



**ESTUDO SOBRE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
SINTETIZADOS VIA SOL-GEL CONTENDO INIBIDORES  
DE PROCESSOS CORROSIVOS MICROENCAPSULADOS**

**LUCAS DE MELO RODRIGUES MARQUES NUNES**

**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 PROCESSOS CORROSIVOS MICROENCAPSULADOS**

**LUCAS DE MELO RODRIGUES MARQUES NUNES**

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

**PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**PUBLICAÇÃO ENM.PG - XXXX/2023  
BRASÍLIA-DF, 26 DE JULHO DE 2023.**

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

**ESTUDO SOBRE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
SINTETIZADOS VIA SOL-GEL CONTENDO INIBIDORES  
DE PROCESSOS CORROSIVOS MICROENCAPSULADOS**

**LUCAS DE MELO RODRIGUES MARQUES NUNES**

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 ENGENHEIRO MECÂNICO.

**APROVADA POR:**

Prof. Dr. Alysson Martins Almeida Silva, ENM/UnB  
Orientador

Anna Carolinna, ENM/UnB  
Examinador Interno

Camila de Lima, ENM/UnB  
Examinador interno

**BRASÍLIA, 26 DE JULHO DE 2023.**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

LUCAS DE MELO RODRIGUES MARQUES NUNES

**Estudo sobre revestimentos híbridos sintetizados Via sol-gel contendo inibidores de processos corrosivos**

**2023xv, 33p., 201x297 mm**

(ENM/FT/UnB, Engenheiro Mecânico, Engenharia Mecânica, 2023)

Projeto de Graduação - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

LUCAS DE MELO RODRIGUES MARQUES NUNES (2023) Estudo sobre revestimentos híbridos sintetizados Via sol-gel contendo inibidores de processos corrosivos. Projeto de Graduação em Engenharia Mecânica, Publicação XXXX/2023, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 33p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTOR: Lucas de Melo Rodrigues Marques Nunes

TÍTULO: Estudo sobre revestimentos híbridos sintetizados Via sol-gel contendo inibidores de processos corrosivos.

GRAU: Engenheiro Mecânico ANO: 2023

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.

---

Lucas de Melo Rodrigues Marques Nunes

150166346@aluno.unb.br

# Agradecimentos

*Agreço aos meus pais, Giane de Melo e Geraldo Marques, por todo o apoio, dedicação e esforço, desde pequeno, para me dedicar aos estudos e buscar uma graduação que me proporcionasse grandes oportunidades para o futuro. Agreço muito aos meus irmãos, Mauri Rodrigues e Bruna de Melo, que sempre estiveram comigo em toda a jornada de estudo e formação, e sempre me apoiaram durante a graduação em todas as dificuldades e desafios, é um prazer muito grande poder ter esses irmãos incríveis que eu admiro tanto, pelos quais desejo todo sucesso do mundo nas suas carreiras que estão começando agora. Gostaria de deixar também um agradecimento especial ao professor Alysson e à Camila por todo o suporte, orientação e dedicação para me ajudar neste desafio de realizar um projeto com temas e ferramentas que eu não tinha muita experiência e expertise, mas apenas o desejo em me desenvolver nos assuntos, para dar um novo rumo e abrir novas oportunidades para a minha carreira profissional e empreendedora.*

*Lucas de Melo Rodrigues Marques Nunes*

---

## RESUMO

A proteção de superfícies metálicas contra a corrosão é um desafio importante na indústria. Para alcançar uma efetiva proteção passiva, é necessário combinar componentes orgânicos e inorgânicos para formar revestimentos híbridos. A síntese desses revestimentos através do processo sol-gel tem se mostrado uma alternativa atraente devido a suas vantagens, como baixo custo, alta homogeneidade, pureza e propriedades bem definidas, além de ser mais ecológico. Entretanto, apesar de muito ter sido reportado na literatura sobre a utilização do sol-gel para a síntese de revestimentos híbridos, a proteção passiva por si só não é suficiente para garantir o alto desempenho dos revestimentos. 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 da adição direta dos inibidores de corrosão aos revestimentos como consequência de sua interação com a rede sol-gel. É por isso que a utilização de inibidores de corrosão microencapsulados, como o cério, tem sido proposta como uma alternativa para a produção de revestimentos híbridos auto-regenerativos. O cério apresenta desempenho comparável aos cromatos na proteção contra corrosão e, ao mesmo tempo, tem baixa toxicidade. A microencapsulação dos inibidores tem se mostrado uma alternativa eficaz para maximizar sua eficiência, porém ainda há pouco conhecimento sobre o seu uso em proteção de materiais metálicos contra a corrosão. No presente trabalho, é apresentada e é validada a eficácia de uma proposta de rota de síntese para a obtenção de microcápsulas de cério para serem utilizadas em revestimentos híbridos auto-regenerativos sintetizados via sol-gel para proteção anticorrosiva superfícies metálicas, de forma a contribuir para o avanço do conhecimento científico nesta área e fornecer subsídios para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis na prevenção da corrosão de superfícies metálicas.

**Palavras-chave:** Corrosão, Inibidor de Corrosão, Sol-Gel, Microencapsulamento, Auto-regenerativo, Cério.

---

## ABSTRACT

The protection of metallic surfaces against corrosion is an important challenge in the industry. To achieve effective passive protection, it is necessary to combine organic and inorganic components to form hybrid coatings. The synthesis of these coatings through the sol-gel process has proven to be an attractive alternative due to its advantages, such as low cost, high homogeneity, purity and well-determined properties, in addition to being more ecological. However, although much has been reported in the literature about the use of sol-gel for the synthesis of hybrid coatings, passive protection alone is not enough to guarantee the high performance of the coatings. Several studies investigate the synthesis of hybrid coatings via sol-gel combining barrier properties and cathodic protection of particles from effects, giving them a self-regenerative effect. However, there is a loss of efficiency in the direct addition of resistance inhibitors to coatings as a result of their interaction with the sol-gel network. That is why the use of microencapsulated resistance inhibitors, such as cerium, has been proposed as an alternative for the production of self-healing hybrid coatings. Cerium outperforms chromates in resistance protection while at the same time having low toxicity. Microencapsulation of inhibitors has proven to be an effective alternative to maximize their efficiency, but there is still little knowledge about their use in protecting metallic materials against resistance. In the present work, the effectiveness of a synthesis route proposal for obtaining cerium microcapsules to be used in self-healing hybrid coatings synthesized via sol-gel for anticorrosive protection of metallic surfaces is presented and validated, in order to contribute to the advancement of scientific knowledge in this area and provide rewards for the development of more efficient and attractive solutions in preventing adhesion of metal surfaces.

**Palavras-chave:** Corrosion, Corrosion Inhibitor, Sol-Gel, Microencapsulation, Self-Regenerative, Cerium.

# SUMÁRIO

|   |             |
|---|-------------|
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>   | <b>VIII</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>1</b>    |
| 1.1    CONTEXTUALIZAÇÃO .....   | 1           |
| 1.2    MOTIVAÇÃO .....  | 2           |
| 1.3    OBJETIVOS.....   | 4           |
| 1.3.1    OBJETIVO GERAL.....  | 4           |
| 1.3.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 4           |
| <b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>  | <b>5</b>    |
| 2.1    CORROSÃO.....  | 5           |
| 2.1.1    CORROSÃO QUÍMICA .....   | 6           |
| 2.1.2    VELOCIDADE DE CORROSÃO.....  | 8           |
| 2.1.3    REDUÇÃO OU ELIMICAÇÃO DA CORROSÃO .....  | 9           |
| 2.2    PROCESSAMENTO SOL-GEL .....  | 10          |
| 2.2.1    HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO .....  | 11          |
| 2.2.2    GELIFICAÇÃO.....   | 13          |
| 2.2.3    ENVELHECIMENTO E SECAGEM .....   | 15          |
| 2.3    SÍNTESE DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS AUTO-REGENERATIVOS<br>VIA MÉTODO SOL-GEL ..... | 16          |
| 2.3.1    UTILIZAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO.....                                      | 17          |
| 2.4    MICROENCAPSULAÇÃO .....  | 19          |
| 2.4.1    TIPOS E MORFOLOGIA DAS MICROCAPSULAS .....                                     | 19          |
| 2.4.2    MÉTODOS DE MICROENCAPSULAÇÃO .....   | 20          |
| 2.5    MECANISMO DE LIBERAÇÃO.....  | 21          |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODO.....</b>  | <b>24</b>   |
| 3.1    REAGENTES E MATERIAIS .....  | 24          |
| 3.1.1    AGENTE RETICULANTE E REGENERATIVO .....  | 24          |
| 3.1.2    PRECURSOR ORGANISSILANO .....  | 25          |
| 3.1.3    SURFACTANTE.....   | 25          |
| 3.1.4    CONJUNTO DE REAGENTES E MATERIAIS .....  | 25          |
| 3.2    ROTA DE SÍNTESE DAS MICROCAPSULAS .....  | 26          |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1    | PREPARAÇÃO DA FASE AQUOSA .....  | 27        |
| 3.2.2    | EMULSÃO AGUÁ/ÓLEO .....  | 28        |
| 3.2.3    | GELIFICAÇÃO.....   | 28        |
| 3.2.4    | SEPARAÇÃO E LAVAGEM AS MICROCÁPSULAS .....   | 28        |
| 3.2.5    | SECAGEM .....  | 29        |
| 3.3      | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....  | 30        |
| 3.4      | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....  | 30        |
| 3.5      | ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX OU EDS) .....   | 31        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>   | <b>32</b> |
| 4.1      | ANÁLISE MORFOLÓGICA .....  | 32        |
| 4.2      | ANÁLISE DIMENSIONAL .....  | 32        |
| 4.3      | ESPECTROS POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....   | 34        |
| 4.3.1    | MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO .....  | 38        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>   | <b>40</b> |
| 5.1      | CONSIDERAÇÕES GERAIS .....   | 40        |
| 5.2      | TRABALHOS FUTUROS .....  | 40        |
| 5.2.1    | FORMULAR O REVESTIMENTO SOL-GEL CONTENDO MICROCÁPSULAS<br>DE CÉRIO .....                                   | 41        |
| 5.2.2    | REALIZAR CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO SOL-GEL CON-<br>TENDO MICROCÁPSULAS DE CÉRIO .....             | 41        |
| 5.2.3    | SELECIONAR O METAL E REALIZAR UM PRÉ-TRATAMENTO DE SUA<br>SUPERFÍCIE .....                                 | 41        |
| 5.2.4    | ANALISAR O POTENCIAL ANTICORROSIVOS DOS FILMES DE REVES-<br>TIMENTOS APLICADOS NOS METAIS ESCOLHIDOS ..... | 42        |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>43</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>43</b> |

# LISTA DE FIGURAS

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Processamento Sol-Gel. <i>Fonte:</i> [1] .....  | 11 |
| 2.2  | Efeito do pH na hidrólise e raios de condensação de um silano típico. <i>Fonte:</i> [2] .....   | 13 |
| 2.3  | Desenvolvimento da estrutura dos géis de Sílica. <i>Fonte:</i> [3] .....  | 14 |
| 2.4  | (1) microcápsula mononuclear, (2) microcápsula polinuclear e (3) microcápsula de parede dupla (4) microcápsula matricial. <i>Fonte:</i> [4] .....   | 20 |
| 2.5  | Diagrama do processo de autocura em uma corrosão, que utiliza um revestimento híbrido produzido através de processamento sol-gel, com microcápsulas preenchidas com inibidores de corrosão. <i>Fonte:</i> Adaptado de [5] ..... | 22 |
| 3.1  | Diagrama representativo da rota de síntese das microcápsulas .....  | 27 |
| 4.1  | Micrografia 1ª amostra .....  | 33 |
| 4.2  | Micrografia 2ª amostra .....  | 33 |
| 4.3  | Dimensões das microcápsulas da 1ª amostra .....   | 34 |
| 4.4  | Dimensões das microcápsulas da 2ª amostra .....   | 34 |
| 4.5  | Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 1 .....   | 35 |
| 4.6  | Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 2 .....   | 35 |
| 4.7  | Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 3 .....   | 35 |
| 4.8  | Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 4 .....   | 36 |
| 4.9  | Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 5 .....   | 36 |
| 4.10 | Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 6 .....   | 37 |
| 4.11 | Espectro de EDS 1ª amostra .....  | 37 |
| 4.12 | Espectro de EDS 2ª amostra .....  | 37 |
| 4.13 | Mapa de distribuição da 1ª amostra .....  | 38 |
| 4.14 | Mapa de distribuição da 2ª amostra .....  | 39 |

# LISTA DE TABELAS

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Métodos de microencapsulação [4, 6, 7].....                                  | 21 |
| 2.2 | Métodos de microencapsulação e seus respectivos intervalos de tamanho [4] .. | 21 |
| 4.1 | Dimensões Microcápsulas 1ª amostra .....                                     | 33 |
| 4.2 | Dimensões Microcápsulas 2ª Amostra .....                                     | 33 |
| 4.3 | Composição elementar da 1ª amostra.....                                      | 36 |
| 4.4 | Composição elementar da 2ª amostra.....                                      | 36 |
| 4.5 | Composição elementar das amostras .....                                      | 38 |

# LISTA DE SÍMBOLOS

## Símbolos Latinos

|       |  |
|-------|--|
| ABS   | Sec-butóxido de Alumínio                   |
| GPTMS | 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano          |
| NPs   | Nanopartículas                             |
| pH    | Potencial Hidrogeônico                     |
| PZC   | <i>Point of Zero Charge</i>                |
| TEOS  | Tetraetilortossilicato                     |
| A/O   | Água/Óleo                                  |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura        |
| EDS   | Espectroscopia por dispersão de Elétros    |
| EDX   | Espectroscopia de Energia Dispersiva       |
| HLB   | Equilíbrio hidrofílico-lipofílico          |
| EIS   | Espectroscopia de impedância eletroquímica |

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Contextualização

A utilização dos metais na engenharia mecânica é fundamental para a indústria moderna, uma vez que eles são materiais de alta resistência mecânica e boa condutibilidade térmica. A importância destes materiais se deve a sua versatilidade e capacidade de serem aplicados em diversos segmentos industriais, como na fabricação de máquinas, peças automotivas e equipamentos elétricos.

Os metais são amplamente utilizados na indústria através da engenharia mecânica devido às suas propriedades únicas como alta resistência mecânica, baixa densidade, elevada condutividade térmica e elétrica. Eles são utilizados na fabricação de componentes estruturais, máquinas, equipamentos e sistemas de transporte, entre outros. Além disso, a soldagem, a usinagem e outros processos de fabricação permitem que os metais sejam moldados em diferentes formas e tamanhos para atender às necessidades das aplicações específicas. No entanto, algumas limitações dos metais incluem a corrosão, o envelhecimento prematuro e a falta de resistência à fratura em condições de elevada tensão. [8]

Na maioria da aplicação dos metais, devido ao meio ao qual são expostos, há uma grande incidência de corrosão nestes materiais.[9, 10] A corrosão de metais é um fenômeno com impacto significativo na economia e sociedade e resulta em prejuízos financeiros anuais na ordem de bilhões de dólares devido à necessidade de manutenções frequentes e substituições prematuras de equipamentos e peças. Esse processo pode comprometer a segurança de estruturas e máquinas, aumentando o risco de acidentes e prejudicando a integridade física das pessoas, assim destaca-se a importância de se prevenir e controlar a corrosão de metais devido aos potenciais benefícios econômicos e sociais significativos. [11]

## 1.2 Motivação

A corrosão é um desafio comum enfrentado em diversos setores industriais, especialmente na indústria química, petroquímica e energética. A corrosão pode resultar na perda de propriedades mecânicas e estéticas dos materiais, assim como em falhas nos componentes, sendo assim, para garantir a segurança e prolongar a vida útil dos equipamentos, é essencial prevenir e controlar a corrosão. A engenharia e a química têm se dedicado ao estudo desse problema há muito tempo, desenvolvendo diversas técnicas e soluções para combatê-lo e evitá-lo. Entre as abordagens utilizadas, destacam-se os revestimentos protetores, os tratamentos químicos e o controle do ambiente.

Com a motivação de proteger e evitar a corrosão de metais, de forma a aumentar a vida útil de estruturas metálicas sob condições de ambientes corrosivos, tem-se como principais métodos desenvolvidos, o emprego de revestimentos protetores metálicos e não-metálico, inibidores de corrosão, proteção catódica e anódica, por exemplo. [9, 12] Alguns exemplos de revestimentos protetores incluem revestimentos galvanizados, revestimentos de óxido de alumínio e revestimentos de tinta. A implementação adequada dessas técnicas pode contribuir significativamente para mitigar os efeitos danosos da corrosão e preservar a integridade dos materiais e equipamentos utilizados nas indústrias [13, 14].

Entre essas possibilidades de métodos de proteção contra corrosão em metais, tem-se a aplicação de revestimentos protetores como um dos mais indicados, [15] e, neste método, a proteção é realizada principalmente pelo mecanismo de barreira, que ocorre de forma passiva, e cujo tempo de proteção depende do tipo de natureza química, do seu mecanismo de ação, da sua espessura, da permeabilidade de sua película à passagem do eletrólito e das froças de coesão e adesão. [16]. Mas é importante destacar que efeitos externos, como temperatura, arranhões ou demais ações mecânicas, ou mesmo radiação UV podem danificar a o revestimento, causando sua ruptura, e permitir o início do processo de corrosão pelo contato da superfície metálica com o eletrólito. [9, 15]

A aplicação de revestimentos protetores em superfícies de materiais é amplamente utilizada e a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos para produzir novos materiais híbridos organo-inorgânicos é uma estratégia vantajosa pois permite reunir as propriedades físico-químicas distintas de cada componente, resultando em melhor proteção. [12, 17, 18]. Nesse sentido, têm sido propostos revestimentos de organossilanos obtidos por métodos sol-gel [19]. Esses revestimentos são produzidos a partir de uma solução que se transforma em um gel, resultando em um material tridimensional através de reações de hidrólise e condensação de alcóxidos [20]. A aderência eficaz do revestimento sol-gel na superfície metálica é promovida pela ligação dos grupos silanol dos organossilanos com os grupos superficiais do metal, que passam pelo processo de hidrólise. Esses revestimentos têm sido aplicados em diversos substratos metálicos, incluindo ferro, alumínio, cobre, zinco e ligas à base de magnésio [19].

O método sol-gel apresenta muitas vantagens em relação a outras formas de produzir re-

vestimentos híbridos. Além de ser uma tecnologia verde, que ocorre a temperaturas próximas ao ambiente, economizando energia e minimizando a poluição do ar e a degradação térmica dos materiais, ele também possibilita um rigoroso controle microestrutural [17, 18]. Isso resulta em materiais com alta pureza, homogeneidade e propriedades claramente definidas. A síntese a baixas temperaturas permite a obtenção de propriedades químicas, térmicas, mecânicas e elétricas específicas, e ainda permite a incorporação de materiais orgânicos [21, 22]. O método sol-gel também é capaz de produzir materiais altamente porosos com ampla área superficial específica, o que oferece a possibilidade de incorporar substâncias como inibidores de corrosão. [19, 20]

O processo sol-gel frequentemente usa precursores de silano como matéria-prima, que funcionam como uma barreira protetora, formando uma rede densa de Si-O-Si que inibe a corrosão. No entanto, se houver algum dano na proteção, o revestimento não é capaz de impedir a corrosão localizada, uma vez que espécies corrosivas podem alcançar a superfície do metal, por isso, é preciso conceber um filme com maior eficiência para combater esse problema. [23]. Um avanço relativamente recente na proteção contra corrosão são os revestimentos autoreparadores. Esses tipos de revestimentos são baseados no uso de aditivos/cápsulas que contêm um composto capaz de reparar defeitos ou áreas danificadas [24].

O uso de revestimentos auto-regenerativos tem sido explorado como uma alternativa promissora em estudos que incorporam diferentes inibidores de corrosão na matriz sol-gel, visando aumentar a eficiência desses filmes na proteção de superfícies metálicas [24, 25, 26, 27]. Entre os inibidores utilizados, o cério se destaca por conferir proteção contra corrosão comparável aos cromatos, devido ao seu mecanismo de precipitação de hidróxidos, que dificulta a difusão de espécies corrosivas [28]. É importante mencionar que o estado de oxidação dos íons de cério pode variar durante a síntese sol-gel e o tratamento térmico, resultando em uma mistura de estados de oxidação Ce(3) e Ce(4) [29].

Nos estudos mencionados, foi adotada a estratégia de incorporar diretamente o cério na matriz sol-gel. No entanto, essa abordagem apresenta algumas desvantagens, como a liberação relativamente rápida do inibidor a partir da matriz sol-gel [30] e a possibilidade de reação entre o inibidor e a matriz do revestimento. Como alternativa, tem sido explorada a tecnologia de encapsulamento e microencapsulamento, a fim de proporcionar um efeito mais prolongado e isolar o inibidor da matriz do revestimento. Poucas informações são encontradas na literatura sobre a encapsulação de cério e sua incorporação em matrizes sol-gel [30] ou em matrizes epóxi [31].

A microencapsulação se destaca como uma alternativa promissora, permitindo que os filmes exibam características de auto-reparação (self-healing) de forma mais eficiente com a utilização de inibidores de corrosão microencapsulados [32, 29, 33, 34]. A metodologia sol-gel de microencapsulação destaca-se por sua capacidade de produzir microcápsulas finas e uniformes com alta concentração de inibidores de corrosão, proporcionando uma barreira protetora ao metal e permitindo uma liberação controlada do inibidor de corrosão [35, 36], como têm sido demonstrado em estudos experimentais sobre a eficácia dessa metodologia sol-

gel de microencapsulação na proteção de diferentes tipos de metais contra a corrosão [36]. Nesse sentido, o presente estudo busca contribuir no estudo e desenvolvimento de soluções de microencapsulação sol-gel para finalidades de proteção contra corrosão em metais.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficácia da rota de síntese proposta para produção de microcápsulas com casca à base de óxido de silício contendo cério microencapsulado.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

O presente estudo tem como objetivos específicos a realização de análises em duas amostras sintetizadas seguindo a rota de síntese proposta, a fim de avaliar a qualidade das microcápsulas obtidas e compará-las. Para atingir esses objetivos, serão empregadas técnicas de caracterização, visando as seguintes atividades:

- Realizar análises morfológicas para visualizar e caracterizar a forma e a distribuição das microcápsulas em ambas as amostras;
- Identificar o tamanho das microcápsulas em cada amostra;
- Identificar a composição de elementos nas microcápsulas para verificar a presença de cério, silício e oxigênio nas duas amostras;
- Avaliar a eficiência de incorporação do cério nas microcápsulas de ambas as amostras e correlacionar com os resultados obtidos nas análises morfológicas e dimensionais;
- Comparar os resultados das análises entre as duas amostras;

Com base nestes objetivos, busca-se aprofundar o conhecimento sobre a síntese de microcápsulas com cério, que possuem potenciais aplicações como agentes auto-regenerativos contra corrosão em metais, de forma a contribuir para a ampliação do entendimento científico nessa área e possibilitar avanços em soluções de proteção anticorrosiva mais eficientes e sustentáveis com aplicações em diversos setores industriais.

# Capítulo 2

## Referencial Teórico

### 2.1 Corrosão

A corrosão é um processo químico ou eletroquímico que leva à deterioração de um material, por meio da ação química ou eletroquímica, causando perda de propriedades mecânicas e estéticas e, em casos extremos, falha de materiais presentes em componentes mecânicos.. Desta forma, é um problema de grande importância econômica e ambiental, tendo em vista o impacto da corrosão em indústrias como petróleo, gás, transporte, construção e energia. Portanto, a compreensão dos mecanismos de corrosão é fundamental para desenvolver estratégias eficazes de prevenção e controle. [37]

A corrosão pode ser classificada de diversas maneiras, dependendo do critério de avaliação, sendo esta classificação uma ferramenta importante para compreender a natureza do processo e para identificar as melhores estratégias de prevenção e controle da corrosão, de forma a controlar o processo de degradação de materiais e garantir a integridade e a segurança dos mesmos em suas aplicações críticas. [9]

Uma forma de classificação é baseada nas causas ou mecanismos da corrosão. Alguns dos principais mecanismos de corrosão incluem corrosão eletrolítica, que ocorre quando há um fluxo de corrente elétrica através de uma solução eletrolítica, causando a corrosão do metal; corrosão galvânica, que ocorre quando há uma diferença de potencial entre dois metais diferentes em contato em uma solução eletrolítica; e corrosão por aerodiferencial, que ocorre quando há uma diferença de concentração de oxigênio na superfície do material e na solução eletrolítica circundante, levando à corrosão da superfície. [37]

A classificação da corrosão com relação aos fatores mecânicos é outra forma importante de entender o processo de degradação dos materiais. O tipo de corrosão que ocorre pode ser influenciado por fatores mecânicos, como tensão, fadiga, atrito e erosão. A corrosão sob tensão ocorre quando há tensões residuais ou aplicadas em um material, o que pode resultar em fratura ou degradação da superfície. A corrosão por fadiga ocorre devido à repetição de cargas cíclicas, o que pode levar à formação de trincas e subsequente corrosão da superfície.

A corrosão por atrito ocorre quando há contato repetitivo entre duas superfícies, resultando em danos à superfície e aumentando a susceptibilidade à corrosão. Por fim, a corrosão associada à erosão ocorre quando há a combinação de danos mecânicos devido ao impacto de partículas sólidas e corrosão por aerodiferencial, o que pode resultar em uma taxa acelerada de degradação do material. [37]

Além disso, a corrosão pode ser classificada de acordo com os tipos de meios corrosivos que causam o ataque. Meios corrosivos atmosféricos incluem ar úmido, poluentes e gases agressivos, enquanto os meios corrosivos do solo incluem solo ácido, solo salino e solo altamente alcalino. Os meios corrosivos causados por microorganismos incluem a presença de bactérias e fungos, enquanto a água do mar é conhecida por sua alta concentração de sais, o que a torna altamente corrosiva. Já os meios corrosivos de metais fundidos incluem o contato com metais líquidos em altas temperaturas, o que pode causar a corrosão pela formação de compostos e reações químicas. [38]

Uma forma comum de classificação é baseada na morfologia da corrosão, que pode apresentar-se de maneira uniforme ou localizada. A corrosão uniforme ocorre quando há uma perda de material de maneira homogênea sobre toda a superfície do material, enquanto a corrosão localizada se concentra em pontos específicos, como fissuras, juntas, áreas de contato ou superfícies não revestidas, podendo ocorrer por pite, intergranular ou transgranular. A corrosão por pite é a forma mais comum de ataque, onde pequenos pontos de corrosão se formam na superfície metálica, e ocorre devido a um ambiente desfavorável, como uma área com mais tensão concentrada ou com uma concentração elevada de impurezas. A corrosão intergranular ocorre nas bordas dos grãos do metal, devido à presença de impurezas como cromo ou níquel. Por fim, a corrosão transgranular ocorre através dos grãos do metal, como resultado de um ataque químico. Todos estes tipos de corrosão podem ser combinados de diferentes formas para produzir formas mais complexas de corrosão. [37, 38]

Nas aplicações de engenharia mecânica, se destaca a análise da corrosão em metais. A corrosão de aços inoxidáveis é um problema complexo devido à presença de elementos de liga, como cromo e níquel. A seleção adequada de aços inoxidáveis e as condições de operação devem ser levadas em consideração para prevenir a corrosão. Outro metal importante é o alumínio, que é altamente resistente à corrosão devido à formação de uma camada protetora de óxido, mas pode ser vulnerável à corrosão localizada em áreas com alta tensão e em condições de alta umidade. Os metais como cobre e suas ligas, titânio e suas ligas, ferro e aço também são sujeitos a corrosão, e sua compreensão é importante para sua aplicação. [38]

### **2.1.1 Corrosão Química**

A corrosão química é um processo de degradação de materiais que resulta na formação de compostos menos estáveis e consequente perda de suas propriedades físicas e químicas, através de reações químicas entre o material e o meio corrosivo, geralmente água e gases, que levam à sua oxidação e formação de óxidos. [38]

A corrosão química é amplamente utilizada na indústria para a remoção de materiais, como no caso da corrosão acelerada de metais em eletrólise ou no processo de galvanização. No entanto, a corrosão química também pode causar sérios danos a estruturas metálicas, como em navios, pontes, tanques de armazenamento e tubulações, levando a perda de capacidade de suporte e riscos de acidentes. [38]

Este tipo de corrosão pode ser classificada com base na natureza da reação química e do meio corrosivo, como corrosão por água salgada, corrosão por ácidos e corrosão por gases. Ela pode ser avaliada por meio de modelos matemáticos, como o modelo de distribuição de potencial, que descreve a distribuição de potencial elétrico ao longo da superfície metálica, e o modelo de filmes húmicos, que descreve a formação de filmes protetores na superfície metálica. A corrosão química é influenciada por parâmetros como a temperatura, umidade, pressão e presença de outros elementos que podem afetar a velocidade e intensidade do processo. [38]

Os processos de corrosão para a maior parte dos metais, é um processo de degradação natural que ocorre em materiais metálicos devido à reação com outros elementos químicos. Ela é causada por fatores como a presença de íons e soluções corrosivas, como cloreto, sulfato e óxido, que podem danificar a superfície dos metais. Este processo pode ser acelerado pela presença de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, entre outros fatores. O resultado final é a formação da região afetada em compostos naturais, inertes, geralmente hidróxido ou carbonato, que cobre a superfície metálica, de forma a resultar na formação de poros e descontinuidades na superfície metálica, comprometendo sua integridade estrutural e propriedades mecânicas. [9]

O processo de corrosão dos metais ocorre por meio de oxidação nos casos em que o metal em questão possua um potencial de redução menor que o do material presente no ambiente e em contato com o mesmo, e quanto maior a diferença de potencial, mais reativo será o processo. Durante este processo, o metal cede elétrons, que são agentes redutores, à substância oxidante, que é o agente oxidante. [9]

É importante destacar que a corrosão química pode afetar a vida útil e desempenho de muitos equipamentos e estruturas, por isso, é necessário um acompanhamento e controle rigoroso das condições ambientais e da exposição a esses agentes corrosivos. O controle da corrosão é crucial para garantir a segurança e a integridade das estruturas metálicas, bem como para minimizar os custos e a perda de tempo e recursos causados pela corrosão química. Desta forma, o conhecimento dos processos de corrosão química se destaca para o desenvolvimento de estratégias eficazes de prevenção e controle da corrosão, incluindo o uso de revestimentos, inibidores de corrosão e materiais alternativos, como metais biodegradáveis e compósitos de materiais poliméricos. [38]

## 2.1.2 Velocidade de Corrosão

A velocidade de corrosão é uma medida que expressa o quanto um material metálico sofre corrosão em um determinado período de tempo. É um fenômeno importante a ser considerado no design de estruturas e equipamentos que são expostos a ambientes corrosivos, pois pode determinar o tempo de vida útil desses materiais e o momento em que precisam ser substituídos ou reparados.

Fatores como a natureza do meio corrosivo, a temperatura, a umidade, a concentração de sais e a presença de impurezas podem influenciar a velocidade de corrosão. Por exemplo, a exposição a ambientes marinhos pode aumentar significativamente a velocidade de corrosão de aços, enquanto a utilização de revestimentos protetores pode ajudar a mitigar seus efeitos. [39, 38]

A temperatura é um fator importante que influencia a velocidade de corrosão. A temperatura elevada pode aumentar a velocidade de corrosão por meio da aceleração da reação química envolvida na corrosão, pode afetar a solubilidade dos sais presentes no meio corrosivo, bem como a atividade dos agentes corrosivos, o que pode aumentar o potencial de corrosão. No entanto, em alguns casos, a temperatura elevada pode ter um efeito protetor sobre a corrosão, pois pode formar camadas protetoras na superfície do material, que podem impedir o contato direto do metal com o meio corrosivo. É importante destacar que a velocidade de corrosão pode variar com a temperatura, e que essa variação pode ser diferente para diferentes tipos de materiais e meios corrosivos. [39]

A natureza do meio corrosivo também é um fator determinante da velocidade de corrosão. A presença de íons, pH, temperatura e concentração de compostos químicos no meio afetam diretamente a reatividade dos metais, influenciando a taxa de corrosão. Por exemplo, a corrosão em água salgada é geralmente mais rápida do que em água doce, devido à presença de sais dissolvidos na água salgada. Além disso, a presença de gases corrosivos, como o cloro e o dióxido de enxofre, pode aumentar a velocidade de corrosão em ambientes atmosféricos. Em condições anaeróbicas, a corrosão por pites é comum, enquanto em condições aeróbicas a corrosão é mais uniforme. [39]

A umidade é um importante fator que influencia a velocidade de corrosão em metais, pois sua presença aumenta a condutividade elétrica e acelera a reação de corrosão, uma vez que a água pode dissolver os sais presentes na superfície do metal e proporcionar um meio para a transferência de elétrons. Ela também pode influenciar a formação de camadas protetoras de óxidos e hidróxidos na superfície do metal, o que pode acelerar ou inibir a corrosão, dependendo da composição química da superfície. Por exemplo, em uma estrutura de construção civil exposta à umidade, a corrosão pode ocorrer mais rapidamente em metal em comparação a outros materiais devido à presença de água. [39, 38]

A velocidade de corrosão pode ser influenciada positivamente ou negativamente pela concentração de sais, dependendo do tipo de metal e do meio corrosivo específico. Já a con-

centração de sais como cloreto e sulfato no meio corrosivo, por exemplo, pode aumentar a taxa de corrosão, uma vez que esses sais promovem a eletrólise da superfície metálica e aceleram o processo de corrosão, além de poder afetar a formação e estabilidade de filme passivo na superfície metálica, o que é importante para proteção contra corrosão. [39, 38]

Já presença de impurezas como areia, sujeira, óleo e outros contaminantes podem interromper a superfície do metal, criando pontos de corrosão mais ativos, o que pode aumentar a velocidade de corrosão. Elas também podem afetar a concentração de íons corrosivos e modificar as condições eletroquímicas locais, alterando a reatividade do metal com o meio corrosivo, tendo um impacto significativo na vida útil de materiais metálicos. [39]

Existem vários modelos matemáticos e experimentais para estimar a velocidade de corrosão, incluindo o modelo de Tafel, o modelo de Wagner e o modelo de Potencial / Corrente Densidade. Esses modelos são importantes para a compreensão dos mecanismos envolvidos na corrosão e para a previsão do tempo de vida útil dos materiais, bem como para a avaliação do desempenho de revestimentos protetores e outras medidas de mitigação da corrosão. [39, 38]

Na indústria, a velocidade de corrosão é uma preocupação constante, especialmente no setor petroquímico, onde equipamentos são expostos a ambientes corrosivos, como ácidos, bases e soluções salinas. Isso pode levar a vazamentos, interrupções no processo de produção e riscos de segurança. Destaca-se também que a corrosão pode afetar negativamente a integridade estrutural de edifícios e estruturas na construção civil, causando danos irreparáveis e colocando em risco a segurança de seus ocupantes. Assim, nos casos de uso de metais na engenharia, visando garantir a segurança e qualidade dos projetos e correta manutenção, destaca-se a importância de se obter o controle e monitoramento dos processos corrosivos e a velocidade com que ocorrem. [39, 38]

### **2.1.3 Redução ou Eliminação da Corrosão**

O desenvolvimento de técnicas e tecnologias para redução ou eliminação de corrosão em metais é uma área de pesquisa ativa e em constante evolução. Algumas das principais abordagens incluem o uso de revestimentos protetores, como camadas de ligações químicas como silicato, nitreto e carburo, que formam barreiras eficazes contra a corrosão. Outra abordagem é o uso de inibidores de corrosão, que podem ser adicionados aos meios corrosivos para reduzir a velocidade de corrosão. A tecnologia de revestimento por pulverização térmica também tem sido amplamente utilizada para aplicação de camadas de proteção em metais. E a modelagem matemática da corrosão tem sido utilizada para prever e controlar a velocidade de corrosão em diferentes condições ambientais para permitir o desenvolvimento de soluções mais eficientes e personalizadas para cada caso específico. [39]

Os revestimentos híbridos têm se mostrado uma alternativa eficaz no combate à corrosão. Eles são compostos por uma camada de inibidor de corrosão combinada com uma camada de

revestimento protetor, resultando em uma proteção mais duradoura e eficaz contra a corrosão. Os revestimentos híbridos possibilitam a customização da combinação de inibidores e revestimentos, o que garante uma melhor adequação às condições específicas de cada aplicação. Estudos têm mostrado que esses revestimentos híbridos são capazes de prolongar significativamente a vida útil dos materiais protegidos, tornando-se uma opção cada vez mais atrativa e procurada para soluções de proteção contra a corrosão. [15, 40, 41]

Encerrando a exploração da seção sobre Corrosão, torna-se evidente que a compreensão dos processos corrosivos em metais é importante para o desenvolvimento de estratégias eficazes de proteção e mitigação desse fenômeno indesejado. O método sol-gel se destaca como uma abordagem promissora para a síntese de materiais avançados, oferecendo um caminho viável para a produção de revestimentos altamente funcionais, capazes de enfrentar desafios de corrosão de maneira eficiente e inovadora. Na próxima seção, exploraremos em detalhes os princípios, etapas e vantagens do processo sol-gel, consolidando assim nosso percurso na busca por soluções robustas na proteção de metais contra a corrosão.

## 2.2 Processamento Sol-Gel

O método de processamento sol-gel, ou solução de gelificação, tem sido amplamente utilizado para produzir materiais cerâmicos, vidros, polímeros e nanopartículas, e consiste na transformação de uma solução líquida (sol) em um gel sólido por meio de uma reação química ou física denominada como a gelificação. [42]

A técnica sol-gel vem sendo aplicada, por exemplo, na preparação de microcápsulas com casca de sílica, que possui boas propriedades de barreira, com a finalidade de manter a atividade química do agente de reparação, atuando como material autorreparável. [43]

Sol diz respeito à solução, que se caracteriza como uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas, com dimensões que variam entre 1 nm a 1  $\mu m$ , que estão suspensas em um movimento browniano em uma matriz fluida.[44] Esta solução líquida é formada por precursores químicos orgânicos ou inorgânicos que são dissolvidos em um solvente orgânico ou aquoso, e pode se constituir em partículas densas de óxido de aglomerados poliméricos. [19]

A química desta solução se baseia na hidrólise e posterior reações de policondensação desses precursores. [19] A solução é desestabilizada por alterações de temperatura e pH, transformando-se em uma rede sólida interconectada tridimensional através do processo de gelificação. A expansão é estável e ocorre por meio do meio líquido.[19, 42]

O método sol-gel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção de materiais com propriedades desejadas, como porosidade, tamanho de partícula e estrutura cristalina, e ele também pode ser usado para a produção de materiais de alta pureza, e se destaca por ser uma técnica ambientalmente correta, uma vez que utiliza solventes orgânicos

e precursores químicos de baixa toxicidade.

O processamento sol-gel apresenta quatro etapas: hidrólise, condensação, gelificação e secagem, que são detacadas na Figura 2.1, que também apresenta as várias possibilidades de produtos resultantes do processo.

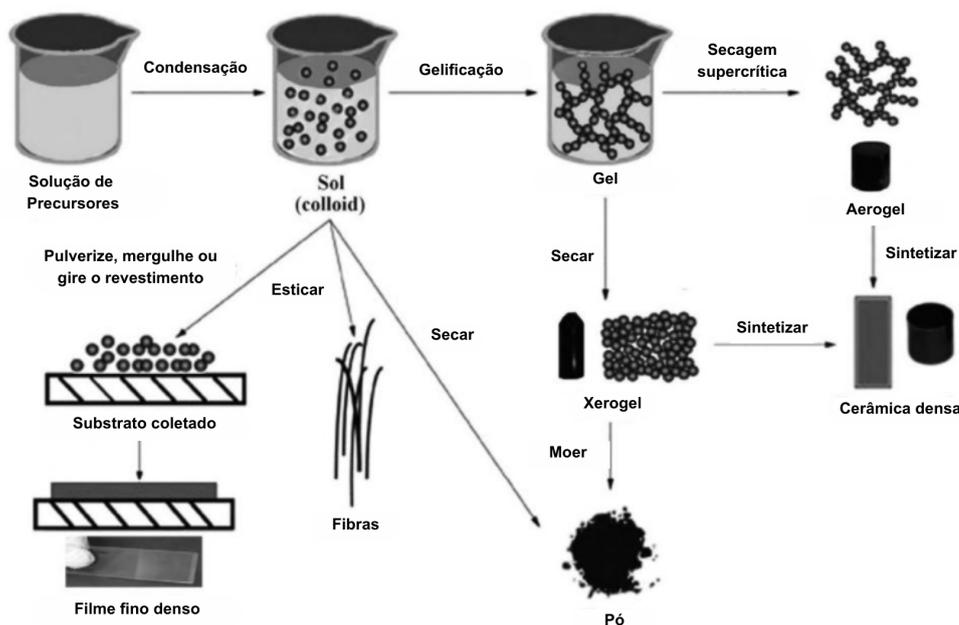


Figura 2.1: Processamento Sol-Gel. *Fonte:* [1]

## 2.2.1 Hidrólise e Condensação

O processo sol-gel envolve as reações de hidrólise e condensação para formar uma rede tridimensional de siloxano (Si-O-Si). A hidrólise é o processo pelo qual as moléculas de precursores, geralmente óxidos ou precursores inorgânicos, reagem com água para formar íons hidratados. Isso é seguido pela condensação, no qual os íons hidratados se combinam para formar moléculas maiores e menos solúveis, resultando em uma solução mais espessa e opaca conhecida como sol.

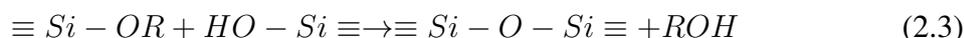
A condensação continua ao longo do tempo, resultando em uma solução mais espessa e opaca conhecida como "gel", que geralmente é posteriormente aquecido para remover a água e formar a estrutura cerâmica desejada.

As soluções aquosas de silicatos e os alcóxidos de silício são os precursores mais comuns devido a característica de fácil hidrólise. [45, 46], cujas reações de hidrólise 2.1 e condensação da água 2.2 e do álcool 2.3 são descritas como:

Hidrólise:



Condensação:



sendo R um grupo alquil  $C_xH_{2x+1}$  [19]

A hidrólise começa com o ataque nucleofílico do oxigênio na água sobre os grupos alcóxido de metal, produzindo grupos hidroxila (OH). Enquanto a hidrólise ainda está em andamento, a condensação já começa a ocorrer, convertendo os grupos silanol em ligações de siloxano e gerando álcool ou água como subprodutos. Durante a condensação, as partículas formadas na hidrólise são agrupadas na forma de aglomerados. [47] Para que se forme um gel estável, é preciso maximizar o número de ligações de siloxano e, por conseguinte, minimizar o número de grupos silanol e alcoxo (Si-OR). [19, 46]

Antes da condensação, os grupos alcóxido Si-OR precisam ser hidrolisados para formar grupos Si-OH, que são indispensáveis para o início dessas reações. Embora a água e muitos alcóxissilanos não sejam miscíveis, o uso de solventes, como o álcool, é comum para garantir a homogeneização da solução. Entretanto, géis podem ser fabricados a partir de misturas de alcóxido de silício e água sem a necessidade de adição de solvente, uma vez que o álcool produzido pela hidrólise é suficiente para homogeneizar a solução inicialmente separada em fases. [19, 46]

O processo de hidrólise e condensação dos silanos é influenciado por uma série de fatores, tais como os grupos funcionais dos compostos orgânicos, a concentração de silano e água na solução, o pH, a temperatura e o tempo de envelhecimento da solução. Entre todos os fatores, o pH é o que tem o maior impacto sobre a estabilidade dos silanos em soluções aquosas. Isso ocorre porque as reações de hidrólise e condensação são catalisadas por ácidos ou bases, e em condições ácidas ou básicas, a velocidade de ambas as reações é alta, enquanto em pH neutro ou próximo disso, a velocidade é relativamente baixa. [20, 46, 48, 49, 2]

A dependência do pH no processo sol-gel é especialmente importante, pois a presença de ácidos ou bases pode afetar significativamente a velocidade dessas reações. Como pode-se observar na Figura 2.3, a taxa de hidrólise aumenta em condições ácidas, enquanto a taxa de condensação diminui. Isto é devido à carga positiva das espécies siliciosas em pH ácido, o que aumenta a concentração de  $H^+$  catalisador e, consequentemente, a taxa de hidrólise.

No entanto, o processo de gelificação é mais lento nestas condições ácidas. O ponto de carga zero (PZC) das espécies contendo Si-OH geralmente varia entre pH 1,5 e 4,5. A hidrólise e condensação de silanos no processo sol-gel são impactadas significativamente pelo pH da solução. Quando o pH da solução é elevado acima do ponto de isoeletricidade (PZC), as espécies tornam-se negativamente carregadas, o que é catalisado pelos íons hidróxido (OH).

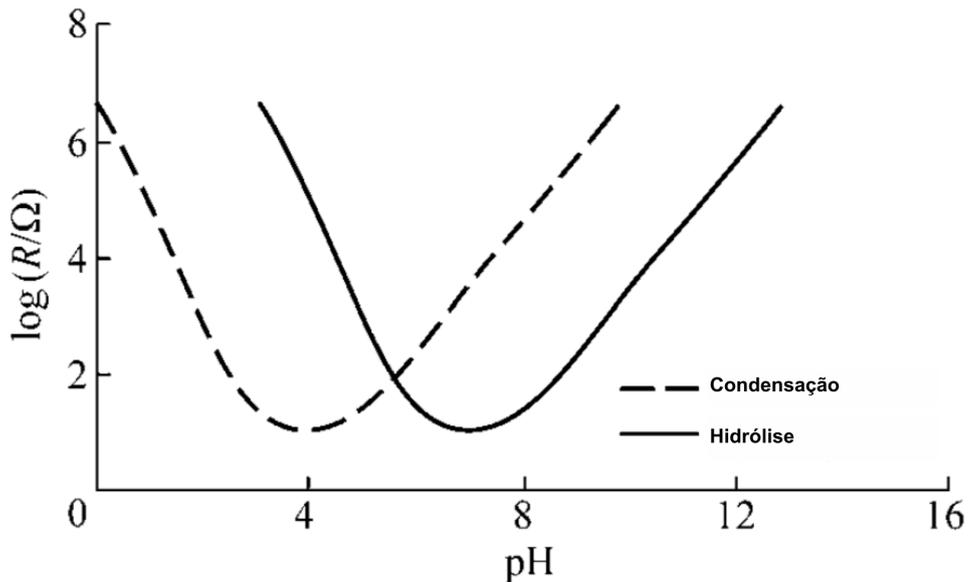


Figura 2.2: Efeito do pH na hidrólise e raios de condensação de um silano típico. *Fonte:* [2]

À medida que o pH da solução aumenta para níveis intermediários, a taxa de condensação da reação é diretamente proporcional à concentração de OH presente na solução. Em  $\text{pH} > 5$ , as espécies hidrolisadas são rapidamente consumidas devido à condensação acelerada. [46, 2]

### 2.2.2 Gelificação

A gelificação é uma etapa importante no processo sol-gel para a fabricação de cerâmicas e óxidos cerâmicos. Ela ocorre quando a solução (sol) se transforma em um gel, que ocorre devido ao aumento da interação entre as moléculas, resultando em uma estrutura tridimensional. A gelificação pode ser iniciada por meio de diversos métodos, incluindo hidrólise, condensação, reação de condensação entre outros.

Os aglomerados formados na etapa de condensação, através das reações de reticulação, [47] ocasionalmente colidem entre si e se unem em um formato de gel [19, 46], de forma a provocar o encolhimento (sinérese) e aumento do módulo e da viscosidade do gel, recém formado. [50]

A viscosidade aumenta de forma lenta no início da condensação, á medida que as partículas de sol se agregam e condensam, e logo em seguida, ocorre um rápido aumento da viscosidade, até ocorrer a solidificação. Quando isto ocorre, é atingida a transição sol-gel, ou ponto de gel. [1, 3]

A partir do ponto de gel, tem-se uma rede contínua, um corpo de gel elástico com forma estável, [46, 3] e a quantidade de gel aumenta de acordo com a quantidade restante de sol, na medida que mais aglomerados no sol são reticuladas ao gel. [47]

O desenvolvimento estrutural de géis de sílica de precursores moleculares pode ser ob-

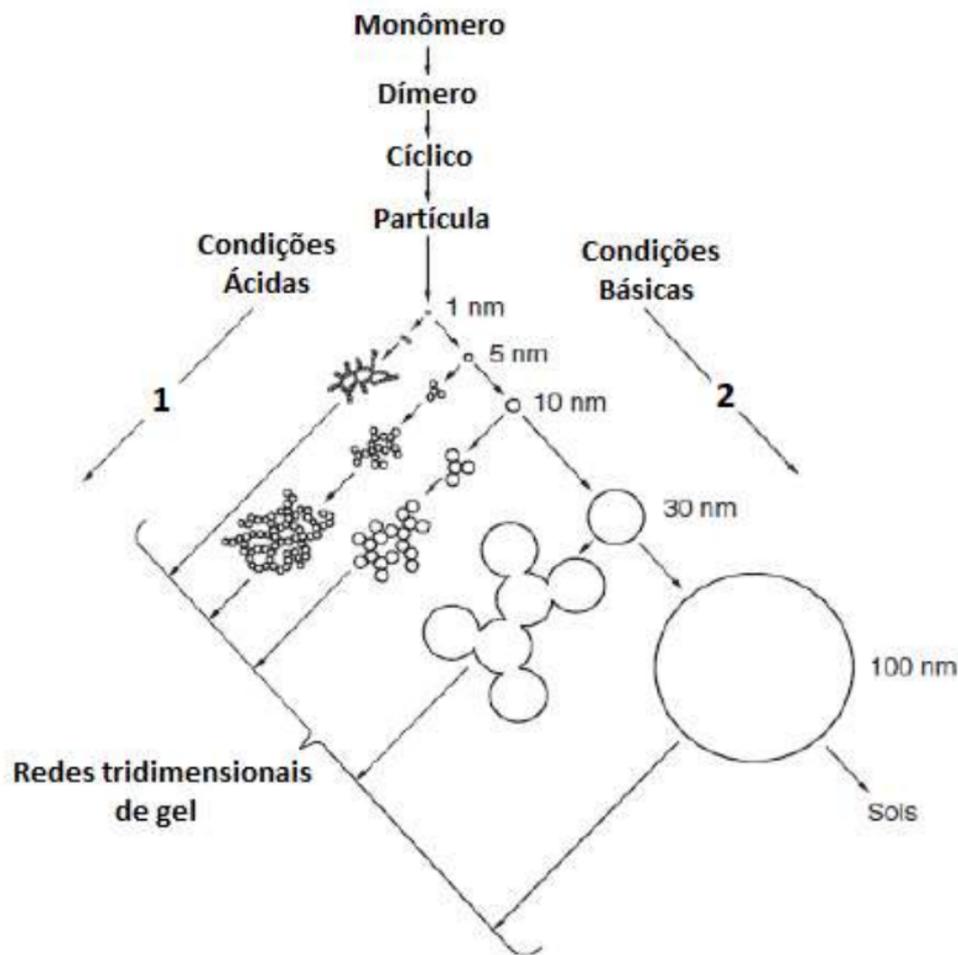


Figura 2.3: Desenvolvimento da estrutura dos géis de Sílica. *Fonte:* [3]

servado através da Figura 2.3. Em que, para soluções ácidas (1), as partículas se agregam em redes de forma tridimensional, formando géis, enquanto para solução básica (2), as partículas crescem em tamanho, mas diminuindo sua quantidade. [46, 3]

Em condições ácidas (direção 1), um gel úmido é formado, sendo caracterizado por ser uma rede sólida contínua formada através da condensação de monômeros, com poros que contêm uma fase líquida (sol). Já em condições básicas (direção 2), é formada uma solução de sol estável, que consiste em monômeros hidrolisados com baixa taxa de condensação.

Pelo fato de ocorrer, nos estágios iniciais das reações sol-gel, a formação de pequenas partículas oligoméricas, as condições experimentais vão determinar se as partículas vão se agregar ao atingir determinado tamanho ou se vão continuar a crescer e se as partículas permanecerão suspensas na solução (sol estável) ou se agregam e formam uma rede tridimensional (gel úmido). [19, 46]

Existem vários fatores que podem afetar a gelificação, incluindo a concentração de precursores, a temperatura, a presença de catalisadores e a adição de outros componentes químicos. A gelificação pode ser controlada através da manipulação dessas condições e ajustando

a concentração dos precursores, a temperatura e a presença de catalisadores.

### 2.2.3 Envelhecimento e Secagem

Uma vez que o gel é formado, ele pode ser tratado termicamente para remover a água e formar a estrutura cerâmica desejada, através do envelhecimento e da secagem, que são importantes para controlar a qualidade e as propriedades das cerâmicas e óxidos cerâmicos fabricados pelo processo sol-gel, e para garantir que a estrutura cerâmica desejada seja formada.

O envelhecimento é o processo pelo qual a solução (sol) é mantida a uma determinada temperatura e umidade durante um período de tempo. Isso é feito para permitir que as reações químicas continuem a ocorrer e para aumentar a estabilidade da solução. A duração do envelhecimento varia de acordo com o tipo de cerâmica ou óxido cerâmico que está sendo fabricado. [46]

A etapa de envelhecimento é uma etapa importante no processo sol-gel, pois afeta as propriedades finais dos materiais produzidos. Durante este período, as partículas de sol-gel continuam a reagir e se condensar, formando estruturas tridimensionais complexas. A duração do envelhecimento afeta a homogeneidade da estrutura e as propriedades físicas e químicas do material final. [46]

O envelhecimento também influencia a textura do material sol-gel. Por exemplo, um envelhecimento prolongado pode levar a uma textura mais fina e uniforme, o que pode melhorar a condutividade elétrica do material. A composição química da solução, o pH e a temperatura durante o envelhecimento também têm um impacto significativo na textura final do material. [46, 50]

Além da textura, o envelhecimento também influencia a dureza e a resistência mecânica do material sol-gel. Estes são importantes fatores de desempenho para muitas aplicações, como revestimentos, materiais de armazenamento de energia e catalisadores. Portanto, é importante considerar cuidadosamente a duração e as condições de envelhecimento para garantir que sejam produzidos materiais com as propriedades desejadas. [50]

A secagem é a etapa seguinte e é o processo pelo qual a água é removida do gel. Isso pode ser feito a baixa temperatura, geralmente por evaporação, ou a alta temperatura, geralmente por calcinação. A secagem é importante para evitar problemas de encolhimento e distorção durante o aquecimento posterior. [51]

A secagem é uma etapa que tem grande influência na qualidade final dos materiais produzidos. Durante a secagem, o gel é submetido a uma evaporação controlada de solventes, o que resulta na formação de uma estrutura tridimensional. O tipo e a quantidade de solvente, a temperatura e a umidade relativa do ar são fatores importantes que afetam a secagem, e precisam ser ajustados de forma adequada para obter resultados satisfatórios. [51] Além disso, a secagem é responsável por controlar a cristalização, que é um processo de formação

de estruturas cristalinas, e por influenciar a porosidade, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais produzidos. É importante observar que a velocidade da secagem, a pressão osmótica interna e a temperatura de secagem são fatores que afetam diretamente a cristalização, e precisam ser monitorados e ajustados cuidadosamente para garantir o sucesso da produção. [19, 46]

Durante a secagem, o gel encolhe, resultando em uma rede mais rígida e uma tensão superficial aumentada. À medida que a secagem continua, o líquido pode se retirar para o interior do gel, deixando poros perto da superfície que podem levar a rachaduras. A evaporação é contínua na superfície do corpo devido à presença de uma película líquida, mas eventualmente o filme é rompido, isolando o líquido em bolsões e permitindo sua evaporação apenas por difusão. O resultado final depende da técnica escolhida: secagem supercrítica, ao ar ou por liofilização; para obter o material seco, [19, 46].

Concluindo a seção sobre o processamento sol-gel, fica evidente que essa metodologia oferece uma abordagem versátil e eficaz para a produção de materiais com propriedades bem definidas e controle preciso das características estruturais. A próxima etapa deste estudo se concentra na aplicação dessa técnica na síntese de revestimentos híbridos auto-regenerativos. A seção seguinte discutirá detalhadamente a Síntese de Revestimentos Híbridos Auto-Regenerativos via Método Sol-Gel, explorando a incorporação de microcápsulas de cério e a busca por soluções mais eficientes e sustentáveis na proteção contra a corrosão de superfícies metálicas.

## **2.3 Síntese de Revestimentos Híbridos Auto-Regenerativos via Método Sol-Gel**

A síntese de revestimentos híbridos auto-regenerativos via método sol-gel é uma técnica recente que tem sido estudada para aplicações de proteção contra desgaste e corrosão. Esses revestimentos são compostos por uma camada de material cerâmico, como alumina ou zircônia, combinada com uma camada de material orgânico, como poliuretano ou poliéster.

A síntese desses revestimentos é realizada através do processo sol-gel, onde os precursores são misturados e reagem para formar uma solução, seguido pela formação de um gel e, finalmente, a estrutura cerâmica desejada. A camada orgânica é geralmente adicionada durante ou após o processo de síntese. Os revestimentos híbridos auto-regenerativos têm a capacidade de se regenerar quando submetidos ao desgaste, devido à presença da camada orgânica. Ela é capaz de suportar a camada cerâmica e preencher os espaços vazios criados pelo desgaste, o que prolonga a vida útil do revestimento.

A autocura é uma propriedade importante para revestimentos, já que permite a reparação de áreas danificadas na superfície metálica. Duas estratégias são amplamente utilizadas para garantir a proteção contra a corrosão por meio de revestimentos híbridos auto-regenerativos

produzidos através do método sol-gel. A primeira consiste em preencher lacunas na matriz do revestimento polimérico através da adição de agentes que possam ser polimerizados. A segunda estratégia consiste em incluir inibidores de corrosão no revestimento, que impedem a ocorrência de áreas propensas à corrosão. [5, 52]

Esses revestimentos são comumente utilizados em aplicações que exigem alta resistência mecânica e à corrosão, como componentes mecânicos, cabeças de rolamento, entre outros. Além disso, esses revestimentos são muito promissores para aplicações de alta performance, devido à sua capacidade de se regenerar.

### 2.3.1 Utilização de Inibidores de Corrosão

Os revestimentos híbridos auto-regenerativos produzidos pelo método sol-gel ganham vantagem através da adição de metais como cério, os quais atuam como inibidores de corrosão. A eficácia desse material se deve à sua baixa solubilidade e capacidade de formar hidróxidos, o que impossibilita a difusão de espécies corrosivas. Assim, o cério é um dos materiais que se destacam por proporcionar proteção contra a corrosão similar aos cromatos. [23, 27, 32, 29, 33, 34, 28]

A adição de íons de cério à matriz de silano no processo de síntese do revestimento híbrido através do método sol-gel tem como resultado um aumento na espessura e na hidrofobicidade do filme. Quando o substrato metálico é exposto a uma solução corrosiva, a atividade catódica eleva o pH local através da formação de íons hidroxila. Os íons de cério presentes no filme se deslocam até essas áreas, reagindo com os íons hidroxila e formando óxidos/hidróxidos estáveis de Ce III e IV com baixa solubilidade. Essa reação resulta na precipitação desses compostos sobre as áreas afetadas, selando os pontos vulneráveis do revestimento e protegendo o substrato metálico contra a corrosão. [40, 41]

Há uma década, há relatos de estudos sobre revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos fortificados com inibidores de cério. Entretanto, há escassez de pesquisas que abordam a utilização destes inibidores em revestimentos produzidos pelo método sol-gel. Adicionalmente, as investigações mais recentes se concentram apenas na avaliação de sua performance em relação às ligas de alumínio. [5]

Em 2012, Cambon et al. sintetizaram um revestimento híbrido orgânico-inorgânico usando o método sol-gel, com diferentes quantidades de cério, a fim de avaliar sua capacidade de proteção contra a corrosão em liga de alumínio AA 2024-T3 em NaCl 0,05 mol/L. O sol foi preparado misturando o precursor glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), tri-sec-butóxido de alumínio, água destilada e propanol numa razão molar de 5:1:10:12. Em seguida, foi adicionado  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e a faixa de cério foi investigada entre 0 e 0,1 M. A concentração ótima de cério foi determinada como 0,01 M. Quando o teor de Ce era inferior a 0,01 M, houve uma grande polimerização orgânica e uma moderada polimerização inorgânica, o que resultou em uma rigidez aumentada do revestimento devido ao aumento das

propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade e dureza, com efeito de barreira. Por outro lado, concentrações mais altas de cério levaram a um declínio significativo no desempenho eletroquímico do revestimento, reduzindo o efeito de barreira inicial do filme híbrido e, conseqüentemente, favorecendo a corrosão. Os autores concluíram que esse fenômeno é provavelmente devido às mudanças físico-químicas na estrutura híbrida, resultando de um aumento da polimerização inorgânica, que proporciona uma taxa maior de condensação, criando restrições internas e desestabilizando a rede Si-O-Si, podendo levar à formação de espaços vazios no híbrido. [23]

Em 2016, Lakshmi et al. avaliaram a proteção contra corrosão em uma liga de alumínio 2024-T3 em solução de NaCl 0,6 M por meio de um revestimento híbrido sol-gel fabricado com GPTMS e nitrato de cério ou nanopartículas de CeO<sub>2</sub> como inibidores de corrosão. O estudo mostrou que os revestimentos dopados com nanopartículas de CeO<sub>2</sub> foram mais eficazes na proteção contra corrosão do que aqueles dopados com nitrato de cério. Isso se deveu à maior lixiviação de íons cério dos revestimentos dopados com nitrato de cério, além da maior compactação dos revestimentos dopados com nanopartículas de CeO<sub>2</sub> que proporcionaram uma barreira mais efetiva contra a entrada de eletrólitos. [32]

Já em 2018, Tiringer et al. apresentaram uma nova abordagem na síntese de revestimentos híbridos auto regenerativos através do método sol-gel. Com TEOS e GPTMS como precursores, eles incluíram partículas de SiO<sub>2</sub> para melhorar a barreira do revestimento e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O para aumentar a proteção contra corrosão em uma liga de alumínio 7075-T6 na presença de 0,1 M de NaCl. Eles descobriram que a adição do nitrato de cério causou um aumento na rugosidade e espessura do revestimento, criando uma rede porosa que permitiu a liberação e migração dos íons Ce(III), resultando em melhor resistência à corrosão a longo prazo. Além disso, eles encontraram que o processo de cura teve um impacto significativo nas propriedades do revestimento, e que uma rampa de aquecimento de cura resultou em revestimentos mais lisos, mais finos e mais denso. [29]

Assim, os autores concluíram que os revestimentos híbridos auto-regenerativos sintetizados pelo método sol-gel com adição de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e curados com rampa de aquecimento têm suas propriedades protetoras contra corrosão melhoradas. Uma investigação realizada em 2019 pelos mesmos autores revelou que a adição de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aumentou a estabilidade térmica dos revestimentos, sem afetar a viscosidade e a distribuição de partículas, além de agir como iniciador, levando a um maior grau de polimerização inorgânica e orgânica. Este resultado é atribuído à habilidade do cério de atuar como um ácido de Lewis, facilitando a reação de hidrólise e a abertura de anéis na rede dos revestimentos. [33]

Em estudos recentes, a incorporação direta de inibidores de corrosão no revestimento sol-gel tem sido questionada devido aos efeitos negativos que podem causar. Interferências na cura e comprometimento das propriedades físico-químicas do revestimento podem ocorrer, assim como a perda da eficiência do inibidor. Adicionalmente, lixiviação, acúmulo de inibidores e absorção excessiva de água podem levar a redução da aderência do revestimento, prejudicar o meio ambiente e diminuir a longevidade da proteção ativa. [5, 53, 54]

Á partir dos estudos sobre Síntese de Revestimentos Híbridos Auto-Regenerativos via Método Sol-Gel, torna-se evidente a promissora abordagem que essa técnica oferece para a produção de revestimentos inovadores com propriedades auto-regenerativas contra a corrosão. No entanto, a incorporação eficiente de agentes regenerativos exige uma análise aprofundada das estratégias de encapsulação. A próxima seção se dedicará ao estudo da Microencapsulação, explorando os variados tipos e morfologias das microcápsulas, bem como os métodos empregados para sua obtenção e os mecanismos de liberação associados. A compreensão desses aspectos é importante para a consecução de uma solução completa e eficaz na busca por revestimentos duradouros e resistentes à corrosão.

## **2.4 Microencapsulação**

A microencapsulação é uma técnica utilizada para envolver pequenas partículas ou gotas de um material, conhecido como núcleo, com uma camada protetora, conhecida como revestimento. A camada protetora é usada para proteger o núcleo de fatores externos, como umidade, oxigênio, luz, e outros agentes que podem afetar suas características.

A técnica de microencapsulação é uma solução inovadora para proteger metais contra a corrosão. Ela envolve encapsular substâncias inibidoras de corrosão em uma cápsula protetora que as isola e as libera de forma controlada. Estas partículas microscópicas, conhecidas como microcápsulas, possuem uma estrutura composta por um núcleo contendo o agente protetor e uma parede polimérica que funciona como uma barreira contra a atmosfera externa. O tamanho dessas microcápsulas pode variar dependendo da técnica utilizada em sua produção, que pode ser química, térmica ou físico-química. [28, 30, 4, 5, 55]

### **2.4.1 Tipos e Morfologia das Microcápsulas**

A versatilidade da técnica de microencapsulação permite a produção de microcápsulas com diferentes geometrias e estruturas. Essas microcápsulas podem ser classificadas como mononucleares, polinucleares e matriciais, dependendo da disposição do núcleo e do processo de deposição da casca. Enquanto na microcápsula mononuclear o núcleo é envolvido completamente pela casca, na polinuclear há múltiplos núcleos dispersos dentro da casca, e na matricial o material é distribuído uniformemente no material da casca. As microcápsulas também podem ser compostas por várias camadas ou formar aglomerados. Estas estruturas são ilustradas na Figura 2.4. [4]

A casca das microcápsulas pode apresentar diferentes níveis de permeabilidade, que determinam sua aplicabilidade. As cápsulas permeáveis permitem a liberação controlada do material do núcleo, dependendo de sua espessura e tamanho de poro. Por outro lado, as cápsulas semipermeáveis são capazes de absorver e liberar substâncias específicas devido à sua permeabilidade a líquidos de baixo peso molecular. Por fim, a casca impermeável oferece

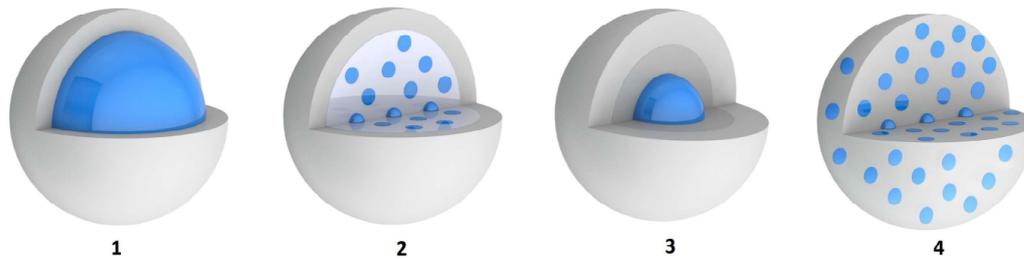


Figura 2.4: (1) microcápsula mononuclear, (2) microcápsula polinuclear e (3) microcápsula de parede dupla (4) microcápsula matricial. *Fonte:* [4]

proteção completa do material do núcleo contra o ambiente externo. [4]

## 2.4.2 Métodos de Microencapsulação

Existem vários métodos de microencapsulação, como: o método de revestimento por pulverização, sendo o mais amplamente utilizado e que consiste em pulverizar o revestimento líquido em torno das partículas ou gotas do núcleo; o método de revestimento por co-agregação, no qual as partículas do núcleo são misturadas com uma solução de revestimento, levando à formação de uma camada protetora; o método de revestimento por adsorção, no qual o revestimento é adsorvido nas partículas ou gotas do núcleo; e o método de revestimento por co-cristalização, em que o núcleo é misturado com um revestimento e aquecido, levando a formação de um co-cristal. [4]

A produção de revestimentos híbridos com propriedades contra corrosão pode ser alcançada através da técnica de microencapsulação, que envolve a encapsulação de materiais específicos. Para alcançar o resultado desejado, é importante avaliar cuidadosamente as opções de métodos de encapsulação disponíveis e selecionar o mais adequado com base nas propriedades do material a ser encapsulado e do agente encapsulante. Fatores como o tamanho das partículas desejado, as propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, a aplicação final do produto, os mecanismos de liberação desejados, a escala de produção e o custo devem ser levados em consideração na decisão. [6]

A técnica de microencapsulação oferece inúmeras possibilidades para aplicações avançadas, como a manipulação controlada de líquidos em forma sólida, a segurança no manuseio de materiais tóxicos, o disfarce de cheiros ou sabores desagradáveis, a imobilização de enzimas e microrganismos, o direcionamento preciso de medicamentos, a proteção de materiais sensíveis, o aprimoramento da processabilidade, a prevenção de reações degradativas, como a oxidação. [56, 57, 58, 59, 4]

Os métodos de microencapsulação são variados, incluindo técnicas químicas, físicas e físico-químicas, como é evidenciado na tabela 2.1 O tamanho e a estrutura da cápsula podem ser influenciados pelo método utilizado, como indicado na Tabela 2.2. É importante escolher o método que forneça cápsulas de tamanho e estrutura adequados para atingir os objetivos

desejados no revestimento contra corrosão. [6]

Tabela 2.1: Métodos de microencapsulação [4, 6, 7]

| Métodos físicos   | Métodos químicos                      | Métodos físico-químicos  |
|---|---------------------------------------|--|
| Spray drying<br>Spray cooling<br>Leito Fluidizado<br>Extrusão estacionária<br>Extrusão centrífuga com múltiplos orifícios<br>Bocal Submerso<br>Bocal vibrante<br><i>Pan Coating</i><br>Suspensão por ar<br>Disco Rotativo<br>Co-cristalização<br>Liofilização | Polimerização (interfacial e in-situ) | Coacervação simples<br>Coacervação complexa<br>Lipossomas<br>Lipoesferas<br>Evaporação do Solvente Sol-Gel |

Tabela 2.2: Métodos de microencapsulação e seus respectivos intervalos de tamanho [4]

| Métodos de microencapsulação | Tamanho da partícula [ $\mu m$ ] |
|------------------------------|----------------------------------|
| 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 - 1000                       |
| Sol-Gel                      | 2 - 20                           |

Normalmente, o material do núcleo é usado na forma de solução, dispersão ou emulsão, e a compatibilidade entre o material do núcleo e a cápsula é crítica para o sucesso da microencapsulação. Para aumentar a eficiência, é frequente realizar pré-tratamentos para melhorar a compatibilidade. Além disso, o tamanho do material do núcleo desempenha um papel importante na liberação controlada, permeabilidade e difusão das substâncias contidas na microcápsula. [28, 4]

## 2.5 Mecanismo de Liberação

A liberação controlada de ativos das matrizes poliméricas é determinada principalmente pelo tipo e morfologia do polímero, bem como pela presença de excipientes no sistema. A liberação pode ocorrer por difusão, erosão ou intumescimento do polímero. A substância

encapsulada também pode ser liberada por pressão mecânica ou por variações físicas e químicas do ambiente, como alterações de temperatura ou pH. O rompimento do revestimento externo pode ser ativado por essas ações, resultando na liberação controlada da substância encapsulada. [4, 60, 61]

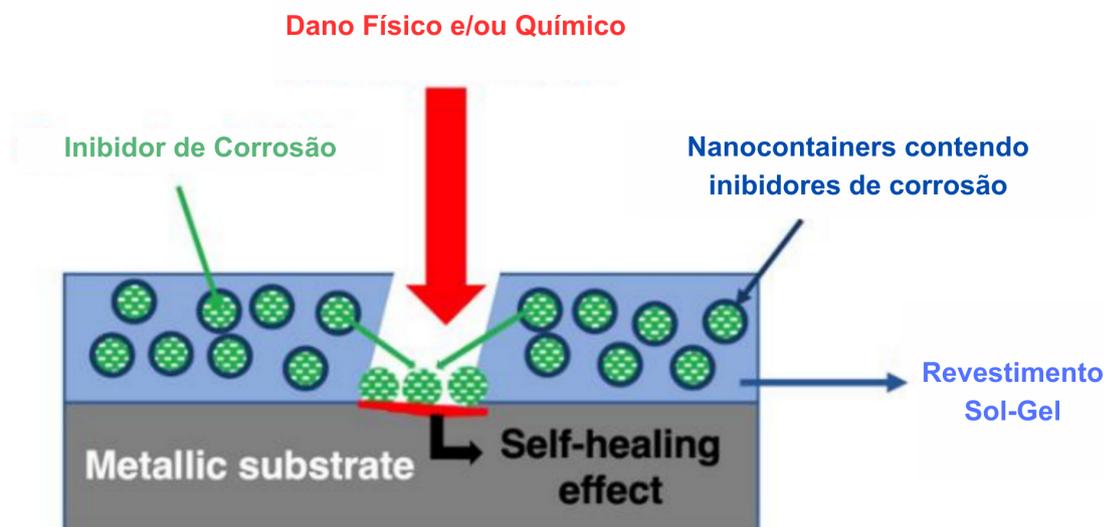


Figura 2.5: Diagrama do processo de autocura em uma corrosão, que utiliza um revestimento híbrido produzido através de processamento sol-gel, com microcápsulas preenchidas com inibidores de corrosão. *Fonte:* Adaptado de [5]

A busca por revestimentos auto-regenerativos tem sido um campo de estudo constante e, entre os métodos utilizados, o encapsulamento dos inibidores em sistemas de hospedagem micro/nanoestruturados tem se destacado como uma alternativa viável. Esse método proporciona uma proteção prolongada ao filme de revestimento, isolando os inibidores da matriz e liberando-os de forma controlada, além de ser uma opção mais viável devido à sua conveniência na síntese e potencial para ser comercializada. Assim, a superfície protegida é constantemente exposta a uma dose adequada de inibidores de corrosão, garantindo a reposição constante do filme depositado. [30, 54, 62, 63]

Para combater a corrosão e outros processos de degradação, os revestimentos híbridos auto-regenerativos são projetados com a incorporação de microcápsulas que contêm monômeros reticuladores ou catalisadores. Se o revestimento for danificado, as microcápsulas se rompem e liberam seu conteúdo para a área afetada, como pode ser observado na Figura 2.5. Dessa forma, o monômero é capaz de polimerizar, reticular e preencher a lacuna, interrompendo a propagação do dano. Essa estratégia garante uma proteção mais efetiva ao material subjacente. [4]

Para o funcionamento otimizado dos revestimentos híbridos auto-regenerativos pelo método sol-gel, é preciso que certos critérios sejam atendidos. Isso inclui a manutenção da integridade durante o armazenamento e a aplicação, presença de quantidade suficiente de

agente reparador com cinética de reação adequada, rompimento imediato em caso de danos no revestimento, boa aderência à matriz polimérica e não prejudicar as propriedades mecânicas da matriz. Além disso, dado que o pH do substrato metálico varia durante a corrosão, microcápsulas sensíveis ao pH são uma alternativa eficiente para atender a esses critérios. [15, 64]

Em 2007, Wang e Akid realizaram a síntese de revestimentos anti-corrosivos utilizando o método sol-gel, e os encapsularam com inibidores de corrosão. Eles testaram a efetividade destes revestimentos em uma amostra de aço macio e o colocaram em contato com cloreto de sódio. Os resultados mostraram que o revestimento sol-gel apresentou uma excelente resistência à corrosão graças à sua natureza hidrofóbica combinada com a presença de  $Ce(NO_3)_3$ . Quando houve danos no revestimento, o  $Ce(NO_3)_3$  foi liberado e formou hidróxido de cério, prevenindo a reação de redução catódica, resultando em uma alta resistência à corrosão. [30]

Em 2019, Valero-Gómez et. al. sintetizaram revestimentos híbridos contra corrosão a partir do método sol-gel, incorporando microcápsulas de  $Ce(NO_3)_3$  como inibidor de corrosão. Foi utilizado TEOS como precursor para minimizar possíveis danos às microcápsulas durante o processo de síntese. O resultado foi uma liga AA2024 com maior resistência à corrosão do NaCl, graças a liberação controlada do cério. A microencapsulação do cério também levou a um aumento do módulo de impedância dos revestimentos, indicando desempenho contra corrosão superior em comparação aos revestimentos sem encapsulação. Mesmo com a quantidade de cério na formulação sendo metade da utilizada em revestimentos sem encapsulação, o resultado foi mais eficiente, mostrando que a microencapsulação é uma estratégia vantajosa na síntese de revestimentos híbridos auto-regenerativos. [28]

# Capítulo 3

## Materiais e Método

As microcápsulas de nitrato de cério foram sintetizadas por meio do método sol-gel utilizando uma emulsão água/óleo (A/O), seguindo o protocolo B descrito no artigo de referência de GÓMEZ, A. V. et al.[28] Algumas modificações foram feitas em relação ao protocolo original. Em vez de utilizar amônia ( $NH_3$ ), optou-se pela utilização de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) durante a etapa de gelificação. Adicionalmente, houve uma alteração no equipamento utilizado para a mistura das soluções durante a síntese. Enquanto o artigo de referência mencionava o uso de agitação mecânica, neste estudo, foi empregado um agitador magnético. Essas adaptações foram realizadas visando otimizar o processo de síntese e obter microcápsulas de nitrato de cério com características específicas para as aplicações propostas neste trabalho.

Com o objetivo de verificar a eficácia do método de produção das microcápsulas de cério, foram produzidas duas amostras seguindo os mesmos passos descritos anteriormente. Após a produção das amostras, foi realizada a caracterização de ambas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Espectroscopia de Energia (EDX ou EDS). Essas técnicas de análise permitem uma investigação detalhada da morfologia das microcápsulas, bem como a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras. Ao comparar as características e propriedades das duas amostras, será possível avaliar a consistência e a qualidade do método de produção, além de fornecer informações relevantes para o aprimoramento e otimização do processo.

### 3.1 Reagentes e Materiais

#### 3.1.1 Agente Reticulante e Regenerativo

A escolha do Nitrato de Cério (III) como agente reticulante e regenerativo para a síntese de microcápsulas com capacidade auto-regenerativa é baseada em suas propriedades químicas distintas e suas possíveis aplicações. O cério é capaz de formar ligações químicas que

resultam na formação de uma estrutura em rede tridimensional, conferindo rigidez e estabilidade às microcápsulas. O cério também possui propriedades redox e catalíticas, o que o torna capaz de facilitar reações químicas e atuar como agente de regeneração. No contexto das microcápsulas, o Nitrato de Cério (III) pode ser incorporado às partículas, permitindo interações com o ambiente externo. Essas interações podem envolver reações redox, nas quais o cério atua como agente redutor ou oxidante, desempenhando um papel crucial na regeneração de substâncias danificadas. Portanto, o Nitrato de Cério (III) desempenha um papel dual como agente reticulante e de regeneração, proporcionando microcápsulas com capacidade de resposta a condições adversas de oxidação.

### **3.1.2 Precursor Organossilano**

O ortossilicato de tetraetila (TEOS) com uma pureza de 98% foi escolhido como precursor de sílica para a formação da casca das microcápsulas através do processo de reação sol-gel. O TEOS é um precursor organossilano que contém grupos silano (-SiH) que são altamente reativos. Esses grupos reagem com a água e o álcool presentes na solução, promovendo a hidrólise e a polimerização, resultando na formação de uma rede tridimensional de sílica. A alta pureza do TEOS (98%) garante a obtenção de microcápsulas com uma casca de sílica de qualidade e com características desejadas, como estabilidade, resistência mecânica e capacidade de liberação controlada do agente de reparação. [65]

### **3.1.3 Surfactante**

No presente estudo, o surfactante SPAN 80 foi selecionado devido às suas propriedades surfactantes e estabilizantes. O SPAN 80 é um surfactante não-iônico com um valor de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,6, o que o torna adequado para a formação de emulsões água/óleo. Sua estrutura molecular, que inclui uma cadeia hidrofóbica e um grupo hidrofílico, permite que o surfactante se posicione nas interfaces entre a fase aquosa e a fase oleosa, formando uma camada estável. Isso evita a coalescência das gotículas e a separação das fases durante a emulsão, promovendo uma melhor dispersão e distribuição das gotículas do agente de reparação na matriz das microcápsulas.[65]

### **3.1.4 Conjunto de Reagentes e Materiais**

Para a metodologia de síntese das microcápsulas proposta neste estudo, foram necessários os seguintes reagentes e materiais:

- Ácido Clorídrico (HCl)
- Água destilada (água ultrapura)

- Cloreto de Sódio (NaCl)
- Etanol ( $C_2H_6O$ )
- Hidróxido de Amônia ( $NH_4OH$ )
- Nitrato de Cério (III)
- Óleo de Semente de Girassol
- Ortossilicato de Tetraetila (TEOS) (98 %)
- Surfactante Span 80

## 3.2 Rota de Síntese das Microcápsulas

A rota de síntese das microcápsulas no presente estudo segue o processo sol-gel em emulsão água/óleo (A/O), utilizando o tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor organossilano. A síntese envolve a preparação das duas fases essenciais: a fase aquosa e a fase oleosa. A fase aquosa é composta por água, etanol, surfactante e o agente de reparação, enquanto a fase oleosa é composta pelo óleo de semente de girassol. A seguir, é realizada a emulsão água/óleo dessas duas fases, seguida pela etapa de gelificação, separação e secagem do material, conforme a metodologia estabelecida para a síntese via sol-gel.

Portanto, a rota de síntese adotada neste estudo consiste em cinco etapas distintas:

1. Preparar a Fase Aquosa
2. Realizar Emulsão Água/Óleo
3. Realizar Gelificação
4. Separar e Lavar as Microcápsulas
5. Secar

Cada uma dessas etapas segue os procedimentos descritos no artigo de referência [28], com as modificações específicas propostas neste estudo, já mencionadas anteriormente. O diagrama 3.1 apresenta uma visão geral da rota de síntese detalhada para a produção das microcápsulas. Nas seções subsequentes deste capítulo, cada etapa será minuciosamente abordada.

É importante destacar que todo o processo de síntese é conduzido em temperatura ambiente, em torno de  $20^{\circ}C$ , uma vez que as reações sol-gel são exotérmicas e não requerem ativação térmica adicional. Essa abordagem busca minimizar quaisquer interferências significativas no processo de produção do material.

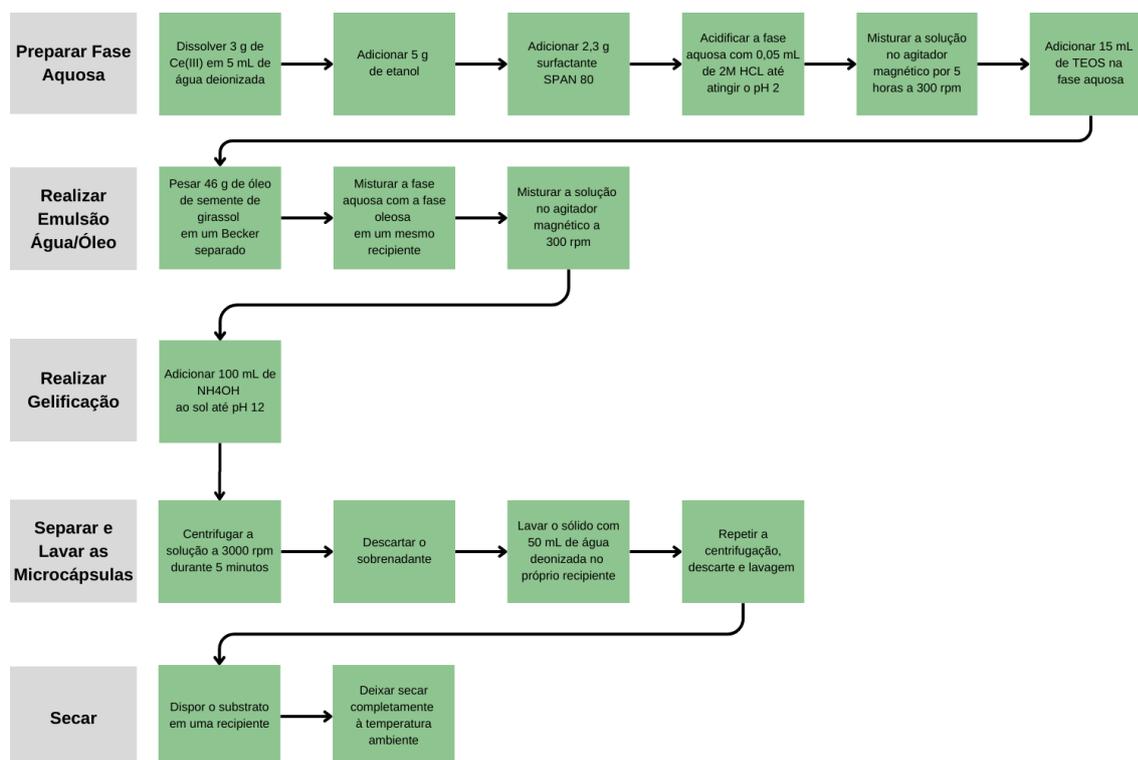


Figura 3.1: Diagrama representativo da rota de síntese das microcápsulas

### 3.2.1 Preparação da Fase Aquosa

A fase aquosa utilizada no processo de microencapsulação é composta por água, etanol, surfactante e o agente de reparação, que corresponde ao sal inorgânico a ser encapsulado. Para sua preparação, inicialmente, dissolve-se completamente 3 g de nitrato de cério ( $Ce(NO_3)_3$ ) em 5 mL de água deionizada, adicionando-se posteriormente 5 g de etanol. Em seguida, o surfactante SPAN 80 é incorporado à fase aquosa em uma proporção de 5% em relação à fase oleosa, correspondendo a 2,3 g. Para acidificar a solução, adiciona-se 0,05 mL de HCl 2 mol/L até que o pH atinja 2. Após a acidificação, a solução é misturada por 5 horas, seguindo-se a adição de 15 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), que atua como a fonte de sílica responsável pela formação da casca das microcápsulas durante a reação sol-gel.

Desta forma, para preparar a fase aquosa, deve-se realizar os procedimentos:

- Dissolver 3 g de Nitrato de Ce(III) em 5 mL de água deionizada;
- Adicionar 5 g de etanol
- Adicionar 2,3 g surfactante SPAN 80 (proporção de 5% da fase oleosa)
- Acidificar a fase aquosa com 0,05 ml de 2M HCL até atingir o pH 2
- Misturar a solução no agitador magnético por 5 horas a 300 rpm
- Adicionar 15 mL de TEOS na fase aquosa

Durante o período de 5 horas, é essencial manter a solução tampada e sob agitação magnética constante a 300 rpm. Essas medidas visam evitar a evaporação de quaisquer substâncias ou reagentes presentes na solução, assim como proporcionar uma distribuição homogênea dos componentes na solução, promovendo uma reação uniforme.

### 3.2.2 Emulsão Água/Óleo

A segunda etapa do processo de síntese das microcápsulas consiste na realização da emulsão água/óleo por meio da mistura da fase aquosa com a fase oleosa, resultando na formação e dispersão de pequenas gotículas do agente de reparação em toda a mistura.

Nessa etapa, são executados os seguintes procedimentos:

- Pesar 46 g de óleo de semente de girassol em um Becker separado
- Misturar a fase aquosa com a fase oleosa em um mesmo recipiente
- Misturar a solução no agitador magnético a 300 rpm

Essa abordagem busca proporcionar a homogeneização eficiente das fases aquosa e oleosa, promovendo a formação de uma emulsão estável e uniforme, de forma a assegurar a dispersão adequada das gotículas do agente de reparação por toda a mistura, contribuindo para a obtenção de microcápsulas consistentes e de qualidade na próxima etapa de síntese.

### 3.2.3 Gelificação

A etapa seguinte ao processo de emulsão A/O consiste na gelificação da solução, na qual é formada a estrutura sólida das microcápsulas. Nessa etapa, a gelificação é realizada adicionando-se 100 mL de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ), uma solução aquosa com concentração de 29%, ao sistema até que o pH atinja o valor de 12. Ao atingir este pH, a gelificação é imediata, o que resulta na formação de um precipitado branco. Portanto, destaca-se a importância do correto controle do pH para garantir a efetivação da gelificação e a obtenção de microcápsulas com características desejadas, como sua morfologia.

Portanto, nesta etapa após a formulação da emulsão, deve-se realizar o procedimento:

- Adicionar 100 mL de  $NH_4OH$  29% ao sol até pH 12

### 3.2.4 Separação e Lavagem as Microcápsulas

A separação das microcápsulas foi executada empregando-se a técnica de centrifugação. Após a realização da centrifugação da solução obtida na etapa anterior do processo de síntese, o precipitado sólido foi submetido a dois ciclos de lavagem, utilizando-se 50 mL de

água deionizada em cada lavagem. Entre cada etapa de lavagem, procedeu-se à nova centrifugação, resultando, portanto, em um processo composto por um total de três etapas de centrifugação.

Essa abordagem foi empregada visando obter uma separação eficiente das microcápsulas e remover impurezas residuais. A centrifugação permitiu a sedimentação do sólido, enquanto as lavagens com água deionizada contribuíram para a remoção de resíduos solúveis. A repetição das centrifugações entre as lavagens ajudou a garantir uma completa remoção dos resíduos, promovendo a obtenção de microcápsulas com maior pureza.

Sendo assim, deve-se seguir os seguintes passos:

- Centrifugar a solução a 3000 rpm durante 5 minutos
- Descartar o sobrenadante
- Lavar o sólido com 50 mL de água deionizada no tubo falcon
- Centrifugar pela segunda vez a 3000 rpm durante 5 minutos
- Descartar o sobrenadante
- Lavar o sólido pela segunda vez com 50 mL de água deionizada no próprio recipiente
- Centrifugar pela terceira vez a solução a 3000 rpm durante 5 minutos
- Descartar o sobrenadante

### **3.2.5 Secagem**

Após a realização das centrifugações e a obtenção do precipitado contendo as microcápsulas, é necessário assegurar a completa secagem do material para posterior caracterização. Nesse sentido, a substância resultante da centrifugação é transferida para uma placa de Petri, proporcionando uma superfície adequada para a secagem. Em seguida, o material é deixado protegido em local adequado para secar completamente em condições de temperatura ambiente.

Esse processo permite a evaporação do solvente residual e a formação de microcápsulas sólidas e estáveis, prontas para aplicações subsequentes. Vale ressaltar a importância de uma secagem adequada, que visa evitar a formação de aglomerados ou a absorção de umidade, garantindo a preservação das propriedades desejadas das microcápsulas obtidas.

Desta forma, nesta etapa, deve-se seguir os seguintes passos:

- Dispor a substância extraída da centrifugação em uma placa de petri
- Deixar secar completamente na dessecadora

Após o processo de secagem, as microcápsulas alcançam sua forma final e estão prontas para passar por procedimentos de caracterização a fim de investigar suas propriedades físico-químicas. No presente estudo, seguindo a metodologia descrita neste capítulo, foram produzidas duas amostras das microcápsulas de nitrato de cério, cujas análises realizadas são apresentadas no próximo capítulo.

Durante o processo de síntese das duas amostras, houve algumas diferenças nos processos de síntese, que são de interesse exposição para posterior análises de suas propriedades. A primeira diferença é que para a primeira amostra, realizou-se a etapa de gelificação com o gotejamento do hidróxido de amônia, enquanto que para a segunda amostra, colocou-se os 100 mL diretamente na solução. Outra característica importante de diferença foi o tempo de secagem: enquanto a primeira amostra foi exposta a uma semana de secagem na dessecadora, a segunda amostra permaneceu neste processo pelo período de duas semanas.

### **3.3 Métodos de Caracterização das Amostras**

A caracterização das amostras foi realizada por meio de técnicas que permitem a avaliação de suas propriedades físicas e químicas, possibilitando a compreensão das características relacionadas à sua composição e estrutura. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para examinar as microcápsulas, proporcionando uma análise detalhada de sua morfologia tamanho e distribuição. Por outro lado, a análise microscópica de raios X dispersivos em energia foram utilizadas para avaliar a presença e a distribuição de oxigênio, sílica e cério, permitindo a verificação da eficiência da encapsulação nas microcápsulas obtidas.

A combinação do MEV com EDX permite não apenas a visualização da morfologia da amostra, mas também a identificação e a quantificação dos elementos químicos presentes. Essa abordagem integrada é valiosa para a compreensão das propriedades químicas e estruturais dos materiais e para a investigação de fenômenos como a distribuição de elementos, a presença de impurezas ou a composição de fases em materiais complexos. Sendo assim, essas técnicas foram escolhidas para avaliar e validar as condições ideais de síntese propostas no presente estudo.

### **3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento amplamente utilizado na observação e análise de características microestruturais de materiais sólidos. Sua principal vantagem é a capacidade de obter imagens tridimensionais de alta resolução e grande profundidade de campo da superfície da amostra, combinando informações estruturais e químicas. O funcionamento do MEV baseia-se na utilização de um feixe fino de elétrons de alta energia que é focalizado na superfície da amostra por meio de lentes magnéticas. À medida

que esse feixe primário interage com a amostra, ocorre a produção de elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são responsáveis por fornecer imagens detalhadas da topografia da superfície, enquanto os elétrons retroespalhados oferecem informações sobre a variação de composição da amostra.[66, 67].

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-7100F foi utilizado para observar a morfologia e o tamanho das microcápsulas de cério obtidas nas duas amostras, utilizando uma tensão de aceleração entre 10 e 20 Kv.

### **3.5 Análise de Energia Dispersiva (EDX ou EDS)**

A análise microscópica de raios X dispersivos em energia é uma técnica complementar frequentemente utilizada em conjunto com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para a caracterização de materiais. O EDX permite a obtenção de informações sobre a composição química elementar de uma amostra. Durante a análise, um feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra, provocando a emissão de raios X característicos de cada elemento presente na amostra. Esses raios X são então detectados e analisados, fornecendo dados sobre a presença e a concentração dos elementos na amostra. [68, 69]

A técnica de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) foi empregada com o objetivo de confirmar a incorporação do sal de cério nas microcápsulas de sílica sintetizadas. Através da técnica de energia dispersiva, foi possível realizar uma análise semi-quantitativa da presença de cério nas microcápsulas, utilizando medições na faixa de 0 a 20 kV. A análise de energia dispersiva de raios-X foi realizada em três pontos de cada uma das amostras, correspondendo as três microcápsulas previamente analisadas quanto à sua morfologia e tamanho. O objetivo dessa análise foi investigar a composição química elementar das microcápsulas, assim como avaliar o microencapsulamento do Cério.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Após a caracterização das amostras, obteve-se os resultados das análises por Microscopia eletrônica de Varredura, que permitem avaliar morfologia e o dimensionamento das microcápsulas, e as análises por energia de dispersão, que permitem avaliar a composição química das duas amostras analisadas no presente estudo, o que permite avaliar a eficácia da formação das microcápsulas assim com a incorporação do cério nas mesmas.

### 4.1 Análise Morfológica

A análise morfológica das microcápsulas das duas amostras, ilustradas nas micrografias das Figuras 4.1 e 4.2, para primeira e segunda amostras, respectivamente, revela que as partículas foram formadas com formatos predominantemente esféricos e regular, com superfícies lisas e sem a presença significativa de aglomerados, ou seja, com uma distribuição homogênea de tamanhos, indicando que o processo de coalescência foi minimizado. Esses resultados confirmam o sucesso da síntese das microcápsulas em ambas as amostras em relação a morfologia, demonstrando a obtenção de estruturas bem definidas e com características desejadas. Ao comparar a análise morfológica das duas amostras, algumas diferenças puderam ser observadas. A amostra 1 apresentou uma maior concentração de microcápsulas em comparação com a amostra 2, indicando uma maior eficiência no processo de síntese.

### 4.2 Análise Dimensional

A análise dimensional das microcápsulas foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a visualização das amostras 1 e 2, conforme mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. A partir das imagens obtidas, foram realizadas medições dos diâmetros das microcápsulas em três pontos diferentes em cada amostra, permitindo obter informações precisas sobre o tamanho das partículas analisadas. Essas medidas forneceram dados para a comparação e avaliação das dimensões das microcápsulas em ambas as

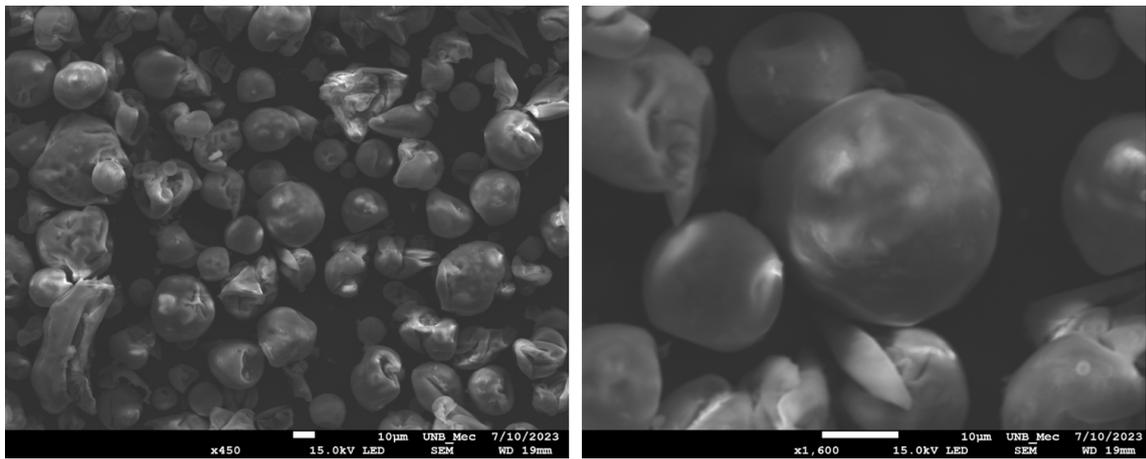


Figura 4.1: Micrografia 1ª amostra

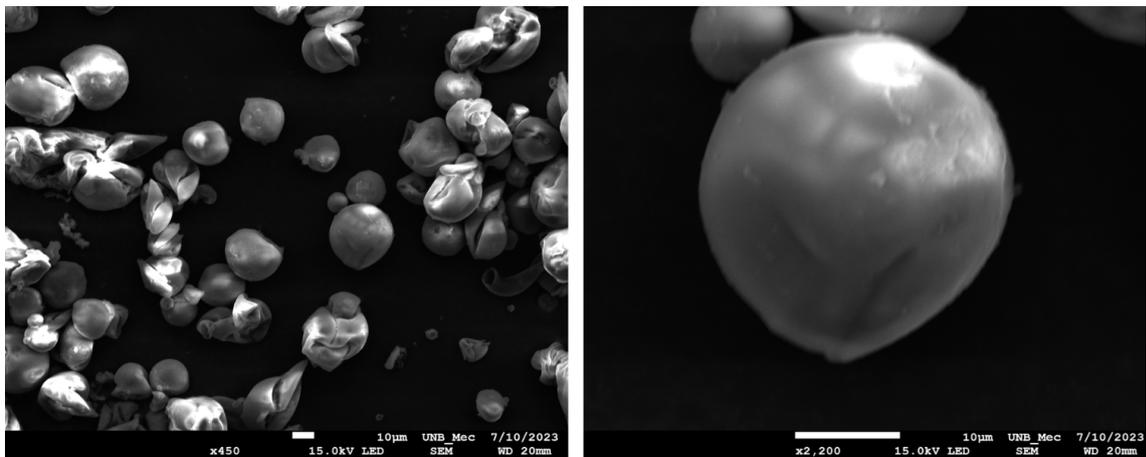


Figura 4.2: Micrografia 2ª amostra

amostras.

Na amostra 1, os diâmetros das microcápsulas variaram entre 18,2  $\mu\text{m}$ , 31,2  $\mu\text{m}$  e 31,5  $\mu\text{m}$  nos pontos 1, 2 e 3 analisados, respectivamente, como é demonstrado na tabela 4.1. Já na amostra 2, os diâmetros medidos foram de 21,6  $\mu\text{m}$ , 22,6  $\mu\text{m}$  e 29,5  $\mu\text{m}$  nos pontos 5, 6 e 4, respectivamente, como é demonstrado na tabela 4.2.

Tabela 4.1: Dimensões Microcápsulas 1ª amostra

| Ponto   | Diâmetro da Microcápsula [ $\mu\text{m}$ ] |
|---------|--|
| Ponto 1 | 31,2                                       |
| Ponto 2 | 18,2                                       |
| Ponto 3 | 31,3                                       |

Tabela 4.2: Dimensões Microcápsulas 2ª Amostra

| Ponto   | Diâmetro da Microcápsula [ $\mu\text{m}$ ] |
|---------|--|
| Ponto 4 | 29,5                                       |
| Ponto 5 | 21,6                                       |
| Ponto 6 | 22,6                                       |

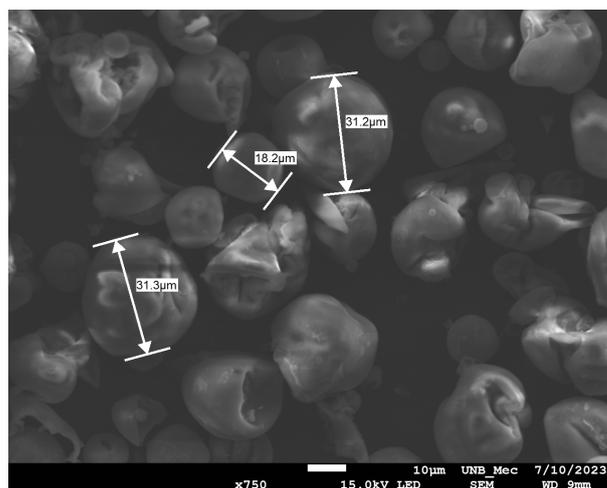


Figura 4.3: Dimensões das microcápsulas da 1ª amostra

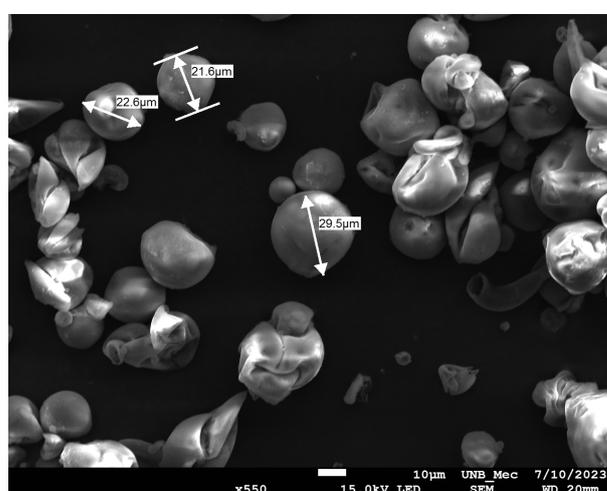


Figura 4.4: Dimensões das microcápsulas da 2ª amostra

À partir das análises morfológicas das duas amostras, foi observado que ambas demonstraram a formação de microcápsulas com morfologia predominantemente esférica e com distribuições homogêneas de tamanhos. Ademais, as análises dimensionais indicam que ambas as amostras apresentaram tamanhos de partícula semelhantes e dentro do intervalo de escala desejado para a aplicação proposta, reforçando a viabilidade do método de síntese e a obtenção de partículas consistentes para aplicações propostas neste estudo.

### 4.3 Espectros por Dispersão de Energia

As micrografias das microcápsulas com a localização dos três pontos de análise EDX, juntamente com os espectros de EDX correspondentes a cada um dos três pontos analisados na primeira amostra são apresentados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, enquanto que para cada um dos 3 pontos na segunda amostra são apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Essas imagens fornecem uma representação visual das regiões específicas das microcápsulas esco-

Ihidas para a realização das análises de composição química, assim como informações sobre os elementos químicos presentes nas microcápsulas.

A análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) revelou a presença de um pico característico em 4,837 keV, correspondente à linha espectral  $K\alpha$  do Cério, em todos os três pontos analisados da primeira amostra. A tabela 4.3 mostra a composição elementar (atômica) obtida para cada um dos três pontos analisados, demonstrando teores de cério variando entre 1.94% e 2.26%.

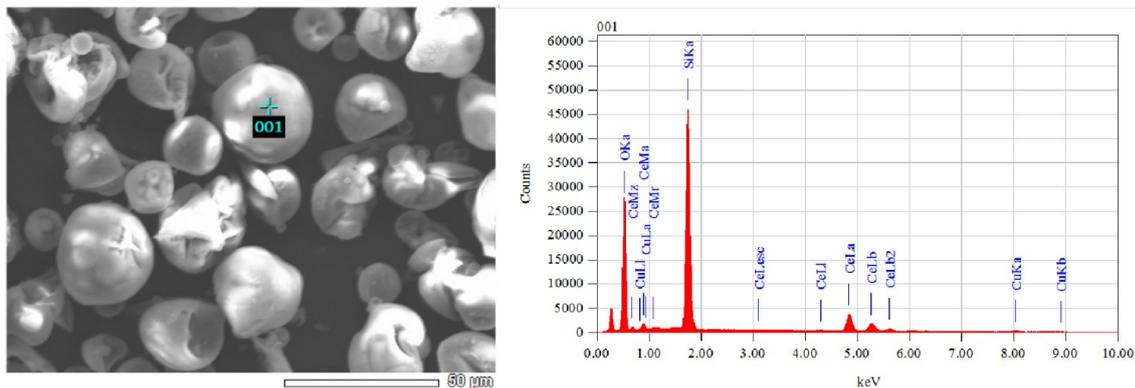


Figura 4.5: Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 1

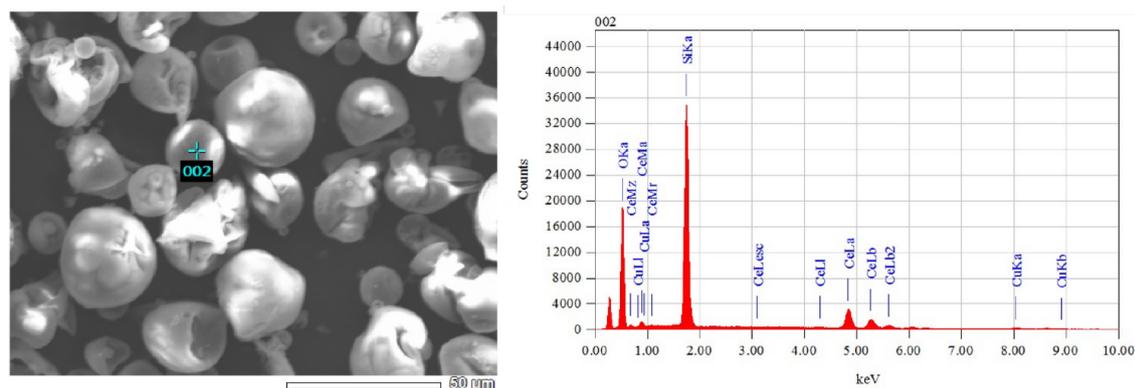


Figura 4.6: Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 2

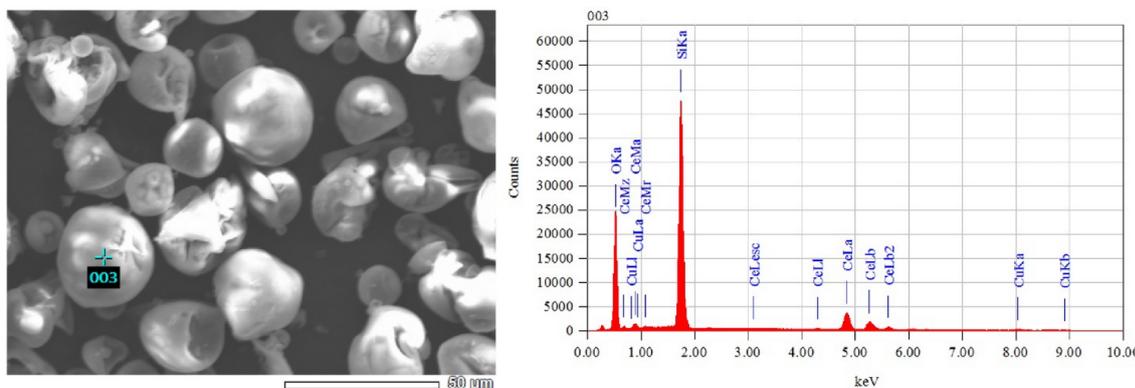


Figura 4.7: Espectro de EDX 1ª amostra: Ponto 3

Tabela 4.3: Composição elementar da 1ª amostra

| Ponto   | O [%] | Si [%] | Cu [%] | Ce [%] | Total [%] |
|---------|-------|--------|--------|--------|-----------|
| Ponto 1 | 79.54 | 18.20  | 0.33   | 1.94   | 100.00    |
| Ponto 2 | 78.02 | 19.30  | 0.41   | 2.26   | 100.00    |
| Ponto 3 | 77.64 | 19.91  | 0.38   | 2.07   | 100.00    |

Os espectros de EDX dos três pontos analisados na segunda amostra também apresentam um pico correspondente à linha espectral  $K\alpha$  do Cério[32]. A tabela 4.4 apresenta a composição elementar (atômica) obtida para cada um dos três pontos analisados. Os resultados revelam que o teor de cério na segunda amostra varia entre 1.61% e 2.46%.

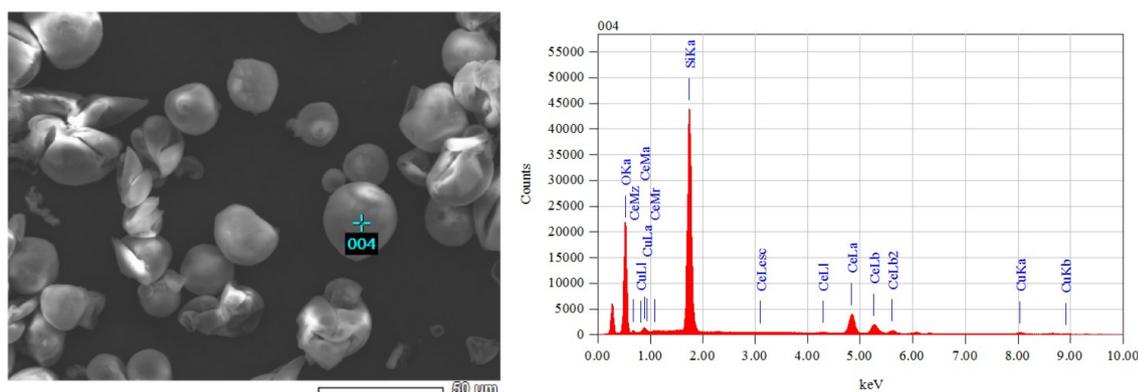


Figura 4.8: Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 4

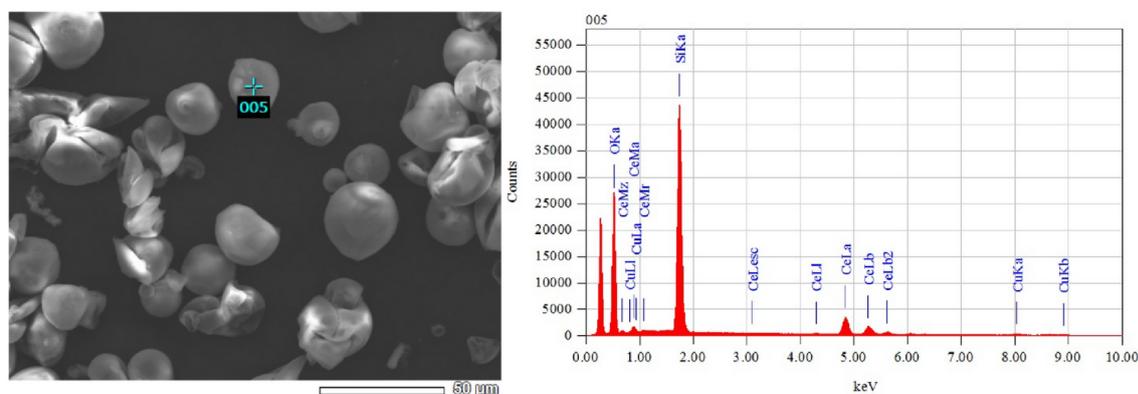


Figura 4.9: Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 5

Tabela 4.4: Composição elementar da 2ª amostra

| Ponto   | O [%] | Si [%] | Cu [%] | Ce [%] | Total [%] |
|---------|-------|--------|--------|--------|-----------|
| Ponto 4 | 76.63 | 20.43  | 0.50   | 2.46   | 100.00    |
| Ponto 5 | 79.99 | 17.77  | 0.39   | 1.84   | 100.00    |
| Ponto 6 | 77.90 | 20.16  | 0.34   | 1.61   | 100.00    |

As Figuras 4.11 e 4.12 ilustram uma micrografia de um conjunto de microcápsulas juntamente com seus espectros de composição elementar para as amostras 1 e 2, respectivamente. Os espectros dos conjuntos de microcápsulas de ambas as amostras também apresentam um

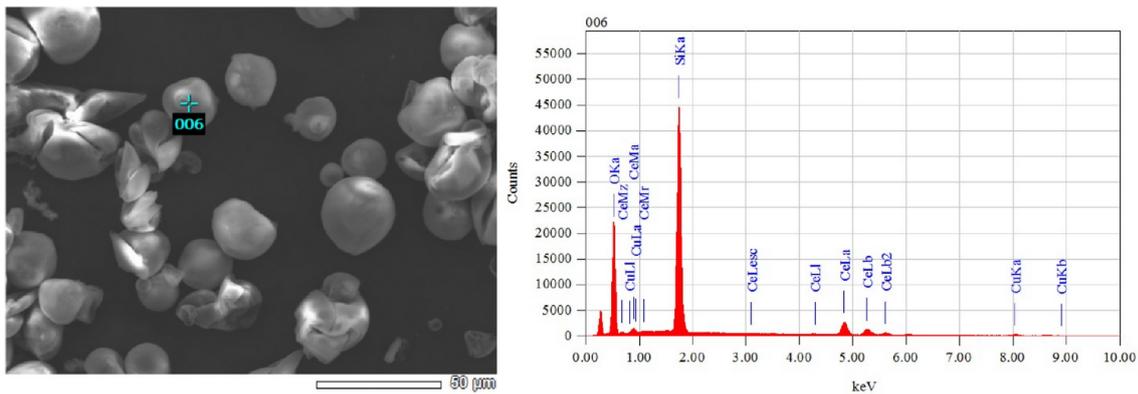


Figura 4.10: Espectro de EDX 2ª amostra: Ponto 6

pico característico em 4,837 keV, correspondente à linha espectral  $K\alpha$  do Cério[32]. A tabela 4.5 apresenta a composição elementar (atômica) obtida para cada um conjuntos analisados. Os resultados revelam que o teor de cério no conjunto de microcápsulas da primeira amostra foi de 2.46 %, enquanto que para o conjunto de microcápsulas da segunda amostra, foi de 2.22%.

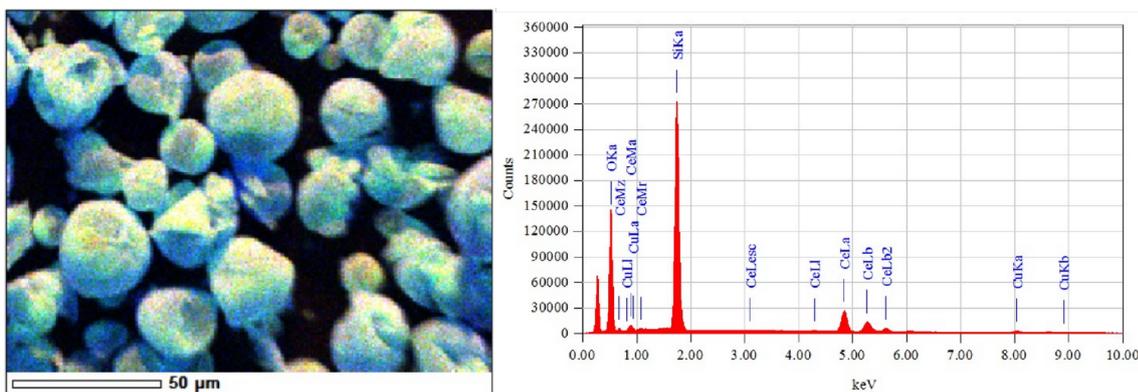


Figura 4.11: Espectro de EDS 1ª amostra

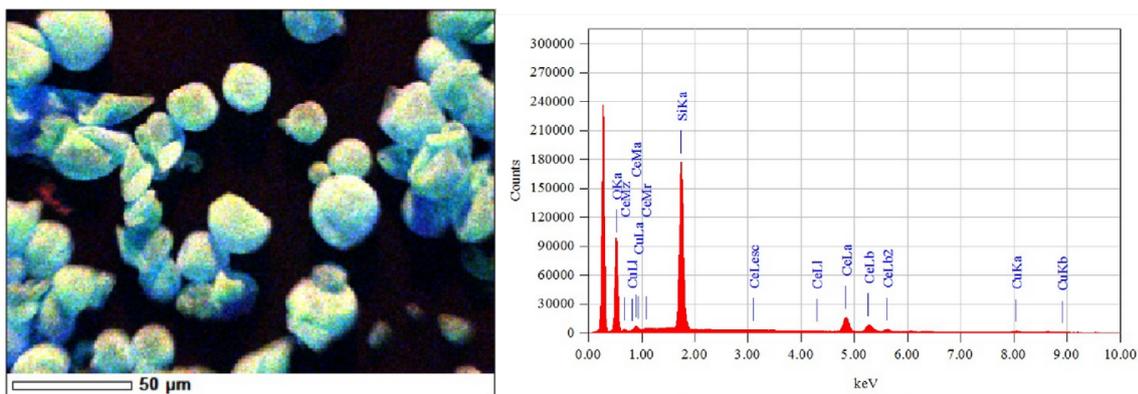


Figura 4.12: Espectro de EDS 2ª amostra

Com base nos resultados da análise de energia dispersiva de raios-X , foi possível confirmar a presença do cério nas duas amostras de microcápsulas, uma vez que os espectros de ambas as amostras apresentaram um pico característico em 4,837 keV, correspondente à

Tabela 4.5: Composição elementar das amostras

| Amostra   | O [%] | Si [%] | Cu [%] | Ce [%] | Total [%] |
|-----------|-------|--------|--------|--------|-----------|
| Amostra 1 | 77.42 | 19.63  | 0.49   | 2.46   | 100.00    |
| Amostra 2 | 78.16 | 18.98  | 0.64   | 2.22   | 100.00    |

linha espectral  $K\alpha$  do cério. A análise da variação percentual entre as concentrações médias de cério nos três pontos de cada uma das duas amostras revelou uma diminuição de aproximadamente 5.74% na concentração média de cério na segunda amostra em comparação com a primeira amostra.

Já para uma amostragem com mais microcápsulas analisadas por dispersão de energia 4.11 e 4.12, a variação de cério entre as duas amostras foi de 9.76 %. A diferença de concentração de Cério entre as amostras pode ser atribuída a variações nos procedimentos de síntese, nas condições de reação ou nas características dos reagentes utilizados. Mas, destaca-se que ambas as amostras apresentaram teores de cério com concentrações em cerca de 2%, com variações baixas entre os percentuais. Esses resultados indicam que o processo de microencapsulação do cério foi eficiente e que houve sucesso na incorporação desse elemento nas microcápsulas.

### 4.3.1 Mapas de Distribuição

Na análise de dispersão de energia, também foi realizado o mapeamento de elementos com o objetivo de avaliar a distribuição espacial dos elementos O, Si e Ce nas microcápsulas. Esses elementos desempenham papéis específicos na composição das microcápsulas: Si e O são componentes da casca das microcápsulas, enquanto Ce e O estão presentes no  $Ce(NO_3)_3$  incorporado no interior das microcápsulas.

O mapeamento dos elementos permitiu visualizar a distribuição espacial desses componentes e analisar sua organização dentro das microcápsulas. As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam mapas de distribuição dos elementos O, Si e Ce para a primeira e segunda amostra, respectivamente. Esses mapas permitem uma análise mais detalhada da distribuição espacial dos elementos dentro das microcápsulas, proporcionando análises sobre a organização estrutural e a composição química das amostras.

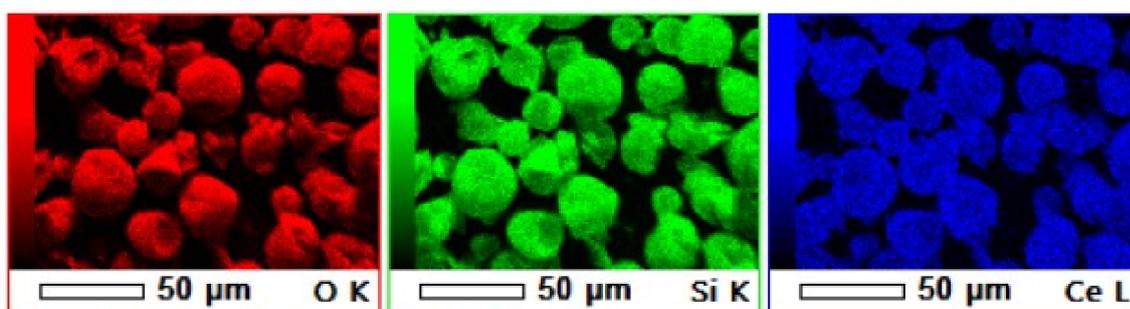


Figura 4.13: Mapa de distribuição da 1ª amostra

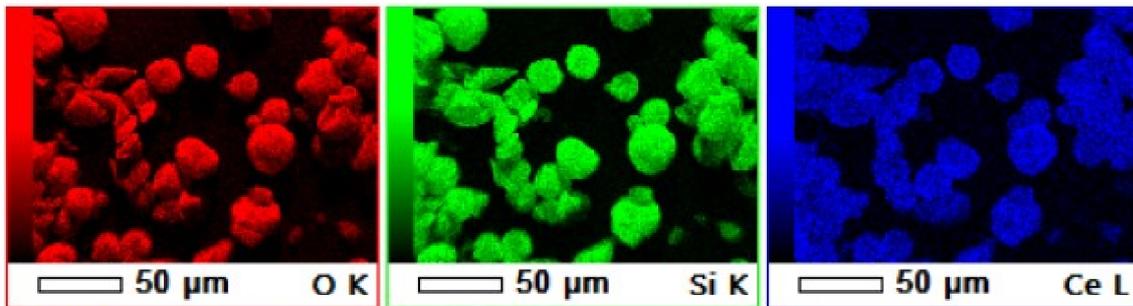


Figura 4.14: Mapa de distribuição da 2ª amostra

Por fim, tanto na primeira amostra quanto na segunda, é possível observar que as distribuições de oxigênio (O) e silício (Si) estão predominantemente localizadas nas regiões onde as microcápsulas estão presentes. Da mesma forma, o Cério (Ce) está presente apenas nos pontos correspondentes à presença das microcápsulas, o que confirma a incorporação do cério dentro das microcápsulas na primeira amostra, no modelo de microcápsula matricial, conforme ilustrado na Figura 2.4. Portanto, esses resultados evidenciam a distribuição espacial dos elementos componentes das microcápsulas e reforçam a efetividade do processo de encapsulação do cério nas estruturas matriciais das microcápsulas de acordo com a rota de síntese proposta neste estudo.

# Capítulo 5

## Conclusão

### 5.1 Considerações Gerais

As microcápsulas produzidas pela rota de síntese proposta apresentaram morfologia e dimensões adequadas para atuarem como agentes regenerativos na proteção contra corrosão em revestimentos com matriz sol-gel. A eficiente encapsulação do nitrato de cério pelo tetraetilortossilicato (TEOS) foi alcançada, confirmando a incorporação bem-sucedida do cério nas microcápsulas, seguindo o modelo de microcápsula matricial. As análises realizadas proporcionaram uma caracterização detalhada das microcápsulas e a comparação dos resultados entre as duas amostras distintas revelou que ambas apresentam características semelhantes em termos de qualidade das microcápsulas e eficiência de incorporação dos sais de cério.

Diante dos resultados obtidos neste estudo, conclui-se que os objetivos deste trabalho foram alcançados com sucesso uma vez que foi comprovada a eficácia da rota de síntese proposta na produção de microcápsula de óxido de silício contendo cério microencapsulado. Esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento científico nessa área e fornecem subsídios para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis na prevenção da corrosão de superfícies metálicas em diversos setores industriais, abrindo novas perspectivas para futuras pesquisas e aplicações tecnológicas.

### 5.2 Trabalhos Futuros

A partir desses resultados promissores, novos estudos poderão ser direcionados para elaborar uma tecnologia de revestimento auto-regenerativo com potencial comercial para a indústria, visando atender às demandas do mercado por soluções mais eficientes e sustentáveis na proteção de metais contra corrosão. Para realizar este desenvolvimento, sugere-se como próximos passos para trabalhos futuros:

1. Formular o revestimento sol-gel contendo as microcápsulas de cério

2. Realizar caracterização física e química desse sol-gel
3. Selecionar o metal e realizar um pré tratamento de sua superfície
4. Analisar o potencial anticorrosivos dos filmes de revestimentos sol-gel aplicados nos metais escolhidos

### **5.2.1 Formular o revestimento sol-gel contendo microcápsulas de cério**

Sintetizar uma matriz sol-gel com TEOS e MAPTMS como precursores de organossilano adicionados sequencialmente ao etanol. Ao final da formulação, adicionar água ácida (pH 1 com ácido acético) até atingir um pH de 3, iniciando as reações de hidrólise/condensação. Quando necessário, nitrato de cério e microcápsulas de cério devem ser incorporadas com a água acidificada. A quantidade de microcápsulas deve ser calculada de acordo com teor de cério desejado, recomendando-se a quantidade necessária para obter 0,25 % de Ce. [4]

### **5.2.2 Realizar caracterização física e química do sol-gel contendo microcápsulas de cério**

Recomenda-se realizar uma caracterização física e química do sol-gel contendo as microcápsulas de cério para uma avaliação abrangente das propriedades do sistema. O uso de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo permitirá observar a distribuição das microcápsulas no sol-gel, além de fornecer informações sobre a morfologia dos revestimentos sol-gel. É importante também analisar o tamanho dos aglomerados nas formulações sol-gel, o que pode ser feito utilizando a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) com um equipamento Malvern Zetasizer. Para investigar a estrutura química do sol-gel, recomenda-se a aplicação da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR) utilizando um espectrômetro Spectrum One FTIR com um cristal de ZnSe. [4]

### **5.2.3 Selecionar o metal e realizar um pré-tratamento de sua superfície**

Após a seleção da liga de material para o estudo da aplicação anticorrosiva do filme sol-gel com as microcápsulas auto-regenerativas, deve-se realizar um pré-tratamento da superfície do material. Nesse sentido, um tratamento de plasma pode ser aplicado para limpar e ativar a superfície, favorecendo a adesão do sol-gel. O tratamento de plasma é amplamente utilizado para ativar superfícies de polímeros ou têxteis, pois cria grupos funcionais que aumentam a adesão dos revestimentos. Esses grupos funcionais, gerados pelo pré-tratamento com plasma, promovem a adesão do revestimento sol-gel e aprimoram as propriedades mecânicas e eletroquímicas dos revestimentos resultantes. [4]

## **5.2.4 Analisar o potencial anticorrosivos dos filmes de revestimentos aplicados nos metais escolhidos**

A resistência à corrosão das amostras revestidas pode ser avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e medidas de potencial de circuito aberto. Com a técnica de EIS, será possível medir o módulo de impedância  $Z$  e o ângulo de fase dos revestimentos, enquanto que as medidas de potencial de circuitos aberto vai permitir observar a tendência à corrosão. As medições para caracterização eletroquímica das amostras revestidas devem ser realizadas após 24 horas de exposição (para permitir a estabilização do sistema) e após 96 horas de exposição (quando o processo de corrosão estava presente) a meio corrosivo (3,5% de NaCl).[4]

As recomendações destacadas representam etapas para o desenvolvimento de uma solução comercial viável, que visa proporcionar benefícios econômicos e maior segurança nas aplicações industriais de metais. A evolução da tecnologia de revestimento sol-gel auto-regenerativo com microcápsulas de cério terá como resultado uma proteção mais eficiente e sustentável contra a corrosão, com impactos significativos na preservação de equipamentos e infraestruturas, redução dos custos de manutenção e o aumento da vida útil dos materiais utilizados em diversos setores. Portanto, este estudo fornece uma base para o avanço das inovações no campo da proteção contra a corrosão, abrindo caminhos para aplicações práticas que beneficiarão tanto a indústria quanto a sociedade em geral.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CATAURO, M.; BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: \_\_\_\_\_. *Biomedical Science, Engineering and Technology*. [S.I.]: [S.I.], 2012. p. 389–416. ISBN 978-953-307-471-9.
- [2] OOIJ, W. e. a. Corrosion protection properties of organofunctional silanes- an overview. *Tsinghua Science Technology*, v. 10, n. 12, p. 639–664, 2005.
- [3] ILLER, R. *The Chemistry of Silica: Solubility Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. 1. ed. [S.I.]: Wiley-Interscience, 1979. 896 p.
- [4] GHOSH, S. *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulations*. [S.I.]: Wiley-Vch, 2006. 317 p.
- [5] FIGUEIRA, R. Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review. *Polymers*, v. 12, n. 1, p. 1, 03 2020.
- [6] JACKSON, L.; LEE, K. Microencapsulation in the food industry. *LWT - Food Science and Technology*, v. 24, p. 289–297, 01 1991.
- [7] SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 33, p. 501–547, 10 1993.
- [8] SMITH, J. Properties and applications of metals in mechanical engineering. 2010.
- [9] GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. [S.I.]: Editora Guanabara Dois, 1996. 373 p.
- [10] NUNES, L. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. 1. ed. [S.I.]: Editora Interciência, 2007. 330 p.
- [11] JOHNSON, R. The economic and social impact of metal corrosion. 2008.
- [12] CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7. ed. [S.I.]: Editora ABM, 2012. 599 p.
- [13] BROWN, J. Corrosion control in mechanical engineering. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010.

- [14] WILSON, R. Chemical approaches to corrosion prevention. *Journal of Chemical Engineering*, 2011.
- [15] PALUMBO, G. Smart coatings for corrosion protection by adopting microcapsules. *Physical Sciences Reviews*, v. 1, 2012.
- [16] SOBRINHO, P. *Corrosão e Proteção: O mito da corrosão branca*. 48. ed. [S.l.]: ABRACO, 1023. 26-29 p.
- [17] OGOSHI, T.; CHUJO, Y. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method. *Composite Interfaces*, v. 11, n. 1, 2005.
- [18] BENVENUTTI, E. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, n. 1, 2009.
- [19] BRINKER, C.; SCHERER, G. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. [S.l.]: Academic Press, 1990. 912 p.
- [20] PLUEDDEMANN, E. *Silane Coupling Agents*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1991. 263 p.
- [21] NASSAR, E. et al. Fenilsilicato dopado com eu ii obtido pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1567–1572, 2007.
- [22] FIGUEIRA, R. et al. Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation. *Coatings*, v. 6, n. 3, p. 12, 2016.
- [23] CAMBON, J. 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.
- [24] KUMAK, A.; STEPHENSON, L.; MURRAY, J. Self-healing coatings for steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, p. 244–253, 03 2006.
- [25] STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEL, I.; SZCZYGIEL, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. *Journal of Materials Science*, v. 48, 12 2013.
- [26] KIM, H.; YARIN, A.; LEE, M. Self-healing corrosion protection film for marine environment. *Composites Part B: Engineering*, v. 182, p. 107598, 11 2019.
- [27] HUGHES, A. et al. Coatings for corrosion prevention based on rare earths. In: *[S.l.: sun.]*. [S.l.: s.n.], 2014. p. 186–232.
- [28] 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.

- [29] TIRINGER, U. et al. Hybrid sol gel coatings based on gptms/teos containing colloidal sio<sub>2</sub> and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-t6. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 85, 03 2018.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] SINGH, S. et al. Sol-gel microencapsulation of corrosion inhibitors for metal protection. *Journal Name*, 2017.
- [36] PATEL, A. et al. Microencapsulation of corrosion inhibitors using sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 72, n. 2, p. 258–263, 2015.
- [37] SRINIVASAN, M. S. *Corrosion Engineering*. [S.l.]: ???, ???
- [38] POLYAKOV, A. V. *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*. [S.l.]: Springer, 2013.
- [39] ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. [S.l.]: ???, ???
- [40] PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; OOM, 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.
- [41] DAUDT, N.; MENEZES, T.; FERREIRA, J. O efeito da adição de inibidores de corrosão em filmes a base de monossilanos no ação protetora ao aço carbono. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, p. 12–19, 2013.
- [42] PIERRE, A. *Introduction to Sol-Gel Processing*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2020. 716 p.

- [43] 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.
- [44] WRIGHT, J.; SOMMERDUK, N. *Sol-gel materials: chemistry and applications*. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2000. 136 p.
- [45] KLEIN, L. C. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. 1. ed. [S.l.]: William Andrew, 1988. 428 p.
- [46] LEVY, D.; ZAYAT, M. *The Sol-Gel Handbook*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2015. 375-376 p. ISBN 9783527334865.
- [47] ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2004. 832 p.
- [48] TESORO, G.; WU, Y. Silane coupling agents. the role of the organofunctional group. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 5, n. 01, p. 771–784, 1991.
- [49] ARKLES, B. e. a. Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 6, n. 01, p. 193–206, 1992.
- [50] SCHERER, G. Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 03, p. 77–92, 1988.
- [51] GARCÍA-GONZÁLEZ, C. e. a. Supercritical drying of aerogels using co2: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, n. 06, p. 297–306, 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] GHARMANI, P.; SARABI, A.; ROSHAN, S. Cerium containing ph-responsive microcapsule for smart coating application: Characterization and corrosion study. *Surface and Coatings Technology*, v. 427, 12 2021.
- [55] 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.
- [56] PIMENTA, J. M. d. S. *Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias*. 69 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Porto, Porto, 2014.

- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] FREIRE, C. B. F. Dissertação (Mestrado), *Microencapsulação de Bifidobacterium BB-12 com agentes prebióticos pelo método de spray drying: caracterização e aplicação das microcápsulas*. Florianópolis: [s.n.], 2013.
- [60] SOUZA, M. O potencial das microcápsulas. *Jornal do Conselho Regional de Química*, v. 51, 2001.
- [61] COOK, M. e. a. Microencapsulation of probiotics for gastrointestinal delivery. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, v. 162, p. 56–67, 06 2012.
- [62] 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.
- [63] THABIT, N. A.; MAKHLOUF, A. S. H. Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings - a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 303, 11 2015.
- [64] GIL, C. S. B. *Materiais a base de coligênio com capacidade de autorreparo*. Belo Horizonte: [s.n.], 2013.
- [65] CIRIMINNA, R. et al. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 111, n. 2, p. 765–789, 2011.
- [66] LARRUDÉ, D. R. G. *Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas*. Dissertação (Master's thesis), Rio de Janeiro, 2011.
- [67] COSTA, F. *Microscopia eletrônica de varredura: potencialidades e aplicações*. Dissertação (Master's thesis), 2016.
- [68] GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017.
- [69] REIMER, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2013.