

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS**  
**EXATAS E DE ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**AVALIAÇÃO CÍCLICA ELETROQUÍMICA ACELERADA DE**  
**REVESTIMENTOS INTELIGENTES COM MICROCÁPSULAS DE**  
**URÉIA-FORMALDEÍDO COM NÚCLEO CONTENDO AGENTES**  
**DE AUTORREPARO**

**Daniela Maria Cecatto**

Caxias do Sul, 2025

**Daniela Maria Cecatto**

**AVALIAÇÃO CÍCLICA ELETROQUÍMICA ACELERADA DE  
REVESTIMENTOS INTELIGENTES COM MICROCÁPSULAS DE  
URÉIA-FORMALDEÍDO COM NÚCLEO CONTENDO AGENTES  
DE AUTORREPARO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lílian Vanessa Rossa Beltrami e coorientado pelo Prof. Dr. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C387a Cecatto, Daniela Maria

Avaliação cíclica eletroquímica acelerada de revestimentos inteligentes com microcápsulas de uréia-formaldeído com núcleo contendo agentes de autorreparo [recurso eletrônico] / Daniela Maria Cecatto. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2025.

Orientação: Lílian Vanessa Rossa Beltrami.

Coorientação: Ademir José Zattera.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Revestimentos. 2. Materiais auto-reparadores. 3. Corrosão e anticorrosivos. 4. Resinas epoxi. I. Beltrami, Lílian Vanessa Rossa, orient. II. Zattera, Ademir José, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 621.793

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

**Daniela Maria Cecatto**

**AVALIAÇÃO CÍCLICA ELETROQUÍMICA ACELERADA DE  
REVESTIMENTOS INTELIGENTES COM MICROCÁPSULAS DE  
URÉIA-FORMALDEÍDO COM NÚCLEO CONTENDO AGENTES  
DE AUTORREPARO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lílian Vanessa Rossa Beltrami e coorientado por Prof. Dr. Ademir José Zattera.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 DE FEVEREIRO DE 2025**

**Orientador:** Lílian Vanessa Rossa Beltrami / Universidade de Caxias do Sul

**Coorientador:** Ademir José Zattera / Universidade de Caxias do Sul

**Banca Examinadora:**

Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza / Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Vladimir Gonzalo Lavayen Jimenez / Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto / Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser meu guia, protetor e maior parceiro em todas caminhadas;

Aos meus pais, Valmir Cecatto e Inete Brezolin Cecatto, fontes da minha inspiração, meus maiores apoiadores e parceiros, que nunca me deixaram desistir, a vocês todo meu amor.

Ao meu noivo, Gabriel Tomazzoni Mazzarotto, sempre presente, sempre disposto a me ouvir e apoiar, um companheiro além do que eu poderia imaginar, com toda paciência e compressão.

Ao meu irmão Diego Cecatto e sua melhor criação, meu sobrinho Pedro Henrique Cecatto, por todo amor e carinho, risadas e descontração.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lílian Vanessa Rossa Beltrami, que sempre apoiou minhas ideias e mudanças do projeto, sempre incentivando meu desenvolvimento, além das ótimas contribuições não apenas relativas ao projeto quanto a minha caminhada.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Ademir José Zattera, por todo apoio, auxílio e motivação durante esta caminhada. Vocês são minha inspiração.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Camila Baldasso pelas contribuições em toda essa jornada do mestrado, pelos auxílios e pela motivação.

A todos do LCOR, Mateus Beltrami, Patricia Rocio Durañona Aznar Andrielen Vanzetto e Marielen Longhi, que em pouco tempo se tornaram grandes amigos, partilhamos diversos fardos nesse período e impactaram de forma imensurável na minha vida, todas as risadas e brincadeiras foram fundamentais para chegar até aqui.

A Universidade de Caxias do Sul e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias pela infraestrutura e oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS

AC - Corrente alternada

ACET - Técnica cíclica eletroquímica acelerada

APTES - (3-aminopropil) trietoxissilano

Cc - Capacitância do revestimento

Cdl - Capacitância de dupla camada

DC - Corrente contínua

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA - metil metacrilato

NaCl – Cloreto de Sódio

POTS - 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octil trietoxissilano

PUF – Poli (Ureia-Formaldeído)

Rp - Resistência a polarização

Rpo - Resistência dos poros

TEOS -Tetraetil orthosilicato

TGA – Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2.3.	JUSTIFICATIVA.....	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1.	REVESTIMENTOS INTELIGENTES DE AUTORREPARO.....	20
3.1.1.	Micro e nano cápsulas em revestimentos inteligentes de autorreparo....	24
3.1.2.	Métodos de síntese de microcápsulas para revestimentos de autorreparo.....	27
3.2.	PRECURSORES ALCÓXIDOS DE SILÍCIO.....	28
3.2.1.	Micro e nano cápsulas com precursores alcóxidos de silício em revestimentos de autorreparo.....	31
3.3.	INIBIDORES DE CORROSÃO.....	34
3.4.	REVESTIMENTOS EPÓXI EM AÇO CARBONO.....	39
3.5.	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1.	MATERIAIS.....	49
4.2.	MÉTODOS.....	49
4.2.1.	Desenvolvimento do método de síntese das microcápsulas.....	51
4.2.2.	Desenvolvimentos das microcápsulas pelo método selecionado com diferentes núcleos ativos.....	52
4.2.3.	Aplicação dos revestimentos sobre o substrato metálico.....	53
4.3.	CARACTERIZAÇÕES.....	55
4.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	55
4.3.2.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.3.3.	Caraterização eletroquímica.....	57
4.3.4.	Espectroscopia de emissão atômica.....	58
4.3.5.	Resistência ao impacto.....	58
4.3.6.	Aderência.....	59
4.3.7.	Dureza a lápis.....	59
4.3.8.	Ensaio de exposição a névoa salina ( <i>Salt Spray</i> ).....	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60

5.1.	DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE MICROCÁPSULAS.....	60
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS COM NÚCLEO ATIVO PRODUZIDAS PELO MÉTODO PRÉ-POLIMERIZAÇÃO .....	61
5.2.1.	Morfologia das microcápsulas produzidas .....	61
5.2.1.	Composição química das microcápsulas .....	65
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO .....	71
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO EPÓXI COM MICROCÁPSULAS COM NÚCLEOS ATIVOS .....	72
5.4.1.	Propriedades eletroquímicas.....	72
5.4.2.	Dureza à lápis .....	90
5.4.3.	Resistência ao impacto .....	90
5.4.4.	Aderência.....	92
5.4.5.	Propriedades morfológicas .....	93
5.4.6.	Ensaio de exposição a névoa salina ( <i>Salt Spray</i> ).....	95
6.	CONCLUSÕES .....	97
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
	REFERÊNCIAS .....	100

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Análise de composição química do aço carbono .....	71
Tabela 2- Tempo de duração das análises que compreendem um ciclo de ACET..	73
Tabela 3 - Módulo da impedância em 0,01 Hz das amostras no primeiro e sexto ciclo de ACET.....	76

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição de amostras de microcápsulas contendo diferentes núcleos ativos .....	53
Quadro 2 - Relação de amostras de revestimento produzidas e sua nomenclatura.....	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Objetivos para o desenvolvimento sustentável da organização das nações unidas. Fonte: (ONU, 2023) .....	19
<b>Figura 2.</b> Fluxograma explanando os tipos de revestimento inteligentes. Adaptado de Chen et al. (2023): .....	21
<b>Figura 3.</b> Exemplo de mecanismo de regeneração de um revestimento inteligente com propriedades de autorreparo. Adaptado de Nazeer; Madkour (2018) .....	22
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo da estrutura de uma microcápsula. Fonte: O autor (2024) .....	24
<b>Figura 5</b> - Ligações de precursores alcóxidos de silício com substratos metálicos. Adaptado de: Zheludkevich et al. (2007) .....	31
<b>Figura 6</b> - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de microesferas de silício com poros fechados (a) e abertos (b) Fonte: (He; Shi, 2009).....	33
<b>Figura 7</b> - Estrutura do imidazol (Sigma Aldrich, 2024) .....	36
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática da adsorção de inibidores de corrosão na superfície do substrato metálico Fonte: (Kedimar; Rao; Rao, 2024) . .....	37
<b>Figura 9.</b> Estrutura da molécula de epóxi (Sigma Aldrich, 2024).....	40
<b>Figura 10.</b> Esquema da análise ACET ao longo do tempo. Adaptado de D’Elia et al., (2022) .....	43
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo da falha de revestimentos durante ACET. Adaptado de Abdolah Zadeh; Van Der Zwaag; García, (2016) .....	44
<b>Figura 12.</b> Circuitos equivalentes oriundos das análises de ACET sem acúmulo produtos de corrosão (a) e com acúmulo (b). Adaptado de D’Elia et al. (2022).....	45
<b>Figura 13.</b> Fluxograma descritivo da metodologia adotada nesta pesquisa. Fonte: O Autor (2024) .....	50
<b>Figura 14</b> - Fluxograma representativo do método 1 pré-polimerização de preparo de microcápsulas. Fonte: O autor (2024) .....	52
<b>Figura 15</b> - Esquema representativo da fosfatização do substrato metálico. Fonte: O autor (2024) .....	54
<b>Figura 16</b> - Seção transversal do sistema metal-revestimento embutido em resina. Fonte: O autor (2024) .....	56
<b>Figura 17-</b> Exemplo de apresentação das micrografias de seção transversal das amostras embutidas em resina. Fonte: O autor (2024) .....	56
<b>Figura 18</b> - Célula eletroquímica utilizado no ensaio de ACET. Fonte: O Autor (2024) .....	58
<b>Figura 19</b> - . MEV-FEG das amostras produzidas através do método pré polimerização em magnitude de (a) 500 x, (b) 2 kx e (c) 6 kx e pelo método polimerização in situ em magnitude de (d) 500 x, (e) 2 kx e (f) 6 kx.....	60
<b>Figura 20</b> - EDS das amostras de microcápsulas obtidas através do método pré-polimerização (a) e método polimerização in situ (b). Fonte: O autor (2024) .....	61
<b>Figura 21</b> - Microscopia eletrônica de varredura ( MEV-FEG) das amostras MEp em (a) 5kx e (b) 10 kx, MEpIM (d) 5kx e (e) 10 kx, MSi em (g) 5kx e (h) 10 kx, MSiIM em (aj) 5kx e (k) 10 kx, além das distributivas dos diâmetros das microcápsulas Mep (c), MEpIM (f), MSi (i) e MSiIM (l). Fonte: O autor (2024). .....	64
<b>Figura 22</b> - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da amostra MEp em magnitude de 10kx demonstrando a integridade e aglutinação das amostras. Fonte: O autor (2024).....	65

<b>Figura 23</b> - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MEp. Fonte: O autor (2024). .....	66
<b>Figura 24</b> - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MEpIM. Fonte: O autor (2024). .....	66
<b>Figura 25</b> - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MSiIM. Fonte: O autor (2024). .....	67
<b>Figura 26</b> - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MSi. Fonte: O autor (2024). .....	67
<b>Figura 27</b> - Espectroscopia por transformada de Fourier das amostras MEp e MEpIM, juntamente aos componentes da parede (PUF) e do núcleo (epóxi e imidazol). Fonte: O autor (2024). .....	68
<b>Figura 28</b> - Espectroscopia por transformada de Fourier das amostras MSi e MSiIM, juntamente aos componentes da parede (PUF) e do núcleo (precursor alcóxido de silício e imidazol). Fonte: O autor (2024). .....	70
<b>Figura 29</b> . Metalografia do substrato de aço carbono (a) 100X e (b) 500 x. Fonte: O autor (2024). .....	72
<b>Figura 30</b> – Gráficos representativos da densidade de corrente durante o ciclo de polarização catódica das amostras a decorrer do ACET até ocorrer contato efetivo da célula eletroquímica. Fonte: O autor (2024). .....	74
<b>Figura 31</b> – Diagramas de bode, módulo da impedância x frequência (a) e ângulo fase x frequência (b) das amostras em seu primeiro e sexto de ciclo de ACET. Fonte: O autor (2024). .....	75
<b>Figura 32</b> - Diagramas de Nyquist de todas as amostras (a), aproximando na amostra MSi15 (b) e dando ênfase em Ep0, MSiIM15 e MEpIM15 (c), em seu primeiro e sexto de ciclo de ACET. Fonte: O autor (2024). .....	78
<b>Figura 33</b> - Resistência dos poros (Rpo)(a), capacitância do revestimento (Cc) (b) das amostras de revestimentos ao longo dos seis ciclos de ACET. Fonte: O autor (2024). 80	
<b>Figura 34</b> - Resistência do eletrólito (Re) das amostras de revestimentos ao longo dos seis ciclos de ACET. Fonte: O autor (2024). .....	81
<b>Figura 35</b> – Gráfico da densidade de corrente durante os ciclos de ACET das amostras estudadas. Fonte: O autor (2024). .....	83
<b>Figura 36</b> – (a) Gráfico da etapa de relaxamento (potencial de circuito aberto) durante o primeiro e o sexto ciclo de ACET e (b) microscopia ótica pós ACET das superfícies das amostras estudadas. Fonte: O autor (2024). .....	84
<b>Figura 37</b> - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos revestimentos Ep0 (a), EpMEp15 (b) EpMEpIM15 (c) EpMSi15 (d) e EpMSiIM15 (e) após os seis ciclos de ACET na região do corte superficial. Fonte: O autor (2024). .....	88
<b>Figura 38</b> - Esquema representativo do mecanismo de reparo dos revestimentos gerados. Fonte : O Autor (2025). .....	89
<b>Figura 39</b> – Imagens dos revestimentos Ep0, EpMep15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de resistência ao impacto direto. Fonte: O autor (2024). .....	91
<b>Figura 40</b> - Imagens dos revestimentos Ep0, EpMep15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de resistência ao impacto reverso. Fonte: O autor (2024). ....	91
<b>Figura 41</b> - Imagens dos revestimentos Ep0, EpMep15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de aderência. Fonte: O autor (2024). .....	92
<b>Figura 42</b> - Morfologia da seção transversal em corte das amostras de revestimento Ep0(a), EpMSi15 (b), EpMSiIM (c), EpMEp15 (d) e EpMEpIm15 (e) através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Fonte: O autor (2024). .....	93

<b>Figura 43-</b> microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) da amostra padrão Ep0 e EpMEpIM15. Fonte: O autor (2024). .....	94
<b>Figura 44 -</b> Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) da superfície dos revestimentos produzidos.....	95
<b>Figura 45 -</b> Amostras de revestimento antes e após 144 h de ensaio de névoa salina. Fonte: O autor (2024). .....	96

## RESUMO

A corrosão de metais causa grandes perdas econômicas, representando até 3% do PIB. Técnicas como revestimentos e inibidores químicos são usadas para controlá-la, mas esses revestimentos podem falhar com o tempo. Revestimentos inteligentes, capazes de autorreparo, surgem como uma solução promissora, regenerando danos e restaurando a proteção. A adição de microcápsulas com núcleos ativos e inibidores de corrosão, como o imidazol, melhora a eficácia desses revestimentos, tornando-os mais resistentes a falhas e aumentando sua durabilidade. Assim sendo, este estudo desenvolve um revestimento inteligente de autorreparo com resina epóxi, microcápsulas com parede de ureia-formaldeído e núcleo ativo de epóxi, precursor alcóxido de silício e imidazol aplicados sobre aço carbono fosfatizado. Dois métodos de síntese de microcápsulas foram testados. Um método de pré-polimerização e um método de polimerização *in situ*. O método de síntese das microcápsulas foi selecionado de acordo com a morfologia dentre os avaliados neste trabalho, e em seguida, as microcápsulas foram produzidas e tiveram sua composição química avaliada e confirmada através de análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A técnica de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) avaliou a morfologia das microcápsulas e seus diâmetros médios, que foram de 4,15  $\mu\text{m}$ , 3,17  $\mu\text{m}$ , 2,56  $\mu\text{m}$  e 2,18  $\mu\text{m}$  para MEp (núcleo ativo de epóxi), MEpIM (núcleo ativo de epóxi e imidazol), MSi (núcleo ativo de precursor alcóxido de silício), e MSiIM (núcleo ativo de precursor alcóxido de silício e imidazol), respectivamente. Nos ensaios eletroquímicos a amostra Ep0, composta apenas por resina epóxi, teve o menor módulo de impedância e ângulo de fase em comparação com outras amostras produzidas. As amostras contendo microcápsulas apresentaram melhor desempenho anticorrosivo e autorreparo ao longo dos ciclos de ACET. Os valores de impedância no sexto ciclo foram para EpMEp15, EpMEpIm15, MSi15 e MSiIM15 foram  $|z|_{0,01} = 17960 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $|z|_{0,01} = 1580 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $|z|_{0,01} = 3860 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $|z|_{0,01} = 929 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, superando o revestimento padrão de resina epóxi ( $|z|_{0,01} = 506 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Em comparação com as amostras contendo apenas resina epóxi e precursor alcóxido de silício, as amostras com núcleo ativo de imidazol reduziram o desempenho eletroquímico do sistema de autorreparo. O ensaio de dureza indicou aumento da dureza do revestimento com a adição de microcápsulas, indo de H para 2H em comparação a resina epóxi. Os ensaios de impacto direto e reverso revelaram fragilidade dos revestimentos contendo microcápsulas em comparação a resina epóxi, apresentando trincas e deslocamento. Contudo, adição de microcápsulas não afetou a aderência ao substrato metálico. Os testes de névoa salina confirmaram que as microcápsulas melhoraram a resistência à corrosão em comparação com a resina epóxi. Os resultados permitiram concluir que a utilização de um sistema de autorreparo com microcápsulas com núcleo ativo de epóxi, precursor alcóxido de silício e imidazol se demonstram promissoras, garantindo maior proteção à corrosão a resina epóxi sobre aço carbono, mesmo quando danificados.

**Palavras-chave:** revestimentos inteligentes, autorreparo, microcápsulas, ACET.

## ABSTRACT

Metal corrosion causes major economic losses, accounting for up to 3% of GDP. Techniques such as coatings and chemical inhibitors are used to control it, but these coatings can fail over time. Smart, self-healing coatings emerge as a promising solution, regenerating damage and restoring protection. The addition of microcapsules with active nuclei and corrosion inhibitors, such as imidazole, improves the effectiveness of these coatings, making them more resistant to failure and increasing their durability. Therefore, this study develops an intelligent self-healing coating with epoxy resin, microcapsules with urea-formaldehyde wall and active epoxy core, silicon alkoxide precursor and imidazole applied on phosphatized carbon steel. The method of synthesis of microcapsules was selected according to morphology among those evaluated in this work, and then the microcapsules were produced and had their chemical composition evaluated and confirmed through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The scanning electron microscopy technique with field emission source (SEM-FEG) evaluated the morphology of the microcapsules and their mean diameters, which were 4.15  $\mu\text{m}$ , 3.17  $\mu\text{m}$ , 2.56  $\mu\text{m}$ , and 2.18  $\mu\text{m}$  for MEp, MEpIM, MSi, and MSiIM respectively. In the electrochemical tests The Ep0 sample, composed only of epoxy resin, had the lowest impedance modulus and phase angle compared to other samples produced. Samples containing microcapsules showed better anticorrosive and self-repair performance throughout the ACT cycles. The impedance values in the sixth cycle were for EpMEp15, EpMEpIm15, MSi15 and MSiIM15 were  $|z|_{0.01} = 17960 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $|z|_{0.01} = 1580 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $|z|_{0.01} = 3860 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $|z|_{0.01} = 929 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectively, surpassing the standard epoxy resin coating ( $|z|_{0.01} = 506 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Compared to samples containing only epoxy resin and silicon alkoxide precursor, samples with imidazole active core reduced the electrochemical performance of the self-repair system. The hardness test indicates an increase in the hardness of the coating with the addition of microcapsules, going from H to 2H compared to pure epoxy resin. The direct and reverse impact tests revealed fragility of the coatings containing microcapsules compared to pure epoxy resin, presenting cracks and detachment. However, the addition of microcapsules did not affect the adhesion to the metal substrate. Salt spray tests confirmed that the microcapsules improved corrosion resistance compared to pure epoxy resin. The results allowed us to conclude that the use of a self-repair system with microcapsules with an active nucleus of epoxy, precursor silicon alkoxide and imidazole are promising, ensuring greater protection against corrosion of epoxy resin on carbon steel, even after the insertion of a cut exposing the substrate.

**Keywords:** smart coatings, self-healing, microcapsules, ACET, corrosion inhibitors.

## 1. INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de metais são descartadas todos os anos devido a ação da corrosão. De acordo com a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), em seu relatório de 2021, é difícil quantificar o valor exato gerado com gastos devido a corrosão. Contudo, é seguro utilizar ao menos 3% do produto interno bruto (PIB) do país como gastos correspondentes a ação corrosiva em metais. Algumas formas de controlar a corrosão são através do uso de revestimento superficiais, inibidores químicos, alteração da estrutura do material e alteração o *design* do sistema a fim de proteger as partes metálicas (ABRACO, 2021; Khan *et al.*, 2022).

Existem diversas classes de revestimentos inorgânicos e orgânicos. Dentre os revestimentos orgânicos, destaca-se o uso de materiais poliméricos, devido sua capacidade de formar uma camada protetora no material, impedindo o ataque por espécies corrosivas, como oxigênio, água e os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$  (Habib *et al.*, 2021). Pode-se ainda utilizar-se de pré-revestimentos como os a base de precursores alcóxidos de silício ou fosfatos, com o intuito de promover uma maior adesão do revestimento polimérico ao substrato metálico e assim um melhor desempenho protetivo. Assim sendo, essa camada acaba por não aprimorar suficientemente o revestimento, podendo apresentar degradações e falhas por riscos, envelhecimento e atuação de forças externas. Devido à dificuldade de localizar e reparar o dano na maioria dos casos, o efeito protetivo desses revestimentos expostos a falhas é reduzido, tornando o uso de revestimentos inteligentes uma alternativa a remediação desse problema (Han *et al.*, 2022).

Revestimentos inteligentes possuem um papel fundamental em atingir proteção anticorrosiva em metais, podendo atuar de diversas formas, como na remediação de falhas ou gerando um autorreparo superficial. Contudo, a fabricação deste tipo de revestimento ainda é um desafio (Huangfu *et al.*, 2023). Conceitualmente, revestimentos inteligentes de autorreparo podem espontaneamente regenerar estragos superficiais e restaurar as capacidades protetivas de um revestimento, com nenhuma ou mínima intervenção externa, atraindo interesse nas últimas décadas (Huang *et al.*, 2022).

Esses fatores tornam revestimentos inteligentes com capacidade de autorreparo uma estratégia promissora em revestimentos de substratos metálicos. Uma das formas de atingir esta capacidade é através da adição de microcápsulas com um núcleo ativo

regenerativo à camada protetiva. Pode-se ainda desenvolver um sistema variando o número e espessura das camadas protetivas, onde cada camada costuma possuir uma função. Essa função pode alternar entre inibição de corrosão, adesão ao substrato, hidrofobia, resistência a desgastes e resistência à incrustação (Liu *et al.*, 2023; Montemor, 2014).

As possíveis deficiências dos filmes protetivos geram a necessidade da adição de inibidores de corrosão, a fim de atuarem como reforços protetivos à camada polimérica. Inibidores de corrosão são compostos usualmente adicionados ao meio líquido ou corrosivo capazes de retardar o princípio da corrosão, formando um filme passivo na superfície do metal. Um dos compostos mais empregados como inibidor anticorrosivo é o imidazol (Dehghani *et al.*, 2023).

Assim sendo, este estudo se propõe a desenvolver um revestimento inteligente com capacidade de autorreparo, baseado em resina epóxi, tendo como substrato metálico aço carbono fosfatizado. O sistema de autorreparo proposto será através de microcápsulas com parede de ureia-formaldeído. Os núcleos ativos utilizados serão a base de precursores de alcóxido de silício, epóxi, além da adição de imidazol, visto que a maioria dos estudos envolvendo inibidores de corrosão trata da sua dispersão no meio ou aplicado diretamente ao revestimento. Além disso, o estudo também visa aplicar especialmente a *accelerated cyclic electrochemical technique* (ACET), almejando avaliar em menor tempo a resistência e capacidade de autorreparo das amostras obtidas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades anticorrosivas e de autorreparo de revestimentos de epóxi com adição de microcápsulas com parede de ureia-formaldeído com núcleo preenchido por diferentes materiais ativos (epóxi, imidazol ou precursor alcóxido de silício) quando aplicados sobre o substrato de aço carbono.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a técnica mais adequada para a síntese das microcápsulas à base de ureia-formaldeído e núcleo de epóxi, de acordo a capacidade de encapsulamento, dimensões e dispersão das microcápsulas formadas.
- Analisar a morfologia e a composição química das microcápsulas à base de ureia-formaldeído com diferentes materiais ativos como núcleo (epóxi, precursor alcóxido de silício e imidazol), produzidas a partir do método previamente selecionado.
- Avaliar o efeito reparador das microcápsulas quando adicionadas ao revestimento à base de resina epóxi e aplicado sobre o aço carbono, por meio da análise cíclica eletroquímica acelerada (ACET).
- Avaliar as propriedades mecânicas, físicas e morfológicas dos revestimentos de resina epóxi e microcápsulas desenvolvidas, quando aplicadas sobre o aço carbono.
- Verificar a influência da adição das microcápsulas ao revestimento à base de resina epóxi quanto a proteção contra a corrosão mediante exposição das amostras à nevoa salina.

### 2.3. JUSTIFICATIVA

Esta proposta busca o desenvolvimento de revestimentos inteligentes de

autorreparo visando aumentar a vida útil de revestimentos e de metais em suas aplicações, podendo assim reduzir os gastos com substituição, reciclagem e descarte dos materiais envolvidos no sistema onde o metal se encontra. Pode-se alinhar este trabalho a alguns objetivos para o desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU), que estão dispostos na Figura 1. O objetivo 8, “trabalho decente e crescimento econômico”, pode ser encaixado devido a diretriz de crescimento econômico sustentável. O estudo também se enquadra no objetivo 9, “indústria, inovação e infraestrutura” e no objetivo 12, “produção e consumo responsáveis”, como uma redução de consumo e aumento de vida útil de peças metálicas em suas aplicações. Ainda no objetivo 12, o fator de pesquisa, inovação e desenvolvimento podem ser destacados no trabalho. A pesquisa busca não apenas desenvolver microcápsulas com alternativas de núcleo ativo aos já propostos na literatura, mas propor a aplicação de um método, pouco difundido devido à sua complexidade, na avaliação das propriedades de autorreparo dos revestimentos.



**Figura 1** - Objetivos para o desenvolvimento sustentável da organização das nações unidas. Fonte: (ONU, 2023)

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

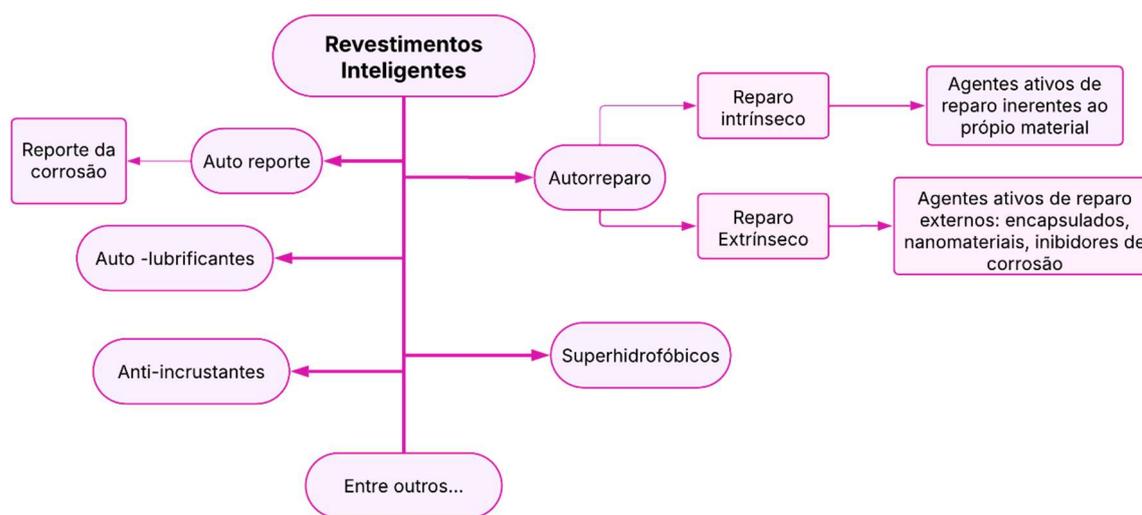
#### 3.1. REVESTIMENTOS INTELIGENTES DE AUTORREPARO

Corrosão pode ser definida como uma degradação química ou eletroquímica das propriedades do metal devido a suas interações com o ambiente. Esse processo envolve o deslocamento dos íons do metal para o eletrólito do ânodo, assim sendo, essas reações necessitam de um elemento receptor de elétrons, como oxigênio ou íons de hidrogênio (Gentil, 2022; Ouakki; Galai; Cherkaoui, 2022). Quando uma ação externa do ambiente afeta a integridade do material é necessário isolá-lo do meio prejudicial. Revestimentos superficiais projetados para a proteção contra a corrosão devem ser barreiras físicas efetivas, impedindo o ataque de substâncias agressivas ao substrato metálico (Montemor, 2014). Uma forma de tornar revestimentos ainda mais efetivos é o uso de camadas protetoras inteligentes.

Nazeer e Madkour (2018) definem o conceito de revestimentos inteligentes como revestimentos capazes de reagir às condições do ambiente e iniciar respostas adequadas a esse estímulo. Ainda de acordo com os autores, ao se pensar em revestimentos inteligentes associa-se a formação de uma camada passiva superficial que não possui capacidade de alterar as condições do sistema onde está inserido. Contudo, a tecnologia empregada neste tipo de revestimento recentemente está mais orientada a controlar composição molecular e a morfologia do revestimento. Apesar dos tipos diversificados de revestimentos inteligentes, os autores ainda destacam que os mais abundantes são revestimento de autorreparo e revestimento autolimpante (Nazeer; Madkour, 2018). Na Figura 2 está disposto um fluxograma que exemplifica alguns tipos de revestimentos inteligentes.

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparo são caracterizados por camadas protetivas anticorrosivas capazes de selar uma falha ou defeito na superfície do substrato, restaurando o revestimento parcial ou integralmente, sem a necessidade de uma interferência externa. Algumas formas de atingir o autorreparo dos filmes anticorrosivos ocorrem pela adição de agentes inibidores, de nanocompósitos e nanomateriais. Alguns exemplos de agentes de autorreparo são zircônia (Chen; Fu, 2012; Habib *et al.*, 2021) e o grafeno (Huangfu *et al.*, 2023; Rassouli; Naderi; Mahdavin, 2018)

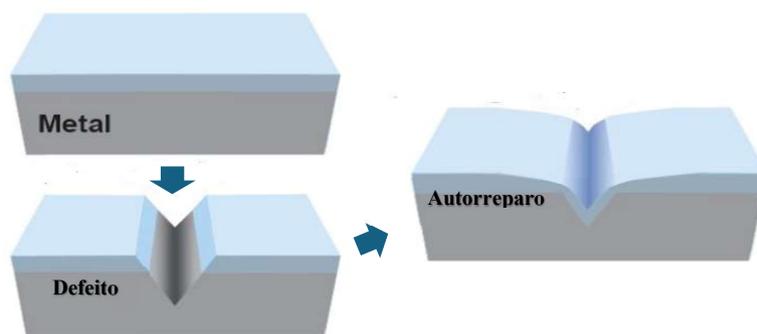
e suas variações, além da adição de zeólitas (Dias *et al.*, 2012) ou ainda adição de micro ou nano cápsulas com diferentes paredes, como ureia-formaldeído (Han *et al.*, 2022; Njoku *et al.*, 2019; Zotiadis *et al.*, 2021) e quitosana (Liu *et al.*, 2023), e núcleos ativos, como epóxi (Han *et al.*, 2022; Tzavidi *et al.*, 2020), alcóxidos de sílico (Ma *et al.*, 2022), inibidores (Huang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2020) e quinolina (Liu *et al.*, 2023; Njoku *et al.*, 2019).



**Figura 2.** Fluxograma explicando os tipos de revestimento inteligente. Adaptado de Chen *et al.* (2023):

A Figura 3 apresenta um esquema representativo da forma de atuação simplificada de um revestimento inteligente com propriedades de autorreparo. Ainda, revestimentos inteligentes de autorreparo podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Métodos intrínsecos se baseiam na quebra e reorganização das cadeias, podendo atingir a regeneração em nível molecular, sendo esta característica inerente ao material do revestimento. O autorreparo extrínseco trata da adição de componentes ativos ao revestimento que atuam como inibidores de corrosão, agentes selantes ou reparadores da estrutura superficial do material (Chen *et al.*, 2023; Nazeer; Madkour, 2018).

Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparo podem liberar o componente previamente adicionado ao revestimento tão logo haja a demanda da superfície através de fissuras ou degradações que ocorram. A maioria dos estudos com revestimento inteligentes são com epóxi como matriz polimérica, devido a sua estrutura que impede a migração dos inibidores à própria matriz de epóxi (Lin *et al.*, 2022).



**Figura 3.** Exemplo de mecanismo de regeneração de um revestimento inteligente com propriedades de autorreparo. Adaptado de Nazeer; Madkour (2018)

Li *et al.* (2023) desenvolveram um revestimento flexível com capacidade de autorreparo utilizando epóxi acrílico, introduzindo uma ligação de dissulfídio na resina. Além disso, incorporou nanopartículas de óxido de silício construindo uma superfície também superhidrofóbica. Um agente compatibilizante à base de silano foi utilizado para aumentar a resistência à abrasão do revestimento. O revestimento atingiu  $155^\circ$  na análise de ângulo de contato com água, enquanto seu autorreparo atingiu 97% de eficiência e 40% de aumento de resistência à abrasão ao se comparar ao revestimento padrão de epóxi.

Liu *et al.* (2023) desenvolveram um revestimento inteligente baseado em resina epóxi com propriedades de autorreparo e de auto-reporte, capazes de reportar ao sinal de presença de corrosão. Os autores utilizaram nanotubos de haloisita carregados com hidroxiquinolia e parede de quitosana em um substrato de aço. Ensaio de impedância eletroquímica e *salt-spray* indicaram melhoras nas propriedades anticorrosivas a se comparar a amostra padrão revestida com resina epóxi, pois apresentaram menos produto de corrosão na região de corte. Além disso, ao serem expostas a ambientes corrosivos apresentaram coloração verde acentuada ao sinal de corrosão na amostra, indicando a capacidade do revestimento de reportar o início da corrosão. Os autores ainda concluíram que a capacidade de regeneração do material foi atingida.

Yoshimoto, Fathona e Yabuki (2023) estudaram a combinação de inibidores de corrosão, alginato de sódio, nitrato de cálcio juntamente com nanofibras de celulose como caminhos de entrega de autorreparo anticorrosivo. Avaliaram suas propriedades de regeneração através de espectroscopia de impedância eletroquímica, criando fissuras na superfície protetiva e deixando as amostras imersas em solução corrosiva de cloreto de sódio 0,05 % m/v. Após a análise, notou-se que as amostras apresentaram a formação de

um filme espesso na parte da superfície que estava arranhada, completamente aderido ao revestimento primário com auxílio da nanocelulose. A primeira camada deste filme espesso consiste em uma cobertura fina formada pelos íons de nitritos, seguido por uma camada mais espessa de alginatos e cálcio, sendo a ordem de formação de camadas a mesma de liberação dos inibidores pela camada protetiva.

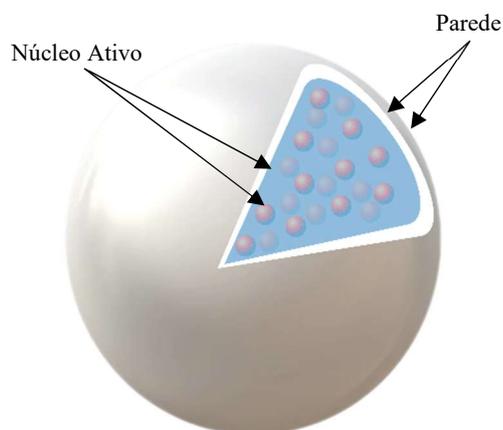
Zhou *et al.* (2020) desenvolveram nanocápsulas baseadas em nanopartículas de sílica porosa e com núcleo com estruturas de imidazol e zeólitas. Essas partículas atuaram como material de sacrifício. Um inibidor de corrosão a base de benzotriazol também foi disperso no revestimento epóxi. A presença das partículas de sílica leva à ocorrência de interações covalentes com a resina epóxi, que favorecem a distribuição e geram um material mais compatível. Com auxílio de análises eletroquímicas constatou-se um aumento das propriedades anticorrosivas em comparação com amostras de resina epóxi sem modificação, além de observarem propriedades de autorreparo nos revestimentos desenvolvidos.

Han *et al.* (2022) estudaram a aplicação de microcápsulas com parede de poliuréia formaldeído com núcleo ativo de copolímero de epóxi/polianilina dispersas em um revestimento também de polianilina e epóxi. Essas microcápsulas foram então aplicadas a um substrato de aço carbono já com ação de corrosão, e, portanto, depósito de óxido em sua superfície. Os resultados obtidos durante as pesquisas mostraram que a adição de 15% de microcápsulas em massa mostrou melhor capacidade regenerativa na superfície fissurada. Foi possível observar a regeneração através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e de espectroscopia de impedância eletrônica.

A síntese e método de obtenção das microcápsulas possui papel fundamental no sucesso de revestimentos de autorreparo com auxílio de encapsulados, para tanto é necessário avaliar os métodos utilizados por diferentes autores, que pode variar de acordo com o núcleo ativo e a parede desejada em seu material. Incorporar o agente ativo de autorreparo diretamente na matriz polimérica torna o sistema protetivo em um sistema de proteção corrosiva ativo (Althaqafi; Satterthwaite; Silikas, 2020; Chen *et al.*, 2023).

Contudo, sistemas desse tipo tem desvantagens, tais como o possível consumo completo do agente antes mesmo da solicitação por uma falha da superfície. Além disso, existe a possibilidade de possuírem baixa compatibilidade com a matriz, dificultando a incorporação dos materiais ao polímero e podendo até mesmo fragilizar o revestimento. Diante disso, revestimentos de autorreparo com agentes ativos encapsulados se tornam

uma alternativa, contornando todas as desvantagens de um sistema de proteção corrosiva ativa. Existem diversas formas de sintetizar microcápsulas baseado em suas paredes e núcleos ativos (Chen *et al.*, 2023). Na Figura 4 se encontra um esquema representativo de uma microcápsula demonstrando sua estrutura.



**Figura 4.** Esquema representativo da estrutura de uma microcápsula. Fonte: O autor (2024)

### 3.1.1. Micro e nano cápsulas em revestimentos inteligentes de autorreparo

O estudo de síntese e aplicação de microcápsulas tem atraído atenção de pesquisadores desde a década de 90. Diversos núcleos ativos e aplicações são investigados, desde medicamentos, corantes, agentes de reparo e materiais com capacidade de armazenar energia, sendo empregados nas mais diversas aplicações, especialmente em revestimentos inteligentes, podendo ser aplicadas com função de autorreparo, auto-reporte e como anti-incrustantes (Chen *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2012)

As paredes das microcápsulas para revestimentos de autorreparo podem ser constituídas de diversos materiais, como por exemplo metil metacrilato (Tao *et al.*, 2021), poliuretano e compostos com isocianato (Kardar, 2016; Sun *et al.*, 2016), grafeno (Wu *et al.*, 2023, p. 202), poliestireno (Maleki; Vafaenezhad; Eslami-Farsani, 2024), poli(melamina-formaldeído) (Allahdini; Jafari; Momen, 2023), poli ( ureia-formaldeído) (PUF) (Han *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2022; Mirabedini *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2024).

A poli (ureia-formaldeído) (PUF) é o material mais abundante na aplicação de microcápsulas de autorreparo devido suas propriedades. PUF possui propriedades mecânicas, impermeabilidade, baixo custo e resistência química quando comparado aos

demais materiais comumente utilizados como parede em microcápsulas. Outra vantagem de se utilizar PUF nas paredes de microcápsulas é que fornecem resistência o suficiente para garantir integridade das cápsulas durante as etapas de aplicação e manipulação, ao mesmo tempo que possuem a capacidade de se romper ao sofrer danos (Zotiadis *et al.*, 2021).

Dentre os agentes de autorreparo encapsulados pode-se citar nanomateriais, como nanopartículas de grafeno (Wu *et al.*, 2023), nanopartículas de carbetto de silício (Maleki; Vafaenezhad; Eslami-Farsani, 2024), derivados de isocianato (Sun *et al.*, 2016), inibidores de corrosão, tais como hidroxiquinolina (Ghamsarizade *et al.*, 2023), óleo de linhaça (Lang; Zhou, 2017; Maleki; Vafaenezhad; Eslami-Farsani, 2024; Mirabedini *et al.*, 2019; Nesterova *et al.*, 2012). Ainda pode-se encapsular precursores alcóxidos de silício (Huang; Zhang; Yang 2012; Ma *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2023) e resina epóxi (Han *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2012; Tao *et al.*, 2021; Tzavidi *et al.*, 2020a; Zotiadis *et al.*, 2021).

Resinas epóxi são núcleos ativos de autorreparo de destaque devido à capacidade de reagir com diversos grupos de aminas e anidridos, assim, realizando sua cura em diferentes temperaturas. Ainda se destaca sua adesão a diversos substratos, além de sua capacidade de se manter estável até temperaturas mais elevadas. Contudo, um ponto negativo é a alta viscosidade de resinas epóxi comerciais gerando necessidade de uso de solventes para determinadas aplicações em microcápsulas (Liu; Li; Cheng, 2012).

Quanto à concentração de microcápsulas em revestimentos de autorreparo, são utilizadas as mais diversas proporções a depender do núcleo ativo e paredes utilizadas. Autores como Han *et al.* (2022) obtiveram a concentração e 15% em massa de microcápsulas, com paredes de ureia-formaldeído e núcleo de epóxi como a mais eficiente em termos de autorreparo dentre as amostras testadas, conforme previamente mencionado.

Rozza *et al.* (2024) desenvolveram microcápsulas com parede de ureia-formaldeído para compósitos dentais com propriedades de autorreparo. Apesar de não se tratar de revestimentos é possível correlacionar os resultados do compósito, em termos de autorreparo, aos revestimentos. Os autores utilizaram diferentes teores em massa de microcápsulas (5%, 7,5% e 10%) e observaram, que apesar de maiores teores poderem apresentar interferências nas propriedades mecânicas do compósito, sua capacidade de reparo está proporcionalmente relacionada a sua concentração. Ou seja, maiores teores de

microcápsulas tendem a oferecer maior capacidade de reparo devido à disponibilidade maior de agente reparador.

Já Liu *et al.* (2012) desenvolveram microcápsulas com núcleo ativo e parede de epóxi, aplicadas em revestimento também de resina epóxi. Os autores utilizaram 10%, 15%, 20%, 25% e 30% em massa de microcápsulas nos revestimentos, verificando qual concentração ofereceria melhores propriedades de autorreparo ao sistema. Através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica os autores identificaram que a amostras contendo 20% de microcápsulas em massa obtiveram o melhor desempenho em comparação as demais, regenerando-se totalmente em 4 horas após o corte superficial em imersão em solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v).

Allahdini, Jafari e Momen (2023) desenvolveram microcápsulas com paredes de polimelamina ureia-formaldeído e núcleo ativo de precursor alcóxido de silício. Os autores utilizaram cerca de 10% em massa de microcápsulas em seus revestimentos, que foram avaliadas com espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos indicaram que as microcápsulas auxiliaram na regeneração do revestimento. Keller, Hampton e McLaury (2013) também utilizaram o teor de 10% em massa de suas microcápsulas com paredes de ureia-formaldeído e diferentes e núcleos ativos.

Nesterova *et al.* (2012) produziram revestimentos com microcápsulas de ureia-formaldeído com núcleo ativo de óleo de linhaça. Os autores utilizaram as concentrações de 5%, 15%, 30%, 40% e 50% em volume de microcápsulas em resina epóxi. A técnica utilizada para avaliação de autorreparo pelos autores foi ensaio de *salt-spray*. Através destes ensaios os autores verificaram que todas as concentrações de microcápsulas auxiliaram no autorreparo, apresentando melhor resistência à corrosão que a amostra padrão. Os autores também avaliaram que as concentrações de 15% ou maiores apresentaram melhor desempenho anticorrosivo em comparação às demais amostras. Alguns autores ainda reportam que menores concentrações de microcápsulas já são eficientes em seus revestimentos.

Sun *et al.* (2024) utilizou-se de concentrações de 3% e 5% em massa de microcápsulas com fenolftaleína e epóxi com parede de ureia-formaldeído. Além de autorreparo a fenolftaleína reage com os produtos resultante da corrosão do substrato, dessa forma reportando o início da corrosão nas amostras produzidas. Para os autores, em termo de autorreparo, as amostras contendo 3% de microcápsulas se destaca em comparação as amostras padrão e com 5%. Já Wang *et al.* (2024) utilizou o teor de 5% em massa de microcápsulas em seu revestimento de autorreparo.

Microcápsulas com paredes orgânicas de autorreparo são usualmente recheadas com núcleos ativos de agentes polimerizáveis, como dicitlopentadieno, epóxi ou inibidores de corrosão, como o grupo azol, aminas e aminoácidos, podendo conter ainda cargas e agentes ativos adicionados, para então serem dispersos em matrizes poliméricas. Microcápsulas sintetizadas de forma ideal devem possuir algumas características, como estabilidade mecânica e química, compatibilidade com o revestimento, capacidade de armazenamento, uma parede capaz de conter seus agentes ativos de vazamentos e ações do ambiente e se romper quando ocorra a demanda do sistema (Chen *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2015; Zheludkevich; Tedim; Ferreira, 2012).

### **3.1.2. Métodos de síntese de microcápsulas para revestimentos de autorreparo**

De acordo com a literatura científica diversos métodos de obtenção podem ser aplicados durante a síntese das microcápsulas: orgânicas podem ser obtidas através de polimerização *in situ*, polimerização por emulsão *pickering*, polimerização interfacial, evaporação de solvente; para encapsulamento inorgânico o método mais usual é o método sol-gel (Chen *et al.*, 2023).

Microcápsulas orgânicas estão entre as estruturas mais promissoras ao se tratar de revestimentos de autorreparo, dentre suas vantagens estão a alta capacidade de armazenar núcleos ativos, proteção eficiente contra a corrosão além de sua compatibilidade com as matrizes poliméricas também orgânicas. Ainda pode-se comentar sobre a capacidade de suas paredes poliméricas de protegerem seus núcleos ativos de fatores ambientais, pH, temperatura, luz, assim sendo, aumentando seu tempo de aplicação contra corrosão (Althaqafi *et al.*, 2024; Chen *et al.*, 2023).

Huang, Zhang e Yang (2012) utilizaram polimerização *in situ* em sistema de emulsão para o preparo de suas microcápsulas aplicadas em revestimentos poliméricos. Para a síntese, água e etileno com anidrido maleico foram adicionados a um béquer com temperatura e agitação controladas. Sob essas condições adicionou-se ureia, cloreto de amônio e resorcinol, e agitou-se. Após ainda se adicionou a solução precursor alcóxido de silício e agitou-se novamente a mistura, então gota a gota adicionou-se formaldeído a

solução. Após quatro horas sob agitação as amostras foram filtradas e secas gerando microcápsulas com aspecto semelhante a pó.

Tao *et al.* (2021) utilizaram o método de evaporação de solventes, a parede das microcápsulas foi desenvolvida com polímero de metil metacrilato (MMA) encapsulando fenil acetato e lactona cristal violeta. Os materiais mencionados foram dissolvidos em clorofórmio e mantidos sob agitação. Um emulsificante foi adicionado à solução, que foi mantida sob agitação e aquecimento por 24 horas. Após, as amostras foram centrifugadas com água deionizada para obter as microcápsulas, que foram utilizadas em revestimentos de autorreparo e auto-reporte.

Ma *et al.* (2022) encapsularam um precursor alcóxido de silício em parede de ureia formaldeído, o processo foi dividido em três etapas. A primeira foi preparar uma solução de ureia, formaldeído e água. O segundo passo foi misturar emulsificantes, surfactantes, o precursor alcóxido de silício e tolueno em outro frasco e agitados. Então a primeira solução foi adicionada gota a gota à segunda solução. O pH da mistura foi ajustado para 3 e então agitado em banho de temperatura controlada a 60 °C por 3 horas. Após esse período as amostras foram secas e as microcápsulas em pó foram obtidas.

Han *et al.* (2022) desenvolveram microcápsulas com parede de ureia-formaldeído e núcleo ativo de epóxi e polianilina em um revestimento de autorreparo. O método de síntese utilizado iniciou com a copolimerização de epóxi com anilina dopada com ácido clorídrico. Após obterem essa mistura iniciaram de fato o encapsulamento preparando o polímero de ureia formaldeído, juntando ambos e ajustando o pH da mistura para 9, agitando a 80 °C por 1 hora até obter uma espécie de gel esbranquiçado, que foi esfriado naturalmente até solidificação. Em outro frasco adicionaram o copolímero de epóxi, emulsificante e água destilada, agitando até sua emulsificação completa, O polímero de ureia formaldeído foi adicionado então à mistura e novamente o pH foi ajustado para 2,5, a temperatura foi elevada para 60 °C, e mantido sob agitação por 3 h. Após o material foi filtrado, lavado e seco até obter-se um pó esbranquiçado. Desta forma, fica claro que a escolha do método adequado de formação das microcápsulas é um fator determinante na sua eficiência.

### 3.2. PRECURSORES ALCÓXIDOS DE SILÍCIO

Camadas protetivas híbridas, como filmes à base precursores alcóxidos de silício, usualmente são utilizadas como forma de auxiliar nas propriedades anticorrosivas e como ancoragem do revestimento polimérico ao substrato, assim como camadas de fosfatos. Nas últimas décadas destaca-se o uso de revestimentos híbridos como protetores de corrosão, sendo materiais de fácil processamento e possuindo aplicações variadas. Pode-se ainda destacar sua compatibilidade com o corpo humano, e por serem menos agressivos ao meio ambiente, podendo substituir fosfatos e cromatos como uma camada protetiva mínima (Longhi *et al.*, 2019).

Compostos híbridos consistem em materiais orgânicos e inorgânicos, que apresentam propriedades complementares, gerando um novo material com estas propriedades combinadas (Laurent; Maric, 2024). Um alcóxido pode ser definido como um resultado de uma reação entre um haleto metálico (M) e um álcool, com o auxílio de um ácido atuando no deslocamento da reação. Dentre os grupos mais comuns encontram-se os metóxi (-OCH<sub>3</sub>), o etóxi (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), o *n*-propóxi (-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) e o *sec*-butóxi (H<sub>3</sub>C(O)-CHCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), sendo assim sua fórmula geral (M(OR)<sub>n</sub>), onde O é oxigênio e R um radical orgânico (Airoldi; Farias, 2004).

Os alcóxidos mais utilizados em revestimentos híbridos são precursores alcóxidos de silício, chamados comumente de silanos. De acordo com a IUPAC (2016) a nomenclatura correta é organo-silanos, visto que, silanos são hidretos de silício saturados, análogos dos alcanos, que possuem fórmula geral Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, que são divididos em diversas subclassificações, inserindo o grupo que possuem ramificações orgânicas no grupo organosilano.

As ligações entre Si-OR possuem maior força de ligação comparadas as ligações C-C fazendo com que as matrizes modificadas com precursores alcóxidos de silício sejam aprimoradas. Esses precursores possuem baixa viscosidade, baixo índice de voláteis e promovem adesão superficial, resultando em coberturas com menor chance de laminação (Montemor, 2014). Coberturas com precursores alcóxidos de silício possibilitam ainda a redução de camadas de cobertura em aplicações anticorrosivas, podendo serem combinadas com epóxis, acrilatos e poliuretanos, gerando aumento na resistência à corrosão, resistências a intemperismo e propriedades de barreira superficial (Montemor, 2014).

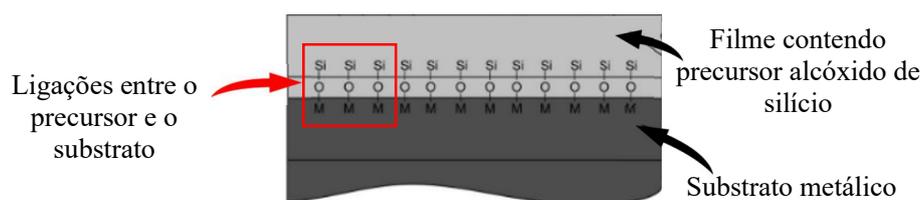
Para precursores alcóxidos de silício o tamanho da cadeia, que é determinado pelo radical orgânico R, influi diretamente na cinética da reação de hidrólise do alcóxido, ou seja, quanto maior a cadeia mais lento o processo de hidrólise. A cinética da reação por

sua vez afeta o composto formado, alterando suas propriedades, como tamanho de grão e porosidade. Assim, alcóxidos com diferentes tamanhos de cadeia formam diferentes estruturas (Airoldi; Farias, 2004; Anandkumar; George; Philip, 2020).

Uma forma de sintetizar coberturas híbridas é através do processo sol-gel, sendo um processo fácil, de baixo custo e de baixo impacto ambiental, quando comparado a outros pré-tratamentos, como os fosfatos. Outras características que fazem o processo sol-gel vantajoso é a sua capacidade de gerar coberturas micrométricas, homogêneas e livres de trincas (Fernández-Hernán *et al.*, 2020). O processo sol-gel consiste basicamente em iniciar o processo com uma hidrólise e policondensação das partículas coloidais da solução inicial (sol) gerando uma rede polimérica interconectada (gel), que após o processo de cura e envelhecimento se torna um sólido (Fernández-Hernán *et al.*, 2020).

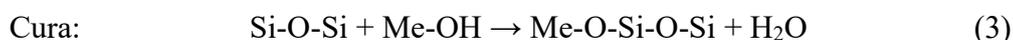
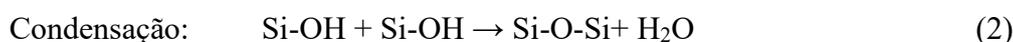
Além da água a adição de outros solventes ao processo de sol-gel é necessária para que se possa adquirir a homogeneidade necessária do sistema de reações, visto que o alcóxidos metálicos são imiscíveis em água. Usualmente os solventes utilizados são álcoois, sua natureza e concentração tem influência significativa na estrutura e espessura do filme formado a partir do processo. Ao se utilizar álcool, especialmente de menor cadeia, como diluente, pode acarretar a diminuição da eficiência de proteção à corrosão do filme devido a uma indução de reações de reesterificação, ao oposto, altas concentrações de solvente apróticos apontam para maior eficiência da cobertura, tornando um passo fundamental a escolha correta do solvente durante o processo sol-gel (Zheludkevich; Tedim; Ferreira, 2012).

Quando em contato com água precursores alcóxidos de silício tendem a sofrer hidrólise, assim formando grupos silanol (SiOH), que permitem que o precursor se conecte ao metal, formando um hidrato metálico (Metal-OH) mediante a formação Si-O-Metal. A intermédio das ligações de siloxano (Si-O-Si) a cobertura orgânica passa por uma auto reticulação resultando em uma camada ligada quimicamente ao substrato metálico, conforme é possível observar na Figura 5. Devido a sua ligação com o metal grupos de precursores alcóxidos de silício são amplamente utilizados como promotores de adesão entre coberturas orgânicas anticorrosivas e os substratos metálicos. Coberturas à base de precursores alcóxidos de silício não apenas garantem uma adesão superficial, mas garantem um filme fino, porém eficiente contra a difusão de oxigênio no substrato metálico (Longhi *et al.*, 2019).



**Figura 5** - Ligações de precursores alcóxidos de silício com substratos metálicos. Adaptado de: Zheludkevich et al. (2007)

A reação de formação de SiOH ocorre de acordo com a Equação 1, sendo a reação de hidrólise dos reagentes a base de precursor alcóxido de silício. A segunda etapa é a condensação que ocorre entre os próprios silanóis (Si-OH), de acordo com a Equação 2, formando uma rede de ligações de siloxano (Si-O-Si) e produzindo como subprodutos álcool e/ou água. Por fim, a última etapa é a cura, que com adição de temperatura acelera as reações de metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano liberando moléculas de água, Equação 3 (Wu *et al.*, 2012).



Contudo ao se tratar de precursores alcóxidos de silício em revestimentos de autorreparo apenas a rota de reações de formação dos filmes não é suficiente. A adição de inibidores de corrosão, tais como nanopartículas de zircônia, cério e zinco, se mostram promissores no autorreparo a filmes de precursores de alcóxido de silício (Montemor; Pinto; Ferreira, 2009; Trabelsi *et al.*, 2005; Zandi Zand *et al.*, 2016). Outra opção de utilização de precursores em revestimentos de autorreparo é seu encapsulamento, atuando na liberação por demanda, tão logo o substrato metálico sofra danos.

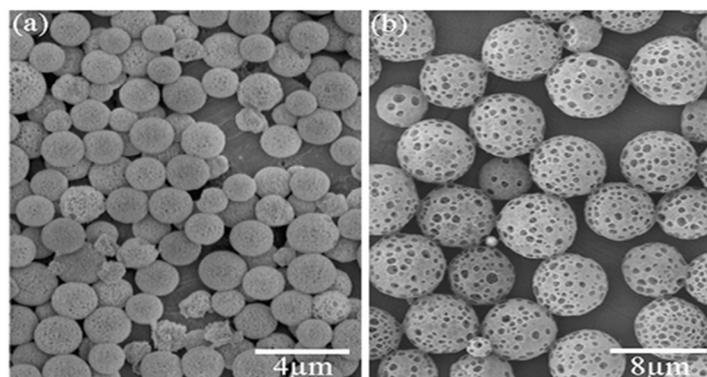
### 3.2.1. Micro e nano cápsulas com precursores alcóxidos de silício em revestimentos de autorreparo

Conforme mencionado, a aplicação principal de precursores de alcóxido de silício é sua utilização em filmes que precedem revestimentos. Sua atuação como ancoragem do

metal ao substrato, bem como propriedades anticorrosivas, o tornam uma alternativa aos pré-tratamentos de substrato. Contudo sua incorporação a revestimentos, especialmente revestimentos inteligentes e de autorreparo, requer modificações para que sejam efetivos. Uma das formas de tornar precursores alcóxidos de silício agentes de autorreparo é seu encapsulamento, seja na forma de nano ou microcápsulas, sozinhos ou juntos de inibidores ou nanomateriais

Li *et al.* (2008) prepararam microcápsulas através do método de polimerização *in situ*, com paredes de PUF e núcleo de dicitlopentadieno. Precursor alcóxido de silício, (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) foi utilizado pelos autores para modificar a superfície das microcápsulas produzidas. Eles constataram, através de análises de microscopia eletrônica de varredura que ocorreu uma formação de filme de APTES na superfície das microcápsulas. Através das análises de espectroscopia de infravermelho observou-se ligações Si-O-C formadas através dos grupos hidroxilas presentes nas paredes de PUF e entre Si-OH do APTES. Assim sendo, constatou-se que essa modificação aprimorou a adesão das microcápsulas ao revestimento de epóxi.

He e Shi (2009) propuseram um sistema diferente de formação de cápsulas de autorreparo. Os autores formaram microcápsulas em estruturas ocas e porosas, dispostas na Figura 6. A formação de poros é resultado do desprendimento das partículas de poliestireno adsorvidas. Essas microcápsulas são capazes de aprisionar os elementos de autorreparo e catalisadores a serem adicionados em uma segunda etapa após a síntese. Tetraetil orthosilicato (TEOS), sendo este um precursor alcóxido de silício, foi utilizado juntamente de metil metacrilato (MMA), como fase oleosa na formação das microcápsulas. Após a emulsão dessa fase as amostras foram deixadas por 24 h para que as reações de hidrólise e condensação pudessem ocorrer. Essas reações formaram partículas ‘inteligentes’ com paredes de sílica gel.



**Figura 6** - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de microesferas de silício com poros fechados (a) e abertos (b) Fonte: (He; Shi, 2009)

Já Huang, Zhang e Yang (2012), conforme citado no item 3.1.2 deste trabalho, produziram microcápsulas com núcleo ativo de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octil trietoxissilano (POTS) e paredes de etileno com anidrido maleico. Os autores destacam as vantagens da utilização de precursores alcóxidos de silício como agentes de autorreparo devido à capacidade desses componentes hidrolisarem em ambientes úmidos/molhados, formando filmes, sem a necessidade de se utilizar catalisadores. Esses filmes de precursores alcóxidos de silício, por serem hidrofóbicos, repelem do substrato metálico, agentes corrosivos aquosos e, portanto, a solução eletrolítica, garantindo maior proteção à corrosão.

Cai, Fu e Qu (2016) sintetizaram nanocápsulas com paredes de PUF através de polimerização *in situ*, o núcleo ativo empregado foi resina epóxi. Precursores de alcóxido de silício foram utilizados como modificadores morfológicos nas paredes das nanocápsulas. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura demonstraram que a modificação com silício auxiliou na dispersão das microcápsulas no revestimento de resina epóxi, além de garantir a ligação entre a superfície das nanocápsulas e o revestimento.

Mirabedini *et al.* (2019) também estudaram a modificação morfológica de microcápsulas de PUF com núcleo ativo de óleo de linhaça. O precursor alcóxido de silício empregado foi o APTES. Assim como os demais autores que modificaram microcápsulas com precursores alcóxidos de silício, eles reportam que o APTES possibilitou melhor adesão das microcápsulas ao revestimento. Além disso, os ensaios mecânicos realizados indicam um melhor desempenho em comparação as amostras sem APTES como compatibilizante.

Ma *et al.* (2022) desenvolveram microcápsulas com núcleo ativo de precursor alcóxido de silício, mais especificamente POTS. De acordo com os autores, os revestimentos com adição de microcápsulas apresentaram um desempenho anticorrosivo menos satisfatório que revestimentos contendo somente resina epóxi. Contudo, eles ainda constataram que após o corte, arranhão ou fissura as microcápsulas agem e restauram a barreira protetiva no ponto onde o dano foi causado. Os resultados de análise espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) indicaram que o precursor alcóxido de silício pode reagir com as moléculas de água formando uma densa ligação Si-O-Si. Essa ligação forma um novo filme fino no local danificado, gerando proteção à corrosão e isolando o substrato novamente.

Alizadegan *et al.* (2024) desenvolveram microcápsulas com núcleos ativos de epóxi e agentes de cura, separadamente. As microcápsulas contam com duas paredes, uma de goma arábica e outra de PUF. Além disso, embutiu-se nessas microcápsulas precursor alcóxido de silício modificado com óxido de cério. Posteriormente os revestimentos à base de resina epóxi foram preparados com diferentes teores de microcápsulas, além da adição de inibidores de corrosão. Os inibidores atuariam juntos das microcápsulas fornecendo autorreparo, uma vez que eles agem limitando a corrosão e protegendo o substrato metálico.

### 3.1. INIBIDORES DE CORROSÃO

Compostos que podem minimizar e mitigar o avanço da corrosão em pequenas quantidades, especialmente ao serem adicionados a meio corrosivos, são chamados de inibidores de corrosão (Kedimar; Rao; Rao, 2024). Uma das formas mais eficientes, econômicas e ambientalmente favoráveis de controle da corrosão é a adição de compostos inibidores às camadas protetivas (Lin *et al.*, 2022). Usualmente, inibidores são moléculas orgânicas, heterocíclicas, contendo dupla ou tripla ligações e heteroátomos como nitrogênio (N), enxofre (S), oxigênio (O) e fósforo (P), com alta densidade eletrônica (Kedimar; Rao; Rao, 2024).

Inibidores de corrosão podem atuar atrasando o início da corrosão, aumentando o limite de penetração de cloreto ou reduzindo seu índice de propagação na camada. Apesar de serem em sua maioria orgânicos, alguns inibidores podem ser inorgânicos (Di *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2020). Compostos inorgânicos inibidores são amplamente utilizados em

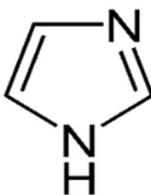
pesquisas, contudo por englobarem materiais contendo nitritos, que são solúveis, podem acabar trazendo riscos de intoxicação a animais e seres humanos que possam entrar em contato com esta substância (Xu *et al.*, 2020).

O desempenho de um inibidor de corrosão, é dependente da sua estrutura química e de suas propriedades físico-químicas, como os grupos funcionais, densidade eletrônica do elemento doador, orbital  $p$  e a estrutura eletrônica da molécula. Compostos heterocíclicos podem ser adsorvidos na superfície do metal devido a seus núcleos ativos. Essas moléculas inibidoras de corrosão adsorvidas no substrato metálico fornecem propriedades de proteção a ataques diretos de agentes corrosivos. Diversos compostos heterocíclicos como triazóis, pirimidinas, quinolinas, benzimidazóis e imidazóis, são conhecidos por serem inibidores de corrosão efetivos em aços e ferros em exposição a diversos meios corrosivos agressivos (Ouakki; Galai; Cherkaoui, 2022).

Dentre os citados, o grupo imidazol possui diferentes partes que podem interagir com as superfícies dos metais, especialmente aço carbono. Nos imidazóis, as moléculas que podem interagir são os dois átomos de nitrogênio e a sua parte aromática. Imidazóis ainda podem possuir diversos radicais substituintes, levando a um maior número de interações (Gutiérrez *et al.*, 2016).

Define-se por um conjunto de compostos orgânicos heterocíclicos que possuem o grupo funcional característico cianeto ( $-C=N-$ ), com estrutura de anel aromático similar a Figura 7, como imidazol (IM) (Di *et al.*, 2023). O par de elétrons dos átomos de nitrogênio e os elétrons  $p$  da parte hidrófila da molécula podem doar elétrons ao orbital  $d$  vago do ferro na superfície do aço formando um filme estável passivado e assim restringindo a reação de corrosão eletroquímica do material (Xu *et al.*, 2020).

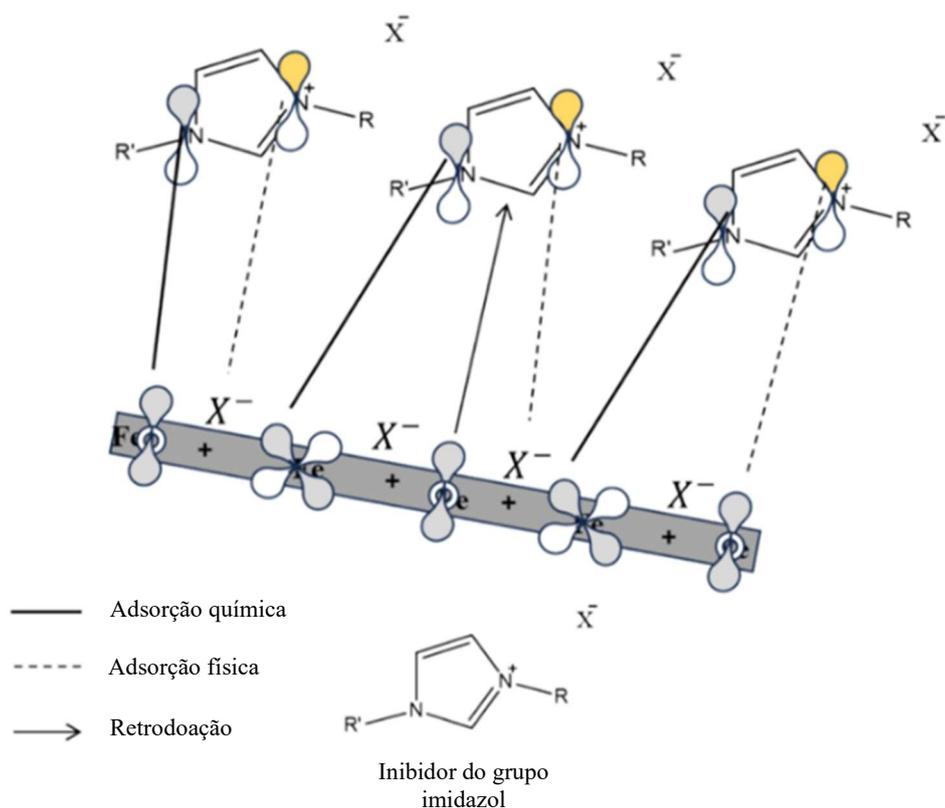
Além da inibição à corrosão, derivados de imidazol possuem outras características notáveis como estabilidade térmica, raramente liberam odores em meio corrosivo (Xu *et al.*, 2020). Esses compostos a base de imidazol possuem duas partes, uma longa cadeia de hidrocarbonetos, a parte hidrofóbica da molécula, e as ramificações que influenciam na energia de ligação e na reatividade da molécula com o substrato metálico (Lin *et al.*, 2022).



**Figura 7** - Estrutura do imidazol (Sigma Aldrich, 2024)

Sais de imidazol podem ser utilizados no preparo de líquidos iônicos com a finalidade de serem adicionados a meios corrosivos, inibindo a corrosão diretamente no meio. O seu mecanismo de adsorção na superfície dos metais pode ocorrer através do grupo  $-N=C-N-$  presente na estrutura do imidazol. Nos cátions de imidazol, a carga positiva dos átomos de nitrogênio fica deslocada no anel aromático, deixando a estrutura catiônica com uma rede de cargas pequena (Kedimar; Rao; Rao, 2024).

Na Figura 8, está representado o mecanismo de ação do imidazol. Os átomos de nitrogênio carregam a carga positiva da molécula juntamente com os radicais R e R', X<sup>-</sup> se refere a parte aniônica da solução de imidazol. A adsorção química ocorre através da interação dos orbitais d vazios do ferro (Fe) com os elétrons  $\pi$  do anel de imidazol, dessa forma, impedindo a dissolução do substrato. Já a adsorção física ocorre pela adsorção do nitrogênio positivo do imidazol no ânion já adsorvido, seja do meio ou do inibidor. Existe a possibilidade de ocorrer a formação de um complexo entre o metal e os ânions orgânicos/inorgânico do inibidor através do efeito quelato, sendo esta a retrodoação representada na Figura 8. Nesse mecanismo, o aumento dos radicais R aumentam a eficiência da inibição, uma vez que as cadeias podem cobrir uma área maior da superfície do metal (Kedimar; Rao; Rao, 2024).



**Figura 8** - Representação esquemática da adsorção de inibidores de corrosão na superfície do substrato metálico Fonte: (Kedimar; Rao; Rao, 2024) .

A eficiência dos inibidores está também relacionada a sua solubilidade no meio corrosivo que o sistema está inserido. Inibidores inseridos em sistemas onde possuem baixa solubilidade causam falta de agente ativo anticorrosivo na interface do metal, levando a baixa inibição. Caso a solubilidade do inibidor no sistema seja muito alta o tempo de eficiência da proteção ao substrato será reduzido drasticamente, uma vez que o inibidor será facilmente solubilizado e desprendido do revestimento. A alta solubilidade ainda pode gerar bolhas e delaminação do revestimento. O fenômeno ocorre devido à pressão osmótica, que estimula o transporte de água através do revestimento, agindo como uma membrana semipermeável. Isso gera a destruição da barreira protetiva, em especial em revestimentos contendo molibdatos, cromatos e boratos (Zheludkevich *et al.*, 2007).

Lin *et al.* (2022) utilizou três tipos de imidazol com diferentes tamanhos de cadeia, em um revestimento inteligente de autorreparo baseado em etil-celulose, constatando que quanto maior a cadeia orgânica do imidazol mais eficiente sua ação anticorrosiva. Em suas análises também constataram que a concentração ideal de inibidor

no revestimento é de 25% em massa. Para avaliar as propriedades de autorreparo do material utilizaram uma solução com 2,3% (m/v) de NaCl e a mesma solução com saturação de CO<sub>2</sub> imergindo o substrato revestido com ranhuras nesses líquidos. Nessa situação o inibidor pode ser liberado na área arranhada da superfície, formando um filme hidrofóbico capaz de reduzir ou até mesmo parar a corrosão (Chen *et al.*, 2023).

No mecanismo de ação de inibidores de corrosão como forma de autorreparo, em revestimentos inteligentes, ocorrem dissoluções anódicas e reações catódicas no substrato exposto através do defeito do revestimento. Os inibidores então atuam aumentando a passividade proporcionada pela camada de óxido e hidróxido nos sítios catódicos do metal. Inibidores híbridos, orgânicos e inorgânicos podem ainda atuar reduzindo a velocidade das reações catódicas e anódicas através da adsorção física, reações químicas ou ainda por complexação dos substratos metálicos (Chen *et al.*, 2023).

Apesar do uso mais frequente de inibidores de corrosão ser através da sua adição em forma de líquidos iônicos em meios corrosivos, os inibidores, quando inseridos em revestimentos, comumente se apresentam na forma de pré-tratamentos, *primers* ou coberturas (*top coats*) (Zheludkevich *et al.*, 2007). Recentemente, ocorreram avanços na adição dos inibidores de corrosão de forma direta ao revestimento, seja por incorporação ou na forma de encapsulados (Chen *et al.*, 2023). Uma das vantagens de se encapsular inibidores de corrosão é evitar uma reação do mesmo com a matriz polimérica ou com o meio, resultando em danos ao revestimento ou ainda em uma desativação das suas propriedades de inibição (Zheludkevich; Tedim; Ferreira, 2012).

Diversos inibidores são reportados como capazes de se regenerar após sofrerem um dano quando o substrato é riscado. Os compostos orgânicos mais comuns encontrados em revestimento inteligentes são aqueles de longas cadeias de hidrocarbonetos, complexos polieletrólitos e compostos contendo nitrogênio, como derivados de aminas e amônias, molibdatos de sódio, benzoatos de sódios e ésteres (Yoshimoto; Fathona; Yabuki, 2023). O autorreparo do revestimento depende do inibidor adicionado, do mecanismo que ativa a regeneração do revestimento, e nas propriedades químicas e físicas do revestimento. Além disso a estrutura química do inibidor também pode afetar o efeito de autorreparo do revestimento (Lin *et al.*, 2022).

Importante comentar que, ao se tratar de proteção à corrosão, existem duas formas de resguardar os substratos metálicos, sendo estas, sistemas de proteção à corrosão passivos e ativos. Sistemas de proteção à corrosão passivos tratam das barreiras protetivas adicionadas aos substratos metálicos, como os revestimentos, que atuam isolando o

substrato do meio corrosivo. Sistemas de proteção a corrosão ativos tratam de agentes que atuam na remediação da corrosão ao ocorrer a falha do sistema protetivo do substrato e, portanto, o contato dele ao meio corrosivo. Uma forma de fornecer um sistema de corrosão ativo é a adição de inibidores de corrosão (Zheludkevich *et al.*, 2007).

Como forma de gerar um sistema anticorrosivo eficiente a longo prazo é adequado se utilizar da combinação sistemas de corrosão ativos e passivos, especialmente em substratos expostos a ambientes com presença de umidade e eletrólitos (Zheludkevich *et al.*, 2007). Dessa forma, a adição de inibidores de corrosão, tais como os derivados de imidazol, em revestimentos orgânicos, como resina epóxi, seja de forma encapsulada ou somente dispersa se torna uma alternativa viável. Inibidores combinados a revestimentos podem fornecer um sistema de proteção completo, atuando também no ambiente corrosivo, prolongando a vida do sistema protetivo.

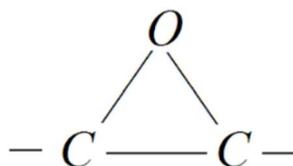
### 3.2. REVESTIMENTOS EPÓXI EM AÇO CARBONO

Aço carbono pode ser definido como uma liga contendo ferro em sua maior proporção juntamente com carbono em menor proporção. Ainda, outros elementos podem estar presentes como impurezas ou elementos de liga, sendo estes normalmente fósforo, enxofre e manganês. O aço pode ser definido pela quantidade de carbono que dissolvida no mesmo. Ao se observar o diagrama de fases do carbono e ferro, ligas de aço consistem em materiais contendo menos de 2,11 % (m/m) de carbono em sua composição (Islam; Rashed, 2019). Em ambientes secos, o aço carbono tem sua performance favorecida, já em meios onde há presença de alta umidade ou ambientes salinos as reações de corrosão acabam por serem estimuladas, afetando seu desempenho no sistema que o metal está inserido (Zarras; Stenger-Smith, 2014).

Revestimentos orgânicos são amplamente utilizados, sendo revestimentos baseados em resinas epóxi os mais comumente aplicados dentre os materiais poliméricos. Pode-se atribuir isso a sua resistência mecânica, adesão ao substrato, resistência química, e baixo custo. Contudo possuem pontos negativos, tais como fragilidade e baixa resistência à propagação de trincas (Pourhashem *et al.*, 2017).

Resinas epóxi foram descobertas em 1909 e definidas como polímeros de baixa massa molar contendo mais de um grupo epóxi, como o representado na Figura 9, sendo este um polímero termorrígido. As propriedades da resina epóxi podem variar de acordo

com o tipo de resina utilizada e o agente de cura empregado, visto que para que ocorra o processo de cura deste material é necessário a adição de outro (Jin; Li; Park, 2015).



**Figura 9.** Estrutura da molécula de epóxi (Sigma Aldrich, 2024).

Revestimentos epóxi agem como uma barreira física impedindo a passagem de algumas substâncias ao substrato, contudo, podem ainda, atuar como reservatório para inibidores de corrosão. Além dos pontos negativos já citados, grupos epóxi são naturalmente hidrófilos, fazendo com que em seu processo de cura possam ocorrer trincas e absorção de água do ambiente. Esses poros e trincas podem auxiliar na migração de água e outros agentes indesejados à superfície do metal, gerando corrosão e possibilitando a delaminação da superfície epóxi (Shi *et al.*, 2009).

Resina epóxi é amplamente aplicada em pesquisas envolvendo revestimentos inteligentes, especialmente de autorreparo. Zhang *et al.* (2025) desenvolveram revestimentos inteligentes de autorreparo, além de hidrofóbicos, utilizando resina epóxi como matriz. Os autores adicionaram duas nanocargas à resina, nanotubos de carbono e óxido de silício. Chen *et al.* (2024) também desenvolveram revestimentos inteligentes de autorreparo, nos quais resina epóxi foi utilizada como matriz. Os autores utilizaram 2% em massa de microcápsulas com paredes de copolímero de estireno e acrilato com núcleo ativo de nanopartículas de carbono (*carbon dots*).

Kouhpour *et al.* (2025) desenvolveram um revestimento de autorreparo utilizando líquidos iônicos reversíveis juntamente de resina epóxi como matriz. O revestimento inteligente atinge sua capacidade de autorreparo devido às reações que ocorrem entre os íons do líquido iônico as hidroxilas e o grupo epóxi presentes na estrutura da resina. Já o revestimento produzido por Liu *et al.* (2024) foi baseado em microcápsulas com paredes de epóxi, núcleo ativo de resina epóxi, enquanto a matriz polimérica utilizada também foi baseada em resina epóxi.

Outros autores a produzir revestimentos inteligentes de autorreparo foram Wu *et al.* (2024) que utilizaram resina epóxi juntamente de dissulfetos que garantiram a capacidade de autorreparo. Já Xu *et al.* (2024) empregaram 30% em massa de híbridos

de nanotubos de carbono e sílica em resina epóxi, desta forma, atingindo o efeito de reparo do revestimento. Ainda pode-se destacar os diversos autores previamente citados que trabalharam com resina epóxi de forma a torná-la um compósito com reparo extrínseco, tais como, Han *et al.* (2022), Lin *et al.* (2022), Liu *et al.* (2023) e Zhou *et al.* (2020).

Sabe-se que antes do metal receber um revestimento é necessário tratar sua superfície garantindo uma melhor adesão ao substrato, além de outros benefícios associados ao tipo de tratamento escolhido. Uma forma de preparar a superfície é o uso de fosfatização, um processo que pode ser definido como um tratamento da superfície do metal, considerado um tratamento de conversão, onde um revestimento eletricamente não condutor é inserido através da deposição de fosfato insolúvel sobre a superfície do metal, levando, assim, a modificação de suas propriedades (Narayanan, 2005).

O processo de fosfatização, assim como outros pré revestimentos, requer etapas de preparo do metal, que variam de acordo com o substrato escolhido. No entanto, algumas etapas são comuns e essenciais no processo de pré-tratamento, como a etapa de limpeza, que pode ser executada de duas formas. A limpeza pode ser executada de forma manual ou com auxílio de ultrassom, na qual as peças ficam imersas em acetona ou álcool, ou o desengraxe químico, cujo as peças metálicas são imersas em soluções alcalinas, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, com a finalidade de remover graxas e demais partículas presentes no substrato, além de fazer uma ativação parcial da superfície. Também pode ocorrer uma etapa de decapagem, onde a peça é colocada em um banho de ácido, podendo ser clorídrico ou sulfúrico onde haverá a remoção de óxidos e a ativação do metal. Por último, antes da fosfatização o metal pode passar por uma solução coloidal de titânio, acetato de níquel, ou silicato de sódio, preparando a superfície para a nucleação e a aderência dos íons de fosfato (Nergis *et al.*, 2023).

Usualmente camadas de fosfato são utilizadas somente como pré-revestimentos, necessitando da adição de outra camada de cobertura ao sistema com o substrato. Este tipo de tratamento é empregado para armazenar, por períodos muito curtos, peças metálicas em ambientes secos, já que sua superfície porosa fornece baixa proteção. Além disso, a fosfatização tem como finalidade aprimorar a aderência entre um metal e um não metal, a resistência à abrasão e desgaste, ainda atuando como isolante elétrico. Os revestimentos mais empregados sobre camadas de fosfato são tintas, vernizes, ceras, corantes, e os substrato mais compatíveis a esse tratamento são metais ferrosos, alumínio, zinco, cádmio e ligas dos metais citados. Os compostos aplicados nas reações de

fosfatização são fosfato de ferro II, fosfato de zinco e fosfato de magnésio (Nergis *et al*, 2023; Panossian, Santos, 2006).

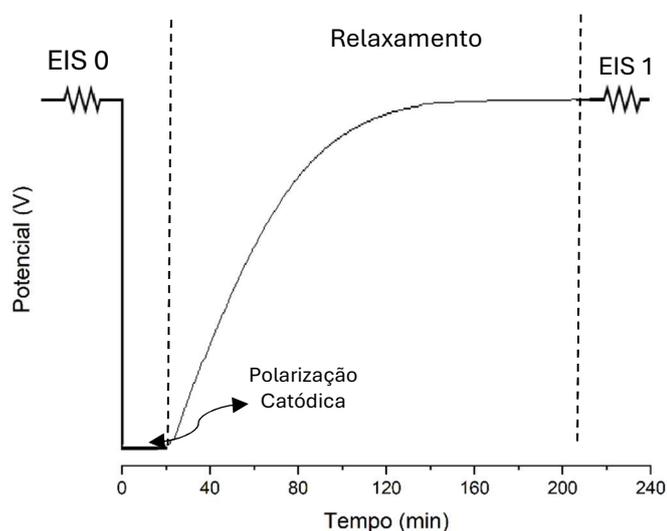
Após aplicar o pré-tratamento e o revestimento sobre um substrato metálico, com finalidade de avaliar suas propriedades, algumas técnicas podem ser utilizadas, como ensaios mecânicos de impacto, aderência, dureza, além de análises eletroquímicas, capazes de identificar a resistência à corrosão e algumas outras propriedades inerentes ao material produzido (Panossian, Santos, 2006).

### 3.3. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

A aplicação de técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), são fundamentais para a avaliação das propriedades anticorrosivas de revestimentos em metais. Este método permite obter a impedância como uma função de parâmetros cinéticos de um determinado mecanismo, além de permitir que os dados sejam simulados em circuitos equivalentes, possibilitando a obtenção de valores como resistência, capacitância e demais elementos presentes no sistema (Harrington; Van Den Driessche, 2004)

A EIS é uma técnica extremamente eficiente na avaliação de revestimentos, resultando em dados cruciais para determinar o desempenho do material anticorrosivo. Contudo, sua execução requer tempo de imersão da amostra em eletrólito, por vezes extremamente longo, podendo chegar até a 6 meses a depender do revestimento, pois é necessário a degradação da barreira protetiva para que haja contato elétrico (circuito seja fechado) e as leituras sejam realizadas. Devido a isso, a busca por um método de avaliação rápida, capaz de indicar de forma prática os resultados de proteção à corrosão em uma superfície metálica revestida fez com que Hollaender desenvolvesse e publicasse trabalhos na década de 1990 combinando técnicas de EIS e polarização potenciodinâmica de forma a induzir a aceleração do processo de corrosão, futuramente denominada ACET (D'Elia *et al.*, 2022; Molina *et al.*, 2016).

A técnica cíclica eletroquímica acelerada (ACET) consiste na leitura inicial do estado das amostras através de uma EIS, seguida de aplicação de estresse, através de uma polarização catódica, sobre o material com corrente contínua (DC). Após um período de relaxamento, onde ocorrem leituras do potencial do sistema, novamente ocorre a medida de impedância eletroquímica utilizando corrente alternada (AC). Essa sequência repete-se por seis ciclos ou até ocorrer a falha do sistema de revestimento, fazendo com que o método também possa ser denominado AC/DC/AC, conforme demonstrado na Figura 10. O período de relaxamento ou despolarização, é uma análise de potencial de circuito aberto, onde é possível obter-se mais informações a respeito do revestimento avaliado, indicando a evolução do sistema até atingir um estado de potencial aberto estável (García; Suay, 2006).

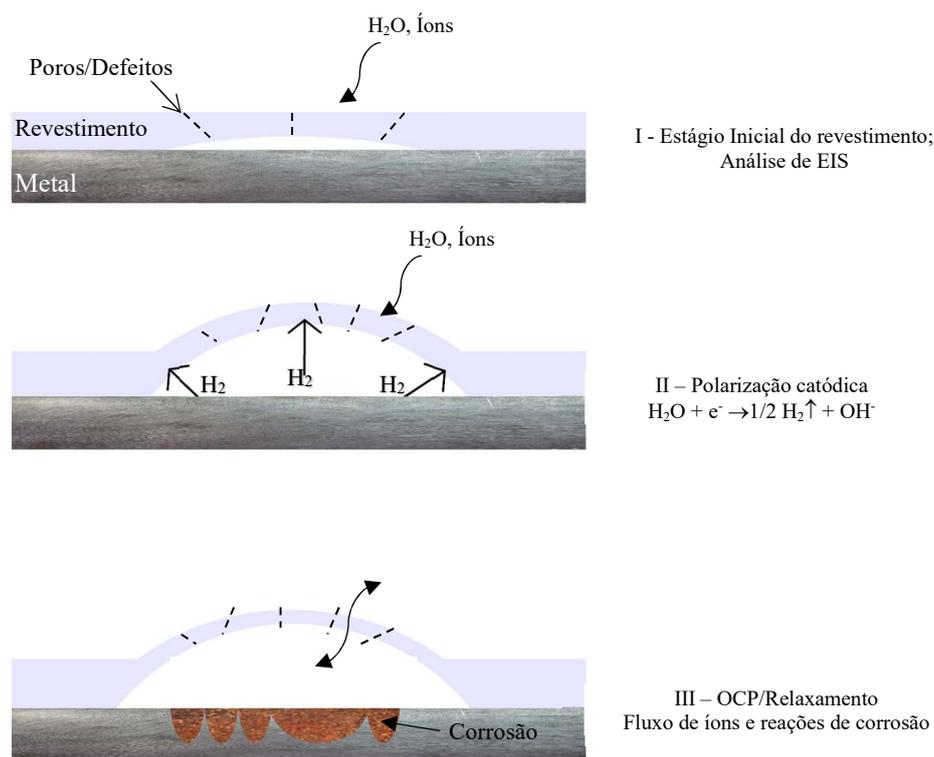


**Figura 10.** Esquema da análise ACET ao longo do tempo. Adaptado de D'Elia et al., (2022)

O passo de polarização catódica é fundamental ao ensaio, pois é ele que leva a formação de bolhas, poros e delaminação do revestimento, que por conseguinte, levarão a corrosão aos locais onde se encontram estas falhas (Abdolah Zadeh; Van Der Zwaag; García, 2016). Como a polarização catódica causa delaminação do revestimento através de poros ou defeitos presentes na sua superfície, é possível realizar cortes na superfície do revestimento, acelerando o processo, a depender do que se deseja verificar, já que para iniciar o processo de delaminação é necessário que ocorra uma transferência elétrica direta a superfície do substrato metálico (Hollaender, 1997). A delaminação gerada pela etapa ocorre devido a formação de íons de  $H_2$  e  $OH^-$ , que por sua vez, gera a

delaminação do revestimento e a falha do sistema. Este fenômeno pode ser observado através das análises de impedância durante os ciclos de ACET.

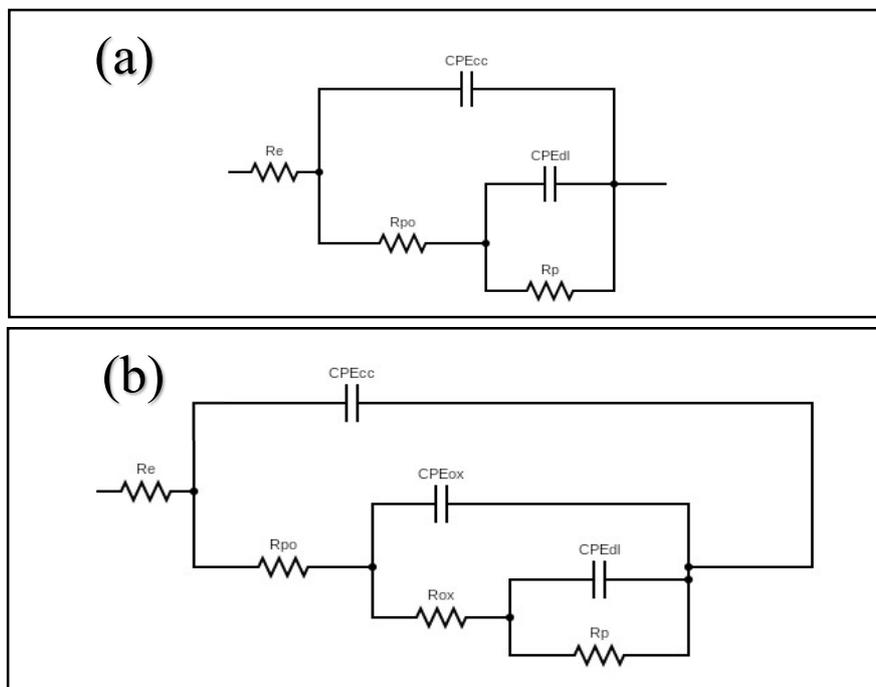
Na fase de relaxamento ocorre corrosão eletroquímica na camada metal-solução, incitando a dissolução do substrato e o acúmulo de produtos de corrosão. Dessa forma observa-se uma variação no potencial do sistema devido à migração desses íons e a reorganização da matriz polimérica. O esquema de degradação do revestimento pela ação de ACET está disposto na Figura 11 (D'Elia *et al.*, 2022)



**Figura 11.** Esquema representativo da falha de revestimentos durante ACET. Adaptado de Abdolah Zadeh; Van Der Zwaag; García, (2016)

Os circuitos equivalentes dessas análises estão expostos na Figura 12, onde geralmente assume-se que existe uma correlação entre os circuitos equivalente e as propriedades anticorrosivas de revestimento. A resistência dos poros ( $R_{po}$ ) trata da uma medida da porosidade e da deterioração do revestimento, seus valores se associam ao número de poros ou capilares pelos quais o eletrólito entra em contato com o substrato, apesar de seu valor poder aumentar ao longo do tempo pelo bloqueio através de produtos insolúveis de corrosão que possam se depositar, a tendência é a queda de seu valor. A capacitância do revestimento ( $C_c$ ) está relacionada à penetração de água sobre o

revestimento, ela tende a se alterar no estágio inicial de exposição, aumentando seu valor, após algum tempo é possível ainda associar a deterioração e delaminação do revestimento (D'Elia *et al.*, 2022; Molina *et al.*, 2016).



**Figura 12.** Circuitos equivalentes oriundos das análises de ACET sem acúmulo produtos de corrosão (a) e com acúmulo (b). Adaptado de D'Elia *et al.* (2022)

Capacitância de dupla camada ( $C_{dl}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ) também estão relacionadas à degradação da superfície do revestimento e da interface do metal, sendo que  $C_{dl}$  só pode ser calculada de forma acurada quando as duas constantes de tempo se apresentam no espectro, além de ser mais acurada em estágios avançados de degradação. Além disso, ainda podem ser apresentar dois outros elementos de impedância no circuito equivalente, sendo estes resistência da camada de óxido ( $R_{ox}$ ) e capacitância da camada de óxido ( $C_{ox}$ ), oriunda dos produtos de corrosão insolúveis que podem se depositar formando uma barreira protetiva (García; Suay, 2006, 2007; Molina *et al.*, 2016).

Os dados obtidos através da etapa de EIS permitem plotar os gráficos de Bode e os diagramas de Nyquist. Esses gráficos são gerados a partir de dados como impedância ( $z$ ), já que está intimamente relacionada à resistência e à reatância conforme expresso na Equação 4. Além disso também pode-se obter dados relativos ao ângulo fase ( $\theta$ ), conforme Equação 5 (Wolyneć, 2003).

$$z = \sqrt{R^2 + (x_L - x_C)^2} \quad (4)$$

Onde:

R = resistência elétrica;

$x_L$  = reatâncias indutivas;

$x_C$  = reatâncias capacitivas;

z = impedância;

$$\tan(\theta) = \frac{(x_L - x_C)}{R} \quad (5)$$

Onde:

$\theta$  = ângulo fase;

Através dos gráficos ainda pode-se obter outros valores como  $R_{po}$ , resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ),  $C_c$ , conforme Equação 6,  $C_{dl}$ , e impedância da difusão de Warburg (W), que nos indicam o mecanismo e vida útil do revestimento desenvolvido, além de fornecer formas quantitativas de comparar a performance de diferentes materiais anticorrosivos (Thompson; Campbell, 1994).

$$C_c = \frac{1}{2\pi f z''} \quad (6)$$

Onde:

$C_c$  = Capacitância do revestimento;

f = Frequência;

$z''$  = Impedância imaginária na frequência determinada;

Uma das causas da degradação de revestimentos e por conseguinte, de metais, é a formação de bolhas e delaminação, oriundas do contato do revestimento e do metal com o ambiente corrosivo, contendo água e oxigênio. A difusão de água ocorre através da matriz polimérica assim que o metal entra em contato com o meio agressivo. A análise

de EIS possibilita o acompanhamento da evolução da absorção de água, uma vez que, esse fenômeno gera alterações na constante dielétrica do material. A Equação 7, chamada de equação de Brasher e Kingsbury, demonstra o cálculo desse fenômeno é associado a capacitância do revestimento (Brasher; Kingsbury, 1954; Moreno *et al.*, 2012)

$$\phi t = \frac{\ln\left(\frac{C(t)}{C_d}\right)}{\ln \zeta \omega} \quad (7)$$

Onde:

$\Phi$  = Fração volumétrica de água no revestimento;

$C(t)$  = Capacitância do revestimento;

$C_d$  = Capacitância do revestimento seco;

$\zeta \omega$  = constante dielétrica da água pura;

García e Suay (2009) revestiram peças de aço através de eletrodeposição utilizando uma resina epóxi cataforética utilizando diversas voltagens de deposição, variando de 220-345 V. Os autores ressaltam que o grande diferencial do trabalho é a avaliação dos revestimentos formados utilizados uma técnica não tão trabalhada na literatura, a ACET. Além da comparação da técnica a ensaios de envelhecimento padrão, como espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaio de névoa salina.

Gimeno *et al.* (2014) avaliou o efeito da adição de pigmentos anticorrosivos à base de fosfato, de diferentes tipos e em diferentes concentrações, em revestimentos epóxi sobre substrato de aço carbono. Os autores utilizaram duas técnicas, sendo uma delas o ensaio de névoa salina e o outro o ACET. De acordo com os autores, os resultados obtidos foram similares, contudo, o tempo necessário para o ensaio de ACET foi apenas 24 horas, sendo um período inferior a névoa salina. Os autores também ressaltam que ACET se trata de uma análise quantitativa enquanto a névoa salina se trata de uma técnica qualitativa.

Gimeno *et al.* (2016) novamente trazem um comparativo entre avaliação de um revestimento com ensaio de névoa salina e ACET. Neste artigo, os autores trazem novamente também tratamentos e pigmentos a base de fosfato, trocando, contudo, a matriz utilizada, sendo tintas alquídicas. Novamente os autores concluem que os dados obtidos por ambas as técnicas são correlatos. Montano *et al.* (2021) utilizam poliuretanos

termoplásticos para desenvolver um revestimento inteligente de autorreparo intrínseco. Os autores inserem uma fissura no revestimento e avaliam visualmente o fechamento da fissura além de quantitativamente, através de ACET, as habilidades de proteção do revestimento regenerado.

Abdolah Zadeh, Van Der Zwaag e García (2016) utilizaram a técnica ACET como forma de avaliar autorreparo de revestimentos com capacidade de regeneração intrínseca. Os autores inserem um arranhão no revestimento polimérico desenvolvido e o submetem a análise. Os autores ressaltam a capacidade do ACET em averiguar de forma rápida o desempenho do revestimento, bem como sua regeneração, em comparação com a espectroscopia de impedância eletroquímica comumente utilizadas.

D'Elia *et al.* (2022) avaliaram a autocura dos seus revestimentos de polifenileno-metileno com auxílio da técnica ACET, os autores submeterem o revestimento a uma imersão por cerca de 3 h em uma solução de NaCl 3,5% m/v, onde houve uma estabilização do potencial, em seguida aplicaram um risco circular na superfície do revestimento, iniciando o ciclo de avaliação, com uma espectroscopia de impedância eletroquímica, uma polarização catódica seguida de um período de relaxamento de 3 h, reiniciando o ciclo após o fim do período, consecutivamente por oito vezes. Os autores consideraram o principal indicio de falha e regeneração do revestimento a alteração da capacitância ao longo dos ciclos.

Com base nos tópicos abordados esse trabalho estuda o desenvolvimento de microcápsulas de ureia-formaldeído com núcleo ativos de epóxi e precursor alcóxido de silício e a adição de imidazol aos mesmos. Além disso, Propõe-se a avaliar a capacidade anticorrosiva e de autorreparo dos revestimentos produzidos com as microcápsulas geradas por meio de análise cíclica eletroquímica acelerada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

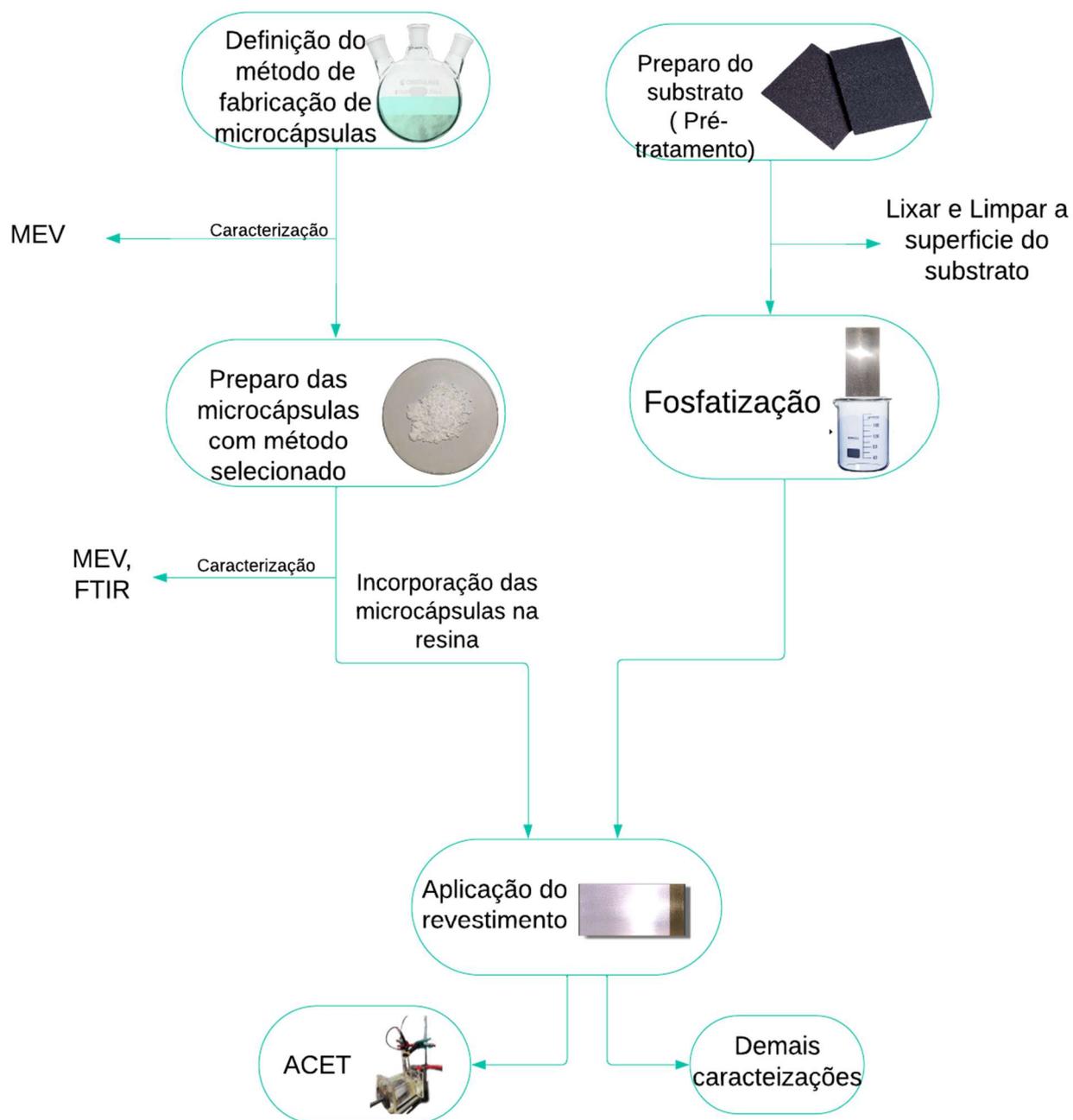
O substrato metálico utilizado neste trabalho é aço carbono, que foi preparado com três granulometrias de lixas ( #1000, #600 e #100) e solução de acetona ( $C_3H_6O$ ) para limpeza 99% v/v, adquirida de Simoquímica produtos químicos do Brasil. Após o substrato foi submetido à fosfatização utilização os reagentes Klintex Insumos industriais LTDA : Salodecap 432 ( decapante ácido à base de ácido sulfúrico), Saloclean 667N (desengraxante alcalino à base de sais de sódio), Salocoloid 513 ZL ( nucleador de grãos à base de carbonato de sódio, tripolifosfato de sódio e dióxido de titânio) e Salofos 108 Z ( fosfato de zinco à base de ácido fosfórico e óxido de zinco) . Os revestimentos foram preparados com resina epóxi bisfenol A Aral YD 260 e endurecedor ARAL 2963 comprados de COREL comércio de resinas LTDA. Na síntese das diferentes microcápsulas os materiais utilizados foram Ureia Pa ( $CH_4N_2O$ ,  $\geq 99.0$  % em massa) adquirida de Neon (Brasil), formaldeído ( $HCHO$ , 37.0–40.0 % em massa) polissorbato 80 ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ ,  $\geq 99.0$  % em massa) e resorcina Pa ( $C_6H_6O_2$ ,  $\geq 99.5$  % em massa) foram comprados de Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Brasil).

Ainda foram utilizados álcool etílico PA ( $CH_3CH_2OH$ , 95 %) adquirido de Química Moderna Indústria e Comércio (Brasil) e reagente (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES -  $C_9H_{23}NO_3Si$ , 99 %) adquirido da Sigma Aldrich (Estados Unidos), que se uniram na formação do núcleo ativo de precursor alcóxido de silício. Para ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio em micropérolas PA ( $NaOH$ ) adquirido de Vetec Química Fina do Brasil e o ácido clorídrico ( $HCl$ ) que foi adquirido de Química Moderna Indústria e Comércio. Para o preparo do eletrólito utilizados nas análises eletroquímicas utilizou-se cloreto de sódio PA ( $NaCl$ ) adquirido de Cinética Reagentes e Soluções do Brasil.

### 4.2. MÉTODOS

A metodologia utilizada no presente trabalho seguiu de acordo com descrito no fluxograma disposto na Figura 13. As etapas de definição de método de síntese e fabricação das microcápsulas, bem como a preparação do substrato metálico para que

finalmente ocorra a fabricação e aplicação do revestimento, serão abordados nos tópicos seguintes.

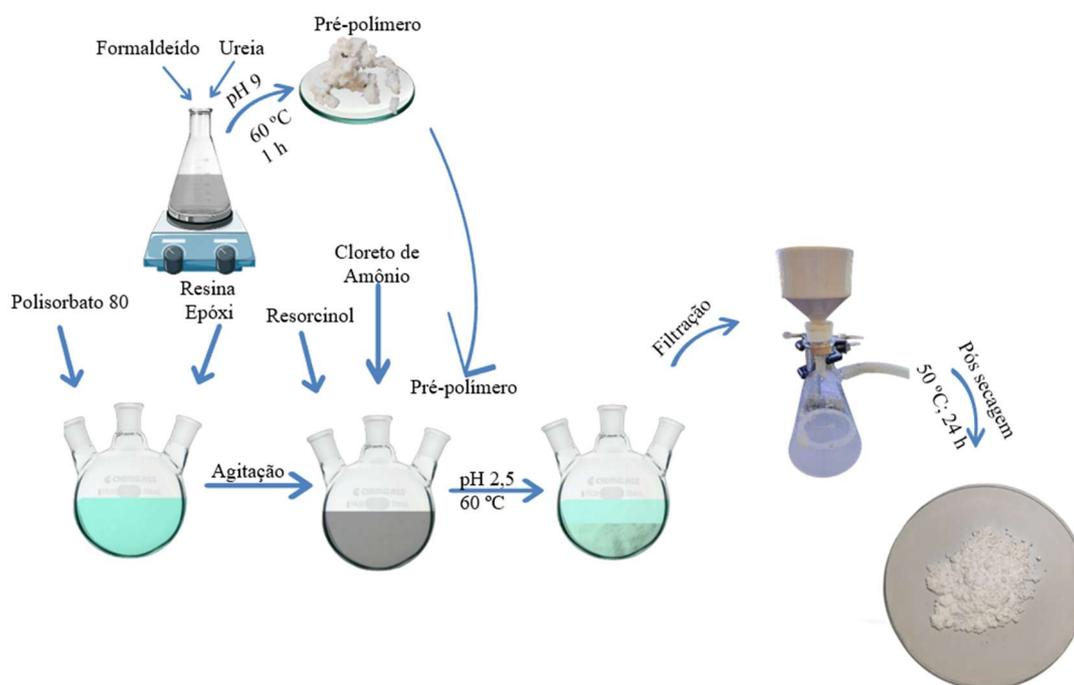


**Figura 13.** Fluxograma descritivo da metodologia adotada nesta pesquisa. Fonte: O Autor (2024)

#### 4.2.1. Desenvolvimento do método de síntese das microcápsulas

Nesta etapa, dois métodos distintos foram testados com a finalidade de avaliar qual geraria microcápsulas mais íntegras nas situações experimentais. O primeiro método, nomeado como pré-polimerização, foi iniciado pela preparação do pré polímero que irá compor a parede das microcápsulas. Para isso, dissolveu-se em um béquer 5 g de ureia em 10 ml formaldeído, em banho de temperatura controlada de 25 °C. Ajustou-se o pH da mistura para 9 com auxílio de solução de NaOH. Após o ajuste, ainda sob agitação, a temperatura foi aumentada para 60 °C, onde a mistura foi mantida por 1 h. Ao final da polimerização obtém-se um sólido esbranquiçado que foi resfriado naturalmente até 25 °C. Este processo foi baseado nos trabalhos na literatura (Han *et al.*, 2022; Njoku *et al.*, 2019).

Em seguida, em um erlenmeyer, adicionou-se 8 g de resina epóxi juntamente a 0,2 g de polisorbato 80 e 100 ml de água. A mistura foi colocada em agitação continuamente por 30 min até a emulsão completa. Após a emulsão adicionou-se o pré polímero de ureia-formaldeído, 0,5 g de resorcinol e 0,5 g de cloreto de amônio a mistura. O pH então foi ajustado para 2,5 com auxílio de solução de HCl e a temperatura foi elevada até 60°C. Ao atingir a temperatura, manteve-se as amostras em agitação por 3 h. Na Figura 14 é possível observar um esquema do método pré-polimerização de formação de microcápsulas.



**Figura 14** - Fluxograma representativo do método 1 pré-polimerização de preparo de microcápsulas. Fonte: O autor (2024)

O segundo método, chamado de polimerização *in situ*, é um sistema de emulsão, onde adicionou-se a um béquer 8 g de epóxi, 50 ml de água e juntamente com 0,5 g de Polissorbato 80. A mistura foi então colocada em banho de temperatura controlada e mantida sob agitação a 800 rpm e 50 °C. Após completa emulsão adicionou-se 5 g de ureia, 0,5 g de resorcinol e 0,5 g de cloreto de amônio a solução, além de um ajuste de pH para 3,5. Após agitar a mistura até completa dissolução dos componentes, adicionou-se gota a gota 15 ml de formaldeído. A mistura foi agitada por 3 h a 60 °C filtrada, lavada e seca por 24 h a 50 °C. Este método foi baseado na literatura (Fernandes *et al.*, 2024; Ma *et al.*, 2022)

Após a síntese das microcápsulas pelos dois métodos citados, as microcápsulas foram submetidas a ensaios de caracterização. De acordo com os resultados obtidos o método que se demonstrar mais satisfatório ( morfologia e composição química) será selecionado para produzir todas as microcápsulas deste trabalho.

#### 4.2.2. Desenvolvimentos das microcápsulas pelo método selecionado com diferentes núcleos ativos

Após a definição do método de síntese das microcápsulas, as formulações utilizadas no trabalho foram produzidas e estão dispostas no Quadro 1. Alguns ajustes foram feitos no método. As amostras foram mergulhadas em banho de água aquecido para garantir uma melhor distribuição de temperatura, além de controlar melhor a agitação, garantindo que a síntese ocorra de forma mais adequada, visando atingir microcápsulas mais separadas e esféricas.

Houve uma variação utilizada no núcleo ativo, que agirá como agente de autorreparo. Foram produzidos núcleos ativos de epóxi (Ep), precursor alcóxido de silício APTES (Si), além de poderem possuir juntamente desses compostos imidazol (IM). Portanto, a nomenclatura dos materiais seguiu a seguinte lógica: M de microcápsulas, seguido do material em seu interior.

**Quadro 1** - Composição de amostras de microcápsulas contendo diferentes núcleos ativos

<b>Amostra</b>	<b>Epóxi (g)</b>	<b>Imidazol (g)</b>	<b>Precursor alcóxido de silício (g)</b>
<b>MEp</b>	8	-	-
<b>MEpIM</b>	8	0,02	-
<b>MSi</b>	-	-	8
<b>MSiIM</b>	-	0,02	8

Fonte: O Autor (2024)

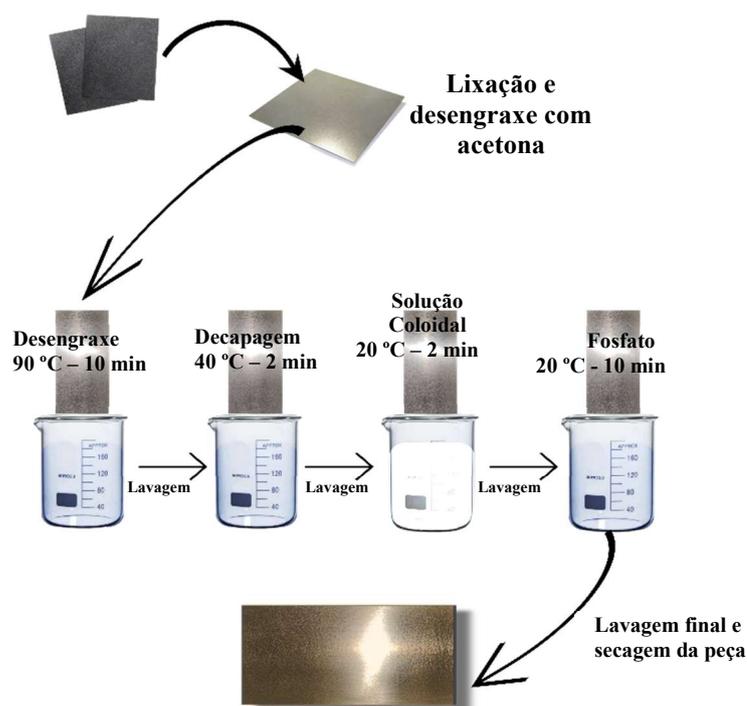
### 4.2.3. Aplicação dos revestimentos sobre o substrato metálico

#### 4.2.3.1. Preparo do substrato metálico

O esquema representativo do preparo do substrato metálico encontra-se na Figura 15. Primeiramente o substrato de aço carbono foi lixado com três gramaturas de lixa, #100, #600 e #1200. As amostras de substrato foram limpas com acetona e secas, com auxílio de soprador de ar quente, e em seguida as amostras foram fosfatizadas.

Para a fosfatização preparou-se as soluções conforme instrução do fabricante, iniciando com o processo de desengraxe, com uma solução de Saloclean 667 N a uma concentração de 5% (p/v), a 90 °C por 10 min, seguido de uma lavagem em água. Iniciou-se então o processo de decapagem ácida com o reagente Salodecap 432 10% (v/v) a 40

°C por 2 min, e novamente expostas a uma lavagem com água. O próximo passo foi imergir por 2 min as amostras ao refinador Salocoloid 513 ZL, a temperatura ambiente e após novamente uma etapa de lavagem. Por último um banho de Salofos 108-z a 5% (p/v) por 10 min também a temperatura ambiente, a última lavagem seguida da secagem e aplicação dos revestimentos sobre as amostras.



**Figura 15** - Esquema representativo da fosfatização do substrato metálico. Fonte: O autor (2024)

#### 4.2.4. Preparo dos revestimentos contendo as microcápsulas

Após a produção das microcápsulas e do preparo do substrato seguiu-se para a aplicação do revestimento epóxi. Para isso preparou-se a resina epóxi bisfenol A Aral YD 260 com endurecedor ARAL 2963, conforme proporções recomendadas pelo fabricante (para cada 100 g de resina adiciona-se 47,6 g de endurecedor). A adição das diferentes microcápsulas ocorreu nessa etapa do processo, por meio de agitação mecânica, com teores baseados na literatura (Han *et al.*, 2022). Assim que se atingiu uma homogeneidade, os revestimentos foram rapidamente aplicados, evitando que ocorra a cura da resina durante a agitação e a aplicação, com o auxílio de um aplicador do tipo extensor *bird*. Os revestimentos gerados estão dispostos no Quadro 2.

**Quadro 2** - Relação de amostras de revestimento produzidas e sua nomenclatura

<b>Descrição da amostra</b>	<b>Nomenclatura adotada</b>	<b>% em massa de microcápsulas</b>
Resina pura (amostra padrão)	Ep0	0
Resina contendo microcápsulas MEp	EpMEp15	15
Resina contendo microcápsulas MEpIM	EpMEpIM15	15
Resina contendo microcápsulas MSi	EpMSi15	15
Resina contendo microcápsulas MSiIM	EpMSiIM15	15

Fonte: O Autor (2024)

### 4.3. CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

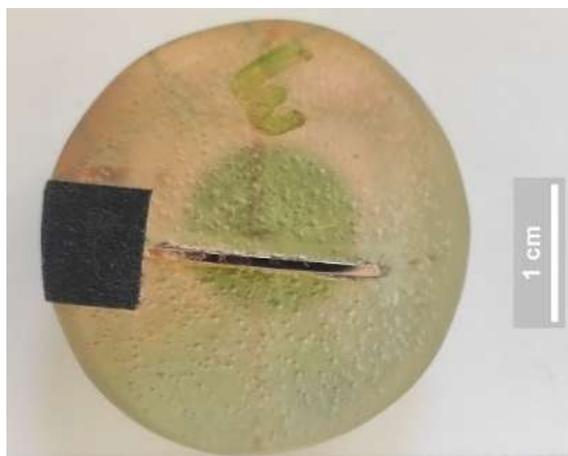
A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG), foi realizada com o intuito de avaliar a morfologia superficial das microcápsulas bem como do revestimento final. O equipamento utilizado foi um microscópio modelo MIRA 3 da marca Tescan.

Este equipamento está alocado na Universidade de Caxias do Sul (UCS), no laboratório central de microscopia (LCMIC). A análise de Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada para avaliar a composição química de diferentes regiões da superfície. O equipamento está acoplado ao microscópio modelo MIRA 3 da marca Tescan.

Através das micrografias das microcápsulas geradas no trabalho, foram medidos os diâmetros de aproximadamente 100 microcápsulas com auxílio do software ImageJ. Com esses resultados será plotado um gráfico de dispersão dos diâmetros obtidos nas microcápsulas com diferentes núcleos ativos.

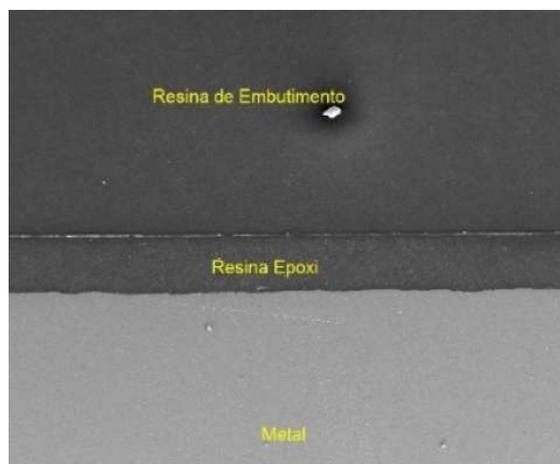
Para a verificação da seção transversal através da análise de MEV-FEG as amostras, já revestidas, foram cortadas e embutidas em resina epóxi, conforme a Figura

16. Após esse processo utilizou-se o ensaio de MEV-FEG para averiguar a morfologia da amostra, além EDS para a avaliar a composição química.



**Figura 16** - Seção transversal do sistema metal-revestimento embutido em resina. Fonte: O autor (2024)

As micrografias da seção transversal das amostras serão apresentadas conforme a Figura 17. A parte superior das imagens se refere a resina de embutimento, o meio ao revestimento utilizado, a parte inferior ao substrato metálico de aço carbono.



**Figura 17**- Exemplo de apresentação das micrografias de seção transversal das amostras embutidas em resina. Fonte: O autor (2024)

#### **4.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de FTIR ocorreu em um equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, onde cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400$

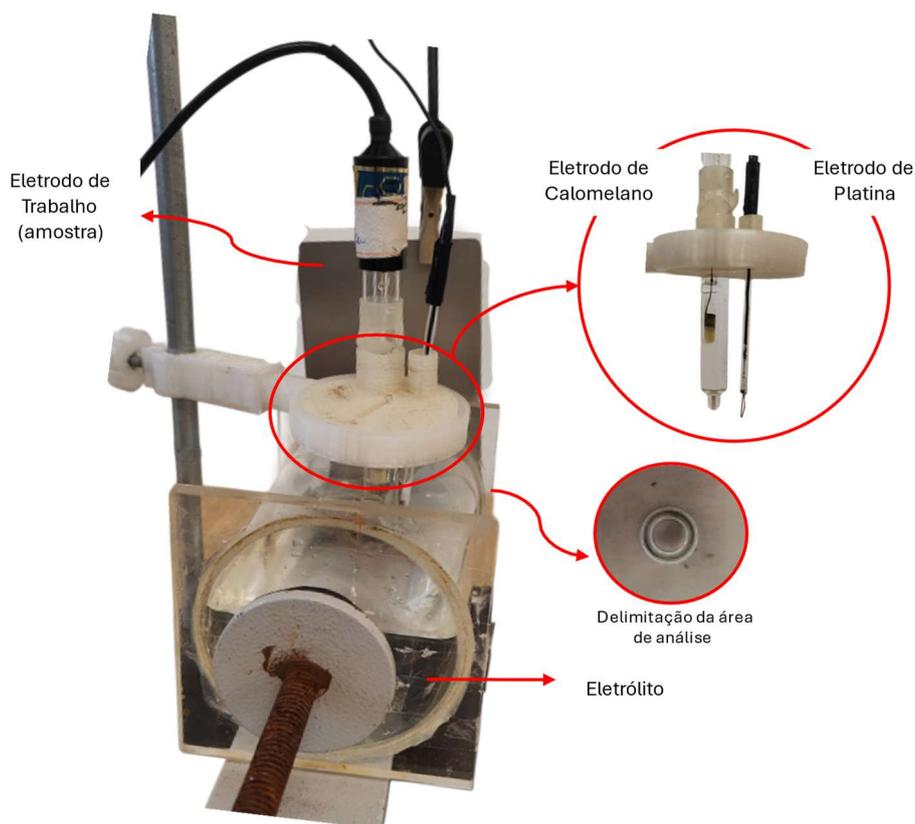
$\text{cm}^{-1}$ , utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR), com o intuito de avaliar a composição das microcápsulas desenvolvidas.

### 4.3.3. Caracterização eletroquímica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Corrosão (LCOR). Para os testes utilizou-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, um de referência, sendo este de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) saturado com KCl, um eletrodo auxiliar de platina e o de trabalho (amostra), em célula eletroquímica conforme a Figura 18. O potenciostato utilizado é do modelo IviumStat A11701. O eletrólito utilizado é NaCl 3,5% m/v, e as análises eletroquímicas foram utilizadas na avaliação dos revestimentos completos com microcápsulas.

A técnica cíclica eletroquímica acelerada consiste em uma análise cíclica de 3 etapas, corrente contínua, corrente alternada e corrente contínua. Para que a análise seja executada de forma satisfatória é necessário que haja um contato entre o eletrólito e o substrato metálico, gerando um circuito, dessa forma, um corte de um 1 cm foi realizado na superfície dos revestimentos, uma vez que permitiria a avaliação do desempenho do revestimento após uma falha. A amostra é então após o corte introduzida em uma célula eletrolítica, sendo realizada uma análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), o ciclo então iniciará com uma análise de polarização catódica que ocorreu de forma constante a -2V por 20 min, uma análise de potencial de circuito aberto, com duração de três horas, e novamente uma EIS.

As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) serão realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão. Os dados dos ciclos serão utilizados para avaliar a capacidade de autorreparo dos revestimentos.



**Figura 18** - Célula eletroquímica utilizado no ensaio de ACET. Fonte: O Autor (2024)

#### 4.3.4. Espectroscopia de emissão atômica

A análise de espectroscopia de emissão atômica foi utilizada para verificar a composição química das amostras de aço carbono, sendo estes o substrato dos revestimentos gerados. A análise foi realizado na Universidade de Caxias do Sul (UCS), no Laboratório de Ensaio Mecânicos (LAMEC) de acordo com o método E415, *Test Method for Analysis of Carbon and Low -Alloy Steel By Spark Atomic Emission Spectrometry*, em um Espectrômetro de Emissão Ótica, fabricante Oxford Foundry Master Pro, com padrões de calibração SUS RN 19/52; RG 14/499, RE 12/183, RH 18/46, RH 34/10 tendo como fabricante Ulrich Nell, da Alemanha.

#### 4.3.5. Resistência ao impacto

A análise de resistência ao impacto foi realizada conforme a norma ASTM

D2794, no equipamento Gardner Impact Tester da BYK Gardner. A amostra é submetida a uma força de 2 kg/50 cm (direto) e 2 kg/50 cm (reverso). Através deste ensaio avalia-se o efeito de deformação rápida sobre o revestimento em um substrato, sendo definido pela presença ou ausência de fissuras.

#### **4.3.6. Aderência**

O teste utiliza o método B da norma ASTM D3359-09, para avaliar a aderência do revestimento ao substrato metálico. No ensaio são realizados seis cortes horizontais e seis verticais, com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90 ° entre elas, então uma fita fibrosa 3M Scotch é aplicada sobre a área cortada, a fita é removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área comparada com a norma. Este ensaio permite avaliar a adesão de filmes em substratos, ao se aplicar e remover a fita invisível aos cortes realizados.

#### **4.3.7. Dureza a lápis**

O teste de dureza a lápis é realizado com grafites na faixa de 6B a 8H, onde eles movem-se riscando o revestimento em ângulo de 45 ° com pressão constante, seguindo a ASTM D 3363. A avaliação é realizada através de um instrumento ótico, analisando qual dureza danifica a superfície do revestimento. O valor é considerado entre a dureza que apresentou danos e a última a não danificar a superfície.

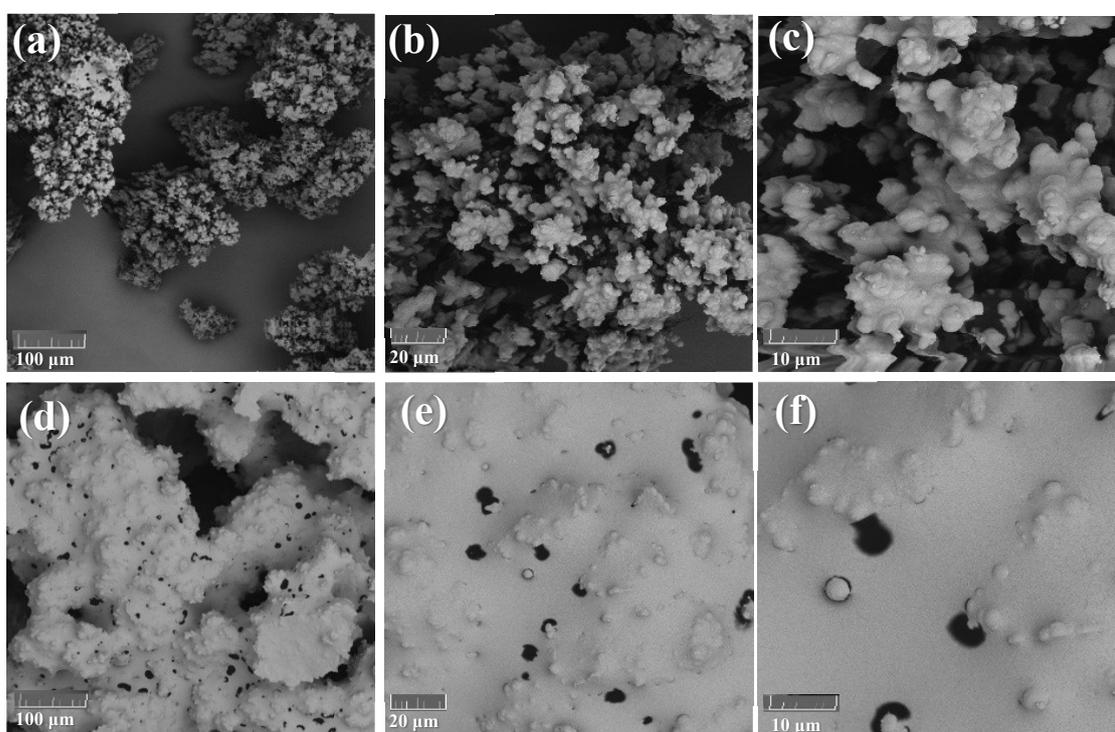
#### **4.3.8. Ensaio de exposição a névoa salina (*Salt Spray*)**

Para o ensaio de névoa salina é utilizado o equipamento da marca Bass Equipamentos modelo USX-6000/2009, sendo uma câmara fechada, onde as amostras ficaram por 144 h. A norma ASTM B117 foi utilizada para a análise, protegendo as bordas das amostras com cera de abelha e fixando-as na câmara, e com auxílio de apoios serão alocadas a 15 ° e 30 ° em relação a vertical. A análise é realizado em triplicata e conduzido conforme as seguintes condições: pressão do ejetor de 0,7 a 1,7 kgf.cm<sup>-2</sup>; temperatura da câmara de 35 °C ± 2 °C; solução de cloreto de sódio 5 % ± 1 %; faixa de pH entre 6,5 - 7,2 e volume de névoa coletada variando de 1 a 2 mL.h<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE SÍNTESE MICROCÁPSULAS

Para a definição do método mais adequado ao preparo de microcápsulas utilizou-se duas formas de síntese, nomeados polimerização *in situ* e pré-polimerização. O núcleo ativo escolhido para o processo comparativo foi a resina epóxi pura. Na Figura 19 (a), (b) e (c) estão dispostas as microscopias referentes ao método pré-polimerização enquanto em (d), (e), (f) estão dispostas as microscopias das amostras obtidas através método polimerização *in situ*.

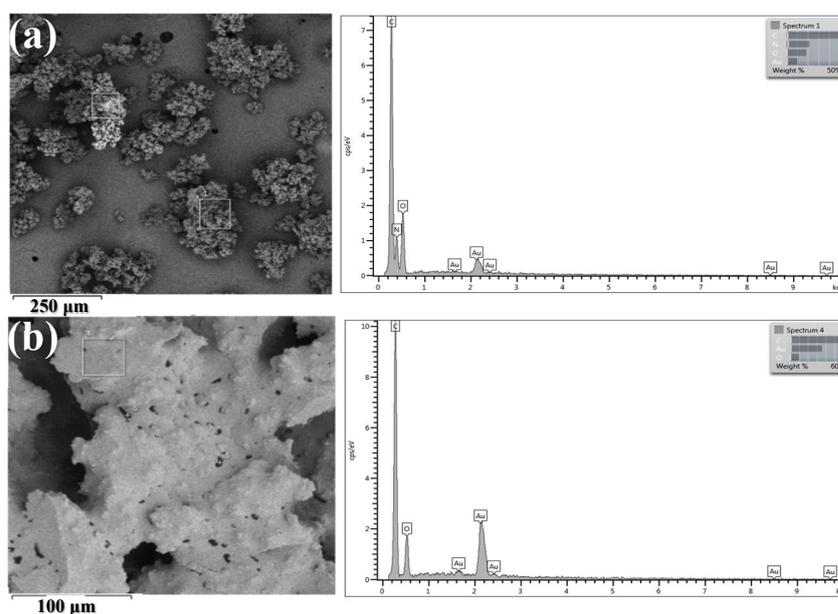


**Figura 19** - . MEV-FEG das amostras produzidas através do método pré polimerização em magnitude de (a) 500 x, (b) 2 kx e (c) 6 kx e pelo método polimerização *in situ* em magnitude de (d) 500 x, (e) 2 kx e (f) 6 kx.

O método pré-polimerização apresentou formações mais semelhantes as esperadas em microcápsulas. Huang; Zhang; Yang (2012) indica que o diâmetro e a formação podem ser determinados através do controle de parâmetros como a agitação e pH. Tzavidi et al., (2020) também indica que controle de agitação é um parâmetro fundamental durante o processo, enquanto o aumento de tempo de síntese não apresenta influências visíveis no preparo de microcápsulas, especialmente na sua morfologia.

Na Figura 20 estão representados em (a) método pré-polimerização e (b) método polimerização *in situ* os resultados de EDS das microcápsulas. É possível observar nas amostras obtidas através do método pré-polimerização presença nitrogênio, confirmando a presença de ureia, associada a presença do polímero da parede das microcápsulas. Enquanto nas amostras obtidas através do método polimerização *in situ* (b), é possível apenas detectar a presença de carbono e oxigênio.

Com base no observado o método pré-polimerização foi selecionado como método de desenvolvimento das microcápsulas. Além disso, segundo Han *et al.* (2022), a formação de espuma durante a fase de emulsão se mostra negativa à síntese das microcápsulas. Portanto, ainda segundo os autores, a adição de agentes como octanol devem ocorrer tão logo surjam sinais de espumação durante a fase de emulsão.



**Figura 20** - EDS das amostras de microcápsulas obtidas através do método pré-polimerização (a) e método polimerização *in situ* (b). Fonte: O autor (2024)

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS COM NÚCLEO ATIVO PRODUZIDAS PELO MÉTODO PRÉ-POLIMERIZAÇÃO

### 5.2.1. Morfologia das microcápsulas produzidas

Na Figura 21 estão apresentadas as microscopias das amostras MEp, MEpIM, MSi e MSiIM em três magnitudes, além da dispersão dos diâmetros das microcápsulas.

Todas as amostras apresentaram morfologia esférica, esperado da formação de cápsulas. Contudo observa-se na amostra MEp microcápsulas com furos (Figura 21(a) e (b)), o que pode afetar seu desempenho, expondo o agente de autorreparo e antes da solicitação pelo revestimento, gerando aglomerações nas microcápsulas (Alizadegan *et al.*, 2024). Na Figura 22 é possível observar que apesar dos furos observados na (Figura 21 (a) e (b)), a amostra MEp apresenta regiões integras. Portanto, apesar de algumas regiões terem seu encapsulamento prejudicado, existem regiões integras na amostra, garantindo a integridade do mecanismo de reparo das microcápsulas. Também é possível observar as aglomerações geradas, aglutinando as amostras de microcápsulas, provavelmente oriundas da liberação do núcleo ativo através dos furos.

A amostra MEpIM, disposta na Figura 21 (d) e (e) apresenta morfologia esférica, conforme esperado das cápsulas, além não apresentar orifícios que indicariam vazamentos. Além disso as amostras se apresentam relativamente mais aglutinadas que as demais microcápsulas produzidas, de forma a apresentar coalescência. Já a Figura 21 (g) e (h) apresenta a amostra MSi, as microcápsulas se apresentam também com morfologia esperada, esférica, e se apresentam com forma mais íntegra e não coalescidas, quando comparadas as outras amostras.

Na Figura 21 (j) e (k) é possível observar a morfologia da amostra MSiIM. Apesar de como as demais amostra sua formação ser satisfatória, apresentando aspecto esférico, as microcápsulas apresentam resíduos superficiais. Esses resíduos podem ser resíduos da síntese, em especial da PUF utilizada na formação das paredes das microcápsulas. Essas formações indicam que a síntese foi afetada, resultando em microcápsulas menos favoráveis no emprego em revestimentos poliméricos, pois tais resquícios podem agir dificultando a dispersão e gerando aglomeramentos na superfície (De Carvalho Freire *et al.*, 2024). Também se observa que dentre todas as amostras MSiIM apresenta a maior dispersão de diâmetros formados durante a síntese.

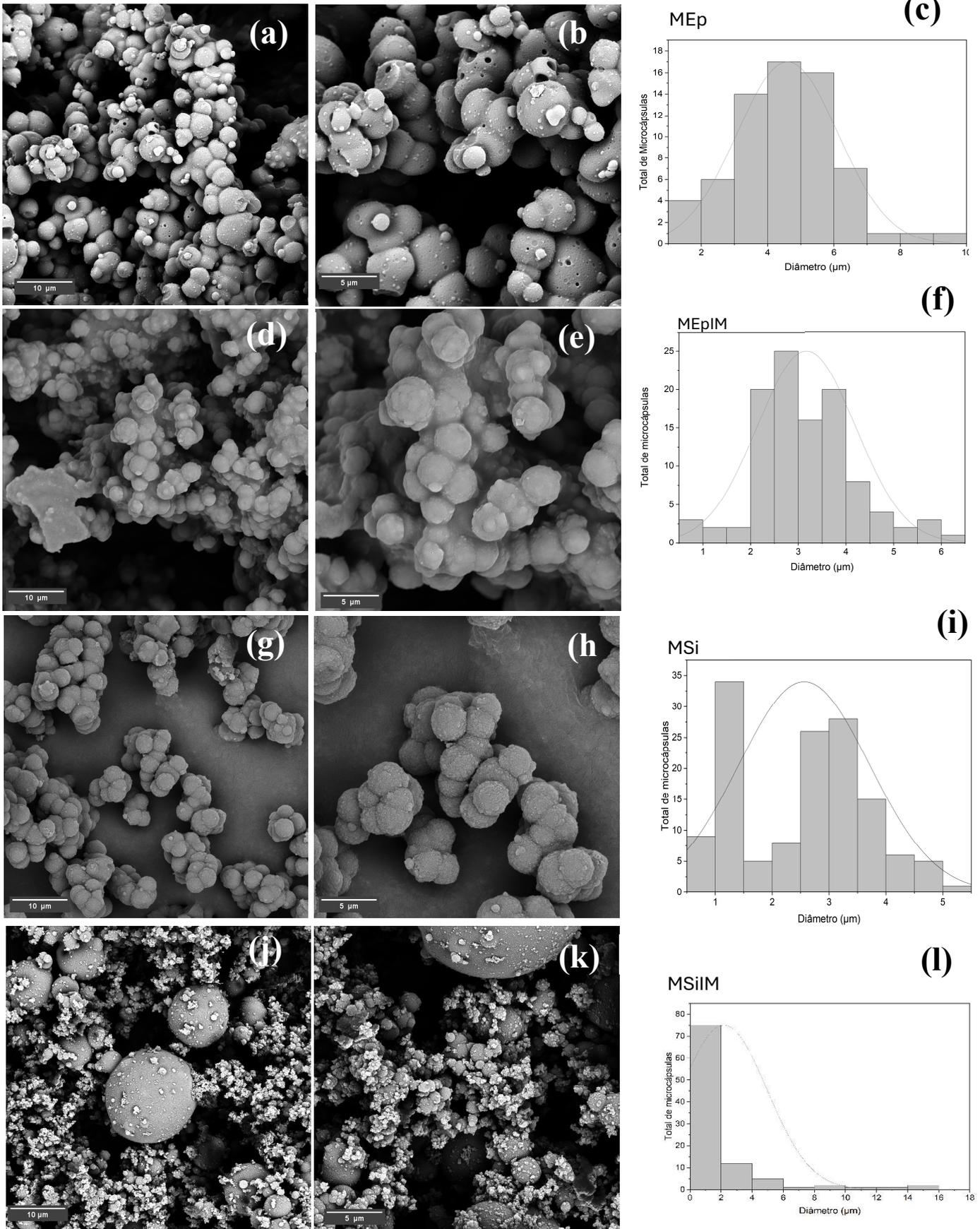
Com auxílio de software ImageJ, a dispersão dos diâmetros das microcápsulas foi verificado. Para a amostra MEp, 0-10  $\mu\text{m}$ , já a amostra MEpIM apresentou uma variação de 0-7  $\mu\text{m}$ . As amostras contendo núcleo de precursor alcóxido de silício apresentaram diâmetros de 0-6  $\mu\text{m}$  para MSi, e 0-16  $\mu\text{m}$  para MSiIM. Um dos fatores dominantes no diâmetro das microcápsulas formadas é a velocidade de agitação durante a síntese, especialmente na etapa de emulsão (Althaqafi *et al.*, 2024). Durante a emulsão entre as fases água e óleo no início da síntese, a agitação fornece cisalhamento, reduzindo a tensão superficial da mistura. Ainda é possível ajustar o diâmetro das microcápsulas ao alterar a

agitação nessa etapa da formação das amostras, uma vez que a agitação leva a formação de gotículas menores que serão envolvidas pelo material utilizado como parede. Além disso a agitação tende a reduzir a dispersão dos diâmetros obtidos (Lang; Zhou, 2017).

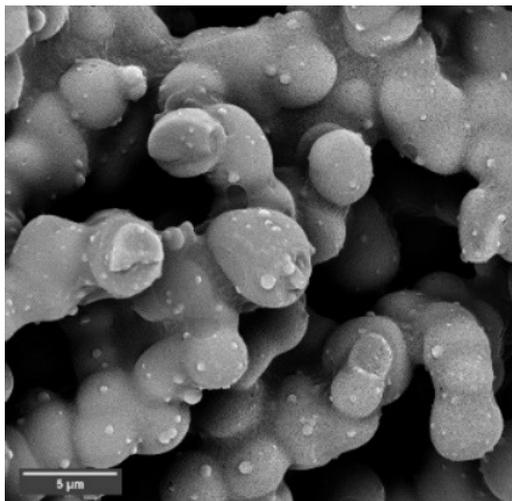
Com os parâmetros utilizados durante a síntese obteve-se diâmetros e dispersões reduzidas em comparação a literatura, Fernandes *et al.* (2024) obteve microcápsulas com uma dispersão de diâmetros de 60 a 180  $\mu\text{m}$ , para Shi *et al.* (2024) a dispersão foi de 10 a 140  $\mu\text{m}$ , para Rajasekaran, Huynh e Fugolin (2024) diversos diâmetros foram obtidos, variando com a forma de agitação utilizada na síntese, para sonificação a dispersão obtida foi de 2-18  $\mu\text{m}$ , enquanto para agitação mecânica e magnética as dispersões foram maiores, chegando a variar entre 25-300  $\mu\text{m}$ . Ainda pode-se comparar a Han *et al.* (2022) que ao desenvolver microcápsulas de PUF com núcleo ativo de epóxi, em condições semelhantes, obteve uma dispersão de 0-280  $\mu\text{m}$ .

De acordo com Chen *et al.* (2023) microcápsulas podem variar seu diâmetro de 1-1000  $\mu\text{m}$  a depender do método de síntese utilizada, encapsulados para autorreparo devem ter tamanho para facilitação da ruptura e que comporte agente de reparo suficiente para a reestruturação da falha superficial, além disso, o autor sugere que ao se tratar de encapsulamento de inibidores de corrosão a escala ideal seria nanométrica a fim de otimizar sua incorporação ao revestimento.

Revestimentos poliméricos sobre substratos metálicos possuem comumente escala micrométrica, portanto para que haja uma ação eficiente do encapsulado durante sua ruptura, liberando seu núcleo ativo para regeneração das fissuras, é necessário que os encapsulados possuam escala micrométrica (Chen *et al.*, 2023). De acordo com Alizadegan *et al.*, (2024) o tamanho ideal de microcápsulas deve ser de 1/3 da espessura do revestimento. Portanto, ao se tratar da junção de imidazol com alguma resina como epóxi ou com precursores alcóxidos de silício, o ideal é que a escala do encapsulado se mantenha como micrométrico. Portanto, estando todos diâmetros das microcápsulas produzidas abaixo de 100  $\mu\text{m}$  e com morfologia adequada, as amostras produzidas de microcápsulas se demonstram adequadas à aplicação em revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparo.



**Figura 21** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das amostras MEp em (a) 5kx e (b) 10kx, MEpIM (d) 5kx e (e) 10kx, MSi em (g) 5kx e (h) 10kx, MSiIM em (j) 5kx e (k) 10kx, além das distributivas dos diâmetros das microcápsulas Mep (c), MEpIM (f), MSi (i) e MSiIM (l). Fonte: O autor (2024).



**Figura 22** - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) da amostra MEp em magnitude de 10kx demonstrando a integridade e aglutinação das amostras. Fonte: O autor (2024).

### 5.2.1. Composição química das microcápsulas

Os espectros de EDS das amostras MEp e MEpIM, estão dispostas nas Figura 23 e Figura 24, respectivamente. Já as amostras MSi e MSiIM, estão na Figura 25 e Figura 26. Todas as amostras apresentam picos característicos de nitrogênio, provenientes da presença de ureia, utilizada na formação do encapsulado (parede). Além disso, outro ponto em comum é a presença de cloro, sendo este resquício da síntese, resultado semelhante ao observado por Han *et al.* (2022). Entre as amostras MEp e MEpIM, pode-se observar uma acentuação do pico de nitrogênio, esta alteração pode ser atribuída à presença de imidazol na amostra MEpIM.

Ainda é possível observar a presença de carbono e oxigênio em todas as amostras, provenientes dos elementos orgânicos presentes na composição dos compostos utilizados na síntese das microcápsulas. Como esperado, nas amostras MSi e MSiIM observa-se a presença de silício, proveniente do precursor alcóxido de silício APTES que se encontra no núcleo ativo das amostras, ele também possui em sua composição nitrogênio, portanto nas amostras com APTES este elemento apresenta pico mais intenso.

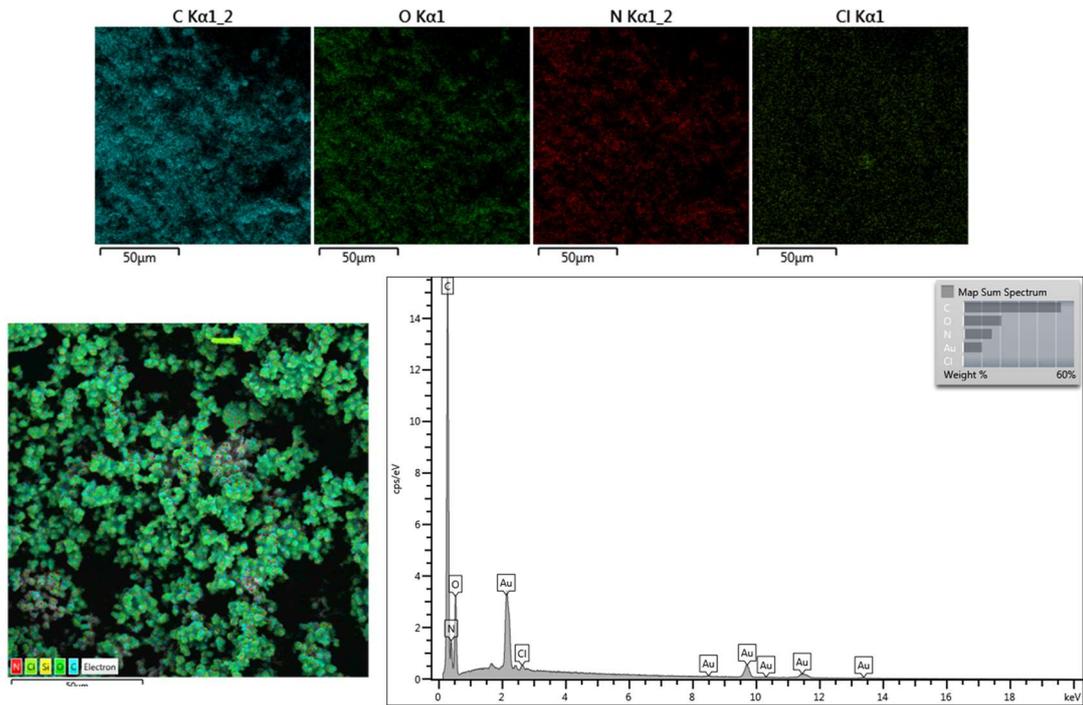


Figura 23 - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MEp. Fonte: O autor (2024).

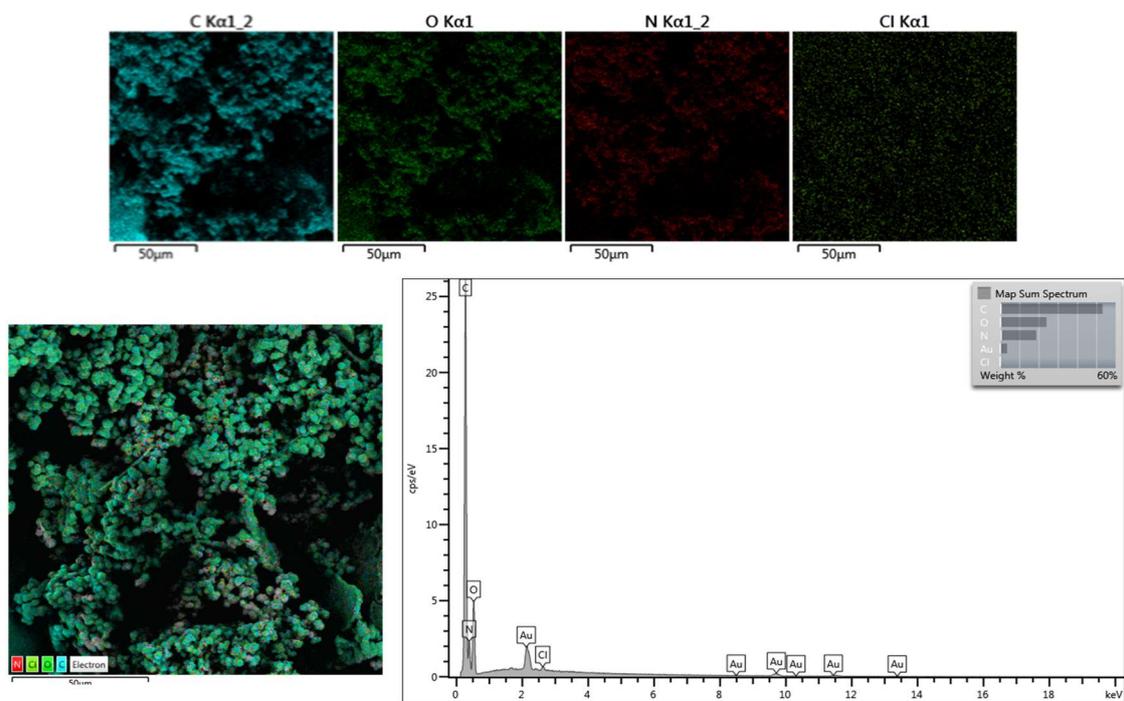
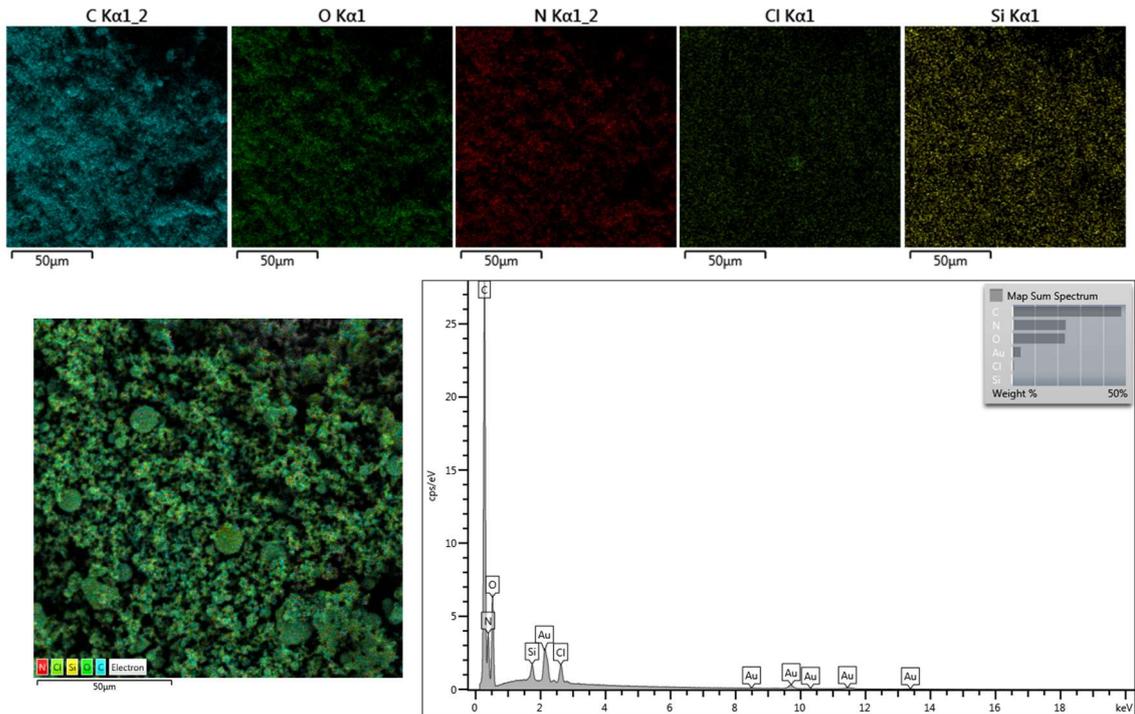
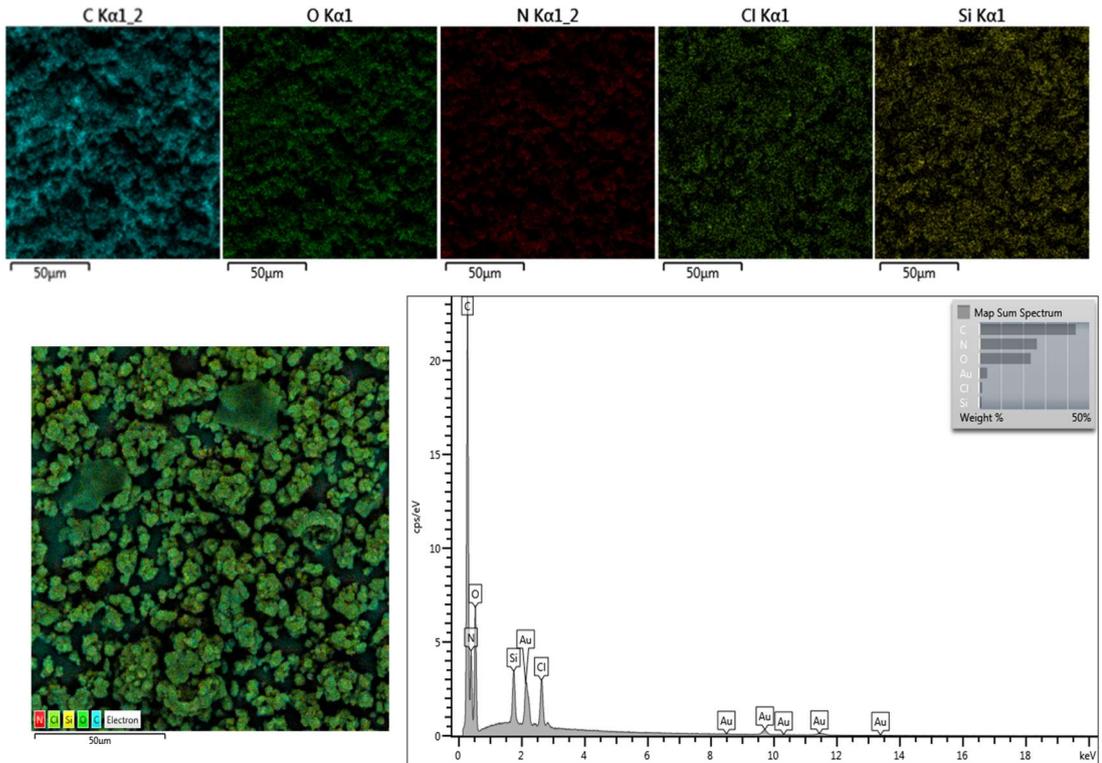


Figura 24 - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MEpIM. Fonte: O autor (2024).

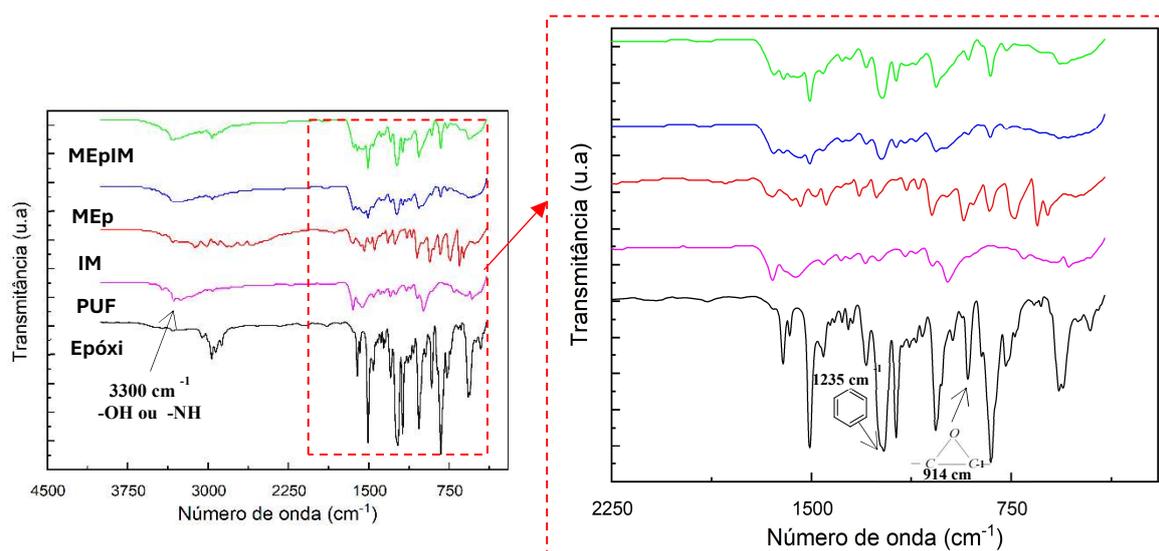


**Figura 25** - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MSiIM. Fonte: O autor (2024).



**Figura 26** - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da amostra MSi. Fonte: O autor (2024).

Além da análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) também foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a fim de averiguar a composição química das amostras de microcápsulas. A fim de facilitar a comparação entre os espectros de FTIR, as amostras foram separadas em dois grupos: microcápsulas com núcleo ativo de epóxi (Figura 27) e núcleo ativo de precursor alcóxido de silício (Figura 28). Na Figura 27 apresenta-se o espectro de FTIR do imidazol (IM), da ureia-formaldeído (PUF), da resina epóxi pura juntamente das microcápsulas. Ambas as amostras, MEp e MEpIM apresentam uma banda em  $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$  característico da ureia presente no PUF, relativo a um estiramento de C-N (Alizadegan *et al.*, 2024; Han *et al.*, 2022). A banda apresentado em  $\sim 2970\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento de C-H presente na resina epóxi (Shi *et al.*, 2024).



**Figura 27** - Espectroscopia por transformada de Fourier das amostras MEp e MEpIM, juntamente aos componentes da parede (PUF) e do núcleo (epóxi e imidazol). Fonte: O autor (2024).

As bandas em  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , também presentes em ambas as amostras de microcápsulas produzidas, indicando uma vibração de deformação axial de C=O, presentes tanto na ureia quanto no formaldeído, que formam PUF, e uma vibração de deformação angular de N-H, presente nas paredes da PUF e também no imidazol (Lang; Zhou, 2017). Já as bandas encontrados em  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$  nas microcápsulas referentes ao anel fenil presente na estrutura do epóxi, onde ambas representam as ligações C=C presentes no anel, também em  $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda que pertence ao anel fenil (Han *et al.*, 2022; Yuan *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2021).

A banda em  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  presentes tanto nas microcápsulas quanto nas matérias primas, se refere a vibração de deformação angular de metil (C-H). As bandas das microcápsulas em  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1109\text{ cm}^{-1}$  presentes nas microcápsulas, epóxi e PUF podem estar associadas tanto a uma vibração de deformação axial de ligações de C-N quanto de C-O. As bandas em  $\sim 1185\text{ cm}^{-1}$  correspondem as ligações C-C-C, enquanto  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$  se associa a vibração de deformação axial de ligações -C-O-C-, provenientes do epóxi nas microcápsulas (Shi *et al.*, 2024; Yuan *et al.*, 2006).

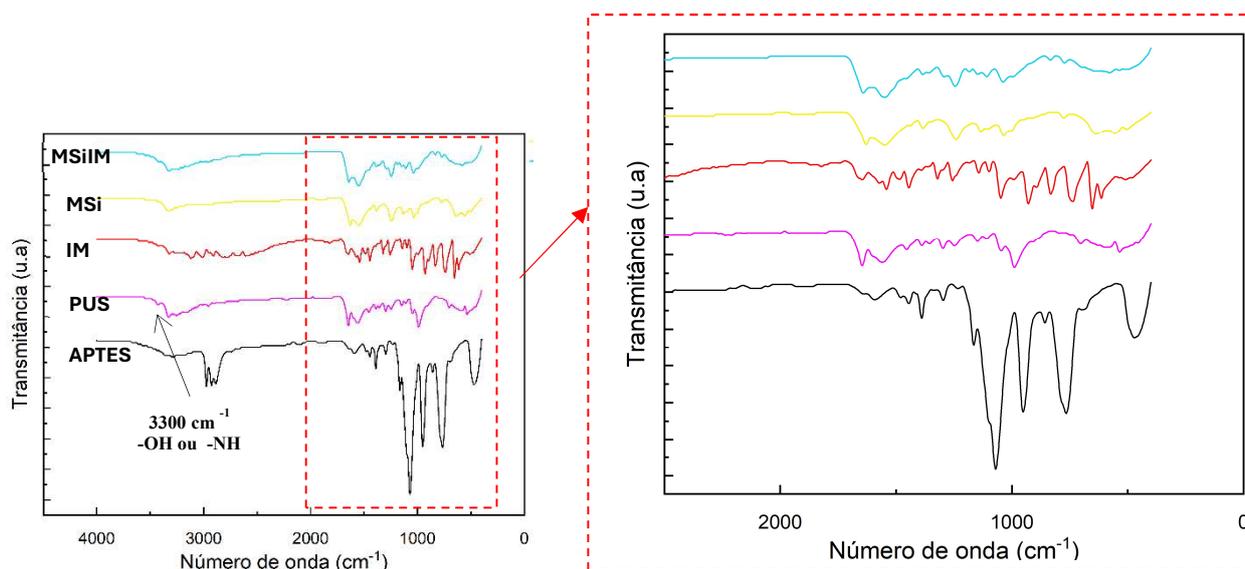
As bandas em  $\sim 914\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 835\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao grupo epóxi característico da resina utilizada como núcleo ativo do material. Contudo, em  $\sim 835\text{ cm}^{-1}$  ainda pode estar associado a uma vibração de deformação angular de C-H presente no imidazol. As bandas em  $\sim 770\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 560\text{ cm}^{-1}$  também são indicativos da presença de resina epóxi, estando associados a vibrações de deformação angular respectivamente de C-H e C=C (Han *et al.*, 2022; Yuan *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2021).

Todas essas bandas presentes em ambas as amostras de microcápsulas podem indicar que durante a síntese a resina epóxi de fato foi encapsulada pelo material utilizado como parede (PUF). Diversas bandas características do imidazol se sobrepõem aos do composto epóxi e a PUF, não sendo possível determinar com clareza a presença nas amostras MEpIM. Contudo algumas bandas que compõem a amostra MEpIM, que são comuns ao imidazol, se apresentam maior intensidade que a amostra MEp, desta forma dando indícios de uma possível presença do inibidor de corrosão imidazol (bandas:  $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 835\text{ cm}^{-1}$ ).

Na Figura 28 estão dispostos os espectros das amostras MSi, MSiIM, imidazol, PUF e o precursor alcóxido de silício APTES. Nas amostras de microcápsulas, MSi e MSiIM, diversas bandas são semelhantes com as amostras MEp e MEpIm, especialmente as bandas provenientes da PUF utilizada nas paredes das microcápsulas. Estas bandas são em  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$  além da banda em  $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ , sendo esta relativa a vibrações de deformação angular de C-H presentes no APTES. Outra banda presente em todas as amostras de microcápsulas produzidas é  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  sendo de vibração de deformação angular -C-H, presente nas três matérias primas, PUF, precursor alcóxido de silício (APTES) e no imidazol.

Algumas bandas estão presentes somente na amostra MSiIM como  $1294\text{ cm}^{-1}$ , podendo estar associadas a vibração de deformação axial de C-O, a banda em  $\sim 1146\text{ cm}^{-1}$  também está relacionada a estas vibrações, mas se apresenta em ambas as amostras, MSi e MSiIM. Estas ligações se encontram presentes na PUF e no APTES, sendo possível

inferir então que os compostos se apresentam nas amostras. Outras duas bandas também aparecem somente em MSiIM, sendo estas, a banda  $1185\text{ cm}^{-1}$  referente a ligações Si-O e  $835\text{ cm}^{-1}$ , sendo associada a vibrações de deformação axial de C-H presentes no anel de imidazol (Alizadegan *et al.*, 2024; Najar; Majid; Dar, 2020), podendo este indicar o sucesso no encapsulamento do imidazol na amostra.



**Figura 28** - Espectroscopia por transformada de Fourier das amostras MSi e MSiIM, juntamente aos componentes da parede (PUF) e do núcleo (precursor alcóxido de silício e imidazol). Fonte: O autor (2024).

As bandas nas regiões  $\sim 1146\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1109\text{ cm}^{-1}$  usualmente indicam as ligações Si-O-Si, esse tipo de ligação está relacionado à reação dos grupos etóxi presentes no APTES juntamente a hidroxilas (OH), formando silanol (Si-O-H) conforme a reação (1) de hidrólise. Em seguida esses grupos silanol formado condensam com outros grupos silanol formando siloxano (Si-O-Si), através da reação (2) de condensação, sendo que ambas as reações estão apresentadas no item 3.2 deste trabalho. A formação de siloxano indica que as etapas para a formação de filmes de silano foram cumpridas, restando apenas a etapa de cura deste material, onde ocorreriam as ligações do mesmo ao substrato metálico formando ligações Fe-O-Si-O-Si (Sodipo; Aziz, 2014). Como essa análise foi realizada somente nas microcápsulas não é possível observar essa última ligação.

Diversos autores, tais como De Carvalho Freire *et al.* (2024) e Ismail *et al.* (2023), também utilizam FTIR como técnica a fim de verificar a composição das microcápsulas, bem como uma forma de averiguar o sucesso do encapsulamento.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO

A análise de espectroscopia de emissão atômica foi utilizada para caracterizar o substrato metálico, identificando o teor de cada componente conforme a Tabela 1. Segundo Islam; Rashed (2019) uma liga de aço carbono nessas condições se classifica como aço carbono UNS (*Unified number system/ Sistema de numeração unificado*) G10060 ou SAE (*Society of Automotive Engineers/Sociedade de Engenheiros Automotivos*) 1006.

**Tabela 1** - Análise de composição química do aço carbono

Elemento Químico	Concentração (% m/m)	Desvio Padrão (%)
Ferro (Fe)	99,4	0,00
Carbono (C)	0,0438	0,0013
Manganês (Mn)	0,3383	0,0035
Fósforo (P)	0,0088	0,0001
Enxofre (S)	0,0050	0,004

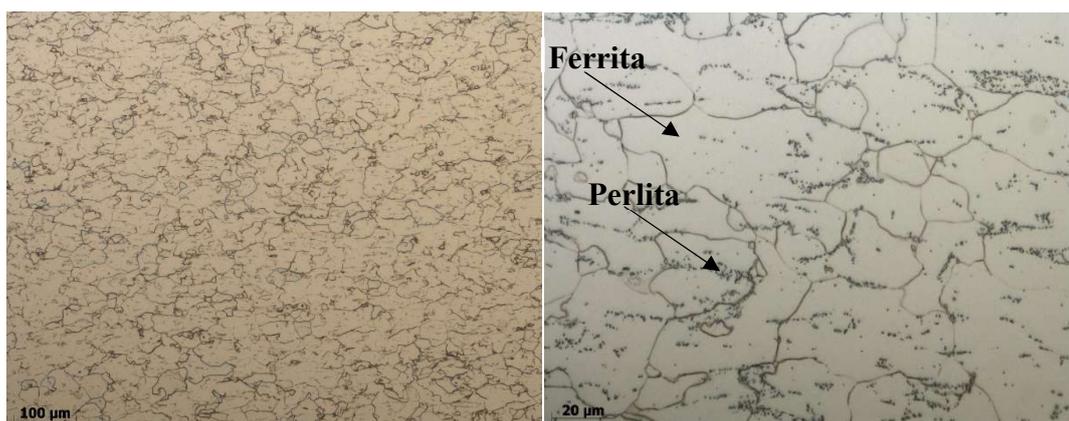
Fonte: O Autor (2025)

O ensaio de metalografia executado na superfície da amostra está apresentado na Figura 29, em 100x (a) e 500x (b), é possível observar a morfologia granular, onde os pontos pretos apresentados são grãos de perlita, quanto a parte branca é referente aos grãos de ferrita. A metalografia encontrada condiz com as reportadas por Pasha; Ghasemi; Neshati (2016) e Islam; Rashed (2019), sendo que este último ainda complementa que esta morfologia condiz com aços com baixas concentrações de carbono em sua composição, correspondendo ao resultado encontrado na Tabela 1.

Os componentes da liga metálica têm influência direta sobre as propriedades do metal, como por exemplo, o aço inoxidável. Devido à presença de cromo como componente de liga, que reage com o oxigênio, formando uma camada de óxido de cromo, impedindo que o ferro presente na liga oxide (Kim *et al.*, 2021). O aço carbono, devido à seus componentes de liga, possui baixa proteção à corrosão. Por ser majoritariamente

ferro (Fe), ao entrar em contato com agentes corrosivos, como oxigênio (O) e água e íons de cloro, tende a se oxidar de Fe a  $Fe^{2+}$ . Os produtos formados das reações de corrosão formam uma camada porosa, usualmente solúvel, caracterizada por possuir óxidos e hidróxidos de ferro (Pereira *et al.*, 2024).

As reações de corrosão levam à perda de massa do substrato e muitas vezes até mesmo gerando a demanda de substituição dessa peça, pois a corrosão impacta diretamente suas propriedades e sua performance. Desta forma, o aço carbono deve sempre ser isolado de meios corrosivos, aumentando sua vida útil, reduzindo as reações catódicas e anódicas que geram os produtos de corrosão (Silva *et al.*, 2014). Assim sendo, ao se tratar deste substrato, é justificável o desenvolvimento de revestimentos, especialmente os inteligentes de autorreparo, que atuarão aumentando ainda mais a vida útil do aço carbono no sistema em que se insere.



**Figura 29.** Metalografia do substrato de aço carbono (a) 100X e (b) 500 x. Fonte: O autor (2024).

## 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO EPÓXI COM MICROCÁPSULAS COM NÚCLEOS ATIVOS

### 5.4.1. Propriedades eletroquímicas

Todos os revestimentos produzidos foram submetidos a ensaios de ciclos de técnica cíclica eletroquímica acelerada (ACET). Nas condições da análise os revestimentos Ep0, EpMSi15 e EpMSiIM15 foram capazes de fechar circuito e realizar

os seis ciclos de ACET. Contudo, as amostras EpMEp15 e EpMEpIM15 mesmo após o corte padrão, ao serem submetidas ao ACET não fecharam contato. Portanto, a fim de testar a resistência à corrosão desta barreira protetiva que se instaurou na superfície do substrato uma sequência de ciclos de ACET (polarização catódica, OCP e EIS) foram realizados até o revestimento novamente apresentar falha e o circuito elétrico ser reestabelecido. Cada ciclo de ACET tem duração média de 4 h, conforme a Tabela 2. Com base nesses valores chegou-se ao número em horas que cada amostra resistiu antes de apresentar defeitos superficiais que levam à permeação do eletrólito.

Tabela 2- Tempo de duração das análises que compreendem um ciclo de ACET

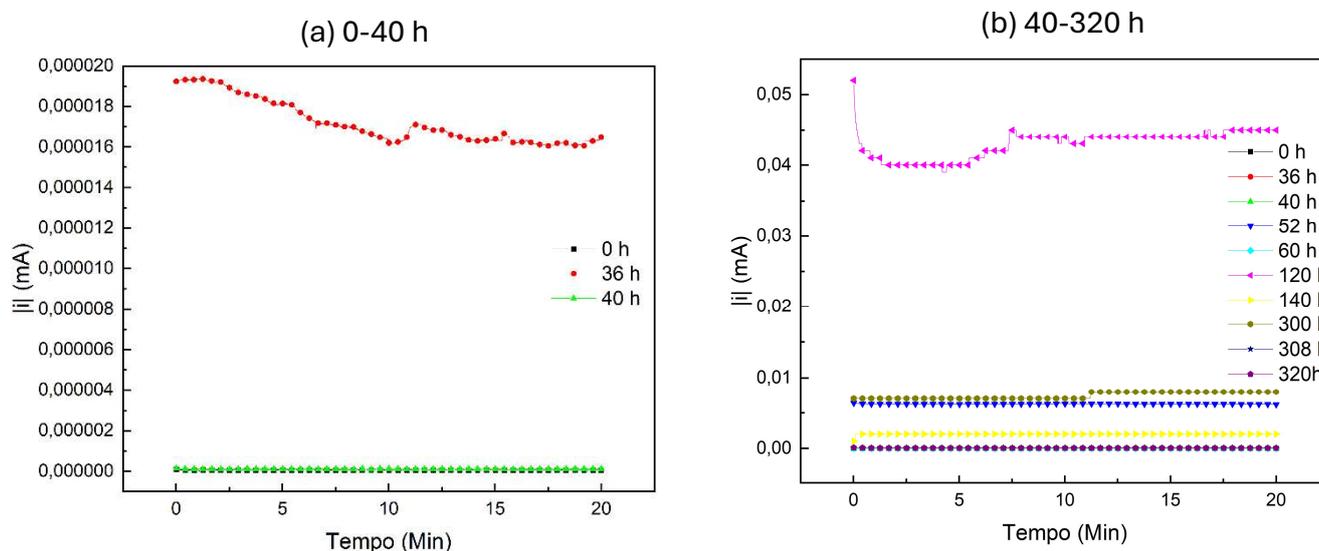
<b>Análise</b>	<b>Duração (h)</b>
Polarização catódica	0,33
OCP	3
EIS	0,66

Fonte: O Autor (2024)

Ambas as amostras, EpMEp15 e EpMEpIM15, resistiram a aproximadamente 230 h de ACET, até finalmente apresentarem contato e poderem ser submetidas aos 6 ciclos até sua falha completa, onde o avanço da corrosão de fato ocorre. Neste período a passagem de corrente elétrica durante o ensaio de polarização sofreu diversas alterações, que foram semelhantes em ambas as amostras. Dessa forma, a Figura 30 traz um gráfico representativo das variações que ocorreram ao longo do tempo para ambas as amostras. Nas primeiras 32 h de ACET as amostras não apresentaram variações significativas de densidade de corrente, indicando que possivelmente a barreira protetiva estava íntegra. Em torno de 36 h de análise a densidade de corrente sofre um aumento significativo, voltando a decair em 40 h (Figura 30 (a)). O mesmo fenômeno volta a se repetir em torno de 120 h de análise, onde a corrente sofre um aumento significativo, saindo de 0,231 nA para 0,05 mA e reduzindo seu valor para 1  $\mu$ A em 140 h.

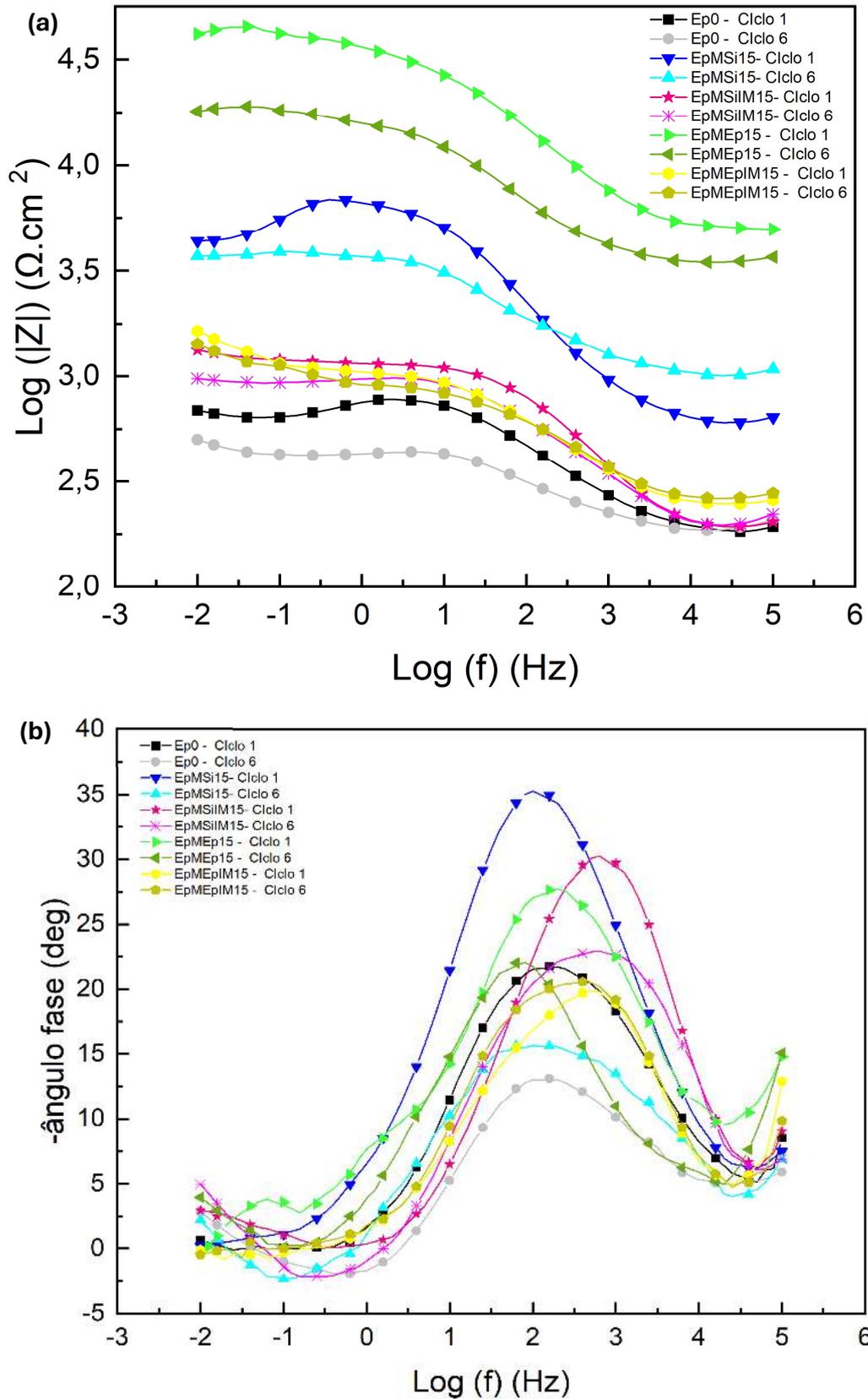
O fato de as amostras apresentarem uma barreira protetiva imediatamente a serem submetidas ao ACET após o corte indicam uma possível regeneração do revestimento através do rompimento das microcápsulas pelo corte superficial. Além disso, as amostras

EpMEp15 e EpMEpIM15 tiveram comportamentos semelhantes exemplificados pela Figura 30, exibindo capacidade de reduzir a passagem de corrente durante as horas de ACET, isolando o substrato do meio, indicando uma possibilidade de que a regeneração esteja ocorrendo mesmo em um ambiente de alto estímulo à corrosão como o ACET.



**Figura 30** – Gráficos representativos da densidade de corrente durante o ciclo de polarização catódica das amostras a decorrer do ACET até ocorrer contato efetivo da célula eletroquímica. Fonte: O autor (2024).

Após garantir que as amostras EpMEp15 e EpMEpIM15 obtiveram contato elétrico, expondo uma parte do substrato ao eletrólito, iniciou-se o ACET definitivo, por seis ciclos, onde avaliou-se também as amostras EpMSiIM15, EpMSi15 e Ep0. Através desta análise combinada, por contar com uma etapa de EIS, pode-se plotar os diagramas de bode das amostras, comparando o seu comportamento ao longo do primeiro e do sexto ciclo, bem como o avanço da corrosão. Na Figura 31 (a) é possível observar o gráfico que correlaciona a frequência e a impedância dos revestimentos.



**Figura 31** – Diagramas de bode, módulo da impedância x frequência (a) e ângulo fase x frequência (b) das amostras em seu primeiro e sexto de ciclo de ACET. Fonte: O autor (2024).

Em um gráfico de bode as mais baixas frequências indicam a corrosão do substrato metálico, durante o ACET o avanço da corrosão é estimulado, conforme previamente discutido (Molina et al., 2016). Ao se avaliar o  $\text{Log}|z|$  na frequência de 0,01 Hz é possível observar avanço da corrosão nas amostras ao longo dos ciclos de ACET (Alipanah et al., 2023). Na *Tabela 3* estão dispostos os módulos da impedância das amostras na frequência de 0,01 Hz obtidas no primeiro e no sexto ciclo de ACET.

**Tabela 3** - Módulo da impedância em 0,01 Hz das amostras no primeiro e sexto ciclo de ACET.

<b>Amostra</b>	<b><math> z _{0,01 \text{ Hz - Ciclo 1}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)</math></b>	<b><math> z _{0,01 \text{ Hz - Ciclo 6}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)</math></b>
Ep0	690	506
EpMEp15	41122	17960
EpMEpIM15	1420	1580
EpMSi15	4370	3860
EpMSiIM15	1420	1580

Fonte: O Autor (2025).

Desta forma a ordem de módulo de impedância a 0,01 Hz das amostras de revestimentos é  $\text{Ep0} < \text{EpMSiIM15} < \text{EpMEpIM15} < \text{EpMSi15} < \text{EpMEp15}$ . Todas amostras apresentam queda do valor de  $|z|$  entre os ciclos indicando avanço consistente da penetração dos agentes corrosivos presentes no eletrólito, como água, íons de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{O}^{2-}$  (Cai et al., 2021). O avanço da penetração desses componentes no substrato e na interface metal-revestimento, que ocorre pelo caminho gerado pelo risco superficial resulta na queda dos valores de  $|z|_{0,01}$  ao decorrer dos ciclos (Khan et al., 2022).

Apesar da queda do  $|z|$  ser comum entre todas as amostras é possível se observar que as amostras com microcápsulas obtiveram consistentemente valores de módulo de impedância maiores em seu sexto ciclo em comparação a Ep0 em seu primeiro ciclo. Amostra EpMEp15, obteve um valor de impedância em baixa frequência de cerca 35 vezes maior em seu sexto ciclo em comparativo a amostra de revestimento Ep0. Além disso, cabe destacar que tanto ela quanto a amostra EpMEpIM15, resistiram anteriormente a estes seis ciclos de ACET por mais de 200h, desta forma, é possível associar esse comportamento a sua regeneração, visto que apresentam resistência à corrosão.

Já as amostras com precursor alcóxido de silício também apresentam valores superiores de  $|z|$  que o revestimento puramente com epóxi. A amostra EpMSi15 sendo

7,5 vezes e EpMSiIM15 sendo de 1,85 vezes maior, mas menores a suas contrapartes com núcleo ativo de epóxi também é possível relacionar a maior impedância com resistência a corrosão mais eficiente em comparação a amostra padrão.

Em relação aos menores valores entre as amostras de núcleo ativo contendo APTES e núcleo ativo de epóxi, é necessário diferenciar os mecanismos de regeneração. Precursores alcóxido de silício tendem, através de reações de hidrólise e condensação, a formar um filme fino na superfície do substrato. Este filme fornece proteção à corrosão e ao meio que este material está inserido, contudo, sua resistência à corrosão é reduzida ao se comparar com revestimentos orgânicos, como a resina epóxi (Longhi *et al.*, 2019; Zheludkevich *et al.*, 2007)

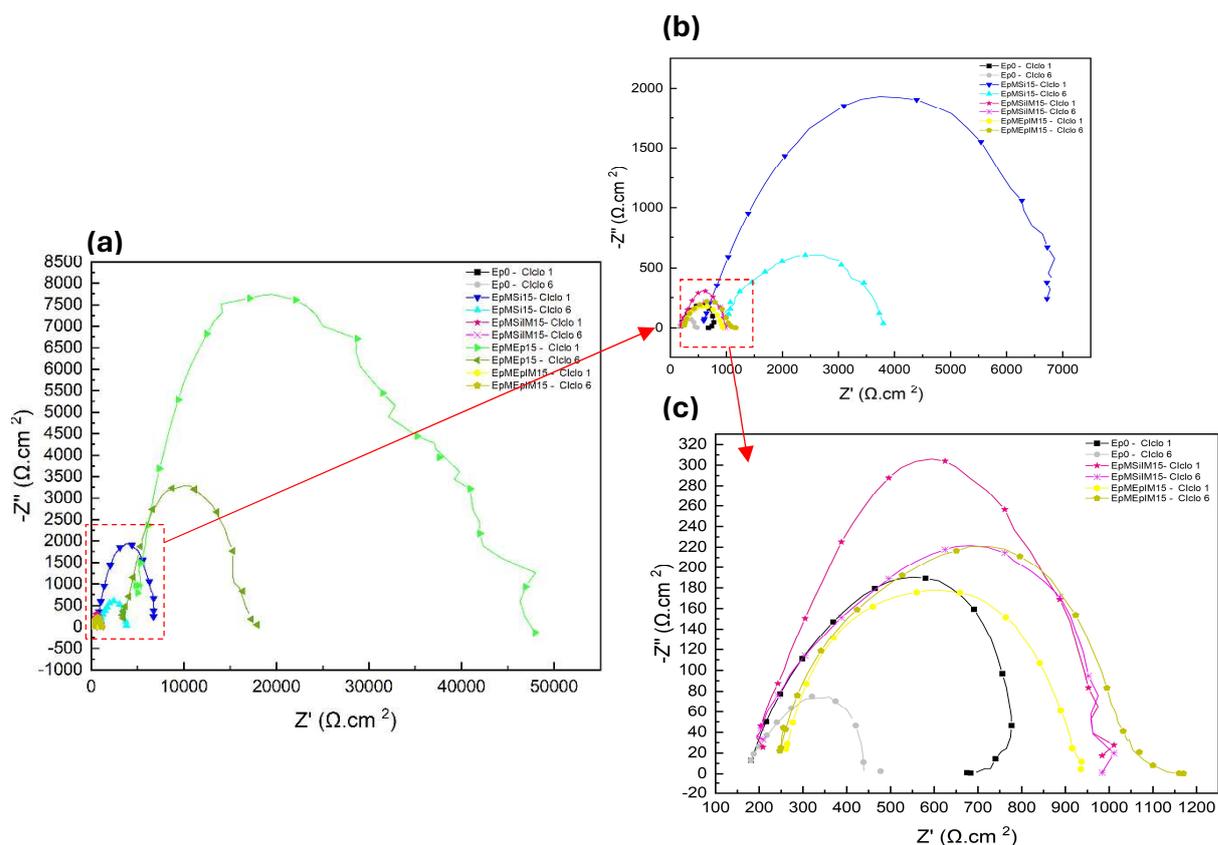
Todas as amostras apresentam uma constante de tempo em médias frequências ( $\text{Log}(f) = 0$  a  $\text{Log}(f) = 2$ ), conforme Figura 31 (b), sendo este evento usualmente relacionado a formação de produtos de corrosão, podendo também ser relacionado ao avanço da corrosão no revestimento. Ao se tratar da defasagem (ângulo fase) é necessário diferenciar os fenômenos físicos associados, uma vez que a impedância se trata, de forma resumida, da soma dos fenômenos de resistência e reatâncias (capacitivas e indutivas). Já o ângulo fase se trata da defasagem entre grandezas elétricas, neste caso, a tensão e a corrente, sendo estas ondas senoidais. O ângulo fase sofre alterações que são relacionadas a impedância. (Mansfeld, 1995, 1981). Em revestimentos, uma maior defasagem ( $-\theta$ ) indica proteção à corrosão, relacionada à presença de uma barreira, especialmente em altas frequências, enquanto sua presença em baixas frequências indica a presença de corrosão e delaminação do revestimento (Mansfeld, 1981).

As amostras contendo precursor alcóxido de silício obtiveram em seus primeiros ciclos de ACET valores de ângulo fase maiores que as demais amostras, chegando a aproximadamente  $35^\circ$  e  $30^\circ$  para as amostras EpMSi15 e EpMSiIM15 respectivamente. Pode-se associar a defasagem ao acúmulo de produtos de corrosão na região, fornecendo uma barreira temporária a região do corte das amostras, ou ainda a formação de um filme na superfície do substrato. Em mais altas frequências, onde seria possível observar de fato a ação do revestimento, não há a formação de um pico completo, contudo é possível observar a tendência de aumento, e extrapolando, é possível observar a tendência a gerar uma nova curva. As amostras que tendem a formar esses picos relativos ao revestimento são as amostras contendo núcleo ativo de epóxi, especialmente EpMEp15.

Quanto aos gráficos de Nyquist, usualmente em sistemas com presença de capacitância e resistências, se apresentam em semicírculos (Wolyneec, 2003), conforme

os obtidos para as amostras produzidas expressos na Figura 32. Destes gráficos é possível obter dados como a resistência do eletrólito ( $R_e$ ), sendo esta o início do semicírculo, bem como a resistência dos poros ao se utilizar o valor final do semicírculo. Ainda, ao se relacionar a frequência do ponto máximo do mesmo obtém-se a capacitância da amostra. Assim sendo, semicírculos com maiores raios indicam maior proteção à corrosão, uma vez que indicam uma maior impedância (resistência e capacitância) do revestimento (Wolynec, 2003; Mansfeld, 1995).

A amostra com maior semicírculo, e, portanto, maior proteção à corrosão é a amostra EpMEp15, em todos os ciclos se demonstrando superior as demais amostras. Em seguida, a amostra com maior raio de semicírculo foi a amostra EpMSi15, Figura 32 (b). Por último as amostras contendo imidazol, EpMSiIM15 e EpMEpIM15, em que tanto no primeiro quanto no sexto ciclo apresentam valores levemente maiores que a amostra Ep0, sem a adição de microcápsulas.



**Figura 32** - Diagramas de Nyquist de todas as amostras (a), aproximando na amostra MSi15 (b) e dando ênfase em Ep0, MSiIM15 e MEpIM15 (c), em seu primeiro e sexto de ciclo de ACET. Fonte: O autor (2024).

Todas as amostras apresentam redução no tamanho do semicírculo, e assim sendo, degradação do revestimento ao longo dos ciclos. A degradação ocorre devido à penetração de eletrólito e por conseguinte, dos íons presentes na solução, oxigênio e água através do revestimento, facilitando as reações de corrosão na interface metal/revestimento. (Cai *et al.*, 2023; Lashgari *et al.*, 2021). Contudo, os valores semicírculos das amostras com núcleo ativo de epóxi (EpMEp15) e núcleo ativo de precursor alcóxido de silício APTES (EpMSi15) são notavelmente maiores que a resina padrão ao final do sexto ciclo, indicando maior proteção à corrosão, mesmo após o corte, podendo ser relacionado a um mecanismo de reparo parcial.

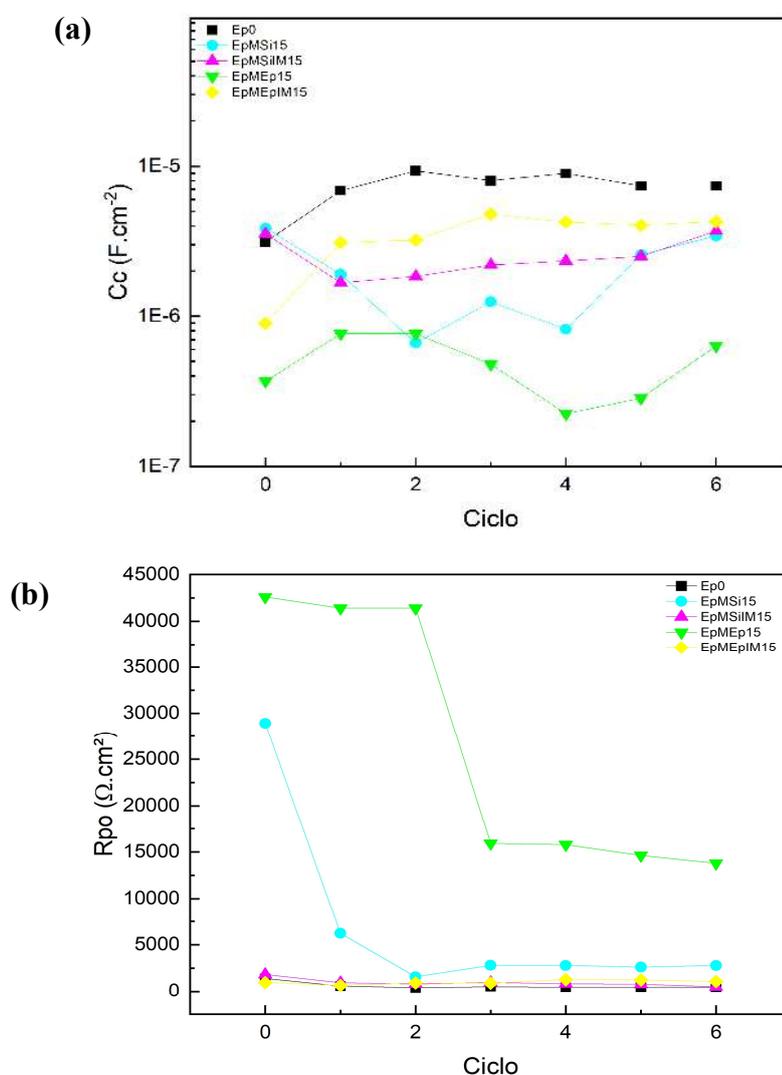
Ainda através da impedância eletroquímica é possível obter alguns parâmetros, tais como a capacitância do revestimento ( $C_c$ ), apresentada na Figura 33 (a), conforme mencionado, obtido através da Equação 6, além da resistência dos poros ( $R_p$ ) apresentada na Figura 33 (b) e da resistência do eletrólito ( $R_e$ ), apresentada na Figura 34. O gráfico da relação da resistência dos poros e óxidos, relaciona a porosidade e a deterioração do revestimento, seus valores se associam ao número de poros ou capilares pelos quais o eletrólito entra em contato com o substrato (D'Elia *et al.*, 2022; Molina *et al.*, 2016).

Notavelmente, os maiores valores de resistência dos poros se apresentam na amostra EpMEp15, além da estabilidade apresentada, sofrendo uma queda somente entre o segundo e o terceiro ciclo, diminuindo de  $41390 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $15920 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . A tendência do valor de resistência dos poros é sua redução ao longo dos ciclos de ACET, devido à formação de falhas através da polarização catódica, criando defeitos que facilitam a passagem do eletrólito ao substrato metálico. Portanto a estabilidade da resistência nesses ciclos de ACET indicam resistência à corrosão do revestimento (Abdolah Zadeh; Van Der Zwaag; García, 2016). Além disso, a sua capacitância do revestimento, que se manteve a menor dentre todas as amostras, em torno de  $10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$ , e a resistência do eletrólito em torno de  $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , corroboram com a resistência da amostra a corrosão, mesmo após o corte superficial e cerca de 300 h prévias de ACET.

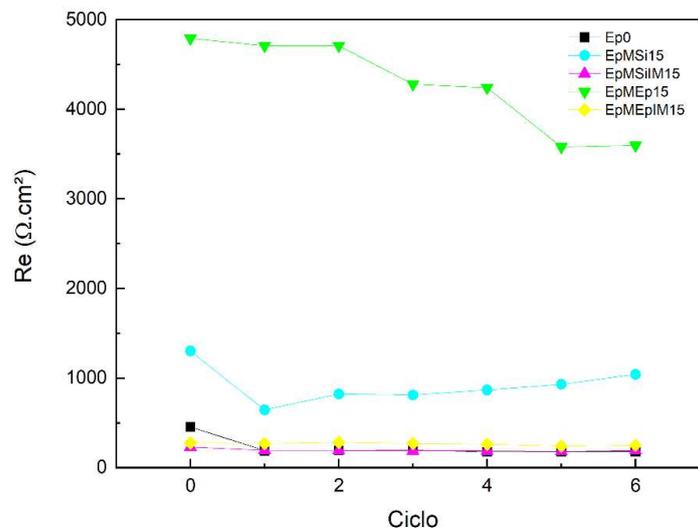
A amostra EpMSi15 apresentou  $C_c$  em torno de  $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$ , sofrendo diversas variações ao longo dos ciclos, além da sua resistência dos poros que cai de  $30000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e retorna para  $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , onde se estabiliza pelos ciclos restantes. Esse comportamento indica que, apesar de apresentar uma resistência inicial, o revestimento ao longo dos ciclos foi mais suscetível à corrosão, apesar de ainda apresentar valores relativamente maiores que a amostra padrão, Ep0. Novamente pode-se atribuir esse comportamento ao mecanismo de reparo das microcápsulas com precursor alcóxido de

silício, uma vez que se espera apenas a formação de um filme fino na superfície do substrato.

A capacitância do revestimento ( $C_c$ ) está relacionada à penetração de água sob o revestimento. Dessa forma, durante o tempo de exposição é natural a tendência ao aumento, uma vez que, o revestimento já danificado tende a permear eletrólito, dessa forma levando à degradação e delaminação do revestimento (Molina *et al.*, 2016). Já a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) está relacionada a resistência superficial da amostra também, uma vez que relaciona a resistência do eletrólito (García; Suay, 2009). As amostras contendo imidazol,  $EpMSiIM15$  e  $EpMEpIM15$ , em termos de resistência de poros e de eletrólito obtiveram desempenho semelhante a amostra padrão, se destacando na capacitância do revestimento, onde os valores ficaram em torno de  $10^{-6}$  F.cm<sup>2</sup>.



**Figura 33** - Resistência dos poros ( $R_{po}$ )(a), capacitância do revestimento ( $C_c$ ) (b) das amostras de revestimentos ao longo dos seis ciclos de ACET. Fonte: O autor (2024).



**Figura 34** - Resistência do eletrólito (Re) das amostras de revestimentos ao longo dos seis ciclos de ACET. Fonte: O autor (2024).

A adição de imidazol, em termos de avaliação de impedância, de forma geral, reduziu a proteção à corrosão fornecida ao substrato após o corte superficial quando comparado às amostras sem imidazol. Este comportamento pode ser explicado nas microcápsulas EpMEpIM15 pois o imidazol pode ser empregado como agente de cura de resinas epóxi, podendo reagir em temperatura ambiente, consumindo o agente de autorreparo antes de sua liberação. Contudo, é importante ressaltar que ainda assim a amostra foi capaz de resistir a mais de 200 horas de ACET, tendo um desempenho reduzido apenas após a falha da camada regenerada.

Desta forma, a sua junção em microcápsulas contendo este tipo de material, acabam gerando microcápsulas com núcleo ativo limitado, pois quando ocorre a demanda do agente de autorreparo, pela fissura gerada no revestimento, a resina que deveria ser adicionada ao corte já está curada (Ullah *et al.*, 2021). Como a quantidade de imidazol adicionada equivale a 0,25% (m/m) em relação à resina, é possível que algumas microcápsulas tenham sido sintetizadas sem a presença de imidazol, sendo estas as que ofereceram a proteção parcial observada.

Quanto a amostra EpMSiIM15, o efeito negativo na proteção a corrosão, oriunda da adição de derivados de imidazol diretamente a precursores alcóxidos de silício, também foram observados por Zheludkevich *et al.* (2007). Os autores indicaram que a adição de derivados de imidazol diretamente a precursores alcóxido de silício interferem nas reações de hidrólise e condensação reduzindo seu desempenho anticorrosivo.

Contudo é possível observar que apesar de mais baixos, os valores obtidos através de EIS para as amostras com imidazol foram mais estáveis, apresentando menor variação entre os ciclos. Isto pode indicar que o pouco imidazol adicionado que não reagiu com os outros núcleos ativos empregados, causando a estabilização das amostras. Uma forma de remediar o ocorrido seria sintetizar microcápsulas contendo somente imidazol, no caso do seu uso com epóxi, que ao serem adicionadas a um revestimento juntamente com microcápsulas com núcleo ativo de epóxi, agiriam curando a resina adicionada a superfície através da fissura das microcápsulas, bem como oportunizando sua reação com eletrólito (Ullah *et al.*, 2021).

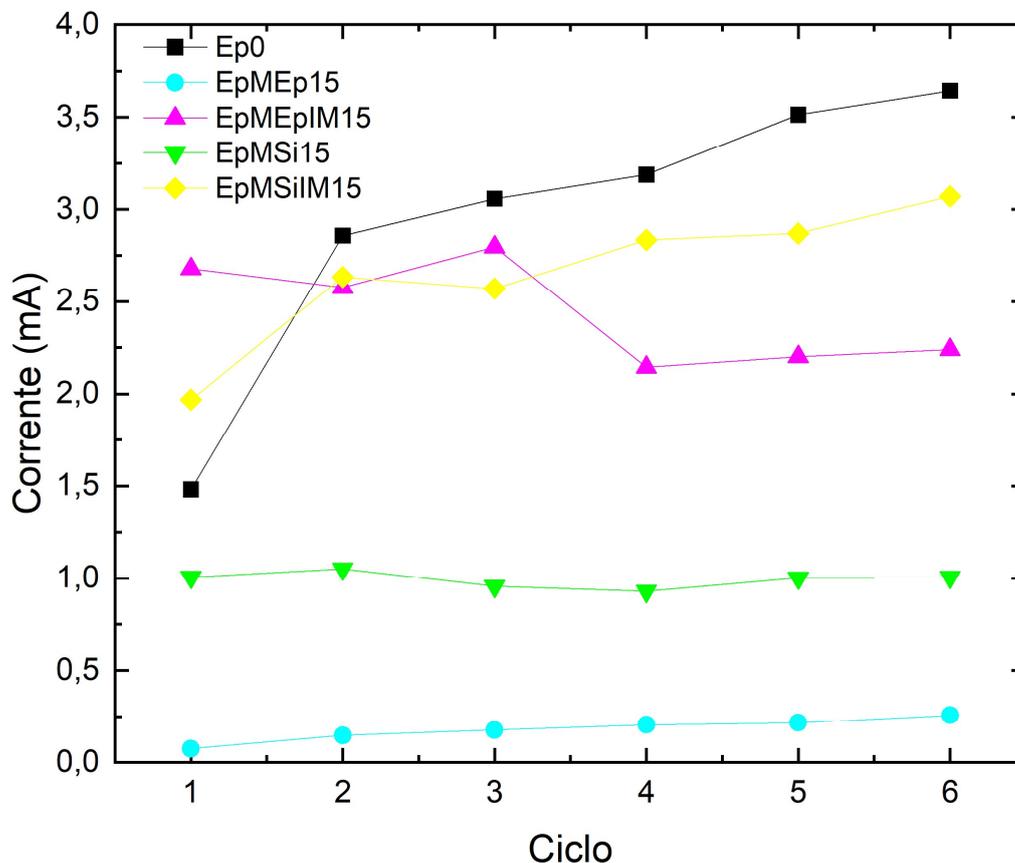
Outra forma de utilizar o imidazol da forma proposta, ou seja, encapsulado juntamente de uma resina, seria a sua modificação, formando um complexo metálico, ou ainda utilizando somente microcápsulas de imidazol. O mecanismo esperado de ação do imidazol nos revestimentos produzidos, seria a reação dos dois átomos de nitrogênio presentes na sua estrutura, formando uma ligação de hidrogênio com a água presente na superfície do substrato. Esta molécula de água seria desorvida, gerando uma oportunidade para o nitrogênio reagir com o ferro presente no substrato, formando um filme passivo (Habib *et al.*, 2021; Ullah *et al.*, 2021).

Durante a etapa de polarização catódica, ocorre a formação de íons de  $H_2$  e  $OH^-$  que durante a etapa de relaxamento irão participar das reações de corrosão levando a delaminação do revestimento e a falha do sistema (Montano *et al.*, 2021). Um determinado potencial constante (-2V) é aplicado sobre as amostras que levará a passagem de corrente pelo sistema eletroquímico. A corrente pode ser obtida como um inverso da resistência pela tensão, seguindo a primeira lei de ohm.

Como a tensão neste caso é constante, todas as variações observadas na corrente durante os ciclos são oriundas da resistência apresentada pelos revestimentos (Cruz, 2020). Na Figura 35 estão dispostos os valores médios de densidade da corrente das amostras durante os ciclos de ACET. Desta forma, os revestimentos EpMEp15 e EpMSi15, que apresentam as menores e mais estáveis valores médios de densidade de corrente elétrica ao longo dos ciclos, seriam as amostras que apresentam maior resistência a passagem da corrente elétrica pelo substrato metálico, e, portanto, maior resistência a corrosão.

Esse comportamento reforça a hipótese de que as microcápsulas tenham proporcionado reparo a superfície atingida, fornecendo uma barreira protetiva, integral ou parcial. A amostra padrão contendo somente resina epóxi Ep0 teve a maior mudança

entre seus ciclos, tendo um aumento de cerca de duas vezes entre os valores da corrente, possivelmente indicando que a região avaliada foi completamente danificada e a resistência oferecida a passagem de corrente elétrica é mínima.

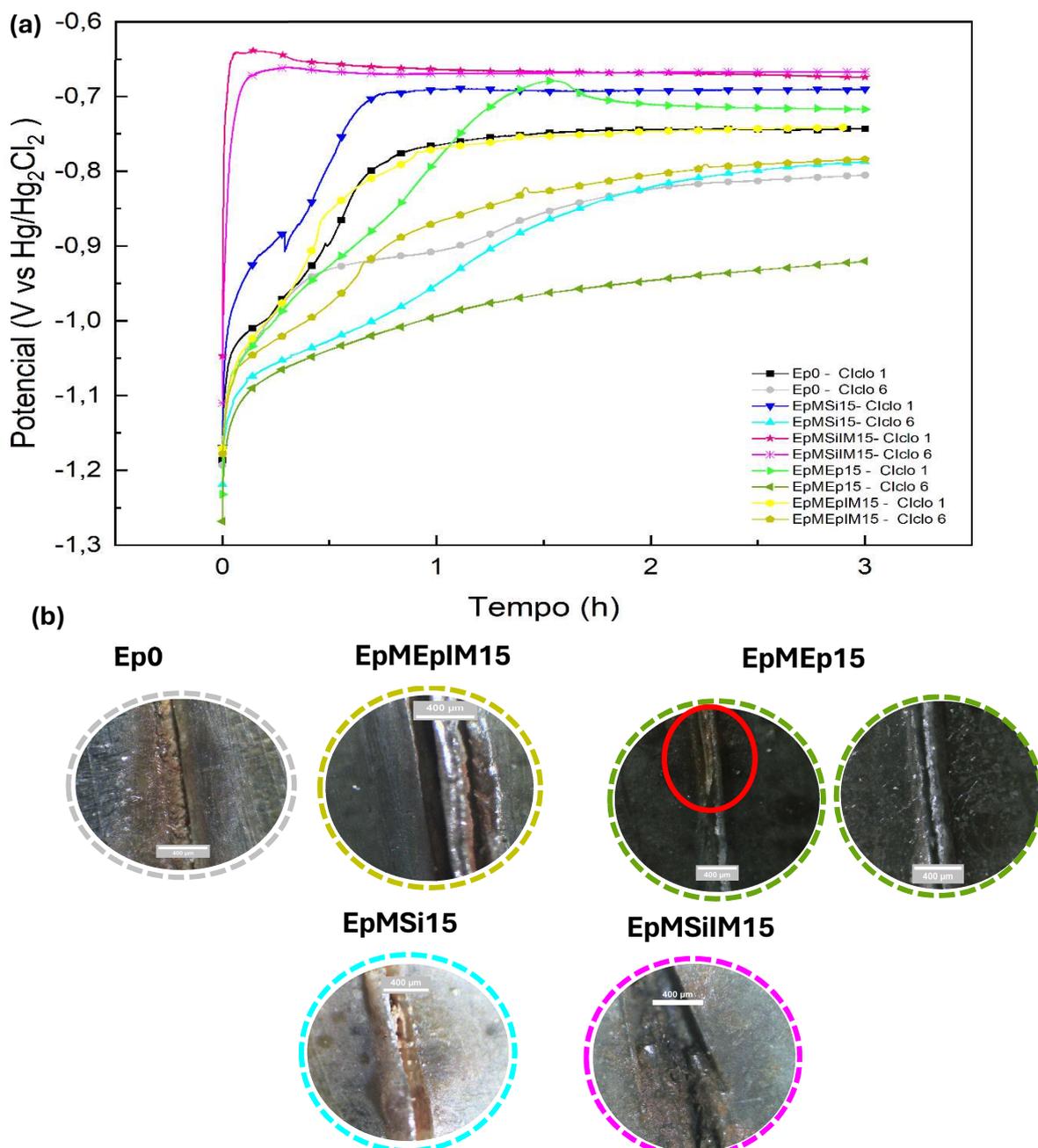


**Figura 35** – Gráfico da densidade de corrente durante os ciclos de ACET das amostras estudadas. Fonte: O autor (2024).

Já as amostras contendo imidazol, EpMSiIM15 e EpMEpIM15, apresentaram desde seu primeiro ciclo valores de densidade de corrente elétrica menores o ciclo 1 da amostra padrão contendo resina epóxi. Contudo, a partir dos seus segundos ciclos, as amostras se comportam de forma relativamente mais resistiva a passagem de corrente que amostra padrão. Esse comportamento pode novamente ser associado a possível reação entre os componentes do núcleo ativo das amostras e o imidazol consumindo os agentes de reparo antes de sua liberação. Esse consumo prejudicaria o reparo e a resistência elétrica do sistema. Novamente, apesar deste comportamento semelhante, é importante ressaltar que a amostra com núcleo ativo de epóxi, EpMEpIM15,

Como dito anteriormente, a análise de ACET conta com três análises, polarização catódica, análise de potencial de circuito aberto (relaxamento) e espectroscopia de

impedância eletroquímica. Na Figura 36 (a) estão dispostas as curvas obtidas durante 3 h de relaxamento dos primeiros e últimos ciclos das amostras, além das imagens de microscopia ótica da superfície das amostras após ACET em Figura 36 (b). É possível notar que para todas as amostras, com exceção de EpMSiIM15, apresentam uma queda de valor de potencial para valores em torno de -0,9 V e -1 V em seus sextos ciclos de ACET.



**Figura 36** – (a) Gráfico da etapa de relaxamento (potencial de circuito aberto) durante o primeiro e o sexto ciclo de ACET e (b) microscopia ótica pós ACET das superfícies das amostras estudadas. Fonte: O autor (2024).

Durante a polarização catódica, conforme previamente mencionado, a degradação dos revestimentos tende a ocorrer somente se o eletrólito for capaz de permear até o substrato metálico gerando reações que levarão à formação de  $H_2$  e  $OH^-$ . Portanto, ao se avaliar o potencial de circuito aberto, sendo este imediatamente após a polarização catódica, é possível obter-se informações sobre a produção de  $H_2$  e  $OH^-$  na interface metal-eletrólito (García; Suay, 2009). Nas amostras EpMEp15, EpMEpIM15, EpMSi15 e Ep0 apresentam em seus primeiros ciclos dois relaxamentos, um primeiro, que ocorre em menor tempo, em voltagens próximas a -1 V, que corresponde ao final da polarização catódica e um segundo relaxamento, em um tempo maior, que corresponde a saída de íons da interface metálica.

O atraso no período de relaxamento de remoção dos íons da interface pode ser associado à degradação do revestimento, já que a maior penetração de eletrólito faz com que sua saída, juntamente de seus íons, seja mais dificultada tendo que atravessar todas as barreiras fornecidas pelos revestimentos, podendo até mesmo permear além da região cortada e espalhar degradação no substrato imediatamente abaixo do revestimento (García; Suay, 2007, 2009).

Já a amostra EpMSiIM15 apresenta um único relaxamento, que ocorre em um menor tempo, e uma saída de íons também mais curta, indicando maior facilidade da saída dos mesmos da interface metal-revestimento, além de um maior potencial de circuito aberto, usualmente relacionado a maior resistência a corrosão. Contudo, ao se observar as microscopias óticas dos revestimentos, após o sexto ciclo de ACET, apresentados também na Figura 36 (b), além Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da região do corte das amostras, apresentado na Figura 37 (e), nota-se a presença de produtos de corrosão, como óxido de ferro, nesta área, indicando portanto a presença de corrosão na amostra.

Comparativamente, a outra amostra contendo imidazol, EpMEpIM15, também apresenta valores de potencial maiores que sua contraparte EpMEp15, indicando que os valores de potencial estão associados a presença de imidazol. Uma das hipóteses desse fenômeno ser mais acentuado na amostra com a presença de precursor alcóxido de silício em comparação a amostra contendo epóxi, é que parte do imidazol possa ter sido consumido em uma cura parcial da resina utilizada no núcleo ativo das microcápsulas produzidas.

O imidazol pode estar reagindo com o ferro presente no óxido de ferro, complexando e passivando a superfície do substrato na região, fazendo com que o

potencial obtido na análise seja desta camada. Contudo, pode-se observar pelas demais etapas de ACET que a proteção a corrosão fornecida pela camada é relativamente baixa. Ao oposto da amostra contendo imidazol e precursor alcóxido de silício, a amostra que apresentou mais expressivamente os efeitos das reações de polarização catódica foi a amostra que apresentou maior desempenho anticorrosivo nas demais etapas, sendo esta a amostra EpMEp15.

Como é possível observar nas duas imagens óticas da superfície do corte, presentes juntamente dos gráficos de potencial de circuito aberto, a presença de produtos de corrosão, indicado pela presença de coloração alaranjada da superfície, é presente de forma pontual na região do corte, enquanto as demais regiões se apresentam de forma integra. O mesmo se confirma na Figura 37 (b), onde apenas a parte superior do corte apresenta concentração de ferro e oxigênio, indicando a possível presença de óxido de ferro. Portanto, pontualmente na região, houve reações de oxidação e degradação do revestimento, enquanto o maior desempenho anticorrosivo observados nas demais etapas de ACET se relacionam ao fato das demais análises serem dependentes da área atingida.

Conforme previamente mencionado na Figura 37 estão dispostas as espectroscopias por dispersão de energia (EDS) dos revestimentos produzidos, onde é possível observar a região do corte superficial após seis ciclos de ACET. Todas as amostras apresentam, em maior concentração, na região de corte ferro e oxigênio, indicativos da presença e óxido de ferro. Contudo, conforme discutido anteriormente, a amostra EpMEp15 apresenta corrosão apenas na parte superior do corte, este comportamento pode indicar uma possível regeneração das demais regiões do corte na amostra, devido a presença dos agentes de autorreparo empregados, sendo estes, microcápsulas de ureia-formaldeído com núcleo ativo de epóxi.

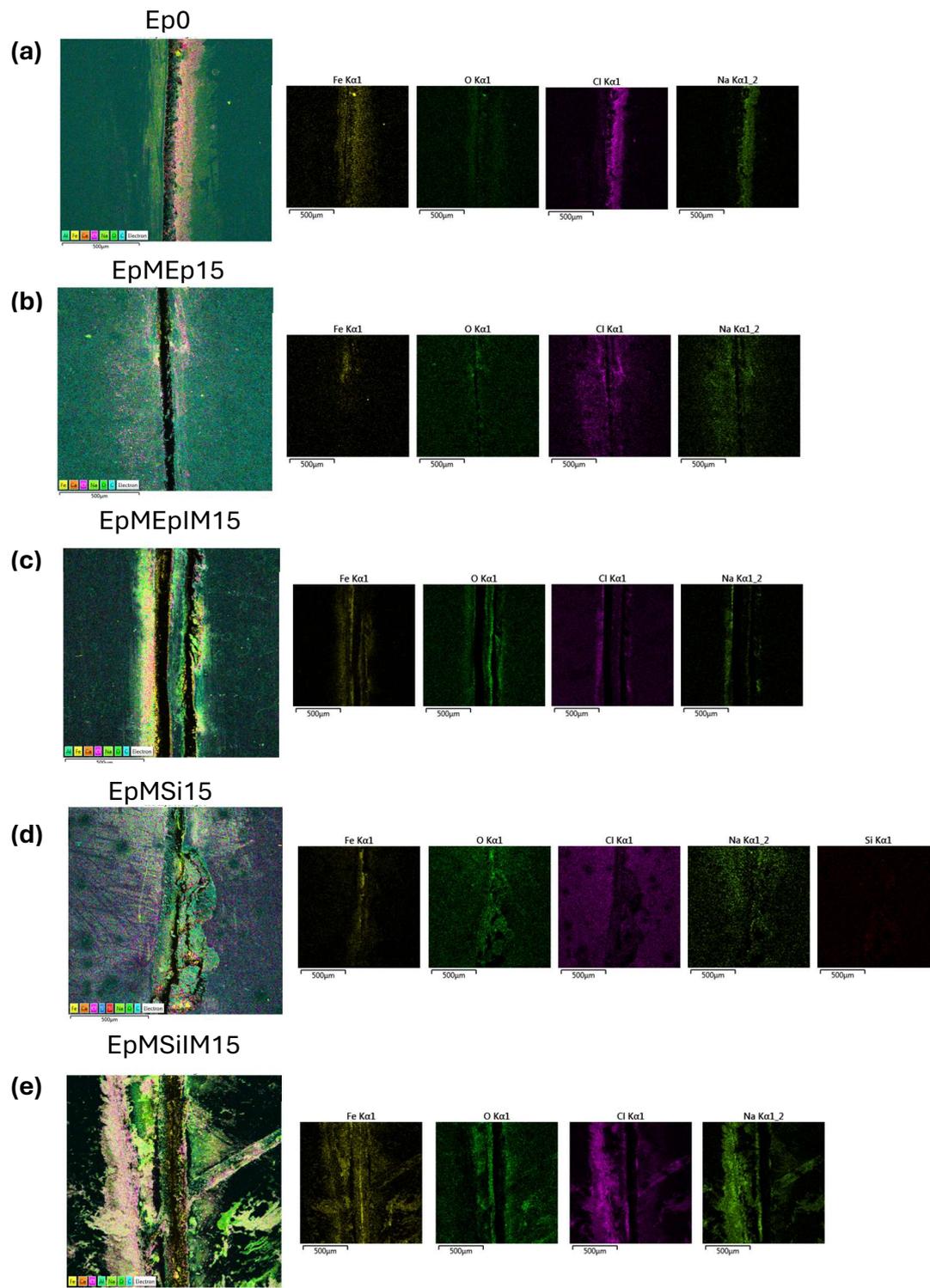
Além disso, outros elementos estão presentes na região do corte, sendo estes elementos cloro (Cl) e sódio (Na). A presença dos mesmos ocorre devido a utilização do eletrólito durante as análises eletroquímicas, sendo este cloreto de sódio (NaCl) 3,5 % m/v. Como discutido anteriormente, o eletrólito permeia pela fissura superficial das amostras de revestimento, especialmente durante a etapa de polarização catódica, onde o potencial negativo estimula a passagem desse íons para o substrato metálico, causando danos e formação de poros no revestimento (García; Suay, 2007, 2009).

Além de apresentar resquícios dos íons do eletrólito na região da corte, todas as amostras de revestimentos com microcápsulas apresentam também em sua superfície em torno da fissura esses elementos. Uma possível explicação para esse fenômeno é a própria

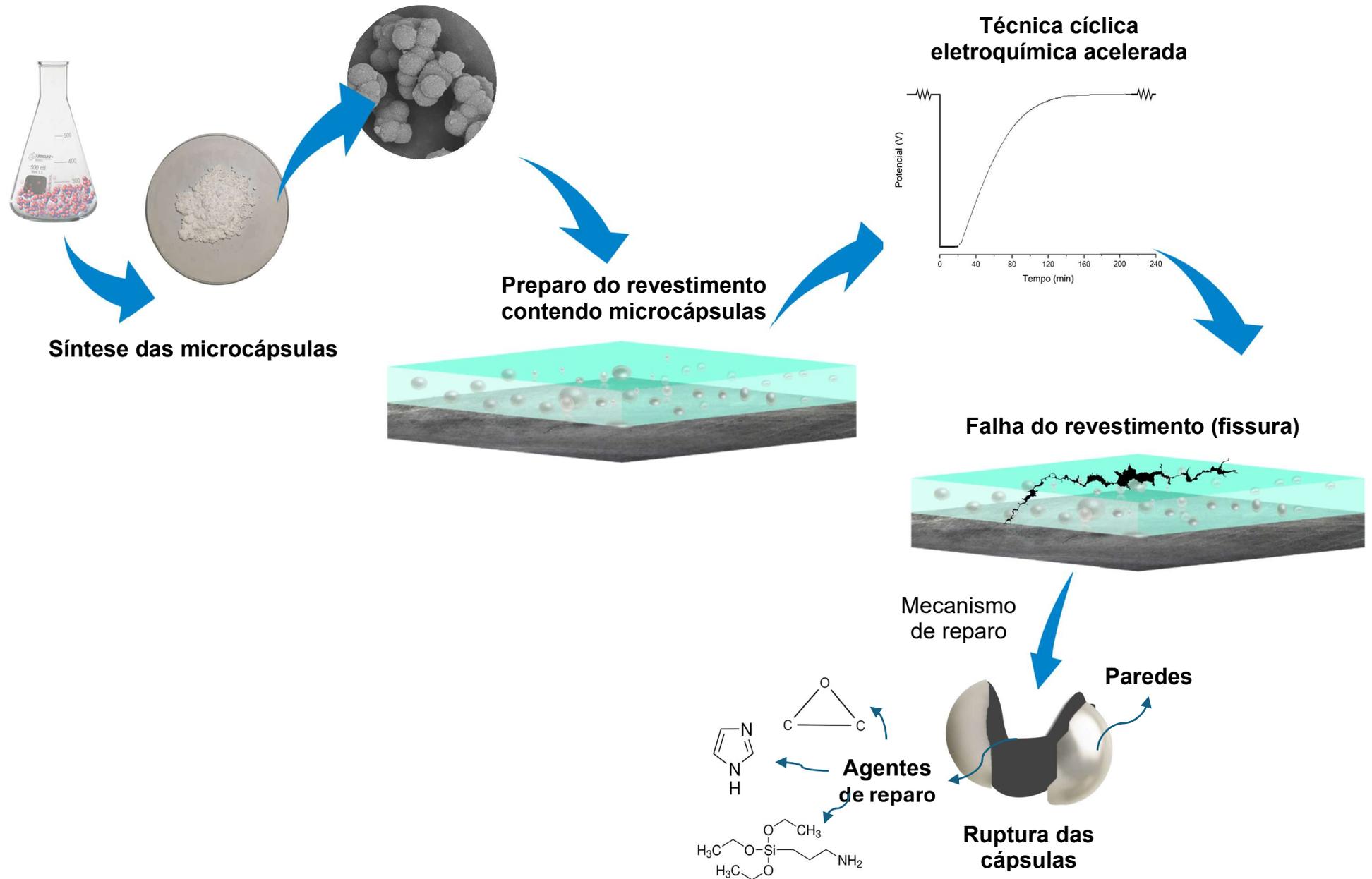
permeação do eletrólito para o interior do revestimento, através de poros e defeitos presentes na própria superfície das amostras. Também é possível associar esse fenômeno a irregularidade que as microcápsulas possam gerar na superfície do revestimento, facilitando a adesão dos cristais do cloreto de sódio.

Pode-se notar também que na Figura 37 (c) a amostra EpMSi15 apresentou silício na sua composição. Por se tratar de microcápsulas contendo precursor alcóxido de silício (APTES) como seu núcleo ativo de autorreparo, pode-se considerar isso como um indicador da presença do mesmo no próprio revestimento, confirmando o encapsulamento do material. Contudo, não é possível observar a presença de silício na amostra EpMSiIM15, possivelmente alguma reação que possa ter ocorrido com o imidazol afetou sua liberação do interior das microcápsulas ou até mesmo fez com que o mesmo fosse consumido antes mesmo da sua liberação, reduzindo sua quantidade no revestimento e dessa forma, tornando o indetectável por esta técnica. Outra hipótese plausível, dado em que as bandas de APTES não são tão intensos no ensaio de FTIR, é que a adição de imidazol a amostra de alguma forma afetou o encapsulamento do precursor alcóxido de silício durante a síntese.

Na Figura 38 está disposto um esquema representativo do mecanismo de reparo dos revestimentos gerados. Iniciando pela síntese das microcápsulas contendo os núcleos ativos propostos (epóxi, imidazol e precursor alcóxido de silício), que foram caracterizadas e adicionadas a um revestimento baseado em resina epóxi. Em seguida, os revestimentos foram submetidos a técnica cíclica eletroquímica acelerada (ACET), após receberem uma fissura. Ao se realizar a fissura na superfície do revestimento, espera-se a ruptura das microcápsulas, que atuarão selando de forma completa ou parcial a falha gerada. Durante a análise de ACET, espera-se novamente que as microcápsulas continuem a liberar o núcleo ativo e regenerar o revestimento, aumentando sua proteção a corrosão e realizando o autorreparo.



**Figura 37** - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos revestimentos Ep0 (a), EpMEp15 (b) EpMEpIM15 (c) EpMSi15 (d) e EpMSiIM15 (e) após os seis ciclos de ACET na região do corte superficial. Fonte: O autor (2024).



**Figura 38** - Esquema representativo do mecanismo de reparo dos revestimentos gerados. Fonte : O Autor (2025)

### 5.4.2. Dureza à lápis

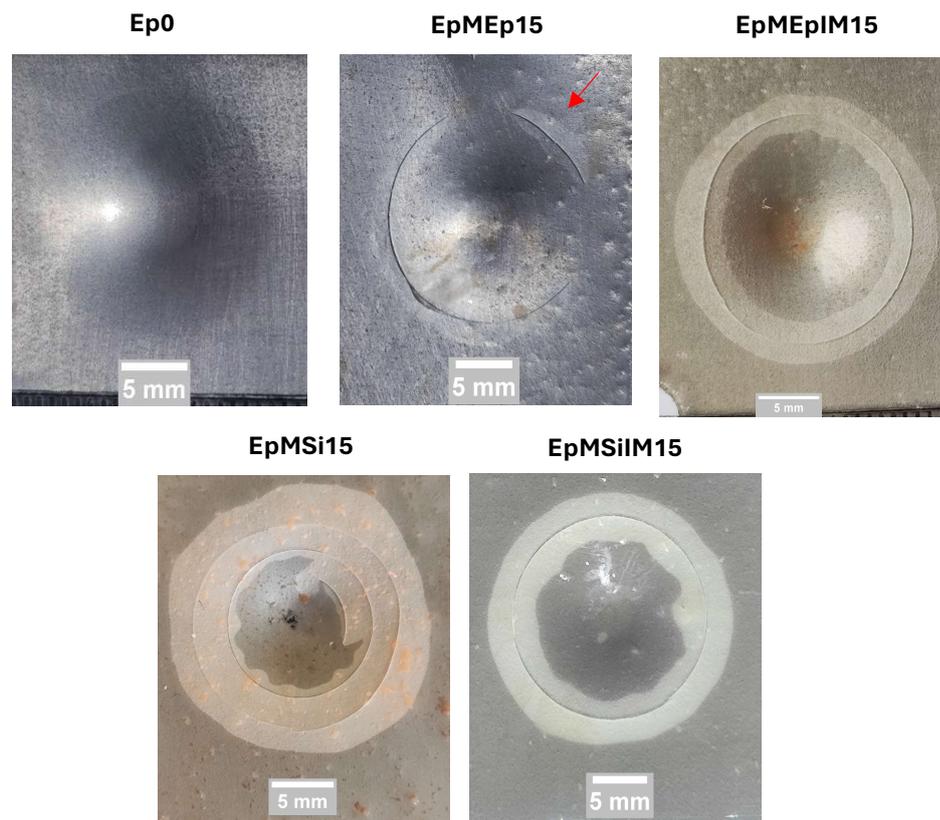
O ensaio de dureza a lápis foi realizado em todas as amostras de revestimento produzidas, sendo que a amostra de revestimento sem microcápsulas (Ep0) apresentou a menor dureza entre todos, ficando entre H e 2H, sendo 2H o primeiro lápis a danificar a superfície. Já as demais amostras, MEp, MEpIM, MSi e MSiIM todas obtiveram um valor de dureza entre 2H e 3H, sendo o lápis a primeiro danificar a superfície o 3H. O aumento de dureza pode ser associado à adição de microcápsulas, de forma que se pode inferir que esse fenômeno ocorra pelo aumento de dureza por dispersão, devido à insolubilidade das microcápsulas na matriz polimérica de resina epóxi (Khan *et al.*, 2020).

### 5.4.3. Resistência ao impacto

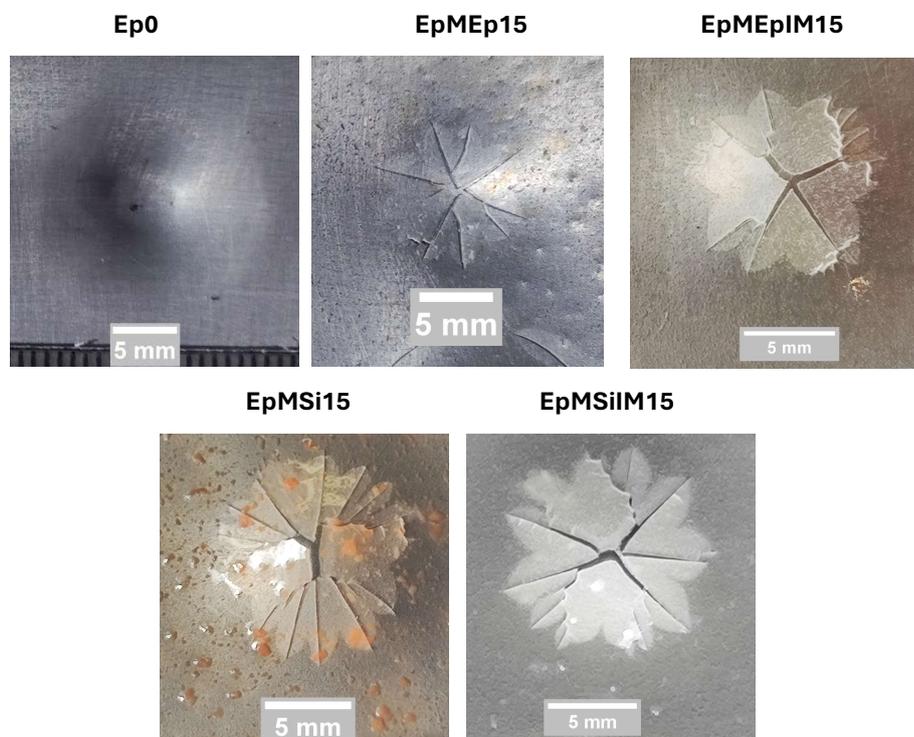
O ensaio de impacto foi realizado em todos os revestimentos contendo microcápsulas, bem como na amostra padrão. Todas elas foram submetidas a ensaios de resistência ao impacto direto exibido na Figura 39, e o impacto reverso apresentado na Figura 40. O ensaio avalia de forma visual o efeito da deformação rápida dos revestimentos sob a aplicação de um impacto, que se avalia qualitativamente pela presença ou ausência de fissuras e deslocamentos.

Observando as superfícies em ambos os ensaios é possível observar que a amostra padrão, Ep0, composta apenas de resina epóxi, não sofreu fissuras ou deslocamentos em ambas as condições avaliadas (impacto reverso e direto). Todas as amostras contendo microcápsulas apresentaram deslocamento no ensaio de resistência ao impacto direto. A amostra EpMEp15 apresentou deslocamento mais atenuado, em relação as demais amostras contendo microcápsulas, porém ainda assim com fissura do revestimento. A amostra que apresentou deslocamento comparativamente mais acentuado foi a amostra EpMSi15, além de apresentar três regiões de fissura com o impacto, conforme Figura 40.

Na Figura 39, avaliando os revestimentos após ensaio de impacto reverso, nota-se novamente deslocamento e formação de fissuras superficiais para todas as amostras contendo microcápsulas em sua composição. É possível notar na superfície das amostras com microcápsulas, especialmente na amostra EpMSi15, a presença de aglomerados, provavelmente sendo estas microcápsulas que não foram dispersas de forma apropriada.



**Figura 39** – Imagens dos revestimentos Ep0, EpMEp15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de resistência ao impacto direto. Fonte: O autor (2024).



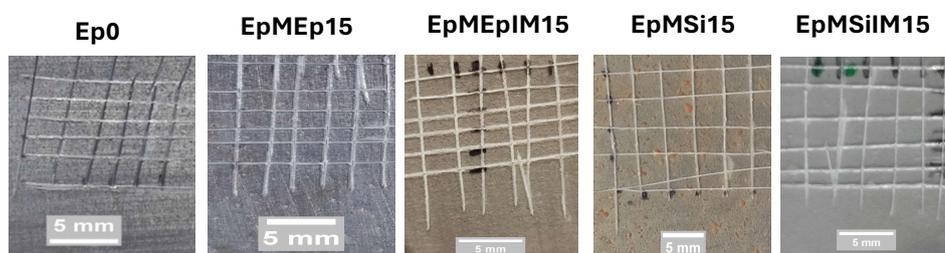
**Figura 40**- Imagens dos revestimentos Ep0, EpMEp15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de resistência ao impacto reverso. Fonte: O autor (2024).

A deterioração das propriedades mecânicas, tais como a resistência ao impacto, podem estar relacionadas a uma série de fenômenos. De acordo com Ma *et al.* (2021), maiores teores, como o utilizado de 15% m/m de resina, tem uma dispersão dificultada na matriz polimérica, podendo não apenas interferir nas propriedades mecânicas como também na habilidade de reparo do revestimento. Ainda pode-se associar a delaminação e fissuras as forças coesivas dos revestimentos, uma vez que estas superem as forças adesivas, este comportamento pode ser observado, causando estas fraturas superficiais.

Já Huang; Zhang; Yang (2012), propõem que maiores teores de microcápsulas podem sim influenciar negativamente e propriedades mecânicas, contudo maiores teores geram sim maior capacidade de reparo ao revestimento, não sendo um empecilho mas apenas um limitante a aplicação de tais revestimentos. Blaiszik *et al.* (2010) argumenta que as propriedades mecânicas da matriz podem ser afetadas pela dureza da parede das microcápsulas, a compatibilidade química entre a matriz e as capsulas, a fração de volume do material empregado, bem como sua dispersão e distribuição.

#### 5.4.4. Aderência

A Figura 41 apresenta as imagens após ensaio de aderência nas amostras de revestimento, sendo está uma análise visual, onde após as incisões superficiais avalia-se a presença ou não de deslocamento entre o revestimento e o substrato metálico. Nenhuma amostra apresentou deslocamento, classificação GR0 de acordo com ASTM D3359-09 portanto todas apresentam adesão adequada ao substrato metálico. Portanto, apesar de influenciar no ensaio de resistência ao impacto, as microcápsulas não interferem entre a ancoragem substrato-revestimento no ensaio de aderência.



**Figura 41-** Imagens dos revestimentos Ep0, EpMEp15, EpMEpIM15, EpMSi15 e EpMSiIM15 após ensaio de aderência. Fonte: O autor (2024).

#### 5.4.5. Propriedades morfológicas

A morfologia da seção transversal em corte das amostras de revestimento aplicado sobre o substrato metálico foi avaliada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 42. A amostra padrão, Ep0 Figura 42 (a), bem como as amostras contendo microcápsulas com núcleo ativo de precursor alcóxido de silício. EpMSi15 Figura 42 (b) e EpMSiIM15 Figura 42 (c), apresentam ancoragem à superfície do substrato metálico, não havendo nenhuma interferência entre eles. Já as amostras com núcleo ativo de epóxi, EpMEp15 Figura 42 (d) e EpMEpIM15 Figura 42 (e) apresentam espaços vazios na região da interface substrato-revestimento. Contudo, é possível sinalizar que este déficit de ancoragem não é expressivo o suficiente para alterar a performance do revestimento no quesito adesão, uma vez que todas as amostras apresentam ausência de deslocamento ao serem submetidas ao ensaio de aderência.

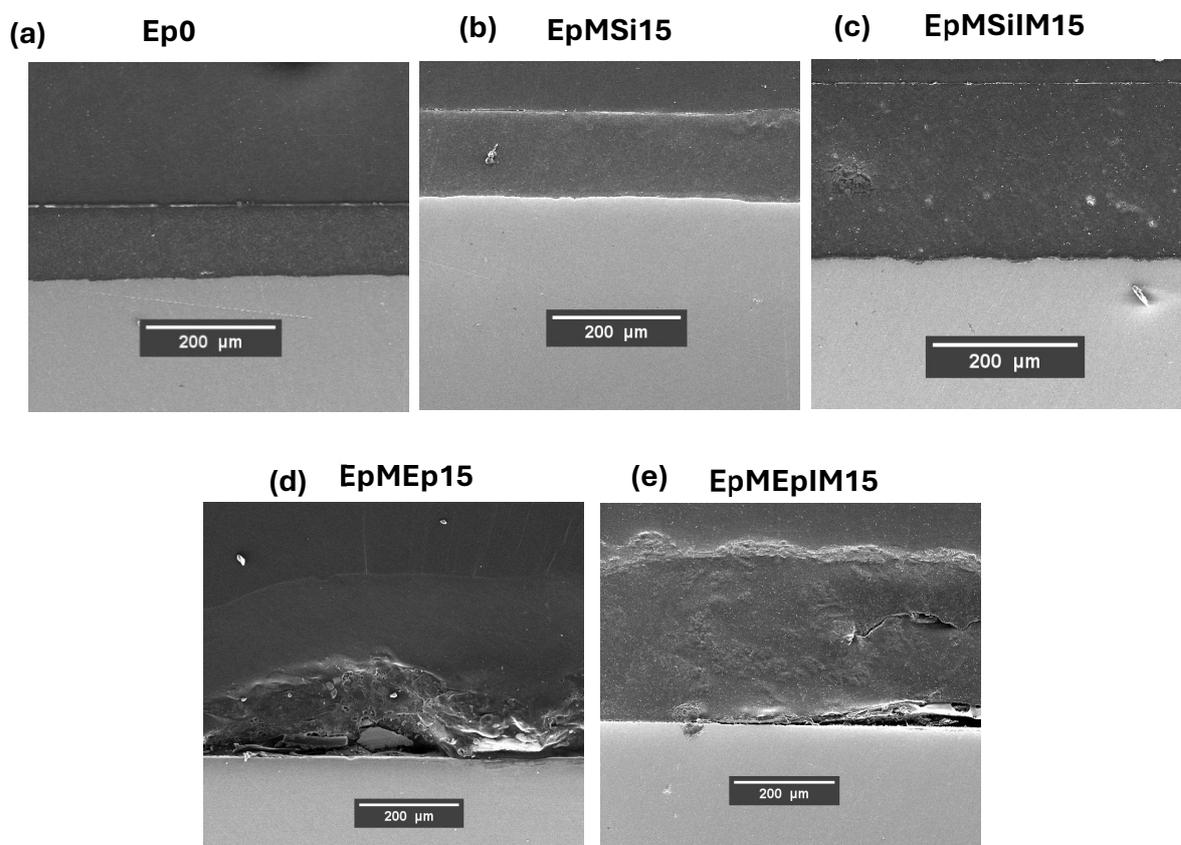
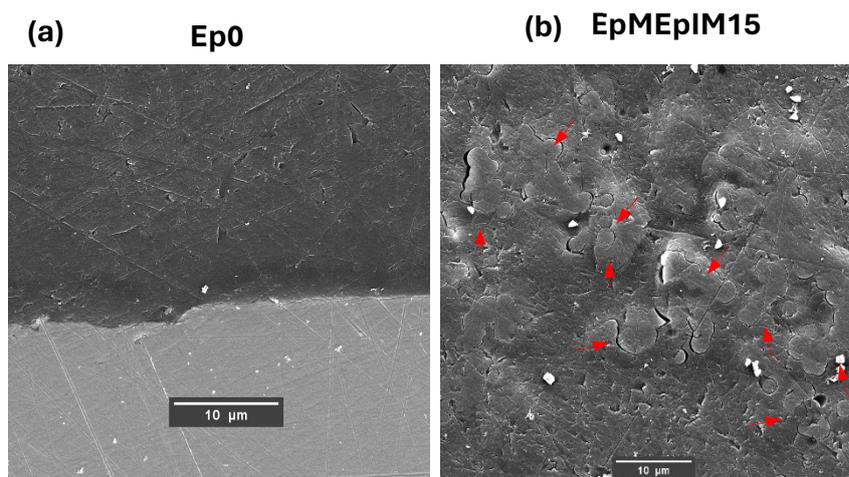


Figura 42 - Morfologia da seção transversal em corte das amostras de revestimento Ep0(a), EpMSi15 (b), EpMSiIM (c), EpMEp15 (d) e EpMEpIM15 (e) através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Fonte: O autor (2024).

Precusores alcóxidos de silício usualmente são aplicados como pré-tratamentos, criando um filme fino capaz de ancorar o revestimento ao substrato, através das suas ligações de hidrólise e condensação formando metalosiloxanos (Me-O-Si) (Longhi *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2012). Assim sendo, possivelmente o núcleo ativo presente nas microcápsulas EpMSi15 e EpMSiIM15 agiu como um compatibilizante entre o revestimento e o substrato, aumentando a adesão entre ambos.

Na Figura 43 é possível observar a região do revestimento da amostra padrão e amostra EpMEpIM15, onde as microcápsulas presentes no revestimento são visíveis. Dentre as amostras contendo microcápsulas, a única no qual esse fenômeno pode ser observado foi esta. É possível observar que as microcápsulas estão aglomeradas e aglutinadas, além de estarem se separando do revestimento, corroborando para a hipótese de que o causador da baixa resistência ao impacto das amostras seja a má dispersão dos encapsulados.

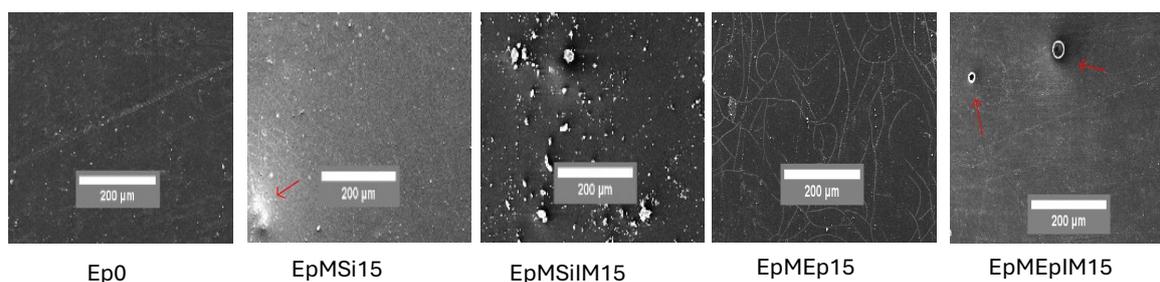


**Figura 43-** microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) da amostra padrão Ep0 e EpMEpIM15. Fonte: O autor (2024).

Existe também a hipótese de tanto os defeitos entre e a interface metal-revestimento quanto a separação das microcápsulas observadas na amostra EpMEpIM15 e EpMEp15 sejam relacionadas ao corte transversal e o polimento necessário durante o preparo das amostras. Além disso, é possível que o imidazol ou as paredes das microcápsulas promovam ou tenham algum tipo de incompatibilidade com a matriz polimérica, que seja atenuada com a adição do precursor alcóxido de silício. Existem inclusive estudos, tais como Li *et al.* (2008), previamente citados, onde precursores alcóxido de silício são empregados como agentes de acoplamento, através de modificação

superficial das microcápsulas, obtendo aumento da adesão entre a matriz e os encapsulados.

Na Figura 44 as micrografias da superfície dos revestimentos produzidos, avaliadas através de MEV-FEG. Todas as amostras contendo microcápsulas apresentam uma superfície levemente irregular, com protuberâncias, muito provavelmente oriundas da adição das próprias microcápsulas. Essa característica propicia uma superfície que permite a adesão do cloreto de sódio que cristaliza sob a superfície do revestimento após as 24 h de imersão, conforme observados na Figura 37.

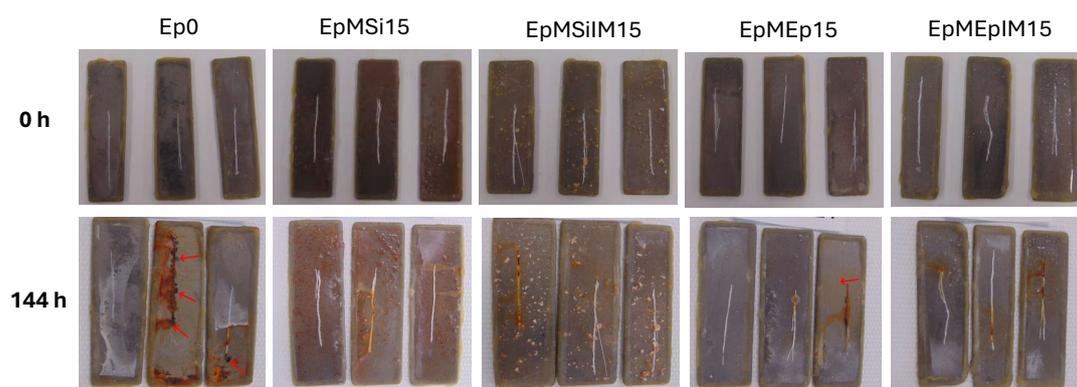


**Figura 44** - Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) da superfície dos revestimentos produzidos

#### 5.4.6. Ensaio de exposição a névoa salina (*Salt Spray*)

Uma incisão em 'i' foi feita na superfície dos revestimentos e as amostras foram submetidas a 144 h de ensaio de névoa salina. É possível observar na Figura 45 que todas as amostras apresentam, em alguma das triplicatas, presença de produtos de corrosão. A amostra padrão Ep0, apresenta sinais mais acentuados de corrosão, possuindo mais óxido em sua superfície e na região do corte, bem como sinais da penetração e ação de corrosão abaixo do revestimento nos pontos sinalizados na Figura 45. Pode-se associar esse fenômeno a um deslocamento do revestimento na região devido a uma fragilidade do mesmo, como por exemplo uma aglomeração de microcápsulas, propiciando a penetração dos agentes corrosivos.

Contudo, é possível observar que a corrosão apresentada pelas amostras contendo microcápsulas é qualitativamente menor em comparação a amostra padrão com apenas resina epóxi. Dessa forma é possível dizer que os resultados obtidos são condizentes com os observados nas análises eletroquímicas, uma vez que todas as amostras contendo microcápsulas apresentaram maior resistência à corrosão em comparação à amostra padrão.



**Figura 45** - Amostras de revestimento antes e após 144 h de ensaio de névoa salina. Fonte: O autor (2024).

## 6. CONCLUSÕES

O método pré polimerização se demonstrou o mais propício à produção de microcápsulas nas condições de síntese utilizadas neste trabalho, gerando as amostras com morfologia mais próxima à esférica esperada. Após a definição do método de síntese todas as amostras de microcápsulas foram produzidas, tendo sua morfologia avaliada através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Observou-se que todas as microcápsulas apresentaram forma esférica e seus diâmetros variaram de 0-10  $\mu\text{m}$ , 0-7  $\mu\text{m}$ , 0-6  $\mu\text{m}$ , 0-16  $\mu\text{m}$  para MEp, MEpIM, MSi, e MSiIM respectivamente.

Quanto aos ensaios de composição química, como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), pode-se confirmar a presença de bandas relativos a Poli (Ureia-Formaldeído) (PUF), material utilizado nas paredes das microcápsulas, bem como dos núcleos ativos utilizados, resina epóxi e precursor alcóxido de silício. Contudo, a presença de imidazol não pode ser averiguada com precisão devido sua baixa concentração e semelhança dos picos aos demais materiais, porém indícios foram visualizados. Desta forma, todas as amostras de microcápsulas produzidas se demonstraram adequadas à aplicação em revestimentos inteligentes de autorreparo.

Ao se aplicar o revestimento contendo microcápsulas sobre o substrato metálico e realizar o ensaio de ACET verificou-se que os revestimentos contendo microcápsulas núcleo ativo de epóxi resistiram cerca de 300 h ao ensaio antes do rompimento do revestimento e a realização dos seis ciclos pós-falha da análise. A amostra EpMEp15, apresentou os maiores valores de  $|z|_{0,01}$ , tanto no primeiro ciclo, 41122  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , quanto no sexto ciclo, 17960  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , em comparação as outras amostras.

Além disso a amostra obteve ao longo dos ciclos a menor passagem de corrente elétrica juntamente da maior capacitância do revestimento e maior resistência dos poros, novamente em comparação das demais amostras. Ainda foi possível observar o maior diâmetro de semicírculo ao se avaliar o diagrama de Nyquist. Portanto é possível concluir que dentre as amostras produzidas a que apresentou o melhor desempenho eletroquímico, e portanto, anticorrosivo e de autorreparo, em todos os ciclos de ACET foi a amostra EpMEp15.

Constatou-se também que as amostras contendo imidazol juntamente dos outros componentes de núcleo ativo avaliados, imidazol e epóxi, reduziu o desempenho eletroquímico em relação às amostras puras destes componentes. Contudo, todos os

revestimentos amostras contendo 15% (m/m) de microcápsulas obtiveram maior desempenho anticorrosivo em comparação à amostra padrão somente de resina epóxi.

Quanto aos revestimentos contendo microcápsulas com núcleo ativo de precursor alcóxido de silício, EpMSi15 e EpMSiIM15, esses apresentaram valores de impedância no sexto ciclo com cerca de 7,7 e 1,85 vezes maiores que o revestimento padrão sem adição de microcápsulas, respectivamente. Devido ao seu mecanismo de regeneração estar relacionado a formação de filmes finos, diferentemente do mecanismo proporcionado pela resina, que gera uma camada relativamente mais espessa, os valores apesar de menores que na utilização de resina epóxi como núcleo ativo, são igualmente satisfatórios e se demonstram promissores como núcleos ativos de autorreparo em microcápsulas.

O ensaio de dureza a lápis demonstrou que as microcápsulas aumentaram a dureza do revestimento de H para 2H. Além disso, nos testes de resistência ao impacto demonstraram uma tendência ao teor de microcápsulas empregado fragilizar os revestimentos produzidos, uma vez que todos apresentaram trincas e deslocamento tanto no impacto direto como no reverso. O ensaio de aderência nas amostras demonstrou que a adição de microcápsulas não apresenta influência na adesão entre o revestimento e o substrato metálico.

O ensaio de névoa salina comprovou as observações realizadas durante os ensaios eletroquímicos, constatando, que qualitativamente, a adição das microcápsulas aprimorou o revestimento, gerando maior resistência à corrosão em comparação à resina epóxi puramente aplicada.

Desta forma, com base nos resultados obtidos, constata-se que a adição de microcápsulas em revestimentos baseados em resina epóxi aplicados sobre aço carbono foram capazes de aprimorar as propriedades anticorrosivas e de autorreparo do compósito formado, especialmente as microcápsulas sem adição e imidazol como núcleo ativo. No entanto aprimoramentos deste sistema devem ser realizados de modo a reduzir os efeitos na resistência mecânica dos revestimentos produzidos

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros a investigação de uma forma de utilizar um sistema de reparo ativo e passivo, onde além da regeneração através de uma resina ocorra a ação de um inibidor de corrosão, como este trabalho almejava. Portanto, o estudo da incorporação do imidazol como um núcleo ativo individual, sua aplicação como agente de cura latente juntamente a uma resina epóxi, ou ainda, sua reação com um metal de transição como forma de inferir proteção ao revestimento após a falha, agindo não apenas no revestimento como no meio onde o material se insere.

Outra possível pesquisa seria um estudo detalhado da síntese das microcápsulas, obtendo as condições mais adequadas para microcápsulas de autorreparo em revestimentos anticorrosivos. Como sugestão, poderia se inferir também os teores mais adequados de núcleo ativo, e até mesmo uma busca por um teor onde o imidazol interferiria positivamente neste sistema.

Pode-se também avaliar o teor de microcápsulas em revestimentos inteligentes capaz de fornecer autorreparo sem interferir nas propriedades mecânicas da matriz utilizada. Visando atingir o máximo desempenho dos materiais propostos, bem como, uma maior compatibilização e dispersão do sistema formado pela resina, microcápsulas e o substrato metálico. Além disso, sugere-se um estudo comparativo entre a técnica cíclica eletroquímica acelerada (ACET) e outras análises eletroquímicas, utilizando revestimentos contendo tintas baseadas em resina epóxi comerciais.

Outra linha de pesquisa que pode ser desenvolvida a partir deste trabalho é a possível incorporação de microcápsulas em um pré-tratamento, como um filme de precursor alcóxido de silício, gerando menor interferência no visual final do revestimento, estendendo a aplicação desse tipo de sistema até mesmo a peças que possuam requisitos visuais de utilização. Neste estudo, seria também fundamental a dispersão das cápsulas, bem como sua compatibilização com a matriz e o substrato, uma vez que entrariam justamente na etapa de ‘ancoragem’ do sistema.

## REFERÊNCIAS

ABDOLAH ZADEH, Mina; VAN DER ZWAAG, Sybrand; GARCÍA, Santiago J. Assessment of healed scratches in intrinsic healing coatings by AC/DC/AC accelerated electrochemical procedure. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 396–405, 2016. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.11.001.

AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes De. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000100018.

ALIPANAH, Nariman et al. Designing environmentally-friendly pH-responsive self-redox polyaniline grafted graphene oxide nano-platform decorated by zeolite imidazole ZIF-9 MOF for achieving smart functional epoxy-based anti-corrosion coating. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109048, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2022.109048.

ALIZADEGAN, F. et al. Preparation of self-healing water-based epoxy coatings containing microcapsules, treated CeO<sub>2</sub> particles and 8HQs corrosion inhibitor, and study of their anti-corrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, 2024. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108660.

ALLAHDINI, Anahita; JAFARI, Reza; MOMEN, Gelareh. Room-temperature microcapsule-based self-healing and fluorine-free superhydrophobic coating. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 105087, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105087>.

ALTHAQAFI, Khaled Abid et al. Synthesis and characterisation of microcapsules for self-healing dental resin composites. **BMC Oral Health**, v. 24, n. 1, p. 109, 2024. DOI: 10.1186/s12903-023-03764-8.

ALTHAQAFI, Khaled Abid; SATTERTHWAITE, Julian; SILIKAS, Nikolaos. A review and current state of autonomic self-healing microcapsules-based dental resin composites. **Dental Materials**, v. 36, n. 3, p. 329–342, 2020. DOI: 10.1016/j.dental.2019.12.005.

ANANDKUMAR, B.; GEORGE, R.P.; PHILIP, John. Efficacy of imidazolium and piperidinium based ionic liquids on inhibiting biofilm formation on titanium and carbon steel surfaces. **Analytica Chimica Acta**, v. 1126, p. 38–51, 2020. DOI: 10.1016/j.aca.2020.05.072.

BLAISZIK, B.J. et al. Self-Healing Polymers and Composites. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 179–211, 2010. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.

BRASHER, D. M.; KINGSBURY, A. H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. **Journal of Applied Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 62–72, 1954. DOI: 10.1002/jctb.5010040202.

CAI, Yingchao et al. A Strategy of Thiolactone Chemistry to Construct Strong and Tough Self-Healing Supramolecular Polyurethane Elastomers via Hierarchical Hydrogen Bonds and Coordination Bonds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 16, p. 6416–6424, 2023. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c00311.

CAI, Haoyuan et al. An intelligent self-defensive coating based on sulfide ion responsive nanocontainers for suppression of microbiologically influenced corrosion induced by sulfate reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 188, p. 109543, 2021. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109543.

CAI, Xiulan; FU, Datian; QU, Ailan. Effects of fluorinated silane compound on the repeated self-healing properties of nanocapsules. **Journal of Polymer Research**, v. 23, n. 2, p. 18, 2016. DOI: 10.1007/s10965-015-0913-1.

CHEN, Naipin et al. Fabrication of photothermal responsive dual-chamber microcapsules for self-healing epoxy anticorrosion coatings. **Polymer**, v. 303, p. 127113, 2024. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127113.

CHEN, Zhihao et al. Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: Synthesis, performance and applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138582, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138582.

CHEN, Tao; FU, JiaJun. An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive supramolecular nanocontainers. **Nanotechnology**, v. 23, n. 50, p. 505705, 2012. DOI: 10.1088/0957-4484/23/50/505705.

CRUZ, Eduardo César A. Eletricidade Básica - Circuitos em Corrente Contínua - 2ª Edição Revisada. 2nd ed. Rio de Janeiro: Érica, 2020. E-book. p.61-63. ISBN 9788536528663. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788536528663/>. Acesso em: 12 nov. 2024.

DE CARVALHO FREIRE, Maria Paula et al. Optimization of synthesis parameters of PUF / ENB microcapsules for self-healing applications using factorial design methodology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 141, n. 24, p. e55508, 2024. DOI: 10.1002/app.55508.

DEHGHANI, Ali et al. Fabrication of an intelligent anti-corrosion silane film using a MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> loaded Micro/mesoporous ZIF67-MOF/multi-walled-CNT/APTES core-shell nano-container. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 656, p. 130511, 2023. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130511.

D'ELIA, Marco F. et al. Smart Anticorrosion Coatings Based on Poly(phenylene methylene): An Assessment of the Intrinsic Self-Healing Behavior of the Copolymer. **Polymers**, v. 14, n. 17, p. 3457, 2022. DOI: 10.3390/polym14173457.

DI, Yuyang et al. Fluorocarbon chain-based imidazoline derivatives as highly efficient corrosion inhibitors at elevated temperatures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1282, p. 135266, 2023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135266.

DIAS, S.A.S. et al. Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 62, p. 153–162, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.05.009.

FERNANDES, Mariza et al. Synthesis of polymeric microcapsules filled with castor oil to enhance tribological properties in epoxy resin. **Journal of Composite Materials**. v. 58, n. 25, p. 2739–2754, 2024. DOI: 10.1177/00219983241276932.

FERNÁNDEZ-HERNÁN, J.P. et al. Silicon oxide multilayer coatings doped with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 148, p. 105836, 2020. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105836.

GARCÍA, S.J.; SUAY, J. A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC). **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 251–258, 2007. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.08.002.

GARCÍA, S.J.; SUAY, J. Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network. **Progress in Organic Coatings**, v. 57, n. 3, p. 273–281, 2006. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.008.

GARCÍA, S.J.; SUAY, J. Optimization of deposition voltage of cathodic automotive primers assessed by EIS and AC/DC/AC. **Progress in Organic Coatings**, v. 66, n. 3, p. 306–313, 2009. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.08.012.

GENTIL, Vicente. Corrosão. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2022. *E-book*. ISBN 9788521637998. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521637998/>. Acesso em: 31 ago. 2024.

GHAMSARIZADE, R. et al. Synthesis of pH sensitive microcapsules containing ZAPP, SAPP, and 8-HQ, and evaluation of their anti-corrosion performance, and mechanical enhancement of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 174, p. 107290, 2023. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107290.

GIMENO, M.J. et al. Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 12, p. 2024–2030, 2014. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.004.

GIMENO, M.J. et al. Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET. **Progress in Organic Coatings**, v. 95, p. 46–53, 2016. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.02.005.

GUTIÉRREZ, Evelin et al. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 108, p. 23–35, 2016. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.02.036.

HABIB, Sehrish et al. Self-healing behavior of epoxy-based double-layer nanocomposite coatings modified with Zirconia nanoparticles. **Materials & Design**, v. 207, p. 109839, 2021. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109839.

HAN, Rui et al. Anti-corrosion and self-healing coatings with polyaniline/epoxy copolymer-urea-formaldehyde microcapsules for rusty steel sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 616, p. 605–617, 2022. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.02.088.

HARRINGTON, D.A.; VAN DEN DRIESSCHE, P. Equivalent circuits for some surface electrochemical mechanisms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 2, p. 153–166, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.020.

HE, Xiaodong; SHI, Xianming. Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 37–43, 2009. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.09.003.

HOLLAENDER, J. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6–7, p. 617–626, 1997. DOI: 10.1080/02652039709374574.

HUANG, Yao et al. Photothermal and pH dual-responsive self-healing coating for smart corrosion protection. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 107, p. 34–42, 2022. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.08.044.

HUANG, Mingxing; ZHANG, He; YANG, Jinglei. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 65, p. 561–566, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.020.

HUANGFU, Huijie et al. A smart composite coating with self-reporting and self-healing functions to enhance corrosion protection for magnesium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 181, p. 107598, 2023. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107598.

ISLAM, Tariq; RASHED, Hossain M.M.A. Classification and Application of Plain Carbon Steels. In: **REFERENCE MODULE IN MATERIALS SCIENCE AND MATERIALS ENGINEERING**. Elsevier, 2019. P. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10268-1.

JIN, Fan-Long; LI, Xiang; PARK, Soo-Jin. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

KARDAR, Pooneh. The effect of polyurethane-isophorone microcapsules on self-healing properties of an automotive clearcoat. **Pigment & Resin Technology**, v. 45, n. 2, p. 73–78, 2016. DOI: 10.1108/PRT-03-2015-0033.

KEDIMAR, Namitha; RAO, Padmalatha; RAO, Suma A. Imidazole-based ionic liquid as sustainable green inhibitor for corrosion control of steel alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 411, p. 125789, 2024. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125789.

KELLER, Michael W.; HAMPTON, Kyle; MCLAURY, Brenton. Self-healing of erosion damage in a polymer coating. **Wear**, v. 307, n. 1–2, p. 218–225, 2013. DOI: 10.1016/j.wear.2013.09.005.

KHAN, Muhammad Azhar Ali et al. Development of Sustainable Inhibitors for Corrosion Control. **Sustainability**, v. 14, n. 15, p. 9502, 2022. DOI: 10.3390/su14159502

KHAN, Adnan et al. Hybrid Halloysite Nanotubes as Smart Carriers for Corrosion Protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 33, p. 37571–37584, 2020. DOI: 10.1021/acsami.0c08953.

KIM, Yu-Sung et al. Corrosion Behavior of Niobium-Coated 316L Stainless Steels as Metal Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 4972, 2021. DOI: 10.3390/ma14174972.

KOUHPOUR, Amir et al. Semi-intrinsic self-healing epoxy coating using ionic liquid and super absorbent polymer. **Progress in Organic Coatings**, v. 199, p. 108951, 2025. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108951.

LANG, Sinuo; ZHOU, Qixin. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 99–110, 2017. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.11.015.

LASHGARI, Seyed Mohammad et al. Synthesis of graphene oxide nanosheets decorated by nanoporous zeolite-imidazole (ZIF-67) based metal-organic framework with controlled-release corrosion inhibitor performance: Experimental and detailed DFT-D theoretical explorations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124068, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124068.

LAURENT, Eline; MARIC, Milan. Organic–Inorganic Hybrid Materials from Vegetable Oils. **Macromolecular Rapid Communications**, p. 2400408, 2024. DOI: 10.1002/marc.202400408.

LI, Haiyan et al. Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 1894–1900, 2008. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.06.170.

LI, Lin et al. UV-curable epoxy acrylate composite coatings with high flexibility, super-hydrophobicity, wear-resistance and self-healing property. **Progress in Organic Coatings**, v. 182, p. 107649, 2023. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107649.

LIN, Bing et al. Self-healing performance of ethyl-cellulose based supramolecular gel coating highly loaded with different carbon chain length imidazoline inhibitors in NaCl corrosion medium. **Corrosion Science**, v. 197, p. 110084, 2022. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110084.

LIU, Xiuxiu et al. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4976–4980, 2012. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.133.

LIU, Tianhui et al. Preparation of fully epoxy resin microcapsules and their application in self-healing epoxy anti-corrosion coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 188, p. 108247, 2024. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108247.

LIU, Chengbao et al. Smart healable and reportable anticorrosion coating based on halloysite nanotubes carrying 8-hydroxyquinoline on steel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 118, p. 109–118, 2023. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.10.050.

LIU, Z.Y.; LI, X.G.; CHENG, Y.F. Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 259–263, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.11.051.

LONGHI, Marielen et al. Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1140–1155, 2015. DOI:

LONGHI, Marielen et al. Obtainment and Characterization of a Silicon alkoxides-based Coating Applied to a Substrate of Stainless Steel 316L for Use in Biomaterials. **Materials Research**, v. 22, n. 3, p. e20180514, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0514. DOI: 10.1590/1516-1439.321614.

MA, Yanxuan et al. Mechanical behavior and self-healing mechanism of polyurea-based double-walled microcapsule/epoxy composite films. **Progress in Organic Coatings**, v. 157, p. 106283, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106283.

MA, Conghuan et al. Self-healing corrosion-resistant coatings based on fluorinated alkyl silane microcapsules. **Polymer Engineering & Science**, v. 62, n. 12, p. 4173–4184, 2022. DOI: 10.1002/pen.26176.

MALEKI, Ali; VAFAEENEZHAD, Hasan; ESLAMI-FARSANI, Reza. Polystyrene microcapsules containing linseed oil and SiC nanoparticles as a lubricant additive for boosting the self-healing and self-lubricating efficiency of epoxy coatings. **Tribology International**, v. 193, p. 109428, 2024. DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109428.

MANSFELD, Florian. Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. **Corrosion**, v. 37, n. 5, p. 301–307, 1981. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3621688>

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 3, 1995. DOI: 10.1007/BF00262955

MIRABEDINI, S.M. et al. Amino-silane surface modification of urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil for improved epoxy matrix compatibility. Part I: Optimizing silane treatment conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, p. 105242, 2019. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105242.

MOLINA, J. et al. Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 244–253, 2016. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.029.

MONTANO, Vincenzo et al. From Scratch Closure to Electrolyte Barrier Restoration in Self-Healing Polyurethane Coatings. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 5, p. 2802–2812, 2021. DOI: 10.1021/acsapm.1c00323.

MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.

MONTEMOR, M.F.; PINTO, R.; FERREIRA, M.G.S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5179–5189, 2009. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.053.

MORENO, C et al. Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, 2012. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18006-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18006-0).

NAJAR, Mohd. Hanief; MAJID, Kowsar; DAR, M. Abdullah. Dielectric and impedance spectroscopic analysis in SNP-d embedded PTh nano rods for energy storage applications. **Synthetic Metals**, v. 268, p. 116485, 2020. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116485.

NARAYANAN, Sankara. Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings - a Review. *Advanced Materials Science*. v.9, 2005. p. 130-177ISSN: 1605-8127. DOI: <http://www.i pme.ru/e-journals/RAMS/>

NAZEER, Ahmed Abdel; MADKOUR, Metwally. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 253, p. 11–22, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.027.

NERGIS, D. P. et al. Phosphate Conversion Coating – A Short Review. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 68, ed. 3, 2023. DOI: <https://doi.org/10.24425/amm.2023.145471>.

NESTEROVA, Tatyana et al. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Progress in Organic Coatings*, v. 75, n. 4, p. 309–318, 2012. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.08.002.

NJOKU, Chigoziri N et al. Epoxy-based bi-layer self-repairing coating with anti-corrosive functionalities for the protection of A2024 aluminum alloy. *Materials Research Express*, v. 6, n. 11, p. 115706, 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab485b.

ONU Brasil, As Nações Unidas no Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/246357-declaracao-politica-da-cupula-dos-ods>. Acesso em: ago/2024.

OUAKKI, M.; GALAI, M.; CHERKAOUI, M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 345, p. 117815, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117815

PANOSSIAN, Zehbour; SANTOS, Célia A. L. dos. Fosfatização de Metais Ferrosos Parte 1 - Histórico. *Corrosão & Proteção*, Maio/Junho, p. 22-23, 2006.

PASHA, A.; GHASEMI, H. M.; NESHATI, J. Study of the pitting corrosion of superduplex stainless steel and X-65 carbon steel during erosion–corrosion by cyclic polarisation technique. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 51, n. 6, p. 463–471, 2016. DOI: 10.1080/1478422X.2016.1141546.

PEREIRA, Walysson Gomes et al. Estudo da corrosão do aço carbono em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: efeito da adição de íons sulfato. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 29, n. 3, p. e20240186, 2024. DOI: 10.1590/1517-7076-rmat-2024-0186.

POURHASHEM, Sepideh et al. Exploring corrosion protection properties of solvent-based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. **Corrosion Science**, v. 115, p. 78–92, 2017. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.11.008.

RAJASEKARAN, Sivashankari P.; HUYNH, Bao; FUGOLIN, Ana Paula P. Tailoring Microemulsification Techniques for the Encapsulation of Diverse Cargo: A Systematic Analysis of Poly (Urea-Formaldehyde) Microcapsules. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 15, n. 5, p. 117, 2024. DOI: 10.3390/jfb15050117.

RASSOULI, Leili; NADERI, Reza; MAHDAVAIN, Mohammad. Study of the impact of sequence of corrosion inhibitor doping in zeolite on the self-healing properties of silane sol–gel film. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 221–230, 2018. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.033.

ROZZA, Basma Yahya et al. Effect of silanization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules on the flexural strength and self-healing efficiency of an experimental self-healing dental resin composite (An in-vitro study). **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, Netherlands, v. 151, p. 106372, 2024. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2024.106372.

SHI, Ting et al. Design of self-healable epoxy-amine-ionic liquid thermosets using poly(urea- formaldehyde) microcapsules containing epoxy prepolymer. **European Polymer Journal**, v. 215, p. 113233, 2024. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113233.

SHI, Xianming et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 3, p. 237–245, 2009. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.06.048.

SILVA, Marcos V. F. et al. CARBON STEEL CORROSION: AN EVERYDAY APPROACH FOR CHEMISTRY TEACHING. **Química Nova**, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140313

SODIPO, Bashiru Kayode; AZIZ, Azlan Abdul. A sonochemical approach to the direct surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-aminopropyl)triethoxysilane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, p. 1472–1476, 2014. DOI: 10.3762/bjnano.5.160.

SUN, Cong et al. Corrosion sensing and self-healing composite coatings on magnesium alloy AZ31 enabled by stimuli-responsive microcapsules loaded with phenolphthalein and epoxy resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 186, p. 108043, 2024. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108043.

SUN, Dawei et al. Water resistant reactive microcapsules for self-healing coatings in harsh environments. **Polymer**, v. 91, p. 33–40, 2016. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.03.044.

TAO, Zhenglin et al. Microcapsule/silica dual-fillers for self-healing, self-reporting and corrosion protection properties of waterborne epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 159, p. 106394, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106394.

THOMPSON, I.; CAMPBELL, D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. **Corrosion Science**, v. 36, n. 1, p. 187–198, 1994. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90119-8

TRABELSI, W. et al. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 276–284, 2005. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.07.006.

TZAVIDI, Sofia et al. Epoxy loaded poly(urea-formaldehyde) microcapsules via in situ polymerization designated for self-healing coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 43, p. 49323, 2020. DOI: 10.1002/app.49323.

ULLAH, Hafeez et al. Self-healing epoxy coating synthesis by embedment of metal 2-methyl imidazole and acetylacetonate complexes with microcapsules. **Chemosphere**, v. 285, p. 131492, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131492.

WANG, Yue et al. A novel self-healing coating with mechanically-triggered self-reporting properties: Color and fluorescence dual damage indications. **Progress in Organic Coatings**, v. 187, p. 108147, 2024. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108147.

WEI, Huige et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 469–480, 2015. DOI: 10.1039/C4TA04791E.

WOLYNEC, S.. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. 166 p 23-29; 110-135 .

WU, Wentao et al. Fabrication of graphene oxide-modified self-healing microcapsules for Cardanol-based epoxy anti-corrosion coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 183, p. 107777, 2023. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107777.

WU, Lian-Kui et al. Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition. **Corrosion Science**, v. 56, p. 58–66, 2012. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.11.018.

WU, Jianxin et al. Rapid Self-Healing and High-Mechanical-Strength Epoxy Resin Coatings Incorporating Dynamic Disulfide Bonds. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 6, n. 8, p. 4778–4788, 2024. DOI: 10.1021/acsapm.4c00346.

XU, Weiting et al. Feasibility and corrosion inhibition efficacy of zeolite-supported lauric acid imidazoline as corrosion inhibitor in cementitious mortar. **Construction and Building Materials**, v. 250, p. 118861, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118861.

XU, Di et al. Preparation of CNTs-SiO<sub>2</sub> hybrids/epoxy superhydrophobic coating with self-healing property activated by shape memory effect. **Composites Communications**, v. 46, p. 101839, 2024. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101839.

YOSHIMOTO, Nobuko; FATHONA, Indra Wahyudhin; YABUKI, Akihiro. Self-healing polymer coating with efficient delivery for alginates and calcium nitrite to provide corrosion protection for carbon steel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 662, p. 130970, 2023. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.130970.

YUAN, Li et al. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 47, n. 15, p. 5338–5349, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.

ZANDI ZAND, R. et al. Self-healing silane coatings of cerium salt activated nanoparticles. **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 7, p. 693–701, 2016. DOI: 10.1002/maco.201508670.

ZARRAS, P.; STENGER-SMITH, J.D. Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. In: **HANDBOOK OF SMART COATINGS FOR MATERIALS PROTECTION**. Elsevier, 2014. p. 3–28. DOI: 10.1533/9780857096883.1.3.

ZHANG, Wenliang et al. A fluorine-free and high-robustness photothermal self-healing superhydrophobic coating with long-term anticorrosion and antibacterial performances. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 210, p. 284–298, 2025. DOI: 10.1016/j.jmst.2024.05.052.

ZHANG, Yuhua et al. Microencapsulation of Photochromic Solution with Polyurea by Interfacial Polymerization. **Polymers**, v. 13, n. 18, p. 3049, 2021. DOI: 10.3390/polym13183049.

ZHELUDKEVICH, Mikhail L. et al. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, 2007. DOI: 10.1021/cm062066k.

ZHELUDKEVICH, M.L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314–323, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.095.

ZHENG, Nan et al. Robust UV/moisture dual curable PDMS-microcapsule-silica functional material for self-healing, antifouling, and antibacterial applications. **Nano Research**, v. 16, n. 5, p. 7810–7819, 2023. DOI: 10.1007/s12274-023-5563-8.

ZHOU, Chengliang et al. Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123835, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123835.

ZOTIADIS, Christos et al. Self-healing coatings based on poly(urea-formaldehyde) microcapsules: In situ polymerization, capsule properties and application. **Progress in Organic Coatings**, v. 161, p. 106475, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106475.