



**ESTUDO SOBRE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS
SINTETIZADOS VIA SOL-GEL CONTENDO INIBIDORES
DE CORROSÃO (CÉRIO) PARA MITIGAÇÃO
DE PROCESSOS CORROSIVOS**

ANA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES

**PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO SOBRE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS
SINTETIZADOS VIA SOL-GEL CONTENDO INIBIDORES
DE CORROSÃO (CÉRIO) PARA MITIGAÇÃO
DE PROCESSOS CORROSIVOS**

ANA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES

Orientador: PROF. ALYSSON MARTINS ALMEIDA SILVA, ENM/UNB

PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**PUBLICAÇÃO ENM.PG - XXX/AAAA
BRASÍLIA-DF, 02 DE MAIO DE 2022.**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO SOBRE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS
SINTETIZADOS VIA SOL-GEL CONTENDO INIBIDORES
DE CORROSÃO (CÉRIO) PARA MITIGAÇÃO
DE PROCESSOS CORROSIVOS**

ANA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA MECÂNICA.

APROVADA POR:

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, ENM/UnB
Orientador

Prof. Edson Paulo da Silva, ENM/UnB
Examinador interno

Prof^ª. Palloma Vieira Murtelle, ENM/UnB
Examinadora interna

BRASÍLIA, 02 DE MAIO DE 2022.

FICHA CATALOGRÁFICA

ANA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES

Estudo Sobre Revestimentos Híbridos Sintetizados Via Sol-gel Contendo Inibidores de Corrosão (Cério) para Mitigação de Processos Corrosivos

2022xv, 34p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Engenheira Mecânica, Engenharia Mecânica, 2022)

Projeto de Graduação - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANA GABRIELA DE OLIVEIRA ALVES (2022) Estudo Sobre Revestimentos Híbridos Sintetizados Via Sol-gel Contendo Inibidores de Corrosão (Cério) para Mitigação de Processos Corrosivos. Projeto de Graduação em Engenharia Mecânica, Publicação xxx/AAAA, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 34p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Ana Gabriela de Oliveira Alves

TÍTULO: Estudo Sobre Revestimentos Híbridos Sintetizados Via Sol-gel Contendo Inibidores de Corrosão (Cério) para Mitigação de Processos Corrosivos.

GRAU: Engenheira Mecânica ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste projeto de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte deste projeto de graduação pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Ana Gabriela de Oliveira Alves

anagabrielaolvr@gmail.com

"Uma coisa que aprendi nessa longa vida:
toda a nossa ciência, comparada a realidade, é primitiva e
inocente; e ainda assim, é a coisa mais valiosa que temos."

(Albert Einstein)

RESUMO

Um dos métodos mais utilizados para proteção de superfícies metálicas contra meios corrosivos é a implementação de revestimentos proporcionando proteção passiva. Para a obtenção desses a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos demonstra-se vantajosa. O sol-gel é, atualmente, a tecnologia mais adequada para síntese desses revestimentos por ser classificada como tecnologia “verde”, possuir baixo custo e permitir a obtenção de materiais com alta homogeneidade, pureza e propriedades bem definidas, e muito têm sido reportado na literatura sobre seu uso. No entanto, apenas uma proteção passiva não é o suficiente para um alto desempenho dos revestimentos. Dessa forma, é proposto o uso de revestimentos auto-regenerativos através do uso de inibidores de corrosão como o cério, que tem se destacando por conferir proteção contra corrosão comparável aos cromatos.

Neste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o uso de revestimentos híbridos sintetizados via sol-gel com efeito auto-regenerativo proporcionado pelo uso de cério como inibidor de corrosão e seu desempenho frente a processos corrosivos. É indiscutível que as recentes e futuras pesquisas para aplicação de revestimentos contra corrosão em superfícies metálicas destinam-se ao uso de precursores e reagentes mais ecológicos, portanto, o processamento de revestimentos híbridos via sol-gel, atualmente, consiste na tecnologia de síntese mais adequada. Apesar do uso do cério como inibidor de corrosão em revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos ser relatado desde 2002, na literatura não há uma grande variedade de estudos investigando seu uso quando a síntese do revestimento é via sol-gel. No que diz respeito ao seu uso a fim de proporcionar propriedades auto-regenerativas, verifica-se uma perda da eficiência de sua adição direta nos revestimentos e o uso de microcápsulas para abrigar esses inibidores mostra-se uma excelente alternativa. Contudo, apesar de bastante promissora, muito pouco tem sido relatado sobre seu uso microencapsulado na proteção de materiais metálicos contra processos corrosivos.

Palavras-chave: Microencapsulamento, Microcápsulas, Sol-gel, Inibidor de Corrosão, Corrosão, Cério.

ABSTRACT

One of the most used methods to protect surfaces against corrosive environment is the implementation of coatings that provide passive protection. To obtain these, the combination of organic and inorganic components proves to be advantageous. Currently, sol-gel is the most suitable technology for the synthesis of these coatings because it's classified as a green technology, has low cost and allows obtaining materials with high homogeneity, purity and well-defined properties, and much has been reported in the literature about its use. However, only a passive protection isn't enough for a high performance of the coatings. Thus, it's proposed the use of self-healing coatings through the use of corrosion inhibitors such as cerium, which has stood out for providing corrosion protection comparable to chromates.

In this work, a literature review was carried out on the use of hybrid coatings synthesized via sol-gel with self-regenerative effect provided by the use of cerium as a corrosion inhibitor and its performance against corrosive processes. It's unquestionable that recent and future research for the application of corrosion coatings on metallic surfaces is aimed at the use of more ecological precursors and reagents, therefore, the processing of hybrid coatings via sol-gel, currently, is the most appropriate synthesis technology. Although the use of cerium as a corrosion inhibitor in hybrid organic-inorganic coatings has been reported since 2002, in the literature there isn't a wide range of studies investigating its use when the coating is synthesized by the sol-gel method. Regarding its use to confer self-healing properties, there is a loss of efficiency of its direct addition on coatings and the use of inhibitors inside microcapsules is an excellent alternative. However, despite being very promising, very little has been reported about its microencapsulated use in the protection of metallic materials against corrosive processes.

Keywords: *Microencapsulation, Microcapsules, Sol-gel, Corrosion Inhibitor, Corrosion, Cerium.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CORROSÃO: UMA REVISÃO	3
3	CONCEITOS GERAIS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL	5
3.1	REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO	6
3.2	GELIFICAÇÃO.....	7
3.3	ENVELHECIMENTO E SECAGEM	9
4	CONCEITOS GERAIS DA TÉCNICA DE MICROENCAPSULAÇÃO	10
5	SÍNTESE DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS AUTO-REGENERATIVOS PELO MÉ- TODO SOL-GEL	13
5.1	O USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO.....	13
5.2	MICROENCAPSULAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO	15
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	17
6.1	CONCLUSÕES.....	17
6.2	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	18
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema de uma pilha eletroquímica, destacando os quatro elementos fundamentais.....	3
3.1	Esquema do processamento sol-gel	5
3.2	Efeito do pH na hidrólise e raios de condensação de um silano típico	7
3.3	Desenvolvimento estrutural de géis de sílica	8
3.4	Métodos de secagem de um gel úmido.....	9
4.1	Tipos de microcápsulas	11
5.1	Esquema do mecanismo de autocura contra processo corrosivo através de um revestimento híbrido sintetizado via sol-gel contendo microcápsulas carregadas com inibidores de corrosão	15

LISTA DE TABELAS

4.1	Alguns métodos de microencapsulação	11
4.2	Alguns métodos de microencapsulação e seus respectivos intervalos de tamanho	12

LISTA DE TERMOS E SIGLAS

ASB	Sec-butóxido de Alumínio
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
NPs	Nanopartículas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PZC	<i>Point of Zero Charge</i>
TEOS	Tetraetilortossilicato

Capítulo 1

Introdução

Os metais são elementos aplicados em diversos segmentos como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, naval, metalúrgica, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes e de comunicação, sistemas de climatização e medicina. Em decorrência do meio ao qual estão expostos há, em sua grande maioria, a incidência de corrosão nesses elementos. Esse processo resulta em alterações indesejáveis como desgaste e modificações químicas e estruturais, os quais geram problemas como perda de eficiência, contaminação, interrupção de serviços e acidentes [1, 2].

Considerando todos os setores produtivos, estima-se que os custos com a corrosão no Brasil sejam em torno de 3,5% a 4% do PIB anual. Uma vez que o PIB de 2021 foi de R\$ 8,7 trilhões (IBGE) [3], houve um custo de aproximadamente 305 bilhões com a corrosão neste período. Sendo assim, somando o impacto financeiro aos danos ambientais causados pelas indústrias e aos acidentes que podem gerar danos pessoais irreparáveis, é imprescindível o controle da corrosão, aumentando a durabilidade e resistência do material a esse processo, visto que ele não pode ser totalmente impedido.

Objetivando proteger contra corrosão e estender a vida útil de muitas estruturas metálicas em ambientes corrosivos as medidas mais utilizadas são: emprego de inibidores de corrosão, modificações de processo, emprego de revestimentos protetores metálicos e não-metálicos, proteção catódica e proteção anódica [1, 4]. Dentre os citados, a aplicação de revestimentos é um dos métodos mais indicados para proteger o metal do ambiente externo [5]. Nesses o mecanismo de barreira é o principal método de proteção sendo que essa ocorre de forma passiva [1] e seu tempo de proteção depende do seu mecanismo de ação, do tipo de natureza química, das forças de coesão e adesão, da sua espessura e da permeabilidade da sua película à passagem do eletrólito [6]. No entanto, quando há uma degradação do revestimento, que pode ocorrer como consequência de efeitos externos como radiação UV, temperatura e ação mecânica (arranhões ou rachaduras), causando sua ruptura, inicia-se o processo corrosivo devido ao contato do eletrólito com a superfície metálica [1, 5].

A implementação de filmes protetores nas superfícies dos materiais é um dos tipos de

revestimentos mais utilizados [4]. Para a obtenção desses é vantajoso combinar componentes orgânico e inorgânico, produzindo novos materiais conhecidos como híbridos organo-inorgânicos [7, 8], visto que essa junção permite combinar as propriedades físico-químicas inerentes a seus constituintes [8].

Nos anos 80 o conceito de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos explodiu [9] e a fim de obter materiais com esses componentes dispersos em nível molecular ou nanométrico o método sol-gel de síntese foi fundamental [7, 8, 9]. Ele possui diversas vantagens comparado a outros métodos para produção de revestimentos híbridos. É classificado como tecnologia “verde” (revestimento ecológico) [10], ocorre em temperaturas próximas a ambiente e isso economiza energia, além de minimizar a poluição do ar, a degradação térmica dos materiais e permitir o controle microestrutural proporcionando a obtenção de materiais com alta homogeneidade, pureza e propriedades bem definidas [11, 12]. Portanto, a síntese em baixas temperaturas resulta no controle microestrutural, possibilitando obter propriedades químicas, térmicas, mecânicas e elétricas específicas e incorporar materiais, principalmente orgânicos. Além disso, podem ser obtidos por esse método materiais com alta porosidade e área superficial específica permitindo a incorporação de substâncias, como inibidores de corrosão [10].

Normalmente, o sol-gel envolve precursores de silano como material de origem. Esses agem como um revestimento de barreira devido a formação de uma rede densa -Si-O-Si- inibindo o início do processo corrosivo. Todavia, como citado anteriormente, caso haja um defeito danificando essa proteção o revestimento não consegue interromper a corrosão localizada. Portanto, faz-se necessário a concepção de um filme que possua uma maior eficácia [13].

Como alternativa, uma tecnologia que vêm sendo bastante explorada é o uso de revestimentos auto-regenerativos [10, 14, 15, 16]. Objetivando conferir esse efeito, estudos foram realizados incorporando diferentes inibidores de corrosão na matriz sol-gel a fim de majorar a eficiência dos filmes na prevenção de corrosão de superfícies metálicas [13, 17, 18, 19, 20, 21]. Entre os inibidores utilizados, o cério vem se destacando por conferir proteção contra corrosão comparável aos cromatos e devido ao seu mecanismo de proteção baseado na precipitação de hidróxidos que dificultam a difusão de espécies corrosivas [17, 22], e a microencapsulação vêm se mostrando uma alternativa interessante pois permite que os filmes utilizados adquiram características de autorreparação (*self-healing*) por meio do uso de inibidores de corrosão de maneira mais eficiente [22, 23, 24].

Portanto, o presente trabalho objetiva investigar sobre a proteção de superfícies metálicas contra meio corrosivo oferecida por revestimentos híbridos sintetizados via sol-gel contendo íons de cério como inibidor de corrosão e comparar o efeito de sua adição no revestimento de forma direta ou contido em microcápsulas.

Capítulo 2

Corrosão: Uma Revisão

A corrosão é a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Nos metais, esse é um processo espontâneo na maior parte dos casos e ocorre quando esses elementos reagem com substâncias não metálicas transformando-os em compostos semelhantes aos encontrados na natureza [1].

Ao ser oxidado, o metal cede elétrons (agente redutor) a uma substância oxidante que existe no meio corrosivo (agente oxidante). Para que haja oxidação do metal é necessário que ele possua um potencial de redução menor que o do material posto em contato com ele, quanto maior for a diferença de potencial mais reativo é o processo [1].

A corrosão eletroquímica é o processo mais frequente na natureza e ocorre devido à reações químicas que compreendem a transferência de elétrons por meio de um eletrólito que envolve áreas anódicas e catódicas simultaneamente, gerando corrente elétrica, ou seja, formando uma pilha de corrosão eletroquímica [1, 25]. Na Figura 2.1 é possível observar como funciona uma pilha de corrosão eletroquímica esquematicamente.

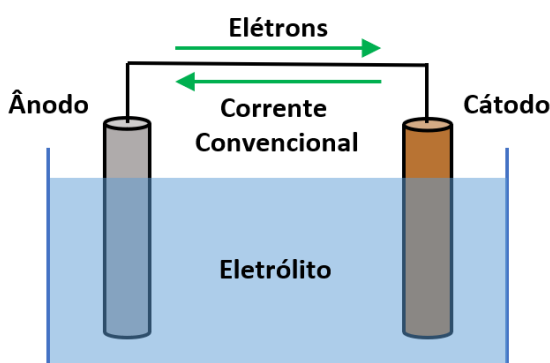


Figura 2.1: Esquema de uma pilha eletroquímica, destacando os quatro elementos fundamentais. *Fonte:* Elaboração própria a partir de [25].

No ânodo da pilha de corrosão ocorrem as reações de oxidação. Responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica. Na área catódica ocorrem as reações de redução. Essas reações ocorrem com íons do meio corrosivo ou, even-

tualmente, com íons metálicos da solução [25].

Ademais, na corrosão química, são realizadas reações químicas diretas entre o material e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica. Esses processos são mais frequentes em ambientes industriais [25].

A velocidade do processo corrosivo é influenciada pela aeração do meio corrosivo, pH de eletrólito, temperatura e sais dissolvidos [25] e do ponto de vista da engenharia, para um domínio efetivo das reações envolvidas nos processos corrosivos tanto a corrosão quanto seu controle devem ser estudados em conjunto pois o próprio mecanismo da corrosão pode sugerir alguns modos de combate ao processo corrosivo. Ele pode ser classificado quanto [1]:

- morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (pite), intergranular (intercristalina), intragranular (transgranular, transcristalina), filiforme, por esfoliação grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- causas ou mecanismos: aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, água do mar, sais fundidos, etc.;
- localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

No que diz respeito ao uso de revestimentos o uso de inibidores de corrosão mostra-se bastante relevante [5, 26]. Esses são substâncias ou misturas de substâncias que, em condições apropriadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão. Podem ser classificados quanto a sua composição e comportamento. Quanto à composição eles podem ser de natureza orgânica ou inorgânica e quanto ao seu comportamento podem ser inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos ou de adsorção [1, 26]. Sua adição aos filmes silanos é capaz de transformar as propriedades da camada barreira consequentemente melhorando seu desempenho anticorrosivo [27].

Capítulo 3

Conceitos Gerais do Processamento

Sol-Gel

Sol-gel é a abreviação de *solution-gelling* (solução de gelificação) [28]. Em 1845, os primeiros géis de sílica foram sintetizados por M. Ebelmen em “Manufacture de Céramiques de Sèvres” na França. Em seguida, o uso do sol-gel aumentou drasticamente durante os anos e tem sido amplamente utilizado [29].

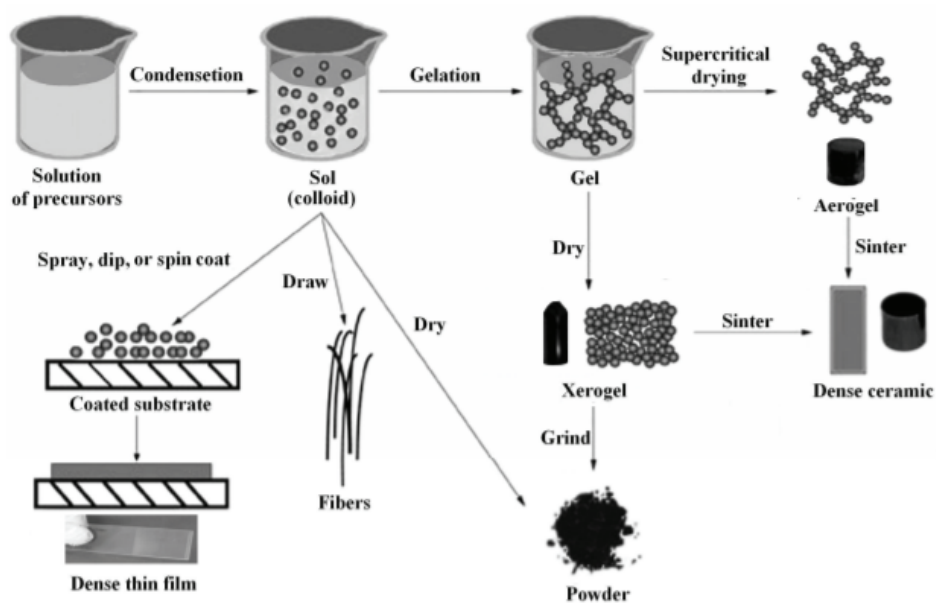


Figura 3.1: Esquema do processamento sol-gel. Fonte: Adaptado de [30].

Sol é uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas (1nm a 1 μ m) suspensas em movimento browniano dentro de uma matriz fluida [31]. Pode ser produzido a partir de precursores inorgânicos ou orgânicos e pode constituir em partículas densas de óxido de aglomerados poliméricos. Sua química é baseada na hidrólise seguida por reações de poli-condensação desses precursores [11]. O sol é desestabilizado por mudanças de temperatura e pH, por exemplo, transformando-se por meio de um processo denominado gelificação em

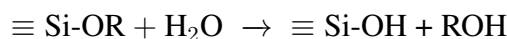
uma rede sólida interconectada tridimensionalmente que se expande de forma estável ao longo do meio líquido. Essa rede é chamada de gel [11, 29].

A Figura 3.1 aborda as principais etapas do processamento sol-gel: hidrólise, condensação, gelificação e secagem; os produtos resultantes mostram o quão multifacetado é esse método. No campo de estudo dos materiais autorreparáveis, a reação sol-gel vem sendo utilizada para preparar microcápsulas com casca de sílica devido a esta matéria-prima cerâmica possuir boas propriedades de barreira, mantendo a atividade química do agente de reparo [32].

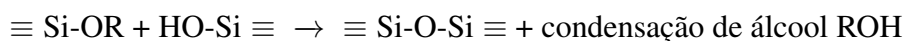
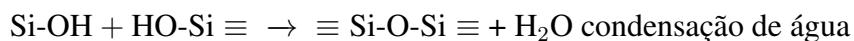
3.1 Reações de Hidrólise e Condensação

Os precursores mais comuns desse processo são soluções aquosas de silicatos e alcóxidos de silício porque são hidrolisados rapidamente [33, 34]. Essas reações são geralmente descritas como:

Hidrólise:



Condensação:



em que R é um grupo alquil $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ [11].

A hidrólise ocorre pelo ataque nucleofílico do oxigênio contido na água sobre grupos alcóxido de metal, fornecendo grupos de hidróxido de metal. A condensação começa antes que a hidrólise seja concluída, na maioria das condições. A hidrólise substitui os grupos alcóxido OR por grupos hidroxila OH e as reações de condensação subsequentes convertem os grupos silanol em ligações de siloxano (Si-O-Si) e também fornece álcool ou água como subprodutos [11]. Para obter um gel estável, o número de ligações de siloxano deve ser maximizado e, conseqüentemente, o número de grupos silanol e alcoxo (Si-OR) deve ser minimizado [34].

Os grupos Si-OR dos alcóxidos de silício devem primeiro ser hidrolisados antes das reações de condensação, pois são necessários grupos Si-OH para que essas reações iniciem. Além disso, a água e muitos alcoxissilanos são imiscíveis, portanto, solventes como o álcool são frequentemente usados como agente de homogeneização. No entanto, os géis podem ser

preparados a partir de misturas de alcóxido de silício-água sem adição de solvente, uma vez que o álcool liberado pelas reações de hidrólise é suficiente para homogeneizar o sistema inicialmente separado por fases [11, 34].

Os fatores que influenciam a cinética e o equilíbrio da hidrólise e condensação dos silanos em soluções incluem os grupos de função orgânica, a concentração de silano e água, o pH da solução, a temperatura e o envelhecimento da solução [34, 35]. O pH da solução é o principal fator que governa a estabilidade dos silanos em soluções aquosas, pois as reações de hidrólise e condensação são catalisadas por ácidos ou bases [12, 36]. Em condições ácidas ou básicas, as taxas de reações de hidrólise e condensação são altas, enquanto que em pH neutro ou próximo, elas são lentas [37].

Embora ácidos e bases sejam catalisadores, esses dois processos têm diferentes dependências de pH. Da Figura 3.2 pode-se observar que em pH 4 a solução apresenta alta taxa de hidrólise e menor taxa de condensação. Em condições ácidas, ou seja, a um pH abaixo do ponto de carga zero (PZC), as espécies siliciosas são carregadas positivamente e a taxa de reação da condensação é proporcional à concentração de H^+ catalisado, proporcionando uma alta taxa de hidrólise com gelificação lenta (PZC de espécies contendo Si-OH está entre pH 1,5 e 4,5). Aumentar o pH acima do PZC significa que as espécies têm carga negativa e as reações são catalisadas por OH. Em pH intermediário, a taxa de condensação da reação é proporcional à concentração de OH^- e em $pH > 5$ as espécies hidrolisadas são imediatamente consumidas por causa da condensação mais rápida [34][37].

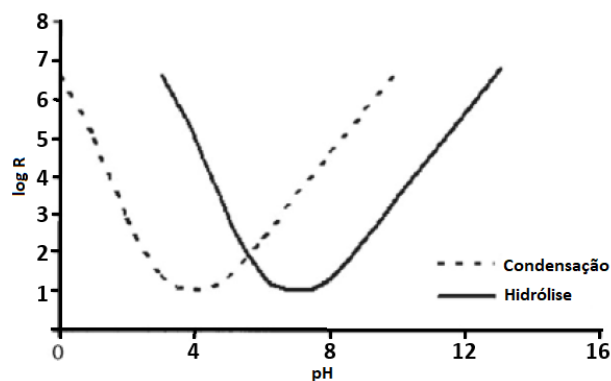


Figura 3.2: Efeito do pH na hidrólise e taxas de condensação de um silano típico. *Fonte:* Adaptado de [37].

3.2 Gelificação

As partículas formadas na hidrólise são agrupadas pelo processo de condensação na forma de aglomerados (formados a partir das reações de reticulação) [38], que eventualmente colidem repetidamente e se unem em um gel [11, 34]. A formação de novas reticulações produz encolhimento (sinérese) e aumenta o módulo e a viscosidade do gel [39].

À medida que as partículas de sol se agregam e condensam, pode-se notar um lento aumento na viscosidade. Assim, quando a viscosidade começa a aumentar rapidamente e ocorre a solidificação, a transição sol-gel (ponto de gel) é atingida. Forma-se uma rede contínua e obtém-se um corpo de gel elástico com forma estável [34, 40]. Além desse ponto, a quantidade de gel aumenta às custas da porção restante do sol à medida que mais e mais aglomerados no sol são reticulados ao gel [38].

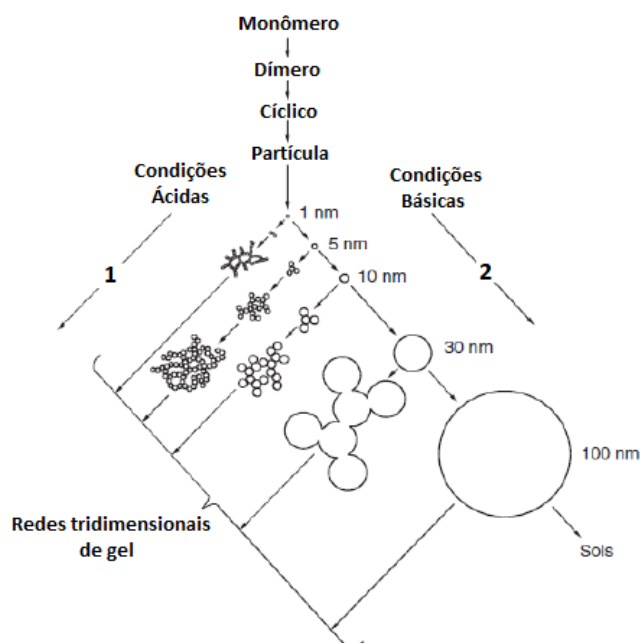


Figura 3.3: Desenvolvimento estrutural de géis de sílica. *Fonte:* Adaptado de [40].

A Figura 3.3 mostra esquematicamente o desenvolvimento estrutural de géis de sílica a partir de precursores moleculares [34]. Na solução ácida (1) as partículas se agregam em redes tridimensionais e formam géis. Na solução básica (2) as partículas crescem em tamanho com diminuição em número [40].

Por definição, uma solução de sol estável (direção 2) consiste em monômeros hidrolisados com baixa taxa de condensação. Enquanto que um gel úmido (direção 1) consiste em uma rede sólida contínua da condensação de monômeros, cujos poros contêm uma fase líquida (a sol). Como pequenas partículas oligoméricas são formadas no estágio inicial das reações sol-gel, depende das condições experimentais se essas partículas se agregam ao atingir um determinado tamanho ou continuam a crescer, se as partículas permanecem suspensas em solução (ou seja, formar um sol estável) ou se agregam para formar uma rede tridimensional (ou seja, um gel úmido) [11, 34].

3.3 Envelhecimento e Secagem

As reações químicas que levam à formação da rede não terminam com a gelificação. Com o envelhecimento, conforme o tempo aumenta, a estrutura e as propriedades dos géis mudam consideravelmente, dependendo das condições de temperatura, solvente ou pH. Assim, o envelhecimento reduz a subsequente sinérese durante a secagem [11, 34, 39].

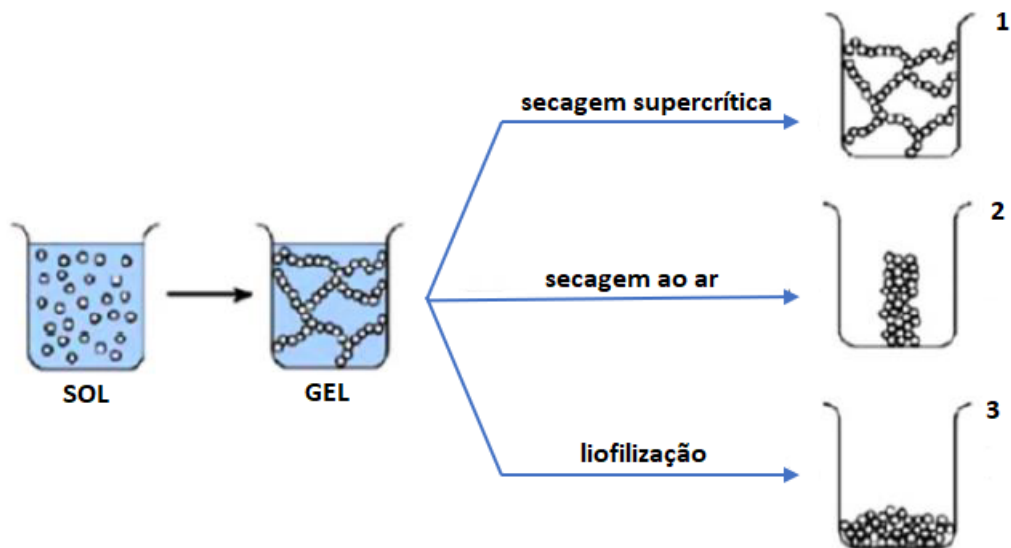


Figura 3.4: Métodos de secagem de um gel úmido para fornecer um (1) aerogel, (2) xerogel e (3) criogel. *Fonte:* Adaptado de [41].

A secagem envolve a perda de água, álcool e outros componentes voláteis. Nesse processo, inicialmente o gel encolhe pelo volume que antes era ocupado pelo líquido que se evapora e pelo líquido que flui do interior do corpo do gel para sua superfície. À medida que a secagem prossegue, a rede torna-se cada vez mais rígida e a tensão superficial no líquido aumenta correspondentemente. Quando o corpo fica muito rígido para encolher, o líquido recua para o interior, deixando poros cheios de ar perto da superfície e a probabilidade de rachaduras é maior. Mesmo quando o ar invade os poros, uma película contínua de líquido sustenta o fluxo para o exterior, de forma que a evaporação continua a ocorrer na superfície do corpo. Por último, o filme líquido é rompido. Eventualmente, o líquido fica isolado em bolsões e a secagem pode ocorrer apenas por sua evaporação pela difusão através da fase gasosa para o exterior [11, 34]. Os materiais resultantes dependem da técnica utilizada para a obtenção do produto final seco (Figura 3.4).

Capítulo 4

Conceitos Gerais da Técnica de Microencapsulação

A microencapsulação é uma técnica que pode ser utilizada em revestimentos objetivando mitigar processos corrosivos [22, 23, 42]. Ela consiste em envolver substâncias, em qualquer estado físico, em uma espécie de cápsula inerte que as isola, protegendo-as e promovendo sua liberação de maneira controlada. O produto resultante desse processo é denominado “microcápsula” que são partículas esféricas ou irregulares com tamanho micrométrico (0,1-1000 μm) [28], e sua estrutura física é constituída por duas partes: um núcleo (a parte intrínseca) onde localiza-se o agente de reparação e uma parede polimérica (casca, a parte extrínseca) que atua como uma barreira protetora do núcleo, permanentemente ou temporariamente da atmosfera externa [28, 43]. O tamanho de cápsulas depende da técnica empregada em sua obtenção. Elas podem ser divididas em químicas, físicas ou físico-químicas [28].

As microcápsulas podem apresentar uma grande variedade de geometrias e estruturas. Sua morfologia depende principalmente do material do núcleo e do processo de deposição da casca. Podem ser classificadas como mononucleares, polinucleares e matriciais. A microcápsula mononuclear contém o material da casca ao redor do núcleo, nas polinucleares temos vários núcleos dispersos dentro da casca. Na matricial o agente encapsulado é distribuído homogeneamente no material da casca. Além dessas três morfologias básicas, as microcápsulas também podem ser mononucleares com várias camadas ou podem formar grupos de microcápsulas [28]. A representação das estruturas das cápsulas acima mencionadas é mostrada na Figura 4.1 .

O material da casca pode ser permeável, semipermeável ou impermeável. A casca permeável é utilizada para aplicações de liberação e seu controle se dá principalmente devido a sua espessura e seu tamanho de poro. Já as cápsulas semipermeáveis geralmente são impermeáveis ao material do núcleo, mas permeáveis a líquidos de baixo peso molecular. Assim, essas cápsulas podem ser utilizadas para absorver substâncias do meio ambiente e liberá-las novamente quando trazidas para outro meio. Já o invólucro impermeável envolve o material do núcleo e o protege do ambiente externo [28].

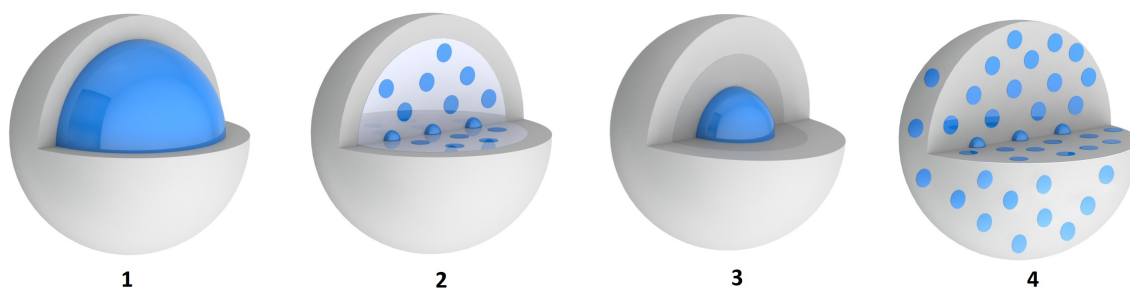


Figura 4.1: (1) microcápsula mononuclear, (2) microcápsula polinuclear e (3) microcápsula de duas paredes (4) matricial. *Fonte:* Elaboração própria a partir de [28].

Existem diversos métodos para a obtenção dos encapsulados e uma adequada seleção deve ser elaborada com base nas propriedades físicas e químicas do material que será encapsulado e do agente encapsulante, analisando-se as condições e finalidade de sua produção, como: tamanho de partículas requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, aplicação do produto final, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo [44].

Seu uso proporciona uma série de aplicações interessantes incluindo: manipulação de líquidos como sólidos, manipulação segura de materiais tóxicos, mascaramento de odores [45] ou sabores [46], imobilização de enzimas [47] e microrganismos [48], condução controlada e direcionada de medicamentos, proteção de materiais sensíveis e instáveis, melhoria da processabilidade (melhorando a solubilidade, dispersibilidade e facilidade) e dificulta a ocorrência de reações degradativas, como a oxidação [28].

Entre os métodos empregados, destacam-se os citados na 4.1. Eles se dividem em químicos, físicos e físico-químicos. Além disso, uma relação aproximada entre o tamanho das cápsulas obtidas e os métodos de microencapsulação é encontrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Alguns métodos de microencapsulação [28, 44, 49].

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos físico-químicos
<i>Spray drying</i> <i>Spray cooling</i> Leito fluidizado Extrusão estacionária Extrusão centrífuga com múltiplos orifícios Co-cristalização Liofilização Bocal submerso Bocal vibrante <i>Pan Coating</i> Suspensão por ar Disco Rotativo	Polimerização (polimerização interfacial e polimerização in-situ)	Coacervação simples Coacervação complexa Lipossomas Lipoesferas (partículas sólido-líquido e carregadores lipídicos nanoestruturados) Evaporação do solvente Sol-Gel

Os materiais do núcleo são usados na maioria das vezes na forma de uma solução, dis-

Tabela 4.2: Alguns métodos de microencapsulação e seus respectivos intervalos de tamanho [28].

Métodos de microencapsulação	Tamanho da partícula [μm]
Extrusão	250-2500
Spray drying	5-5000
Leito fluidizado	20-1500
Disco rotativo	5-1500
Coacervação	2-1200
Evaporação do solvente	0,5-1000
Polimerização interfacial	0,5-1000
Polimerização in-situ	0,5-1100
Sol-gel	2-20

persão ou emulsão. A casca deve ser capaz de formar um filme coesivo com o material do núcleo e sua compatibilidade com o material desse é um critério importante para aumentar a eficiência da microencapsulação [22]. O pré-tratamento do o material do núcleo é frequentemente realizado para melhorar essa compatibilidade. O tamanho do material do núcleo também desempenha um papel importante para aplicações de difusão, permeabilidade ou liberação controlada [28].

Os mecanismos de liberação de um ativo a partir das matrizes poliméricas são governados predominantemente por três fatores: tipo e morfologia do polímero e presença de excipientes no sistema. A liberação pode ocorrer por difusão e/ou erosão do polímero ou intumescimento [28]. A substância encapsulada pode ser liberada por ação mecânica, a partir do rompimento do revestimento exterior através de pressão, quando suas membranas forem susceptíveis a isso. Outra possibilidade é provocar o rompimento submetendo as microcápsulas a variações físico-químicas do meio em que se encontram, como, por exemplo, alterações de temperatura ou pH [50, 51].

Capítulo 5

Síntese de Revestimentos Híbridos Auto-regenerativos pelo Método Sol-gel

A autocura é conhecida como a capacidade de um revestimento, em um determinado ambiente, reparar áreas danificadas devido a fatores externos [42] e duas estratégias principais têm sido adotadas em sua formulação para proteção contra corrosão: correção de defeitos formados na matriz do revestimento polimérico por meio da adição de agentes polimerizáveis e inibição de áreas de corrosão devido à presença de inibidores de corrosão [52].

5.1 O Uso de Inibidores de Corrosão

Metais como o cério vêm sendo utilizados como inibidores de corrosão a fim de conferir efeito de autocura a filmes a base de silanos [13, 17, 18, 19, 20, 21]. Esse vem se mostrando eficaz devido à baixa solubilidade do hidróxido formado e proteção contra a corrosão comparável aos cromatos [17]. Seu mecanismo de proteção é baseado na precipitação de hidróxidos que dificultam a difusão de espécies corrosivas [17, 22].

Ao dopar uma matriz de silano com íons cério há um aumento da espessura bem como aumento da hidrofobicidade do filme. Além disso, quando há exposição do substrato metálico à solução corrosiva a atividade catódica provoca um aumento do pH local através da formação de íons hidroxila. Os íons de cério, que possuem certa mobilidade dentro do filme, se deslocam até o local da atividade catódica reagindo com os íons hidroxila. Conseqüentemente, visto que os sais de Ce(III) reagem facilmente com o oxigênio e a água, ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV apresentando baixa solubilidade e boa estabilidade que precipitam sobre as áreas afetadas, selando os defeitos do filme [26, 27].

Estudos baseados em revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com inibidores de cério foram relatados desde 2002 [42]. No entanto, na literatura não há uma ampla gama de estudos investigando o uso desses inibidores nesses revestimentos quando produzidos por via sol-gel de síntese. Além disso, os estudos recentes avaliam apenas seu

desempenho apenas sobre de ligas de alumínio.

Em 2012 Cambon et. al. [13] sintetizaram um revestimento híbrido orgânico-inorgânico via sol-gel com diferentes teores de cério afim de avaliar seu comportamento anticorrosivo na liga de alumínio AA 2024-T3 em NaCl 0,05 M. O sol foi preparado misturando o precursor glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) e tri-sec-butóxido de alumínio $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ com água destilada e propanol na razão molar 5:1:10:12. Em seguida, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado e foi investigada a faixa de cério entre 0-0,1 M. Foi evidenciada uma concentração ótima de cério de 0,01 M. Para teores de Ce inferiores a 0,01 M houve uma importante majoração da polimerização orgânica e uma majoração moderada da polimerização inorgânica o que leva a uma maior rigidez do revestimento devido ao aumento das propriedades mecânicas do módulo de elasticidade e dureza com o efeito barreira. Enquanto que para concentrações mais altas de cério houve um colapso significativo do desempenho eletroquímico do revestimento levando a uma redução do efeito barreira inicial do filme híbrido e conseqüentemente ao processo corrosivo. Os autores concluíram que esse fenômeno ocorre provavelmente devido às mudanças físico-químicas na rede híbrida em consequência do aumento da polimerização inorgânica proporcionando uma maior taxa de condensação gerando restrições internas e causando uma desestabilização do Si-O-Si com uma possível criação de volumes livres no híbrido.

Lakshmi et al. [18] realizaram em 2016 um estudo comparativo sobre a eficiência de proteção contra corrosão de uma liga de alumínio 2024-T3 em 0,6 M de solução de NaCl por meio de um revestimento híbrido sol-gel utilizando GPTMS como precursor com ASB e contendo nitrato de cério e nanopartículas (NPs) de CeO_2 como inibidores de corrosão. Os revestimentos dopados com $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$ apresentaram comportamento corrosivo inferior quando comparados as nanopartículas de CeO_2 . Ao contrário dos revestimentos dopados com NPs de CeO_2 houve uma predominância da lixiviação de íons de cério no caso de revestimentos dopados com nitrato de cério resultando em uma proteção deficiente. Além disso, os revestimentos dopados com nanopartículas de CeO_2 eram mais compactos proporcionando maior proteção devido a prevenção da entrada de eletrólitos através do revestimento.

Mais recentemente, Tiringier et al. [19] sintetizaram em 2018 revestimentos híbridos de sílica sol-gel utilizando TEOS e GPTMS como precursores. Partículas de SiO_2 foram adicionadas para obter as propriedades de barreira do revestimento e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado para obter uma proteção ativa contra corrosão em uma liga de alumínio 7075-T6 em 0,1 M de NaCl. Foi relatado que a incorporação do nitrato de cério nos revestimentos aumentou a rugosidade e a espessura vinculada a uma rede com porosidade maior permitindo a liberação e migração dos íons $\text{Ce}(\text{III})$ incorporados, o que tem um efeito benéfico na resistência à corrosão a longo prazo dos revestimentos. Os resultados mostraram que o processo de cura afetou consideravelmente as propriedades do revestimento. Ao utilizar uma rampa de aquecimento de cura foram obtidos revestimentos com menor rugosidade e espessura, e maior densidade. Portanto, os autores concluíram que os revestimentos dopados com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e curados com rampa de aquecimento tiveram propriedades de proteção con-

tra corrosão do revestimento melhoradas. Em 2019 um estudo realizado por alguns desses mesmos autores [20] investigou os efeitos da temperatura de cura e da adição de $Ce(NO_3)_3$ no grau de policondensação de sóis híbridos correlacionando-os com as propriedades eletroquímicas dos revestimentos depositados na liga de alumínio. Foi relatado que a adição de $Ce(NO_3)_3$ não afetou a viscosidade dos sóis e a distribuição do tamanho das partículas neles e também melhorou sua estabilidade térmica. Os autores também concluíram o cério atua como iniciador levando a um maior grau de polimerização inorgânica e orgânica nos revestimentos híbridos sol-gel, especialmente em temperaturas mais baixas. Isso é atribuído ao fato dele poder atuar como um ácido de Lewis e assim facilitar a reação de hidrólise da parte inorgânica e a abertura dos anéis epóxi da fase orgânica da rede.

Em diferentes estudos têm sido relatado que a incorporação direta desses inibidores pode interferir na cura do revestimento e comprometer seu desempenho físico-químico [42] pois há uma perda da eficiência do inibidor como consequência de sua interação com a rede sol-gel [53]. Também pode ocorrer lixiviação descontrolada e acúmulo de inibidores, e absorção excessiva de água. Esses causam redução de adesão do revestimento, poluição ambiental e encurtam a vida útil da proteção ativa [54].

5.2 Microencapsulação dos Inibidores de Corrosão

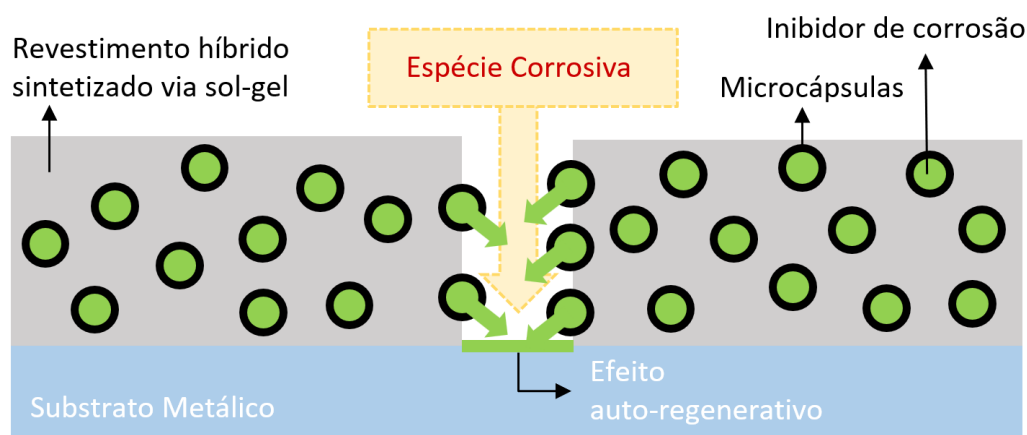


Figura 5.1: Esquema do mecanismo de autocura contra processo corrosivo através de um revestimento híbrido sintetizado via sol-gel contendo microcápsulas carregadas com inibidores de corrosão *Fonte:* Elaboração própria a partir de [42].

Entre os diversos métodos de projetar revestimentos auto-regenerativos, é apontada como solução para proporcionar um efeito mais prolongado do filme o encapsulamento dos inibidores em sistemas de hospedagem micro/nanoestruturados responsivos a estímulos isolando-os da matriz de revestimento [23, 54, 55]. Esse é um dos métodos mais adequados graças à síntese mais conveniente e maior capacidade de comercialização [56]. O material protegido é exposto constantemente à uma dose regular de inibidores de corrosão que são liberados de forma controlada, ocorrendo reposição constante do filme depositado em sua superfície [55].

Para dificultar a ocorrência de reações degradativas como a corrosão, microcápsulas contendo monômero reticulador ou catalisadores são incorporados em uma matriz de revestimento de modo que, quando há rompimento do revestimento, as microcápsulas ao longo da ruptura liberam seu conteúdo (Figura 5.1). Subsequentemente, o monômero polimeriza, reticula e preenche o dano, evitando com que haja uma maior propagação [28].

Além disso, para que seu uso seja eficiente em sistemas de auto-cura é necessário que haja: integridade durante o armazenamento e a aplicação; quantidade suficiente de agente reparador com cinética de reação adequada; ruptura imediata quando o revestimento for danificado; boa aderência à matriz polimérica; não comprometer as propriedades mecânicas da matriz [57]. Visto que o pH do substrato metálico é variável durante as reações de corrosão o uso de microcápsulas sensíveis ao pH é uma alternativa adequada [5].

Em 2007 Wang e Akid [23] sintetizaram revestimentos sol-gel auto-regenerativos com inibidores de corrosão encapsulados utilizando diferentes precursores e avaliaram o desempenho da resistência à corrosão ao NaCl em um aço macio. Foi relatado um alto desempenho de resistência à corrosão deste revestimento derivado da combinação da natureza hidrofóbica do revestimento sol-gel e a presença de $Ce(NO_3)_3$ que pode ser liberado em defeitos dentro do revestimento resultando em precipitação de hidróxido de cério que dificulta a reação de redução em sítios catódicos.

Recentemente, em 2019, Valero-Gómez et al. [22] sintetizaram microcápsulas contendo $Ce(NO_3)_3$ como inibidor de corrosão e as incorporaram no final do processo de formulação sol-gel, com TEOS como precursor, a fim de minimizar possíveis danos a elas e fornecer proteção contra corrosão do NaCl à liga AA2024. Houve um pequeno aumento do tamanho dos aglomerados observados no caso do sol-gel contendo íons de cério indicando um maior grau de hidrólise (é importante ressaltar que a estabilidade do sol-gel é determinada pelo tamanho dos aglomerados e se o tamanho dos aglomerados crescer rapidamente, o tempo de vida do sol-gel será limitado). O aumento da reatividade do precursor na presença do cério também foi relatado. Os autores concluíram que uma maior resistência à corrosão foi obtida com microencapsulação de cério do que com cério adicionado diretamente à matriz sol-gel, embora o conteúdo de cério na formulação contendo as microcápsulas fosse metade do conteúdo desse. Isso ocorre porque a liberação do cério é mais controlada e em menor quantidade de Ce é necessária para obter um efeito semelhante ao cério não encapsulado. O cério encapsulado também produziu revestimentos com módulo de impedância mais alto do que o cério não encapsulado demonstrando que uso de cério encapsulado possui desempenho contra corrosão superior.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações Para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Conclui-se por esse trabalho que ao associar as características de seus constituintes, os revestimentos híbridos proporcionam uma melhor proteção contra o processo corrosivo quando comparados a outros tipos de revestimentos. Sua síntese via processamento sol-gel proporciona numerosas vantagens conferindo alta homogeneidade e fácil controle de espessura, e também possui custo relativamente baixo, além de esse ser considerado uma tecnologia "verde". Ademais, é indiscutível que as recentes e futuras pesquisas para aplicação de revestimentos contra corrosão em superfícies metálicas destinam-se ao uso de precursores e reagentes mais ecológicos, portanto essa, atualmente, consiste na tecnologia de síntese mais adequada.

Diversos estudos investigaram a síntese de revestimentos híbridos via sol-gel combinando as propriedades de barreira e a proteção catódica de partículas de sacrifício conferindo efeito auto-regenerativo a esses. Contudo, verifica-se uma perda da eficiência na adição direta dos inibidores de corrosão aos revestimentos como consequência de sua interação com a rede sol-gel. Sendo assim, apesar de muito pouco ter sido relatado sobre seu uso na proteção de materiais metálicos contra processos corrosivos, o uso de microcápsulas para abrigar esses inibidores mostra-se uma excelente alternativa.

Estudos baseados em revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com inibidores de cério são realizados desde 2002 e, apesar de vantajosos por conferirem proteção contra a corrosão comparável aos cromatos possuindo baixa toxicidade, na literatura não há uma ampla gama de estudos investigando o uso desses inibidores nos revestimentos que são objeto de estudo desse trabalho. Além disso, os estudos mais recentes avaliam apenas seu desempenho apenas sobre de ligas de alumínio deixando uma lacuna a cerca do seu desempenho em outros materiais metálicos.

No contexto estudado, para superar os obstáculos existentes, é essencial que sejam realizados mais estudos e que haja uma conexão entre a indústria e os pesquisadores para impulsionar o desenvolvimento desses materiais. Se isso for realizado, espera-se que futuramente o uso dos revestimentos híbridos sol-gel contendo inibidores de corrosão microencapsulados sejam de baixo custo, livres de poluição e mais fáceis de sintetizar.

6.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

O estudo proposto por esse trabalho pode motivar novas pesquisas acerca do microencapsulamento de sais de cério em revestimentos sintetizados via sol-gel para mitigação de processos corrosivos em substratos metálicos.

Por possuir proteção a corrosão comparada aos cromatos, mas com menor toxicidade, o uso de sais de cério incorporados em revestimentos sintetizados via sol-gel depositados em outros materiais metálicos e não só alumínio, principalmente os utilizados em grande escala pela indústria, é uma proposta interessante de trabalho

Existem diversos métodos de síntese de microcápsulas e um estudo avaliando eficiência desses diferentes tipos na microencapsulação do cério a fim de incorporá-lo em revestimentos híbridos sintetizados pelo método sol-gel também é uma proposta interessante de trabalho. Além disso, apesar da principal finalidade ser avaliar o desempenho anti-corrosivo ao sintetizar esses revestimentos, também pode ser investigado o desempenho dos inibidores de corrosão microencapsulados avaliando sua geometria, homogeneidade de distribuição no revestimento e homogeneidade de tamanho das microcápsulas.

Uma outra proposta de trabalho seria investigar a mobilidade das microcápsulas dentro do revestimento e o tempo de formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV ao realizar um defeito no filme expondo-o a corrosão. Um estudo comparativo entre a quantidade de cério utilizada em sua adição direta ao revestimento ou microencapsulado avaliando seu desempenho na mitigação do processo corrosivo bem como sua viabilidade econômica, e a reatividade da adição do cério em diferentes precursores e sua concentração ótima a fim proporcionar um grau de hidrólise adequado, também são propostas consideráveis.

Referências Bibliográficas

- [1] GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. [S.l.]: Editora Guanabara Dois, 1996. 373 p.
- [2] NUNES, L. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. 1. ed. [S.l.]: Editora Interciência, 2007. 330 p.
- [3] SERRA, E. Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo. *Rio de Janeiro: CEP-PEL - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica*, v. 1, p. 119, 2006.
- [4] CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7. ed. [S.l.]: Editora ABM, 2012. 599 p.
- [5] PALUMBO, G. Smart coatings for corrosion protection by adopting microcapsules. *Physical Sciences Reviews*, v. 01, 2012.
- [6] SOBRINHO, P. *Corrosão e Proteção: O mito da corrosão branca*. 48. ed. [S.l.]: ABRACO, 2013. 26-29 p.
- [7] OGOSHI, T.; CHUJO, Y. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method. *Composite Interfaces*, v. 11, 01 2005.
- [8] BENVENUTTI, E. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, 01 2009.
- [9] NASSAR, E. J. et al. Fenilsilicato dopado com eu iii obtido pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 30, p. 1567–1572, 07 2007.
- [10] FIGUEIRA, R. et al. Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation. *Coatings*, v. 6, p. 12, 03 2016.
- [11] BRINKER, C.; SCHERER, G. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 3. ed. [S.l.]: Academic Press, 1990. 912 p.
- [12] PLUEDDEMANN, E. *Silane Coupling Agents*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1991. 263 p.
- [13] CAMBON, J.-B. et al. Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. *Materials Research Bulletin*, v. 47, p. 3170–3176, 2012.

- [14] KUMAR, A.; STEPHENSON, L.; MURRAY, J. Self-healing coatings for steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, p. 244–253, 03 2006.
- [15] STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEŁ, I.; SZCZYGIEŁ, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. *Journal of Materials Science*, v. 48, 12 2013.
- [16] KIM, H.; YARIN, A.; LEE, M. Self-healing corrosion protection film for marine environment. *Composites Part B: Engineering*, v. 182, p. 107598, 11 2019.
- [17] HUGHES, A. et al. Coatings for corrosion prevention based on rare earths. In: _____. [S.l.: s.n.], 2014. p. 186–232.
- [18] LAKSHMI, r.; ARUNA, S.; SAMPATH, S. Ceria nanoparticles vis-a-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating. *Applied Surface Science*, v. 393, 10 2016.
- [19] TIRINGER, U. et al. Hybrid sol-gel coatings based on gptms/teos containing colloidal sio₂ and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-t6. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 85, 03 2018.
- [20] TIRINGER, U. et al. The effects of cerium ions on the curing, polymerisation and condensation of hybrid sol-gel coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 510, p. 93–100, 04 2019.
- [21] THUY, T.; TRUC, T. A.; OLIVIER, M.-G. Hybrid sol-gel coatings doped with cerium nanocontainers for active corrosion protection of aa2024. *Progress in Organic Coatings*, v. 138, p. 105428, 11 2019.
- [22] VALERO-GÓMEZ, A. et al. Microencapsulation of cerium and its application in sol-gel coatings for the corrosion protection of aluminum alloy AA2024. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 93, p. 36–51, 01 2019.
- [23] WANG, H.; AKID, R. Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1142–1148, 11 2007.
- [24] MATSUDA, T. et al. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into ph sensitive microcapsules. *Progress in Organic Coatings*, v. 90, p. 425–430, 03 2015.
- [25] CORROÇÃO: Uma abordagem geral. In: . Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão. p. 13.
- [26] PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; OOIJ, W. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, v. 53, p. 153–168, 06 2005.

- [27] DAUDT, N.; MENEZES, T.; FERREIRA, J. O efeito da adição de inibidores de corrosão em filmes a base de monossilanos na ação protetora ao aço carbono. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, p. 12–19, 2013.
- [28] GHOSH, S. *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulations*. [S.l.]: Wiley-Vch, 2006. 317 p.
- [29] PIERRE, A. *Introduction to Sol-Gel Processing*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2020. 716 p.
- [30] CATAURO, M.; BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: _____. [S.l.]: Biomedical Science, Engineering and Technology, 2012. p. 389–416. ISBN 978-953-307-471-9.
- [31] WRIGHT, J.; SOMMERDIJK, N. *Sol-gel materials: chemistry and applications*. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2000. 136 p.
- [32] LEAL, D. A. *Síntese e caracterização de microcápsulas estímulo-responsivas contendo óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em revestimentos inteligentes*. 120 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [33] KLEIN, L. C. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. 1. ed. [S.l.]: William Andrew, 1988. 428 p.
- [34] LEVY, D.; ZAYAT, M. *The Sol-Gel Handbook*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2015. 4-25,375-376 p. ISBN 9783527334865.
- [35] TESORO, G.; WU, Y. Silane coupling agents. the role of the organofunctional group. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 5, p. 771–784, 01 1991.
- [36] ARKLES, B. et al. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 6, p. 193–206, 01 1992.
- [37] OOIJ, W. et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Science Technology*, v. 10, p. 639–664, 12 2005.
- [38] ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2004. 832 p.
- [39] SCHERER, G. Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, p. 77–92, 03 1988.
- [40] ILER, R. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1979. 896 p.
- [41] GARCÍA-GONZÁLEZ, C. et al. Supercritical drying of aerogels using co2: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, p. 297–306, 06 2012.

- [42] FIGUEIRA, R. Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review. *Polymers*, v. 12, p. 1, 03 2020.
- [43] BRUYNINCKX, K.; DUSSELIER, M. Sustainable chemistry considerations for the encapsulation of volatile compounds in laundry-type applications. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, v. 7, p. 8041–8054, 04 2019.
- [44] JACKSON, L.; LEE, K. Microencapsulation in the food industry. *LWT - Food Science and Technology*, v. 24, p. 289–297, 01 1991.
- [45] PIMENTA, J. M. de S. *Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias*. 69 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Porto, Porto, 2014.
- [46] BADKE, L. B. *Síntese e Caracterização de Microcápsulas de Gelatina/Goma Arábica Contendo Óleos Essenciais ou Ácidos Graxos de Microalgas Empregados na Cosmetologia pelo Método de Coacervação Complexa*. 98 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- [47] BACHEGA, A. et al. Formulação de microcápsula de proteína de soro de queijo com potencial para hidrólise de lactose. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, p. 10320–10336, 03 2020.
- [48] FREIRE, C. B. F. *Microencapsulação de Bifidobacterium BB-12 com agentes prebióticos pelo método de spray drying: caracterização e aplicação das microcápsulas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- [49] SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 33, p. 501–547, 10 1993.
- [50] SOUZA, M. O potencial das microcápsulas. *Jornal do Conselho Regional de Química*, v. 51, 2001.
- [51] COOK, M. et al. Microencapsulation of probiotics for gastrointestinal delivery. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, v. 162, p. 56–67, 06 2012.
- [52] MONTEMOR, M. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, v. 258, 06 2014.
- [53] ZADEH, M. A.; ZWAAG, S. V. D.; GARCIA, S. Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: A review. *Self-Healing Materials*, v. 1, p. 1–18, 01 2013.
- [54] GHAREMANI, P.; SARABI, A.; ROSHAN, S. Cerium containing pH-responsive microcapsule for smart coating application: Characterization and corrosion study, surface and coatings technology. *Surface and Coatings Technology*, v. 427, 12 2021.

- [55] ZHELUDKEVICH, M.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. Smart coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, v. 82, p. 314–323, 11 2012.
- [56] THABIT, N. abu; MAKHLOUF, A. S. H. Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings – a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 303, 11 2015.
- [57] GIL, C. S. B. *Materiais a base de colágeno com capacidade de autorreparo*. 91 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.