o *insert* da curva de perda de massa em função do tempo entre 0 e 1500 s, Figura 27 (b), mostram a influência do octoato de cobalto na decomposição dos óleos que ocorre em temperaturas mais baixas e tempos menores. Esse efeito pode ser atribuído à decomposição acelerada dos hidroperóxidos das cadeias dos ácidos graxos, impedindo o processo de oxidação das cadeias. Observa-se ainda que o óleo de linhaça é mais estável termicamente quando comparado ao óleo de chia. Isso pode estar associado à mesma razão que leva o óleo de chia a não apresentar um aumento de massa, ou seja, a alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados.

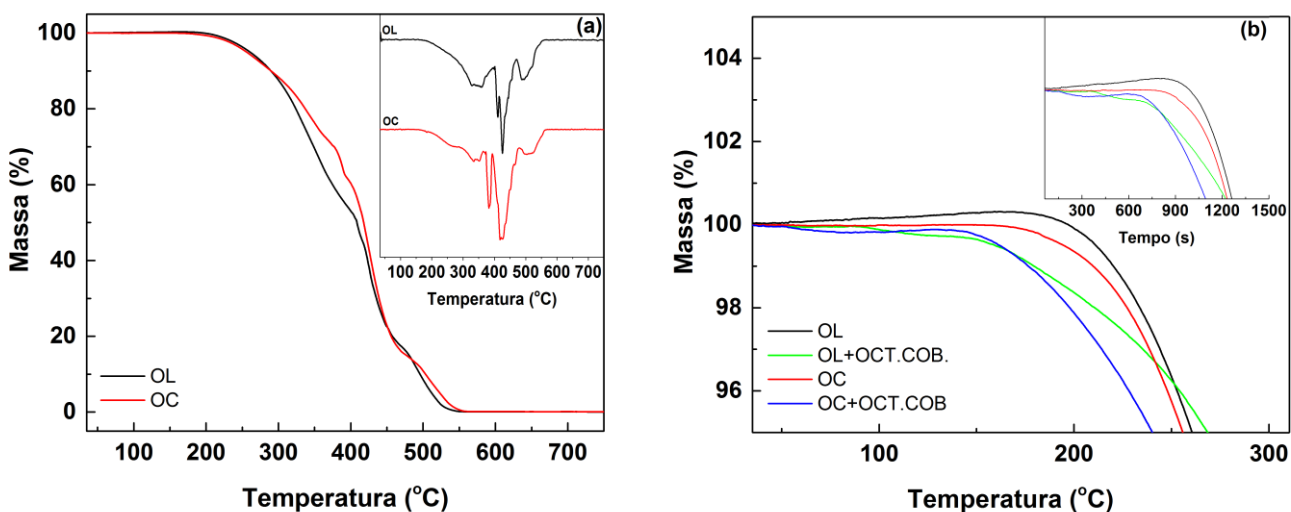


Figura 27 – Curvas TGA dos óleos puros de linhaça (OL) e de chia (OC) (a) e curvas TGA dos óleos de linhaça e chia com a presença do catalisador octoato de cobalto (OCT.COB.) (b). Em (b) foram adicionadas as curvas TGA dos óleos puros para comparação. O *insert* em (a) é o resultado de DTG dos óleos e em (b) a perda de massa em função do tempo.

A Figura 28 mostra o comportamento térmico das cápsulas de poli(ureia-formaldeído) sintetizadas a 500 e 1100 rpm contendo o óleo de linhaça e o óleo de chia puros e catalisados. Uma curva para o material da cápsula, polímero PUF, também pode ser observada nessa figura. A baixa estabilidade térmica desse polímero é evidenciada pela sua curva TGA, Figura 28 curva azul clara, que tem o processo de degradação iniciado em torno de 42 °C e se observa três etapas de degradação térmica: (i) entre temperatura ambiente e 92 °C, atribuída a perda de umidade e fragmentação das ligações cruzadas, (ii) depolimerização das macromoléculas e (iii) e combustão dos produtos de degradação dos eventos anteriores. A presença dos óleos de linhaça e de chia confere um ganho de

estabilidade térmica ao polímero PUF mas, a partir dos *inserts* das Figuras 28 (a) e (b), é possível observar ainda que o primeiro evento térmico das cápsulas contendo os óleos e o catalisador de octoato de cobalto ocorre com perda de massa gradual entre temperatura ambiente e 94 °C.

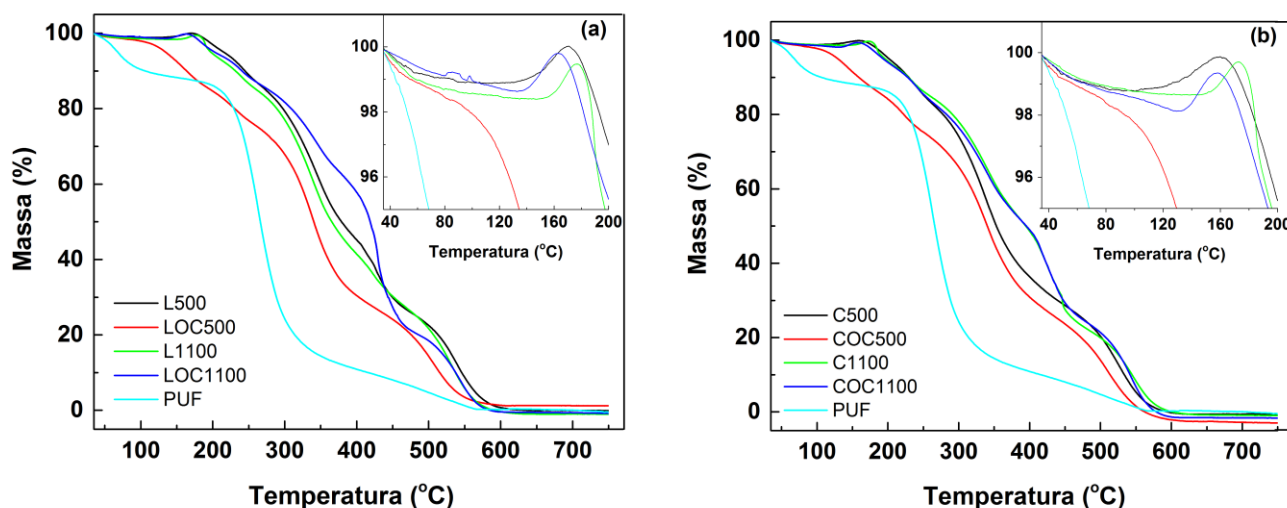


Figura 28 – Curvas TGA das cápsulas de PUF sintetizadas a 500 e 1100 rpm contendo óleo de linhaça (a) e óleo chia (b) puros e catalisados com o octoato de cobalto. Curvas do polímero PUF foram acrescentadas nas figuras.

As cápsulas sintetizadas a 1100 rpm com os óleos puros e com o catalisador octoato de cobalto (L1100; C1100; LOC1100 e COC1100) e as cápsulas sintetizadas a 500 rpm contendo apenas os óleos secantes (L500 e C500), apresentaram um segundo evento térmico com ganho de massa. Como descrito no Capítulo 3, Seção 3.3.1.2, o processo de polimerização dos óleos secantes pode envolver a formação de ligações cruzadas com a formação de grupos éter e peróxidos. Assim, para esse grupo de amostras, esse evento térmico pode ser associado à oxidação dos óleos, sendo mais evidenciada quando encapsulados. A temperatura de pico (T_p) desse evento segue a ordem: $T_{pL1100} > T_{pL500} > T_{pLOC1100}$, sendo a mesma ordem observada para as cápsulas preparadas com o óleo de chia. A variação da T_p para essas amostras sugere uma influência do tipo de óleo e da presença do catalisador na estabilidade dos produtos formados a partir da adição de oxigênio à estrutura dos óleos. Para a ausência desse mesmo evento para as amostras LOC500 e COC500, sugere-se que o cobalto esteja inibindo a formação de derivados oxigenados.

5.4. Caracterização morfológica

A medida da distribuição do tamanho de partículas foi, a princípio, realizada por meio do espectrômetro acústico e eletroacústico DT 1200 da *Dispersion Technology Inc*, um equipamento desenvolvido para medidas de materiais particulados cerâmicos em suspensão e concentrações de amostra significativas. Devido às limitações desse equipamento, uma segunda distribuição de tamanho de partícula por meio das imagens de MEV foi obtida utilizando o *software* ImageJ 1.52a a fim de suportarem os resultados obtidos pelo espectrômetro.

A Figura 29 (a), mostra a distribuição do tamanho de partículas obtida para a síntese com taxa de agitação a 500 rpm. Todas as amostras de cápsulas contendo os óleos puros e com catalisador sintetizadas a 500 rpm apresentaram uma distribuição similar de tamanho de partículas. Dessa forma, apenas um resultado foi apresentado. O perfil de distribuição para as quatro amostras de cápsulas é um perfil mais largo, o que indica que o tamanho das partículas é heterogêneo, ou seja, de maior variedade de tamanhos naquela concentração. Os tamanhos médios das partículas obtidos para cada amostra foram semelhantes, 10,040, 10,042, 10,039 e 10,040 μm para C500, COC500, L500 e LOC500, respectivamente.

Para as amostras de cápsulas sintetizadas a 1100 rpm, o perfil obtido também é semelhante entre as quatro, de modo que apenas uma curva é apresentada na Figura 29 (b). Essa curva é mais estreita e mais alta do que a obtida para as partículas sintetizadas a 500 rpm, o que caracteriza uma distribuição mais homogênea, de menor variedade de tamanhos. Em contrapartida, o tamanho médio para as amostras de cápsulas sintetizada a 1100 rpm apresentou variações de acordo com o óleo utilizado, e os valores de tamanho médio obtidos foram 0,383, 0,010, 0,696 e 0,010 μm para C1100, COC1100, L1100 e LOC1100, respectivamente.

Na Figura 29 também são mostradas micrografias obtidas por MEV das cápsulas analisadas, as quais evidenciam a redução no tamanho da cápsula com o aumento da velocidade de rotação. Vale ressaltar que na micrografia da amostra de cápsulas sintetizadas a 1100 rpm, Figura 29 (b), somente as cápsulas de tamanhos micrométricos estão em destaque, uma vez que o microscópio impõe uma limitação no que se refere à resolução de partículas submicrométricas.

Além disso, a tendência de aglomeração dessas partículas é maior, o que prejudica uma visualização nítida.

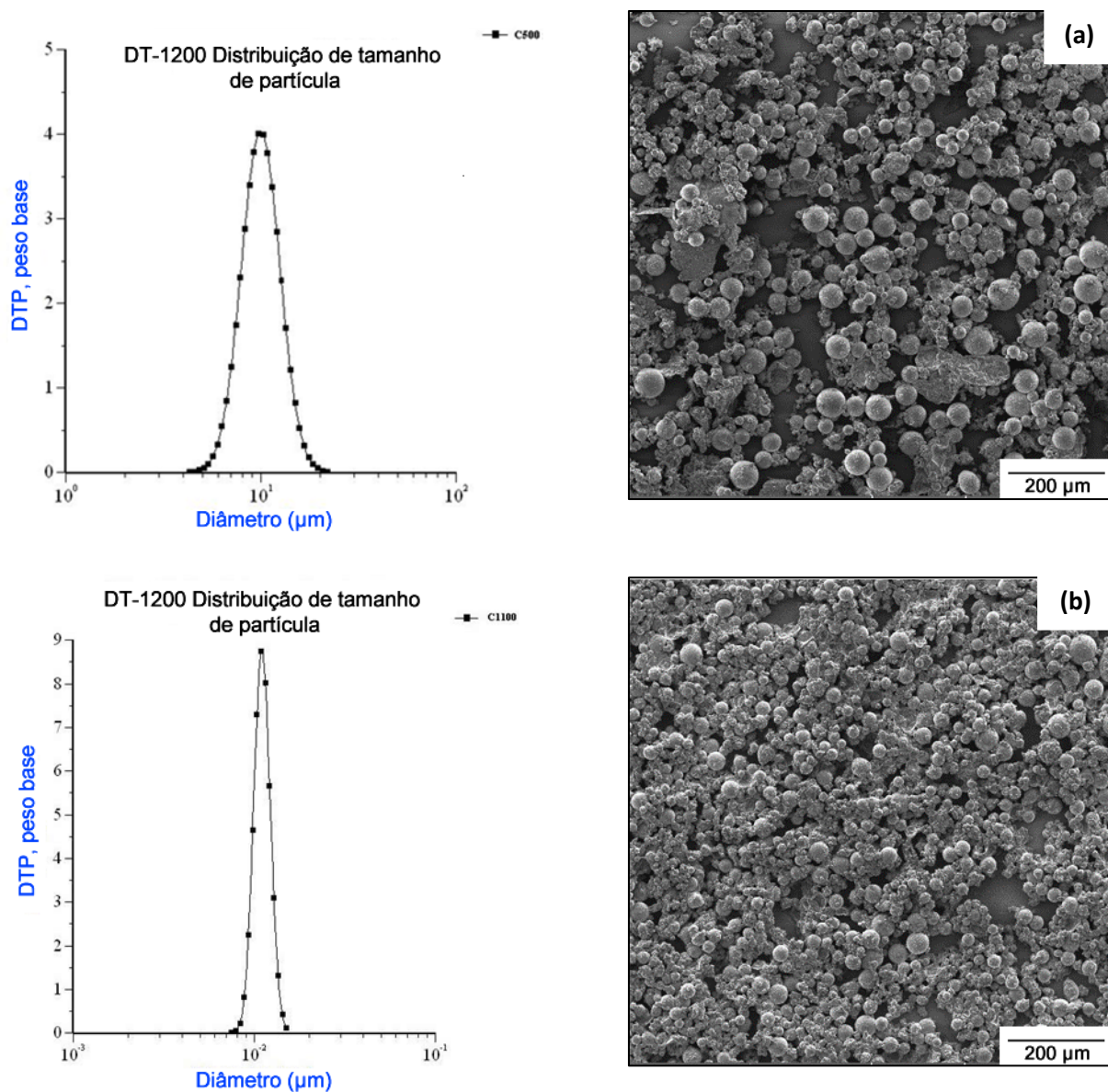


Figura 29 – Distribuição de tamanho de partícula obtida pelo espectrômetro acústico e eletroacústico DT 1200 para cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 (b) rpm. Uma micrografia obtida por MEV de cada material investigado também é mostrada.

Micrografias com maior ampliação foram obtidas por MEV, convencional e de alta resolução, para as cápsulas sintetizadas a 500 e 1100 rpm, Figuras 30 (a) e (b), respectivamente.

Na amostra de cápsulas sintetizadas a 500 rpm observa-se a presença de partículas de formato esférico e cobertas de material sólido gerando uma certa rugosidade superficial. Essa deposição de particulados sobre as paredes de cápsulas foram observadas por Miguel *et al.* (2016) e Blaiszik *et al.* (2008) e identificadas como nanopartículas de PUF que coalescem durante a síntese. Além disso, uma observação importante observada nas Figuras 29 e 30 é que quase não se observa cápsulas amassadas ou rompidas.

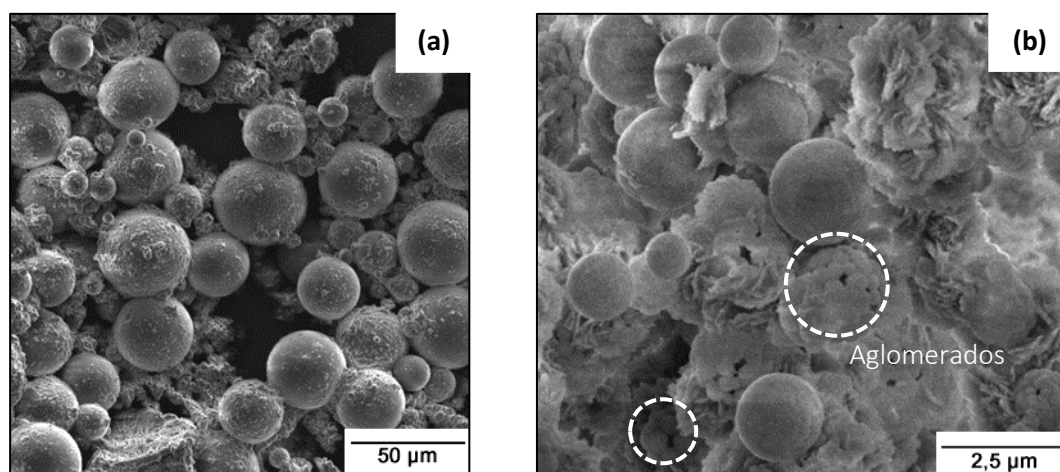


Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV convencional e de alta resolução para as cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 (b) rpm, respectivamente.

Adicionalmente, como descrito, uma segunda distribuição de tamanho de partícula foi obtida por meio das imagens de MEV utilizando o ImageJ para as cápsulas sintetizadas a 500 e 1100 rpm, respectivamente, Figuras 31 (a) e (b). Para esse estudo foram utilizadas as imagens obtidas de cápsulas com todos os óleos. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o perfil de distribuição é semelhante ao obtido pelo espectrômetro: curva de distribuição alongada e achatada para o tamanho das cápsulas sintetizadas a 500 rpm e distribuição estreita e comprida para aquelas sintetizadas a 1100 rpm. Os valores médios de tamanho de partículas obtidos não são tão discrepantes dos medidos por meio do espectrômetro, sendo um valor de $16,70 \pm 10,85$ μm para as sínteses com 500 rpm e $0,23 \pm 0,13$ μm para as com 1100 rpm de taxa de agitação. É importante ressaltar que os valores obtidos pelo ImageJ envolvem uma média dos tamanhos de todas as quatro amostras de cápsulas sintetizadas a 500 e 1100 rpm.

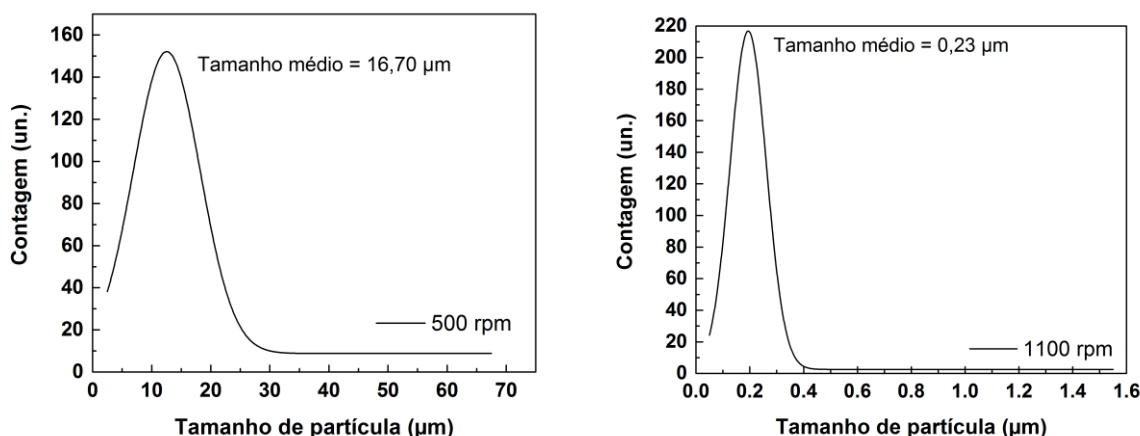


Figura 31 – Distribuição de tamanho de partícula obtida indiretamente por meio das imagens de MEV utilizando o ImageJ 1.52a para as cápsulas sintetizadas a 500 (a) e 1100 rpm (b).

O tamanho médio das cápsulas influencia diretamente no percentual de óleo encapsulado. A quantidade de óleo é um dos fatores determinantes para o processo de autorreparação, como mencionado. Portanto, a quantificação de óleo encapsulado em cada síntese se torna imprescindível para a avaliação de tal efeito. A próxima seção mostra os percentuais de quantidade de óleo extraído e os relaciona por meio de uma tabela com os tamanhos médios estimados para as cápsulas.

5.5. Percentual de óleo

Como mencionado, Brown *et al.* (2003) afirmam que a agitação durante a síntese influencia diretamente no tamanho e no conteúdo de óleo dentro das cápsulas, ou seja, quanto maior a rotação da agitação durante a síntese, menor é o tamanho e o percentual de óleo interno. A quantidade de óleo que será liberada pelas cápsulas é um dos fatores que afetam a eficiência do efeito de autorreparação e, por isso, foi estimada por meio da extração dos óleos via Soxhlet, como descrito no Capítulo 4 Seção 4.4.4.

A Tabela 5 mostra uma relação dos tamanhos médios de partícula para cada uma das amostras de microcápsulas com o percentual, em massa, de óleo. Os tamanhos médios de partícula foram agrupados como mostrado na seção de caracterização morfológica, de acordo com os métodos de obtenção.

Tabela 5 – Tamanhos médios obtidos direta e indiretamente e percentual de óleo estimado para todas as amostras.

| <i>Amostra</i> | <i>Tamanho médio</i> (DT1200) | <i>Tamanho médio</i> (ImageJ 1.52a) | <i>Percentual de óleo</i> |
|----------------|----------------------------------|--|---------------------------|
| | μm | μm | % m/m |
| C500 | $10,04 \pm 0,10$ | $16,70 \pm 10,9$ | $84,51 \pm 1,5$ |
| COC500 | $10,04 \pm 0,10$ | $16,70 \pm 10,9$ | $88,59 \pm 0,35$ |
| L500 | $10,04 \pm 0,10$ | $16,70 \pm 10,9$ | $85,13 \pm 1,3$ |
| LOC500 | $10,04 \pm 0,10$ | $16,70 \pm 10,9$ | $85,55 \pm 0,34$ |
| CI1100 | $0,38 \pm 0,01$ | $0,23 \pm 0,13$ | $81,57 \pm 0,97$ |
| COC1100 | $0,01 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,13$ | $81,43 \pm 5,5$ |
| LI1100 | $0,70 \pm 0,01$ | $0,23 \pm 0,13$ | $81,15 \pm 1,1$ |
| LOC1100 | $0,01 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,13$ | $84,73 \pm 0,25$ |

De acordo com os resultados, o percentual de óleo para as amostras sintetizadas em 500 rpm é maior do que para as sintetizadas a 1100 rpm. Os tamanhos obtidos por meio da avaliação da micrografia de MEV com o ImageJ foram de 16,7 e 0,23 μm para as cápsulas sintetizadas a 500 e 1100 rpm, respectivamente, com uma variação média do percentual de óleo de 86 a 82%. No trabalho de Behzadnasab *et al.* (2014), também há uma comparação da variação da taxa de agitação de 500 a 1500 rpm na síntese de microcápsulas, com tamanho médio de 181 até 16 μm , respectivamente e o percentual de óleo, 77 a 63%. Isso significa que a quantidade de óleo encapsulado caiu 18% quando o tamanho das cápsulas reduziu 91%. Nos resultados, eles reportaram que os efeitos de autorreparação mais eficazes foram dos revestimentos cujas cápsulas incorporadas possuíam maior teor de óleo, maiores tamanhos e maior fração mássica de cápsulas incorporadas na matriz polimérica. Os resultados desse trabalho mostram que mesmo as cápsulas submicrométricas apresentaram uma quantidade de óleo significativa, geralmente obtida em cápsulas maiores, como no estudo de Behzadnasab *et al.* (2014). Isso pode ser atribuído a vários fatores de síntese, como a taxa de agitação e a haste agitadora. A haste, cuja geometria é geralmente suprimida das informações na maioria dos trabalhos, influencia diretamente no tamanho final das cápsulas, na homogeneidade e na dispersão das gotículas de óleo na emulsão (NESTEROVA *et*

al., 2012). Embora não seja apropriado atribuir esse efeito a apenas um desses parâmetros, vale ressaltar que houve, nesse trabalho, a utilização de uma haste de formato côncavo quando aberta e de largura ideal para a cobertura da área do fundo do balão volumétrico utilizado, fatores que podem ter levado aos resultados obtidos, além da alta taxa de agitação aplicada.

Com base nas estimativas dos valores do percentual de óleo para todas as amostras e no estudo de Behzadnasab *et al.* (2014), que apontou que pequenas diferenças no percentual de óleo contido nas cápsulas influenciam no preenchimento do defeito, apenas as cápsulas micrométricas, as sintetizadas a 500 rpm, foram incorporadas na resina epóxi. A posterior avaliação do efeito de autorreparação por meio das técnicas mencionadas no Capítulo 4, Seção 4.6 está apresentada a seguir.

5.6. Avaliação do efeito de autorreparação

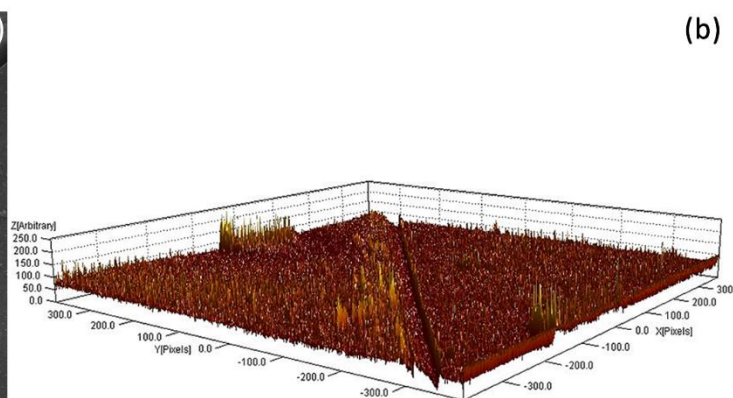
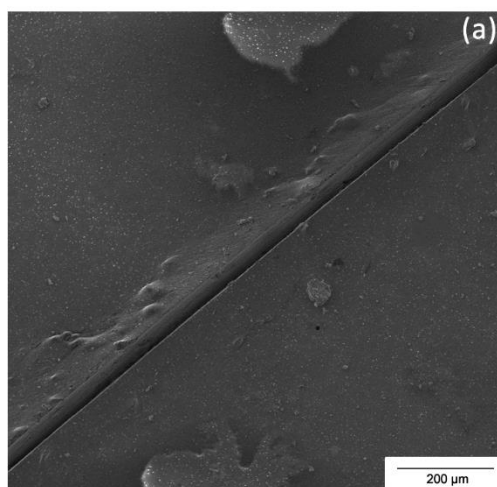
5.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Preliminar aos testes eletroquímicos e da câmara de névoa salina, imagens de MEV foram obtidas na região do defeito no momento da manipulação e após 24 h, usando a amostra em duplicata, a fim de avaliar o preenchimento da cavidade do defeito. Por mais que a espessura dos revestimentos não sejam rigorosamente uniformes, média de $0,19 \pm 0,02$ mm (medido após a retirada dos mesmos do contato com o substrato com um paquímetro), a profundidade do defeito foi padronizada pelo aparato desenvolvido para tal, com cerca de 0,15 mm. O defeito mediu aproximadamente 0,03 mm de largura e 10,00 mm de comprimento. Vale destacar que os revestimentos analisados possuem cápsulas dos óleos de linhaça e de chia sem e com a presença do octoato de cobalto.

Observando as imagens obtidas por MEV, Figura 32 (a), no momento da confecção do defeito no revestimento contendo as microcápsulas C500, é possível observar a fissura por provocada pela lâmina. A visualização do preenchimento é mais bem avaliada por meio das imagens geradas pelo *software* SPIP™, nas quais é possível identificar a fresta no interior do defeito, Figura 32 (b). As Figuras 32 (c) e (d) mostram um defeito confeccionado 24 h antes da

análise microscópica. Nesse defeito, não se observa a cavidade identificada nas imagens da Figura 32 (a) e (b). Aparentemente, no lugar, uma massa, que pode ser atribuída ao filme formado pelo óleo durante o processo de polimerização oxidativa, se formou dentro do defeito. Essa camada é a responsável pelo efeito de autorreparação e previne os agentes corrosivos de entrarem em contato com o substrato metálico, promovendo assim a restauração da integridade física do revestimento.

Por meio das imagens de MEV observa-se regiões onde o preenchimento apresenta irregularidades ou defeitos, como destacado na Figura 32 (c). A presença de poros e defeitos é comum a formação de película dos óleos secantes e pode ser atribuída à presença natural de defeitos nos materiais em geral. A técnica de microscopia eletrônica não permitiu identificar se toda a cavidade do risco foi preenchida ou se restaram pequenas regiões com pouco ou sem o preenchimento gerado pela polimerização dos óleos. Dessa forma, técnicas eletroquímicas foram utilizadas para avaliar se o preenchimento e consequente mecanismo de autorreparação foi efetivo. As medidas são realizadas de acordo com as reações de transferência de íons entre o substrato e o eletrólito por meio dos poros e defeitos inerentes aos filmes poliméricos.



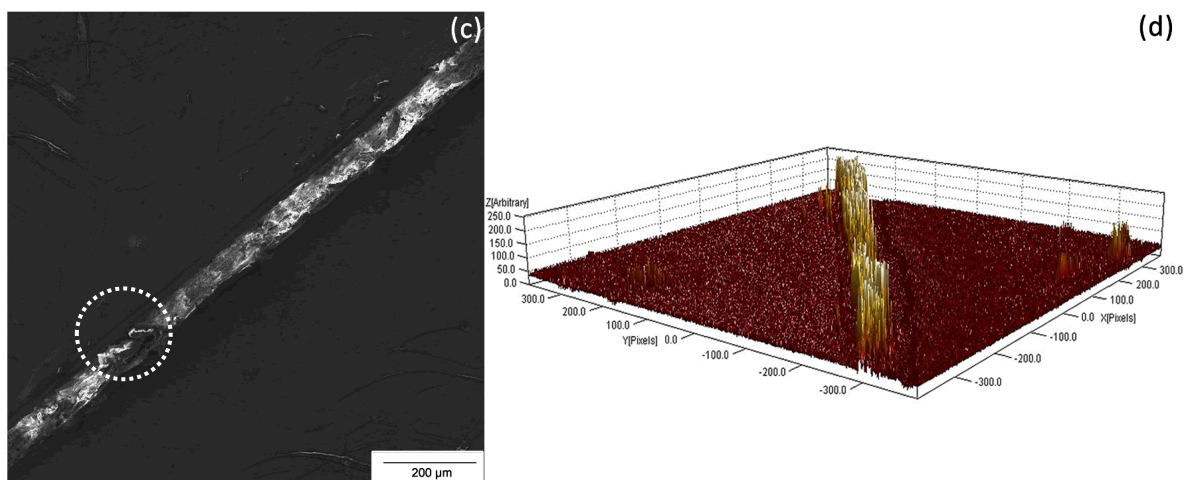
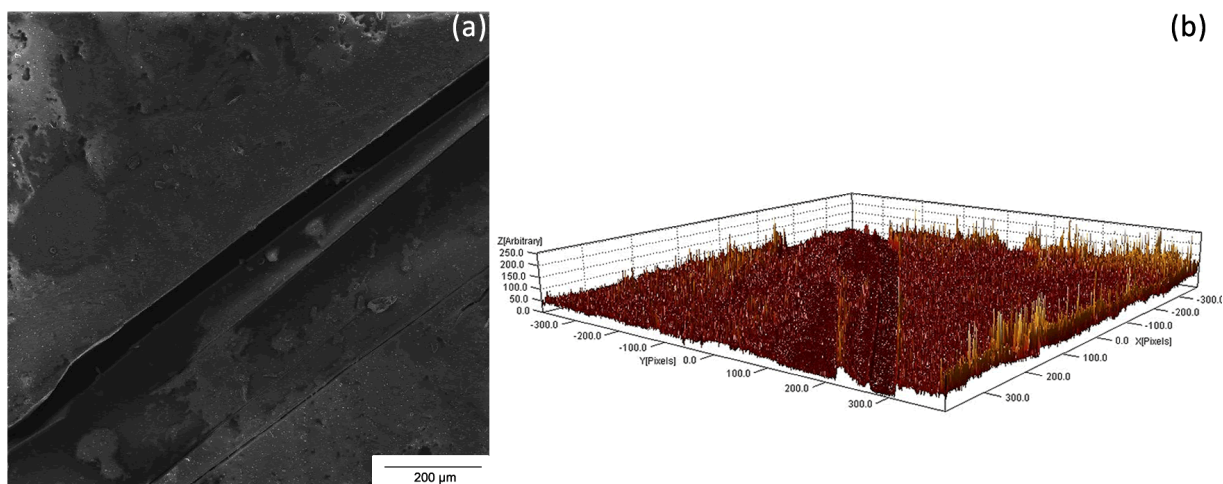
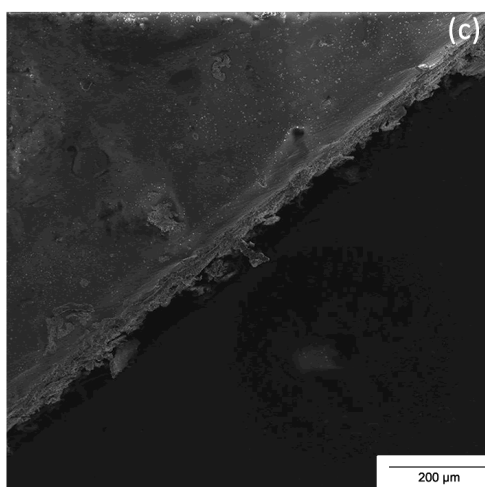


Figura 32 – Imagens do revestimento com microcápsulas C500 incorporadas no momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c), e do SPIPTTM (b) e (d), respectivamente.

O mesmo efeito pode ser observado para as outras amostras de revestimentos com microcápsulas COC500, L500 e LOC500, como mostram as Figuras 33, 34 e 35, respectivamente. Ressalta-se que as figuras (a) e (b) são imagens do defeito no momento da confecção e (c) e (d) são imagens de defeitos 24 h depois da incisão. O efeito de autorreparação é visível e igualmente eficiente em todas as amostras, uma vez que essa massa atribuída à formação de uma película pelo óleo durante o processo de polimerização também foi observada para esses revestimentos.





(d)

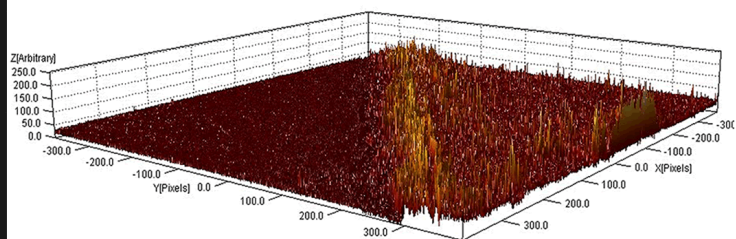
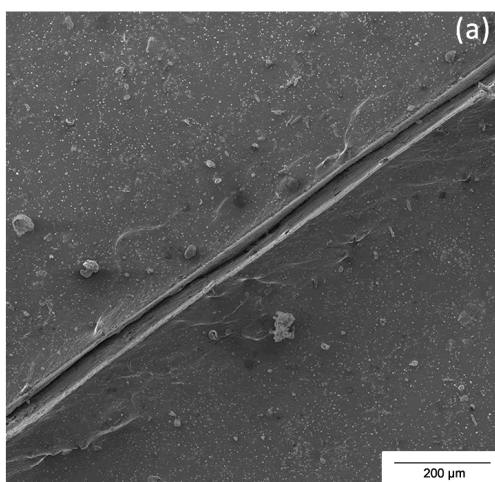
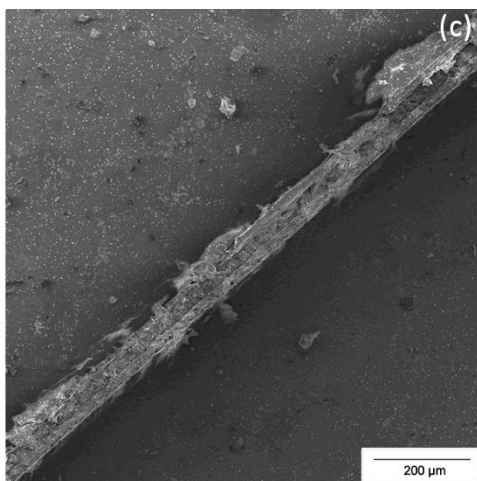
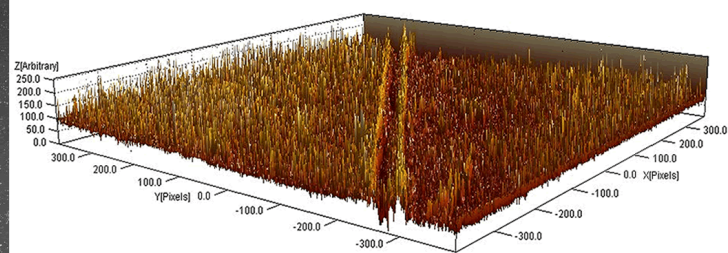


Figura 33 – Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP™ (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas COC500 incorporadas.



(b)



(d)

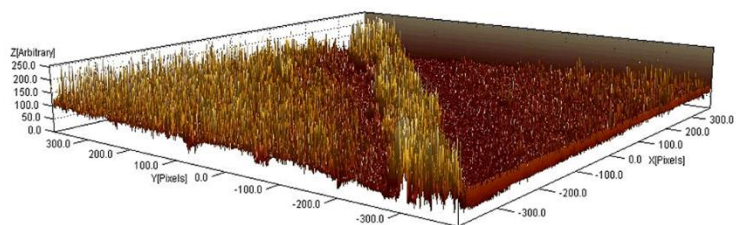


Figura 34 – Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP™ (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas L500 incorporadas.

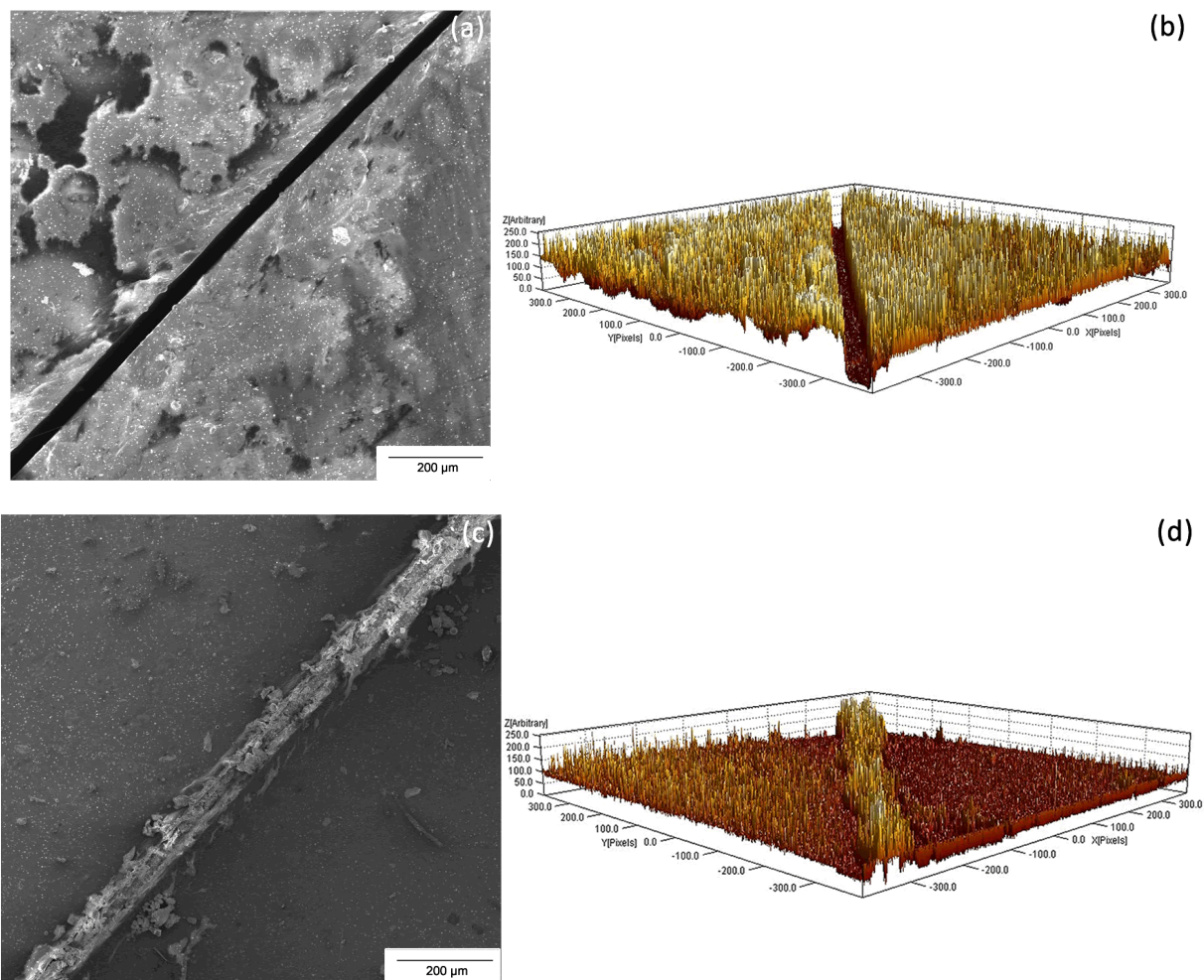


Figura 35 - Imagens do momento da confecção do defeito e 24 h depois por MEV (a) e (c) e do SPIP™ (b) e (d), respectivamente, do revestimento com microcápsulas LOC500 incorporadas.

5.6.2. Voltametria linear anódica

A Figura 36 (a) mostra os potenciais de corrosão do aço sem revestimento, do revestimento sem cápsulas e com defeito causado pela lâmina de bisturi denominado *neat* e da película do óleo de chia após 24 h de polimerização depositada diretamente sobre o aço. Como mencionado anteriormente, prévio ao ensaio de obtenção dos E_{corr} , os potenciais de início e fim da varredura linear foram definidos pelo ensaio de OCP, no qual se mediu o potencial E_{CA} de -0,59 V para o aço sem revestimento. A elevada resistência elétrica do revestimento intacto, com características isolantes, não permitiu a obtenção do potencial de corrosão.

Os potenciais de corrosão, E_{corr} , para os revestimentos contendo microcápsulas C500, COC500, L500 e LOC500 também foram determinados em diferentes tempos após a confecção do defeito, Figura 36 (b). Esses tempos foram determinados de acordo com o estudo cinético realizado (Seção 5.1) para os óleos e definidos em 0, 4, 8 e 24 h após a confecção do defeito. Vale destacar que a corrente de corrosão (i_{corr}) foi suprimida desses resultados porque essa é dependente da área de exposição do metal mediante o defeito. Como não foi possível garantir que os defeitos apresentassem a mesma área exposta durante a confecção do defeito, somente o potencial de corrosão foi discutido. Entretanto, as curvas que originaram os resultados mostrados na Figura 36 (a) podem ser encontradas no Apêndice B.

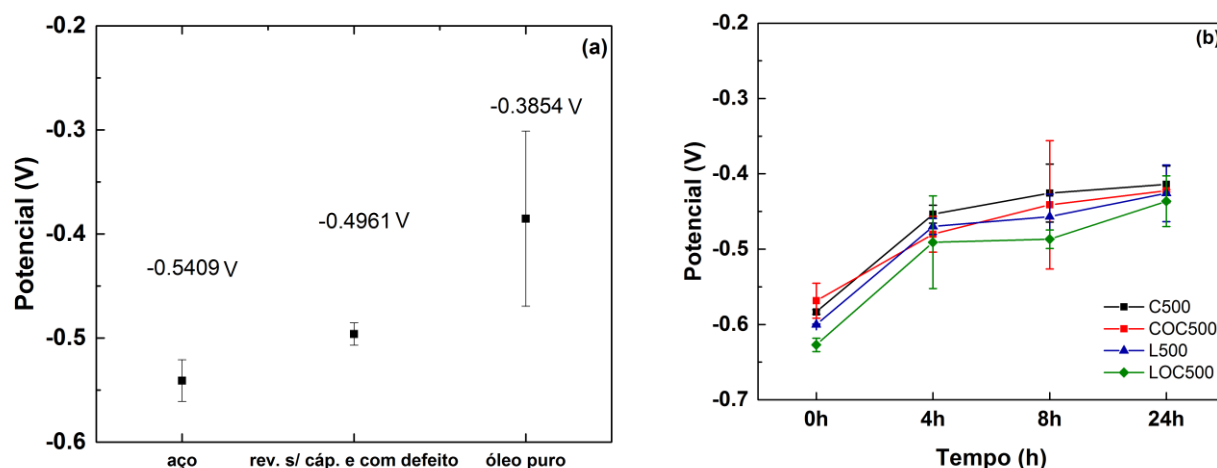


Figura 36 – Potenciais de corrosão E_{corr} do aço sem revestimento, revestimento sem cápsulas (neat) e da película de óleo (a) e potenciais de corrosão E_{corr} , entre -0,7 e -0,2 V, em função do tempo de confecção do defeito para os revestimentos aditivados com as microcápsulas sintetizadas a 500 rpm: C500, COC500, L500, LOC500 (b).

Observando os valores de E_{corr} na Figura 36 (a), nota-se que o aço sem revestimento possui um potencial menos nobre, o que implica que é um material sujeito a sofrer o processo corrosivo dentre os avaliados. Ao revesti-lo com uma película contendo somente a resina epóxi e produzindo um risco no revestimento, observa-se que o potencial aumenta indicando menor contribuição do metal base na medida. A película do óleo de chia que recobre o aço após 24 h de polimerização mostrou um potencial de corrosão médio mais nobre entre os três, cerca de $-0,38 \pm 0,07$ V.

De acordo com a Figura 36 (b) sugere-se que todos os revestimentos contendo os quatro materiais encapsulados apresentaram o efeito de autorregeneração, pois observa-se um aumento do

potencial, de aproximadamente $-0,59 \pm 0,03$ V em 0 h para $-0,42 \pm 0,01$ V, 24 h depois da confecção do defeito. Ao atingir o potencial de corrosão de $-0,42$ V, potencial próximo ao da película de óleo puro sobre o substrato metálico, os revestimentos exibem um outro indício do efeito de autorreparação.

Ainda observando a Figura 36 (b), nota-se que o potencial de corrosão estimado para o revestimento sem cápsulas é superior ao dos revestimentos aditivados e com defeitos no tempo de 0 h. Porém, nesse tempo, é esperado que o conteúdo das cápsulas, mesmo que ainda esteja em seu estado líquido, possa oferecer uma barreira física entre o substrato e o eletrólito. Entretanto, é possível que a formação da camada de óxidos seja inibida pela presença dos óleos na superfície metálica, acelerando o processo de dissolução da mesma, mecanismo que está abordado em detalhes na próxima seção.

É importante mencionar que para as medidas de potencial de corrosão citadas houve a necessidade de manter a confecção do defeito por meio da lâmina de estilete mesmo que essa pudesse ser feita com o bisturi. A lâmina de estilete foi robusta o suficiente para causar um leve descolamento entre o revestimento e o metal, o que deve ser considerado durante as análises dos potenciais encontrados, pois o óleo pode não ter sido suficiente para recobrir toda a região exposta. Uma tentativa de usar o bisturi para a confecção dos defeitos para essa análise foi realizada. Com a utilização da lâmina de bisturi, cujo fio é consideravelmente mais estreito, o revestimento não sofreu descolamento e com a altura do defeito padronizada em $80\text{ }\mu\text{m}$, garantiu-se que o metal fosse exposto durante a manipulação do defeito. Porém, a lâmina do bisturi não expôs uma área suficiente do material para que o equipamento pudesse realizar as medidas por questões relacionadas à sensibilidade, como pode ser observado na Figura 37.

A Figura 37 mostra o teste feito com o revestimento contendo microcápsulas C500, cujo gráfico representa a leitura direta que praticamente não captou reações mantendo a corrente em aproximadamente $0\text{ }\mu\text{A}$. É importante ressaltar que tal comportamento foi observado para todas as outras amostras.

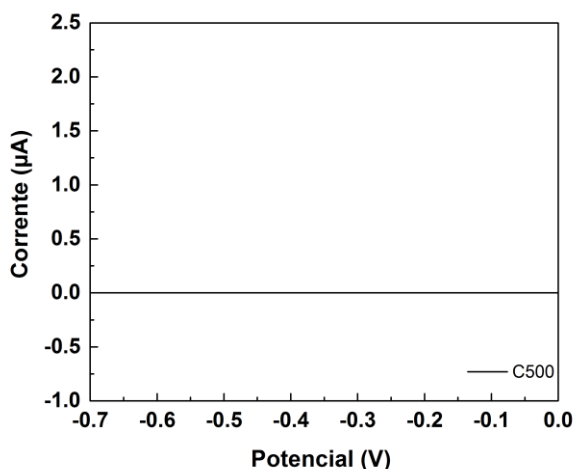


Figura 37 – Curva de potencial em função da corrente do revestimento contendo microcápsulas C500 cujo defeito foi confeccionado utilizando um bisturi.

5.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A fim de complementar a técnica de voltametria de varredura linear anódica, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizada. Como citado anteriormente, a EIE é um ensaio comumente utilizado para a avaliação do efeito de autorreparação em revestimentos, principalmente por não ser destrutiva. Além dessas vantagens, a EIE é ainda mais sensível que as medidas eletroquímicas convencionais e, com isso, é capaz de distinguir a evolução do processo de polimerização do óleo (RESTREPO, 2012).

Como mencionado, os defeitos para esse ensaio, foram confeccionados utilizando a lâmina de bisturi, que permitiu a obtenção de uma incisão no revestimento e a exposição do substrato metálico ao ambiente. Tal metodologia de fabricação de defeito se mostrou efetiva para evitar o descolamento das regiões adjacentes ao corte, o que poderia causar uma maior penetração do eletrólito entre a interface revestimento|metal, ocasionando possíveis divergências dos resultados reais.

As Figuras 38 de (a) até (d) mostram os diagramas de Nyquist e Bode do aço sem revestimento, do revestimento epoxídico *neat* e das amostras cujo revestimento contém cápsulas com o óleo de linhaça puro, L500. As curvas das amostras cujos revestimentos foram aditivados são referentes às respostas dos defeitos que foram confeccionados nos tempos de 0, 4 e 24 h antes

da medida. As curvas mostradas na forma de pontos foram obtidas diretamente pela técnica, enquanto a linha sólida é o ajuste não linear dessas curvas, baseado nos circuitos elétricos equivalentes por meio do *software* Zview.

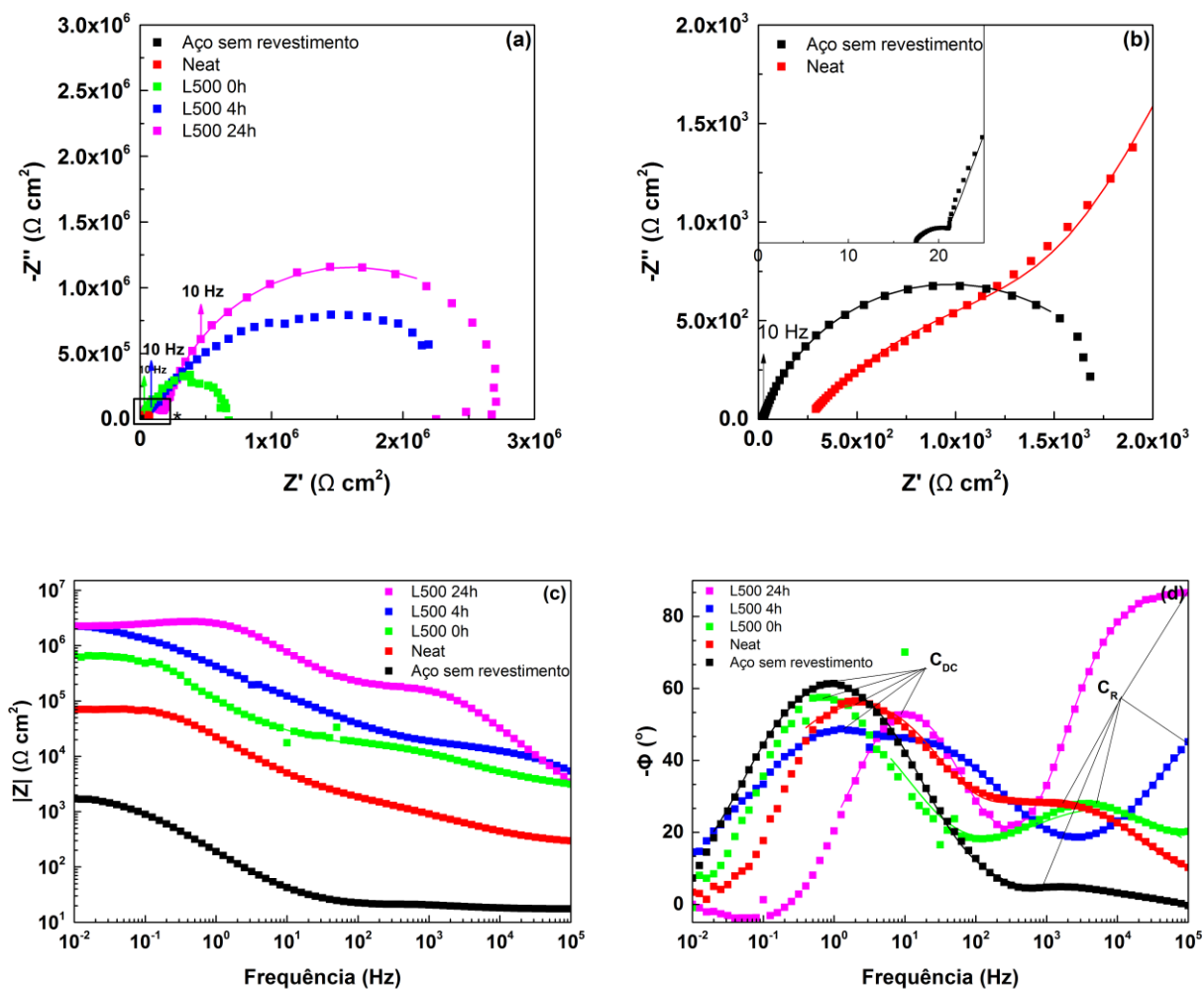


Figura 38 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $|Z|$ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) para o aço sem revestimento, o revestimento sem cápsulas (*neat*) e os revestimentos incorporados com cápsulas contendo os óleos de linhaça (L500).

Na Figura 38 (a) observa-se o aumento do diâmetro do segundo semicírculo a medida em que a proteção do substrato metálico se intensifica, o que indica maior resistência à transferência de carga e, conseqüentemente, menor taxa de corrosão. Assim, pode-se sugerir que a partir do momento em que as cápsulas se rompem e liberam seu conteúdo, se inicia uma proteção do metal

base por meio do escoamento do óleo, que preenche a cavidade do defeito impedindo o contato do metal com o eletrólito. Tal comportamento é observado pela curva do revestimento com o defeito recém confeccionado (0 h, curva verde) quando esta é comparada às curvas do aço sem revestimento e do aço recoberto com resina sem cápsulas (curvas preta e vermelha, respectivamente).

A Figura 38 (b), mostra a presença de duas constantes de tempo, ou dois arcos capacitivos para o aço AISI 1020 sem revestimento, um em altas frequências e o outro em médias para baixas frequências. O primeiro arco, em altas frequências, pode estar associado à resistência da camada de óxido gerada em função de reações do metal com o eletrólito. A estrutura exata e estabilidade da camada de óxido não têm sido muito bem definidas porque a espessura dessas camadas não tende a exceder poucos nanômetros (GOMES, 2013; HAMADOU; KADRI; BENBRAHIM, 2005).

O diagrama de Bode mostra o $|Z|$ em função da frequência, Figura 38 (c), permite observar que o módulo da impedância em baixas frequências aumenta com o aumento da proteção do aço recoberto mostrando valores de cerca de $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ para o aço sem recobrimento e aumentando para aproximadamente $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ para o aço recoberto com um revestimento sem aditivação. Em adição, é possível observar que há uma diferença significativa entre os valores do módulo da impedância para o revestimento com defeito analisado no tempo de 0 h, com aproximadamente $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, e após 4 h de simulação do defeito, com cerca de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, o que pode ser atribuído à a polimerização do óleo e recobrimento da área metálica exposta ao meio. Em contrapartida, o revestimento cujo defeito teve 24 h para a polimerização do óleo, não mostrou alteração significativa do valor do $|Z|$ em relação ao tempo de 4 h, dado como o necessário para o recobrimento da cavidade do defeito impedindo a ação do meio sobre a superfície do metal.

O diagrama de Bode que relaciona o ângulo de fase (ϕ) com a frequência, Figura 38 (d), mostra que o ângulo de fase, associado ao revestimento, em altas frequências, aumenta. O aumento de ϕ , nesse caso, sugere a presença de revestimentos mais íntegros, uma vez a sua diminuição indica alta suscetibilidade do revestimento à degradação e absorção de água. Ângulos de fase próximos de 90° indicam uma maior contribuição capacitiva do sistema, o que é esperado para o sistema mais protegido contra corrosão (DEIP, 2017). Para o revestimento com microcápsulas L500 é observado um leve aumento no ângulo de fase em altas frequências para as amostras de 0

e 4 h (18°) se comparados com o epóxi puro (20°). Já para o tempo de 24 h foi observado um aumento expressivo do ângulo de fase em altas frequências (85°) sugerindo que em períodos prolongados após fabricação do defeito o revestimento exibe o mecanismo de autorreparação.

De frequências médias para baixas, o ângulo de fase é característico da capacitância, C_{DC} , da dupla camada elétrica (SHCHUKIN *et al.*, 2008). O maior ângulo de fase nessa faixa de frequência foi visualizado para a amostra de aço sem revestimento, indicando uma proteção muito pobre ou inexistente. Esse ângulo de fase está associado à capacitância da dupla camada elétrica tende a diminuir com o aumento do tempo de confecção do defeito, indicando uma diminuição da área de aço exposta. Embora a intensidade do ângulo de fase aponte um efeito positivo na proteção contra a corrosão, o deslocamento para frequências maiores do ϕ atribuído à resistência à transferência de carga e aos processos de dupla camada elétrica ((1 Hz para L500 com 24 h de defeito, média para baixa frequência) indica uma aceleração do processo de oxidação do metal base (SAKAI *et al.*, 2012). Os detalhes desse efeito serão abordados posteriormente.

A compreensão dos resultados obtidos por meios dos espectros de EIE pode ser complexa e, por isso, cabe aqui a apresentação esquemática de um revestimento imerso em solução, indicando os parâmetros elétricos envolvidos no sistema. A Figura 39 (a) representa a condição de um aço revestido em solução salina. Cada componente do sistema influencia no circuito equivalente inclusive a resistência imposta pela solução, R_s . Em situações reais, normalmente utiliza-se o chamado “elemento de fase constante” (CPE/QPE) no lugar de um capacitor real. O CPE/QPE é um elemento de circuito desenvolvido para sistemas onde o comportamento capacitivo ideal não é observado, ou seja, é um desvio da idealidade do capacitor real. O QPE possui dois componentes, o QPE-Q que é a capacitância propriamente dita e o QPE-n que é um expoente, cujo valor de n igual a 1 corresponde a uma superfície plana. Quando o valor de n é igual a 1, o QPE deve ser substituído pelo capacitor real. Por outro lado, o valor de n igual a 0,5 sugere uma resposta de difusão linear ou que o material é poroso. Quando n varia de 0,5 a 1 sugere-se uma distribuição de corrente elétrica heterogênea ou irregular (SAKAI *et al.*, 2012). Em série com a resistência da solução, um circuito RC representa a resistência oferecida pelo revestimento, cujos parâmetros R_1 e QPE1-Q são, respectivamente, correspondentes à resistência, R_R , e a capacitância, C_R , do revestimento. Um segundo circuito RC, em paralelo com a constante de tempo (circuito RC) atribuída ao revestimento, representa a resistência oferecida pelo sistema à transferência de carga,

em que R_2 e QPE2-Q são respectivamente correspondentes a resistência à transferência de carga, R_{TC} , e a capacitância, C_{DC} , da dupla camada elétrica.

Todas as amostras avaliadas por EIE são representadas pelo circuito equivalente da Figura 39 (b), sendo que para o aço sem recobrimento, o sistema também exibe duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma relacionada à camada de óxidos superficiais e outra aos processos da interface metal|eletrólito. Para o caso do aço com recobrimento *neat* também foram observadas duas constantes de tempo sendo a primeira relacionada à camada passiva sobre o aço combinado ao revestimento polimérico e a segunda aos processos interfaciais metal|eletrólito. Contudo, para o caso do aço recoberto, a constante de tempo referente à camada de óxidos superficiais do metal aparece na mesma zona de frequência da contribuição do revestimento, logo o comportamento observado nessa constante é misto (GOMES, 2013; OSÓRIO; PEIXOTO; GARCIA, 2010).

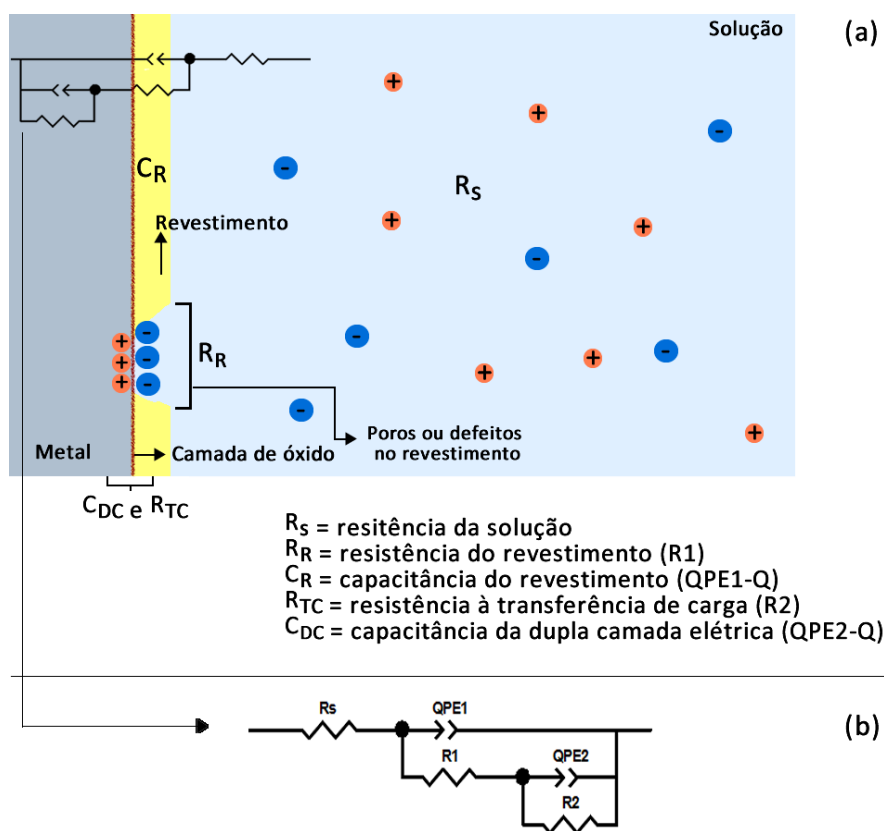


Figura 39 – Representação dos parâmetros elétricos de um metal recoberto imerso em solução (a) e o circuito equivalente obtido para as medidas de EIE (b).

Fonte: o autor.

Os valores dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIE para todas as amostras estudadas com imersão em solução de NaCl (3,5% m/v), estão apresentados na Tabela 6, salientando que todas as amostras apresentaram duas constantes de tempo, τ , em que:

$$\tau = RC \quad (12)$$

A primeira constante de tempo, na região das altas frequências ($10^5 - 10^2$ Hz), τ_R , é atribuída à resistência e capacitância do revestimento (R_1 e QPE1-Q), e a segunda, τ_P , à resistência à transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica (R_2 e QPE2-Q) (GOMES, 2013).

A Tabela 6 mostra os valores dos elementos de circuitos obtidos pelo ajuste não linear e indicam um baixo valor de R_s que vale $0,01 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, quando comparado ao revestimento *neat*, $0,25 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, e ao revestimento com defeito no tempo de 0 h, $1,83 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Sugere-se, com isso, que há uma redução da área exposta, indicando que o revestimento epóxi, mesmo sem aditivo, dificulta o contato do eletrólito com o aço. O revestimento de autorreparação com defeito no tempo de 0 h mostra um novo aumento no valor de R_s , sugerindo que a área exposta sofreu nova redução. Esse aumento do valor de R_s é um indicativo da diminuição dessa área exposta, o que implica que o revestimento mesmo sem cápsulas ou com as cápsulas recém rompidas, oferece certa proteção a superfície do aço ao processo oxidativo de corrosão. Os valores de R_1 , relacionado à resistência de poros, se mostram da mesma ordem de grandeza para os tempos de 0 e 4 h (aproximadamente $16 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Contudo, para o tempo de 24 h o valor de R_1 é cerca de 60 vezes maior em comparação aos demais tempos. Isso indica que a autorreparação do revestimento deve se iniciar em períodos superiores a 4 h com a cobertura do defeito produzido.

A mesma comparação de valores pode ser feita quando se observa os valores da resistência à transferência de carga, R_2 , na Tabela 6. Essa resistência aponta as propriedades cinéticas do substrato metálico, que é inversamente proporcional à taxa de corrosão (AKBARINEZHAD; EBRAHIMI; FARIDI, 2009). Para o aço sem revestimento R_2 é de $1,90 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, quando recoberto pelo revestimento *neat*, esse valor aumenta para $164,43 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, indicando que barreira imposta pela película de resina pura reduz a área de exposição do substrato e garante certa proteção contra a corrosão. Adicionalmente, os valores de R_2 para todos os revestimentos aditivados com cápsulas L500 com 0, 4 e 24 h a partir do momento da confecção do defeito aumentaram de 0,65 para 1,2 e depois para $14 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ com o aumento do tempo. Esse aumento pode sugerir que o óleo escoado

sofre o processo de polimerização oxidativa dentro da cavidade e que a polimerização do óleo se intensifica com o tempo, promovendo maior proteção do substrato contra os agentes corrosivos. Contudo, os valores de R_2 (resistência a transferência de carga) mostram que a cobertura da superfície após 24 h da confecção do defeito é efetiva e a aceleração da oxidação do metal base pode ser relacionada a interação entre os ácidos graxos do óleo e a superfície metálica, que inibe a formação da camada natural de óxidos acelerando assim o processo de dissolução do metal base. A acidez dos óleos pode ocasionar o processo de dissolução do metal, removendo parcialmente a camada de óxido na superfície do aço e, com isso, desloca o ângulo de fase para frequências maiores. Vale destacar que esse efeito é observado para todos os revestimentos de autorreparação com defeitos. A dissolução da camada natural de óxidos provocada pela acidez dos óleos também pode ter causado a redução do potencial de corrosão E_{corr} , observado para os revestimentos aditivados com todas as microcápsulas e com defeitos no tempo de 0 h abordado na seção anterior.

Apesar do deslocamento para frequências maiores do ϕ , existe uma linearidade no aumento do módulo de Z em função da frequência para todas as curvas. O maior valor do $|Z|$, observado na Figura 38 (b) para o revestimento aditivado cujo defeito foi produzido 24 h antes da medida, mostra claramente que essa possui a maior resistência à corrosão. Essa progressão da proteção contra corrosão pode ser reiterada observando os valores de R_2 da Tabela 6 para os três tempos de confecção de defeitos nos revestimentos, associados aos semicírculos do diagrama de Nyquist, Figura 38 (a).

Portanto, observando os diagramas de Nyquist e Bode analisados, nota-se que há uma forte tendência dos revestimentos de autorreparação contendo óleo de linhaça a impor uma resistência à corrosão mesmo quando o óleo não está totalmente polimerizado. Com isso, sugere-se que essa resistência aumenta à medida que o processo de polimerização ocorre, indicando que a adição das cápsulas na resina produz um revestimento com propriedades autorregenerativas ou de *self-healing* efetivas.

Uma análise análoga dos resultados obtidos para as amostras dos revestimentos com as microcápsulas L500 incorporadas pode ser feita para as amostras dos revestimentos aditivados com cápsulas contendo o óleo de chia puro (C500). As Figuras 40 (a), (b) e (c) mostram os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento contendo microcápsulas C500, sendo as curvas em pontos

obtidas diretamente e a linha sólida é o ajuste baseado nos circuitos elétricos equivalentes por meio do *software* Zview.

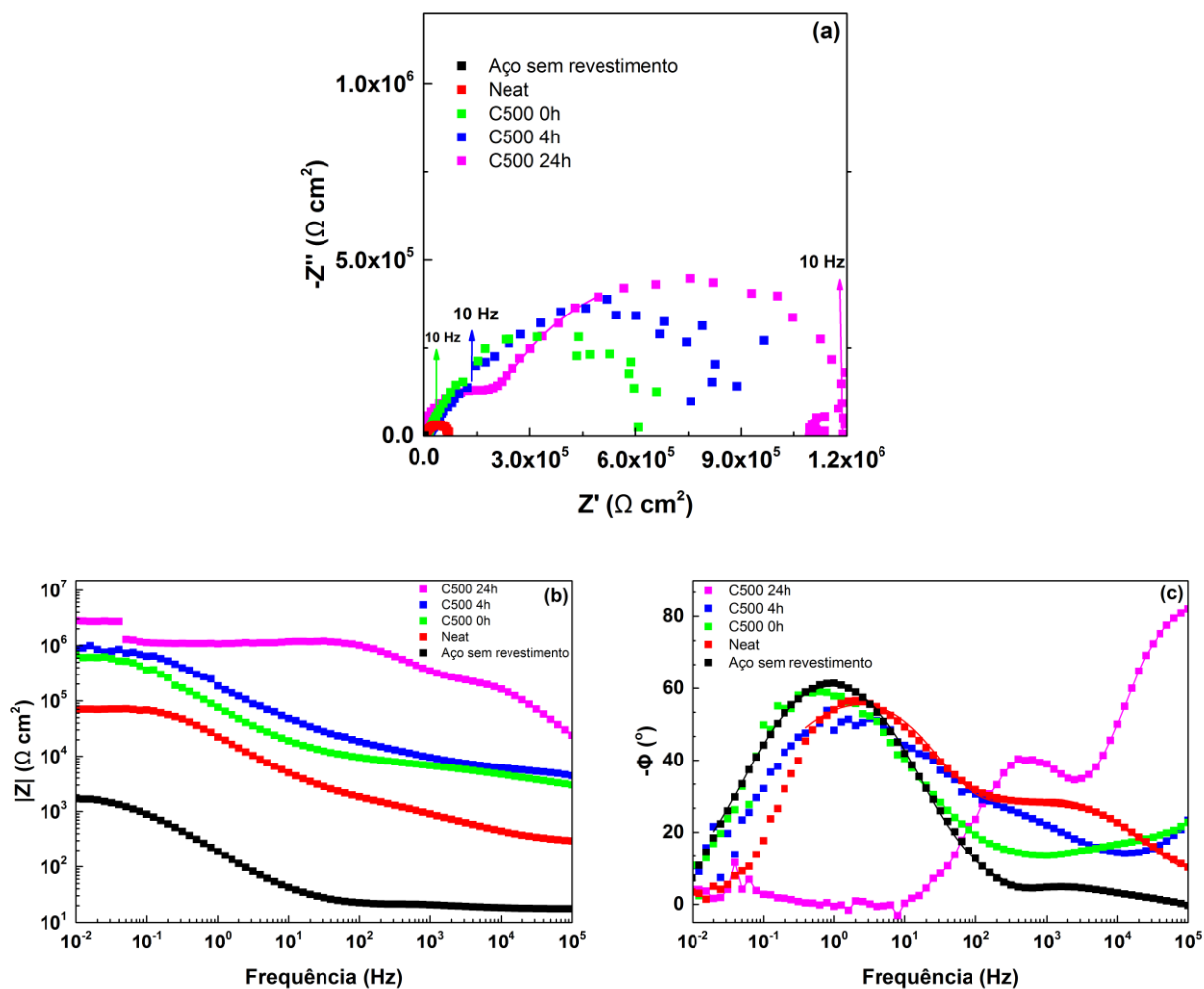


Figura 40 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $|Z|$ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) para o aço sem revestimento, o revestimento sem cápsulas (*neat*) e os revestimentos incorporados com cápsulas contendo os óleos de chia (C500).

Observando as curvas da Figura 40 (a), nota-se um aumento na resistência à transferência de carga, R_2 , dos revestimentos aditivados com as microcápsulas C500 e com defeitos. Esse aumento é indicado pelo aumento no diâmetro do segundo semicírculo e pelos valores de R_2 na Tabela 6 que aumentam com o aumento do tempo a partir da confecção do defeito, com $R_{2\text{0h}} < R_{2\text{4h}} < R_{2\text{24h}}$. Como mencionado, esse aumento da resistência R_2 é um indicativo do aumento da proteção do substrato e consequente menor taxa das reações da corrosão. As

resistências da solução, R_s , e do revestimento, R_l , para essas amostras observadas na tabela também tendem a aumentar em função do aumento da intensidade da proteção contra o processo corrosivo.

A Figura 40 (b) mostra a mesma tendência de aumento do módulo da impedância tal qual ocorreu para os revestimentos aditivados com microcápsulas contendo o óleo de linhaça (L500). Esse aumento progressivo do $|Z|$ é função do aumento da proteção, em que o revestimento com microcápsulas C500 com defeito confeccionado 24 h da medida tendendo para valores em cerca de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Entretanto, observa-se que há ligeira diferença entre os revestimentos de 4 e 24 h, indicando que as reações de polimerização do óleo de chia avançaram em períodos após 4 h. As curvas dos revestimentos com cápsulas L500 e C500 com defeito pós 24 h (curvas cor magenta) podem ser comparadas observando o diagrama de Bode das Figuras 38 e 40 (c). Há uma redução no ângulo de fase associado à C_{DC} que pode estar relacionada com a cinética de polimerização do óleo de chia, que será abordada posteriormente.

Por meio da Figura 40 (c), é possível observar o aumento do ângulo de fase associado à capacitância do revestimento. Para o revestimento com microcápsulas C500 é observado um aumento menor, comparado ao revestimento com cápsulas L500, no ângulo de fase em altas frequências para as amostras de 0 e 4 h. Porém, para o tempo de 24 h foi observado um aumento expressivo do ângulo de fase em altas frequências (80°), sugerindo que em períodos prolongados após manipulação do defeito esse revestimento exibe o mecanismo de autorreparação. Embora a intensidade do ϕ relativo à C_{DC} diminua, para esse revestimento também há o deslocamento, mais expressivo comparado ao revestimento com microcápsulas L500, para altas frequências, o que aponta uma aceleração dos processos interfaciais associados ao substrato de aço recoberto (SAKAI *et al.*, 2012). Esse efeito, igualmente observado para o revestimento contendo as microcápsulas L500, pode ser relacionado a dissolução da camada de óxido presente na superfície metálica em função da acidez do óleo, como mencionado. Segundo o fabricante, o óleo de chia possui maior acidez quando comparado ao óleo de linhaça (3,8 contra 3%), o que pode ser uma justificativa para o deslocamento expressivo de ϕ .

Comparando o desempenho dos revestimentos aditivados com microcápsulas dos óleos de linhaça e de chia, observa-se que a curva correspondente ao revestimento com cápsulas C500, cujo defeito foi confeccionado 24 h antes da medida (curva magenta da Figura 40 (c)) mostra o menor

valor do ângulo de fase relacionado à C_{DC} , quando comparado com o revestimento contendo microcápsulas L500 para o mesmo tempo (curva magenta da Figura 38 (c)), 40 e 52°, respectivamente. Como mencionado, esse ângulo de fase está associado aos valores de QPE2-Q na Tabela 6, em que se observa a redução nos valores da capacitância da dupla camada elétrica para essas duas amostras, cujos valores são de $4,98 \times 10^{-10}$ e de $8,59 \times 10^{-11} \text{ F cm}^2 \text{ S}^{n-1}$ para L500 e C500, respectivamente. A maior redução da capacitância da dupla camada elétrica também é observada quando se compara os revestimentos aditivados com microcápsulas de ambos óleos, cujos defeitos foram confeccionados 4 h antes da medida, $2,53 \times 10^{-6}$ e $3,55 \times 10^{-12} \text{ F cm}^2 \text{ S}^{n-1}$, respectivamente. Esses valores indicam que o revestimento aditivado C500 possui menos área de aço exposta comparado ao revestimento aditivado L500. Com isso, mesmo após as primeiras 4 h depois da fabricação do defeito, o revestimento com cápsulas C500 já se mostrou mais íntegro, reduzindo a exposição do aço quando comparado ao revestimento com cápsulas L500. Isso pode ser um reforço aos resultados do estudo de cinética de polimerização oxidativa do óleo de chia, apresentado nesse Capítulo, Seção 5.1, que indicam que nesse tempo, é possível que o processo de polimerização esteja mais avançado que no mesmo tempo para o óleo de linhaça puro. Porém, os outros valores relacionados aos outros elementos dos circuitos não se alinham a esse pressuposto, impedindo a obtenção de respostas mais precisas dos eventos de autorrecuperação do sistema com microcápsulas contendo o óleo de chia. É possível que a alta acidez do óleo de chia interaja e contribua para a dissolução mais acelerada da camada de óxido do metal quando se compara com o mesmo processo envolvendo o óleo de linhaça. Como essa camada de óxido tem contribuição nas resistências e capacitâncias, os resultados finais obtidos para o sistema com o óleo de chia têm seus valores depreciados, indicando que a acidez desse óleo influencia no seu desempenho, comparando os dois sistemas.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIE para as amostras de aço sem revestimento, revestimento sem cápsulas e para amostras de aço recobertos com resina epóxi aditivada com 10% m/m de cápsulas contendo os óleos puros sintetizadas a 500 rpm com defeitos confeccionados após 0, 4 e 24 h, com 180 minutos de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v).

| Amostra | | Rs | R1 | R2 | QPE1-Q | QPE1-n | QPE2-Q | QPE2-n | χ^2 |
|----------------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | k Ω cm ² | k Ω cm ² | k Ω cm ² | F cm ² S ⁿ⁻¹ | | F cm ² S ⁿ⁻¹ | | |
| Aço sem revestimento | | 0,017 (0,491) | 0,003 (5,440) | 1,900 (0,613) | 1,400x10 ⁻⁵ (6,976) | 0,843 (5,420) | 3,024x10 ⁻⁴ (1,891) | 0,791 (0,264) | 5,481x10 ⁻⁴ |
| Revestimento sem cápsulas | | 0,255 (1,911) | 2,255 (7,614) | 164,435 (10,368) | 4,156x10 ⁻⁹ (18,609) | 0,582 (2,410) | 3,516x10 ⁻⁷ (14,205) | 0,792 (2,128) | 9,745x10 ⁻⁴ |
| Revestimentos aditivados | | | | | | | | | |
| L500 | 0 h | 1,833 (2,449) | 18,835 (2,513) | 650,000 (N/A) | 7,110x10 ⁻¹² (20,909) | 0,518 (1,472) | 4,300x10 ⁻⁸ (15,531) | 0,750 (1,425) | 3,802x10 ⁻⁴ |
| L500 | 4 h | 0,280 (N/A) | 15,225 (0,574) | 1,235x10 ³ (5,803) | 1,347x10 ⁻¹¹ (5,056) | 0,712 (0,486) | 2,531 x10 ⁻⁶ (5,152) | 0,618 (0,355) | 7,811x10 ⁻⁵ |
| L500 | 24 h | 0,280 (N/A) | 921,850 (0,439) | 14,275x10 ³ (1,000) | 7,968x10 ⁻¹¹ (1,682) | 0,982 (0,160) | 4,987x10 ⁻¹⁰ (5,118) | 0,863 (0,329) | 4,012x10 ⁻⁴ |
| C500 | 0 h | 0,044 (N/A) | 10,990 (2,116) | 625,000 (N/A) | 1,703x10 ⁻¹⁶ (29,239) | 0,310 (1,424) | 3,046x10 ⁻⁸ (12,211) | 0,721 (1,302) | 1,764x10 ⁻⁴ |
| C500 | 4 h | 1,503 (28,699) | 3,152 (14,867) | 1,125x10 ³ (N/A) | 2,194x10 ⁻¹⁰ (67,175) | 0,989 (5,978) | 3,550 x10 ⁻¹² (11,141) | 0,437 (0,589) | 9,463x10 ⁻⁵ |
| C500 | 24 h | 0,725 (28,637) | 244,710 (0,974) | 1,500x10 ³ (N/A) | 6,390x10 ⁻¹¹ (3,488) | 0,995 (0,352) | 8,594x10 ⁻¹¹ (10,499) | 0,836 (0,788) | 8,626 x10 ⁻⁵ |

* Erros, em %, entre parênteses; ** N/A = não se aplica; *** R_s = resistência da solução; R1 e QPE1-Q = parâmetros do resistor e elemento de fase constante (QPE) do primeiro circuito RC referente a primeira constante de tempo associada à resistência do revestimento e R2 e QPE2-Q = parâmetros do resistor e elemento de fase constante do segundo circuito RC referente a segunda constante de tempo relativa à resistência à transferência de carga pelo sistema.

A análise para as amostras de revestimentos com microcápsulas cujos óleos foram catalisados com 1% v/v de octoato de cobalto é semelhante à análise feita para as amostras de revestimentos contendo cápsulas L500 e C500. As Figuras 41 (a), (b) e (c) mostram os diagramas de Nyquist e de Bode para os revestimentos aditivados com cápsulas contendo óleo de linhaça catalisado (LOC500).

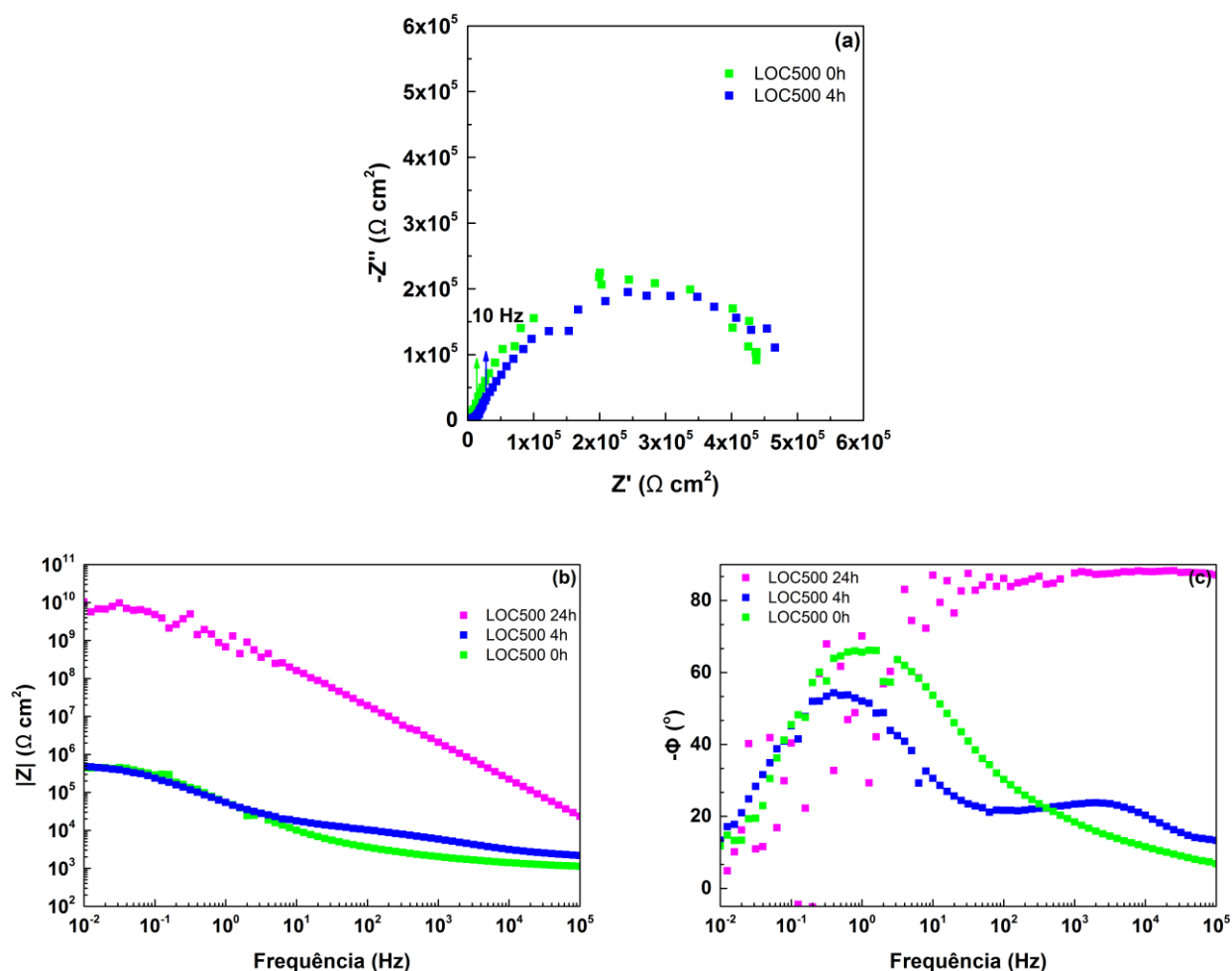


Figura 41 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $|Z|$ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) os revestimentos incorporados com cápsulas contendo o óleo de linhaça catalisado com 1% v/v de octoato de cobalto (LOC500).

A curva no diagrama de Nyquist para o revestimento contendo as cápsulas LOC500 com defeito no tempo de 24 h não foi apresentada, pois a curva mostrou alta dispersão de pontos em frequências acima de 100 Hz. A senóide de potencial em altas frequências gera respostas de

corrente com maiores intensidades do que em frequências menores. Logo, para sistemas com elevada resistência interfacial, a resposta da corrente elétrica deve ser muito pequena, o que pode ter causado conflitos na geração dos dados pelo equipamento. Isso indica que o sistema com revestimento aditivado com cápsulas LOC500, com defeito no tempo 24 h, apresenta uma alta cobertura do aço após manipulação do defeito.

Os valores de R_2 obtidos após o ajuste e apresentados na Tabela 7 mostram que o valor da resistência à transferência de carga (R_2) aumenta com o aumento do tempo de confecção do defeito de 0 para 4 h. A pequena diferença entre esses valores em comparação com a diferença para os mesmos tempos das amostras de revestimentos com microcápsulas L500 e C500 pode estar associada à qualidade do filme de óleo. Plentz-Meneghetti (1996) relata que as reações de oxidação das resinas são rápidas e causam o enrugamento da película quando se adiciona octoato de cobalto nas resinas para a produção de tintas. Esse enrugamento também foi observado durante o procedimento para o estudo cinético apresentado na Seção 5.1 e, com isso, é possível que a rápida polimerização gere defeitos como poros e frestas na película do óleo.

Os espectros de Bode com $|Z|$ e ângulo de fase (ϕ) em função da frequência para todos os três tempos podem ser observados nas Figuras 41 (b) e (c). No espectro da Figura 41 (b), a amostra de revestimento com microcápsulas LOC500 com defeito com 24 h de polimerização observa-se um módulo de impedância consideravelmente superior aos outros analisados até aqui, de $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$. Em adição, o ângulo de fase, associado ao revestimento, C_R , em altas frequências é muito próximo de 88° e é atribuído à alta contribuição capacitiva do sistema (DEIP, 2017), esperado para o sistema mais protegido contra corrosão. Essas observações apontam o alto desempenho e efetividade da adição do octoato de cobalto, atuando como catalisador, nas propriedades *self-healing* desse revestimento.

Por fim, as Figuras 42 (a), (b) e (c) mostram os diagramas de Nyquist e de Bode para a amostra de revestimento de autorreparação com microcápsulas cujo óleo de chia foi catalisado com 1% v/v octoato de cobalto (COC500). Uma análise análoga os revestimentos com cápsulas LOC500 pode ser realizada. O espectro para o sistema com revestimento aditivado com microcápsulas COC500, com defeito no tempo 24 h, apresenta uma alta resistência e também apresentou conflito na geração dos dados e por isso a curva também não foi apresentada.

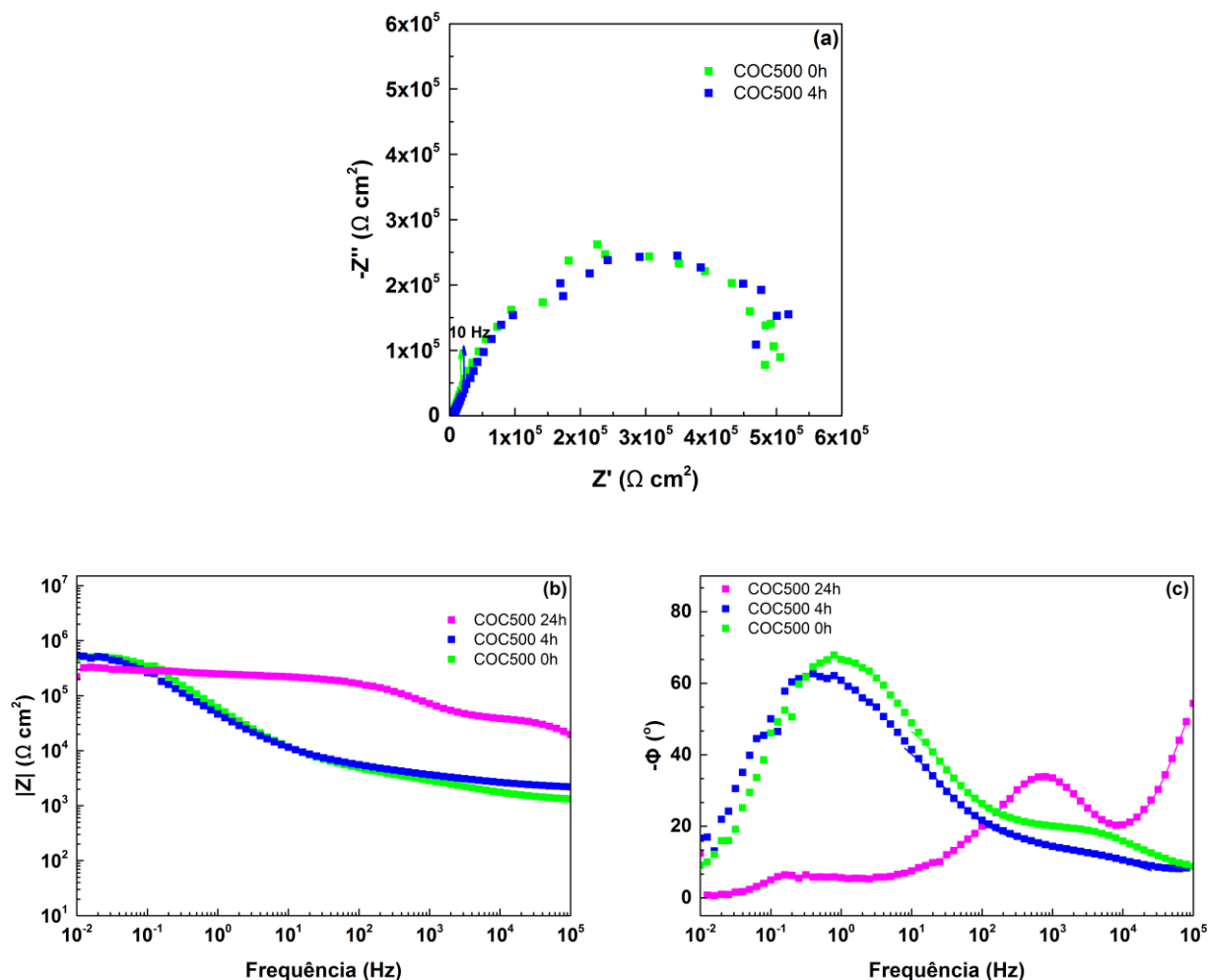


Figura 42 – Diagramas de Nyquist (a) e Bode (módulo da impedância $|Z|$ vs. frequência (b) e ângulo de fase ϕ vs. frequência (c)) os revestimentos incorporados com cápsulas contendo o óleo de chia catalisado com 1% v/v de octoato de cobalto (COC500).

Para os revestimentos com cápsulas COC500, nota-se que R1 e R2, Tabela 7, aumentam consideravelmente a partir da quarta hora. Para a resistência à transferência de carga, R2, aumenta de 875 para $800 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, aumento cerca de 1000 vezes maior, com o aumento do tempo de confecção do defeito de 0 para 4 h. Comparando os revestimentos aditivados com as microcápsulas com os óleos catalisados, é possível apontar para uma vantagem do óleo de chia em relação ao óleo de linhaça, uma vez que com o defeito confeccionado 4 h antes da medida, os valores para as resistências R1 e R2 são maiores para o óleo de chia, 14,1 e $800 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ contra 4,662 e $650 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente.

Observando o diagrama de Bode, Figura 42 (b), nota-se que o revestimento cujo defeito foi confeccionado 24 h antes da medida não apresenta módulo de impedância tão expressivo em comparação com o revestimento com microcápsulas LOC500, com o defeito confeccionado no mesmo tempo, Figura 41 (b). O mesmo efeito é observado quando este é comparando os revestimentos com microcápsulas do mesmo material, porém com tempos de execução do defeito diferentes. Essa observação indica que o enrugamento causado pela rápida polimerização do óleo pode gerar defeitos que impedem a correspondência dos eventos durante a medida ou até mesmo que parte do defeito não experimentou a autorreparação necessária para a cobertura de toda a extensão do mesmo. A maior concentração de ácidos graxos poli-insaturados no óleo de chia pode propiciar o surgimento desses defeitos com mais intensidade quando comparado ao óleo de linhaça.

No diagrama de Bode, Figura 42 (c), observa-se que o ângulo de fase relacionado à capacitância do revestimento, cujo defeito foi realizado 24 h antes, não é bem visualizado por meio desse diagrama. Porém, o ângulo de fase, ϕ , associado à capacitância da dupla camada elétrica é um dos menores encontrados, 33° , indicando uma tendência de redução área com o aumento do tempo de confecção do defeito.

Mediante os resultados obtidos por meio da técnica de EIE, é possível inferir que os revestimentos contendo as microcápsulas com óleo de linhaça e de chia puros e catalisados exibem propriedades autorregenerativas a partir da quarta hora do surgimento do defeito. Essas propriedades são intensificadas com a progressão do tempo, aumentando a capacidade desses de proteger o substrato metálico contra corrosão. Sugere-se, no entanto, que o óleo de chia puro tende a apresentar um desempenho superior ao do óleo de linhaça puro, principalmente de acordo com os resultados obtidos por meio do estudo cinético da Seção 5.1. Porém, o desempenho do revestimento com cápsulas com óleo de chia pode ter tido seu desempenho influenciado pela alta acidez inerente a sua concentração de ácidos graxos. Além disso, infere-se também que a adição do octoato de cobalto intensifica as propriedades autorreparadoras desses revestimentos que atingiram altas resistências à corrosão no prazo de 4 h. Com os defeitos gerados pelo enrugamento da película, observado principalmente nas amostras de 24 h, sugere-se que é necessário estudar outras concentrações do agente catalisador no meio reacional, a fim de minimizar ou evitar esse efeito. Destaca-se o revestimento contendo microcápsulas LOC500, com o maior módulo da impedância dentre todos os revestimentos estudados.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIE para as amostras de aço recoberto com resina epóxi aditivada com 10% m/m de cápsulas contendo os óleos catalisados com 1% v/v de octoato de cobalto sintetizadas a 500 rpm com defeitos confeccionados após 0, 4 e 24 h, com 180 minutos de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v).

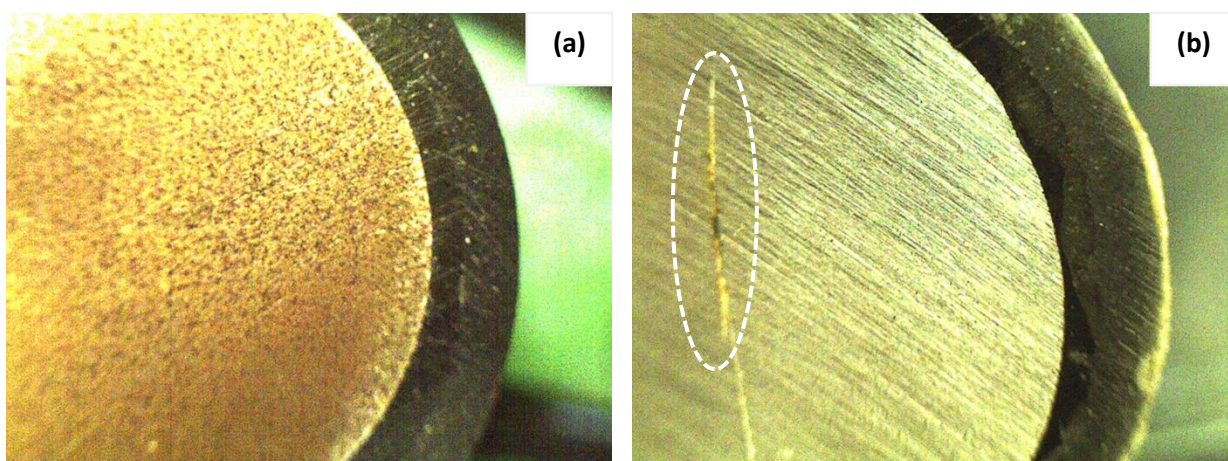
| Amostra | | Rs | R1 | R2 | QPE1-Q | QPE1-n | QPE2-Q | QPE2-n | χ^2 |
|--------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------|
| unidade | | k Ω .cm ² | k Ω .cm ² | k Ω .cm ² | F cm ² S ⁿ⁻¹ | | F cm ² S ⁿ⁻¹ | | |
| Revestimentos aditivados | | | | | | | | | |
| LOC500 | 0 h | 1,114 (1,532) | 5,375 (8,153) | 500,000 (N/A) | 1,221x10 ⁻¹⁰ (32,928) | 0,502 (2,972) | 1,069x10 ⁻⁷ (20,024) | 0,791 (2,800) | 3,559x10 ⁻⁴ |
| LOC500 | 4 h | 2,016 (0,802) | 4,662 (4,441) | 650,000x10 ³ (N/A) | 1,034x10 ⁻¹⁰ (N/A) | 0,496 (0,504) | 4,800 x10 ⁻⁸ (15,802) | 0,718 (1,675) | 4,492x10 ⁻⁴ |
| LOC500 | 24 h | - | - | - | - | - | - | - | - |
| COC500 | 0 h | 0,996 (0,621) | 2,214 (8,555) | 875,000 (N/A) | 2,348x10 ⁻¹⁰ (N/A) | 0,496 (0,677) | 8,934x10 ⁻⁹ (23,928) | 0,638 (2,580) | 3.241x10 ⁻⁴ |
| COC500 | 4 h | 1,639 (1,324) | 14,100 (3,539) | 800,000x10 ³ (N/A) | 1,587x10 ⁻¹¹ (19,677) | 0,486 (1,457) | 4,036 x10 ⁻⁸ (N/A) | 0,710 (0,868) | 2,221x10 ⁻⁵ |
| COC500 | 24 h | 0,255 (N/A) | 37,515 (0,428) | 163,920x10 ³ (0,768) | 4,116x10 ⁻¹¹ (3,743) | 0,947 (0,405) | 3,348x10 ⁻¹⁰ (4,621) | 0,806 (0,383) | 4,817x10 ⁻⁵ |

* Erros, em %, entre parênteses; ** N/A = não se aplica; *** R_s = resistência da solução; R1 e QPE1-Q = parâmetros do resistor e elemento de fase constante (QPE) do primeiro circuito RC referente a primeira constante de tempo associada à resistência do revestimento e R2 e QPE2-Q = parâmetros do resistor e elemento de fase constante do segundo circuito RC referente a segunda constante de tempo relativa à resistência à transferência de carga pelo sistema.

5.6.4. Câmara de névoa salina

Por fim, uma análise visual das quatro amostras dos revestimentos de autorreparação foi realizada por meio de imagens dos revestimentos com defeitos após 24 h de exposição à névoa salina. As incisões foram confeccionadas no momento da inserção das amostras na câmara. A Figura 43 mostra imagens das amostras do aço sem revestimento, do revestimento *neat* e dos revestimentos de autorreparação com microcápsulas L500, C500, COC500 e LOC500.

Observando a Figura 43 (a), nota-se que toda extensão da superfície do aço foi atingida pela corrosão uniforme, cujas principais características são o aspecto abrasivo e coloração amarronzada, típica de ferrugem comum aos aços baixo carbono, após as 24 h de exposição à névoa salina. O revestimento sem aditivos, *neat*, é mostrado na Figura 43 (b), na qual é possível observar características de corrosão na região do defeito, como em destaque pelo círculo branco. O processo de corrosão incipiente observado nessa amostra reitera a menção que revestimentos tradicionais são passíveis de defeitos e exposição do substrato ao ambiente potencialmente hostil e, com isso, gerar um contato entre o metal e os agentes propulsores da corrosão. A partir desse contato, as reações eletroquímicas se iniciam e podem propagar pela superfície do metal, atingindo internamente regiões ainda recobertas pelo revestimento.



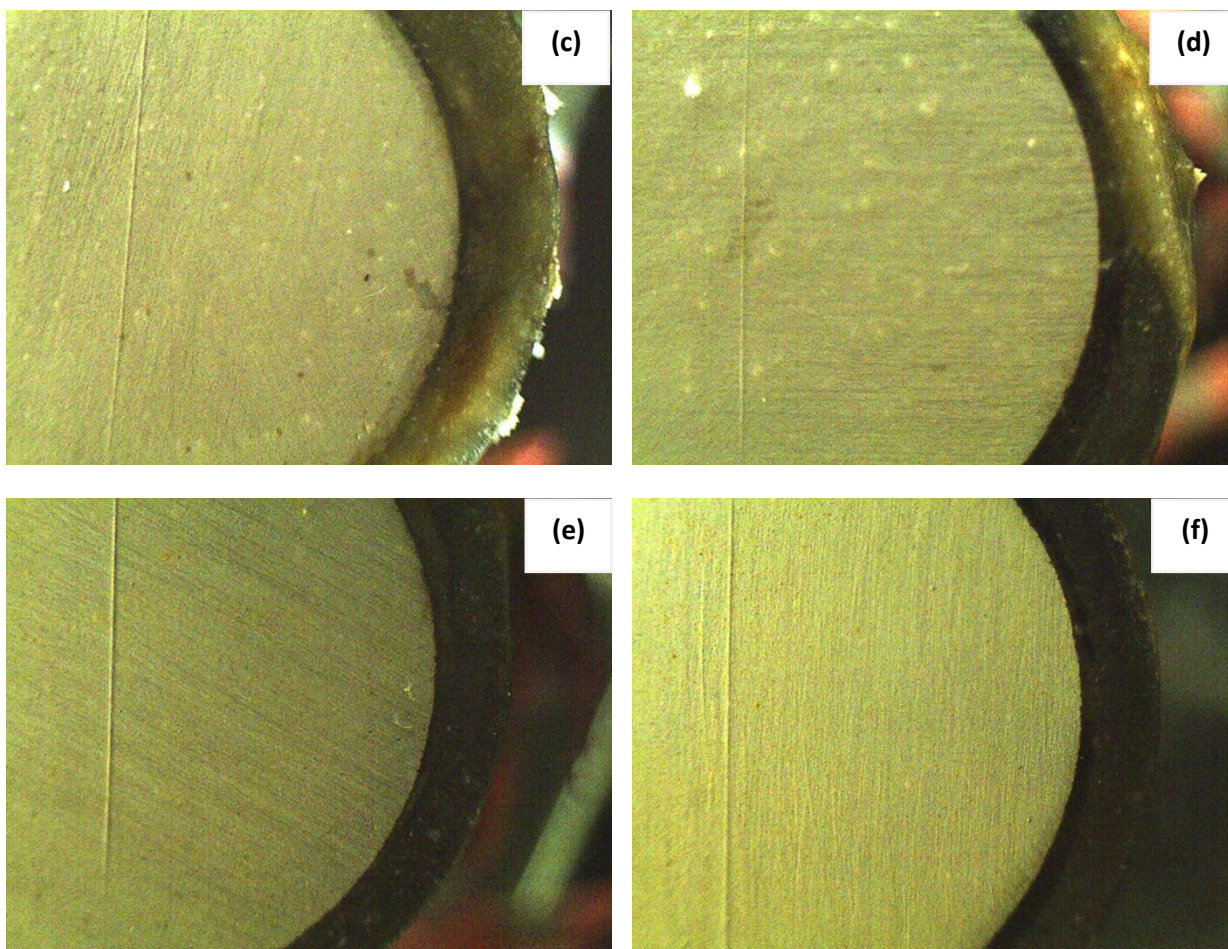


Figura 43 – Fotografias obtidas do aço sem revestimento (a), do revestimento neat (b), dos revestimentos aditivados com as microcápsulas sintetizados a 500 rpm: C500 (c), L500 (d), COC500 (e) e LOC500 (f) após 24 h de exposição à nevoa salina.

Em contrapartida, observa-se na Figura 43 de (c) a (f) que os revestimentos com as microcápsulas incorporadas não sofreram processos corrosivos aparentes. Nessas imagens, observa-se praticamente toda a extensão do defeito, porém sem aspectos característicos de ataques corrosivos. Nesses casos, atribui-se a esse efeito a liberação imediata dos agentes de autorreparação no momento da confecção do defeito que, mesmo sem sofrer o processo de polimerização completo, promoveram a cobertura do mesmo prevenindo o contato do substrato com o ambiente. Com isso, mesmo após 24 h de exposição à névoa salina, os revestimentos aditivados se mostraram efetivos no efeito de autorregeneração e consequentemente efetivos para desempenhar a função anticorrosiva.

6. CONCLUSÃO

O óleo de linhaça, já largamente utilizado como agente de autorreparação, foi utilizado nesse estudo para fins comparativos. O estudo da cinética de secagem dos óleos, por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), mostrou que o óleo de chia apresenta propriedades secantes superiores às do óleo de linhaça por conter maiores concentrações de ácidos graxos poli-insaturados.

Por meio da técnica de polimerização *in situ* em emulsão água-óleo, foi possível encapsular os óleos de linhaça e de chia puros e na presença de 1% v/v de octoato de cobalto II, cujo sucesso da síntese foi identificado pelos espectros de FTIR. Duas taxas de agitação distintas foram utilizadas nas sínteses desses materiais, 500 e 1100 rpm, e cápsulas com diferentes tamanhos médios foram obtidas, 16 e 0,23 μm , respectivamente, como indicado pela distribuição de tamanho de partículas. A caracterização morfológica e o percentual de óleo obtido por extração via Soxhlet indicaram que as maiores concentrações de agentes encapsulados, uma das condições para um efeito de autorreparação efetivo, foram encontradas nas cápsulas maiores. Por isso, essas foram incorporadas em resina epóxi e a mistura aplicada sobre a superfície de amostras de aço AISI 1020.

O desempenho autorregenerativo foi investigado por meio da simulação de um defeito confeccionado por uma lâmina em paralelo a uma avaliação da cinética de autorreparação desse defeito. Os resultados obtidos por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a presença de uma massa na cavidade dos riscos confeccionados atribuída à polimerização dos óleos tanto enquanto puros ou catalisados. Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica EIE mostraram uma tendência consistente dos revestimentos de autorreparação contendo os óleos de linhaça e de chia puros e com o agente catalisador a imprimir resistência à corrosão mesmo quando o óleo não está totalmente polimerizado e que esse efeito tende a se intensificar a partir da quarta hora após a confecção do defeito. Esperava-se uma contribuição dos resultados por meio da EIE em reforçar os resultados obtidos por meio do estudo cinético dos óleos, no qual identificou-se maior agilidade do óleo de chia em sofrer o processo de polimerização oxidativa, devido à sua alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados. Porém, a interação desse óleo com a superfície metálica pode ter influenciado no desempenho dos

revestimentos cujas microcápsulas continham esse óleo. Notou-se ainda que os revestimentos que possuíam os agentes catalisadores mostraram eficiência superior àqueles cujos óleos se encontravam puros, os quais apresentaram resistência à corrosão também nas primeiras quatro horas. Todavia, para esses dois revestimentos, a elevada resistência interfacial e a baixa resposta da corrente elétrica dificultaram as medidas em tempos prolongados, indicando que a partir da quarta hora os revestimentos atingiram níveis de resistência superiores aos revestimentos cujos óleos não continham catalisador.

As técnicas de caracterização e as utilizadas na avaliação do desempenho dos revestimentos de autorreparação indicaram que as propriedades secantes do óleo de chia o tornam, em igual ou até mesmo em condições superiores, uma alternativa de agente de autorreparação para revestimentos “inteligentes”. Além disso, destaca-se principalmente a utilização pioneira do óleo de chia como agente de autopreparação. Adicionalmente, a utilização do octoato de cobalto como agente catalisador acentua consideravelmente as propriedades secantes dos óleos e tornam os revestimentos ainda mais eficazes. O conjunto dos resultados reitera e constata que incorporar microcápsulas em revestimentos orgânicos, como tintas, por exemplo, podem fornecer propriedades autorregenerativas ou de *self-healing* com função anticorrosiva a esses revestimentos, mostrando eficácia no desempenho em poucas horas após a ocorrência de um defeito.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Desenvolver um estudo de hastes e diferentes tempos e técnicas de incorporação das microcápsulas na resina para tornar o revestimento mais homogêneo e uniforme;
- Estudar e avaliar técnicas de tratamento da superfície metálica a fim de definir as condições ideais para a adesão metal-revestimento;
- Analisar diferentes concentração do agente catalisador a fim de minimizar ou evitar o efeito de enrugamento das cápsulas;
- Aprimorar a montagem da célula usada para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de beneficiar a resolução dos espectros e consequentemente a qualidade dos resultados e;
- Incluir tempos inferiores a quatro horas anteriores a realização de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para a observação do comportamento dos revestimentos.

APÊNDICE A – Caracterização da estrutura química para cápsulas sintetizadas a 1100 rpm

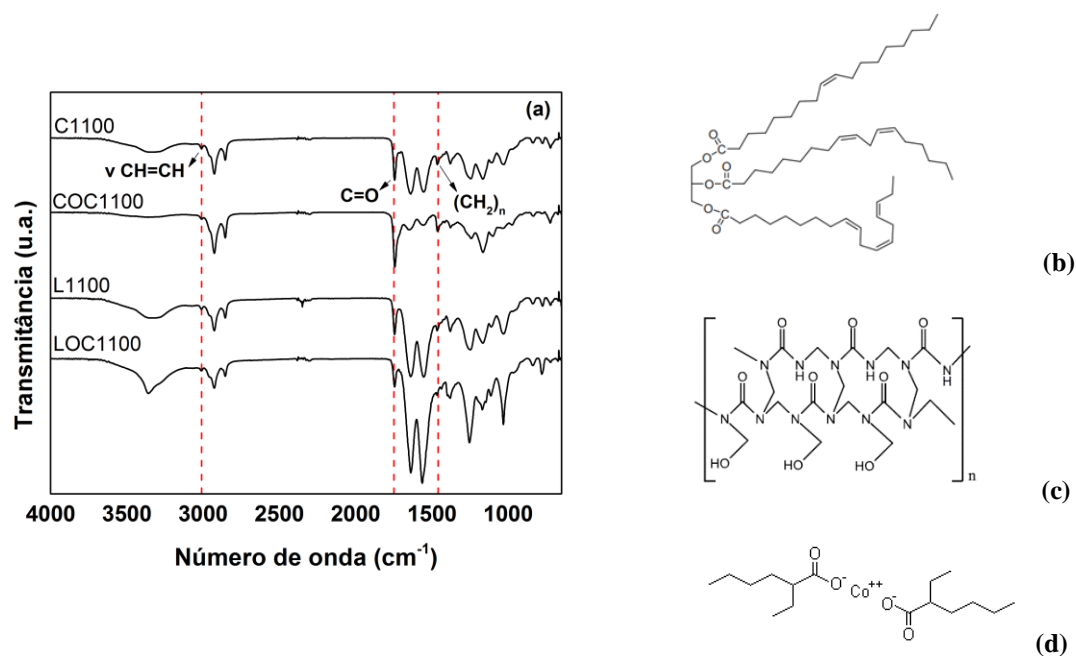


Figura 44 – Espectros de FTIR dos óleos de linhaça e de chia puros, do polímero PUF, das cápsulas de PUF contendo óleo de linhaça e chia puro e com octoato de cobalto sintetizadas a 1100 rpm (a). Estrutura molecular dos óleos vegetais (b), do PUF (c) e do octoato de cobalto (d).

APÊNDICE B – Voltametria linear anódica

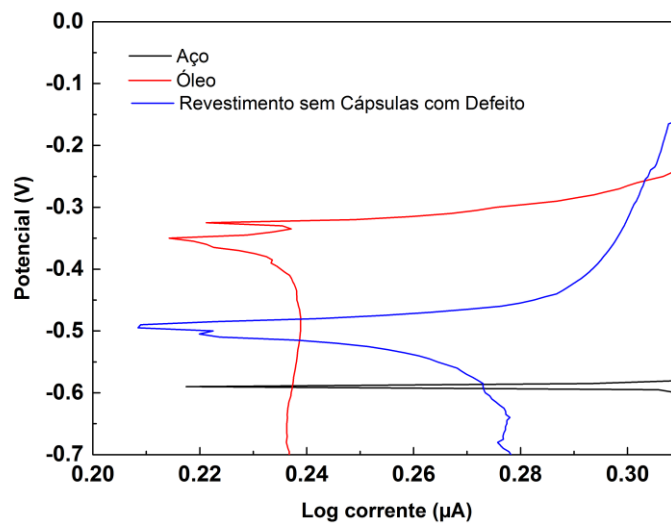


Figura 45 – Curvas de polarização utilizadas para a extração dos valores de E_{corr} apresentados na Figura 36 (a).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDIPOUR, Hamed; REZAEI, Mostafa; ABBASI, Farhang. Synthesis and characterization of high durable linseed oil-urea formaldehyde micro / nanocapsules and their self-healing behaviour in epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 124, n. August, p. 200–212, 2018.
- AGLAN, Anwar *et al.* Formulation and evaluation of nano-structured polymeric coatings for corrosion protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 370–378, 2007.
- AGUILERA, Adriana Freitas *et al.* Epoxidation of Fatty Acids and Vegetable Oils Assisted by Microwaves Catalyzed by a Cation Exchange Resin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 11, p. 3876–3886, 2018.
- AKBARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; FARIDI, H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 361–364, 2009.
- ALVES, Roger Pereira. Laboratório de Métodos de Extração e Separação Biolubrificante derivado do óleo de linhaça. **Universidade Federal de Goiás**, p. 1–89, 2015.
- AN, Seongpil *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, n. March, p. 206–220, 2018..
- AYERZA, Ricardo. The Seed's Protein and Oil Content, Fatty Acid Composition, and Growing Cycle Length of a Single Genotype of Chia (*Salvia hispanica* L.) as Affected by Environmental Factors. **Journal of Oleo Science**, v. 58, n. 7, p. 347–354, 2009..
- BARBIERI, Claudia Carolina Teixeira. Revestimentos híbridos ambientalmente favoráveis à base de óleos vegetais para proteção de superfícies metálicas. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2008.
- BEHZADNASAB, M *et al.* Physicochemical and Engineering Aspects Preparation and characterization of linseed oil-filled urea – formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 16–26, 2014.
- BLAISZIK, B. J. *et al.* Self-Healing Polymers and Composites. **Annual review of materials research**, v. 40, p. 179-211, n. October 2015, 2010.
- BLAISZIK, B. J. *et al.* Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. **Polymer**, v. 50, n. 4, p. 990-997, 2009.
- BOINOVICH, L B *et al.* Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers. **Corrosion Science Journal**, v. 55, p. 238–245, 2012.
- BOURA, S Hatami *et al.* Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings — Micro and nano sized capsules containing linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 292–300, 2012.

BROWN, E N *et al.* In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene *. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, n. 6, p. 719–730, 2003.

CHINAGLIA, D L; GOZZI, G. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504, p. 9, 2008.

CORRÊA, Bruna Barros de Mattos. Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

DĄBROWSKI, Grzegorz *et al.* Composition and oxidative stability of oil from *Salvia hispanica* L. seeds in relation to extraction method. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, p. 1–9, 2017.

DE, María; MIGUEL, Paz; VALLO, Claudia I. Influence of the emulsifying system to obtain linseed oil- filled microcapsules with a robust poly (melamine-formaldehyde) -based shell. **Progress in Organic Coatings**, v. 129, n. October 2018, p. 236–246, 2019.

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

DEIP, ANDREA RENATA. Estudo da Eficiência de proteção contra corrosão em aço AISI 1020 utilizado na indústria petroquímica empregando revestimentos inteligentes: incorporação de trocadores iônicos do tipo HDL-BTA em matriz epoxídica. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**, p. 117, 2017.

DOMINGUES, MARIA ALICIANE FONTENELE. Qualidade Lipídica Da Carne De Frangos Alimentados Com Ração Contendo Farelo De Coco. **Universidade Federal do Ceará**, v. 1, p. 1–67, 2015.

DURAND, Erwann *et al.* Eleostearic phospholipids as probes to evaluate antioxidants efficiency against liposomes oxidation. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 209, n. September, p. 19–28, 2017.

EWERLIN, M. *et al.* Proximate Composition and Fatty Acids from Partially Defatted Chia (*Salvia hispanica*) Flour. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, 2018.

FONSECA, Marcelo Marques; YOSHIDA, Maria Irene. Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado. **Vértices**, v. 11, n. 1/3, p. 61–75, 2009.

GALVÃO, Alessandro Cazonatto *et al.* Solubilidade do metanol , etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica Methanol , ethanol and isopropanol solubility in vegetable oils at different temperatures and atmospheric pressure. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 311–317, 2013.

GIAKOUMIS, Evangelos G. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. **Renewable**

Energy, v. 126, p. 403–419, 2018.

GOMES, Edelize Angélica. Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos. **Universidade Federal de Minas Gerais**, p. 104, 2013.

GONZÁLEZ, María González; CABANELAS, Juan Carlos; BASELGA, Juan. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 261–284, 2012.

GOULD, Paula. Smart clean surfaces. **Materials Today**, v. 6, n. 11, p. 44–48, 2003.

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

GUIN, Akshya Kumar et al. Development and performance evaluation of corrosion resistance self-healing coating. **ISRN Corrosion**, v. 2014, 2014.

HAGER, By Martin D *et al.* Self-Healing Materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 47, p. 5424–5430, 2010.

HAMADOU, L; KADRI, A; BENBRAHIM, N. Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9 . 2) by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1510–1519, 2005.

HIHARA, L H. *Chapter 1 Electrochemical*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2015..

HUANG, Jiajian *et al.* Study on the UV curing behavior of tung oil: Mechanism, curing activity and film-forming property. **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. November 2017, p. 61–69, 2018.

JALILI, Farshid *et al.* Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Oil from Canola Seeds with the Use of Response Surface Methodology. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 2, p. 598–612, 2018.

JORGE, N *et al.* Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 2, p. 162–166, 2005.

JORGE, Neuza. *Química e Tecnologia dos Óleos*. Cultura Ac ed. [S.l.]: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2009.

JUITA *et al.* Oxidation reactions and spontaneous ignition of linseed oil. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2625–2632, 2011.

KNUDSEN, Ole Ø ystein; FORSGREN, Amy. *Corrosion Control Through Organic Coatings*. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.

KOBORI, Cíntia Nanci; JORGE, Neuza. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e agrotecnologia**, p. 1008-1014, 2005.

KOCH, Gerhardus. Cost of corrosion. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and**

Technologies, p. 3–30, 2017.

LAZZARI, Massimo; CHIANTORE, Oscar. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 2, p. 303–313, 1999.

LIU, Jun *et al.* Flaxseed gum a versatile natural hydrocolloid for food and non-food applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 75, n. September 2017, p. 146–157, 2018.

MALLÉGOL, Jacky; LEMAIRE, Jacques; GARDETTE, Jean-luc. Drier influence on the curing of linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 107–113, 2000.

MANSFELD, F. Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements. **Journal of The Electrochemical Society**, p. 2, 1988.

MELO, M.a.M.F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. **Universidade Federal da Paraíba**, p. 1–118, 2010.

MURPHY, Erin B; WUDL, Fred. The world of smart healable materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 35, p. 223–251, 2010.

NAVARCHIAN, Amir H; NAJA, Nasrin; AHANGARAN, Fatemeh. Surface modified poly(methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 132, n. February, p. 288–297, 2019.

NESTEROVA, Tatyana *et al.* Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings : Capsule size , coating formulation , and exposure testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 309–318, 2012.

NESTEROVA, Tatyana. Self-healing anticorrosive coatings. **Technical University of Denmark**, v. Ph.D. Thes, p. 1–120, 2012.

NOSONOVSKY, Michael *et al.* Physical chemistry of self-organization and self-healing in metals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 41, p. 9530–9536, 2009., p. 9530–9536, 2009.

NUNES, Sidemar Presotto. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de Estudos Sócio-Econômico Rurais**, n. 159, 2007.

OLIVEIRA, A. R. De. Corrosão e Tratamento de Superfície. **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Belém do Pará**, 2012.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel in a 0.5M NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 61, n. 5, p. 407–411, 2010.

OYMAN, Z O; MING, W; LINDE, R Van Der. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 198–204, 2005.

PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. **Coletânea do uso do aço - Guerdau AçoMinas**, p. 1–90, 2007.

PIMENTEL, Sabria Aued *et al.* Composição de ácidos graxos e tecoferóis em óleos especiais. **II**

Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel Realização: Universidade Federal de Lavras e Prefeitura Municipal de Varginha, p. 511–515, 2005.

PLENTZ MENEGHETTI, Simoni M. Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas Alquílicos - Utilização do Modelo Óleo de Linhaça. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, p. 1–137, 1996.

RAMOS, María Jesús *et al.* Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.

RAMOS, Luiz Pereira *et al.* Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, p. 29, 2003.

RESTREPO, Mónica Baptiste. Estudo Do Efeito De Autorreparação Nos Revestimentos Aditivados Com Microcápsulas Contendo Óleo De Linhaça. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, p. 1–92, 2012.

RIBEIRO, D V; SOUZA, C A C; ABRANTES, J C C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

SALES, Almir *et al.* Corrosão e degradação em estruturas de concreto: Teoria, controle e técnicas de análise e intervenção. **Elsevier Brasil**, 2018.

SAKAI, R. T. *et al.* Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 2, p. 288–301, 2012.

SAMADZADEH, M *et al.* A review on self-healing coatings based on micro / nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 159–164, 2010.

SANDE, Denise *et al.* Production of omega 3, 6, and 9 fatty acids from hydrolysis of vegetable oils and animal fat with Colletotrichum gloeosporioides lipase. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, n. 2, p. 537–545, 2018.

SANTOS, J. C.O. *et al.* Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393–1398, 2002.

SANTOS, N. A. V. *et al.* Rejeitos de Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de Bio-óleo e Sub-produtos. **Rev. Virt. Quím**, v. 9, p. 1-21, 2017.

SARMENTO, V. H. V. *et al.* Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2689–2701, 2010.

SAUL, Angelita Cristiane. Obtenção de microcápsulas aplicadas a “tintas inteligentes” de proteção anticorrosiva. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**, p. 93, 2014.

SERNA-GIRALDO, Carlos Augusto. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 : avaliação por método de reativação eletroquímica , efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização. **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, p.

1–197, 2006.

SHCHUKIN, Dmitry G *et al.* Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, n. 4, p. 958–964, 2008.

SILVA, Ana Carolina Moreira *et al.* Self-healing composite coatings based on in situ micro-nanoencapsulation process for corrosion protection. **Journal of Coatings Technology Research**, p. 1–29, 2017.

SØRENSEN, P A; KIIL, S. Anticorrosive coatings : a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009.

SOUCEK, M. D.; KHATTAB, T.; WU, J. Review of autoxidation and driers. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 4, p. 435–454, 2012.

SOUSA, Marcos Antonio Moura De. Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo. **Universidade de São Paulo**, p. 1–111, 2013.

SOUZA, Franciane Dutra De. SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS COMO CATALISADORES E AGENTES ESTABILIZANTES PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS. **Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 1–136, 2016.

SUAREZ, Paulo A.Z. *et al.* Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SURYANARAYANA, C; RAO, K Chowdoji; KUMAR, Dharendra. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings journal**, v. 63, p. 72–78, 2008.

SUSTAITA-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Lipase catalyzed epoxidation of fatty acid methyl esters derived from unsaturated vegetable oils in absence of carboxylic acid. **Chemistry Central Journal**, v. 12, n. 1, p. 1–7, 2018.

TALBOT, David E. J.; TALBOT, James D. R. *Corrosion Science and Technology*. 3rd. ed. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2018.

THANAWALA, Karan *et al.* Development of Self-Healing Coatings Based on Linseed Oil as Autonomous Repairing Agent for Corrosion Resistance. **Materials**, v. 7, n. 11, p. 7324–7338, 2014.

TIMILSENA, Yakindra Prasad *et al.* Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil. **Food Chemistry**, v. 228, p. 394–402, 2017.

WANG, Jiankang; SHAHIDI, Fereidoon. Oxidative stability of marine oils as affected by added wheat germ oil. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 3, p. 3334–3344, 2018.

WANG, MingDong; LIU, MengYang; FU, JiaJun. An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive smart nanocontainers fabricated via a facile method for protection of carbon steel. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 12, p. 6423–6431, 2015.

WEI, Huige *et al.* Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings.

Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability, v. 3, p. 469–480, 2014.

WHITE, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. 6822, p. 794–797, 2001.

WOLYNEC, Sthepan. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. **EDUSP**, v. Vol 49, 2003.

WU, Dong Yang; MEURE, Sam; SOLOMON, David. Self-healing polymeric materials : A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 479–522, 2008.

YAN, Mengguo; FRANK, Elizabeth M.; COCHRAN, Eric W. Effects of Vegetable Oil Composition on Epoxidation Kinetics and Physical Properties. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 2, p. 209–216, 2018.

YANG, Ruinan *et al.* A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. **Trends in Food Science & Technology**, v. 74, n. February, p. 26–32, 2018.

YANG, Xiaohong; ZHANG, Shunxi; LI, Wenyang. The performance of biodegradable tung oil coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 216–220, 2015.

YOUNGBLOOD, Jeffrey P. Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing. **Mrs Bulletin**, v. 33, n. 8, p. 732–741, 2014.

YUAN, Y. C. *et al.* Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 4, p. 238-250, 2008.

ZOU, Yanping *et al.* Effect of roasting on physico-chemical properties, antioxidant capacity, and oxidative stability of wheat germ oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, n. 118, p. 246–253, 2018.