

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

NICOLAS AUGUSTO PAOLINI

**ESTUDOS COMPARATIVOS DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO
DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS ENCAPSULADOS EM
MICROCÁPSULAS DE POLI(UREIA-FORMALDEÍDO).**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

NICOLAS AUGUSTO PAOLINI

**ESTUDOS COMPARATIVOS DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO
DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS ENCAPSULADOS EM
MICROCÁPSULAS DE POLI(UREIA-FORMALDEÍDO).**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,
apresentado à disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso 2, do Curso de Bacharelado
em Química do Departamento Acadêmico de
Química e Biologia–DAQBi da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná–UTFPR.
Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano
Coorientadores: Dr. Marcos Antônio Coelho Berton
Dra. Agne Roani de Carvalho Jorge

CURITIBA
2019

NICOLAS AUGUSTO PAOLINI**ESTUDOS COMPARATIVOS DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS ENCAPSULADOS EM MICROCÁPSULAS DE POLI(UREIA-FORMALDEÍDO).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
UTFPR-CT

Prof. Dr. João Batista Floriano (orientador)
UTFPR-CT

Dr. Marcos Antônio Coelho Berton (coorientador)
SENAI – PR

Dra. Agne Roani de Carvalho Jorge (coorientador)
SENAI - PR

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 04 de Julho de 2019.

*“Os químicos são uma estranha classe de mortais,
impelidos por um impulso quase insano a procurar seu prazeres
em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza,
e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que
preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia”*

Johann Joachim Becher, Physica Subterranea (1667)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família por todo o apoio durante esses anos.

Também agradeço ao Prof. Dr. João Batista Floriano, pelas orientações recebidas desde o período de estágio, sempre auxiliando para a melhoria do trabalho.

Agradeço a todos as amizades feitas durante a faculdade. Um salve especial pro Artur, André, Carlos e Purim, tudo nosso guys.

Um agradecimento a todos do ISI Eletroquímica pela disponibilidade dos equipamentos, pelas amizades feitas, e pelo conhecimento adquirido no período tanto do trabalho quanto dos anos anteriores. Um agradecimento em especial ao Berton e Agne pelas orientações, e ao Alexandre e a Alana pelas ajudas no laboratório e em tantas outras questões.

Aos professores Luiz Marcos de Lira Faria e Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, por aceitarem participar da minha banca e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

E de forma geral a todos que estiveram torcendo e auxiliando por esse momento de conclusão de curso. Obrigado time!

RESUMO

PAOLINI, Nicolas Augusto. **Estudos comparativos da proteção contra corrosão de diferentes óleos vegetais encapsulados em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído)**. Trabalho de Conclusão de Curso. 65p. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A corrosão tem grande impacto na deterioração de estruturas e equipamentos metálicos, ocasionando além de um custo expressivo no reparo ou substituição desses, um perigo para a população. Existem diversas abordagens utilizadas como métodos de proteção contra corrosão porém a mais difundida é a aplicação de revestimentos orgânicos, as tintas, que protegem a superfície metálica formando uma barreira para os agentes. Um problema observado com essa alternativa é que as tintas, ocasionalmente, apresentam microfissuras causadas por processos físico-químicos e, uma vez ocasionada uma fissura, o revestimento se torna ineficiente naquela região. Um processo comum para aumentar a eficiência dos revestimentos é torná-los “inteligentes”. O termo revestimentos inteligentes remete aos revestimentos com capacidade de auto reparação, sem a necessidade da interferência humana. Uma forma de se atingir tal característica é através da incorporação de microcápsulas no revestimento, que contenham como material de núcleo compostos capazes de recobrir a área danificada, como por exemplo resinas e óleos secativos, após o rompimento da microcápsula. O objetivo do trabalho foi avaliar comparativamente a eficiência da proteção contra corrosão de microcápsulas contendo óleo de tungue e de copaíba, através de imagens de estereoscópio em diferentes tempos de imersão, e dos ensaios eletroquímicos, potencial de circuito aberto (PCA) e curvas de polarização (análise de Tafel). Para tal foram pintadas chapas de aço carbono com três sistemas diferentes: um com *primer* automotivo controle, um contendo 3% de microcápsulas de óleo de tungue, e um contendo 3% de microcápsulas de óleo de copaíba. Realizou-se um corte em cruz utilizando bisturi nos sistemas para promover a liberação dos óleos e após a secagem montou-se células eletroquímicas utilizando como eletrólito NaCl 3,5%. Após os testes verificou-se que nas análises de PCA a chapa contendo microcápsulas de tungue obteve valores finais mais positivos que o sistema controle e contendo microcápsulas de copaíba, mostrando-se mais protetivo, as imagens de estereoscópio corroboram com os resultados de PCA e as análises de curva de polarização também indicaram que as microcápsulas contendo óleo de tungue oferecem melhor proteção contra corrosão do que as microcápsulas de óleo de copaíba, no sistema estudado.

Palavras-chave: Revestimentos Inteligentes. Óleos secativos. Microcápsulas. Proteção contra corrosão. Testes Eletroquímicos.

ABSTRACT

PAOLINI, Nicolas Augusto. **Comparative studies of corrosion protection of different vegetable oils encapsulated in poly (urea-formaldehyde) microcapsules.** Trabalho de Conclusão de Curso. 65p. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Corrosion has a great impact on the deterioration of metallic structures and equipment, causing, besides a significant cost in repairing or replacing them, a danger to the population. There are several approaches used as methods of protection against corrosion but the most widespread is the application of organic coatings, the paints, which protect the metal surface forming a barrier for agents. A problem observed with this alternative is that the paints occasionally present microcracks caused by physico-chemical processes and, once cracked, the coating becomes inefficient in that region. A common process to increase the efficiency of coatings is to make them "smart". The term smart coatings refers to coatings capable of self repair, without the need for human interference. One way of achieving such a characteristic is by incorporating microcapsules into the coating, which contain as core material compounds capable of covering the damaged area, such as resins and drying oils, after disruption of the microcapsule. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the corrosion protection of microcapsules containing tung oil and copaiba using stereoscopic images at different immersion times and of the electrochemical tests, open circuit potential (OCP) and polarization curves (Tafel analysis). For this purpose, carbon steel plates were painted with three different systems: one with automotive primer control, one containing 3% tung oil microcapsules, and one containing 3% copaiba oil microcapsules. A cross-cut was performed using scalpel in the systems to promote the release of the oils and after drying electrochemical cells were assembled using as electrolyte NaCl 3.5%. After the tests, it was verified that in the OCP analyzes the plate containing tung microcapsules obtained more positive final values than the control system and containing copaiba microcapsules, being more protective, the stereoscope images corroborate with the OCP results and the polarization curve analyzes also indicated that the microcapsules containing tung oil offer better corrosion protection than the copaiba oil microcapsules in the system studied.

Keywords: Smart Coatings, Drying oils, Microcapsules, Corrosion Protection, Electrochemical Tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um óleo secativo.	14
Figura 2. Esquema de funcionamento do efeito self-healing em um revestimento com microcápsulas.	22
Figura 3. Esquema de formação de microcápsula pelo mecanismo de polimerização <i>in situ</i>	23
Figura 4. Composição experimental para determinação de potencial de eletrodo, sendo ET (eletrodo de trabalho) e ER (eletrodo de referência).	26
Figura 5. Disposição experimental para obtenção de uma curva de polarização.	27
Figura 6. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c). E_e = potencial de equilíbrio.	27
Figura 7. Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama de Tafel, sendo E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca.	28
Figura 8. (a) Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódica da reação H^+/H_2 teóricas do sistema Fe/H_2O (a), e (b) A curva experimental terá o aspecto da curva soma, em vermelho. A ordenada está em escala de logaritmo na base 10.	29
Figura 9. (a) Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódicas das reações H^+/H_2 e O_2/H_2O , do sistema Fe/H_2O sob influência de oxigênio atmosférico. (b) Curva experimental.	30
Figura 10. Metodologia utilizada como base para síntese de microcápsulas de óleo de tungue.	32
Figura 11. Esquema representativo da metodologia de preparo das tintas contendo microcápsulas de óleo.	35
Figura 12. Procedimento de preparo das chapas de aço carbono contendo revestimento para realização dos testes de PCA, Curvas de Polarização e Análises Visuais.	36
Figura 13. Imagens de microscopia óptica das microcápsulas de óleo de tungue utilizando a objetiva com ampliação de 5 vezes, (a) material bruto e (b) microcápsulas após as lavagens	38
Figura 14. Imagens de microscopia óptica das microcápsulas de óleo de copaíba utilizando a objetiva com ampliação de 5x, sendo as imagens referentes ao (a) material bruto e (b) ao material após as lavagens.	39
Figura 15. Imagens de MEV das microcápsulas de óleo de tungue com ampliações de (a) 500 vezes e (b) 800 vezes.	40
Figura 16. Morfologia da parede das microcápsulas do artigo base	40
Figura 17. Imagens de MEV das microcápsulas de óleo de copaíba com ampliações de (a) x500 e (b) x2000.	41

Figura 18. Espectros de FTIR do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), do material de núcleo (Óleo de Tungue), e das microcápsulas estouradas.	42
Figura 19. Espectros de FTIR do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), do material de núcleo (Óleo de Copaíba), e das microcápsulas estouradas.	43
Figura 20. Fotografia do agitador de peneiras e as peneiras utilizado para o peneiramento das microcápsulas.....	45
Figura 21. Gráfico de distribuição de tamanho e a tabela de tamanho de partículas.	45
Figura 22. Gráfico de tamanho de partícula e a curva de distribuição de tamanho das microcápsulas de óleo de copaíba.	46
Figura 23. Chapas de aço carbono utilizadas para pintura, sendo (a) antes do jateamento e (b) após o jateamento.....	47
Figura 24. Fotografias das chapas pintadas (Controle, MCOC, MCOT) após secagem do revestimento	47
Figura 25. Imagens de microscopia óptica da superfície das chapas controle, MCOC e MCOT	48
Figura 26. Esquema representativo do padrão de medição de espessura realizado nas chapas	49
Figura 27. Fotografia da célula eletroquímica após a aplicação do adesivo de poliuretano	50
Figura 28. Fotografia do sistema montado com três chapas para analisar a primeira hora de imersão	50
Figura 29. Compilação dos dados de PCA até 240 horas, sendo os pontos em preto as medições da chapa contendo 3% de MCOT, os pontos em verde a chapa contendo 3% de MCOC e os pontos vermelhos da chapa controle	51
Figura 30. Imagens de microscopia óptica das chapas controle MCOC e MCOT nos tempos após o corte e após a estufa.....	52
Figura 31. Resultados do sistema controle, MCOC e MCOT até 24 horas de exposição ao eletrólito	53
Figura 32. Imagens do sistema controle, MCOT e MCOC com horas de exposição entre 48 e 240 horas.....	54
Figura 33. Curvas de polarização obtidas do sistema sem pintar (marrom), do sistema controle (vermelho), do sistema MCOC (azul escuro) e do sistema MCOT (azul claro).....	55
Figura 34. Ajuste da curva de polarização do sistema MCOT.....	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. JUSTIFICATIVA	15
3. OBJETIVOS	16
3.1. Objetivo Geral	16
3.2. Objetivos Específicos	16
4. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
4.1. Corrosão	17
4.2. Microencapsulamento	21
4.3. Polimerização <i>in situ</i>	23
4.4. Potencial de circuito aberto	25
4.5. Curvas de Polarização	26
5. METODOLOGIA.....	30
5.1. Materiais e Reagentes	30
5.2 Síntese das microcápsulas de óleo de tungue	31
5.3. Caracterização das Microcápsulas	32
5.3.1. Microscopia Óptica (MO).....	33
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
5.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	33
5.3.4. Granulometria a Laser.....	34
5.4. Preparo das chapas e do revestimento para os testes	34
5.4.1. Potencial de circuito aberto (PCA)	36
5.4.2. Curvas de Polarização	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1. Microscopia Óptica (MO)	37
6.1.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT).....	37
6.1.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)	38
6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
6.2.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT).....	39
6.2.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)	41
6.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 42	
6.3.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT).....	42
6.3.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)	43
6.4. Granulometria à Laser	44

6.4.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT).....	44
6.4.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)	46
6.5. Caracterizações das chapas e dos revestimentos	46
6.6. Testes de Potencial de Circuito Aberto (PCA)	50
6.7. Imagens de Estereoscópio	53
6.8. Curvas de Polarização.....	55
7. CONCLUSÃO	58
8. REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo ou não estar aliado a esforços mecânicos. Um tipo comum de corrosão metálica é a galvânica, a qual é um fenômeno natural espontâneo que ocorre com estes materiais ao reagirem com o meio formando compostos mais estáveis termodinamicamente. Essa deterioração implica alterações prejudiciais no material, tais como desgaste e/ou modificações químicas ou estruturais, tornando-o impróprio para uso¹. Devido a esses fatores a deterioração de estruturas e equipamentos ocasionada pela corrosão é de grande impacto, pois gera um custo expressivo em reparos ou substituições, além de ser perigoso para a população. Segundo dados do estudo “*International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study*”, desenvolvido pelo National Association of Corrosion Engineers (NACE) International entre 2013 e 2015, os custos globais relacionados à corrosão estão estimados em US\$ 2,5 trilhões anuais, representando cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial².

Existem diversas maneiras de retardar a corrosão e, conseqüentemente, aumentar a vida útil desses materiais, dentre eles tem-se os processos de galvanização, proteção catódica, proteção anódica, modificação do meio corrosivo e aplicação de inibidores de corrosão^{3,4}. Contudo, a maneira mais comum é a aplicação revestimentos orgânicos, que são basicamente tintas ou vernizes, criando assim uma barreira para o processo corrosivo em diferentes ambientes⁵. Porém, esse tipo de proteção se torna ineficaz quando processos físico-químicos, como a interação com radiações ultravioleta e infravermelha, por exemplo, começam a alterar as propriedades do revestimento, tornando-o susceptível a falhas, trincas ou microfissuras, e uma vez ocasionada uma fissura na tinta, a água, os sais e outras espécies do meio corrosivo permeiam até atingirem o substrato metálico e, assim que o processo corrosivo se instaura no material, o revestimento não consegue proteger a área danificada⁵.

Uma das alternativas para aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva é a utilização de revestimentos auto regenerativos, denominados revestimentos inteligentes. Por definição os revestimentos inteligentes são aqueles que conseguem

reparar a superfície do substrato sem a necessidade da interferência humana⁶.

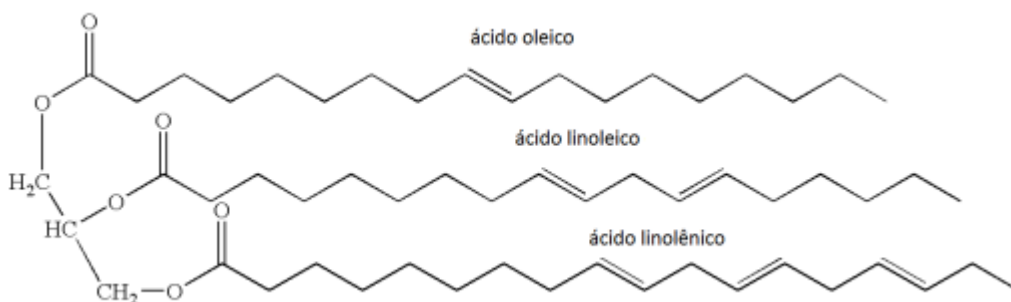
Um exemplo desses tipos de revestimentos são os com propriedades *self-healing*. O termo *self-healing* compreende materiais que apresentam a capacidade de restaurar, de forma autônoma inteira ou parcialmente, a sua integridade estrutural após ter sofrido algum dano⁷

Dentre exemplos desses materiais tem-se os revestimentos contendo complexos de polieletrólitos, polímeros maleáveis, e aqueles que apresentam a incorporação^{8,9} de microcápsulas que contenham em seu núcleo substâncias com propriedades anticorrosivas, como resina, algum tipo de inibidor de corrosão, ou óleos secativos, que serão liberados seguindo alguns tipos de gatilhos como mudanças de pH, processos de troca iônica, ou danos mecânicos^{10,11}.

O processo de microencapsulação consiste no encapsulamento, em escala micrométrica, de um material de núcleo, este podendo ser um líquido puro ou uma mistura, por um material de parede. Este material de parede está estruturado como um polímero e protege o núcleo de ações externas¹². E quando ocorre o rompimento das microcápsulas o material de núcleo será liberado preenchendo o local danificado. A incorporação de microcápsulas nesses sistemas apresenta algumas vantagens, se comparados à outras abordagens descritas acima, como o fato de não requerer mudanças na estrutura molecular da matriz e, também, a facilidade em incorporar as microcápsulas ao substrato de interesse¹³.

A utilização de óleos naturais como materiais de núcleo em microcápsulas em sistemas anticorrosivos está em ascensão em estudos pois, no caso dos óleos naturais a cura ocorre através do mecanismo de oxidação das ligações duplas pelo oxigênio atmosférico, tornando-os uma ótima alternativa visto que não é necessário adicionar nenhum catalisador para promover a cura do óleo^{6,14,15}. A Figura 1 apresenta um esquema representativo de um óleo secativo, em que observa-se as insaturações na estrutura.

Figura 1. Representação esquemática de um óleo secativo.



Fonte: Adaptado de LEAL, D. A (2016)¹⁰.

Existem diversos métodos para promover o microencapsulamento de compostos ativos, porém para óleos secativos naturais destaca-se a polimerização *in situ*, por ser um processo simples, barato e com alta performance¹⁴.

O processo de polimerização *in situ* consiste na formação de uma emulsão (óleo/água ou água/óleo) no sistema, na qual a fase dispersa é geralmente formada pelo material de núcleo e a fase contínua por mistura dos monômeros envolvidos na reação. A utilização de agitação mecânica contínua, possibilita a formação de gotículas da fase dispersa na emulsão. A polimerização dos monômeros acontece na superfície destas gotículas, resultando na formação de microcápsulas contendo o material de núcleo desejado⁷.

Em estudos de comparação da proteção anticorrosiva ocasionado pela aplicação de microcápsulas com óleos naturais como material ativo, a avaliação da proteção dá-se normalmente pela comparação dentre o revestimento contendo as microcápsulas e o controle, e geralmente no sistema contendo microcápsulas existe um aumento na proteção contra corrosão^{6,7,14,15}. Porém não existe uma comparação entre revestimentos contendo microcápsulas com diferentes óleos naturais encapsulados, para avaliar qual dentre os óleos tem um melhor efeito contra corrosão. Visando isso este trabalho tem a finalidade de comparar qual o melhor sistema de óleo secativo (óleo de tungue ou óleo de copaíba) encapsulado em microcápsulas para agir como proteção anticorrosiva em revestimentos inteligentes.

2. JUSTIFICATIVA

Os revestimentos com propriedades *self-healing* se apresentam como uma alternativa interessante para redução de custos de atividades, por exemplo, repinturas de superfícies como: chapas de aço, latarias de automóveis, estruturas metálicas. E também gera a diminuição da necessidade de envio de equipes de manutenções aos locais afetados devido a sua habilidade de regenerar sem a necessidade da intervenção humana.

No caso de estruturas onde o acesso de pessoal é limitado e o meio é muito agressivo com o substrato metálico (como em plataformas petrolíferas, por exemplo), o emprego de um sistema de pintura que torne possível uma menor frequência de manutenções diminuiria o custo com os reparos necessários. Além disso, quando empregados na pintura de bens de consumo esses revestimentos conferem maiores tempos de vida útil, pois apresentam maior durabilidade e diminuição de custos com reparações.

O emprego da tecnologia de microcápsulas em revestimentos inteligentes é estudado por diversos pesquisadores como alternativa para essa diminuição dos custos com repinturas ou manutenções, e com a ampliação da denominada química verde, a utilização de óleos naturais secativos encapsulados é uma vertente em grande expansão.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Comparar a proteção contra corrosão de microcápsulas de óleo de tungue com microcápsulas de óleo de copaíba através de análises ópticas da corrosão visual e de testes eletroquímicos como potencial de circuito aberto e de curvas de polarização para avaliar qual dentre os sistemas apresenta os melhores resultados em um revestimento inteligente baseado em *primer* automotivo a base de poliéster.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar através da metodologia de polimerização *in situ* microcápsulas de óleo de tungue (MCOT), utilizando como material de parede o poli(ureia-formaldeído);
 - Caracterizar as microcápsulas de óleo de tungue através de análises de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Granulometria a Laser;
 - Comparar os resultados obtidos com os de microcápsulas de óleo de copaíba (MCOC), disponibilizadas para estudo pelo Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica;
 - Dispersar em *primer* automotivo a base de poliéster as microcápsulas de óleo de tungue e de copaíba em concentração de 3% (m/m) e aplicar em chapas metálicas;
 - Realizar testes de imersão em solução salina (NaCl 3,5 % m/m) para comparar a corrosão visual, através de análises de MO, das chapas controle e contendo microcápsulas de óleo de tungue e copaíba, em determinados tempos de imersão;
 - Realizar os testes eletroquímicos de potencial de circuito aberto e de Curvas de Polarização, e comparar os resultados obtidos dos diferentes óleos utilizados.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Corrosão

Como descrito anteriormente, a corrosão é definida como a deterioração de um material, normalmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo ou não estar aliado a esforços mecânicos, implicando alterações prejudiciais no material, tais como: desgaste e/ou modificações químicas ou estruturais, tornando-o impróprio para uso¹. A corrosão é um processo espontâneo pelo qual o metal tende a retornar seu estado de menor energia, como são encontrados na natureza, ou seja, retornar ao estado de óxidos ou sais metálicos. Devido a isso os produtos de corrosão são termodinamicamente mais estáveis do que o metal reduzido, explicando a espontaneidade do processo de corrosão¹⁶.

As reações eletroquímicas envolvidas em um processo de corrosão são as denominadas reações de oxidação e redução. Dentre as maneiras de definição desses tipos de reação tem-se o conceito “antigo”, em que a oxidação é definida como o ganho de oxigênio e a redução como a perda de oxigênio de uma substância. Tem-se também a definição relacionada em termos de elétrons, em que a oxidação é perda de elétrons de uma substância, e a redução é o ganho de elétrons de uma substância. E por último tem-se conceito relacionado ao número de oxidação, tendo que a oxidação é aumento algébrico do número de oxidação e a redução a diminuição¹. Comparativamente, o conceito mais utilizado em relação à corrosão é a definição em termos de elétrons, pois é uma definição mais ampla, que não se fixa em oxigênio como definição¹.

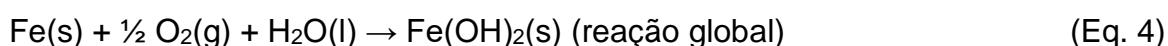
Uma reação eletroquímica é um caso especial de reação de oxidação e redução em que a transferência de elétrons ocorre não pelo contato direto entre duas espécies, mas devido a uma diferença de potencial elétrico entre duas regiões do sistema (região anódica e catódica) e associado a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita maior do que a distância interatômica, mediante um material condutor eletrônico. No caso da corrosão de um material metálico, as duas regiões estão conectadas eletronicamente por meio do próprio material metálico e ionicamente pelo meio (solução eletrolítica).

Por definição a região anódica (o Ânodo) é onde ocorre a oxidação, semirreação de oxidação, e a região catódica (o Cátodo) é onde ocorre a redução, semirreação de redução¹. De acordo com a IUPAC as reações de oxidação e redução (oxirredução) podem ser representadas como a diferença entre duas semirreações de redução, a semirreação de redução do cátodo menos a semirreação de redução do ânodo.

Utilizando estas definições tem-se que a redução de um íon metálico (Me^{Z+}) pode ser escrita pela semirreação de redução (Eq. 1), e a oxidação do metal (Me) é a inversão deste¹:


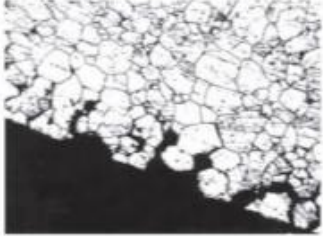

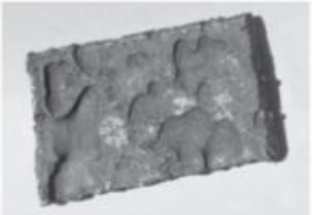
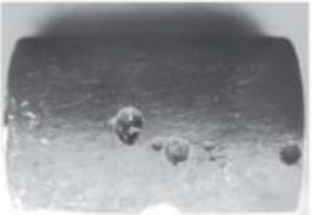




Podem-se considerar os processos de corrosão como resultados da semirreação de oxidação do metal, em que o metal age como redutor e cede elétrons que são recebidos por uma substância existente no meio corrosivo. Utilizando como exemplo o ferro em meio aquoso, pode-se escrever as semirreações de redução do ânodo, cátodo e a global como mostrado nas equações 2, 3 e 4. Na reação anódica ocorre a oxidação do material metálico gerando íons metálicos em solução, ou formando óxidos metálicos¹.



A corrosão pode ocorrer de diversas formas, e o conhecimento dessas formas é de grande importância nos estudos dos processos corrosivos, pois a caracterização da corrosão auxilia no entendimento do mecanismo e no melhor método de medidas protetivas para ser aplicado naquela área Gentil, V.¹ em seu livro compilou essas formas de corrosão em dez tipos. Para melhor apresentar as definições dos sete principais tipos de corrosão descritas no livro, foi organizado o quadro 1.

Quadro 1. Principais tipos de corrosão em superfícies metálicas

Tipo de corrosão	Imagem	Definição
Uniforme		Ocorre em toda extensão da superfície do substrato, ocorrendo perda uniforme de espessura, também chamada de corrosão generalizada.
Intergranular		Se processa entre os grãos da rede cristalina do material, fazendo com que as propriedades mecânicas mudem e frature caso aplicado muito esforço mecânico
Transgranular		Ocorre nos grãos da rede cristalina, também podendo fraturar sob o menor esforço mecânico.
Em placas		Ocorre em regiões da superfície do material, e não por toda ela, formando placas com escavações.
Alveolar		Ocorre formando cavidades aprestando fundo arredondado e normalmente com profundidade menor que seu diâmetro.

Puntiforme (pite)		Ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície de material, produzindo pites, que são cavidades com fundo angular e profundidade maior que seu diâmetro
Filiforme		Ocorre sob a forma de finos filamentos que se propagam de maneira irregular e para todas as direções, porém sem se ultrapassarem, pois admite-se que o coloide do produto de corrosão apresenta carga positiva ocasionando essa repulsão.

Fonte: Adaptado de GENTIL, V. (2011)¹

Comparativamente entre as formas de corrosão que são uniformes ou abrangem uma área extensa e as localizadas (alveolar, por pite, intergranular e intragranular), as corrosões localizadas são mais prejudiciais aos equipamentos, pois podem ocorrer já em curtos períodos de utilização do equipamento, apesar de que a perda de massa seja pequena¹.

As outras três formas de corrosão descritas no livro de Gentil, V.¹ ocorrem ou na presença de condições específicas, como o empoamento por hidrogênio ou a esfoliação, ou quando se aplica uma técnica específica em um tipo de metal específico (em torno da solda)¹.

Existem diversas maneiras de evitar ou controlar a corrosão, sendo os mais utilizados: galvanização, proteção catódica, proteção anódica, modificação do meio corrosivo, aplicação de inibidores de corrosão e utilização de revestimentos orgânicos³⁻⁵. A aplicação de revestimentos orgânicos, que são as tintas ou vernizes, é a maneira mais comum de proteção utilizada industrialmente. Porém esse tipo de

proteção se torna ineficaz quando por processos físico-químicos, surgem falhas, trincas ou microfissuras no revestimento, e uma vez ocasionada uma fissura na tinta o material não consegue proteger a área danificada¹⁴.

Uma das alternativas para aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva é a utilização de revestimentos auto regenerativos, denominados revestimentos inteligentes (*smart coating*). Revestimentos inteligentes são aqueles que conseguem reparar a superfície do substrato sem a necessidade da interferência humana⁶. Sendo um exemplo aqueles com propriedade *self-healing*. O termo *self-healing* compreende materiais que apresentam a capacidade de restaurar de forma autônoma inteira ou parcialmente a sua integridade estrutural após ter sofrido algum dano⁷.

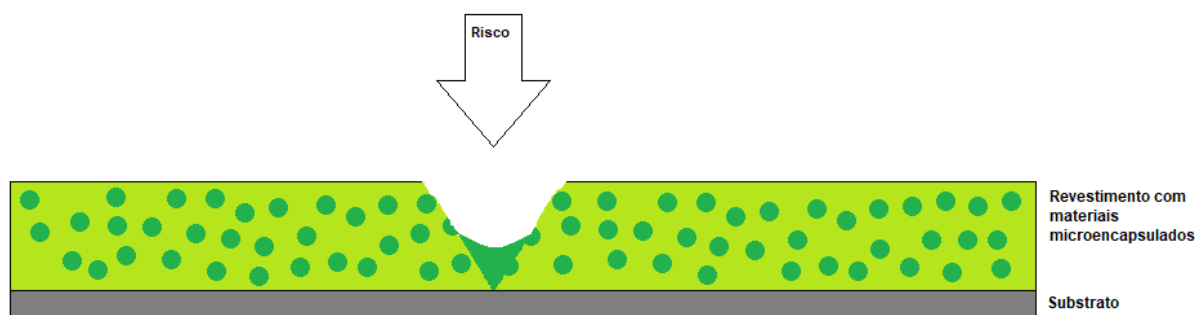
Dentre exemplos desses materiais tem-se os revestimentos contendo complexos de polieletrólitos, polímeros maleáveis, e aqueles que apresentam a incorporação^{8,9} de microcápsulas que contenham em seu núcleo substâncias com propriedades anticorrosivas, como resina, algum tipo de inibidor de corrosão, ou óleos secativos, que serão liberados seguindo alguns tipos de gatilhos como mudanças de pH, processos de troca iônica, ou danos mecânicos^{11,12,17}.

4.2. Microencapsulamento

O processo de microencapsulação consiste no encapsulamento, em escala micrométrica, de um material de núcleo, este podendo ser um líquido puro ou uma solução, por um material de parede. Este material de parede está estruturado como um polímero e protege o núcleo de ações externas¹².

No interior das microcápsulas está o material ativo, podendo ser uma resina, algum tipo de inibidor de corrosão, ou um óleo secativo, que serão liberados seguindo alguns tipos de gatilhos como mudanças de pH, processos de troca iônica, ou danos mecânicos^{11,17}. Para promover o efeito *self-healing*, quando ocorre um risco ou uma fissura no revestimento, as cápsulas incorporadas serão rompidas e o material de núcleo será liberado preenchendo a fissura, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2. Esquema de funcionamento do efeito self-healing em um revestimento com microcápsulas.



Fonte: Autoria Própria

Nesse exemplo as microcápsulas contendo o material ativo são incorporadas diretamente no revestimento, e o material de núcleo será liberado após ocorrer uma fissura superficial neste, sendo possível o recobrimento da área afetada pelo dano.

Além da sua aplicação em revestimentos inteligentes a microencapsulação apresenta outros empregos, como as utilizadas em indústrias de cosméticos ou saneantes, em que o encapsulamento de essências faz com que os produtos liberem suas fragrâncias por mais tempo, tornando sua aromatização duradoura¹⁸⁻²⁰; sistemas de liberação de fármacos em que a cápsula só libera o material de núcleo em condições específicas de pH que normalmente ocorrem no órgão-alvo ou em suas proximidades²¹⁻²³; o encapsulamento de óleos essenciais para aplicação na indústria alimentícia, sendo que nesse processo existe a possibilidade de impedir a oxidação e volatilização de compostos que conferem aroma e sabor em alguns alimentos, mantendo assim as características desejadas para consumo²⁴⁻²⁶.

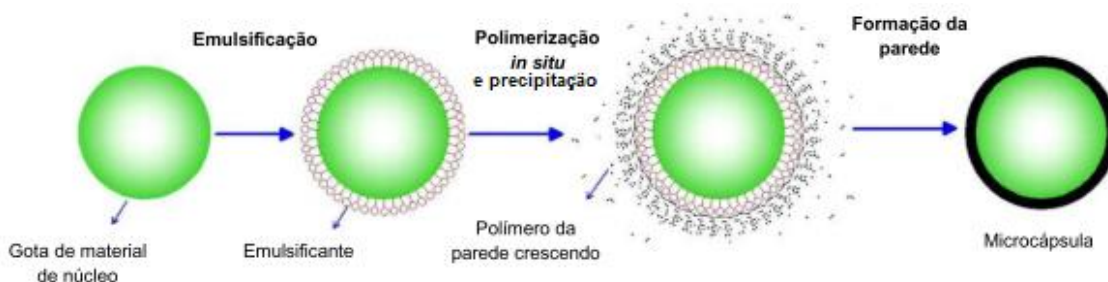
Para a indústria de revestimentos inteligentes existem diversos processos de síntese de microcápsulas, que variam dependendo do material de núcleo, do material de parede e da aplicação, dentre eles temos a polimerização *in situ*, evaporação de solvente, polimerização interfacial, reação sol-gel, entre outras¹³. Dependendo do reagente encapsulado e da utilização é necessário outro componente para agir em conjunto com o material de núcleo, como é o caso de sistemas com necessidade de catalisadores para iniciar a reação. Zhu et. al.(2015), em seus estudos¹³ compilou essas diversas formas de microencapsulação demonstrando desde o processo de síntese até a configuração final das cápsulas no meio. Em seus estudos ele demonstra que para o encapsulamento de óleos vegetais, como por exemplo o óleo de linhaça ou óleo de tungue, o método proposto é a polimerização *in situ*.

4.3. Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* começou a ser utilizada como método de microencapsulação na década de 80 porém, as primeiras aplicações industriais ocorreram nos anos 90. Esse processo oferece diversas vantagens como controle de tamanho das microcápsulas e espessura de parede, simplicidade do processo, além de ser um processo de baixo custo e fácil adequação para escala industrial, porém apresenta a desvantagem de necessitar de um longo período de reação¹³. Nessa metodologia ocorre a formação de uma emulsão (óleo/água ou água/óleo) no sistema, na qual a fase dispersa é normalmente formada pelo material de núcleo e a fase contínua uma mistura dos monômeros. É empregada agitação mecânica contínua, o que possibilita a formação de gotículas da fase dispersa na emulsão. A adição de surfactantes é importante pois previne a coagulação das gotas de material de núcleo¹³.

A polimerização dos monômeros ocorre na parte superficial destas gotas, o que resulta na formação de microcápsulas contendo o material de núcleo desejado⁷. A Figura 3 apresenta um esquema da formação de uma microcápsula pelo processo de polimerização *in situ*.

Figura 3. Esquema de formação de microcápsula pelo mecanismo de polimerização *in situ*.



Fonte: Adaptado de Zhu, Rong e Zhang (2015)¹³

Atualmente existem diversos estudos onde a polimerização *in situ* é empregada com sucesso em processos de microencapsulamento. Um dos trabalhos mais relevantes, servindo de base para outros pesquisadores é o estudo de Brown *et al.*(2003)²⁷, no qual desenvolveu-se um procedimento para síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo dicitlopentadieno como material ativo, empregadas em sistemas epóxi para obter propriedades *self-healing*. Porém uma das

desvantagens desse sistema é que o dicloropentadieno necessita de um catalisador disperso na matriz para curar¹⁵. Devido a essas complicações, novos estudos substituindo o material de núcleo foram desenvolvidos, e dentre os mais promissores, estão os utilizando óleos naturais, principalmente o óleo de linhaça.

O primeiro estudo da aplicação de microcápsulas de óleo de linhaça para preparar revestimentos inteligentes foi desenvolvido por Suryanarayana *et al.*(2008)²⁸. Outros pesquisadores também analisaram a eficácia do óleo de linhaça em revestimentos inteligentes como sistemas anticorrosivos: Wang e Zhou (2018)¹⁴ em seus estudos avaliaram a proteção anticorrosiva gerada pela adição de microcápsulas contendo óleo de linhaça em um revestimento e obtiveram excelentes resultados para recobrimento de microfissuras e proteção contra corrosão; Kurt *et al.*(2018)¹⁵ em seus estudos compararam a síntese de microcápsulas de óleo de linhaça pela metodologia da polimerização *in situ* utilizando como material de parede o poli(ureia-formaldeído) com o encapsulamento de uma resina alquídica à base de óleo de linhaça, obtendo resultados positivos tanto na síntese com óleo de linhaça quanto na com a resina; Szabó *et al.*(2015)²⁹ sintetizaram microcápsulas contendo óleo de linhaça, um agente secativo e um inibidor de corrosão obtendo um sistema com resposta anticorrosiva melhor do que comparado somente a microcápsulas de óleo de linhaça.

Devido a versatilidade do processo de polimerização *in situ* outros pesquisadores utilizam essa mesma metodologia para sintetizar microcápsulas com outros óleos naturais secativos, como por exemplo o óleo de tungue.

Samadzadeh *et al.*(2011)³⁰ testaram o encapsulamento de óleo de tungue em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) para avaliar a habilidade *self-healing* do sistema, e obtiveram resultados satisfatórios tanto na síntese quanto na habilidade anticorrosiva do sistema. Em seu trabalho eles discorrem sobre a utilização do óleo de tungue como material de núcleo, apontando os aspectos positivos como resistência, elasticidade, velocidade de cura, e capacidade de se polimerizar em um revestimento resistente, brilhante e impermeável tornam-no um bom aditivo para revestimentos inteligentes. Os autores também comparam a similaridade entre o óleo de linhaça e o de tungue, em aspectos como: semelhança entre os principais ácidos graxos insaturados encontrados e características físicas similares (densidade, valor de Iodo, etc).

O óleo de copaíba como descrito por Tappin *et al.*(2004)³¹, Pieri *et al.*(2009)³² e Veiga-Junior *et al.*(2002)³³ vem sendo utilizado na indústria de vernizes por muitos

anos como um substituto ao óleo de linhaça, por apresentar características semelhantes em alguns aspectos, como capacidade de curar em um revestimento protetivo e a velocidade de cura. Os autores realçam a velocidade secativa do óleo descrevendo também que para alguns processos industriais é necessário adicionar um agente retardante.

Porém na literatura a comparação da proteção contra corrosão ocasionada pela liberação do material encapsulado normalmente se dá entre um sistema com microcápsulas e um sistema sem microcápsulas, no caso o controle, não existindo um comparativo dentre microcápsulas contendo óleos diferentes encapsulados.

4.4. Potencial de circuito aberto

Ao se imergir um metal em uma solução eletrolítica a região interfacial metal/solução eletrolítica caracteriza-se por apresentar uma densidade de carga que é diferente da do interior das fases metálica e da solução eletrolítica. Conseqüentemente existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo. Quando este potencial de eletrodo é medido com corrente zero, este é normalmente chamado de potencial de equilíbrio e ou potencial de circuito aberto (PCA). No caso de materiais metálicos o potencial de circuito aberto é igual ao potencial de corrosão.

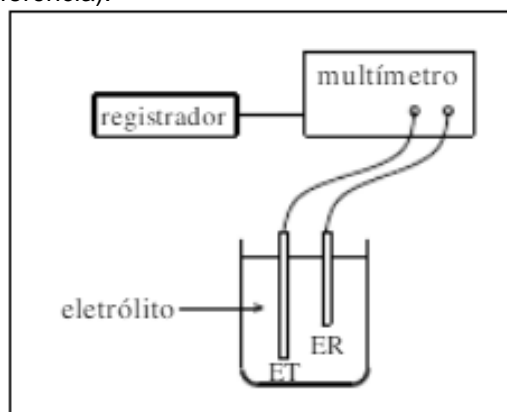
O potencial de corrosão é o potencial da célula de corrosão que um material apresenta quando se tem as velocidades das reações anódica e catódica iguais, isto é, as densidades de correntes anódica e catódica são iguais em módulo o que resulta em corrente líquida igual a zero.

Na interface, além desses processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfície, decorrentes da adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outros fatores. O PCA depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito.³⁴

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, pois trata-se de um potencial assumido pelo próprio material no meio eletrolítico³⁵. A determinação de potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto de um material pode ser realizada empregando um multímetro de alta impedância e um eletrodo de referência. Em diversas aplicações existe a

necessidade de acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, nesses casos é conectado ao multímetro um registrador que monitora o potencial em função do tempo. A Figura 4 exemplifica esse tipo de sistema descrito acima^{34,35}.

Figura 4. Composição experimental para determinação de potencial de eletrodo, sendo ET (eletrodo de trabalho) e ER (eletrodo de referência).



Fonte: Silva R. (2012)³⁵

Atualmente para a realização desses testes utilizam-se potenciostatos e softwares para o registro dos valores obtidos na medição.

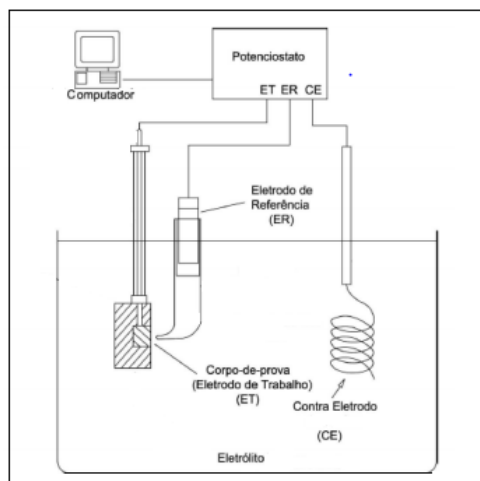
4.5. Curvas de Polarização

Uma curva de polarização é obtida ao se aplicar um sobrepotencial (η) ao eletrodo de trabalho, ocasionando a modificação do potencial em relação ao potencial de equilíbrio. No caso de estudos de corrosão a técnica tem como objetivo verificar a agressividade das soluções e seu efeito sobre um material metálico através da resposta da corrente em função do potencial, da região de passivação à ativa. Uma curva de polarização pode ser obtida de duas maneiras, a galvanostática e a potenciostática. A diferença entre elas é que na galvanostática a variável independente é a corrente (perturbação), que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, e a dependente é o potencial do eletrodo de trabalho (resposta), medido em relação a um eletrodo de referência, e na potenciostática a perturbação é o potencial do eletrodo de trabalho, em relação a um eletrodo de referência, e a resposta é a corrente que circula entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo.^{36,37}

A Figura 5 mostra um sistema de uma disposição experimental para obtenção de uma curva de polarização. Nesse sistema o potenciostato aplica uma diferença de

potencial (ddp) entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, com isso surge um novo potencial de eletrodo na interface eletrodo de trabalho/eletrólito, que é controlado em função de um eletrodo de referência, e a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é registrada em função do potencial do eletrodo de trabalho.^{36,37}

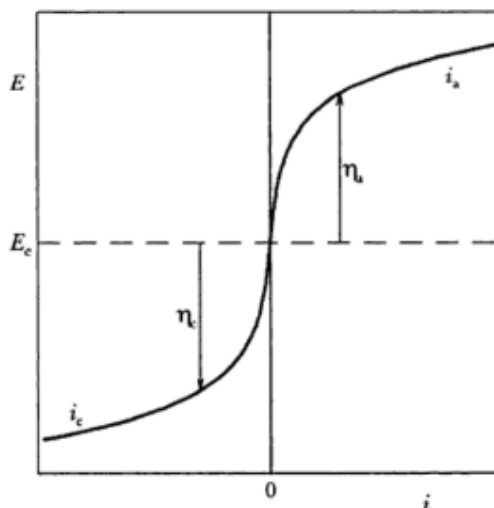
Figura 5. Disposição experimental para obtenção de uma curva de polarização.



Fonte: Adaptado de Serna-Giraldo(2006)³⁸

Para melhor visualizar a influência da polarização sobre a densidade de corrente representa-se um gráfico do potencial do eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i), e as curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização. A Figura 6 demonstra uma curva de polarização, galvanostática, anódica (densidade de corrente negativa) e catódica (densidade de corrente positiva).^{36,37}

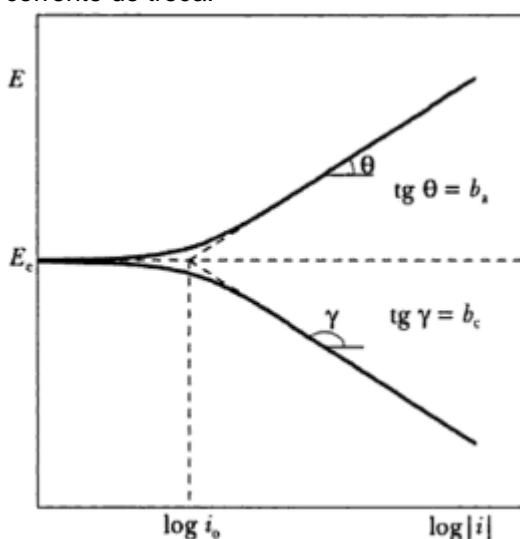
Figura 6. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c). E_e = potencial de equilíbrio.



Fonte: Wolynec (2003)³⁶

Outra forma de representar uma curva de polarização galvanostática é através do gráfico do potencial em função do logaritmo do módulo da densidade de corrente. Estas curvas normalmente são denominadas curvas ou diagramas de Tafel, pois foi Tafel quem primeiro estabeleceu, de forma empírica, que para processos de eletrólise o sobrepotencial variava linearmente com o logaritmo do módulo da densidade de corrente. Nesse diagrama aparecem todos os coeficientes da equação: os coeficientes de Tafel são os coeficientes angulares da região linear da curva, a densidade de corrente de troca é obtida do coeficiente linear da extrapolação da região linear da curva, intercepto da reta com o eixo de $\log|i|$ pelo potencial de equilíbrio E_e (sobrepotencial zero)^{36,37}. A Figura 7 demonstra um diagrama de Tafel.

Figura 7. Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama de Tafel, sendo E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca.



Fonte: Woly nec (2003)³⁶

É muito comum a utilização dessas curvas para determinar taxas de corrosão de sistemas metal/eletrólito, além de determinar valores de resistência de transferência de carga (resistência de polarização) a partir do trecho linear da curva³⁹.

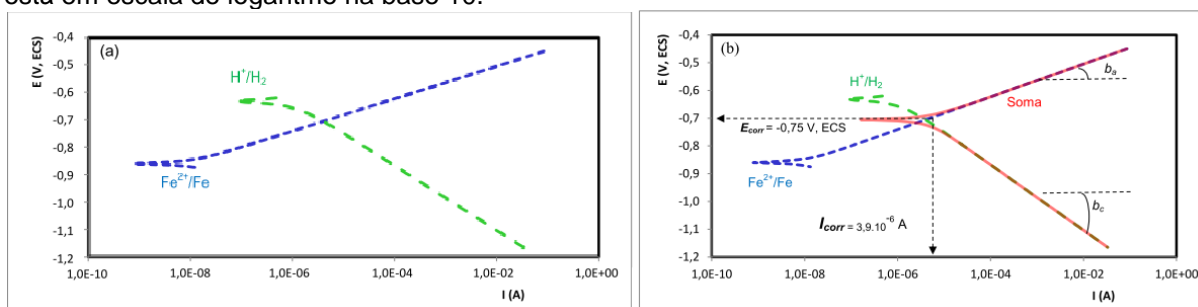
Panossian *et. al.*(2014)³⁹ em seus estudos realizaram curvas de polarização utilizando um sistema Fe/H₂O, sendo que para o sistema sem contato com a atmosfera tem-se a reação do Fe ocorrendo no sentido da oxidação e a reação de H₂ no sentido da redução. A curva de polarização pode ser obtida atribuindo-se valores para o potencial aplicado (E) dentro da faixa de polarização desejada e, para cada valor de E, calculando-se a corrente de cada uma das semirreações que ocorrem no sistema de acordo com a equação de Butler-Volmer (Eq. 5):

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo que i é a densidade de corrente, i_0 a densidade de corrente de troca, α_a o coeficiente de simetria do processo anódico, n e número de elétrons até a etapa determinante de velocidade, F a constante de Faraday, η o sobrepotencial de ativação, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, α_c o coeficiente de simetria do processo catódico. A corrente resultante será a soma algébrica das correntes individuais. Com os pares de pontos ($(|I_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}|, E)$ e $(|I_{\text{H}^+/\text{H}_2}|), E)$ constroem-se as curvas de polarização individuais das semirreações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 , respectivamente, como estão demonstradas na Figura 8.

Obtém-se as curvas de polarização do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ a partir dos pares de pontos $(|I|, E)$, sendo que I é a soma algébrica dos valores de corrente das semirreações individuais de Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 . A Figura 8b mostra a curva com as somas das correntes em vermelho. Neste trabalho os autores mostram que a curva anódica do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ coincide com a curva anódica da reação Fe^{2+}/Fe , e a curva catódica é a curva da reação de redução do hidrogênio, com isto tem-se que a curva em vermelho, Figura 8b, será a curva de polarização obtida experimentalmente para ferro em meio aquoso desaerado, tendo que o processo é governado somente por polarização por ativação³⁹.

Figura 8. (a) Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódica da reação H^+/H_2 teóricas do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ (a), e (b) A curva experimental terá o aspecto da curva soma, em vermelho. A ordenada está em escala de logaritmo na base 10.

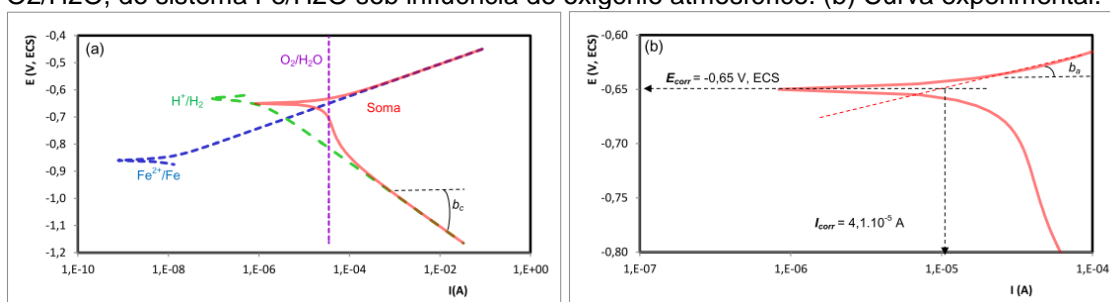


Fonte: Panossian *et al.*(2014)³⁹

Caso no sistema considerado esteja em contato com o oxigênio atmosférico, deve-se considerar também a reação O_2/OH^- , sendo que essa reação ocorrerá no sentido da redução pois o potencial de circuito aberto (PCA) do sistema irá sempre

assumir um valor abaixo do potencial de equilíbrio. Então para obter a curva de polarização do sistema com interferência do oxigênio atmosférico, deve-se obter a somatória das curvas de polarização das três reações: Fe^{2+}/Fe , H^+/H_2 e O_2/OH^- , sendo novamente a corrente do sistema a soma algébrica da corrente dessas três reações. A Figura 9a mostra as curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódicas das reações H^+/H_2 e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ na condição sob influência de oxigênio, e Figura 9b mostra em vermelho a curva experimental, novamente se e somente se as semirreações Fe^{2+}/Fe e H^+/H_2 estiverem sob polarização por ativação, porém agora também deve-se considerar que a reação $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ está sob polarização de concentração.

Figura 9. (a) Curvas de polarização anódica da reação Fe^{2+}/Fe e catódicas das reações H^+/H_2 e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ sob influência de oxigênio atmosférico. (b) Curva experimental.



Fonte: Panossian *et al.*(2014)³⁹

5. METODOLOGIA

5.1. Materiais e Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados para a síntese das microcápsulas de linhaça: ureia (NH_2CONH_2), formaldeído (HCHO), cloreto de amônio (NH_4Cl), ácido clorídrico (HCl), resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OH)}_2$), poli (álcool vinílico) - PVAI ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)_n, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), octanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$), Span 60 e Xileno (C_8H_{10}). O óleo de tungue foi comprado da empresa General Iron Fittings. Todos os reagentes foram utilizados sem pré-tratamento. A síntese das microcápsulas foi realizada no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica.

5.2 Síntese das microcápsulas de óleo de tungue

O procedimento de síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de tungue, foi baseado no trabalho de Suryanarayana *et. al.*(2008)⁴⁰, porém houveram alterações na rota de síntese que não podem ser informadas devido a confidencialidade do processo de depósito de patente. O ponto de partida do procedimento é uma emulsão de óleo em água, seguida por polimerização *in situ*.

No trabalho de Suryanarayana *et. al.*(2008)⁴⁰ a síntese inicia-se adicionando 290 mL de água ultrapura e 10 mL de solução aquosa 5% (m/m) de PVAI – poli(álcool vinílico). Sob agitação magnética, adiciona-se 5,00 g de ureia, 0,50 g de NH₄Cl e 0,50 g de resorcinol a esta mistura de surfactante. Todas as massas são medidas empregando uma balança analítica. Após dissolução, o pH foi ajustado para aproximadamente 3,5 utilizando solução aquosa de HCl 0,1 mol/L. No caso de prevenção a formação de espuma, gotas de octanol podem ser adicionadas.

Em seguida acrescenta-se gota a gota 30,0 mL de óleo de tungue (contendo 1,1 % (m/V) de surfactante Span 60), sob agitação mecânica de 750 rpm durante 30 minutos. Após a estabilização da emulsão, adicionou-se 11,6 mL de formaldeído 37 % (m/m). Todas essas etapas são realizadas a temperatura ambiente.

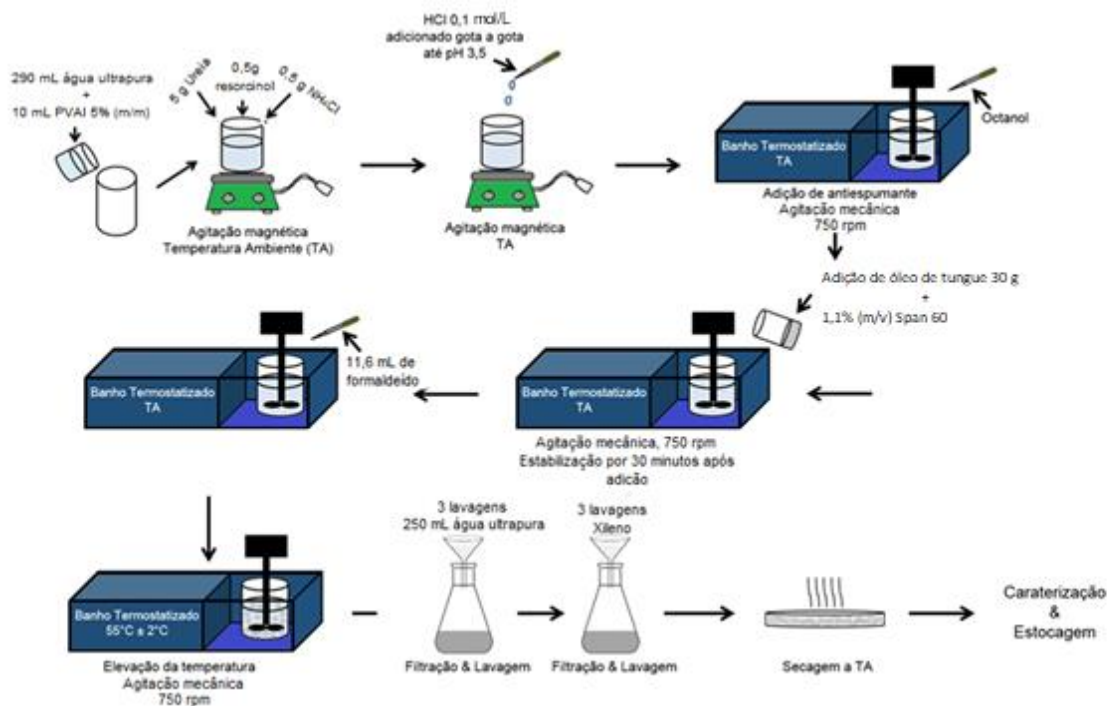
Após a total adição do formaldeído, o béquer contendo a mistura reacional é coberto com papel alumínio e levado a um banho termostático a 55,0 °C, sob agitação mecânica de 750 rpm, durante 4 horas. Decorrido esse tempo, o conteúdo é resfriado à temperatura ambiente.

Após o resfriamento do béquer contendo a suspensão de microcápsulas espera-se que ocorra uma separação de fases: uma fase contendo as microcápsulas na parte superior, e uma fase aquosa contendo o material residual na parte inferior. Retira-se porção inferior da mistura contida no béquer com o auxílio de um funil de decantação e é descartada. A porção sobrenadante contendo as microcápsulas é submetida a três lavagens, cada uma com 250 mL de água ultrapura.

Filtra-se a suspensão concentrada de microcápsulas restante após a última lavagem em funil simples, para remover o excesso de água, e o material é secado à temperatura ambiente. Após secas as microcápsulas serão lavadas três vezes com xileno para a retirada de óleo residual, utilizando um filtro simples e seca-se à

temperatura ambiente. A Figura 10 demonstra ilustrativamente o procedimento que foi utilizado como base para sintetizar as microcápsulas de óleo de tungue.

Figura 10. Metodologia utilizada como base para síntese de microcápsulas de óleo de tungue.



Fonte: Adaptado de Suryanarayana et al. (2008)⁴⁰.

5.3. Caracterização das Microcápsulas

As técnicas de caracterização utilizadas no projeto tem como base também o trabalho Suryanarayana *et. al.*(2008)⁴⁰. Para avaliação da morfologia das microcápsulas os pesquisadores utilizam a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); para comprovação do material encapsulado é utilizado a técnica de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); e para tamanho das microcápsulas é utilizado uma análise de tamanho de partículas. Todas as caracterizações foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica.

5.3.1. Microscopia Óptica (MO)

Neste procedimento, alíquotas do material foram depositadas em lâminas de vidro e observadas em um Microscópio Óptico Zeiss Imager Z2m, utilizando o software de manipulação de imagem Axio Vision SE64. Imagens das microcápsulas sintetizadas foram utilizadas para avaliar características como morfologia, regularidade de tamanho, presença de material residual, entre outros. Analisaram-se alíquotas de material bruto e também as microcápsulas separadas após lavagem e filtração. Utilizou-se a objetiva com ampliação de 5 vezes.

As imagens realizadas nas chapas pintadas para os testes de corrosão visual foram realizadas no estereoscópio Zeiss SteREO Discovery V.12.

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas para avaliar a morfologia das microcápsulas, como integridade estrutural e rugosidade. Para isso utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo TM3000. Para realizar a análise uma pequena quantia da amostra seca já purificada foi disposta no porta amostra do equipamento, utilizando fitas adesivas de grafite, e após retirar-se o excesso de amostra não fixada, o porta amostra foi colocado no equipamento para realizar as análises. A energia do feixe de elétrons empregada foi de 15 kV, e os aumentos de 500, 800 e 2000 vezes.

5.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise utilizou-se o equipamento Bruker OPTIK GmbH HTS-XT, operando no modo ATR (Reflectância Total Atenuada). Após a secagem do material pequenas porções foram dispostas no porta amostra, assim como os componentes puros para posterior comparação. As microcápsulas foram prensadas no equipamento para que seja possível observar a combinação dos dois espectros, do material de parede (poli(ureia-formaldeído)) e do material de núcleo, os óleos naturais (Tungue e Copaíba). As medidas serão realizadas numa faixa de observação de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com 32 varreduras.

5.3.4. Granulometria a Laser

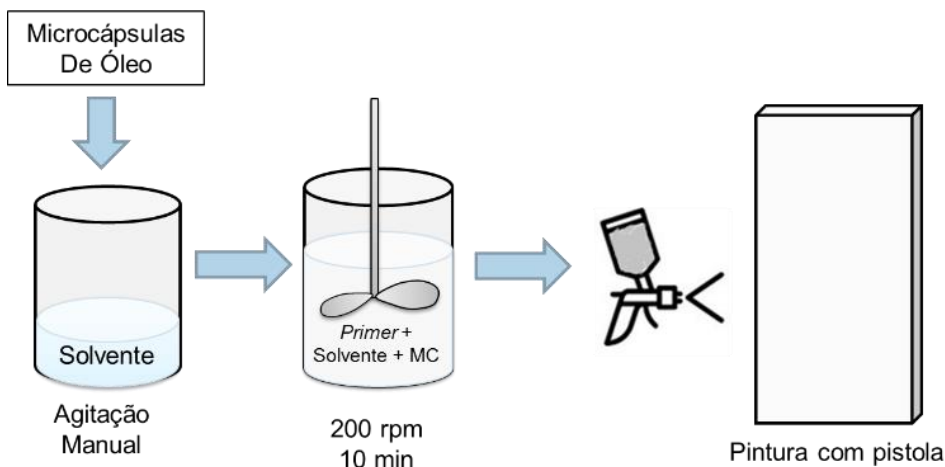
Utilizou-se o granulômetro Microtrac modelo S3500 Bluewave, e o software Microtrac Bluewave para as análises. A análise foi realizada por via úmida usando como meio água deionizada, em que previamente as microcápsulas foram submetidas ao processo de ultrassom para a dispersão de aglomerados.

5.4. Preparo das chapas e do revestimento para os testes

As chapas de aço carbono disponibilizadas pelo Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica foram previamente preparadas para aplicação do revestimento. Essa preparação consiste no jateamento das chapas através de uma jateadora manual utilizando granalha mineral.

Para preparar o revestimento controle, em 50 g de *primer* adicionou-se o solvente da tinta (Xileno) em proporção de 10 % (m/m) e deixou sob agitação durante 10 minutos a 200 rpm em um agitador mecânico, e após o tempo separou-se para realizar a pintura. Para os revestimentos contendo microcápsulas de óleo de tungue ou óleo de copaíba pesou-se 3% (m/m) em relação a massa total de *primer* e diluente (55 g), então as microcápsulas foram primeiramente dispersas em Xileno e misturadas utilizando um bastão de vidro. Após total dispersão esse sistema de solvente e microcápsulas foi adicionado ao *primer* sob agitação de 200 rpm durante 10 minutos, para então realizar a pintura das chapas. A Figura 11 apresenta um esquema representativo da metodologia de preparo das tintas contendo microcápsulas de óleo de tungue.

Figura 11. Esquema representativo da metodologia de preparo das tintas contendo microcápsulas de óleo



Fonte: Autoria Própria

Após o jateamento as chapas foram levadas para uma cabine de pintura onde foram pintadas utilizando uma pistola de pintura convencional com abertura 0,8 mm.

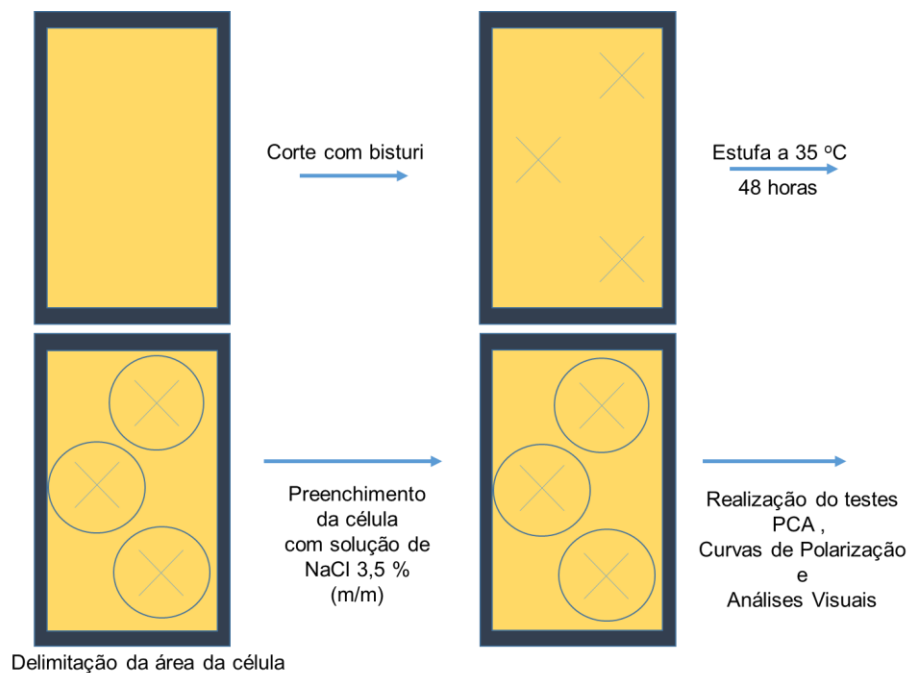
Para atingir a espessura de filme seco determinada para o projeto (50 μm) foram realizadas duas demãos de tinta, com intervalo de 5 minutos entre cada demão para secagem da película. Após a pintura as chapas foram deixadas em estufa a 50 °C durante 5 horas e seguidamente por mais 48 horas à temperatura ambiente para secagem total. Ao todo foram pintadas sete chapas, sendo três contendo o revestimento controle, duas contendo 3% de microcápsulas com óleo de copaíba (MCOC) e duas contendo 3% de microcápsulas de óleo de tungue (MCOT).

Após a secagem do revestimento iniciou-se a preparação da célula eletroquímica, para isso delimitou-se a área da célula eletroquímica (17 cm^2) sobre as chapas revestidas, realizou-se o corte em cruz utilizando um bisturi 11 e manteve-se as chapas em uma estufa a 35°C durante 48 horas

Após 48 horas as chapas foram retiradas da estufa e fixou-se o reservatório plástico utilizando adesivo de poliuretano em quantidade suficiente para impedir qualquer vazamento da solução. Em cada chapa confeccionou-se três células eletroquímicas, sendo duas para as análises de curvas de polarização, e um para os testes de PCA seguido da análise visual utilizando o estereoscópio. Aguardou-se 24 horas para garantir a total secagem do adesivo para então dar-se início aos testes.

A Figura 12 demonstra ilustrativamente como foi realizada o preparo do revestimento para as análises.

Figura 12. Procedimento de preparo das chapas de aço carbono contendo revestimento para realização dos testes de PCA, Curvas de Polarização e Análises Visuais.



Fonte: Autoria Própria.

5.4.1. Potencial de circuito aberto (PCA)

As análises foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. Para essa análise utilizou-se como eletrodo de trabalho (ET) a chapa de aço carbono, e como eletrodo de referência (ER) o eletrodo de prata/cloreto de prata com KCl saturado (Ag/AgCl (KCl sat.)), e como eletrólito solução de NaCl 3,5% (m/m). Os testes de PCA foram realizados até 240 horas após o contato da solução com o revestimento, medindo-se em 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 144 h, 170 h, 192 h, 216 h e 240 h. Para o experimento utilizou-se um Potenciostato Metrohm Multi Autolab Cabinet MAC80058, e para análise dos dados o *software* NOVA 1.11.

A primeira hora de imersão foi medida constantemente no Potenciostato Metrohm Multi Autolab Cabinet MAC80058 realizando-se a medição de três chapas por vez, e cada sistema contendo um eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl sat.)), e o eletrodo de trabalho: a chapa de aço carbono.

5.4.2. Curvas de Polarização

As análises foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. Para o experimento utilizou-se como eletrodo de trabalho (ET) a chapa de aço carbono, como eletrodo de referência (ER) o eletrodo de prata/cloreto de prata com KCl saturado (Ag/AgCl (KCl sat.)), e como contra-eletrodo (CE) a malha de platina. A análise foi realizada após uma hora do contato da solução com os revestimentos para estabilização do PCA. Ao todo obtiveram-se quatro resultados de cada sistema, dois resultados por chapa estudada. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. As medições iniciaram em 100 mV abaixo do PCA e finalizaram no valor fixo de -0,2 mV. Para o experimento utilizou-se um Potenciostato Metrohm Multi Autolab Cabinet MAC80058, e para análise dos dados o *software* NOVA 1.11.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Microscopia Óptica (MO)

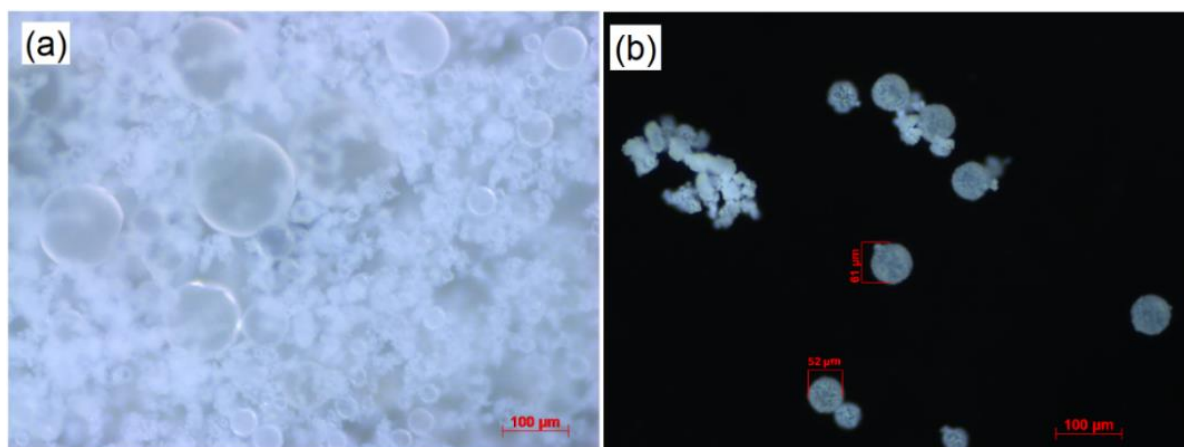
6.1.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT)

A análise no material bruto teve como objetivo confirmar a formação de microcápsulas, e conseqüentemente se a síntese foi satisfatória antes da purificação. A imagem de microscopia óptica utilizando a objetiva com ampliação de 5 vezes do material bruto está apresentada na Figura 13 (a). Pela análise da imagem nota-se que houve a formação de microcápsulas e também a grande presença de polímero residual.

O processo de purificação por filtração e lavagem com solventes tem como objetivo retirar esse material residual existente ao final da síntese, e a análise de microscopia foi realizada pra averiguar se houve alguma degradação das microcápsulas após as lavagens, para que no final obtenha-se somente o material de interesse, no caso, as microcápsulas. A Figura 13 (b) apresenta a imagem de microscopia óptica utilizando a objetiva com ampliação de 5 vezes do material já purificado. É possível observar que as microcápsulas são esféricas, apresentando uma parede com rugosidade característica. Também nota-se que a quantidade de

material residual diminuiu, e que não houve a degradação das microcápsulas após as lavagens, confirmando que a metodologia de lavagem foi satisfatória. Na imagem também mensurou-se o tamanho de algumas microcápsulas, apresentando tamanhos em torno de 60 μm , porém também notam-se microcápsulas de tamanhos menores.

Figura 13. Imagens de microscopia óptica das microcápsulas de óleo de tungue utilizando a objetiva com ampliação de 5 vezes, (a) material bruto e (b) microcápsulas após as lavagens



Fonte: Autoria Própria

O trabalho de Suryanarayana *et. al.*(2008)⁴⁰, utilizado como base para a síntese das microcápsulas, não utiliza essa técnica para caracterização das microcápsulas. Porém outros autores a utilizam como uma análise preliminar^{6,41} e para o trabalho em questão decidiu-se utilizar essa análise por ser uma análise simples, de fácil preparo e por atender aos requisitos solicitados, de visualização das microcápsulas no material bruto e após as lavagens. Com isso conclui-se que pelas imagens de microscopia óptica, tanto do material bruto quanto do purificado que se obteve êxito na síntese de microcápsulas esféricas.

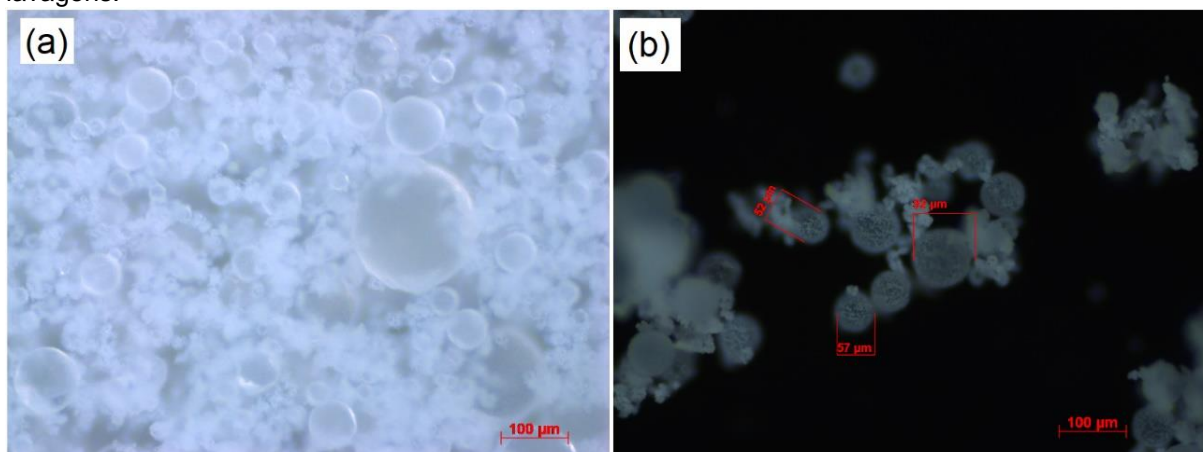
6.1.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOOC)

Assim como para as microcápsulas de óleo de tungue, para as microcápsulas de óleo de copaíba realizaram-se as mesmas análises de microscopia óptica, com o objetivo de comparar as microcápsulas de óleo de tungue sintetizadas, com as de óleo de copaíba disponibilizadas pelo Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. A Figura 14 (a) apresenta a imagem de microscopia óptica utilizando objetiva com

ampliação de 5x do material bruto. Observa-se pela imagem, em comparação com a Fig. 13 (a) uma similaridade entre os materiais brutos.

A Figura 14 (b) apresenta a imagem de microscopia óptica utilizando objetiva com ampliação de 5x do material já purificado. É possível observar que as microcápsulas são esféricas, apresentando uma parede com rugosidade similar ao encontrado para as microcápsulas de óleo de tungue. Também nota-se a diminuição do material residual após a metodologia de lavagem. Na imagem também mensurou-se o tamanho de algumas microcápsulas, que apresentaram tamanhos de 52 μm , 57 μm e até 92 μm , contudo notam-se também microcápsulas de tamanhos menores.

Figura 14. Imagens de microscopia óptica das microcápsulas de óleo de copaíba utilizando a objetiva com ampliação de 5x, sendo as imagens referentes ao (a) material bruto e (b) ao material após as lavagens.



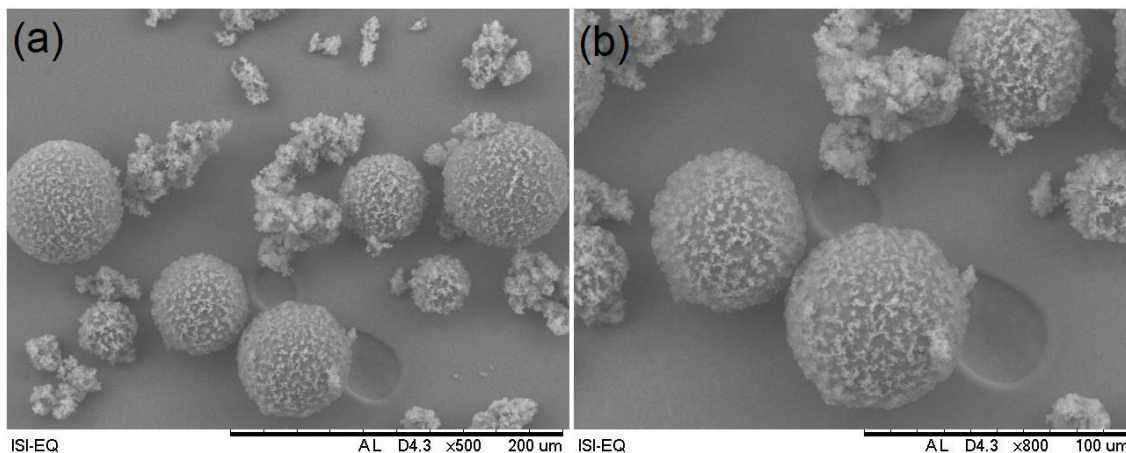
Fonte: Autoria Própria

6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

6.2.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT)

Através da análise da imagem de MEV é possível identificar a morfologia das microcápsulas, bem como averiguar se as microcápsulas apresentam a parede com rugosidade parecida com o artigo base⁴⁰. A Figura 15 apresenta as imagens de MEV das microcápsulas de óleo de tungue com ampliações de 500 e 800 vezes.

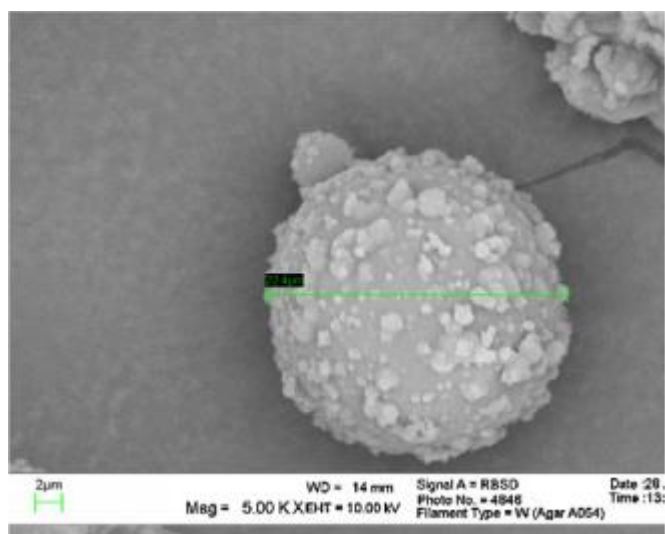
Figura 15. Imagens de MEV das microcápsulas de óleo de tungue com ampliações de (a) 500 vezes e (b) 800 vezes.



Fonte: Autoria Própria

A partir das imagens é possível observar que as microcápsulas são esféricas, com morfologia característica, porém com algumas diferenças da parede das microcápsulas sintetizadas por Suryanarayana *et al.*(2008)⁴⁰. A parede das microcápsulas do trabalho de referência aparenta ter característica mais rugosa, quase flocular, como observa-se na Figura 16. Em compensação, a parede das microcápsulas sintetizadas é mais uniforme e apresenta um recobrimento com nanopartículas de poli(ureia-formaldeído) aderidas que ocasionam essa rugosidade característica. Essas diferenças podem estar relacionadas com as alterações realizadas na síntese das microcápsulas.

Figura 16. Morfologia da parede das microcápsulas do artigo base



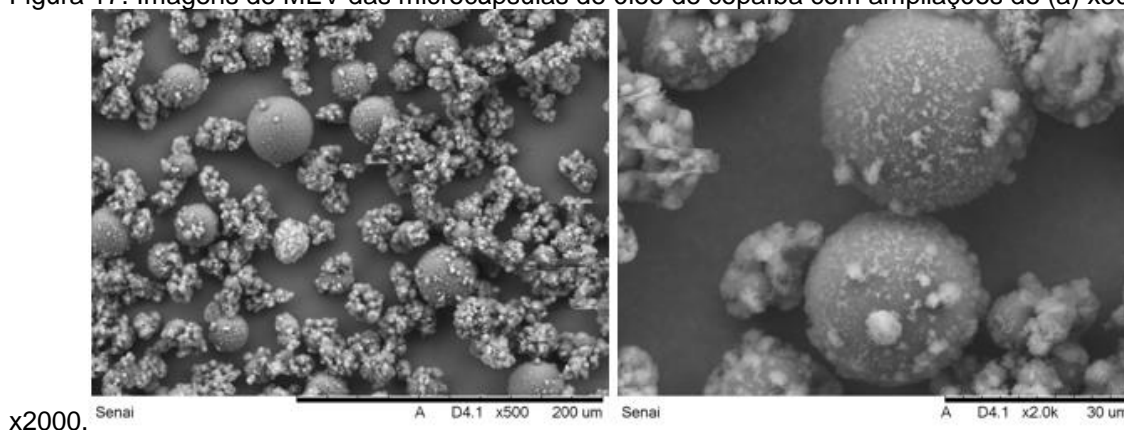
Fonte: Suryanarayana *et al.*⁴⁰

A partir das imagens de MEV é possível concluir que as paredes das microcápsulas são íntegras, não apresentando defeitos ou buracos. Além disso, esta morfologia comprova a eficiência na polimerização dos monômeros ureia e formaldeído na formação do poli(ureia-formaldeído), o polímero de parede, e com isso comprovar a formação das microcápsulas.

6.2.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)

As microcápsulas de óleo de copaíba também foram caracterizadas por MEV, a fim de comparar a sua morfologia com as microcápsulas de óleo de tungue. A Figura 17 apresenta as imagens de MEV das microcápsulas de óleo de copaíba com ampliações de (a) 500 vezes e (b) 2000 vezes.

Figura 17. Imagens de MEV das microcápsulas de óleo de copaíba com ampliações de (a) x500 e (b)



Fonte: Autoria Própria

A partir das imagens é possível averiguar que as microcápsulas são esféricas, com morfologia similar às microcápsulas de óleo de tungue (Tópico 6.2.1). A parede das microcápsulas também aparenta ter nanopartículas de poli(ureia-formaldeído) aderidas. Observa-se uma maior existência de microcápsulas menores aglomeradas do que nas imagens das microcápsulas de óleo de tungue.

A partir das imagens de MEV é possível concluir que as microcápsulas são íntegras, sem defeitos ou buracos e apresentam uma morfologia similar às microcápsulas de óleo de tungue. Além disso comprova-se novamente a eficiência na polimerização dos monômeros ureia e formaldeído na formação do Poli(Ureia-Formaldeído), o polímero de parede, e com isso comprovar a formação das microcápsulas.

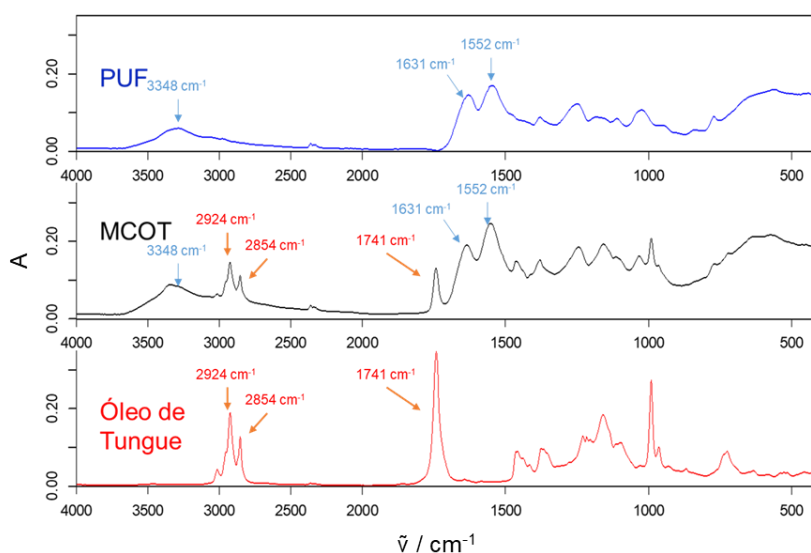
6.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

6.3.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT)

A análise de FTIR tem o intuito de confirmar quimicamente o encapsulamento do óleo de tungue. No módulo ATR (Reflectância Total Atenuada) do equipamento as microcápsulas são prensadas sobre o cristal de diamante e devido à ruptura das microcápsulas causada pela pressão o óleo é liberado e com isso é possível observar a combinação das bandas do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído)) e do material de núcleo (Óleo de Tungue) no espectro.

Para propiciar a identificação, analisou-se separadamente os materiais de parede e de núcleo e os espectros foram comparados com o espectro das microcápsulas. Para a análise do material de parede, realizou-se uma síntese de microcápsulas sem adicionar o material de núcleo, originando o polímero Poli(Ureia-Formaldeído). A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR de Absorbância (A) em relação ao número de onda ($\tilde{\nu}$), do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), das microcápsulas (MCOT) e do material de núcleo (Óleo de Tungue).

Figura 18. Espectros de FTIR do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), do material de núcleo (Óleo de Tungue), e das microcápsulas estouradas.



Fonte: Autoria Própria

É possível observar a contribuição nos espectros tanto do material de núcleo quanto do material de parede no espectro das microcápsulas. Analisando-se

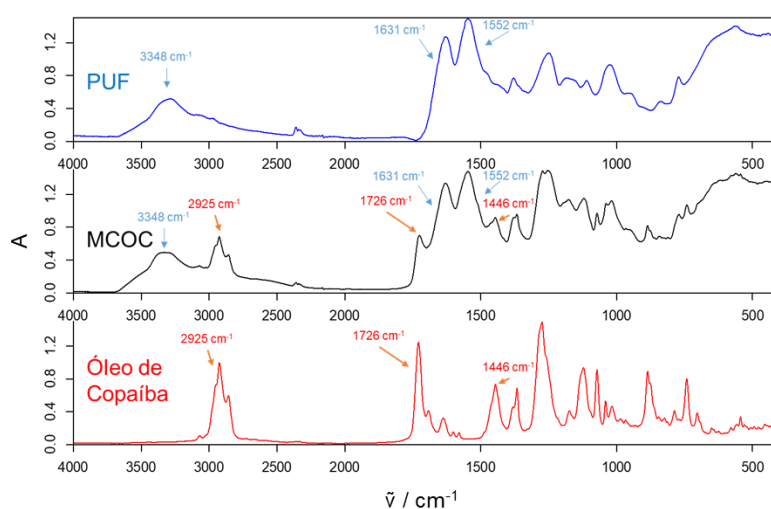
inicialmente somente os espectros de material de parede e da MCOT verifica-se a correlação entre os espectros pela presença das bandas entre 3500-3200 cm^{-1} referente à banda de absorção do O-H; a banda em 1631 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e a banda em 1552 cm^{-1} correspondente ao estiramento N-H⁴⁰. Comparando-se o espectro do material de núcleo com o espectro das MCOT verifica-se também a correlação dentre os espectros, devido à presença da banda em 2924 cm^{-1} referente ao estiramento O-H; ao estiramento C-H em 2854 cm^{-1} e a banda em 1741 cm^{-1} referente ao estiramento C=O^{30,41}.

A partir dessas correlações é possível confirmar que houve o encapsulamento satisfatório do óleo de tungue pelo material de parede de Poli(Ureia-Formaldeído).

6.3.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)

Utilizou-se o mesmo procedimento de prensagem das microcápsulas para realizar as análises. Além disso utilizou-se o mesmo espectro de polímero de parede já descrito para o FTIR das microcápsulas de óleo de tungue (Tópico 6.3.1). A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR de Absorbância (A) em relação ao número de onda ($\tilde{\nu}$), do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), do material de núcleo (Óleo de Copaíba), e das microcápsulas estouradas.

Figura 19. Espectros de FTIR do material de parede (Poli(Ureia-Formaldeído), do material de núcleo (Óleo de Copaíba), e das microcápsulas estouradas.



Fonte: Autoria Própria

É possível observar a contribuição dos espectros tanto do material de núcleo quanto do de parede no espectro das microcápsulas. Analisando-se inicialmente somente os espectros de material de parede e da MCOC verifica-se a correlação entre os espectros pela presença das bandas entre 3500-3200 cm^{-1} referente à banda de absorção do O-H; a banda em 1631 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e a banda em 1552 cm^{-1} correspondente ao estiramento N-H⁴⁰. Comparando o espectro do material de núcleo com o espectro das MCOC verifica-se também a correlação dentre os espectros devido à presença da banda em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento C-H; a banda em 1726 cm^{-1} referente ao estiramento C=O; e a banda em 1446 cm^{-1} referente ao estiramento C-O⁴².

Devido a essas correlações é possível confirmar que houve o encapsulamento satisfatório do óleo de copaíba pelo material de parede de poli(ureia-formaldeído).

6.4. Granulometria à Laser

6.4.1. Microcápsulas de Óleo de Tungue (MCOT)

As microcápsulas foram analisadas por granulometria à laser após um processo de peneiramento utilizando peneiras vibratórias. Como visto nas imagens de microscopias óptica e eletrônica, as microcápsulas apresentaram-se com tamanho maior do que 50 μm , e por isso decidiu-se utilizar esse sistema para limitar um tamanho máximo das microcápsulas, definido como sendo 50 μm . Para isso utilizou-se agitador de peneiras da SOLOTEST e três peneiras vibratórias montadas em sequência, com as aberturas de malha de 180 μm , 90 μm e 53 μm . O material foi colocado no equipamento e deixado em vibração constante até que todo material utilizável passasse pelas peneiras. O peneirado com diâmetro inferior à 53 μm foi utilizado para o preparo da tinta. A Figura 20 mostra uma fotografia do agitador de peneiras e as peneiras utilizadas para o peneiramento das microcápsulas.

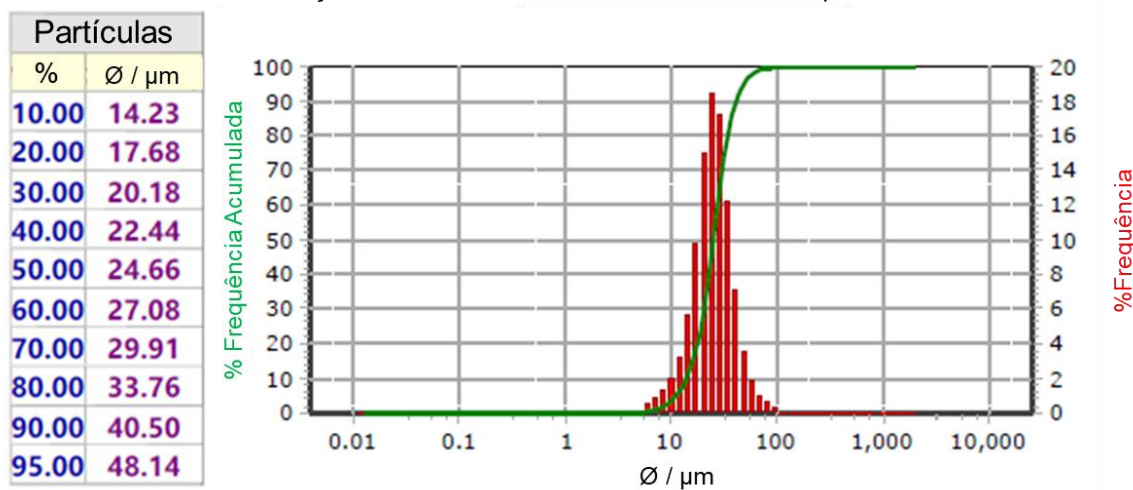
Figura 20. Fotografia do agitador de peneiras e as peneiras utilizado para o peneiramento das microcápsulas



Fonte: Autoria Própria

Fez-se então a análise de distribuição de tamanho de partículas por granulometria à laser das microcápsulas após o peneiramento, cujos resultados estão apresentados na Figura 21. É possível observar que o diâmetro (\emptyset) médio das microcápsulas é de 24,66 μm e que 95% das microcápsulas não ultrapassam o tamanho de 50 μm , demonstrando que o método de peneiramento foi eficiente.

Figura 21. Gráfico de distribuição de tamanho e a tabela de tamanho de partículas.

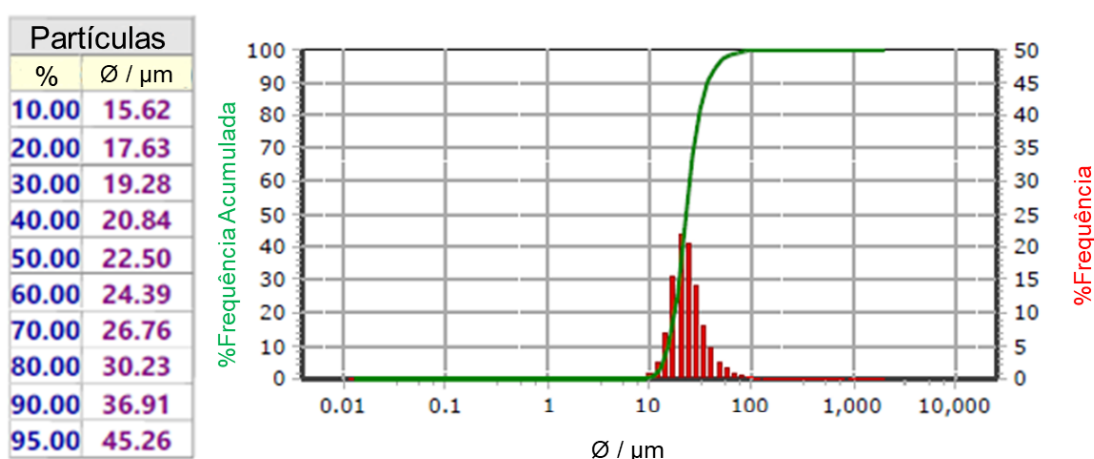


Fonte: Autoria Própria

6.4.2. Microcápsulas de Óleo de Copaíba (MCOC)

A análise de granulometria à laser foi realizada das microcápsulas após o procedimento de peneiramento descrito anteriormente (Tópico 6.4.1), visto que novamente pelas imagens realizadas após a lavagem também foram visualizadas microcápsulas maiores de que o tamanho limite de 50 μm . É possível notar, através da análise dos resultados apresentados na Figura 22, que o diâmetro (\emptyset) médio das microcápsulas está próximo das microcápsulas de óleo de tungue (22,50 μm contra 24,66 μm). Além disso é observado que o tamanho máximo das microcápsulas não ultrapassa o limite de 50 μm .

Figura 22. Gráfico de tamanho de partícula e a curva de distribuição de tamanho das microcápsulas de óleo de copaíba.

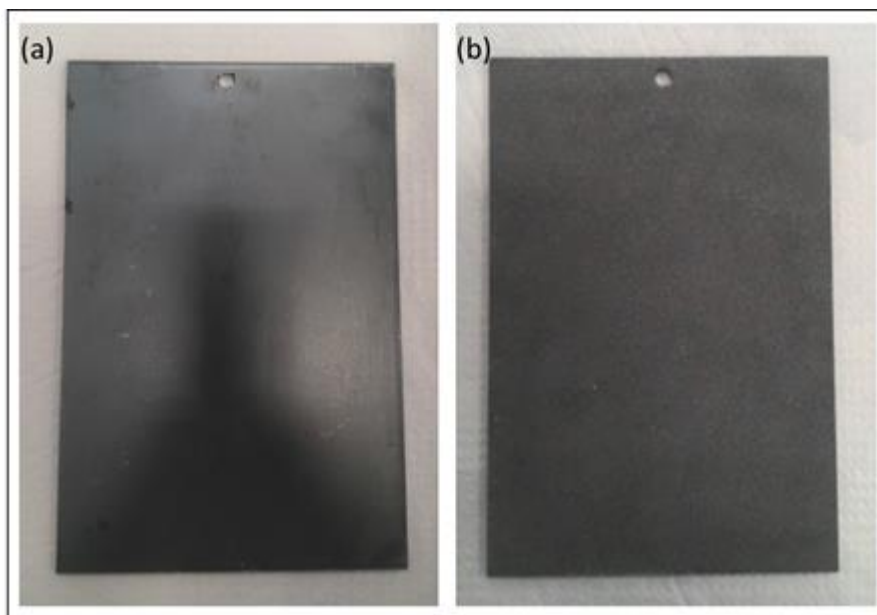


Fonte: Autoria Própria

6.5. Caracterizações das chapas e dos revestimentos

A Figura 23 apresenta as fotografias da chapa (a) antes do jateamento e (b) após o jateamento. O jateamento das chapas seguiu-se até a obtenção do grau de preparação de superfície SA 2 ½, estabelecido pela ISO 8501-1:2007⁴³, que consiste em um jateamento por jato abrasivo a fundo para assegurar a remoção da laminação, ferrugem e partículas estranhas.

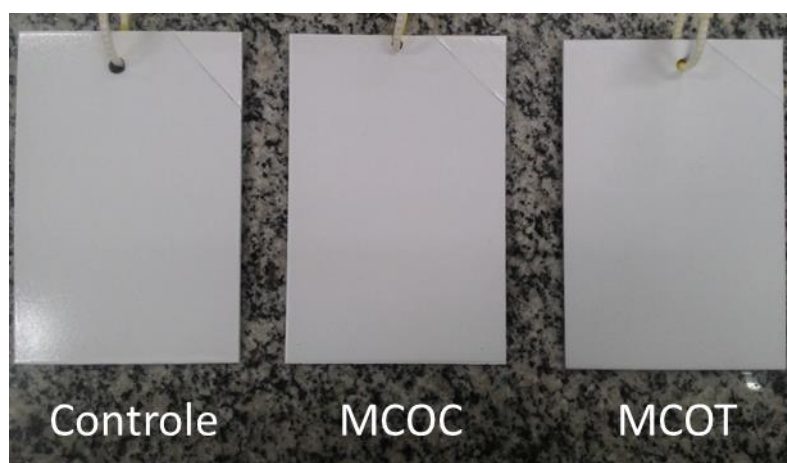
Figura 23. Chapas de aço carbono utilizadas para pintura, sendo (a) antes do jateamento e (b) após o jateamento.



Fonte: Autoria Própria

A Figura 24 apresenta uma fotografia das chapas pintadas (MCOT, MCOC e Controle) após a secagem. Após a pintura observou-se que com a adição das microcápsulas, tanto de tungue quanto de copaíba, o *primer* torna-se mais fosco que o controle, além disso visualmente é possível concluir que o processo de dispersão das microcápsulas foi satisfatório, pois não foi possível observar nenhum aglomerado de microcápsulas na tinta.

Figura 24. Fotografias das chapas pintadas (Controle, MCOC, MCOT) após secagem do revestimento

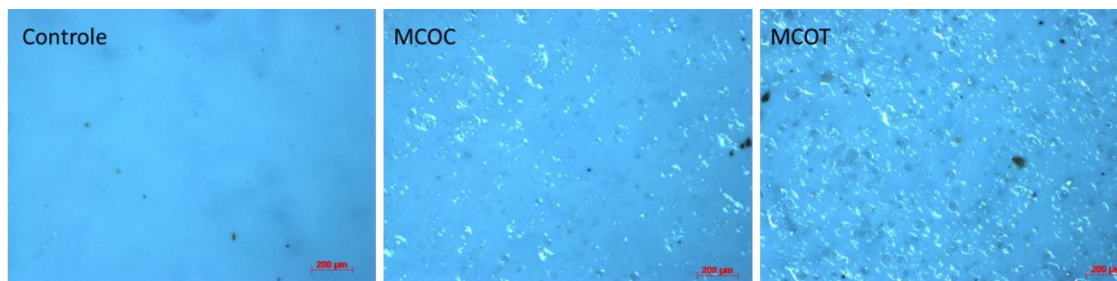


Fonte: Autoria Própria

Após a secagem do revestimento, a superfície das chapas foi avaliada por microscopia ótica, para verificar a diferença de rugosidade proporcionada pela adição das microcápsulas, e também verificar que não houve o rompimento das microcápsulas durante o processo de preparo ou aplicação da tinta.

A Figura 25 apresenta as imagens de microscopia ótica da superfície das chapas controle, MCOC e MCOT. Nota-se que, comparativamente, a rugosidade das chapas contendo microcápsulas é maior do que a controle, e também é possível observar que a rugosidade da chapa contendo MCOT é maior do que a MCOC, induzindo à conclusão de que a quantidade de cápsulas presente na tinta é maior. Isso pode indicar que as microcápsulas de óleo de copaíba não resistiram completamente ao processo de aplicação da tinta, ocorrendo o rompimento de algumas microcápsulas, ou pode estar relacionada a uma diferença de acomodação das microcápsulas no revestimento. As microcápsulas de copaíba podem ter se posicionado mais próximo ao substrato metálico enquanto que as microcápsulas de tungue se posicionam na parte superior do revestimento.

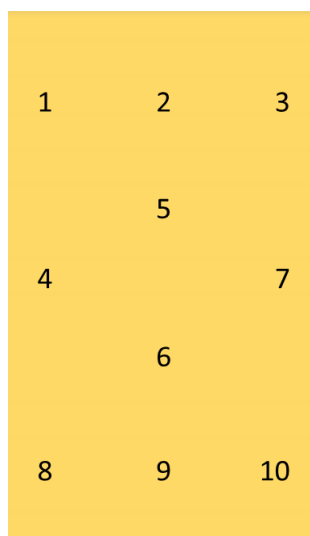
Figura 25. Imagens de microscopia ótica da superfície das chapas controle, MCOC e MCOT



Fonte: Autoria Própria

Após a cura do revestimento realizaram-se as medições de espessura utilizando o equipamento Byko-test 8500 da marca BYK, para garantir que o revestimento aplicado estava dentro da espessura proposta no projeto. Ao todo realizaram-se dez medições nas chapas seguindo a ordem como demonstrado na Figura 26.

Figura 26. Esquema representativo do padrão de medição de espessura realizado nas chapas



Fonte: Autoria Própria

Os valores médios das espessuras (ϕ), assim como os respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios da espessura (ϕ) do filme seco e seus respectivos valores de desvio padrão

Amostras	Controle 330	Controle 331	Controle 323	MCOB 251	MCOB 252	MCOT 253	MCOT 254
$\phi / \mu\text{m}$	48 ± 3	43 ± 4	47 ± 3	48 ± 3	47 ± 2	40 ± 1	45 ± 3

É possível observar que todas as chapas foram revestidas com um filme seco de espessura próxima ao valor pretendido de $50 \mu\text{m}$.

Após a certificação de que a espessura do filme seco estava dentro do especificado iniciou-se o preparo das células eletroquímicas. Para isso realizou-se os riscos utilizando o bisturi 11 e após a secagem na estufa colou-se os reservatórios plásticos utilizando o adesivo de poliuretano. A Figura 27 apresenta uma fotografia da chapa pintada após o preparo das células eletroquímicas e a aplicação do adesivo de poliuretano.

Figura 27. Fotografia da célula eletroquímica após a aplicação do adesivo de poliuretano

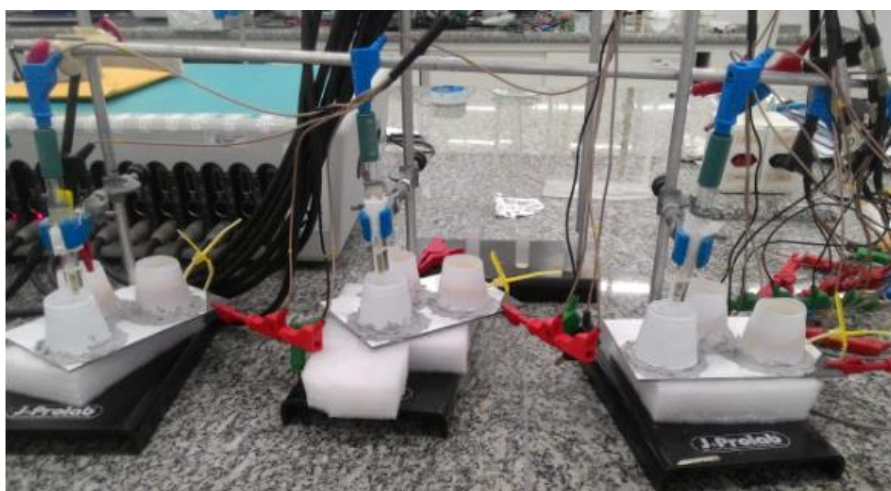


Fonte: Autoria Própria

6.6. Testes de Potencial de Circuito Aberto (PCA)

A Figura 28 mostra uma fotografia do sistema montado com três chapas para analisar a primeira hora de imersão.

Figura 28. Fotografia do sistema montado com três chapas para analisar a primeira hora de imersão

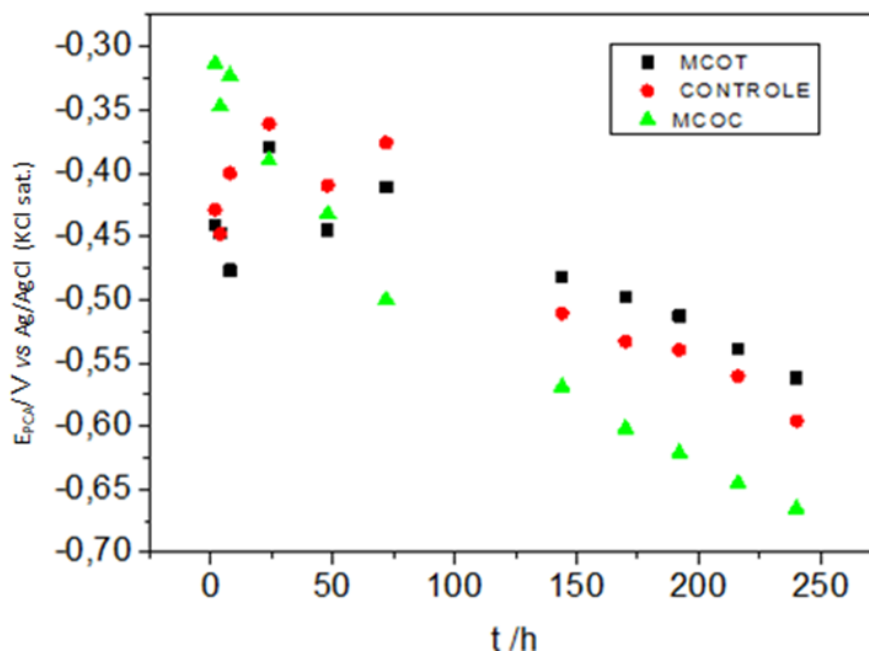


Fonte: Autoria Própria

Após finalizar as medições de PCA compilou-se os dados em um gráfico. Serão apresentados resultados das medidas de uma chapa de cada sistema (Controle, MCOT e MCOC). A Figura 29 apresenta os gráficos do PCA em função do tempo (t) para os três sistemas estudados. No gráfico os pontos em preto são as medições da

chapa contendo 3% de MCOT, os pontos em verde a chapa contendo 3% de MCOC e os pontos vermelhos da chapa controle.

Figura 29. Compilação dos dados de PCA até 240 horas, sendo os pontos em preto as medições da chapa contendo 3% de MCOT, os pontos em verde a chapa contendo 3% de MCOC e os pontos vermelhos da chapa controle



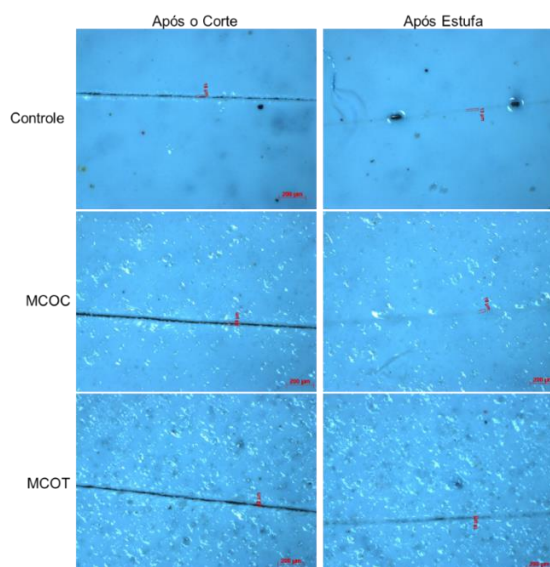
Fonte: Autoria Própria

Como descrito por Souza *et. al.*(2005)³⁴ o PCA em materiais metálicos é equivalente ao potencial de corrosão, por isso ao se obter valores mais positivos, pode indicar resistência a corrosão. Em sistemas com propriedades *self healing* obtidos pela incorporação de microcápsulas por exemplo, ao se realizar um defeito ocorre uma diminuição repentina do potencial e um retorno gradativo ao nível de passivação indicando que ocorreu a auto regeneração⁴⁴. Para a realização dos testes o revestimento foi completamente curado e, como nos sistemas em que houve a regeneração esse retorno gradativo já ocorreu, então o sistema estará mais protegido.

Pode-se observar que até o período de 8 horas após a adição da solução, o revestimento contendo MCOC apresentou os valores de PCA menos negativos do que o controle e o revestimento contendo MCOT, mostrando-se mais protetivo até o momento, porém com o passar do tempo o revestimento com MCOT apresenta valores mais positivos dentre os três, indicando que é o sistema com melhor proteção. Além disso com o passar do tempo o sistema MCOC torna-se pior que o controle, resultados diferentes do que era esperado com a adição das microcápsulas.

Para entender essa maior proteção do sistema MCOC em menores tempos e maior proteção do sistema MCOT em maiores tempos comparou-se as imagens do dano realizado com o bisturi das três chapas no tempo zero e após a secagem em estufa. A Figura 30 apresenta as imagens de microscopia óptica das chapas controle, MCOC e MCOT nos dois tempos.

Figura 30. Imagens de microscopia óptica das chapas controle MCOC e MCOT nos tempos após o corte e após a estufa



Fonte: Autoria Própria

É possível verificar que na chapa controle e na chapa contendo MCOC o risco foi quase totalmente regenerado pelo próprio *primer*, demonstrando que o *primer* apresenta uma certa elasticidade que se mostrou superior a capacidade secativa do óleo de copaíba. Esse efeito é diferente quando comparado com a chapa contendo MCOT pois nela observa-se que o dano não foi recoberto pela tinta, por isso acredita-se que para ocorrer essa diferença algum componente criou uma barreira impedindo o retorno da tinta, e esse componente pode ser justamente o óleo de tungue liberado que preencheu o risco. Devido a regeneração do primer na chapa contendo MCOC e somado ao efeito barreira que a adição das microcápsulas proporciona, acredita-se que esses fatores unidos ocasionaram a melhora do PCA observado para as primeiras horas de contato da solução, porém ao passar do tempo as microcápsulas se mostraram ineficientes.

Para as MCOT a partir das 144 horas até o final do experimento o sistema apresentou os melhores valores de PCA, mostrando a eficiência do óleo de tungue

em formar uma barreira protetiva para inibir a passagem do eletrólito e iniciar o processo corrosivo e também em possivelmente estancar os processos corrosivos que iniciam após várias horas em contato com o eletrólito.

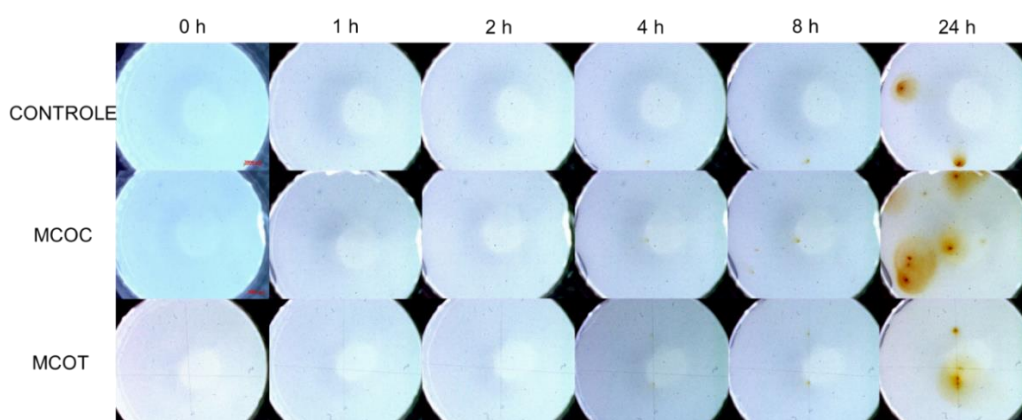
Para comparar o sistema controle com os sistemas contendo microcápsulas deve-se considerar além da ação do óleo secativo a ação da inserção das microcápsulas que ocasiona uma propriedade de barreira ao *primer* além de outras influências que podem ocasionar. Comparando com o controle os dois sistemas contendo microcápsulas apresentaram resultados melhores em diferentes tempos de exposição: o sistema MCOC para poucas horas de contato com a solução e o sistema MCOT para tempos maiores.

Para comparar o efeito dos óleos deve-se realizar a comparação somente entre os dois sistemas contendo microcápsulas, pois assim consegue-se retirar a influência da inserção das microcápsulas. Analisando-se as curvas conclui-se que o óleo de tungue é mais efetivo para o sistema, visto que em uma aplicação aprecia-se que as microcápsulas melhoram os resultados por todo o período de exposição, e não só para os primeiros tempos de contato.

6.7. Imagens de Estereoscópio

As imagens de estereoscópio foram feitas nos tempos em que as medidas de PCA foram realizadas. Os resultados até 24 horas de exposição ao eletrólito estão dispostos na Figura 31, para os sistemas controle, MCOC e MCOT.

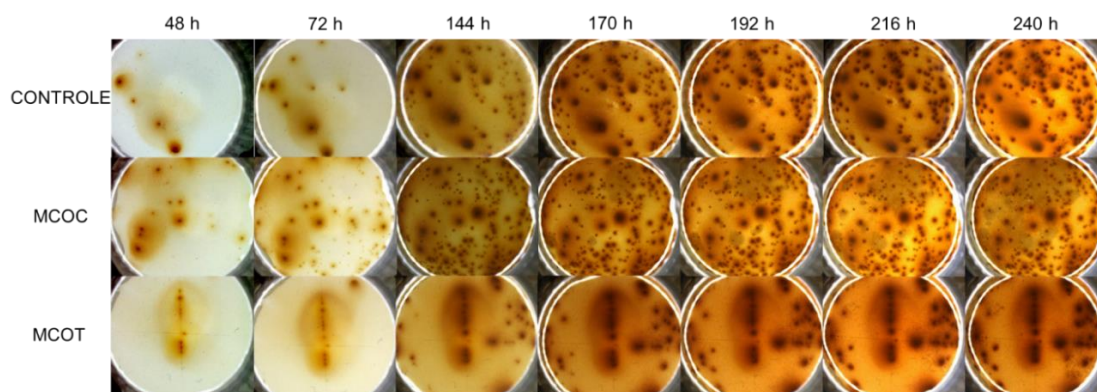
Figura 31. Resultados do sistema controle, MCOC e MCOT até 24 horas de exposição ao eletrólito



Fonte: Autoria Própria

Verifica-se que até 8 horas de exposição as imagens dos três sistemas permanecem parecidas. Após 4 horas verifica-se um foco de corrosão e após 8 horas os sistemas apresentam dois ou três pequenos focos de corrosão. Após 24 horas nota-se uma mudança, o sistema controle apresenta dois focos de corrosão nas extremidades do local onde realizou-se o dano com o bisturi apresentando a formação de óxidos de ferro. O sistema contendo MCOC após 24 horas apresenta diversos focos de corrosão espalhados tanto na delimitação do risco quanto em outros pontos, apresentando também formação de óxidos de ferro. Em compensação o sistema contendo MCOT apresenta focos mais contidos de corrosão, e sem a coloração mais intensa dos óxidos formados. As imagens do sistema controle, MCOT e MCOC com tempo de exposição entre 48 e 240 horas são apresentados na Figura 32.

Figura 32. Imagens do sistema controle, MCOT e MCOC com horas de exposição entre 48 e 240 horas



Fonte: Autoria Própria

Entre 48 e 72 horas de imersão as diferenças entre os sistemas se tornam mais expressivas. O sistema contendo MCOC apresenta diversos pontos de corrosão ao longo do corte e também em outros locais da célula. O sistema controle também apresenta diversos pontos de corrosão e a intensificação da corrosão nos focos presentes em 24 horas, porém visualmente a corrosão não é tão expressiva quando comparado com o MCOC. Já o sistema MCOT é o que apresenta até 72 horas a melhor resistência e inibição da corrosão, apresentado uma corrosão mais expressiva somente no centro do risco.

A partir de 144 horas pode-se notar que o sistema MCOT tende a ter uma melhor proteção do que os outros sistemas estudados. O sistema controle apresenta inúmeros pontos de oxidação ao longo de todo o revestimento e em alguns pontos

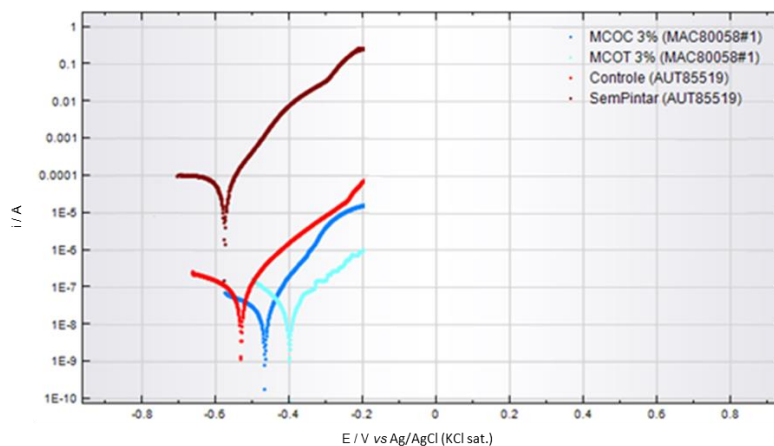
uma corrosão bem agressiva. No sistema MCOC além dos focos de corrosão observa-se que em alguns locais existe um escurecimento do *primer* potencialmente indicando que o eletrólito permeou e está ocasionando um descolamento do revestimento. Essa permeação do eletrólito pode ser uma explicação do motivo do PCA do sistema MCOC ser o pior dos três sistemas nessas análises (144 – 240 horas), tendo em vista que nos outros sistemas essa permeação não é observada. Por último o sistema MCOT apresenta focos de corrosão somente ao longo do risco e nas extremidades da célula.

A partir das imagens conclui-se que para a análise visual das células eletroquímicas o sistema MCOT é o mais protetivo dentre os estudados. Essa conclusão corrobora com os dados de PCA apresentados no tópico 6.6, em que o sistema MCOT teve valores mais positivos de PCA do que os outros.

6.8. Curvas de Polarização

Além dos sistemas propostos também realizou-se a análise para um sistema sem tinta de uma chapa jateada, com o intuito de ter a possibilidade de comparar a proteção dada pela tinta em si com uma chapa desprotegida e também ter um dado comparativo da diferença obtida pela incorporação das microcápsulas. A Figura 33 apresenta as curvas de polarização obtidas do sistema sem pintar (marrom), do sistema controle (vermelho), do sistema MCOC (azul escuro) e do sistema MCOT (azul claro).

Figura 33. Curvas de polarização obtidas do sistema sem pintar (marrom), do sistema controle (vermelho), do sistema MCOC (azul escuro) e do sistema MCOT (azul claro)



Fonte: Autoria Própria

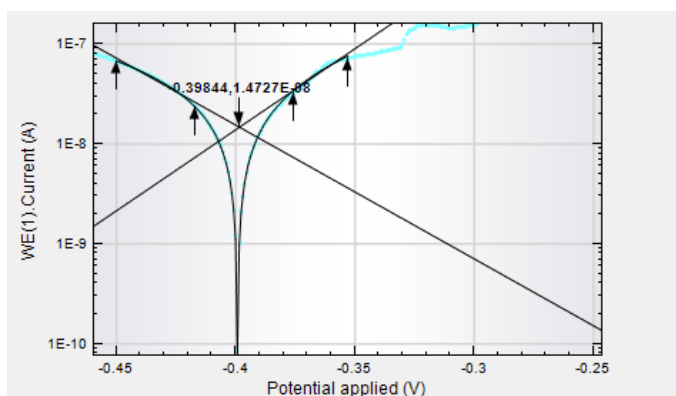
A partir das curvas de polarização observa-se que, como era o esperado, o aço carbono sem proteção em contato com a solução apresenta os piores resultados tanto de potencial de corrosão, quanto de corrente de corrosão, e apresenta um perfil coerente com o encontrado na literatura⁴⁵. Nota-se que a adição do *primer* puro já implica numa diminuição desses parâmetros, indicando que o primer ocasiona uma proteção ao aço carbono. Por fim observa-se que os dois sistemas MCOC e MCOT apresentam o potencial de corrosão menos negativo que o controle, sendo o MCOT o mais positivo, indicando que termodinamicamente esses sistemas tem uma menor tendência à corrosão⁴⁶.

Obtidas as curvas de polarização procedeu-se com o ajuste dos dados com base no *software* NOVA 1.11 para obter os dados de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), taxa de corrosão (t_c) e resistência a polarização (R_p). O ajuste desses parâmetros é feita tendo como base a equação de Butler-Volmer (Eq. 5), levando em consideração que a corrente de corrosão está relacionada com a resistência a polarização e os coeficientes de Tafel (b_a)⁴⁷, de acordo com a equação (Eq. 6):

$$\frac{1}{i_{corr}} = R_p \cdot 2,303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

O Ajuste é obtido combinando a equação (Eq. 6) com a de Butler-Volmer (Eq. 5) de forma não linear⁴⁷. Para o ajuste utilizam-se dois pontos para especificar a parte linear de cada ramo da curva (anódico e catódico) e com isso são traçadas as retas e a intercepção entre ela é obtida. A Figura 34 mostra um exemplo do ajuste da curva de polarização do sistema MCOT.

Figura 34. Ajuste da curva de polarização do sistema MCOT.



Fonte: Autoria Própria

Para possibilitar a comparação entre os dados obtidos dos sistemas contendo revestimento (MCOC, MCOT e controle) e o sistema sem pintar, no *software* NOVA 1.11 decidiu-se realizar os cálculos aplicando a área de contato com o eletrólito de 17 cm² como área do eletrodo de trabalho, mesmo sabendo que nos sistemas com revestimento a área de interação do aço com a solução eletrolítica é menor. Após realizados todo o tratamento dos dados, agrupou-se os dados de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, taxa de corrosão e resistência a polarização da chapa sem pintar, com a tinta controle, com o sistema contendo MCOC e MCOT na Tabela 2.

Tabela 2. Dados de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, taxa de corrosão e resistência a polarização da chapa sem pintar, com a tinta controle, com o sistema contendo MCOC e MCOT

	E_{corr}/mV	$j_{corr}/(A/cm^2)$	$t_c/(mm/ano)$	$R_p/k\Omega$
Sem pintar	-575	$2,70 \times 10^{-5}$	0,313	0,373
Controle	-531	$9,00 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-4}$	301
MCOC	-466	$2,51 \times 10^{-9}$	$3,16 \times 10^{-5}$	815
MCOT	-399	$2,59 \times 10^{-9}$	$3,01 \times 10^{-5}$	736

Analisando inicialmente os dados da coluna do potencial de corrosão (E_{corr}) nota-se que os valores dos sistemas contendo microcápsulas são menos negativos do que o controle e o sistema sem pintar, sendo o sistema MCOT o que apresenta valor menos negativo e como explicado anteriormente esses valores menos negativos indicam que termodinamicamente esses sistemas tem uma menor tendência a corrosão⁴⁶. Na coluna de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), observa-se a diminuição considerável do valor ocasionada somente pela adição de um revestimento sobre a chapa de aço carbono, e uma diminuição maior nos sistemas MCOC e MCOT, sendo que os dois sistemas apresentaram valores praticamente idênticos. Essa diminuição da densidade de corrente indica uma maior eficiência de inibição a corrosão, como descrito por Pontes *et.al.* (2016)⁴⁸.

Analisando os valores de resistência a polarização, nota-se que nos sistemas contendo microcápsulas houve um aumento da resistência a polarização, e como a resistência a polarização pode ser definida como a resistência da amostra à oxidação durante a aplicação de um potencial externo, isso indica uma maior resistência a corrosão⁵⁰.

Por fim ao se analisar os dados de taxa de corrosão, um parâmetro industrial de grande importância, nota-se que a taxa decresce de 0,313 mm/ano no sistema sem pintar, valor este que está de acordo com os encontrados por Pontes *et.al.* (2016)⁴⁸, e por Okonkwo *et.al.* (2015)⁴⁹ para ambientes marinhos em que a taxa de corrosão pode variar até 0,6 mm/ano, para valores de 3×10^{-5} mm/ano, que equivalem a 30 nm/ano, nos sistemas contendo microcápsulas confirmando essa proteção existente ao se adicionar as microcápsulas.

A partir dos dados obtidos pelo ajuste das curvas de polarização é possível concluir que a adição de um revestimento na chapa de aço carbono traz uma proteção contra a corrosão para o sistema estudado, porém essa proteção é melhorada ao se adicionar microcápsulas contendo óleos secativos. Ao se comparar a proteção obtida pela adição de microcápsulas de óleo de copaíba com as de óleo de tungue, os dois sistemas apresentaram valores similares em alguns dados, porém ao se analisar de maneira geral, as microcápsulas de óleo de tungue mostraram-se as mais protetivas contra corrosão.

7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados das análises de caracterização é possível concluir que obteve-se êxito na síntese de microcápsulas de óleo de tungue. A partir das imagens de MEV é possível concluir que a parede das microcápsulas são íntegras, não apresentam defeitos ou buracos, além de comprovar a eficiência na polimerização do monômeros ureia e formaldeído na formação do Poli(Ureia-Formaldeído), o polímero de parede, e assim comprovar a formação das microcápsulas. Pela correlação dos espectros de infravermelho do material de parede e do material de núcleo das microcápsulas é possível confirmar que houve o encapsulamento satisfatório do óleo de tungue pelo material de parede. A análise de granulometria das microcápsulas peneiradas comprovou a eficiência do processo de peneiramento, visto que 95% das microcápsulas estavam com o tamanho dentro do limite estipulado.

As caracterizações das microcápsulas de óleo de copaíba disponibilizadas pelo Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica comprovaram a similaridade da morfologia entre as microcápsulas através das análises de MEV. Os espectros de

infravermelho também confirmaram o encapsulamento satisfatório do óleo pelo material de parede. E a análise de granulometria após o peneiramento comprovou a eficiência do processo.

A partir dos resultados de PCA concluiu-se que o óleo de tungue é mais efetivo para o sistema, pois apresentou os valores mais positivos ao final do experimento e conseqüentemente a melhor proteção ao longo do tempo de exposição estudado. As imagens de estereoscópio confirmaram essa conclusão, visto que ao longo do tempo o sistema MCOT foi o que apresentou visualmente a melhor proteção.

A partir dos dados das curvas de polarização e dos ajuste conclui-se que ao se comparar a proteção obtida pela adição de microcápsulas de óleo de copaíba com as de óleo de tungue, os dois sistemas apresentaram valores similares em alguns dados, porém ao se analisar de maneira geral, as microcápsulas de óleo de tungue mostraram-se as mais protetivas contra corrosão para o sistema estudado.

8. REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. *Corrosão*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 6ª Edição, 2011.
2. KOCH, G. *et al.* International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE Int.** 2016.
3. CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
4. FRAUCHES-SANTOS, C., ALBUQUERQUE, M. A., OLIVEIRA, M. C. C. & ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Rev. Virtual Quim.** **6**, 293–309. 2014.
5. ZHELUDKEVICH, M. L. *et al.* Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science.** **52**, 602–611. 2010.

6. BEHZADNASAB, M., MIRABEDINI, S. M., ESFANDEH, M. & FARNOOD, R. R. Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. **Prog Org. Coatings** **105**, 212–224. 2017.
7. NESTEROVA, T., DAM-JOHANSEN, K. & KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Prog. Org. Coatings** **70**, 342–352. 2011.
8. GRIGORIEV, D. O., KÖHLER, K., SKORB, E., SHCHUKIN, D. G. & MÖHWALD, H. Polyelectrolyte complexes as a 'smart' depot for self-healing anticorrosion coatings. **Soft Matter** **5**, 1426–1432. 2009.
9. SAUVANT-MOYNOT, V., GONZALEZ, S. & KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Prog. Org. Coatings** **63**, 307–315. 2008.
10. LEAL, D. A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS COM DUPLA-FUNÇÃO CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA E BENZOTRIAZOL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS INTELIGENTES. Dissertação de Mestrado. **UFPR**. Paraná. 2016.
11. RESTREPO, M. B. *Estudo Do Efeito De Autorreparação Nos Revestimentos Aditivados Com Microcápsulas Contendo Óleo De Linhaça*. Dissertação de Mestrado. **USP**. São Paulo. 2012.
12. POSHADRI, A. & KUNA, A. Microencapsulation technology: A review. **J.Res. ANGRAU** **38**, 86–102. 2010.
13. ZHU, D. Y., RONG, M. Z. & ZHANG, M. Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Prog. Polym. Sci.** **49–50**, 175–220. 2015.

14. WANG, H. & ZHOU, Q. Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating. **Prog. Org. Coatings** 118, 108–115. 2018.
15. KURT ÇÖMLEKÇİ, G. & ULUTAN, S. Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems. **Prog. Org. Coatings** 121, 190–200. 2018.
16. VANDER VOORT, G. F. *et al.* ASM handbook. **Metallogr. Microstruct.** 9, 44073–0002 .2004.
17. LEAL, D. A., RIEGEL-VIDOTTI, I. C., FERREIRA, M. G. S. & MARINO, C. E. B. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corros. Sci.** 130, 56–63. 2018.
18. CASANOVA, F. & SANTOS, L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review. **J. Microencapsul.** 33, 1–17. 2016.
19. LOPES, D. B., SPERANZA, P. & MACEDO, G. A. *a New Approach for Flavor and Aroma Encapsulation. Nanotechnology in the agri-food industry. Novel approaches of nanotechnology in food.* Elsevier Inc., 2016.
20. MARTINS, I. M., BARREIRO, M. F., COELHO, M. & RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. **Chem. Eng. J.** 245, 191–200. 2014.
21. GUPTA, A. & DEY, B. Microencapsulation for controlled drug delivery: a comprehensive review. **Sunsari Tech. Coll. J.** 1, 48–54. 2013.
22. LAURO, M. R., DE SIMONE, F., SANSONE, F., IANNELLI, P. & AQUINO, R. P. Preparations and release characteristics of naringin and naringenin gastro-resistant microparticles by spray-drying. **J. Drug Deliv. Sci. Technol.** 17, 119–124. 2007.

23. LORENZO-LAMOS, M.L.; REMUNÁN-LÓPEZ, J.L.; ALONSO, M. . Design of microencapsulated chitosan microspheres for colonic drug delivery. **J. Control. Release** 52, 109–118. 1998.
24. AUGUSTIN, M. A. & SANGUANSRI, L. Encapsulation of food ingredients. **Food Australia**. 53, 220–223. 2016.
25. MADENE, A., JACQUOT, M., SCHER, J. & DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release - A review. *Int. J. Food Sci. Technol.* 41, 1–21. 2006.
26. DESAI, K. G. H. & PARK, H. J. Drying Technology : An Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. **Dry. Technol. An Int. J.** 23, 1361–1394. 2005.
27. BROWN, E. N., KESSLER, M. R., SOTTOS, N. R. & WHITE, S. R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **J. Microencapsul.** 20, 719–730. 2003.
28. SURYANARAYANA, C., RAO, K. C. & KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Prog. Org. Coatings** 63, 72–78. 2008.
29. SZABÓ, T., TELEGDI, J. & NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor - Their effects on self-healing capability of paints. **Prog. Org. Coatings** 84, 136–142. 2015.
30. SAMADZADEH, M., BOURA, S. H., PEIKARI, M., ASHRAFI, A. & KASIRIHA, M. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Prog. Org. Coatings** 70, 383–387. 2011.
31. TAPPIN, M. R. R. *et al.* Análise química quantitativa para a padronização do óleo de copaíba por cromatografia em fase gasosa de alta resolução. **Quim. Nova** 27, 236–240. 2004.

32. PIERI, F. A., MUSSI, M. C. & MOREIRA, M. A. S. Óleo de copaíba (*Copaifera* sp) Histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. **Rev. Bras. Pl. Med** 465–472. 2009.
33. VEIGA-JUNIOR, V. F. & PINTO, A. C. The *Copaifera* L. genus. **Quim. Nova** 25, 273–286. 2002.
34. SOUZA. A. R., , MOTA. D. P. , PAULA. S. R. D. & AGOSTINHO S. M. L. . Medidas de potencial de circuito aberto : um experimento para o ensino de Eletroquímica. **Química Nova**. 2005.
35. SILVA, R. & GONÇALVES, R. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PERFIL DE REVESTIMENTO ISOLANTE EM TESTES DE CORROSÃO-EROSÃO UTILIZANDO ELETRODO DISCO ROTATÓRIO. UFES. Vitória. 2012.
36. WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. **EdUSP**, 2003.
37. TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. 2. ed. São Paulo: **EdUSP**. 2005.
38. SERNA-GIRALDO, C. A. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 : avaliação por método de reativação eletroquímica , efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização. Dissertação de Doutorado. **USP**. São Paulo 1–197. 2006.
39. PANOSSIAN, Z., APARECIDA, C. & CARDOSO, J. L. Interpretação de curvas de polarização. **INTERCORR ABRACO**. 2014.
40. SURYANARAYANA, C., RAO, K. C. & KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Prog. Org. Coatings** 63, 72–78. 2008.

41. THANAWALA, K., KHANNA, A. S., SINGH RAMAN, R. K. Tung Oil-Urea Formaldehyde Microcapsules for Anti-Corrosive Self-Healing Epoxy Coatings. **Materials Science & Surface Engineering**. 3, 151-156. 2015
42. ALMDEIDA, J. B., Desenvolvimento de Filme Magnético Utilizando Maguemita Recoberta com Óleo de Copaíba. Dissertação de Mestrado. UNB. Brasília. 2014
43. NORMA EN ISO 8501. Protecção anticorrosiva de estruturas de aço por pintura. CIN - Corporação Industrial do Norte, SA. 2011.
44. FAYYAD, E. M., ALMAADEED, M. A.M JONES, A., ABDULLAH, A. M. Evaluation Techniques for the Corrosion Resistance of Self-Healing Coatings. **Int. J. Electrochem. Sci.** 9, 4989-5011. 2014.
45. COTTING, F., AOKI, I. V., Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containig silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**. 303, 310-318. 2016.
46. KOUHI, M., MOHEBBI, A., MIRZAEI, M., Evaluation of the corrosion inhibition effect of micro/nanocapsuled polymer coatings: a comparative study by use of EIS and Tafel experiments and the area under Bode plot. **Res. Chem. Intermed.** 39, 2049-2062. 2013.
47. NOVA User Manual. NOVA 1.10. Metrohm, Autolab B.V. 2013.
48. PONTES, J. F. R., BENDINELLI, E. V., AMORIM, C. C., SÁ, M. M., ORDINE, A. P. Effect of Corrosion Inhibitor Used in Surface Treatment on the Anticorrosive Performance of an Epoxy Paint System. **Materials Sciences and Application**. 7, 593-609. 2016.
49. OKONKWO, P. C., SHAKOOR, A., MOHAMED, A.M.A. Environmental Factors Affecting Corrosion of Pipeline Steel: A Review. **Int. J. of Mechanical and Production Engineering Research and Development**. 5, 57-70. 2015.

50. HIROMOTO, S. Corrosion of metallic biomaterials. **Metals for Biomedical Devices**. 99-121. 2010.