

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Programa de Pós-graduação em Química**

Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira

**SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS  
INTELIGENTES AUTORREPARADORES A PARTIR DO BIO-ÓLEO DE  
*EUCALYPTUS SP.***

**Belo Horizonte**

**2024**

UFMG/ICEX/DQ. 1634

T. 746

Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira

**SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS  
INTELIGENTES AUTORREPARADORES A PARTIR DO BIO-ÓLEO DE  
*EUCALYPTUS SP.***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa

**Belo Horizonte**

**2024**

Ficha Catalográfica

N778s  
2024  
T Nogueira, Pedro Henrique Barbosa de Oliveira.  
Síntese e funcionalização de revestimentos anticorrosivos inteligentes autorreparadores a partir do bio-óleo de Eucalyptus sp. [manuscrito] / Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira. 2024.  
190 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 171-186.

Apêndices: f. 187-190.

1. Físico-química – Teses. 2. Eucalipto – Teses. 3. Revestimentos – Teses. 4. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 5. Óleos e gorduras – Teses. 6. Termogravimetria – Teses. 7. Eletroquímica – Teses. 8. Poliuretanas – Teses. 9. Espectroscopia de impedância – Teses. 10. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 11. Biomassa – Teses. I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



## **"Síntese e Funcionalização de Revestimentos Anticorrosivos Inteligentes Autorreparadores a Partir do Bio-óleo de Eucalyptus SP"**

**Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora  
UFMG

Prof. Breno Nonato de Melo  
UFES

Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos  
UFOP

Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
UFMG

Prof. Túlio Matencio  
UFMG

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 2024.

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Cláudio Gouvêa dos Santos, Usuário Externo**, em 13/12/2024, às 18:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro**, em 15/12/2024, às 15:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Breno Nonato de Melo, Usuário Externo**, em 16/12/2024, às 13:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanya Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior**, em 06/01/2025, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 06/01/2025, às 15:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3809259** e o código CRC **7EB28F57**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me deu sabedoria e força para a realização dessa etapa em minha vida em meio a todos os contratempos.

Aos meus pais, Gilberto e Celinha pela educação, carinho e compreensão. A minha irmã Carolina e sobrinhas Clara e Luna pela torcida e apoio. Agradeço minha noiva Isabela por todo amor, paciência e por ser meu porto seguro em todos os momentos.

A minha professora, orientadora e inspiração, Professora Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa, pela oportunidade, pelo apoio incondicional, atenção, supervisão de todo o estudo. A minha amiga, professora, orientadora e quem me iniciou no mundo da corrosão e pesquisa, Dra. Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman. À minha amiga e professora Dra. Renata Costa Silva Araujo pela confiança, amizade e contribuição para o trabalho.

A todos os colaboradores do LEC e LABIOMASS em especial ao Yuri, Ítalo, Poliana, Júlio pela grande contribuição ao trabalho.

Aos professores; Dr. Amary Cesar Ferreira e Dra. Luiza de Marilac Pereira Dolabella e todos os amigos do Departamento de Química da UFMG.

Agradeço ao meu amigo Henrique Luz pela amizade e grande contribuição para o trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Cotting e a todos os colaboradores do laboratório de corrosão da engenharia química.

A CAPES, pela concessão de bolsa de doutorado e incentivo a pesquisa. À UFMG, ao programa de Pós-Graduação em Química.

*“A verdadeira batalha só  
começa quando você acha que  
não dá mais...”*

*Mestra Genkai*

## RESUMO

A busca por alternativas ecologicamente corretas aos polímeros derivados de petróleo tem impulsionado o desenvolvimento de soluções sustentáveis na indústria de revestimentos. Neste contexto, este trabalho investigou o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos de poliuretano (PU) derivados de bio-óleo de *Eucalyptus* modificado para aplicações em proteção anticorrosiva sustentável. A modificação química do bio-óleo, compreendendo as etapas de epoxidação e subsequente introdução de grupos hidroxílicos e cadeias alifáticas longas, resultou em um aumento significativo no teor de hidroxilas e na solubilidade do material, conferindo propriedades aprimoradas aos revestimentos em relação àqueles formulados com bio-óleo não modificado. A análise termogravimétrica (TGA) demonstrou um incremento de 50 °C na temperatura de início de degradação térmica. Caracterizações eletroquímicas revelaram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos (+0,204 V vs. Ag/AgCl), acompanhado por uma redução de seis vezes nas taxas de corrosão e um aumento superior a três ordens de magnitude no módulo de impedância ( $|Z|$ ), comprovando a melhoria no desempenho anticorrosivo dos revestimentos modificados. Com o objetivo de conferir propriedades de autorreparo, microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato de hexametileno (HDI), com diâmetro médio de  $44 \pm 2 \mu\text{m}$  e fração líquida de aproximadamente 40% em massa, foram incorporadas à matriz polimérica. A adição de até 20% em massa de microcápsulas não afetou significativamente as propriedades mecânicas de adesão e dureza dos revestimentos. Ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5% (m/v) durante 30 dias demonstraram uma redução de quatro ordens de magnitude ( $10^4$ ) na taxa de corrosão das amostras contendo microcápsulas, resultado corroborado por análise visual e técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), confirmando o mecanismo de autorreparo. A estratégia de combinação do bio-óleo modificado com microcápsulas contendo HDI demonstra o potencial da química verde para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho com menor impacto ambiental.

**Palavras-chave:** bio-óleo de eucalipto; revestimentos anticorrosivos; autorreparo; microcápsulas; sustentabilidade.

## ABSTRACT

The pursuit of environmentally friendly alternatives to petroleum-derived polymers has driven the development of sustainable solutions in the coatings industry. In this context, this work investigated the development and characterization of polyurethane (PU) coatings derived from modified *Eucalyptus* bio-oil for applications in sustainable anticorrosive protection. The chemical modification of the bio-oil, comprising epoxidation and subsequent introduction of hydroxyl groups and long aliphatic chains, resulted in a significant increase in hydroxyl content and material solubility, conferring enhanced properties to the coatings compared to those formulated with unmodified bio-oil. Thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated a 50 °C increase in the initial degradation temperature. Electrochemical characterizations revealed a shift of the corrosion potential to more anodic values (+0.204 V vs. Ag/AgCl), accompanied by a six-fold reduction in corrosion rates and an increase of more than three orders of magnitude in the impedance modulus ( $|Z|$ ), confirming the improved anticorrosive performance of the modified coatings. Aiming to impart self-healing properties, polyurethane microcapsules containing hexamethylene diisocyanate (HDI), with an average diameter of  $44 \pm 2 \mu\text{m}$  and a liquid core content of approximately 40 wt%, were incorporated into the polymeric matrix. The addition of up to 20 wt% of microcapsules did not significantly affect the mechanical properties of adhesion and hardness of the coatings. Immersion tests in 3.5 wt% (m/v) aqueous NaCl solution for 30 days demonstrated a four-order-of-magnitude ( $10^4$ ) reduction in the corrosion rate of the microcapsule-containing samples, a result corroborated by visual analysis and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, confirming the self-healing mechanism. The strategy of combining modified bio-oil with HDI-containing microcapsules demonstrates the potential of green chemistry for the development of high-performance materials with a reduced environmental impact.

**Keywords:** eucalyptus bio-oil; anticorrosive coatings; self-healing; microcapsules; sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do ciclo dos metais (a) e principais mecanismos de corrosão metálica (b). Adaptado (Pedferri, Pietro 2018, Zarras and Stenger-Smith 2014). .....	27
Figura 2: Ilustração do processo de corrosão, com destaque para as reações de oxidação e redução que ocorrem no metal em meios aquoso e seco, mostrando a formação de produtos de corrosão. ....	27
Figura 3: Esquema dos principais constituintes de revestimentos orgânicos. Adaptado (Gentil 2011). ....	31
Figura 4: Ilustração da reação de polimerização entre um poliol (com múltiplos grupos hidroxila, -OH) e um diisocianato (com dois grupos isocianato, -NCO), mostrando a formação da ligação uretano e a estrutura do polímero poliuretano resultante. Adaptado (Golofit, Preston 2023). ....	34
Figura 5: Representação passo a passo do mecanismo de adição nucleofílica de um álcool a um isocianato, resultando na formação da ligação uretano, com detalhes sobre o ataque nucleofílico, a transferência de próton e a formação do produto final. Adaptado (Silva 2013). .....	34
Figura 6: Representação passo a passo do mecanismo de reação entre um grupo isocianato (-NCO) e uma molécula de água (H <sub>2</sub> O), mostrando a formação de um ácido carbâmico intermediário, que se decompõe em ureia e dióxido de carbono. Adaptado (Ashenurst 2017). .....	35
Figura 7: Ilustração do processo de pirólise da biomassa, mostrando as diferentes etapas e os principais produtos obtidos, como bio-óleo, biochar (carvão vegetal) e gases. ....	36
Figura 8: Principais tipos de defeitos que podem afetar a qualidade e o desempenho de um sistema de revestimento, Adaptado (Blaiszik et al. 2010). ....	38
Figura 9: Esquema ilustrativo da atuação do gatilho de temperatura em um sistema de revestimento composto por dois domínios com diferentes temperaturas de transição vítrea (T <sub>g</sub> e T <sub>g</sub> '). ....	40
Figura 10: Esquemas ilustrativos de dois sistemas de revestimento com agentes reparadores: (a) encapsulados em microcápsulas e (b) inseridos em canais pré-formados. ....	41
Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de atuação de um revestimento inteligente com gatilho mecânico contendo cápsulas preenchidas com agentes de reparo. ....	42
Figura 12: Representação esquemática da primeira etapa na síntese de microcápsulas por emulsão e polimerização interfacial, ilustrando a separação de fases e o pré-encapsulamento do material desejado. Adaptado (Dubey 2009, He et al. 2019). ....	43
Figura 13: Representação esquemática da segunda etapa na síntese de microcápsulas por emulsão e polimerização interfacial, ilustrando a polimerização in situ e o crescimento da parede da microcápsula. Adaptado (Dubey 2009, He et al. 2019). ....	44
Figura 14: Representação esquemática da interface eletrodo de trabalho/meio na forma de um circuito elétrico equivalente. Adaptado (Santos et al. 2004). ....	47
Figura 15: Representação dos diagramas obtidos em uma análise de impedância eletroquímica. Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b). Adaptado (Santos et al. 2004). ....	47
Figura 16: Diagramas de Bode para um metal revestido com uma tinta sem defeitos (a) e com defeitos ou degradada (b). Adaptado (Bastos 1999). ....	49

Figura 17: Análise do impacto do extrato de oliva (a) e do fosfato de zircônia (b) na impedância do aço revestido com o auxílio do diagrama de Nyquist (b). Adaptado (Huang et al. 2017, Jamshidnejad et al. 2018). .....	50
Figura 18: Diagramas de Nyquist e Bode obtidos das amostras ensaiadas em solução 10% NaCl saturada com CO <sub>2</sub> no intervalo de 96 h. Adaptado (Xu et al. 2020).....	51
Figura 19: Diagramas de Bode do aço carbono revestido com revestimento epóxi aditivada e não aditivada com microcápsulas após 24 horas e 14 dias de imersão em solução salina. Adaptado (Samadzadeh et al. 2011). .....	52
Figura 20: Evolução nas publicações entre 1951 e 2024 sobre: "Polyurethane coating", "Organic coating" e "Bio based polyurethane" (ScienceDirect.com, acesso em 02/2024).....	53
Figura 21: Evolução nas publicações entre 1951 e 2024 sobre: "Auto healing coating", "Microencapsulation" e "Bio oil" ( ScienceDirect.com, acesso em 02/2024).....	54
Figura 22: Impacto da introdução de nanocristais de celulose nas propriedades eletroquímicas do revestimento de poliuretano. Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b). Adaptado (Mekonnen et al. 2021).....	56
Figura 23: Representação da rota química de produção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona.....	64
Figura 24: Rota da modificação química do bio-óleo com ácido ricinoleico para síntese de revestimento com mais sítios flexíveis. ....	65
Figura 25: Espectros de FTIR obtidos a partir do óleo de mamona e do ácido ricinoleico isolado. ....	75
Figura 26: Espectros de FTIR obtidos a partir do bio-óleo bruto e do bio-óleo destilado.	76
Figura 27: Espectros de FTIR obtidos a partir do bio-óleo destilado, epoxidado e modificado (etapas da modificação do bio-óleo destilado). ....	78
Figura 28: Comparação de curvas TG (a) e DTG (b) do óleo de mamona, bio-óleo destilado, blenda 50% m/m BO e OM e bio-óleo modificado obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	80
Figura 29: Aspecto visual da viscosidade do bio-óleo destilado (a), óleo de mamona (b) e bio-óleo modificado (c). ....	82
Figura 30: Imagens das superfícies metálicas revestida com filme de bio-óleo destilado puro (BOp) (a), mistura de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) (b) e bio-óleo modificado (BOM) (c).....	84
Figura 31: Espectros de FTIR dos poliuretanos de bio-óleo destilado puro (BOp), mistura de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) e bio-óleo modificado (BOM). ....	85
Figura 32: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os três sistemas de poliuretano sintetizados (BOp, BOp+OM e BOM), obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	87
Figura 33: Representação esquemática da estrutura do bio-óleo modificado, destacando os sítios rígidos e flexíveis.....	89
Figura 34: Imagens de cortes em X dos revestimentos de bio-óleo puro (a), mistura bio-óleo/óleo de mamona (b) e bio-óleo modificado (c), com suas respectivas classificações de acordo com a norma ASTM D3359.....	89
Figura 35: Representação esquemática da estrutura do poliuretano sintetizado sem a atuação de forças estéricas (a) e com atuação de forças (b). ....	91
Figura 36: Imagens de MEV das superfícies de fratura de um elastômero de PU feito de bio-óleo destilado (a, b) e bio-óleo modificado (c, e). ....	92

Figura 37: Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em meio NaCl 3,5% para a placa de controle, BOp, BOp+OM e BOm em um intervalo de tempo de 2 horas (a). Evolução dos potenciais de corrosão ao longo de 30 dias (b). Ensaio de polarização linear realizados após 24h e 30 dias (c, d).....	94
Figura 38: Representação da modelagem realizada por software para obtenção da corrente de corrosão (AutoLab 2018).....	96
Figura 39: Imagens da superfície exposta à solução salina após 30 dias de imersão dos revestimentos BOp (a), BOp+OM (b) e BOm (c). .....	98
Figura 40: Representação dos circuitos equivalentes correspondentes aos processos eletroquímicos observados na interface metal-eletrólito (a) e na interface metal revestido-eletrólito em intervalos progressivos de degradação (b, c, d).....	100
Figura 41: Diagramas de Nyquist obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: (a) placa de controle, (b) bio-óleo puro (BOp), (c) blenda de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) e (d) bio-óleo modificado (BOm).....	101
Figura 42: Diagramas de Bode obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: (a) placa de controle, (b) bio-óleo puro (BOp), (c) blenda de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) e (d) bio-óleo modificado (BOm).....	102
Figura 43: Diagramas comparativos de Nyquist (a,b) e Bode (c, d, e, f) dos sistemas estudados após 24 horas e 30 dias de imersão em meio de NaCl 3,5 %. .....	106
Figura 44: Representação de todos os processos da síntese das microcápsulas: Emulsão (a), adição do material do núcleo (HDI) (b), adição do formador de parede (PMDI) (c), adição do 1,4-butanodiol e polimerização interfacial (d). Detalhe da polimerização na interfacial.	114
Figura 45: Representação do perfil da curva de termogravimetria das microcápsulas. A região delimitada fornece o percentual de massa perdida do HDI encapsulado. ....	116
Figura 46: Representação das duas camadas de revestimentos nos sistemas sem microcápsulas (a) e com 10% ou 20% de microcápsulas. ....	118
Figura 47: Amostras de aço carbono 1020 (2 cm x 2 cm x 0,1 cm) utilizadas no teste de imersão em solução salina (3,5 % NaCl). .....	118
Figura 48: Amostras de aço carbono revestidas com o filme BOm (a) e aditivadas, com 10 % (BOM10) de microcápsulas e 20 % (BOM20) (b) .....	118
Figura 49: Amostras revestidas e danificadas com o filme BOm (a) e aditivadas, com 10 % (BOM10) de microcápsulas e 20 % (BOM20) (b) .....	119
Figura 50: Broca manual utilizada para produção dos defeitos na superfície dos revestimentos (a). Formato em detalhe da extremidade da broca (b) (c).....	120
Figura 51: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 7 (1500 rpm, 70 °C e 15 % GA) com ampliação de 10X (b, c, d). .....	122
Figura 52: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 2 (1000 rpm, 60 °C e 5 % GA) com ampliação de 10X (b, c) e 20X (d).....	123
Figura 53: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 4 (1500 rpm, 40 °C e 5% GA) com ampliação de 20X (b, c) e 10X (d).....	124
Figura 54: Microcápsulas obtidas após a filtração (a). microcápsulas grandes (b), desformes (c) e pequenas (d) em relação à uma régua milimetrada. ....	126
Figura 55: Relação entre rendimento e fração do núcleo com a velocidade de agitação (a, b) e rendimento e diâmetro medico com a quantidade de goma arábica (c, d). ....	128

Figura 56: Detalhe das ripas formadas em altas temperaturas (a), análise morfológica das microcápsulas produzidas em temperatura de 60 °C, com ampliação de 10X e 100X (b, c) e microcápsulas sintetizadas sob agitação de 750 rpm com ampliação de 50X (d). .....	130
Figura 57: Análise morfológica das microcápsulas produzidas nas amostras 21 com ampliação de 10X (a) e 20 com ampliação de 10X, 20X e 100X respectivamente (b, c, d). .....	131
Figura 58: Distribuição dos valores de diâmetro médio (a) e comparação entre as distribuições das quatro amostras selecionadas. ....	131
Figura 59: Espectros de FTIR obtidos para o 1,4-butanodiol, HDI, PMDI, microcápsula íntegra e parede das microcápsulas isoladas. ....	133
Figura 60: Curvas de TG (a) e DTG (b) da microcápsula íntegra, parede da microcápsula isolada e HDI, obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	135
Figura 61: Microscopia eletrônica de varredura de uma microcápsula íntegra (a) e rompidas (b, c, d). Microcápsula trincada e médias de espessura da parede (e, f). ....	137
Figura 62: Placas revestidas BOM20 (a) e BOM (b). Detalhes da borda das respectivas placas (c e d). ....	138
Figura 63: Espectros de FTIR das microcápsulas, do revestimento de bio-óleo não aditivado (BOM), aditivado com 10% em massa de microcápsulas (BOM10) e 20% (BOM20). ....	139
Figura 64: Curvas de TG (a) e DTG (b) dos revestimentos baseados em bio-óleo aditivados e não aditivados, obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	141
Figura 65: Micrografias das microcápsulas inseridas na matriz do revestimento BOM (a, b) e defeitos causados por falha de coesão (c, d). ....	142
Figura 66: Imagens de cortes em X dos revestimentos BOM (a), BOM10 (b) e BOM20 (c) suas respectivas classificações de acordo com a norma ASTM D3359. ....	143
Figura 67: Imagens de microscopia ótica do aglomerado de microcápsulas íntegro (a) e atingido (b) e dos cortes em regiões planas (c, e) do sistema BOM20. ....	144
Figura 68: Monitoramento da corrosão em sistemas aditivados e não aditivados a cada 5 dias durante 30 dias de imersão. ....	145
Figura 69: Representação da formação da poliureia na interface da fase aquosa e o diisocianato. ....	146
Figura 70: Micrografias óticas das amostras na aditivadas do ensaio de imersão. Antes de imersão (a, b) e após 30 dias de imersão (c, d). ....	147
Figura 71: Micrografias óticas das amostras aditivadas do ensaio de imersão. Antes de imersão (a, b) e após 30 dias de imersão (c, d). ....	148
Figura 72: Representação da estrutura da poliureia na região danificada(a). Evolução de CO <sub>2</sub> durante as reações do HDI com o eletrólito (b). ....	150
Figura 73: Micrografias óticas das amostras aditivadas após 30 dias de imersão, evidenciando uma região de reparo integral (a) e com estrutura irregular (b). ....	150
Figura 74: Evolução dos potenciais de equilíbrio da amostra de controle e dos revestimentos BOM, BOMd, BOM10, BOM10d e BOM20d ao logo de 30 dias de imersão em solução salina 3,5 % NaCl. ....	152
Figura 75: Curvas de resistência à polarização linear (LP) obtidas a partir da placa de controle e dos sistemas BOM, aditivado (BOM10), e com defeito (BOMd, BOM10d e BOM20d) após 24 horas de 30 dias de imersão. ....	152

Figura 76: Diagramas de Nyquist obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: BOM (a), BOMd (b), BOM10 (c), BOM10d (d) e BOM20d (e). Variação do valor $R_s+R_{ct}$ durante 30 dias (f).....	156
Figura 77: Diagramas de Bode obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: BOM (a), BOMd (b), BOM10 (c), BOM10d (d) e BOM20d (f). Evolução do módulo de impedância com o tempo (f). .....	159
Figura 78: Diagramas comparativos de Nyquist (a,b) e Bode (c, d, e, f) dos sistemas BOM, BOMd, BOM10, BOM10d e BOM20d após 24 horas e 30 dias de imersão em meio de NaCl 3,5 % m/m.....	163
Figura 79: Diagramas de Bode do sistema BOMd da placa de controle (a) e do sistema BOM e BOM2 (b).....	166

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos presentes na fase orgânica do bio-óleo produzido a partir da pirolise do Pau Rosa da Birmânia. Adaptado (Zhang et al. 2007).....	37
Tabela 2: Principais métodos utilizados na síntese de microcápsulas. Adaptado (Baptiste Restrepo 2012).....	42
Tabela 3: Faixas de absorção referentes aos grupos funcionais de maior interesse do bio-óleo bruto e destilado.....	77
Tabela 4: Valores do número de hidroxilas reativas medidos a partir do óleo de mamona, bio-óleo destilado e bio-óleo modificado baseado na norma ASTM.....	83
Tabela 5: Intervalos de degradação térmica e variação percentual da perda de massa para os revestimentos baseados em bio-óleo destilado puro (BOp), blenda 50 % bio-óleo e óleo de mamona (BOp+OM) e em bio-óleo modificado (BOM).....	88
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das técnicas de OCP, LP e taxas de corrosão calculadas por software para os três revestimentos analisados após 24 horas e 30 dias.....	98
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos ( $R_s+R_{ct}$ ) e ( $R_p$ em 0,01 Hz) obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica para os sistemas após 24 horas, 15 dias e 30 dias de imersão.....	104
Tabela 8: Fatores e níveis estudados para a síntese das microcápsulas (velocidade de rotação, temperatura e % m/m de GA).....	114
Tabela 9: Valores de diâmetro médio das microcápsulas, fração do material de núcleo e rendimento das sínteses realizadas.....	127
Tabela 10: Relação das amostras com melhores resultados morfológicos e seus parâmetros de síntese.....	129
Tabela 11: Valores da espessura média inicial obtidas para todos os sistemas através de um medidor digital.....	138
Tabela 12: Principais grupos funcionais referentes à estrutura da matriz poliuretânica.....	140
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das técnicas de OCP, LP e taxas de corrosão calculadas por software para os sistemas aditivados, não aditivados e com defeitos, analisados após 24 horas e 30 dias.....	154
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos ( $R_s+R_{ct}$ ) e ( $R_p$ em 0,01 Hz) obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica para a placa de controle e os sistemas aditivados e não aditivados após 24 horas, 15 dias e 30 dias de imersão.....	157

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/O	Água em óleo
A/O/A	Água em óleo em água
AC	Corrente alternada
BO+OM	Revestimento de blenda de bio-óleo e óleo de mamona (1:1)
BOm	Revestimento de bio-óleo modificado
BOm10	Revestimento de bio-óleo modificado com 10 % em massa de microcápsulas
BOm10d	Revestimento de bio-óleo modificado com 10 % em massa de microcápsulas danificado
BOm20	Revestimento de bio-óleo modificado com 20 % em massa de microcápsulas
BOm20d	Revestimento de bio-óleo modificado com 20 % em massa de microcápsulas danificado
BOmd	Revestimento de bio-óleo modificado danificado
BOp	Revestimento de bio-óleo puro destilado
DCE	Dupla camada elétrica
DL	<i>Double-layer</i> – Dupla camada
DTG	Termogravimetria derivada
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> – Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i> – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HDI	Hexametileno diisocianato
HSs	<i>Hard segments</i> – Segmentos rígidos
IPDI	Isoforona diisocianato
LEC	Laboratório de Ensaio de Combustíveis
LP	<i>Linear polarization</i> – Polarização linear
MDI	Difenilmetano diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

NACE        *National Association of Corrosion Engineers* – Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão.

O/A        Óleo em água

O/A/O      Óleo em água em óleo

OCP        *Open circuit potential* – Potencial de circuito aberto

OM         Óleo de mamona

PMDI      Difenilmetano diisocianato polimérico

PTV        *Particle tracking velocimetry* – Velocimetria por acompanhamento de partículas

PU         Poliuretano

PVC        Poli-(cloreto de vinila)

SSs        Soft segments – Segmentos flexíveis

TBAB      Brometo de tetra-n-butilamônio

TDI        Tolueno diisocianato

TG         Termogravimetria

TGA        Análise termogravimétrica

VOCs      *Volatile Organic Compound* – Compostos orgânicos voláteis

## SUMÁRIO

<b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E RELEVÂNCIA .....</b>	<b>20</b>
1.1 Introdução .....	20
1.2 Objetivos .....	23
1.3 Objetivos específicos .....	23
1.4 Relevância do trabalho .....	24
1.5 Estrutura da tese .....	25
<b>CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
2.1 Corrosão metálica, conceitos e impactos na sociedade .....	26
2.2 Revestimentos orgânicos e seus componentes .....	29
2.3 Revestimentos de poliuretano .....	33
2.3.1 Polióis renováveis .....	35
2.3.2 Bio-óleo .....	36
2.4 Revestimentos inteligentes (Smartcoatings) .....	38
2.4.1 Revestimentos auto reparadores e microencapsulação .....	41
2.5 Técnicas avaliativas em revestimentos orgânicos .....	44
2.5.1 Ensaio acelerados de corrosão .....	44
2.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	45
2.6 Estado da arte .....	52
<b>CAPITULO 3 – REVESTIMENTOS DE POLIURETANO À BASE DE BIO-ÓLEO: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL À PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO ..</b>	<b>60</b>
3.1 Introdução .....	60
3.2 Objetivos .....	62
3.3 Objetivos específicos .....	62
3.4 Metodologia e materiais .....	63
3.4.1 Tratamento da matéria prima e síntese do bio-óleo modificado .....	63
3.4.1.1 Produção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona .....	63
3.4.1.2 Epoxidação .....	65
3.4.1.3 Abertura do anel oxirano com o ácido ricinoleico .....	66
3.4.2 Síntese do revestimento de poliuretano .....	66
3.4.3 Caracterizações .....	68
3.4.3.1 Determinação do número de hidroxilas ativas e do valor de acidez .....	68
3.4.3.2 Viscosidade cinemática .....	69

3.4.3.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FTIR) .....	70
3.4.3.4	Termogravimetria (TG/DTG) .....	70
3.4.3.5	Espessura, adesão e teste de dureza ao lápis .....	70
3.4.4	Caracterização eletroquímica .....	72
3.4.4.1	Potencial de circuito aberto (OCP) e polarização linear (LP) .....	72
3.4.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	73
<b>3.5</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>74</b>
3.5.1	Síntese do ácido ricinoleico e valor de acidez .....	74
3.5.2	Síntese e caracterização do bio-óleo modificado .....	76
3.5.3	Síntese, aplicação e caracterização dos revestimentos de poliuretano .....	84
3.5.4	Caracterizações mecânicas .....	89
3.5.5	Caracterização eletroquímica .....	94
3.5.5.1	Potencial de circuito aberto (OCP) e Polarização linear (LP) .....	94
3.5.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	99
3.6	Considerações finais .....	106
3.7	Conclusões parciais .....	107
<b>CAPITULO 4 – FUNCIONALIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE BIO-ÓLEO PARA AUTORREPARO .....</b>		<b>109</b>
4.1	Introdução .....	109
4.2	Objetivos .....	111
4.2.1	Objetivos específicos .....	112
4.3	Metodologia e materiais .....	112
4.3.1	Síntese das microcápsulas de poliuretano via polimerização interfacial .....	113
4.3.2	Caracterização das microcápsulas de poliuretano .....	115
4.3.2.1	Morfologia, rendimento e tamanho médio .....	115
4.3.2.2	Caracterizações físico-química e térmica .....	116
4.3.3	Aditivação e aplicação do revestimento inteligente .....	117
4.3.4	Caracterização dos revestimentos inteligentes .....	118
4.4	Resultados .....	120
4.4.1	Aspecto geral das microcápsulas de poliuretano .....	120
4.4.2	Morfologia, rendimento e tamanho médio .....	126
4.4.3	Caracterização físico-química e térmica das microcápsulas .....	132
4.4.4	Síntese e caracterização do revestimento inteligente de bio-óleo .....	138
4.4.5	Teste de imersão .....	145

4.4.6	Caracterizações eletroquímicas .....	151
4.4.6.1	Resistência à polarização linear e taxa de corrosão .....	151
4.4.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	155
4.5	Considerações finais .....	165
4.6	Conclusões parciais.....	166
<b>CAPITULO 5 - CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>		<b>169</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>171</b>
<b>APÊNDICE A – Planejamento experimental .....</b>		<b>187</b>
<b>APÊNDICE B – Micrografias adicionais .....</b>		<b>188</b>

## Capítulo 1

# Introdução, Objetivos e Relevância

### 1.1 Introdução

A corrosão representa um desafio significativo para a indústria e a sociedade, gerando perdas econômicas substanciais e impactos ambientais consideráveis. De acordo com um estudo da NACE International, os custos globais da corrosão ultrapassam US\$ 2,5 trilhões, correspondendo à 3,4 % do PIB mundial. Esses custos incluem a substituição de equipamentos, a perda de eficiência operacional e os gastos com manutenção. O relatório também indicou que a implementação de práticas eficazes de controle da corrosão poderia gerar economias de custos da ordem de 35%, equivalentes a aproximadamente US\$ 875 bilhões (Koch *et al.*, 2016). Além disso, a corrosão pode levar à liberação de substâncias tóxicas no meio ambiente, contaminação de água e solo, e à geração de resíduos, agravando os problemas ambientais.

A indústria de petróleo e gás, por exemplo, é uma das mais afetadas pela corrosão, com cerca de 60% dos custos fixos destinados a medidas de controle e substituição de equipamentos danificados. Nesse contexto, o desenvolvimento de soluções inovadoras para a proteção contra a corrosão é fundamental. (Anselmo *et al.*, 2006).

Os poliuretanos (PUs) destacam-se como uma classe de polímeros versáteis, com propriedades que os tornam materiais excepcionais para diversas aplicações, incluindo revestimentos anticorrosivos. Sua resistência ao desgaste, estabilidade química e térmica, hidrofobicidade e excelente adesão a diversos substratos contribuem para a formação de filmes protetores eficazes contra a corrosão (Akindoyo *et al.*, 2016; Błażek; Datta, 2019; Ghasemlou *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2020). Além disso, a flexibilidade dos poliuretanos permite a acomodação de deformações e tensões, garantindo a integridade do revestimento ao longo do tempo. Projeta-se que o mercado global de poliuretanos alcance US\$ 101 bilhões até 2028, com um crescimento anual de 4,0% (Research, <https://www.vantagemarketresearch.com>, 2023; Singh *et al.*, 2020).

No contexto dos revestimentos anticorrosivos, os PUs assumem um papel fundamental devido à sua versatilidade e capacidade de formar uma barreira protetora eficaz contra a degradação do substrato metálico. Essa função crucial é desempenhada através da separação física do substrato do ambiente agressivo que promove ou acelera sua oxidação (Sørensen *et al.*, 2009).

O desenvolvimento sustentável na produção de poliuretano (PU) está direcionando a pesquisa para matérias-primas renováveis. Tradicionalmente derivados de petróleo, os polióis - monômeros hidroxilados essenciais para a síntese de PU - estão agora sendo explorados a partir de diversos recursos renováveis. Esses recursos, incluindo óleos vegetais, ácidos graxos, polissacarídeos, fibras, celulose, amido e resíduos industriais, oferecem vantagens significativas devido à sua abundância, acessibilidade e biodegradabilidade potencial (Błażek; Datta, 2019; Desroches *et al.*, 2012; Nohra *et al.*, 2013; Paraskar *et al.*, 2021).

O óleo de *Jatropha*, por exemplo, já viabilizou o desenvolvimento de revestimentos de PU com propriedades competitivas (Chen *et al.*, 2023). O óleo de soja, outro candidato promissor, demonstra versatilidade em sua aplicação em revestimentos (Paraskar *et al.*, 2020). A lignina, um oligômero aromático natural presente nas paredes celulares das plantas, também foi explorada com sucesso na síntese de PU (Haro *et al.*, 2019; Patel; Patel; Parikh, 2014). No contexto brasileiro, estudos demonstraram a viabilidade do uso de resíduos industriais como alcatrão e piche vegetal provenientes da pirólise do eucalipto para a produção de PU (Araújo; Pasa, 2004; Araújo; Pasa; Melo, 2005). O bio-óleo de eucalipto em si, surge como uma promissora matéria-prima renovável devido à sua complexa composição de compostos orgânicos hidroxilados (Hu; Gholizadeh, 2020; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

O eucalipto se destaca como uma espécie arbórea de grande importância no cenário do reflorestamento em larga escala e na produção de carvão vegetal para a indústria siderúrgica. Durante a pirólise do eucalipto para a obtenção do carvão vegetal, liberam-se gases e compostos voláteis que são condensados e recuperados na forma de bio-óleo. Essa complexa mistura, rica em centenas de moléculas orgânicas hidroxiladas, especialmente fenóis, configura-se como uma promissora matéria-prima renovável, recuperada como subproduto da fabricação de carvão vegetal. Reconhecendo esse potencial, pesquisadores e indústrias intensificam a busca por métodos eficazes para valorizar o bio-óleo, visando o desenvolvimento de produtos químicos de maior valor agregado. Tais esforços visam não apenas promover a sustentabilidade do processo, mas também gerar maior rentabilidade para o setor siderúrgico e florestal (Araújo; Pasa, 2004; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

Embora o bio-óleo de eucalipto apresente grande potencial para a produção de revestimentos de PU, sua aplicação enfrenta desafios relacionados à sua estrutura química predominantemente aromática. Essa característica limita propriedades cruciais como flexibilidade e adesão, impactando negativamente o desempenho final dos revestimentos. O capítulo 3 deste trabalho descreve a modificação estratégica do bio-óleo de eucalipto, visando aprimorar suas propriedades e desenvolver revestimentos de PU com características competitivas e baixo impacto ambiental (Hu; Gholizadeh, 2020; Meier, 2019; Paraskar *et al.*, 2021).

Independentemente da natureza da resina ou das matérias-primas empregadas, revestimentos orgânicos funcionam como barreiras físicas protetoras. No entanto, são inerentemente suscetíveis a falhas e degradação por agentes externos, limitando sua aplicabilidade. Aplicações mais exigentes demandam revestimentos com propriedades aprimoradas, impulsionando o desenvolvimento de filmes com reforços estruturais, inibidores de corrosão, aditivos de adesão, controle de brilho, viscosidade ajustável e outras características específicas para cada aplicação (Lyon; Bingham; Mills, 2016).

O surgimento dos revestimentos inteligentes, também conhecidos como "Smart coatings", representa uma resposta inovadora aos desafios impostos pela degradação e pelo envelhecimento prematuro dos revestimentos tradicionais. Estes materiais inovadores incorporam a capacidade de detectar e responder autonomamente a falhas em sua estrutura, restaurando sua funcionalidade e prolongando significativamente sua vida útil. Entre os revestimentos inteligentes, destacam-se os autorreparadores, que possuem a notável capacidade de agir de forma autônoma ao detectar um defeito, restaurando a integridade do revestimento e protegendo o substrato subjacente (Cole, 2014; Kumar; Stephenson; Murray, 2006).

Esta tese de doutorado investiga o potencial do bio-óleo de eucalipto, subproduto da produção de carvão vegetal, como um recurso renovável promissor para a produção de revestimentos de poliuretano (PU) de alto desempenho. O estudo se concentra na avaliação do bio-óleo destilado puro, misturas de bio-óleo e um novo bio-óleo quimicamente modificado como polióis precursores para a síntese de revestimentos de PU destinados à aplicação em revestimentos anticorrosivos para substratos metálicos. O desempenho dos revestimentos desenvolvidos será avaliado em termos de propriedade térmicas, mecânicas e anticorrosivas, buscando atender às exigências de aplicações industriais e de infraestrutura. Além disso, a tese explora a viabilidade de incorporar funcionalidades inteligentes aos revestimentos de PU à base de bio-óleo, expandindo ainda mais seu potencial de aplicação.

## 1.2 Objetivos

A presente tese de doutorado se concentra na síntese e otimização de revestimentos de poliuretano (PU) inteligentes à base de bio-óleo de *Eucalyptus sp.* para proteção anticorrosiva de aço carbono. O foco principal reside na comparação e aprimoramento de diferentes variações do bio-óleo precursor visando sua adequação à síntese de revestimentos com propriedades anticorrosivas e com capacidade autorreparadora.

## 1.3 Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a estrutura do bio-óleo de *Eucalyptus sp.* para aprimorar suas propriedades físico-químicas e torná-lo um polioli precursor mais adequado para a síntese de revestimentos de PU.
- Comparar as propriedades químicas e térmicas do bio-óleo modificado quimicamente, da blenda física 50% m/m de bio-óleo e óleo de mamona e do bio-óleo bruto (destilado) para determinar a melhor opção para a síntese de PU
- Avaliar e comparar as propriedades térmica, mecânica e eletroquímica dos três sistemas de revestimento de PU desenvolvidos a partir do bio-óleo como polioli precursor.
- Sintetizar microcápsulas de poliuretano através do método de polimerização interfacial. Otimizar os parâmetros de síntese (temperatura, velocidade de agitação e concentração do tensoativo).
- Definir o revestimento de poliuretano com melhores desempenho térmico, mecânico e eletroquímica, e utiliza-lo em um revestimento inteligente através da incorporação das microcápsulas de poliuretano com material reparador monocomponente.
- Avaliar o impacto das microcápsulas nas propriedades estruturais e mecânicas do revestimento, bem como sua efetividade como mecanismo de reparo autônomo através de métodos térmicos, eletroquímicos e óticos.

#### 1.4 Relevância do trabalho

A indústria de revestimentos enfrenta um dilema crucial: atender à demanda por materiais de alta performance enquanto minimiza o impacto ambiental. Os revestimentos à base de petróleo, tradicionalmente utilizados, fornecem excelente desempenho, mas levantam preocupações ambientais devido à sua origem fóssil e à emissão de gases de efeito estufa durante a produção e o descarte.

Nesse contexto, o bio-óleo surge como uma alternativa para o desenvolvimento de revestimentos sustentáveis. Derivado da pirólise da biomassa, o bio-óleo apresenta características químicas que o torna um candidato promissor na produção de revestimento PU. Além disso, o bio-óleo é um coproduto abundante da silvicultura, especialmente no Brasil, onde o eucalipto é uma das principais espécies cultivadas para o reflorestamento, indústria de papel e para produção de carvão vegetal para uso em processos metalúrgicos.

O bio-óleo de *Eucalyptus sp.* apresenta um potencial agregador tecnológico para a indústria de revestimentos, oferecendo uma alternativa sustentável, renovável e com propriedades comparáveis aos revestimentos tradicionais à base de petróleo. Através de pesquisa e desenvolvimento contínuos, os desafios técnicos podem ser superados, abrindo caminho para a produção em larga escala de revestimentos ecologicamente corretos. A indústria de revestimentos que abraçar essa inovação estará à frente da curva, contribuindo para um futuro mais verde e sustentável, em consonância com as demandas industriais, os princípios da economia circular e da responsabilidade ambiental.

Ainda nesse contexto, a funcionalização de revestimentos à base de bio-óleo com capacidade de autorreparo surge como uma proposta inovadora para transformar um subproduto da produção de carvão vegetal em um material inteligente com maior valor agregado.

## 1.5 Estrutura da tese

No capítulo 2 é apresentado um referencial teórico, destacando os processos corrosivos em ligas metálicas, seu impacto na sociedade e formas de controle. Além disso, este capítulo inclui uma revisão dos tipos de revestimentos e biorevestimentos orgânicos utilizados para o recobrimento metálico e as características e melhoramentos que os tornam revestimentos inteligentes. Por fim, este capítulo revisa as técnicas de avaliação de revestimentos orgânicos e contextualiza o estado da arte atual a respeito do tema, considerando o avanço no número de publicações similares e das inovações nas áreas de revestimentos anticorrosivos, bio-óleo de eucalipto, poliuretanos e modificação de bio-óleo.

O capítulo 3, baseado no artigo científico "*Bio-oil-based polyurethane coatings: A sustainable approach to corrosion*", publicado na revista *Progress in Organic Coatings*, apresenta uma investigação sobre o potencial do bio-óleo de *Eucalyptus sp.* como matéria-prima para a produção de revestimentos de poliuretano anticorrosivos para metais. O objetivo deste estudo foi desenvolver revestimentos sustentáveis e eficientes, explorando diferentes formas de bio-óleo e avaliando suas propriedades térmicas, mecânicas e, principalmente, anticorrosivas. Os procedimentos utilizados neste capítulo também estão no depósito da patente de invenção "Processos para síntese de conjugados biopoliol-ricinolato de glicerol e de biopoliuretanos, produtos e uso" sob o número *BR102023016579-6* no Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI).

O Capítulo 4 propõe um avanço inovador: a intensificação do beneficiamento do bio-óleo, conferindo ao revestimento desenvolvido no capítulo anterior, a notável capacidade de autorreparo. Para alcançar essa característica, microcápsulas de poliuretano contendo um agente de cura monocomponente foram introduzidas na matriz dos revestimentos. A capacidade autorreparadora do revestimento foi confirmada através de caracterizações eletroquímicas.

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Corrosão metálica, conceitos e impactos na sociedade

A maioria dos metais, com exceção dos metais nobres, encontram-se na natureza sob a forma de minerais, como sulfetos, óxidos, carbonatos e silicatos. Nessas estruturas, os metais estão quimicamente ligados a elementos como oxigênio, hidrogênio ou carbono, representando seu estado mais estável do ponto de vista termodinâmico (Darain *et al.*, 2015)

Através de processos metalúrgicos, que envolvem conversões térmicas, esses metais são extraídos de seus minerais e convertidos em sua forma metálica pura, ou seja, de maior energia livre. Essa mudança de estado gera um desequilíbrio termodinâmico, com diminuição do nível de entropia. Essa instabilidade cria a força motriz para os processos corrosivos. Portanto, os metais puros tendem a retornar ao seu estado mais estável, recombina-se com os elementos presentes no ambiente (Figura 1a) (Cicek, 2014; Darain *et al.*, 2015).

A corrosão metálica se configura como um processo de degradação gradual que acomete materiais metálicos em virtude da interação com seu ambiente circundante, ocasionando a perda de integridade estrutural e propriedades funcionais. Essa deterioração se manifesta de formas diversas, incluindo a corrosão uniforme, localizada (por exemplo, pite, por frestas e intergranular), galvânica, por fadiga e associada a solicitações mecânicas (Figura 1b). A taxa de corrosão é influenciada por um conjunto de fatores interligados, tais como:

- Composição química do material: O teor de elementos de liga, por exemplo, exerce papel fundamental na resistência à corrosão.
- Propriedades microestruturais: Tamanho de grão e presença de defeitos na estrutura do material influenciam diretamente a suscetibilidade à corrosão.
- Tipo de ambiente: A natureza do meio em que o metal está inserido (aquoso, gasoso ou com presença de sais) impacta significativamente a taxa de corrosão.
- Temperatura: Elevações na temperatura intensificam os processos corrosivos.
- pH: A acidez ou alcalinidade do meio influencia a velocidade das reações de corrosão.

- Presença de íons agressivos: Íons cloreto, por exemplo, são notoriamente agressivos e catalisam a corrosão.

Os impactos negativos da corrosão são de grande relevância, acarretando perdas econômicas consideráveis, falhas estruturais com potencial para ocasionar acidentes graves e danos ao meio ambiente, exigindo medidas preventivas e de mitigação eficazes (Frankel; Li; Scully, 2017; Olsson; Landolt, 2003).

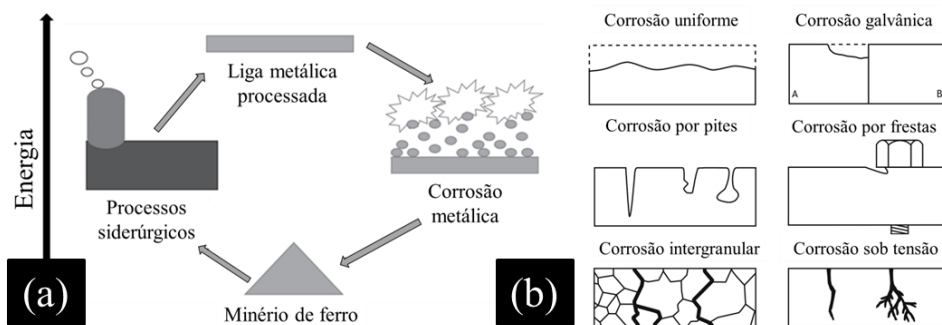


Figura 1: Representação esquemática do ciclo dos metais (a) e principais mecanismos de corrosão metálica (b). Adaptado (Pedefferri, Pietro, 2018; Zarras; Stenger-Smith, 2014).

A corrosão eletroquímica em meios aquosos é a principal causa de deterioração em estruturas metálicas. Esse processo ocorre através de reações de oxirredução, onde o metal (M) base perde elétrons ( $e^-$ ) (oxidação), formando íons metálicos ( $M^{n+}$ ), enquanto agentes oxidantes presentes no meio, como o oxigênio dissolvido (comum em ambientes marinhos) ou íons hidrogênio (comum em ambientes ácidos), ganham elétrons (redução). A presença de um eletrólito, como sais dissolvidos na água, facilita a condução de íons e mantém o processo corrosivo em andamento (Figura 2) (Cicek, 2014).

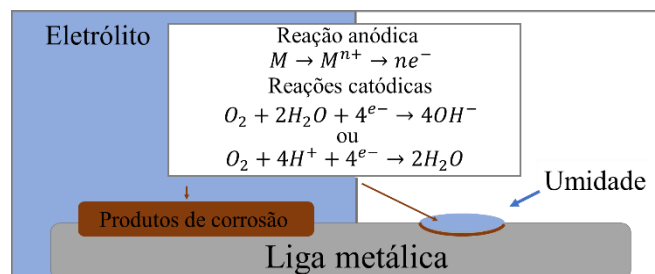


Figura 2: Ilustração do processo de corrosão, com destaque para as reações de oxidação e redução que ocorrem no metal em meios aquoso e seco, mostrando a formação de produtos de corrosão.

A corrosão eletroquímica, mesmo em ambientes secos, encontra condições favoráveis na umidade adsorvida na superfície metálica. Essa fina camada de água, ainda que

imperceptível, serve como local para a formação de uma pilha eletroquímica, dando início ao processo corrosivo.

Diante dos significativos custos associados à corrosão e da necessidade de proteger estruturas metálicas em diversos setores, muitas estratégias de proteção tem sido desenvolvidas, como: A seleção de materiais resistentes à corrosão; como aços inoxidáveis e titânio, é uma opção comum, porém limitada por fatores como custo e peso; a adição de elementos de liga, como cromo e níquel, à composição dos aços, a utilização de inibidores de corrosão; e a aplicação de revestimentos protetores, como revestimentos metálicos, orgânicos e inorgânicos, são outras alternativas eficazes (Carbó, 2008).

O estudo detalhado do ambiente ao qual o material estará exposto é crucial para a seleção estratégica da proteção mais adequada. Essa análise permite identificar os agentes agressivos presentes e determinar a severidade das condições, garantindo a escolha da medida de proteção mais adequada.

Além das medidas preventivas tomadas durante a fabricação do material, como a seleção de ligas resistentes e a adição de elementos de liga, diversas estratégias de proteção podem ser aplicadas posteriormente, combatendo a corrosão de forma contínua. Entre as opções disponíveis, destacam-se:

- **Inibidores químicos:** Substâncias que retardam ou impedem a corrosão, como molibdatos e nitratos para aços, podem ser adicionadas ao meio em contato com o material, bloqueando os sítios de ataque e reduzindo a taxa de corrosão.
- **Revestimentos orgânicos:** Camadas de materiais como tintas epóxi, poliuretanas e acrílicas aplicadas à superfície do metal criam uma barreira física que impede o contato direto com o ambiente corrosivo, protegendo o material subjacente.

A avaliação cuidadosa desses aspectos, combinada com o conhecimento especializado, garante a seleção da medida de proteção mais eficaz para cada caso, combatendo a corrosão de forma eficiente e prolongando a vida útil dos metais (Cicek, 2014; Gentil, 2011; Roberge, 2012; Sedriks, 1986).

A escolha inadequada de aços para aplicações específicas, frequentemente fruto da incompreensão da interação entre o material e o ambiente a que será submetido, se configura como um dos principais fatores dos problemas industriais relacionados à corrosão. Essa negligência na seleção do material ideal abre portas para uma gama de tipos de corrosão,

resultando em falhas prematuras e onerosas em estruturas e materiais metálicos (Carbó, 2008; Gentil, 2011).

A corrosão representa um problema global com graves consequências econômicas e sociais. Estimam-se que os custos anuais da corrosão em todo o mundo superem US\$ 2,5 trilhões, equivalendo a 3,4% do PIB global. Esses custos incluem gastos com manutenção, reparo, substituição de equipamentos, perda de produção e custos com segurança. Além dos impactos econômicos, a corrosão pode causar acidentes, interrupções de serviços essenciais e danos ao meio ambiente. A aplicação de boas práticas de controle da corrosão poderia gerar economias significativas, da ordem de US\$ 875 bilhões anualmente (Koch *et al.*, 2016). Na China, o custo anual com ações relacionadas à corrosão metálica é estimado em US\$ 330 bilhões, e no Canadá, US\$ 51,9 bilhões (Chalker *et al.*, 2021; Hou *et al.*, 2017).

Anselmo *et al.* (2006) demonstraram que a temperatura e a concentração de dióxido de carbono exercem um impacto significativo na estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis supermartensíticos, comprometendo sua resistência à corrosão em ambientes marinhos. Essa suscetibilidade representa um desafio significativo para a indústria de petróleo e gás, onde cerca de 60% dos custos fixos são destinados a materiais e equipamentos de controle da corrosão. A deterioração precoce de equipamentos, causada pela corrosão, pode levar a paradas não programadas, aumento dos custos de manutenção e, em casos extremos, a acidentes graves. Embora os aços inoxidáveis supermartensíticos ofereçam boa resistência à corrosão em diversas aplicações, seu desempenho em ambientes marinhos saturados com CO<sub>2</sub> é limitada (Anselmo *et al.*, 2006).

A seleção adequada de materiais, a aplicação de revestimentos protetores, a adoção de práticas de manutenção e o monitoramento contínuo da corrosão são algumas das medidas efetivas para minimizar os custos e os impactos da corrosão na indústria e na sociedade (Ahmad, 2006; Anselmo *et al.*, 2006; Washko; Aggen, 1990).

## 2.2 Revestimentos orgânicos e seus componentes

Revestimentos orgânicos, quando aplicados em conjunto com o pré-tratamento adequado da superfície, surgem como um método de proteção contra corrosão de estruturas

metálicas de excelente custo-benefício. Essa ampla utilização se deve à sua efetividade anticorrosiva em diversos setores da indústria (Ulaeto *et al.*, 2017).

Vantagens dos revestimentos orgânicos (Gentil, 2011; Sørensen *et al.*, 2009; Ulaeto *et al.*, 2017):

- Versatilidade: Podem ser aplicados em diversos tipos de metais, como aço, alumínio, cobre e latão.
- Eficácia: Oferecem alta resistência à corrosão, protegendo o metal contra agentes agressivos como água, ar, produtos químicos e intempéries.
- Durabilidade: Possuem boa vida útil, podendo durar anos ou até décadas quando aplicados corretamente.
- Custo-benefício: Comparados a outros métodos de proteção contra corrosão, como anodização ou galvanização, os revestimentos orgânicos apresentam um custo mais acessível.
- Facilidade de aplicação: Podem ser aplicados por diversas técnicas, como pintura, spray, imersão ou eletrodeposição.
- Estética: Permitem a personalização da cor e do acabamento da superfície, agregando valor estético ao produto.

Atuando com barreira física, os revestimentos atuam isolando o substrato metálico do ambiente corrosivo e impedindo o contato direto com agentes como água, oxigênio e produtos químicos. Essa barreira física interrompe o fluxo iônico, fundamental para o processo de corrosão. A eficácia dos revestimentos orgânicos depende de diversos fatores, como a uniformidade da aplicação, a adesão à superfície metálica e a coesão interna (Lyon; Bingham; Mills, 2016; Makhoulouf, 2014; Sørensen *et al.*, 2009).

Comumente conhecidos como tintas, os revestimentos poliméricos são sistemas complexos compostos por resinas, pigmentos, solventes e diversos aditivos que conferem propriedades específicas, como adesão, flexibilidade, dureza e resistência química (Figura 3). Essa versatilidade permite adequar os revestimentos às mais diversas aplicações, desde a proteção contra a corrosão até a criação de superfícies com propriedades estéticas e funcionais inovadoras. A escolha da técnica de aplicação, como pincel, rolo, spray, doctor blade ou dip coating, depende de fatores como a viscosidade e o teor de sólidos da formulação, além das características da superfície a ser revestida (Gentil, 2011; Whittington, 1981).

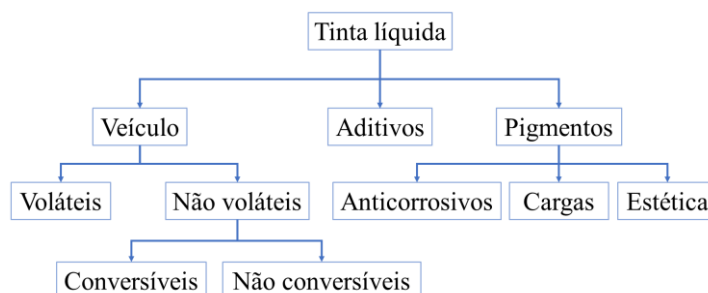


Figura 3: Esquema dos principais constituintes de revestimentos orgânicos. Adaptado (Gentil, 2011).

A cura é uma etapa crucial no processo de aplicação de revestimentos orgânicos. Durante a cura, ocorrem reações químicas que promovem a formação de uma rede polimérica tridimensional, conferindo ao revestimento suas propriedades finais, como resistência química, dureza e adesão ao substrato. O tempo de cura varia de acordo com o tipo de resina, as condições de aplicação, a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar. Uma cura inadequada pode resultar em um revestimento com propriedades mecânicas inferiores, baixa adesão e maior suscetibilidade à degradação, comprometendo a sua durabilidade e eficácia (Gentil, 2011; Whittington, 1981). A estrutura dos revestimentos se baseia em quatro componentes básicos:

**Resina:** A resina é o componente principal dos revestimentos orgânicos, conferindo-lhe as propriedades mecânicas e de adesão. Sua natureza química define a flexibilidade, rigidez, resistência à abrasão, aderência ao substrato e outras características essenciais. A escolha do tipo de resina adequada depende das propriedades desejadas para o revestimento final e das condições de aplicação:

- Acrílicas: Alta flexibilidade, resistência à intempérie e boa aderência a diversos substratos, sendo utilizados em tintas para interiores, exteriores e automotivas (Borgmann; Olschewski; Müller, 2009; Sharifalhoseini *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2017; Zulkifli *et al.*, 2017)
- Epóxis: Elevada resistência química, mecânica e à corrosão, ideal para aplicações industriais e de alto desempenho (Dagdag *et al.*, 2020; Sienkiewicz; Czub, 2023; Thi Xuan Hang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2019)
- Poliésteres: Boa flexibilidade, resistência à água e produtos químicos, utilizados em tintas para embarcações, eletrodomésticos e outros (Bahlakeh; Ramezanzadeh; Ramezanzadeh, 2017; Pathak; Khanna, 2009; Piazza *et al.*, 2012)
- Poliuretanos: Alta resistência mecânica, química e à abrasão, com propriedades elásticas únicas, empregados em revestimentos de alto desempenho e tintas para

pisos (Alrashed; Jana; Soucek, 2019; Noreen *et al.*, 2016; Paraskar *et al.*, 2021; Pilch-Pitera *et al.*, 2019)

**Solvente:** O solvente atua como um meio dispersante, permitindo a homogeneização dos componentes da tinta e facilitando sua aplicação. Sua escolha influencia diretamente a viscosidade, o tempo de secagem, o acabamento e outras propriedades do revestimento (Lambourne, 1999; Streitberger; Goldschmidt, 2018). A seleção do solvente deve considerar a natureza da resina, o tipo de substrato, as condições de aplicação e as exigências ambientais:

- Hidrocarbonetos de baixo peso molecular: Geralmente voláteis, como, tolueno e xileno, proporcionam rápida secagem e bom poder de diluição.
- Solventes alifáticos: Menos tóxicos e com menor odor que os aromáticos, como hexano e heptano, utilizados em tintas para ambientes internos.
- Solventes oxigenados: Solubiliza resinas polares e são menos voláteis do que os hidrocarbonetos.
- Cetonas: Boa solubilidade em resinas e alto poder de diluição, como acetona e metil etil cetona, utilizados em tintas para plásticos e metais.
- Éteres: Baixa toxicidade e bom poder de diluição, como dietil éter e butil glicol, empregados em tintas para ambientes sensíveis.

**Pigmentos e aditivos:** Os pigmentos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, conferem cor e opacidade ao revestimento, além de influenciar propriedades como a resistência à luz e ao calor. Já os aditivos, uma classe diversificada de compostos, modificam as características do revestimento, atuando como espessantes, dispersantes, secantes, agentes de molhamento, entre outros. A combinação precisa de pigmentos e aditivos permite adaptar o revestimento às mais diversas aplicações, otimizando propriedades como a viscosidade, a adesão, a resistência química e a durabilidade (Abel, 1999; Paraskar *et al.*, 2021; Zarras; Stenger-Smith, 2014). A interação entre pigmentos, aditivos e outros componentes da formulação, como a resina e o solvente, é complexa e influencia significativamente as propriedades finais do revestimento (Cai *et al.*, 2018b; Li *et al.*, 2018).

Os processos eletroquímicos que ocorrem durante a corrosão metálica, podem ser inibidos pela introdução de componentes específicos nas tintas. Além da função de barreira, os revestimentos podem oferecer proteção por meio de mecanismos eletroquímicos (Abel, 1999; Gentil, 2011):

- Proteção Catódica: Neste mecanismo, pigmentos metálicos, como o zinco metálico, assumem o papel de um eletrodo de sacrifício. Ao serem aplicados em tintas sobre o aço, o zinco se comporta como um ânodo de sacrifício, doando elétrons preferencialmente em relação ao ferro, protegendo-o da oxidação (Gentil, 2011; Roberge, 2012).
- Proteção Anódica: Pigmentos inibidores de corrosão, presentes na formulação das tintas, formam uma camada invisível sobre a superfície do metal. Ao entrarem em contato com a água, esses pigmentos insolúveis ou pouco solúveis criam uma camada passiva, protegendo o metal subjacente da ação dos agentes corrosivos. Essa camada atua como uma barreira química, impedindo a transferência de elétrons e a oxidação do metal (Gentil, 2011; Roberge, 2012; Wicks Jr, W. Zeno; Jones, N. Frank; Wicks, A. Douglas, 2007).

Diante do exposto, os revestimentos orgânicos se consolidam como uma solução eficaz e versátil para a proteção de superfícies metálicas, oferecendo uma gama abrangente de benefícios que os tornam uma escolha vantajosa em diversos setores. Sua praticidade se manifesta na facilidade de aplicação, enquanto sua composição otimizada garante baixo custo de produção e propriedades excepcionais (Noreen *et al.*, 2016).

### 2.3 Revestimentos de poliuretano

Os poliuretanos (PUs) são polímeros de grande versatilidade, obtidos a partir da reação entre diisocianatos e polióis. Essa versatilidade se manifesta na ampla gama de propriedades que podem ser obtidas, como alta resistência mecânica, térmica e química, além de excelente adesão a diversos substratos. Em função dessas características, os PUs encontram aplicações em diversos setores, desde a construção civil (isolantes térmicos, espumas para enchimento) até a indústria automotiva (revestimentos, espumas para assentos) e médica (implantes, dispositivos médicos). A capacidade de ajustar as propriedades dos poliuretanos através da variação da natureza dos reagentes e das condições de reação tem impulsionado um intenso desenvolvimento científico na área, desde a sua descoberta por Otto Bayer em 1937 (Paraskar *et al.*, 2021; Vilar, 1998).

A síntese dos PUs se dá por meio de uma reação de poliadição entre o diisocianato (-NCO) e o polioliol (-OH), gerando o grupo uretano (éster de ácido carbâmico) durante a fase de propagação da cadeia (Figura 4).

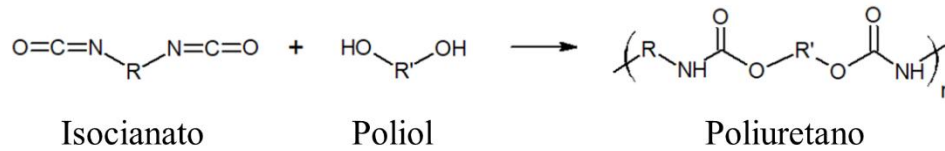


Figura 4: Ilustração da reação de polimerização entre um polioliol (com múltiplos grupos hidroxila, -OH) e um diisocianato (com dois grupos isocianato, -NCO), mostrando a formação da ligação uretano e a estrutura do polímero poliuretano resultante. Adaptado (Golofit, Preston, 2023).

O mecanismo de reação dos poliuretanos (PUs) se baseia na elevada eletronegatividade do carbono do grupo isocianato (-N=C=O), tornando-o um forte eletrófilo. Essa característica permite que seja atacado nucleofilicamente pelos grupos hidroxila dos polióis, formando o grupo uretano (Figura 5).

A versatilidade dos PUs é evidente na ampla gama de polióis disponíveis, incluindo álcoois, derivados de biomassa e óleos vegetais. Essa variedade de polióis permite a obtenção de PUs com propriedades e aplicações diversas, atendendo a demandas específicas em diferentes áreas (Silva, 2013; Vilar, 1998).

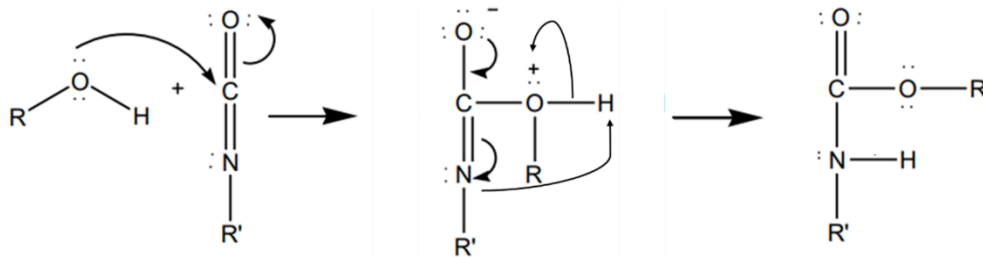


Figura 5: Representação passo a passo do mecanismo de adição nucleofílica de um álcool a um isocianato, resultando na formação da ligação uretano, com detalhes sobre o ataque nucleofílico, a transferência de próton e a formação do produto final. Adaptado (Silva 2013).

É fundamental ressaltar que os diisocianatos são compostos altamente reativos e podem participar de diversas reações secundárias além da reação com polióis. A auto-reação dos diisocianatos pode levar à formação de dímeros (como biuretos) e trímeros, além de homopolímeros de maior peso molecular. A presença de água ou umidade no sistema reacional pode induzir a hidrólise dos isocianatos, formando aminas que, por sua vez, reagem com outros isocianatos para gerar poliureias (Figura 6) (Ashenhurst, 2017).

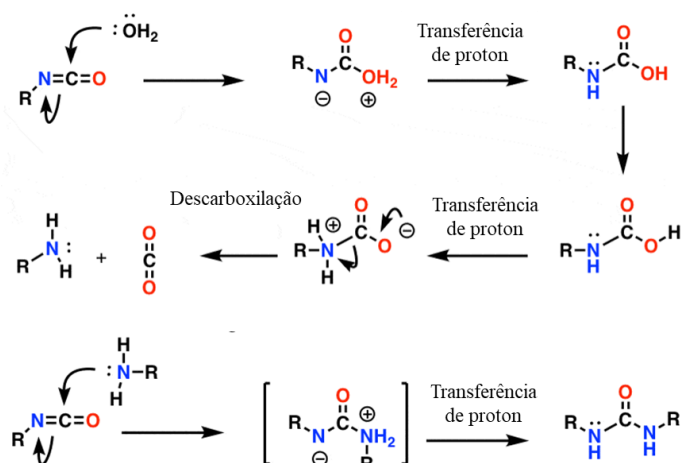


Figura 6: Representação passo a passo do mecanismo de reação entre um grupo isocianato ( $-\text{NCO}$ ) e uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), mostrando a formação de um ácido carbâmico intermediário, que se decompõe em ureia e dióxido de carbono. Adaptado (Ashenhurst, 2017).

A crescente demanda por soluções sustentáveis impulsiona a indústria química a buscar alternativas aos compostos petroquímicos tradicionais utilizados na produção de poliuretanos (PUs), como os polióis de origem fóssil. A escassez de recursos fósseis, as preocupações com as mudanças climáticas e a volatilidade dos preços do petróleo intensificam a necessidade de desenvolver poliuretanos mais sustentáveis (Haro *et al.*, 2019; Noreen *et al.*, 2016). A substituição de matérias-primas fósseis por fontes renováveis, como óleos vegetais e biomassa, oferece a oportunidade de produzir poliuretanos com menor impacto ambiental e, em alguns casos, com propriedades específicas, como maior biodegradabilidade e menor toxicidade (Foelkel, 2012; Noreen *et al.*, 2016; Paraskar *et al.*, 2021).

### 2.3.1 Polióis renováveis

Os óleos vegetais apresentam grande potencial como matéria-prima para a produção de PUs. A presença de dupla ligação ( $\text{C}=\text{C}$ ) e do grupo éster nos triglicerídeos permite a realização de diversas reações, como epoxidação, ozonólise e hidroformilação, para sua conversão em polióis de partida. Essas reações possibilitam a obtenção de matérias-primas com diferentes funcionalidades e estruturas, atendendo às demandas específicas de diversas aplicações. Além disso, esses óleos são frequentemente provenientes de resíduos da indústria alimentícia, papel e metalúrgica, contribuindo para a redução do impacto ambiental e a promoção da economia circular. (Paraskar *et al.*, 2021, 2021).

### 2.3.2 Bio-óleo

O bio-óleo, também conhecido como óleo pirolítico ou biocrude, é um líquido escuro e viscoso obtido a partir da decomposição térmica da biomassa em um processo chamado pirólise. Sua composição química é complexa e varia de acordo com a matéria-prima utilizada e as condições de pirólise, mas geralmente inclui uma mistura de ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois, cetonas e outros compostos orgânicos. Esses compostos são formados pela despolimerização e fragmentação dos principais constituintes da biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina (Meier, 2019; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

A pirólise é um processo de decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, resultando na formação de bio-óleo, carvão vegetal e gases não condensáveis em proporções que variam de acordo com as condições de operação (Figura 7). Durante a pirólise da biomassa lignocelulósica, seus componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina) sofrem clivagem e despolimerização de suas estruturas macromoleculares, conforme descrito por Meier *et al.* (2019). Essa decomposição resulta na formação de uma complexa mistura de compostos orgânicos de diferentes massas molares, que compõem o bio-óleo. O carvão vegetal, por sua vez, é formado pela carbonização de uma parcela da biomassa, enquanto os gases não condensáveis incluem gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e outros compostos orgânicos leves (Meier, 2019; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

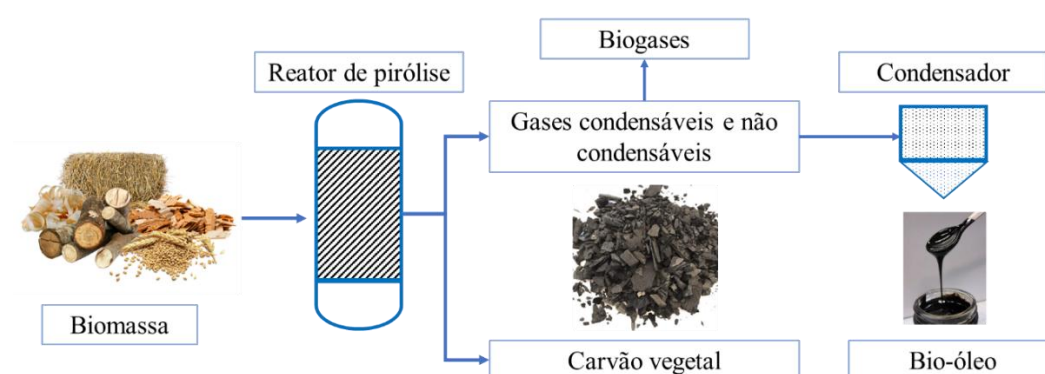


Figura 7: Ilustração do processo de pirólise da biomassa, mostrando as diferentes etapas e os principais produtos obtidos, como bio-óleo, *biochar* (carvão vegetal) e gases.

O bio-óleo é composto majoritariamente por compostos fenólicos e hidroxilados, oriunda da clivagem das ligações beta-aril éter e alfa-aril-éter presentes nas estruturas aromáticas da lignina. Essa decomposição origina uma rica gama de moléculas, incluindo guaiacois, siringois, cresóis, catecois e derivados (Saliba *et al.*, 2001).

Assim como os outros produtos da pirólise, as características e rendimento do bio-óleo são altamente dependentes de diversos fatores:

- Tipo de biomassa utilizada: resíduos florestais, culturas energéticas, resíduos agrícolas e agroindustriais.
- Condições de operação da pirólise: temperatura, pressão, tempo de reação e atmosfera gasosa.
- Método de produção do bio-óleo: pirólise em leito fixo, pirólise em leito fluidizado, pirólise em micro-ondas, entre outros.

Dessa forma, o bio-óleo é um produto multicomponente formado por uma complexa mistura de compostos orgânicos de diferentes massas molares. De acordo com Q. Lu et al. (2009), mais de 300 compostos já foram identificados no bio-óleo, a maioria em baixas concentrações. A massa molar média dos componentes varia entre 370 e 1.000 g/mol, podendo chegar até 5.000 g/mol no caso das ligninas pirolíticas. As ligninas pirolíticas derivam da degradação parcial da lignina presente na biomassa original. Sua caracterização complexa dificulta a determinação completa da composição química do bio-óleo, o que representa um desafio para o seu aprimoramento e utilização em aplicações mais específicas (Lu; Li; Zhu, 2009).

Zhang Q et al. (2007) caracterizaram via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) os principais componentes do bio-óleo de Pau Rosa da Birmânia (*Pterocarpus indicus*) (Tabela 1) (Zhang et al., 2007).

Tabela 1: Principais compostos presentes na fase orgânica do bio-óleo produzido a partir da pirólise do Pau Rosa da Birmânia. Adaptado (Zhang et al., 2007).

<b>Composto</b>	<b>Conteúdo relativo (%)</b>
Furfural	9.06
Acetoxiacetona, 1-hidroxi	1.21
Furfural, 5-metil	1.82
Fenol	2.55
2 - ciclopentano-1-one, 3-metil	1.58
2-hidroxi-benzaldeído	2.70
2-metilfenol (o-Cresol)	5.04
4-metil (p-Cresol)	0.51
2-metóxi-fenol (Guaiacol)	0.27
2,4-dimetilfenol (Xilenol)	9.62
4-etilfenol	2.18
2-metóxi-5-metilfenol (Isocresol)	4.15
2-metóxi-4-metilfenol (Creosol)	0.55
1,2,4-trimetóxi benzeno	3.80

Fenol, 2,6-dimetil-4-(1-propenil)	4.25
Fenol, 2,6-benzenodicarboxílico, éster diisooctílico	1.80
2-Furanona	5.70
Levoglucozan	6.75
2,6-dimetoxi -4-propenilfenol	3.14
Furanona, 5-metil	0.49
Acetofenona, 1-(4-hidroxi -3-metoxi)	2.94
Vanilina	6.35
Benzaldeído, 3,5-dimetil-4-hidroxil	4.54
Aldeído cinâmico, 3,5-desmetoxi-4-hidroxil	2.19

## 2.4 Revestimentos inteligentes (Smartcoatings)

Todos os materiais estão intrinsecamente suscetíveis a danos ou avarias, cuja extensão pode comprometer sua integridade estrutural e funcional. Essa suscetibilidade se aplica tanto a metais quanto a revestimentos orgânicos (Figura 8).

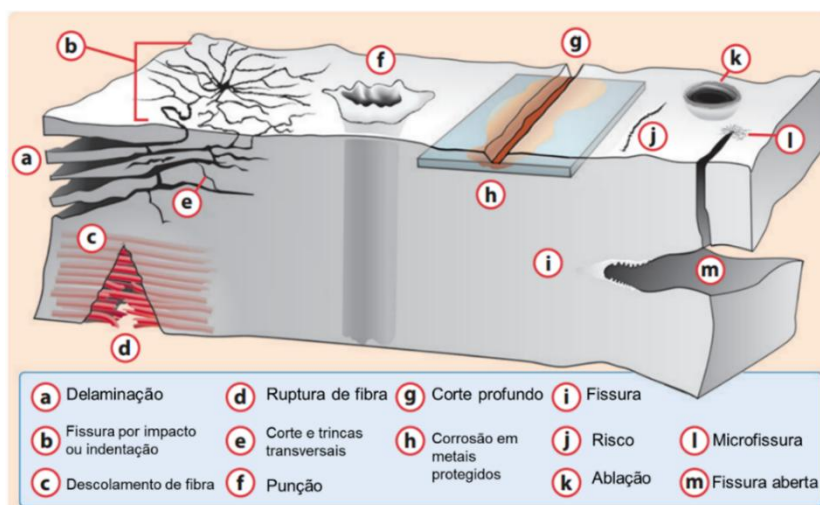


Figura 8: Principais tipos de defeitos que podem afetar a qualidade e o desempenho de um sistema de revestimento, Adaptado (Blaiszik et al., 2010).

Os sistemas biológicos ostentam uma notável capacidade de autorreparo, servindo como fonte de inspiração para o desenvolvimento de materiais inorgânicos que interagem e respondem a estímulos específicos. Essa tecnologia visa capacitar materiais a reagir autonomamente a danos ou defeitos externos, mitigando problemas estruturais causados. Nesse contexto, materiais "autorreparáveis" e "autolimpantes" se tornaram o foco de pesquisa para o aprimoramento de diversos tipos de materiais, conferindo-lhes a capacidade de autocura em

caso de danos externos, como arranhões, abrasão, corrosão, entre outros, prolongando, assim, sua vida útil (Makhlouf, 2014).

Superando a mera função de barreira, os revestimentos à base de aditivos multifuncionais, conforme já discutido, abriram caminho para inovações. Em 2001, um marco foi estabelecido com a publicação do primeiro trabalho sobre revestimentos poliméricos autorreparáveis, por um grupo de pesquisadores liderados por S.R. White (White *et al.*, 2001). Essa descoberta inovadora uniu o conceito da microencapsulação à aplicação prática em revestimentos orgânicos. Através dessa tecnologia, agentes reparadores ficam protegidos no núcleo das microcápsulas dispersas em uma matriz polimérica. Mediante estímulos externos, o material é liberado do núcleo e, de forma autônoma, exerce sua função reparadora, mitigando danos e prolongando a vida útil do revestimento. Esse avanço inspirou cientistas do mundo todo, impulsionando o surgimento de uma nova classe de revestimentos: os inteligentes ou "smart coatings" (Blaiszik *et al.*, 2010; Makhlouf, 2014; White *et al.*, 2001)

O advento dos revestimentos inteligentes na comunidade científica impulsionou o desenvolvimento de novas ideias e funcionalidades para essa classe inovadora de materiais. O termo mais utilizado na literatura para definir a forma de ação desses revestimentos é "gatilho de ativação", que se refere ao estímulo externo que inicia o mecanismo de mitigação do dano produzido no revestimento. Esse mecanismo atua automaticamente para minimizar os danos externos causados ao material, prolongando sua vida útil e conferindo-lhe características únicas (Andreeva; Shchukin, 2008; Fischer, 2010).

O uso de gatilhos térmicos exige o aumento da temperatura para que o revestimento polimérico inteligente realize sua função de restauração. Essa estratégia se baseia em dois mecanismos principais:

- Mecanismo de Diels-Alder: O mecanismo de Diels-Alder permite a reformação de ligações cruzadas em polímeros específicos, possibilitando o reparo de redes poliméricas danificadas (Fischer, 2010). Essa técnica envolve a reversão de reações químicas sob a ação de calor, restaurando a estrutura original do material.
- Polímeros com Memória de Forma: Outra estratégia para o uso de gatilhos térmicos envolve polímeros de temperatura de transição vítrea mista e memória de forma. Esses materiais apresentam propriedades únicas que lhes permitem retornar à sua forma original após deformação quando aquecidos. Essa característica é explorada

no desenvolvimento de revestimentos inteligentes capazes de se autorreparar em resposta a danos externos (González-García *et al.*, 2011).

García-González *et al.* (2011) estudaram a utilização de um revestimento de poliuretano com memória de forma para proteger ligas de alumínio (González-García *et al.*, 2011). O revestimento foi capaz de se deformar e aderir à superfície da liga danificada, restaurando a integridade do material após a aplicação de calor.

A estrutura do poliuretano empregado apresentava dois domínios distintos interligados por uma rede de ligações cruzadas. O primeiro domínio, composto por um copolímero com temperatura de transição vítrea mais alta ( $T_g$ ), conferia rigidez à matriz. Já o segundo domínio, composto por segmentos de cadeia com  $T_g$  mais baixa ( $T_g'$ ), atuava como um material termoplástico. Na presença de defeitos na superfície do revestimento, a aplicação de uma temperatura próxima à  $T_g$  do segundo domínio induzia seu relaxamento, aumentando sua elasticidade. Essa mudança na propriedade do material permitia que os segmentos de cadeia do segundo domínio se reorganizassem, preenchendo os pontos de defeito e promovendo a restauração do revestimento (Figura 9) (González-García *et al.*, 2011).

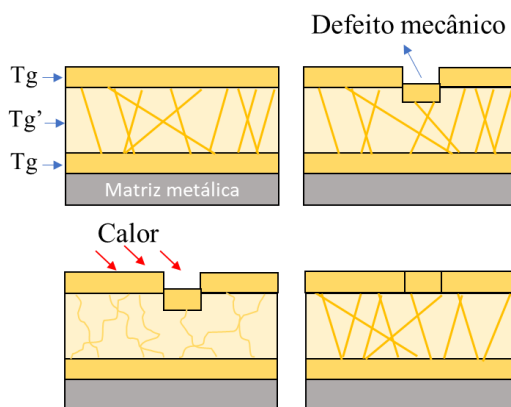


Figura 9: Esquema ilustrativo da atuação do gatilho de temperatura em um sistema de revestimento composto por dois domínios com diferentes temperaturas de transição vítrea ( $T_g$  e  $T_g'$ ).

Gatilhos de pH representam outro tipo de gatilho para revestimentos inteligentes, atuando na detecção de regiões catódicas na superfície do material, onde as reações de corrosão se iniciam. Trincas, frestas e pites induzem à acidificação local, diminuindo o pH da região. Essa queda no pH atua como gatilho para a ativação do revestimento e sua ação contra a corrosão (Dias *et al.*, 2012; Gentil, 2011).

Gatilhos químicos atuam na presença de espécies específicas como o  $Cl^-$ . Um exemplo eficaz de revestimento inteligente com gatilho químico é o desenvolvido por McMurray *et al.*

(2004) para a proteção de ligas de alumínio (Mcmurray; Williams, 2004) Este revestimento vinílico incorpora cápsulas de hidrotalcita contendo três diferentes cátions. A hidrotalcita possui a capacidade de capturar ânions do meio aquoso e neutralizar águas ácidas pela remoção de cloreto. Na presença de defeitos no revestimento em solução salina, os íons cloreto se aproximam da matriz metálica. Através de troca iônica, a hidrotalcita absorve o  $\text{Cl}^-$  e libera o cátion previamente incorporado. Esse mecanismo reduz a concentração de cloreto na interface material/meio e promove a estabilização do pH, desacelerando o processo de corrosão (Mcmurray; Williams, 2004).

#### 2.4.1 Revestimentos auto reparadores e microencapsulação

Como mencionado, a capacidade auto reparadora de tecidos biológicos influenciou os pesquisadores a desenvolverem materiais que se regeneram quando são danificados. No caso dos revestimentos, essa capacidade é alcançada por meio de gatilhos mecânicos. Ao detectar um dano externo, agentes reparadores são liberados no local danificado, promovendo a restauração da superfície e a recuperação da funcionalidade do material. Duas principais estratégias podem ser empregadas para conferir propriedades autorreparadoras a um revestimento: a dispersão de microcápsulas contendo agentes de reparo (Figura 10a) ou a utilização de canais vazios no revestimento preenchidos com os agentes reparadores de liberação controlada (Figura 10b).

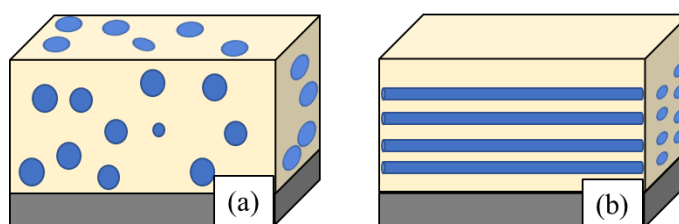


Figura 10: Esquemas ilustrativos de dois sistemas de revestimento com agentes reparadores: (a) encapsulados em microcápsulas e (b) inseridos em canais pré-formados.

A encapsulação de agentes de reparo ou inibidores de corrosão em microcápsulas representa a estratégia mais comum para aprimorar revestimentos poliméricos (Wu; Meure; Solomon, 2008). Essas microcápsulas contêm monômeros e/ou oligômeros, além de catalisadores de polimerização. Na ruptura da cápsula, os monômeros são liberados, induzindo

o reparo do revestimento no local do defeito (Figura 11) (Cho; White; Braun, 2009; Wu; Meure; Solomon, 2008).

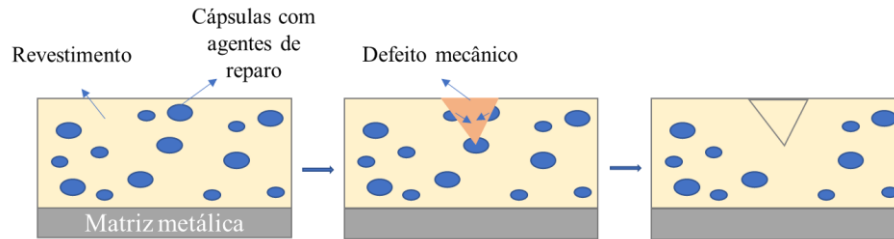


Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de atuação de um revestimento inteligente com gatilho mecânico contendo cápsulas preenchidas com agentes de reparo.

Microcápsulas contendo inibidores de corrosão e/ou agentes de cura são incorporadas diretamente na no revestimento e, portanto, o material do núcleo não é afetado durante a dispersão nem durante a cura da matriz orgânica. O material do núcleo só é liberado após a ocorrência de fissuras superficiais. A literatura apresenta diversos métodos para sintetizar microcápsulas, combinando processos físicos e químicos (Tabela 2). A síntese via polimerização interfacial em emulsão se destaca por sua eficiência e praticidade (Dubey, 2009; Kumar; Stephenson; Murray, 2006; Mookhoek; Fischer; Zwaag, 2009).

Tabela 2: Principais métodos utilizados na síntese de microcápsulas. Adaptado (Baptiste Restrepo, 2012).

<b>Métodos Químicos</b>	<b>Métodos físico-mecânicos</b>
Polimerização em suspensão	Evaporação de solvente-extração
Polimerização em emulsão	Coacervação
Dispersão	Spray drying
Interfacial	Co-extrusão

Dubey et al. (2009) descrevem o processo de microencapsulamento via polimerização interfacial em emulsão, dividido em duas etapas (Dubey, 2009). A primeira etapa envolve a emulsificação do material do núcleo, utilizando tensoativos e definindo a velocidade de agitação adequadamente para formar gotículas de fase dispersa menores na emulsão (Figura 12). Esses parâmetros são críticos nesta etapa, pois influenciam diretamente no tamanho final das microcápsulas.

Emulsões são dispersões de gotículas micrométricas de uma fase (fase dispersa) distribuídas uniformemente em outro líquido (fase contínua) de polaridade oposta (não miscíveis). A classificação das emulsões se dá pela predominância de cada fase: óleo em água

(O/A), água em óleo (A/O), sistemas ternários O/A/O e A/O/A. A estabilidade das emulsões é um desafio devido às altas tensões superficiais entre os líquidos imiscíveis, que tendem a aglomerar as gotículas dispersas, levando à coalescência e à separação completa das fases. O uso de tensoativos é fundamental para estabilizar as emulsões, reduzindo as tensões superficiais e impedindo a coalescência das gotículas (Behzadnasab *et al.*, 2014; Brown *et al.*, 2003; Kumar; Stephenson; Murray, 2006).

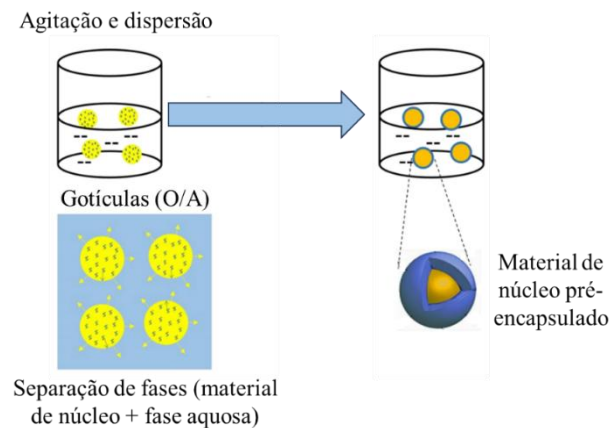


Figura 12: Representação esquemática da primeira etapa na síntese de microcápsulas por emulsão e polimerização interfacial, ilustrando a separação de fases e o pré-encapsulamento do material desejado. Adaptado (Dubey, 2009; He *et al.*, 2019).

A segunda etapa do processo de microencapsulamento envolve a adsorção física de monômeros na superfície das gotículas dispersas, seguida da polimerização *in situ* (Figura 13).

Durante a polimerização *in situ*, os monômeros adsorvidos reagem com um extensor de cadeia compatível adicionado após a estabilização da emulsão, resultando na formação da parede da microcápsula polimérica. Nessa etapa, diversos agentes extensores de cadeia podem ser utilizados para ajustar as propriedades da parede da microcápsula, como sua permeabilidade e flexibilidade.

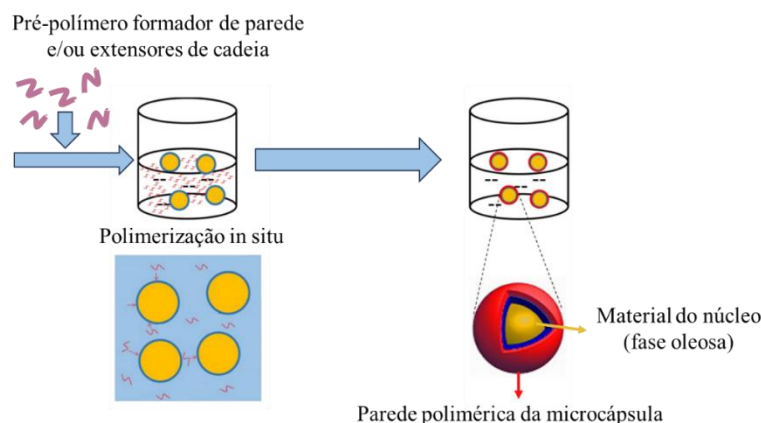


Figura 13: Representação esquemática da segunda etapa na síntese de microcápsulas por emulsão e polimerização interfacial, ilustrando a polimerização in situ e o crescimento da parede da microcápsula. Adaptado (Dubey, 2009; He et al., 2019).

## 2.5 Técnicas avaliativas em revestimentos orgânicos

A caracterização de revestimentos orgânicos engloba aspectos de integridade e funcionalidade. A integridade abrange propriedades como estabilidade, flexibilidade, dureza, porosidade, rugosidade, resistência térmica, química e à radiação UV, além da aderência. A caracterização funcional avalia a aplicabilidade do revestimento, como em revestimentos antitérmicos, anticorrosivos, de acabamento superficial, selagem, entre outras (Blaiszik *et al.*, 2010; Cole, 2014; Paraskar *et al.*, 2021; Streitberger; Goldschmidt, 2018).

### 2.5.1 Ensaio acelerados de corrosão

As técnicas empregadas em ensaios acelerados de corrosão geralmente são destrutivas. São elas a análise do potencial de circuito aberto (OCP) em imersão aquosa salina, exposição em câmaras de névoa salina, umidade, radiação ultravioleta e ao intemperismo natural. As técnicas visam comparar a degradação de diferentes sistemas de pintura, em diferentes condições de exposição (Bekas *et al.*, 2015).

A taxa de corrosão de um material pode ser quantificada através de técnicas eletroquímicas, como a polarização linear (LP). A LP consiste em aplicar uma perturbação de potencial ao eletrodo de trabalho e medir a corrente resultante (Boikanyo *et al.*, 2018; Lu, Y. *et al.*, 2017). Essa perturbação causa uma mudança correspondente na corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Posteriormente, a extrapolação Tafel permite a obtenção da corrente de corrosão (Angst; Büchler, 2015; Boikanyo *et al.*, 2018).

Após a obtenção da corrente de corrosão a taxa de corrosão pode ser encontrada baseando nas leis de Faraday (Equação 1):

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{I_{corr} K Eq}{\rho A} \quad (1)$$

Onde Eq é a massa equivalente (g/mol),  $\rho$  é a densidade do material (g/cm<sup>3</sup>) e A, a área de exposição do fluxo elétrico (cm<sup>2</sup>). A constante K define a unidade da taxa de corrosão podendo ser em milímetros por ano (mm/ano), centímetro por ano (cm/ano) e milésimo de polegada por ano (mils/ano ou mpy).

Softwares especializados em análises eletroquímicas dispõem de modelos para obtenção gráfica das constantes de Tafel e conseqüentemente a corrente de corrosão. Utilizando o valor obtido através do teste e introduzindo os parâmetros do material na equação 2, a taxa de corrosão é obtida.

### 2.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS é uma técnica analítica não destrutiva que investiga o comportamento eletroquímico de um material sob uma perturbação senoidal de baixa amplitude aplicada no eletrodo de trabalho, após o sistema ter atingido o estado de equilíbrio. Essa perturbação, geralmente na forma de corrente alternada (AC), induz uma resposta na corrente do eletrodo de trabalho. A resposta, por sua vez, depende da frequência angular do sinal aplicado, do tempo e da defasagem de fase em relação ao sinal de entrada. A razão entre o sinal aplicado e a corrente de resposta fornece a impedância eletroquímica do material, análoga à lei de Ohm (Equação 2) (Amirudin; Thieny, 1995; Lazanas; Prodromidis, 2023).

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (2)$$

Os valores de variação do potencial e da corrente, em função do tempo e frequência, durante a perturbação senoidal são dados pelas Equações 3 e 4:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi) \quad (4)$$

Onde  $E_0$  e  $I_0$  são a amplitude de sinal do potencial e da corrente respectivamente,  $\omega$  é a frequência angular aplicada e  $\phi$  é o valor de defasagem entre fases. A relação entre a frequência radial  $\omega$  (radianos/segundo) e a frequência  $f$  (Hz) é dado por (Equação 5):

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

Substituindo as equações 3 e 4 em 2 temos:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \phi)} \quad (6)$$

Utilizando a relação de Euler (Equação 7) aplicadas às equações 5 e 6 teremos (Equações 8 e 9):

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \sen \phi \quad (7)$$

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (8)$$

$$I(t) = I_0 e^{\sen(j\omega t - \phi)} \quad (9)$$

Onde  $j$  é um operador de números complexos igual a  $\sqrt{-1}$ . Considerando  $E_0 / I_0 = Z_0$  teremos o valor de impedância dado pela equação 10 (GAMRY, 2009):

$$Z_\omega = \frac{E}{I} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sen \phi) \quad (10)$$

A dependência da impedância com a frequência aplicada exige a varredura em uma faixa ampla de frequências para a investigação abrangente de todos os processos eletroquímicos envolvidos no sistema. Os valores obtidos são representados em diagramas complexos, onde cada ponto corresponde a uma frequência específica, gerando os diagramas de Nyquist (Figura 15a). Já os diagramas de Bode apresentam o módulo da impedância ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ) e/ou o ângulo de fase (ângulo de fase vs.  $\log f$ ) em função do logaritmo da frequência (Figura 15b).

Na interface entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito em uma célula eletroquímica, o comportamento da dupla camada elétrica (DCE) pode ser modelado como um capacitor de placas paralelas em um circuito elétrico. Já a resistência à transferência de carga na interface é análoga à resistência de um resistor. Na Figura 14,  $C_d$  representa a capacitância da DCE,  $R_{ct}$  representa a resistência à transferência de carga da reação no eletrodo e  $R_s$  representa a resistência ôhmica da solução (Lazanas; Prodromidis, 2023; Santos; Mendes; Kubota, 2004).

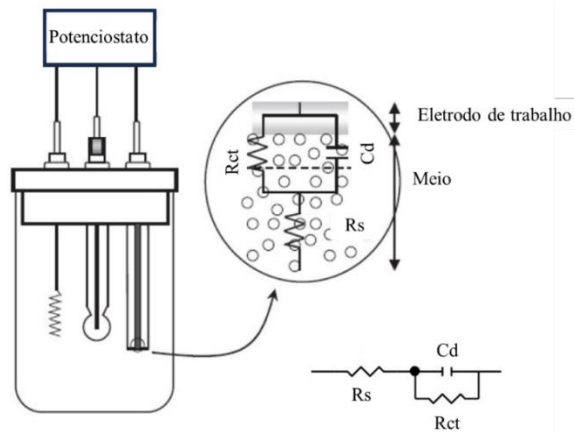


Figura 14: Representação esquemática da interface eletrodo de trabalho/meio na forma de um circuito elétrico equivalente. Adaptado (Santos; Mendes; Kubota, 2004).

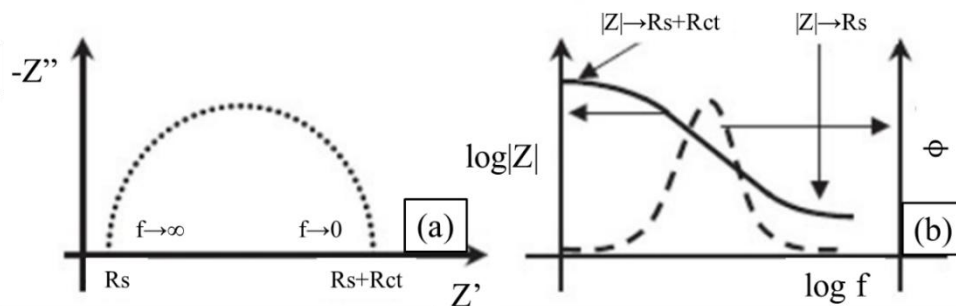


Figura 15: Representação dos diagramas obtidos em uma análise de impedância eletroquímica. Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b). Adaptado (Santos et al. 2004).

No estudo de materiais metálicos revestidos com filmes orgânicos, a análise por diagramas de Bode se destaca como ferramenta poderosa. Essa técnica apresenta diversos benefícios, como a visualização de todos os pontos em escala equivalente, possibilitando a identificação da contribuição de cada elemento do sistema eletroquímico ao longo da varredura de frequência.

Diagrama de ângulo de fase vs.  $\log f$  (Bastos, 1999; Scully; Silverman; Kendig, 1993):

- Identificação de Elementos e Frequências: O diagrama de ângulo de fase vs.  $\log f$  permite a identificação dos elementos presentes no sistema e das frequências em que estes se manifestam
- Propriedades de Barreira e Reações de Interface: Fenômenos observados em altas frequências podem estar relacionados às propriedades de barreira do revestimento, enquanto os observados em baixas frequências podem estar associados às reações de interface entre o metal e o eletrólito.

Diagrama de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  (Bastos, 1999; Scully; Silverman; Kendig, 1993):

- Comportamento Elétrico do Revestimento: O diagrama de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  fornece informações sobre o comportamento elétrico do revestimento, revelando, em casos específicos, um comportamento similar ao de capacitores ideais.
- Impedância Total e Desempenho Anticorrosivo: Através da análise deste diagrama, é possível determinar a impedância total do sistema, que, por sua vez, está relacionada ao desempenho anticorrosivo do revestimento.

Um revestimento de alta qualidade sobre um substrato apresenta excelente propriedade barreira, impedindo o contato direto entre o eletrólito e o metal. Nesse cenário, os diagramas de EIS revelam apenas o comportamento do revestimento. Devido à elevada resistência do revestimento, os diagramas de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  apresentam altos valores de módulo de impedância logo após a imersão no eletrólito. Além disso, o comportamento altamente capacitivo do revestimento é caracterizado por uma única constante de tempo, ocupando uma ampla faixa de frequências mais altas e apresentando altos valores de ângulo de fase no diagrama ângulo de fase vs.  $\log f$  (Figura 16a). A degradação do revestimento pode ser detectada após um maior tempo de imersão do sistema em um eletrólito. Nesse caso, os diagramas de Bode revelam o surgimento de uma nova constante de tempo na região de baixas frequências, acompanhada de uma diminuição no valor total da impedância (Figura 16b). Esse comportamento indica a penetração do eletrólito na barreira do revestimento, permitindo o contato com o substrato e o início das reações de interface metal/eletrólito.

A Figura 16a ilustra o comportamento esperado para os diagramas de Bode de um metal revestido com um filme orgânico intacto. A região  $C_{coat}$  no diagrama representa a capacitância do revestimento e a resistência do revestimento é representada por  $R_{coat}$ . Devido à elevada resistência do revestimento, valores altos de módulo de impedância ( $|Z|$ ) serão observados nos diagramas de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  após curtos tempos de imersão no eletrólito. Essa característica indica a efetividade do revestimento em bloquear a transferência de carga entre o eletrólito e o metal.

O comportamento altamente capacitivo do revestimento se manifesta como uma única constante de tempo nos diagramas de fase vs.  $\log f$ . Essa constante ocupa uma larga faixa de frequências mais altas, com altos valores de ângulo de fase. Essa característica indica que o revestimento armazena energia de forma eficiente na forma de campo elétrico (Amirudin; Thieny, 1995; Bastos, 1999; Lazanas; Prodromidis, 2023; Scully; Silverman; Kendig, 1993).

A mesma análise pode ser aplicada a áreas da tinta com defeitos. No entanto, nesse caso, pelo menos duas constantes de tempo já serão observadas desde o início do ensaio. A Figura 16b apresenta um comportamento típico dos diagramas de Bode para uma tinta degradada ou com defeitos.  $C_{coat}$  representa a capacitância da tinta,  $R_{coat}$  representa a resistência da tinta,  $R_s$  representa a resistência do eletrólito,  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica e  $R_{dl}$  representa a resistência da dupla camada elétrica (Bastos, 1999; Scully; Silverman; Kendig, 1993).

Os diagramas de Nyquist e Bode fornecem informações complementares sobre o comportamento eletroquímico do sistema. O diagrama de Nyquist permite a análise qualitativa da resistência à corrosão por meio do diâmetro do arco capacitivo, enquanto o diagrama de Bode fornece informações sobre a resistência à transferência de carga e o comportamento capacitivo do sistema em diferentes frequências. A análise conjunta desses diagramas contribui para uma compreensão mais completa das propriedades eletroquímicas do material e da interface metal/meio (Alves; Brett, 2002; Aquino, 2012; Woly nec, 2013).

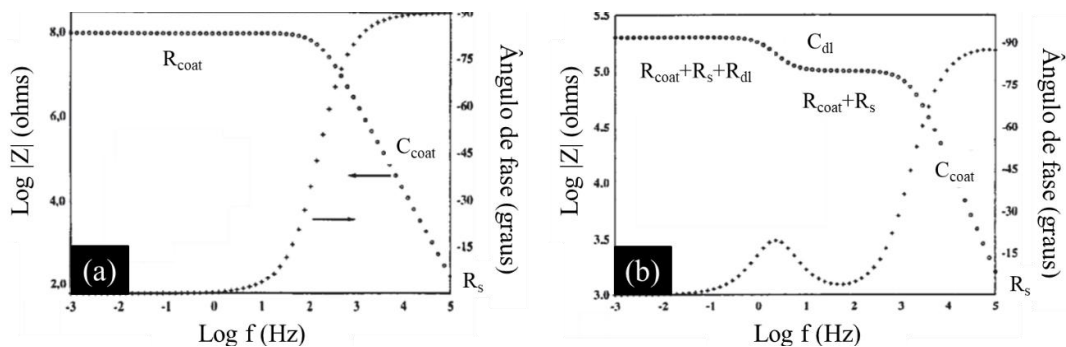


Figura 16: Diagramas de Bode para um metal revestido com uma tinta sem defeitos (a) e com defeitos ou degradada (b). Adaptado (Bastos, 1999).

Na avaliação de um sistema de pintura com propriedades autorreparadoras por meio da técnica de EIS, espera-se que o sistema com aditivo apresente comportamento semelhante ou superior ao sistema sem aditivo, quando ambos estiverem íntegros. Tal comportamento indicará que o aditivo não comprometeu as propriedades iniciais da tinta. Em contrapartida, quando for realizado um defeito mecânico nos sistemas de pintura, o sistema com aditivo deve apresentar valores de impedância superiores em relação ao sistema sem aditivo. Essa diferença de comportamento evidenciará a liberação do agente de reparo e sua atuação na proteção do substrato no local danificado (Behzadnasab *et al.*, 2014; Bekas *et al.*, 2015).

Liu e Chen (2018) demonstraram que a adição de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) a revestimentos epóxi melhorou significativamente sua resistência à corrosão. Através da análise

de diagramas de Nyquist, os autores observaram um diâmetro do arco capacitivo significativamente maior em amostras com o aditivo em comparação aos revestimentos não aditivados. Esse resultado indica que a adição de tungstato de sódio contribuiu para o aumento da resistência à corrosão do revestimento epóxi (Liu; Chen, 2018).

Jamshidnejad et al. (2018) investigaram o potencial do extrato de folhas de oliveira como inibidor de corrosão em revestimentos epóxi. A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelou um aumento progressivo no diâmetro do arco capacitivo nos diagramas de Nyquist (Figura 17a) com o aumento da concentração do extrato, indicando um crescimento na resistência à corrosão. Essa tendência foi observada para todas as concentrações, exceto para 1000 mg/L, onde a anomalia foi atribuída à interferência na dispersão ideal das partículas do extrato em altas concentrações (Jamshidnejad; Afshar; RazmjooKhallari, 2018).

Huang et al. (2017) sintetizaram um compósito de poliuretano e fosfato de zircônia para aplicação como revestimento protetor em aços carbono. A caracterização por EIS (Figura 17b) demonstrou uma melhora significativa na performance anticorrosiva do revestimento com o aumento da concentração de fosfato de zircônia (Huang *et al.*, 2017).

Os resultados de ambos os estudos demonstram o potencial da EIS como ferramenta valiosa para avaliar a eficácia de inibidores de corrosão em revestimentos. A análise do diâmetro do arco capacitivo nos diagramas de Nyquist fornece uma medida direta da resistência à corrosão, permitindo a comparação entre diferentes sistemas e a otimização da concentração de inibidor.

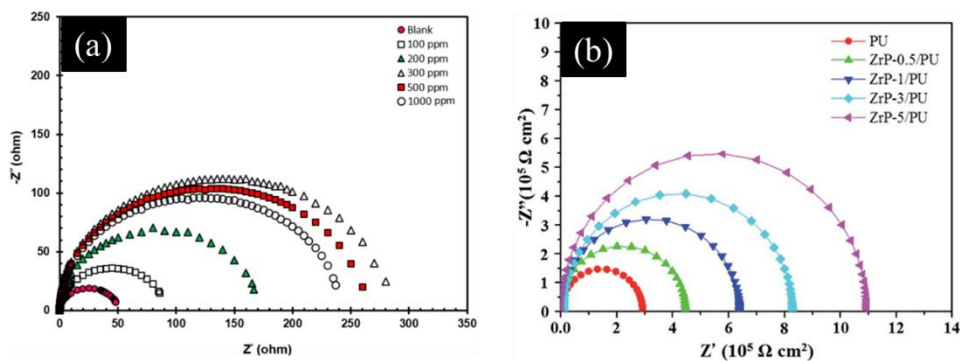


Figura 17: Análise do impacto do extrato de oliva (a) e do fosfato de zircônia (b) na impedância do aço revestido com o auxílio do diagrama de Nyquist (b). Adaptado (Huang et al., 2017; Jamshidnejad; Afshar; RazmjooKhallari, 2018).

Xu et al. (2020) investigaram a resistência à corrosão de aço carbono revestido com um compósito epóxi/grafeno em ambientes agressivos contendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Através de ensaios de impedância eletroquímica (EIS) durante 4 dias, os autores

monitoraram a evolução da resistência à corrosão em função do tempo de imersão (Xu *et al.*, 2020)

Os diagramas de Nyquist (Figura 18a) evidenciaram o comportamento do revestimento ao longo do tempo. O diâmetro do arco capacitivo, indicador da resistência à transferência de carga na interface revestimento/metal, decresceu com o tempo de imersão, revelando a degradação gradual da proteção do revestimento. Essa tendência foi corroborada pelo diagrama de Bode (Figura 18b), que apresentou uma diminuição do módulo de impedância em baixas frequências, demonstrando a perda da capacidade protetora do revestimento com o aumento da porosidade e da penetração de íons agressivos na matriz epóxi (Xu *et al.*, 2020).

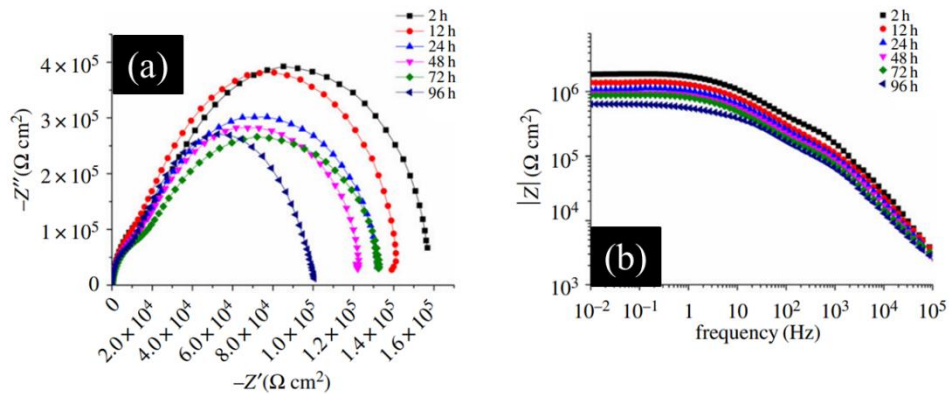


Figura 18: Diagramas de Nyquist e Bode obtidos das amostras ensaiadas em solução 10% NaCl saturada com  $\text{CO}_2$  no intervalo de 96 h. Adaptado (Xu *et al.*, 2020).

Samadzadeh *et al.* (2011) investigaram a eficiência de microcápsulas de óleo de tungue em revestimentos epóxi autorreparadores. O óleo de tungue, conhecido por suas propriedades de formação de filme, foi encapsulado em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) e incorporado em uma tinta epóxi na proporção de 12% em relação à massa úmida. As tintas com e sem aditivo foram aplicadas em chapas de aço carbono, resultando em uma camada de revestimento com espessura seca de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  (Samadzadeh *et al.*, 2011).

Para avaliar a capacidade de autorreparo, os revestimentos foram danificados com um estilete e os corpos de prova ficaram expostos ao ar atmosférico por 24 horas para permitir a cura do óleo de tungue encapsulado. Após esse período, as amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5% e medidas de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas aos tempos de imersão de 24 horas (Figura 19a) e 14 dias (Figura 19b).

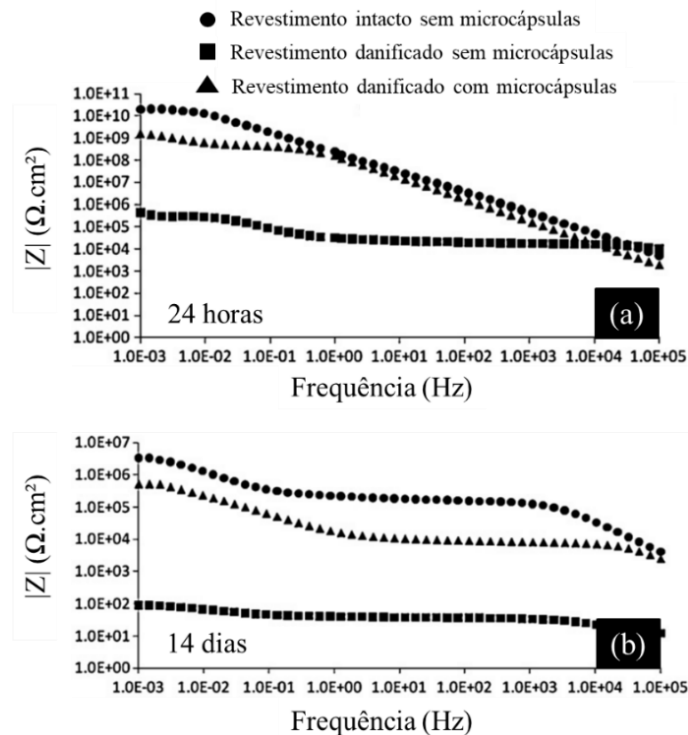


Figura 19: Diagramas de Bode do aço carbono revestido com revestimento epóxi aditivada e não aditivada com microcápsulas após 24 horas e 14 dias de imersão em solução salina. Adaptado (Samadzadeh et al., 2011).

Os resultados demonstram que a tinta sem aditivo apresentou uma queda significativa na propriedade de proteção após a criação do defeito. Os valores do módulo de impedância em todo o intervalo de frequências analisado para essa amostra foram muito inferiores aos da tinta intacta, indicando que as propriedades de proteção foram comprometidas pela presença do defeito. Em contraste, a tinta contendo as microcápsulas e com defeito apresentou valores de módulo de impedância próximos aos da tinta intacta. Esse resultado comprova a efetividade do sistema de autorreparo (Samadzadeh *et al.*, 2011).

## 2.6 Estado da arte

Uma análise da evolução das pesquisas em revestimentos orgânicos e smartcoatings foi realizada utilizando o portal Science Direct, uma plataforma de busca reconhecida na comunidade científica. Através da consulta de termos relevantes, como "Polyurethane coating", "Organic coating" e "Bio based polyurethane", foi possível observar o crescimento do interesse por essas áreas ao longo dos anos (ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books., [s. d.]).

A Figura 20 ilustra essa evolução, demonstrando um aumento significativo no número de trabalhos publicados a partir da década de 1990. Essa tendência se intensificou na última década, evidenciando o crescente interesse da comunidade científica por revestimentos orgânicos e smartcoatings. As pesquisas envolvendo a síntese de poliuretano bioderivado apresentaram um crescimento relevante a partir de 2010 e essa tendência se mantém até o ano de 2024 (ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books., [s. d.]).

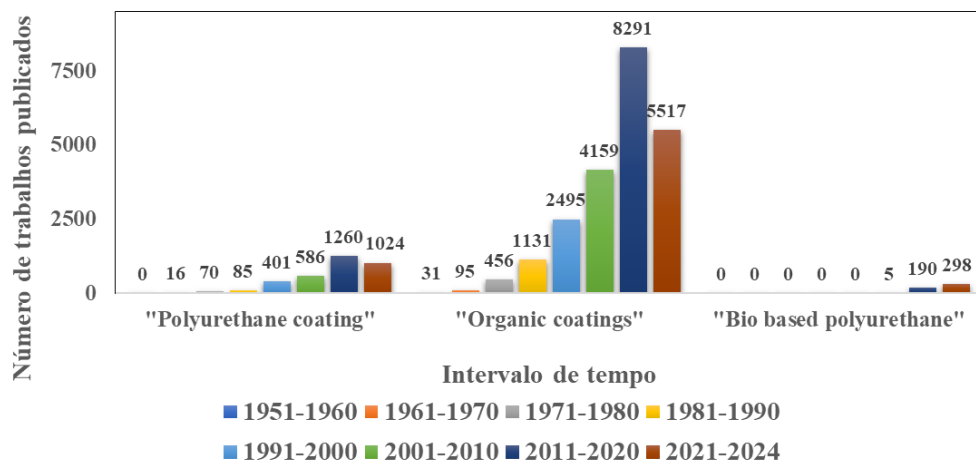


Figura 20: Evolução nas publicações científicas entre 1951 e 2024 sobre: "Polyurethane coating", "Organic coating" e "Bio based polyurethane" (ScienceDirect.com, acesso em 02/2024).

Para um aprofundamento no tema, foram realizadas buscas utilizando termos mais específicos como "Auto healing coating", "Microencapsulation" e "Bio oil". A Figura 21 apresenta os resultados dessa busca, revelando um crescimento gradual do número de trabalhos relacionados a esses temas entre os anos 2000 e 2010. A partir de 2011, observa-se um aumento mais expressivo, demonstrando a relevância e o caráter inovador do tema em questão (ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books., [s. d.]).

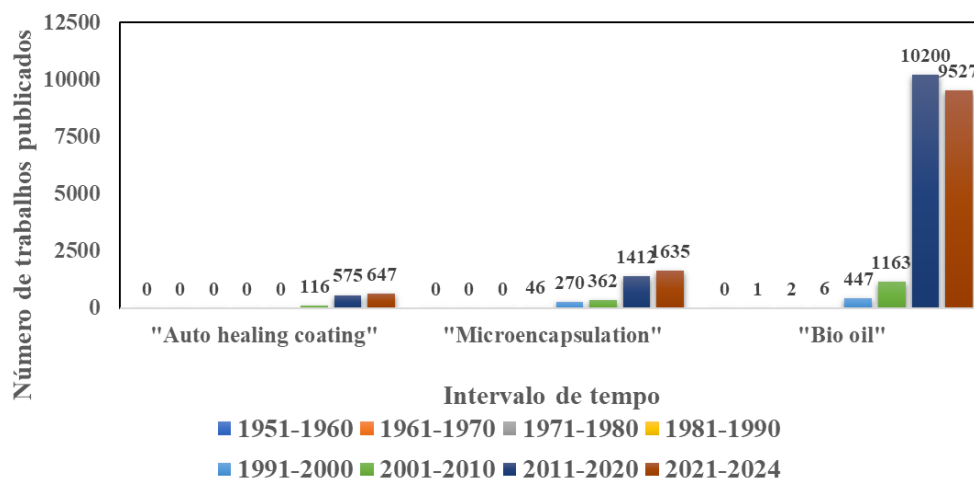


Figura 21: Evolução nas publicações científicas entre 1951 e 2024 sobre: "Auto healing coating", "Microencapsulation" e "Bio oil" ( ScienceDirect.com, acesso em 02/2024).

No âmbito da busca por aprimorar o desempenho de revestimentos de poliuretano, a literatura mostra o interesse dos pesquisadores na incorporação de diversos compostos à matriz polimérica. A incorporação de compostos como grafeno, nanotubos de carbono, óxidos, fosfatos, argilas, partículas funcionalizadas, entre outros, é um tema de pesquisa promissor para a obtenção de revestimentos compósitos. Esses compostos podem atuar de diversas maneiras, impactando significativamente as propriedades finais do revestimento, como a capacidade de barreira, a cristalinidade e a hidrofobicidade, entre outras. Compostos à base de carbono, como grafeno e nanotubos de carbono, têm sido investigados para aprimorar as propriedades de barreira e físico-químicas de revestimentos poliméricos, em virtude de suas excepcionais propriedades mecânicas. Tais revestimentos compósitos apresentam grande potencial para diversas aplicações, como na indústria automobilística, na construção civil e na indústria de embalagens (Cai *et al.*, 2018b; Li *et al.*, 2018).

Cai *et al.* (2018) utilizaram um composto à base de carbono para melhorar a capacidade protetiva de um revestimento de matriz poliuretânica. Para superar a limitação dispersiva dos nanotubos na matriz polimérica, os autores propuseram a funcionalização dos nanotubos de carbono com polidopamina, explorando sua forte força de adesão para alcançar uma dispersão homogênea e estável. Os nanotubos modificados foram incorporados à matriz poliuretânica e o revestimento resultante foi aplicado em uma liga de alumínio. O material foi submetido a testes em meios corrosivos, incluindo câmara de névoa salina, solução aquosa salina e câmaras de UV. Análises eletroquímicas, mecânicas e espectroscópicas revelaram que o revestimento funcionalizado com nanotubos de carbono modificados não apenas otimizou a resistência à corrosão, como também aprimorou propriedades como dureza e adesão (Cai *et al.*, 2018b).

Pigmentos à base de óxidos, como óxido de grafeno (Gao *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2020), óxido de titânio (Chen; Xu; Charpentier, 2017; Maya-Visuet *et al.*, 2015; Pessoa *et al.*, 2017; Sabzi *et al.*, 2009; Shen; Chen; Lin, 2005), nano-óxidos de alumínio (Chen *et al.*, 2014) e óxidos de zinco (Christopher; Kulandainathan; Harichandran, 2016; Hang *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2009; Rajitha *et al.*, 2020; Rashvand; Ranjbar, 2013; Xie *et al.*, 2021), constituem outra classe de aditivos com potencial para aprimorar o desempenho anticorrosivo de revestimentos de poliuretano. Rashvand & Ranjbar (2013) demonstraram a eficácia do óxido de zinco nano particulado na otimização da resistência à corrosão de um revestimento de poliuretano waterborne aplicado em uma matriz de aço carbono. Os autores realizaram testes de imersão em solução aquosa e câmara de névoa salina por um período de 120 dias. Análises periódicas de impedância eletroquímica revelaram que, inicialmente, ambos os revestimentos apresentaram bom desempenho protetor. No entanto, após 30 dias de testes, apenas o revestimento contendo óxido de zinco manteve sua capacidade anticorrosiva, enquanto o revestimento de poliuretano puro se degradou e perdeu sua função protetora (Rashvand; Ranjbar, 2013).

Buscando alternativas mais ecologicamente corretas para pigmentos em revestimentos de poliuretano, pesquisadores têm investigado a viabilidade de utilizar nano argilas (Chen-Yang *et al.*, 1992; Verma, 2019) e nano cristais de celulose (Mekonnen; Haile; Ly, 2021) como aditivos. Verma (2019) obteve resultados promissores ao comparar revestimentos de poliuretano puro com revestimentos reforçados com nano argilas. Sua pesquisa demonstrou que a incorporação de nano argilas na matriz do revestimento polimérico protege os grupos funcionais e as cadeias poliméricas da degradação, conferindo maior estabilidade química ao material. Em ensaios realizados em câmara de névoa salina, o revestimento reforçado com nano argilas apresentou apenas 5% de área metálica oxidada, enquanto o revestimento de poliuretano puro apresentou 35% de área corroída (Verma, 2019).

Os nanocristais de celulose apresentam propriedades similares aos nanotubos de carbono, como alta cristalinidade, rigidez e elevada área superficial, conferindo maior resistência mecânica e anticorrosiva aos revestimentos poliméricos. Além disso, os nanocristais de celulose se destacam por serem biodegradáveis, sustentáveis e não tóxico (Akhlaghi; Berry; Tam, 2013; Tang *et al.*, 2017).

Mekonnen et al. (2021) propuseram a funcionalização de nanocristais de celulose com silanos para aprimorar o acoplamento entre compostos orgânicos e inorgânicos, o que torna essa técnica de grande interesse para o desenvolvimento de revestimentos orgânicos em materiais

metálicos. Os autores realizaram uma comparação abrangente das propriedades de revestimentos de poliuretano puro com revestimentos reforçados com nanocristais de celulose modificados. Análises por impedância eletroquímica e testes mecânicos revelaram uma melhor dispersão dos cristais modificados na matriz do revestimento, o que resultou em um aprimoramento significativo nas propriedades adesivas e anticorrosivas do filme (Figura 22) (Mekonnen; Haile; Ly, 2021).

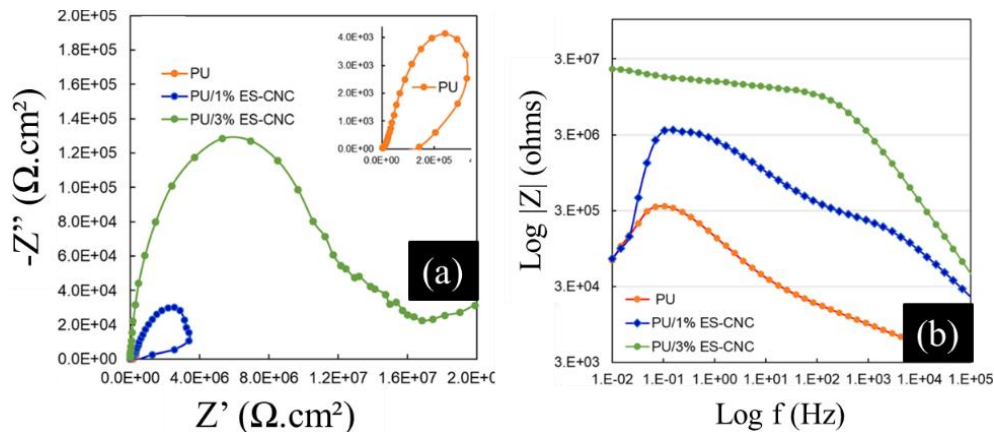


Figura 22: Impacto da introdução de nanocristais de celulose nas propriedades eletroquímicas do revestimento de poliuretano. Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b). Adaptado (Mekonnen; Haile; Ly, 2021).

A partir dos anos 2000, a produção de poliuretanos bioderivados tem experimentado um crescimento acelerado, impulsionado por diversos fatores. A busca por alternativas mais ecológicas aos precursores petroquímicos derivados do petróleo, que são poluentes e contribuem para as mudanças climáticas, é um dos principais motivadores. Os poliuretanos bioderivados são obtidos a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, resíduos agroindustriais e biomassa, reduzindo significativamente o impacto ambiental na sua produção (Foelkel, 2012; Haro *et al.*, 2019; Noreen *et al.*, 2016; Paraskar *et al.*, 2021).

A indústria de poliuretanos busca constantemente processos de produção mais eficientes e com menor impacto ambiental. Os poliuretanos bioderivados podem ser produzidos com menor consumo de energia e água, reduzindo significativamente a emissão de gases de efeito estufa e outros poluentes. Além disso, a crescente conscientização ambiental e a intensificação das legislações que visam a proteção do meio ambiente pressionam a indústria a desenvolver produtos mais sustentáveis. Os poliuretanos bioderivados atendem a essas demandas, contribuindo para uma indústria mais verde e em conformidade com as normas ambientais (Dastpak *et al.*, 2018; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019; Paraskar *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2007).

Óleos vegetais, como óleo de soja, mamona e palma, são fontes ricas em ácidos graxos, que podem ser convertidos em polióis através de reações químicas. Fan et al. (2013) e Gu & Sain (2013) demonstraram o uso bem-sucedido do óleo de soja na produção de PUs com propriedades comparáveis aos obtidos com polióis petroquímicos (Fan *et al.*, 2013; Gu; Sain, 2013). Bernardini et al. (2015) e Chuayjuljit et al. (2010) também comprovaram a viabilidade do óleo de mamona e palma como matérias-primas para a síntese de PUs, respectivamente (Bernardini *et al.*, 2015; Chuayjuljit; Maungchareon; Saravari, 2010).

A lignina, um resíduo abundante da indústria de celulose, é rica em grupos hidroxila, tornando-a uma fonte renovável de polióis com grande potencial na síntese de poliuretanos. Cinelli et al. (2013), Mahmood et al. (2013) e Hatakeyama et al. (2008) exploraram com sucesso a lignina como matéria-prima para a produção de PUs, obtendo materiais com propriedades mecânicas e térmicas competitivas (Cinelli; Anguillesi; Lazzeri, 2013; Hatakeyama; Matsumura; Hatakeyama, 2013; Mahmood *et al.*, 2013).

Araújo et al. (2005) e Melo et al. (2004) demonstraram a viabilidade do óleo e piche de alcatrão de *Eucalyptus sp.* como fonte de grupos OH para a síntese de PUs, enquanto Patil et al. (2016) comprovaram o potencial do óleo de sementes de algodão como matéria-prima para a produção de revestimentos de poliuretano (Araújo; Pasa; Melo, 2005; Melo; Pasa, 2004; Patil *et al.*, 2017).

A fração orgânica e livre de água do bio-óleo de diferentes tipos de biomassa lignocelulósica, como madeira, palha e bambu, tem sido empregada como polioliol na síntese de poliuretanos, conforme demonstrado por Gharib et al. (2020), Li et al. (2017) e Lu et al. (2009) (Gharib; Pang; Holland, 2020; Li; Luo; Hu, 2015; Lu, Y. *et al.*, 2017). A utilização do bio-óleo como polioliol é frequentemente realizada em conjunto com outros tipos de polióis, como polietilenoglicol e óleo de mamona, visando melhorar as propriedades mecânicas do material final (Noreen *et al.*, 2016; Paraskar *et al.*, 2021)

As ligninas pirolíticas, assim como a lignina tradicional, pode resultar em materiais com alta temperatura de transição vítrea, o que pode prejudicar parâmetros como alongamento na ruptura, resistência à tração e flexibilidade, dependendo da aplicação desejada (Gharib; Pang; Holland, 2020; Li *et al.*, 2017; Sreejaya *et al.*, 2022).

Revestimentos baseados em biomassa lignocelulósica tem ganhado espaço nos últimos anos se consolidando como um material de grande potencial na síntese de revestimentos de poliuretano. Lu et al. (2010) realizaram um estudo sobre a utilização de alcatrão de bambu para

a síntese de filmes de poliuretano. Os autores alteraram as proporções de alcatrão e óleo de mamona e concluíram que, à medida que aumenta a fração de alcatrão, o tempo de cura e a dureza dos filmes também aumentam. Essa pesquisa demonstra o potencial do alcatrão como precursor na síntese de revestimentos de PU com propriedades personalizadas (Lu; Hong, 2010).

Bergamasco et al. (2022), Xue et al. (2024) e Hassani Khorshidi et al. (2023) utilizaram diferentes tipos de lignina e modificações para sintetizar revestimentos de poliuretanos e mostraram resultados promissores na utilização de biomassa lignocelulósica na síntese de filmes protetivos com propriedades térmicas e mecânicas competitivas (Bergamasco *et al.*, 2022; Hassani Khorshidi *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2024)

Em se tratando especificamente do bio-óleo, é possível obter filmes com um conteúdo de até 86% m/m de bio-óleo puro como polioli, como demonstrado por Gharib et al. (2020) (Gharib; Pang; Holland, 2020). A utilização de blendas de bio-óleos e ligninas com óleo de mamona também é viável para a produção de revestimentos, conforme demonstrado por Araújo & Pasa (2004) que demonstraram a possibilidade de desenvolvimento de um verniz e uma tinta utilizando diferentes frações do bio-óleo (Araújo; Pasa, 2004).

Além das propriedades de barreira, revestimentos com capacidade auto reparadora começaram a ser produzidos apenas após os anos 2000. Brown et al. (2003), grupo pioneiro na síntese de revestimentos auto reparadores, sintetizaram microcápsulas poliméricas por meio da técnica de polimerização *in situ*. Os autores empregaram a polimerização química de ureia-formaldeído para formar as paredes das microcápsulas poliméricas, encapsulando dicitlopentadieno como agente de reparo autopolimerizável para aplicação em revestimentos epóxi (Brown *et al.*, 2003). Behzadnasab et al. (2014) empregaram óleo de linhaça como agente ativo no núcleo de microcápsulas de ureia-formaldeído para a proteção de substratos metálicos por meio de um revestimento auto-reparador (Behzadnasab *et al.*, 2014). García et al. (2011) também utilizaram microcápsulas de poli(uréia-formaldeído) contendo um inibidor de corrosão à base de éster silícico (García *et al.*, 2011). Motivados por esses resultados, numerosos estudos foram conduzidos nos últimos 20 anos, visando diversificar, desenvolver e aperfeiçoar o processo de microencapsulamento por polimerização em emulsão (Alizadegan *et al.*, 2017, 2018; Alrashed; Jana; Soucek, 2019; Huang; Zhang; Yang, 2012).

Nos últimos anos, pesquisadores têm explorado o uso de novos reagentes na síntese de microcápsulas, buscando aprimorar as propriedades e o desempenho desses sistemas. Yang et al. (2008) encapsularam pré-polímeros de isocianatos em microcápsulas de poliuretano para

aplicação em revestimentos de poliuretano (Yang *et al.*, 2008). Posteriormente, Huang *et al.* (2011) aperfeiçoaram essa metodologia, variando os tipos de diisocianatos utilizados na síntese da parede polimérica das microcápsulas e mostrando a influência dos parâmetros de reação na síntese das microcápsulas de poliuretano (Huang; Yang, 2011).

Haghighy *et al.* (2016) realizaram um estudo abrangente sobre o uso de diisocianatos em microcápsulas, dividido em duas publicações. No primeiro momento os autores otimizaram os parâmetros da reação para a síntese das microcápsulas de poliuretano. Posteriormente essas foram introduzidas em um revestimento epóxi para avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e anticorrosivas (Haghighy; Mirabedini; Yeganeh, 2016a, 2016b). Os diisocianatos na composição das microcápsulas atuam como agentes de cura monocomponentes, reagindo prontamente com água ou umidade para formar ureia (Figura 7). Essa reação desencadeia a cura do material encapsulado e a formação de uma camada protetora na região danificada do revestimento. A ureia formada atua como barreira física, impedindo a entrada de agentes degradantes e promovendo a restauração da integridade do revestimento (Alizadegan *et al.*, 2017, 2018; Huang; Yang, 2011, 2011; Yang *et al.*, 2008).

## Capítulo 3

### Revestimentos de poliuretano à base de bio-óleo: Uma abordagem sustentável à proteção contra a corrosão

#### 3.1 Introdução

A corrosão representa um significativo desafio para a indústria e a sociedade, resultando em substanciais perdas econômicas e danos ambientais. Um estudo da NACE International (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão) estimou o custo global da corrosão em 2013 em impressionantes US\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4% do PIB (Produto Interno Bruto) global (Koch *et al.*, 2016). Além disso, o estudo indicou que a adoção de práticas eficazes de controle da corrosão poderia gerar economias de custo de até 35%, equivalente a aproximadamente US\$ 875 bilhões. A utilização de revestimentos orgânicos é uma estratégia muito utilizada pela indústria para o controle da corrosão em materiais metálicos.

Os poliuretanos (PUs) representam uma classe versátil de polímeros de alto desempenho com propriedades excepcionais, tais como resistência ao desgaste, estabilidade química e térmica, hidrofobicidade, biocompatibilidade e boa resistência mecânica (Akindoyo *et al.*, 2016; Błazek; Datta, 2019; Ghasemlou *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2020). Esses atributos contribuem significativamente para sua ampla adoção em diversas indústrias, com um mercado global projetado para atingir US\$ 101 bilhões até 2028, refletindo uma expressiva taxa de crescimento anual de 4,0% (Research, <https://www.vantagemarketresearch.com>, 2023; Singh *et al.*, 2020).

É importante destacar que os poliuretanos encontram amplo uso em revestimentos anticorrosivos devido à sua versatilidade e capacidade de formar uma barreira protetora. Esses revestimentos funcionam separando fisicamente o substrato metálico do ambiente que promove ou acelera sua oxidação. As tintas, compostas por resina (incluindo poliuretanos), solventes, pigmentos e diversos aditivos, fornecem as propriedades de formação de filme necessárias para uma proteção eficaz contra corrosão (Sørensen *et al.*, 2009; Whittington, 1981).

O desenvolvimento sustentável na produção de poliuretano (PU) está impulsionando a pesquisa em direção a fontes renováveis. Tradicionalmente derivados de petróleo, os polióis –

monômeros hidroxilados essenciais para a síntese de PU – estão agora sendo explorados a partir de diversos recursos renováveis. Esses recursos, incluindo óleos vegetais, ácidos graxos, polissacarídeos, fibras, celulose, amido e resíduos industriais, oferecem vantagens significativas devido à sua abundância, acessibilidade e biodegradabilidade potencial (Blažek; Datta, 2019; Desroches *et al.*, 2012; Nohra *et al.*, 2013; Paraskar *et al.*, 2021).

Exemplos recentes incluem o desenvolvimento de revestimentos de PU com propriedades competitivas a partir do óleo de *Jatropha* (Chen *et al.*, 2023), óleo de soja (Paraskar *et al.*, 2020), lignina (Haro *et al.*, 2019; Patel; Patel; Parikh, 2014), dentre outros. No Brasil, pesquisadores utilizaram com sucesso resíduos industriais como piche e alcatrão vegetal derivados do bio-óleo de eucalipto para a produção de PU (Araújo; Pasa, 2004). O próprio bio-óleo, subproduto da produção de carvão, se apresenta como uma fonte renovável promissora devido à sua composição complexa de compostos orgânicos hidroxilados (Hu; Gholizadeh, 2020; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

O *Eucalyptus sp.* é uma espécie arbórea amplamente utilizada em programas de reflorestamento em larga escala e na produção de carvão vegetal para a indústria siderúrgica. Durante a produção de carvão vegetal, os gases liberados são condensados e recuperados como bio-óleo. Sua composição é complexa, rica em centenas de moléculas orgânicas hidroxiladas, particularmente fenóis, e apresenta-se como uma matéria-prima renovável promissora. Conseqüentemente, pesquisadores e indústrias buscam ativamente métodos para valorizar o bio-óleo e desenvolver produtos químicos de alto valor agregado, promovendo a sustentabilidade e a rentabilidade do processo (Hu; Gholizadeh, 2020; Paiva Pinheiro Pires *et al.*, 2019).

Diante disso, este capítulo se dedica à valorização do bio-óleo de eucalipto, subproduto da produção de carvão vegetal, como recurso renovável para revestimentos de PU. O objetivo principal é avaliar a utilização de bio-óleo puro, em blendas e o bio-óleo quimicamente modificado como polióis precursores na síntese de revestimentos de poliuretano. Esses revestimentos, formulados para substratos metálicos, serão avaliados quanto ao seu desempenho térmico, mecânico e anticorrosivo.

Hipotizamos que a modificação química do bio-óleo de eucalipto com segmentos alifáticos hidroxilados levará à produção de revestimentos de PU com propriedades aprimoradas em termos de estabilidade térmica, flexibilidade, adesão e resistência à corrosão. Esperamos que o revestimento de PU formulado com bio-óleo modificado apresente os melhores resultados em termos de resistência à corrosão após imersão em solução salina, demonstrando seu potencial para aplicações em ambientes agressivos.

### 3.2 Objetivos

Este capítulo tem como objetivo principal investigar e implementar modificações químicas no bio-óleo bruto de eucalipto visando otimizar suas propriedades físico-químicas e torná-lo um polioli precursor adequado para a produção de revestimentos de poliuretano (PU) anticorrosivos para aplicação em superfícies metálicas.

### 3.3 Objetivos específicos

- Obter o ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona e utiliza-lo como reagente na modificação do bio-óleo.
- Avaliar e comparar as propriedades físico-químicas dos diferentes polióis precursores bio-óleo destilado, blenda 50% m/m de bio-óleo e óleo de mamona e o bio-óleo modificado utilizados na síntese dos revestimentos.
- Sintetizar, avaliar e comparar revestimentos de PU à base dos três polióis, caracterizando suas propriedades térmicas (TGA), mecânicas (adesão e dureza) e eletroquímicas (taxa de corrosão e impedância eletroquímica).
- Selecionar o revestimento de melhor desempenho para a posterior aditivção com microcápsulas.

### 3.4 Metodologia e materiais

O bio-óleo foi doado pela RIMA Industrial S/A. O bio-óleo foi obtido por pirólise intermediária (4 horas, 450 °C) e destilação (190 °C – 260 °C) de madeira de *Eucalyptus sp.* Óleo de mamona foi adquirido na Sulfal Química LTDA, apresenta densidade de 0,940 g/cm<sup>3</sup>, teor de hidroxila de 155 – 165 mg KOH/g e acidez de 1,00 % – 3,20 %. O 4,4-difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI) foi comprado da Polyurethane Ind & Com LTDA com teor de NCO entre 30-32%, viscosidade entre 160-240 cps, massa molar entre 250.3 – 778 g/mol e densidade de 1,25 g/cm<sup>3</sup>.

Os reagentes cloreto de sódio (NaCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) foram adquiridos na Merck S/A. Ciclohexanona (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O), 1,4-dioxano (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) e éter (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) foram adquiridos na Exodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA. Epicloridrina (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO), fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>), brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), anidrido ftálico (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) e imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) foram adquiridos na Sigma-Aldrich Brasil LTDA e a piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) foi adquirida na Exodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA.

#### 3.4.1 Tratamento da matéria prima e síntese do bio-óleo modificado

Para remover os componentes de baixa temperatura de ebulição e a água do bio-óleo, foi realizada a destilação simples. Uma fração líquida contendo água e outros compostos voláteis foi coletada no destilado em uma faixa de temperatura entre 100 °C e 120 °C. O material remanescente, com ponto de ebulição mais alto, foi retido e utilizado nas etapas subsequentes do trabalho.

##### 3.4.1.1 Produção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona

O ácido ricinoleico pode ser sintetizado por meio de um processo de duas etapas. A primeira etapa envolve a hidrólise básica do óleo de mamona, que rompe as ligações éster para

produzir glicerol e ácidos graxos livres. O produto resultante da hidrólise é então acidificado na segunda etapa para isolar o ácido ricinoleico (Figura 23) (Chauke; Mukaya; Nkazi, 2019; Mubofu, 2016).

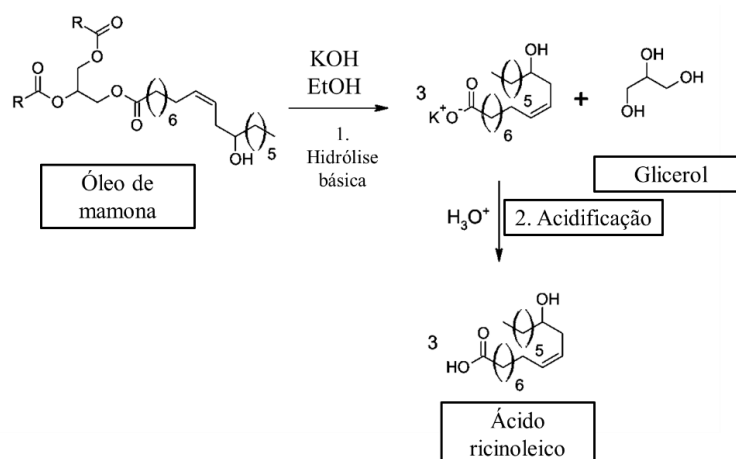


Figura 23: Representação da rota química de produção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona.

Baseado na literatura e com adaptações, os seguintes procedimentos foram realizados para produzir o ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona:

- 1. Preparação da Mistura Reacional:** Em um balão de reação de 1000 mL, adicionaram-se 125 g de óleo de mamona (0,135 mol), 25 g de hidróxido de potássio (KOH) em pó (0,450 mol) e 250 mL de etanol. A mistura foi homogeneizada por agitação manual até completa dissolução do KOH.
- 2. Reação de Hidrólise:** O balão foi acoplado ao sistema de refluxo e a mistura aquecida a 80 °C por 3 horas, sob agitação constante. A temperatura da reação foi monitorada por meio de um termômetro.
- 3. Acidificação e Extração:** Após o término da reação, o balão foi resfriado à temperatura ambiente. A mistura reacional foi então vertida em uma solução de ácido sulfúrico 1,0 mol/L preparada em 800 mL de água destilada. A acidificação promove a conversão dos sais de potássio dos ácidos graxos em seus respectivos ácidos livres, facilitando a separação do ácido ricinoleico.
- 4. Separação, secagem e filtração da fase orgânica:** A fase orgânica, contendo o ácido ricinoleico, foi separada da fase aquosa utilizando um funil separatório. A fase orgânica foi lavada com água destilada por três vezes para remover impurezas, como sais e glicerol. A fase orgânica lavada foi seca com sulfato de cálcio anidro (CaCl<sub>2</sub>)

por 30 minutos para remover traços de água. Em seguida, a mistura foi filtrada em papel filtro para remover o  $\text{CaCl}_2$  utilizado na secagem.

### 3.4.1.2 Epoxidação

No intuito de melhorar as propriedades do bio-óleo foram realizadas modificações em sua estrutura por meio da adição de cadeias longas à sua matriz fenólica. Na primeira etapa, o bio-óleo foi epoxidado. Em seguida, foi realizada a abertura do anel oxirano com o ácido ricinoleico isolado do óleo de mamona (Figura 24).

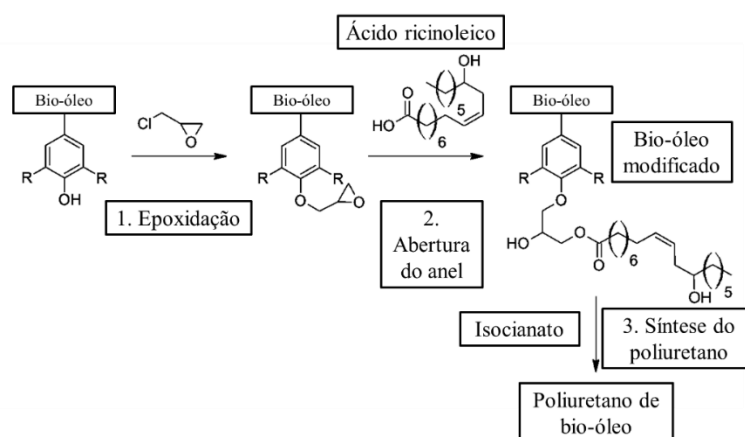


Figura 24: Rota da modificação química do bio-óleo com ácido ricinoleico para síntese de revestimento com mais sítios flexíveis.

A epoxidação do bio-óleo foi realizada utilizando método similar ao descrito na literatura para síntese de resinas epóxi a partir de diferentes tipos de bio-óleos (Kishi *et al.*, 2006; Sibaja *et al.*, 2018):

- 1. Preparação da Mistura Reacional:** Em um balão de reação previamente seco, adicionaram-se 50 g de bio-óleo (0,155 mol de hidroxila ativas) e 143,4 g de epocloridrina (1,55 mol), correspondendo a uma proporção molar de 10:1 entre epocloridrina e as hidroxilas do bio-óleo. Em seguida, incorporaram-se à mistura 4,0 g de brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB) (0,0124 mol), equivalente a 8% do teor de hidroxila do bio-óleo.
- 2. Reação de Epoxidação:** O sistema reacional foi acoplado ao sistema de refluxo e aquecido a 100 °C por 1 hora e 30 minutos sob agitação constante. A temperatura da

reação foi monitorada por meio de um termômetro. Em seguida, adicionaram-se 12,4 g de hidróxido de sódio (NaOH) (0,311 mol) em solução aquosa, correspondendo a uma proporção molar de 2:1 em relação aos grupos hidroxila do bio-óleo. A mistura foi aquecida por mais uma hora sob agitação constante.

3. **Separação da Fase Orgânica:** A fase orgânica, contendo o bio-óleo epoxidado, foi separada por filtração e o excesso de epícloridrina e água presentes na fase orgânica foram removidos por evaporação rotativa sob pressão reduzida a 90 °C. O resíduo resultante consistiu no bio-óleo epoxidado.

#### 3.4.1.3 Abertura do anel oxirano com o ácido ricinoleico

A abertura do anel oxirano do bio-óleo epoxidado foi realizada por meio da reação com o ácido ricinoleico, conforme descrito a seguir:

1. **Preparação da Mistura Reacional:** Em um balão de reação, adicionaram-se o bio-óleo epoxidado e 46,4 g de ácido ricinoleico (0,155 mol), correspondendo a uma proporção molar de 1:1 entre o ácido ricinoleico e o teor de hidroxila do bio-óleo. A mistura foi homogeneizada por agitação magnética até completa dissolução do ácido ricinoleico.
2. **Reação de Abertura do Anel Oxirano:** O balão foi acoplado à manta de aquecimento e a mistura aquecida a 70 °C por 4 horas sob agitação magnética constante. A temperatura da reação foi monitorada por meio de um termômetro. Após o término da reação, o aquecimento foi interrompido e o bio-óleo modificado foi armazenado em temperatura ambiente para posterior análise e caracterização.

#### 3.4.2 Síntese do revestimento de poliuretano

Os revestimentos de poliuretano (PU) foram sintetizados por meio de uma reação direta entre o 4,4'-difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI) - apresentando teor de grupos NCO de 31,5% - e três diferentes polióis: bio-óleo destilado puro (**BOp**), uma blenda de bio-óleo destilado e óleo de mamona (50% m/m) (**BOp+OM**) e bio-óleo modificado (**BOm**). Uma placa de aço sem revestimento foi utilizada como amostra controle.

A ciclohexanona, solvente adequado para formulações de PU, foi empregada em 45% em massa em relação à massa total de sólidos em todas as preparações de revestimento. As placas de aço carbono ABNT 1020 (150 mm x 100 mm x 1 mm) com composição de 0,20% de C, 0,45% de Mn, 0,030% de P e 0,05% de S foram submetidos a um processo de pré-tratamento em duas etapas.

Inicialmente, as superfícies foram lixadas com lixa abrasiva de carboneto de silício (#180) para melhorar a adesão. Posteriormente, foram limpas com água deionizada e acetona para remover quaisquer contaminantes. Para as caracterizações eletroquímicas, selecionou-se um único painel que demonstrou a aplicação mais homogênea utilizando pincel.

Para a formulação e síntese dos revestimentos, a quantidade de diisocianato utilizado foi obtida a partir das equações 11, 12 e 13 (Narine *et al.*, 2007):

$$M_{PMDI(g)} = P_{(g)} \times EQp_{\frac{eq}{g}} \times EQi_{\frac{g}{eq}} \times \frac{NCO}{OH} \quad (11)$$

$$EQp_{\left(\frac{eq}{g}\right)} = \frac{\text{Número de hidroxilas}_{\left(\frac{mg}{KOH}\right)}}{56100} \quad (12)$$

$$EQi_{\left(\frac{g}{eq}\right)} = \frac{4200}{\text{grupos NCO \%}} \quad (13)$$

Em que  $M_{PMDI}$  é a massa em gramas de diisocianato utilizado,  $P$  a massa em gramas do polioli,  $EQp$  o equivalente grama do polioli calculado (equação 12),  $EQi$  o equivalente grama do diisocianato calculado (equação 13),  $NCO/OH$  a razão de grupos NCO e OH reativas do polioli e **4200** a massa molar do grupo NCO x 100.

Utilizando a razão NCO/OH igual a 1 e tendo o PMDI o 31,5% de grupos NCO, a equação 11 se reduz à equação final (Equação 14):

$$PMDI_{(g)} = P_{(g)} \times EQp_{\left(\frac{eq}{g}\right)} \times 133,3_{\left(\frac{g}{eq}\right)} \quad (14)$$

### 3.4.3 Caracterizações

#### 3.4.3.1 Determinação do número de hidroxilas ativas e do valor de acidez

A determinação do teor de hidroxilas livres nos polióis é fundamental para garantir a estequiometria correta nas reações de polimerização durante a síntese de poliuretanos. O método descrito por Hassan e Shukry (2008), baseado na norma ASTM D4274-21, foi adaptado para a determinação do teor de OH no óleo de mamona, bio-óleo destilado e no bio-óleo modificado. A principal modificação consistiu na substituição da piridina, um composto tóxico, por 1,4-dioxano como solvente (ASTM Standard D4721, 2021, “Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials”, ASTM International, 2021; Hassan; Shukry, 2008).

1. **Preparação do Reagente de Ftalação:** Em um frasco de fundo redondo, dissolveram-se 1 mol (150 g) de anidrido ftálico e 0,35 mol (24,2 g) de imidazol em 1 litro de 1,4-dioxano.
2. **Determinação do Teor de OH:** Em um frasco de Erlenmeyer, adicionou-se 1 g do polioliol em análise e 25 mL do reagente de ftalação preparado. A mistura foi aquecida em um balão sob refluxo por 2 horas a 110 °C. Em seguida, adicionaram-se 50 mL de 1,4-dioxano e 25 mL de água destilada. A solução resultante foi titulada em triplicata com uma solução aquosa de NaOH 1,0 mol/L padronizada ( $1,007 \pm 0,008$  mol/L) utilizando um titulador automático Kyoto Electronics, modelo AT 500. O mesmo procedimento foi realizado para um sistema sem polioliol, utilizado como branco.

O resultado foi calculado com base na equação 15:

$$\text{Número de hidroxila (mg KOH/g)} = \frac{(B - A)N \times 56,1}{m} \quad (15)$$

Em que **A** é o volume de NaOH utilizado para a titulação da amostra em mL, **B** o volume de NaOH utilizado para a titulação do branco em mL, **N** a concentração da solução de NaOH em mol. L<sup>-1</sup>, **56,1** é a massa molar de KOH e **m** é a massa da amostra utilizada em gramas.

A análise de acidez do óleo de mamona e ácido ricinoleico foi realizada segundo o método descrito pelo Instituto Adolf Lutz (2008) (Zenebon; Pascuet; Tiglea, 2008):

1. **Preparação da Amostra:** Em um erlenmeyer, adicionar 2,0 g da amostra (óleo de mamona ou ácido ricinoleico) e 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutra.

2. **Neutralização dos Ácidos:** Adicionar duas gotas de fenolftaleína à solução. Titular a mistura com solução de NaOH 0,1 mol/L padronizada ( $0,0988 \pm 0,0005$  mol/L) utilizando uma bureta até a viragem da cor para rosa persistente. Realizar a titulação em triplicata para garantir a precisão dos resultados.

Utilizando a equação 16, o resultado é reportado em mg de KOH:

$$\text{Valor de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot N \times 56,1}{m} \quad (16)$$

Em que **V** é o volume da solução de NaOH padrão requerida para titulação da amostra (em mL), **N** a concentração da solução de hidróxido de sódio ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), **56,1** a massa molar de KOH e **m** a massa, em g, da amostra utilizada.

#### 3.4.3.2 Viscosidade cinemática

Uma viscosidade adequada é crucial para a aplicação eficiente da tinta, mesmo em sistemas bicomponentes como os revestimentos de poliuretano. A escolha de uma viscosidade ideal para os polióis precursores garante uma aplicação mais uniforme da tinta, reduzindo o consumo de solventes e promovendo um revestimento final de melhor qualidade com menor tempo de cura. Essa viscosidade ideal deve ser compatível com o método de aplicação e com as propriedades desejadas da tinta (Abbasian *et al.*, 2004; Whittington, 1981)

A viscosidade dos polióis foi determinada em triplicata utilizando o viscosímetro de Copo Ford 4, um instrumento confiável e amplamente utilizado para análises de rotina em diversas indústrias. A metodologia empregada segue as diretrizes da norma NBR 5859, e foi realizada em  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . O método de Copo Ford 4 baseia-se no princípio da gravitação para medir a viscosidade cinemática de um fluido. O equipamento consiste em um recipiente cilíndrico com um orifício calibrado na base. O fluido a ser analisado é preenchido no copo até transbordar e, em seguida, o tempo necessário para que todo o fluido escoe pelo orifício é registrado com um cronômetro.

O tempo de escoamento “t” obtido na etapa anterior é utilizado na equação 17 do Copo Ford 4 para calcular a viscosidade cinemática do fluido em centiStokes (cSt)( $\text{mm}^2/\text{s}$ ). A equação leva em consideração as características do orifício calibrado e do recipiente.

$$\nu = 3,846t - 17,300 \quad (17)$$

#### 3.4.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FTIR)

A caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras, com foco nas hidroxilas dos polióis e nas ligações uretano formadas durante a polimerização da resina de poliuretano. Os espectros FTIR foram obtidos em triplicata utilizando um espectrômetro Nicolet IS5 FT-IR equipado com um acessório de reflectância total atenuada (ATR). As varreduras cobriram a faixa de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , com 256 scans e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.4.3.4 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada em triplicata para avaliar a estabilidade térmica e a decomposição térmica das amostras. As análises foram conduzidas em um equipamento TA Instruments Q-50 (TGA) no Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC/UFMG).

As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  para as matérias-primas e de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  para os poliuretanos sintetizados, sob fluxo de nitrogênio de  $60 \text{ mL/min}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  em cadinho de platina. A massa das amostras foi registrada em função da temperatura, permitindo a determinação da porcentagem de massa perdida por decomposição térmica.

#### 3.4.3.5 Espessura, adesão e teste de dureza ao lápis

A espessura inicial e final do filme de revestimento foram determinadas utilizando um medidor de espessura digital Homis HMC 456 A. Vinte medições foram realizadas em toda a

extensão da placa revestida para obtenção do valor médio da espessura inicial. A espessura final do filme foi determinada pela média de quinze medições realizadas somente na área de exposição ao eletrólito.

A força de adesão do revestimento foi avaliada de acordo com a norma ASTM D3359 (ASTM Standard D3359, 2023, “Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test”, ASTM International, 2023). O ensaio envolve a realização de dois cortes em formato de "X" com 40 mm de comprimento na superfície revestida, garantindo profundidade suficiente para expor o substrato metálico. Em seguida, uma fita adesiva sensível à pressão 3M 880 foi aplicada firmemente sobre o "X", com a direção de tração alinhada ao menor ângulo do "X". Após um tempo de permanência de 90 segundos, a fita foi removida de forma rápida e constante.

O desempenho da adesão foi então avaliado seguindo a classificação descrita na norma, apresentada como (ASTM Standard D3359, 2023, “Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test”, ASTM International, 2023):

- 5A (sem descascamento ou remoção).
- 4A (descascamento ou remoção do traço ao longo das incisões ou em sua interseção).
- 3A (Remoção irregular ao longo das incisões até 1,6 mm em ambos os lados).
- 2A (Remoção irregular ao longo da maioria das incisões até 3,2 mm de qualquer lado).
- 1A (Remoção da maior parte da área do "X" sob a fita).
- 0A (remoção além da área do "X").

A dureza dos revestimentos de poliuretano foi avaliada de acordo com a norma ASTM D3363-05, a qual descreve o método de ensaio padronizado para dureza de filme utilizando uma série de lápis específicos (ASTM D3363-05 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, 2005). Para essa avaliação, foi utilizado um testador de dureza de lápis Gardco 5021 equipado com um kit de lápis de grafite variando de macio (9B) ao duro (9H). Os lápis são pressionados na superfície da amostra em um ângulo de 45°. O traço resultante, obtido em triplicata na superfície do revestimento, auxilia na classificação da dureza do revestimento.

### 3.4.4 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica é essencial para avaliar a performance de sistemas metálicos ou revestidos. Para uma análise abrangente, recomenda-se a combinação de múltiplas técnicas (Trentin *et al.*, 2022). Com o auxílio de um potenciostato Metrohm PGSTAT 204 com módulo de impedância FRA32 e um sistema de três eletrodos, foram realizados os testes de medida do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo, determinação da taxa de corrosão através da corrente de corrosão e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

A célula eletroquímica com três eletrodos foi estabelecida da seguinte forma:

- **Eletrodo de Trabalho:** Um tubo de poli-(cloreto de vinila) (PVC) com dimensões de 5,08 cm de comprimento e 2,54 cm de diâmetro foi fixado com adesivo de silicone na superfície da placa até a cura a fixação completa em 24 horas. A superfície do revestimento foi delimitada pelo perímetro do tubo, expondo uma área circular de 5,07 cm<sup>2</sup> para análise. As placas revestidas ou não definem o eletrodo de trabalho.
- **Eletrodo de Referência:** Um eletrodo de referência Ag/AgCl de dupla junção foi empregado para garantir estabilidade e reprodutibilidade das medidas de potencial. A dupla junção minimiza a difusão de íons cloreto da solução de referência para a solução de teste, assegurando um potencial de referência estável e confiável.
- **Contra-eletrodo:** Uma malha de platina inerte foi utilizada como contra-eletrodo, fornecendo uma área superficial alta para a reação de redução do oxigênio.

#### 3.4.4.1 Potencial de circuito aberto (OCP) e polarização linear (LP)

Para avaliar o desempenho e a variação do potencial de equilíbrio dos revestimentos, as superfícies das placas de aço revestido com cada revestimento foram expostas à uma solução de NaCl 3,5% por 30 dias. Essa exposição prolongada permite avaliar a variação do potencial de equilíbrio a longo prazo dos revestimentos em um ambiente agressivo. O valor do potencial de circuito aberto foi inicialmente monitorado durante 2 horas de exposição, até sua estabilização

Os ensaios de LP foram realizados em dois momentos distintos para obter uma visão completa da evolução da taxa de corrosão ao longo do tempo:

- **Inicialmente:** Após 24 horas de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), os ensaios de LP iniciais fornecem informações sobre o comportamento inicial dos revestimentos em imersão.
- **Após 30 dias:** Os ensaios de LP finais, realizados após 30 dias de imersão, permitem avaliar a estabilidade a longo prazo dos revestimentos e sua capacidade de proteger o substrato metálico durante um período extenso.

O objetivo principal dos ensaios de LP é determinar a taxa de corrosão dos revestimentos por meio da extrapolação de Tafel (Tópico 2.6.1). Essa técnica fornece uma medida quantitativa da velocidade da degradação do material, permitindo comparar o desempenho anticorrosivo dos diferentes revestimentos. O potencial variou de  $-0,2$  V a  $+0,2$  V ao redor do potencial de equilíbrio com uma taxa de varredura de  $0,001$  V/s.

#### 3.4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi empregada para avaliar a resposta eletroquímica dos revestimentos em diferentes estágios de exposição à solução agressiva de NaCl 3,5%. A técnica fornece informações valiosas sobre a resistência à corrosão, mecanismos de degradação e integridade da interface revestimento-metal.

A análise foi realizada em triplicata e os parâmetros eletroquímicos foram definidos da seguinte forma:

- **Potencial de Medida:** As medidas de EIS foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) para simular as condições reais de operação dos revestimentos.
- **Faixa de Frequência:** Uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz foi empregada para obtenção das informações sobre os diferentes mecanismos e eventos de resposta eletroquímica em diferentes escalas temporais.
- **Perturbação Sinusoidal:** Uma perturbação sinusoidal de 20 mV (RMS) foi aplicada para garantir uma boa relação sinal-ruído e confiabilidade das medidas.

- Número de Pontos por Década: Dez medições por década de frequência foram realizadas para garantir uma resolução adequada na análise dos espectros de impedância.

Para avaliar a evolução da resposta eletroquímica ao longo do tempo, as medidas de EIS foram realizadas em três intervalos de tempo distintos:

- 24 horas: Essa avaliação inicial fornece informações sobre o comportamento inicial dos revestimentos em contato com a solução agressiva.
- 15 dias: A avaliação após 15 dias permite observar a evolução da resposta eletroquímica em um estágio intermediário da exposição.
- 30 dias: A avaliação final após 30 dias fornece informações sobre o comportamento dos revestimentos após um período prolongado de exposição à solução agressiva.

### 3.5 Resultados

#### 3.5.1 Síntese do ácido ricinoleico e valor de acidez

O óleo de mamona, um recurso natural abundante, apresenta alto teor de ácido ricinoleico (cerca de 80%-90%), tornando-o uma fonte promissora para a obtenção desse ácido graxo valioso. Neste estudo, utilizamos uma estratégia eficiente para extrair ácido ricinoleico do óleo de mamona através de hidrólise básica e acidificação subsequente (Paraskar *et al.*, 2020, 2021).

A Espectroscopia FTIR foi empregada para confirmar a obtenção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona. A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR do óleo de mamona e do ácido ricinoleico purificado. A comparação detalhada dos espectros revela a presença de bandas de absorção características do ácido ricinoleico no espectro do material purificado, confirmando a sua obtenção bem-sucedida a partir do óleo de mamona.

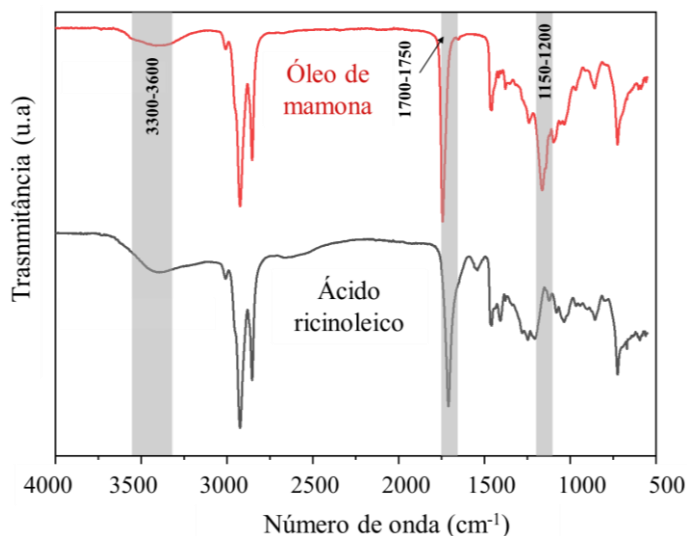


Figura 25: Comparação dos espectros de FTIR do óleo de mamona e do ácido ricinoleico isolado, mostrando as principais bandas de absorção características de cada composto.

A análise por espectroscopia FTIR demonstrou a conversão dos triglicerídeos do óleo de mamona em ácido ricinoleico. A comparação entre os espectros revela um deslocamento discreto da banda entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . No espectro do óleo de mamona, a banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  é característica dos ésteres presentes nos triglicerídeos. Após a hidrólise, essa banda se desloca para  $1700\text{ cm}^{-1}$ , valor característico do estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos, indicando a formação do ácido ricinoleico. Além disso, a banda em  $1150\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$  de ésteres, desaparece no espectro do ácido ricinoleico, confirmando a completa hidrólise dos triglicerídeos. A diferença na intensidade da banda larga em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  -  $3600\text{ cm}^{-1}$ , característica da hidroxila ( $-\text{OH}$ ), corrobora a formação do ácido ricinoleico. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores (Jovanović et al., 2019), que também reportaram um deslocamento da banda de carbonila para valores mais baixos após a hidrólise de triglicerídeos (Chauke; Mukaya; Nkazi, 2019; Jovanović et al., 2019).

A determinação do valor da acidez confirmou a eficiência da síntese. O ácido ricinoleico purificado apresentou um valor de acidez de  $316,4\text{ mg KOH/g}$ , significativamente superior ao valor inicial do óleo de mamona ( $4,22\text{ mg KOH/g}$ ), indicando a conversão quase completa dos triglicerídeos em ácido carboxílico livre. Esse resultado, aliado aos dados da espectroscopia FTIR, confirma a obtenção de ácido ricinoleico com alta pureza.

### 3.5.2 Síntese e caracterização do bio-óleo modificado

A destilação do bio-óleo bruto obtido a partir da pirólise do *Eucalyptus sp.* é uma etapa crucial para remover a água e garantir a qualidade adequada para processos subsequentes, especialmente na polimerização com diisocianato. A água presente no bio-óleo bruto pode interferir negativamente na reação de polimerização, levando à formação de produtos indesejáveis e à diminuição das propriedades do material final (Ashenurst, 2017).

A análise por FTIR foi utilizada para caracterizar o bio-óleo bruto antes e após a destilação. Os espectros de FTIR, apresentados na Figura 26, fornecem informações sobre a composição química do bio-óleo e a eficiência da destilação na remoção de água. A tabela 3 sumariza as principais faixas de número de onda dos grupos funcionais de interesse.

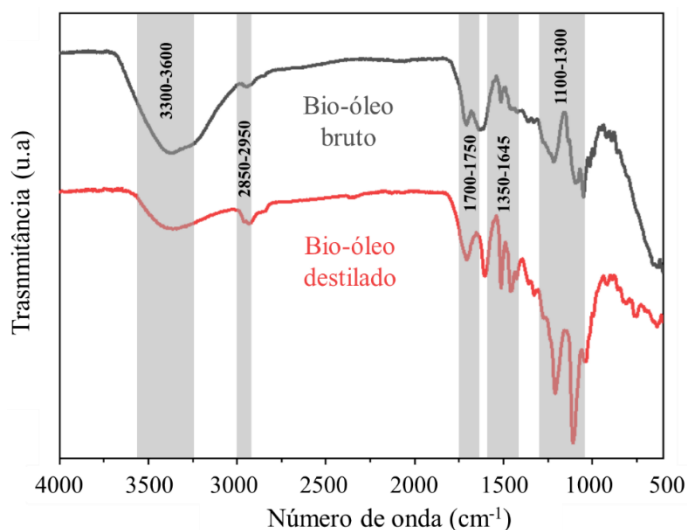


Figura 26: Comparação dos espectros de FTIR do bio-óleo bruto e do bio-óleo destilado, mostrando as alterações nas bandas de absorção após o processo de destilação.

A banda de absorção larga observada entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H presentes em compostos como água, álcoois e ácidos carboxílicos. A redução significativa da intensidade dessa banda no espectro do bio-óleo destilado indica a remoção eficiente da água e possivelmente de álcoois leves durante o processo de destilação. A diminuição da banda O-H também pode ser parcialmente atribuída à remoção de alguns ácidos carboxílicos voláteis. A faixa entre  $2850\text{ cm}^{-1}$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H em grupos metila e metileno. A intensidade dessas bandas no espectro do bio-óleo destilado sugere a

presença de compostos alifáticos, como ácidos graxos e alcanos, que podem ter se concentrado após a remoção da água e álcoois leves (Çulcuoglu *et al.*, 2005; Roldán *et al.*, 2014).

A banda presente entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  indica vibrações de estiramento da ligação C=O em diversos grupos funcionais, incluindo ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos (como siringaldeído) e cetonas (como acetosiringona). A intensidade dessa banda pode estar relacionada à alta concentração de lignina pirolítica no bio-óleo, conforme descrito na literatura (Roldán *et al.*, 2014).

Na região de  $1350\text{ cm}^{-1}$  a  $1645\text{ cm}^{-1}$ , observa-se um grupo de bandas atribuíveis às contribuições sobrepostas das vibrações e estiramento da ligação C-C em alcenos (cerca de  $1500\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ ) e das vibrações de deformação das ligações C-H em alcanos (geralmente em torno de  $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ). A destilação pode ter promovido reações de desidratação ou outras reações químicas, levando à formação de novos compostos alcenos ou à modificação da estrutura de alcenos preexistentes, o que pode ser refletido na alteração da intensidade ou do perfil dessa banda no espectro do bio-óleo destilado. Em relação aos alcanos, a destilação pode concentrar compostos alifáticos devido à remoção de componentes mais voláteis, como água e álcoois leves, o que pode levar ao aumento da intensidade dessa banda no espectro do bio-óleo destilado (Çulcuoglu *et al.*, 2005; Luo *et al.*, 2016; Wauton; Ogbeide, 2019)

A banda de absorção na região entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações e estiramento de ligações C-O em grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ésteres e éteres. A destilação pode ter promovido reações de condensação entre compostos presentes no bio-óleo bruto, levando à formação de novos compostos com esses grupos funcionais. Essa formação pode ser acompanhada por um aumento da intensidade da banda nessa região no espectro do bio-óleo destilado (Roldán *et al.*, 2014; Wauton; Ogbeide, 2019).

A destilação do bio-óleo bruto demonstrou ser uma etapa fundamental para a remoção da água e a melhoria da qualidade do bio-óleo para a polimerização com diisocianato. A análise por FTIR comprovou a eficiência da destilação e forneceu informações sobre a composição química do bio-óleo. A utilização de bio-óleo desidratado na polimerização com diisocianato garante a obtenção de polímeros com propriedades aprimoradas e maior aplicabilidade em diferentes áreas.

Tabela 3: Faixas de absorção referentes aos grupos funcionais de maior interesse do bio-óleo bruto e destilado.

Grupos funcionais	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
-------------------	-------------------------------------

O-H (em água e álcoois leves)	3300—3600
C-H (alifático)	2900—3000
C=O	1700—1750
C-C (alcenos); C-H (alcanos)	1350—1645
C-O	1100—1300

Com o objetivo de aprimorar as propriedades do revestimento final de poliuretano, o bio-óleo destilado foi submetido a modificações estratégicas através da incorporação de ácido ricinoleico. Esse processo envolveu as etapas de epoxidação e abertura do anel com descrito nos Tópicos 3.4.1.2 e 3.4.1.3.

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR do bio-óleo destilado, em sua forma epoxidada e após a abertura do anel oxirano e subsequente acoplamento do segmento derivado do ácido ricinoleico. Os espectros representam diferentes estágios na síntese do bio-óleo modificado:

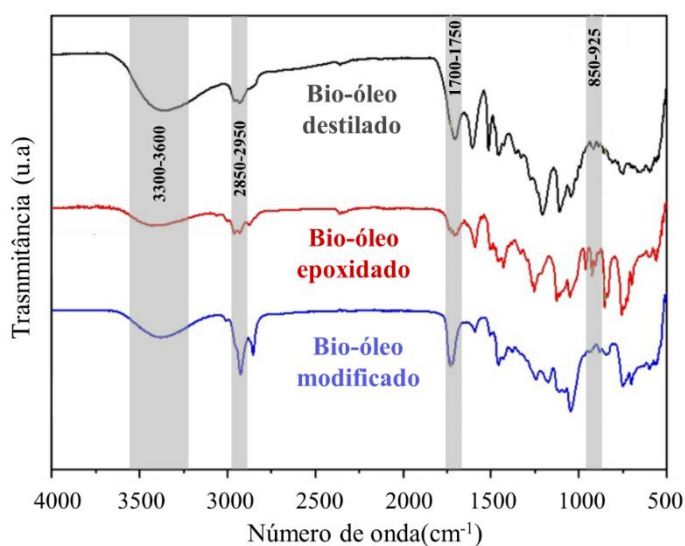


Figura 27: Comparação dos espectros de FTIR do bio-óleo destilado, epoxidado e modificado, mostrando as alterações nas bandas de absorção após cada etapa de modificação.

A presença de duas novas bandas em  $925\text{ cm}^{-1}$  e  $852\text{ cm}^{-1}$  no espectro do bio-óleo epoxidado, ausentes no espectro do bio-óleo destilado, é um forte indicador da epoxidação bem-sucedida. Estas bandas podem ser atribuídas, respectivamente, às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-O no anel oxirano, confirmando a introdução de grupos epóxi na estrutura molecular do bio-óleo. A diminuição na intensidade da banda larga na região de  $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , característica das vibrações e estiramento de ligações O-H, no espectro do bio-óleo epoxidado sugere uma redução na concentração de grupos hidroxila livres. Essa

redução pode ser parcialmente atribuída à conversão de grupos hidroxila em grupos epóxi durante a epoxidação (Barde *et al.*, 2018; Roldán *et al.*, 2014).

A alta abundância de compostos fenólicos originados da lignina no bio-óleo pode ter influenciado a epoxidação. Sob a influência de bases fortes como o hidróxido de sódio, os compostos fenólicos se convertem em íons fenóxido com maior facilidade do que as hidroxila alifáticas, que formam íons alcóxido. Essa diferença na reatividade pode ter levado à epoxidação preferencial dos compostos fenólicos, explicando a redução na concentração de grupos hidroxila livres observada no espectro (Sibaja *et al.*, 2018).

No espectro do bio-óleo modificado, o desaparecimento das bandas de estiramento C-O, características do anel oxirano em  $852\text{ cm}^{-1}$  e  $925\text{ cm}^{-1}$ , confirma a abertura bem-sucedida do anel, acompanhada pelo surgimento de uma nova banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de ligações C=O em ésteres. Um aumento na intensidade da banda larga de estiramento O-H em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  sugere uma maior concentração de grupos hidroxila, possivelmente decorrente da abertura do anel oxirano e da introdução de hidroxilas adicionais provenientes do segmento de ácido ricinoleico. A intensidade ampliada na região de  $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento nas ligações em  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifáticos, corrobora o acoplamento bem-sucedido do segmento alifático de ácido ricinoleico. O aumento da intensidade nessa região indica a presença de uma maior quantidade de cadeias alifáticas derivadas do ácido ricinoleico, evidenciando a incorporação efetiva do segmento (Barde *et al.*, 2018; Çulcuoglu *et al.*, 2005; Roldán *et al.*, 2014).

A abertura do anel oxirano e o acoplamento do segmento de ácido ricinoleico introduzem novos grupos funcionais no bio-óleo, como grupos hidroxila e ésteres. Essas modificações alteraram as propriedades físico-químicas do bio-óleo, diminuindo sua viscosidade e aumentando drasticamente sua solubilidade em solventes orgânicos.

O aumento da concentração de grupos hidroxila no bio-óleo aumenta sua funcionalidade, contribuindo para o aumento da reticulação durante a reação de formação do poliuretano, levando a um revestimento mais resistente e com menor porosidade. Por outro lado, as cadeias alifáticas do ácido ricinoleico proporcionaram o aumento do comprimento da cadeia e da flexibilidade da estrutura final do poliuretano (Li; Kim; Kim, 2008; Manivannan; Kalaiselvan; Nanjan, 2018; Paraskar *et al.*, 2020, 2021).

A Figura 28 apresenta as curvas de análise Termogravimétrica (TG) e suas derivadas termogravimétricas (DTG) para óleo de mamona, bio-óleo destilado, blenda 50 % m/m de bio-

óleo e óleo de mamona, e bio-óleo modificado. A análise detalhada dessas curvas fornece informações sobre a decomposição térmica e as diferenças estruturais entre os materiais.

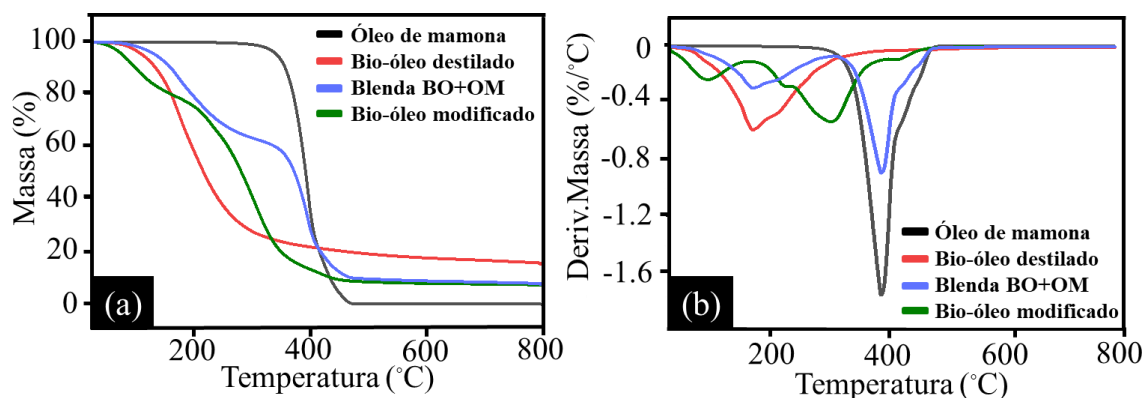


Figura 28: Comparação de curvas TGA (a) e DTG (b) do óleo de mamona, bio-óleo destilado, blenda 50% m/m BO e OM e bio-óleo modificado obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A combinação de uma forte ligação éster primária, ausência de ligações duplas conjugadas (minimizando a oxidação), estrutura molecular rígida que promove o empacotamento mais denso dos triacilgliceróis, baixo teor de impurezas e alto ponto de ebulição confere ao óleo de mamona estabilidade térmica excepcional. Isso se reflete em seu perfil de TGA, que exibe um único evento de perda de massa iniciando em uma temperatura de início de 339 °C e finalizando em 479 °C, deixando um resíduo de 0,40 % (Li; Niu; Chunmei, 2017; Wu *et al.*, 2017).

A análise TG do bio-óleo destilado exibe um único evento amplo de decomposição, ocorrendo dentro de uma faixa de temperatura de aproximadamente 130 °C (início) a 330 °C (Figura 28a). Inicialmente, compostos voláteis leves, como compostos orgânicos voláteis (VOCs), são liberados do bio-óleo, representando cerca de 6 % de sua massa total. Essa perda de massa inicial indica a presença de componentes com baixa estabilidade térmica (Zhao, L. *et al.*, 2023)

A faixa de temperatura entre 130 °C e 330 °C representa a etapa principal de decomposição do bio-óleo. Durante essa etapa, ocorre uma perda significativa de massa (aproximadamente 76 %), sugerindo a degradação de compostos orgânicos de maior peso molecular. A ampla faixa de temperatura nessa etapa indica que o bio-óleo é uma mistura multicomponentes com degradações e volatilidades numa ampla faixa de temperatura. Essa complexa mistura de compostos pode incluir fenóis, cresóis, guaiacóis, siringóis e outros derivados aromáticos. Zhao *et al.* (2023) atribuíram a presença significativa de resíduos em

biomassa derivada de lodo a compostos poliméricos de elevada massa molar (Zhao, L. *et al.*, 2023). Após a decomposição principal, um resíduo remanescente de 18 % da massa inicial do bio-óleo persiste acima de 600 °C. Esse resíduo é composto principalmente por materiais carbonosos e cinzas, produtos finais da decomposição incompleta dos compostos orgânicos (Li *et al.*, 2019; Nasri *et al.*, 2012; Zhao, L. *et al.*, 2023)

As curvas referentes ao bio-óleo modificado (Figura 28a, b) revelam um perfil de decomposição distinto em comparação com o bio-óleo destilado, evidenciando as modificações induzidas pelo acoplamento do segmento de ácido ricinoleico.

Ao contrário do bio-óleo destilado, a termogravimetria do bio-óleo modificado revela um processo de decomposição em duas etapas. A temperatura de início da decomposição é observada a 94 °C. Essa perda inicial de massa de aproximadamente 11 % é provavelmente atribuída à remoção de solventes residuais da reação de epoxidação, devido às suas altas volatilidades. A perda de massa subsequente de 15 %, entre 120 °C e 210 °C, corresponde à decomposição de compostos de volatilidade intermediária, possivelmente incluindo fragmentos de álcoois primários, secundários e fragmentos com cadeias menores. A taxa máxima de decomposição ocorre em torno de 320 °C, com uma perda total de massa de 70 %.

A incorporação de segmentos de ácido ricinoleico na estrutura do bio-óleo provavelmente leva à redução dos efeitos estéricos entre as cadeias poliméricas. Essa redução dos efeitos estéricos facilita a compactação das cadeias, aumentando a densidade do material e promovendo interações intermoleculares mais fortes (Nasri *et al.*, 2012; Quiroz-Castillo *et al.*, 2015)

As reações de modificação com ácido ricinoleico também aumentam a massa molar do bio-óleo. Esse aumento da massa molar contribui para a maior estabilidade térmica do material, pois uma maior massa molecular requer mais energia para ser decomposta, elevando a temperatura máxima de degradação do bio-óleo modificado. Além disso, cadeias com maior massa molar podem se entrelaçar de forma mais eficiente, aumentando a coesão do material e sua resistência à degradação térmica (Quiroz-Castillo *et al.*, 2015).

O resíduo a 600 °C obtido para o bio-óleo modificado corresponde a apenas 4 % da massa inicial, indicando baixa formação de coque/cinzas (Li *et al.*, 2019; Nasri *et al.*, 2012).

A mistura de bio-óleo destilado e óleo de mamona na proporção de 50 % m/m apresentou, como esperado, um comportamento térmico intermediário, exibindo dois eventos

distintos de maior proporção de perda de massa. O primeiro evento de degradação corresponde à uma perda de massa de 39 % entre 165 °C e 325 °C. O evento final de degradação, ocorrendo na faixa de temperatura de 340 °C a 470 °C, refletiu a combinação de componentes de médio e alto peso molecular do óleo de mamona e do bio-óleo destilado, resultando em uma perda aproximada de 56 % da massa inicial. O resíduo final, similar ao obtido com o bio-óleo modificado, correspondeu a 5 % da massa inicial.

As modificações induzidas pelo acoplamento do ácido ricinoleico resultaram em um bio-óleo com propriedades físico-químicas aprimoradas, incluindo menor viscosidade, maior homogeneidade, solubilidade aprimorada em solventes orgânicos e ausência da fragrância de fumaça (Figura 29c). Além disso, em comparação com o bio-óleo destilado, o bio-óleo modificado apresentou uma maior estabilidade térmica e uma combustão mais completa. Essas características aprimoradas conferem ao bio-óleo modificado um potencial significativo para sua utilização como polioli na síntese de revestimentos de poliuretano (Paraskar *et al.*, 2021).



Figura 29: Comparação visual da viscosidade do bio-óleo destilado (a), óleo de mamona (b) e bio-óleo modificado (c), evidenciando as alterações na viscosidade após a modificação do bio-óleo.

As medidas de viscosidade cinemática do óleo de mamona e do bio-óleo modificado revelaram valores distintos em temperatura ambiente: 522 cSt para o óleo de mamona e 1379 cSt para o bio-óleo modificado. Para fins de comparação, a viscosidade da água é de apenas 1,0 cSt, enquanto shampoos possuem viscosidades entre 2500 cSt e 3000 cSt e detergentes em torno de 1500 cSt. Na indústria de tintas, uma viscosidade de 100 cSt é considerada ideal para aplicações com pincel, rolo e spray (Engineers, 2020; Schoff, 2017)

A viscosidade do bio-óleo destilado é extremamente alta, impossibilitando a medição em tempo hábil com métodos convencionais. Um estudo chamado “*pitch drop*” ou “gota de piche”, realizado na University of Queensland, demonstrou que a viscosidade de uma amostra de piche era 230 bilhões de vezes maior que a da água, levando mais de 70 anos para que 8 gotas pingassem de um funil (Edgeworth; Dalton; Parnell, 1984). A modificação do bio-óleo

para reduziu sua viscosidade possibilitando uma aplicação mais viável industrialmente utilizando uma menor quantidade de solvente.

Os grupos hidroxila reativos presentes no bio-óleo são cruciais para a síntese de poliuretanos, pois reagem com o diisocianato no processo de poliadição. A quantidade e a distribuição desses grupos influenciam diretamente nas propriedades do revestimento final, como reticulação, porosidade e resistência mecânica (Akindoyo *et al.*, 2016; Li; Kim; Kim, 2008).

A dosagem de hidroxilas foi realizada conforme descrito no Tópico 3.4.3.1. Como observado na Tabela 4, o bio-óleo modificado apresentou o maior valor de número de hidroxilas reativas, confirmando a maior presença desses grupos funcionais como resultado da modificação.

Tabela 4: Valores do número de hidroxilas reativas medidos a partir do óleo de mamona, bio-óleo destilado e bio-óleo modificado baseado na norma ASTM.

<b>Amostra</b>	<b>Número de hidroxila (mg KOH/g)</b>
Óleo de mamona	163.5
Bio-óleo destilado	174.3
Bio-óleo modificado	374.2

As análises realizadas demonstram que a modificação do bio-óleo com ácido ricinoleico induz alterações estruturais significativas, resultando em um material com propriedades aprimoradas. A maior estabilidade térmica (menores impedimentos estéricos e maior tamanho de cadeia), o aumento do número de hidroxilas (epoxidação e acoplamento com o ácido ricinoléico) e a consequente melhora na reatividade e solubilidade tornam o bio-óleo modificado um candidato promissor para a síntese de revestimentos de poliuretanos (Jovanović *et al.*, 2019; Nasri *et al.*, 2012; Paraskar *et al.*, 2021; Quiroz-Castillo *et al.*, 2015).

### 3.5.3 Síntese, aplicação e caracterização dos revestimentos de poliuretano

As superfícies das placas de aço carbono foram preparadas por lixamento com granulometria #180 para homogeneizar as superfícies, remover contaminantes e promover uma melhor adesão do poliuretano. Os poliuretanos foram sintetizados utilizando PMDI com razão equimolar NCO/OH de 1:1 e adição de cicloexanona em uma proporção relativa de 45 % em massa/massa de sólidos. Após 15 minutos de reação, os poliuretanos foram aplicados em camada única com pincel.

Após 48 horas, os revestimentos apresentaram cura completa ao toque (Figura 30). Os filmes exibiram alto brilho, indicando baixa rugosidade e teor de sólidos.

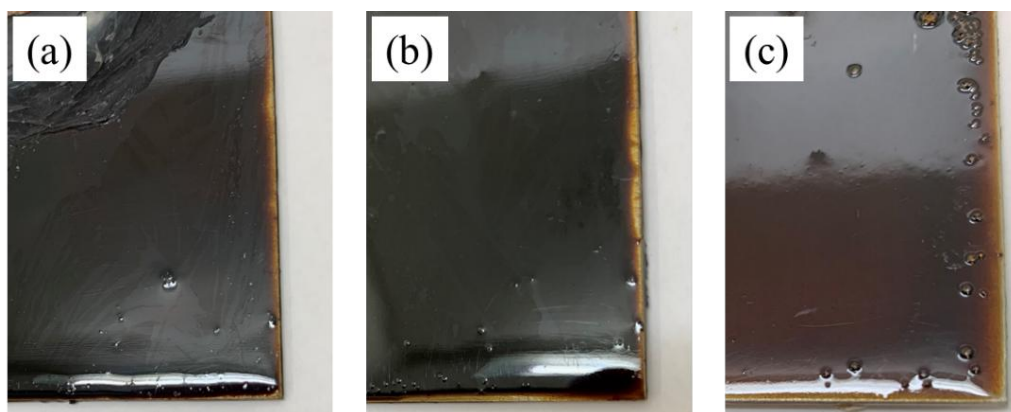


Figura 30: Imagens das superfícies metálicas revestida com filme de bio-óleo destilado puro (BOp) (a), mistura de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) (b) e bio-óleo modificado (BOm) (c).

A espessura irregular do revestimento, especialmente nas bordas, é conhecida como "*framing effect*" (efeito de moldura) ou "*edge effects*" (efeito de borda), amplamente relatado na literatura. De acordo com Schmitt et al. (2014), os parâmetros que influenciam o fenômeno ainda não estão totalmente definidos (Schmitt; Scharfer; Schabel, 2014). Simulações numéricas e experimentos usando variações de aditivos de tensão superficial e modificadores de viscosidade demonstraram que o tempo de cura, viscosidade, gradiente de temperatura durante a cura, propriedades reológicas e forças de tensão superficial influenciam a sobre-elevação do revestimento nas bordas do substrato (Abbasian *et al.*, 2004; Radhakrishnan; Scriven, 2004; Schmitt; Scharfer; Schabel, 2014; Weidner; Schwartz; Eley, 1996).

Estudos recentes demonstraram que a geometria do substrato, a taxa de evaporação, o ângulo de aplicação do filme e as forças capilares desempenham um papel crucial no desnivelamento observado nas bordas do substrato revestido. Delory et al. (2023) utilizaram

velocimetria por acompanhamento de partículas (PTV) e evidenciaram que as diferentes forças de tensão superficial nos pontos geométricos das bordas causam evaporação acelerada do solvente (Delory *et al.*, 2023). Esse fenômeno leva a uma transferência de massa mais significativa por meio de forças capilares, resultando em irregularidades no revestimento. Devido ao mesmo fenômeno, bolhas também se formam em quantidades mais substanciais nas bordas devido ao contato do diisocianato com a umidade, formando ureia e dióxido de carbono (Delory *et al.*, 2023; Kim; Kang; Kang, 2019; Saranjam; Chandra, 2016; Wang *et al.*, 2019). Estudos futuros utilizando tensoativos serão realizados para solucionar este problema.

A comparação dos espectros de FTIR dos poliuretanos sintetizados (Figura 31) permite avaliar a extensão da reação de polimerização com o diisocianato.

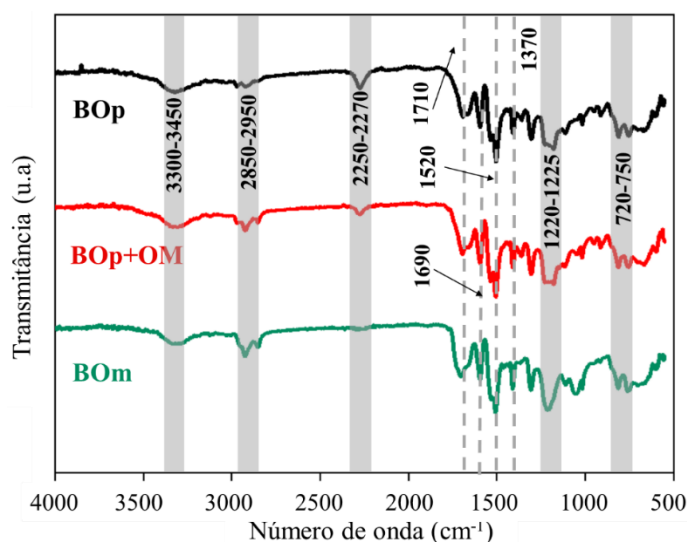


Figura 31: Comparação dos espectros de FTIR dos poliuretanos sintetizados a partir de bio-óleo destilado puro (BOp), mistura de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) e bio-óleo modificado (BOm), mostrando as diferenças nas bandas de absorção características de cada poliuretano.

As bandas típicas de caracterização dos poliuretanos compreendem a região entre 3300  $\text{cm}^{-1}$  e 3450  $\text{cm}^{-1}$ , que engloba as bandas correspondentes às interações do grupo uretano: banda N-H livre (3450  $\text{cm}^{-1}$ ), NH ligada por hidrogênio ao oxigênio do éter (3290  $\text{cm}^{-1}$  - 3310  $\text{cm}^{-1}$ ) e N-H ligada por hidrogênio à carbonila (3300  $\text{cm}^{-1}$  - 3350  $\text{cm}^{-1}$ ). Modos de estiramento simétricos e assimétricos de hidrogênios alifáticos aparecem na faixa entre 2850  $\text{cm}^{-1}$  e 2950  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de grupos NCO não reagidos do PMDI é indicada pela banda na faixa de 2250  $\text{cm}^{-1}$  a 2270  $\text{cm}^{-1}$  (Monteiro *et al.*, 2019).

A banda de absorção alargada em aproximadamente 1710  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à carbonila do grupo uretano. Em 1690  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à ligação C=O da ureia, um subproduto indesejável

formado pela reação do diisocianato com a umidade durante a cura. Bandas entre  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1225\text{ cm}^{-1}$ , e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , correspondem aos modos de estiramento C-N do grupo uretano. Por fim, a faixa entre  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  representa uma sobreposição de vários modos de deformação angular de grupos C-H (Clemitson, 2015; Haji Badri, 2012; Monteiro *et al.*, 2019).

A comparação dos espectros FTIR dos poliuretanos à base de bio-óleo revela características distintas. O espectro do BOM apresenta bandas mais intensas nas regiões de  $1225\text{ cm}^{-1}$  (C-N do uretano),  $1520\text{ cm}^{-1}$  (N-H do uretano) e  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O do uretano) em comparação com os espectros dos PUs BOp e BOp+OM. Essa maior intensidade indica uma reação de polimerização mais completa e um revestimento mais homogêneo e com maior densidade de ligações entre as cadeias poliméricas. A presença de óleo de mamona livre no BOp+OM contribui para um aumento modesto na intensidade das bandas de absorção do uretano em relação ao BOp, mas ainda inferior ao BOM.

Picos na faixa de  $2250\text{ cm}^{-1}$  a  $2270\text{ cm}^{-1}$ , presentes nos espectros dos PUs a base de BOp e BOp+OM, indicam a presença de grupos isocianato (NCO) não reagidos, sugerindo polimerização incompleta em ambos os materiais. Essa polimerização incompleta pode ser atribuída aos impedimentos estéricos causado pelas grandes estruturas aromáticas da lignina, principal componente do bio-óleo. O PU BOM apresenta bandas mais intensas na região de  $2850\text{ cm}^{-1}$  a  $2950\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos segmentos alifáticos. Isso indica a presença de cadeias longas, que, de acordo com a literatura, contribuem para a flexibilidade e resistência mecânica do revestimento.

A análise FTIR revela que o poliuretano à base de bio-óleo modificado (BOM) apresenta características estruturais mais favoráveis para uso em revestimentos em comparação com os poliuretanos à base de bio-óleo destilado puro (BOp) e em blenda com o óleo de mamona (BOp+OM). A maior homogeneidade, densidade de ligações, presença de cadeias longas e menor polimerização incompleta do BOM sugerem que este material possui maior flexibilidade e resistência mecânica, tornando-o mais adequado para recobrimento metálico (Haji Badri, 2012; Haro *et al.*, 2019; Lu; Hong, 2010; Monteiro *et al.*, 2019; Paraskar *et al.*, 2021).

A Figura 32 apresenta as curvas TG para os três sistemas poliuretânicos, e a Tabela 6 resume os intervalos de degradação térmica e suas respectivas perdas de massa.

De acordo com a literatura, os poliuretanos se decompõem em dois ou três eventos de acordo com suas diferenças estruturais (Sathiskumar; Madras, 2011; Zhang *et al.*, 2014). As curvas TG mostram uma degradação térmica em quatro eventos para os sistemas BOp e

BOp+OM e três para o sistema BOm. Além disso, a estabilidade térmica do sistema de bio-óleo modificado (BOm) foi maior, conforme indicado pelas setas na figura.

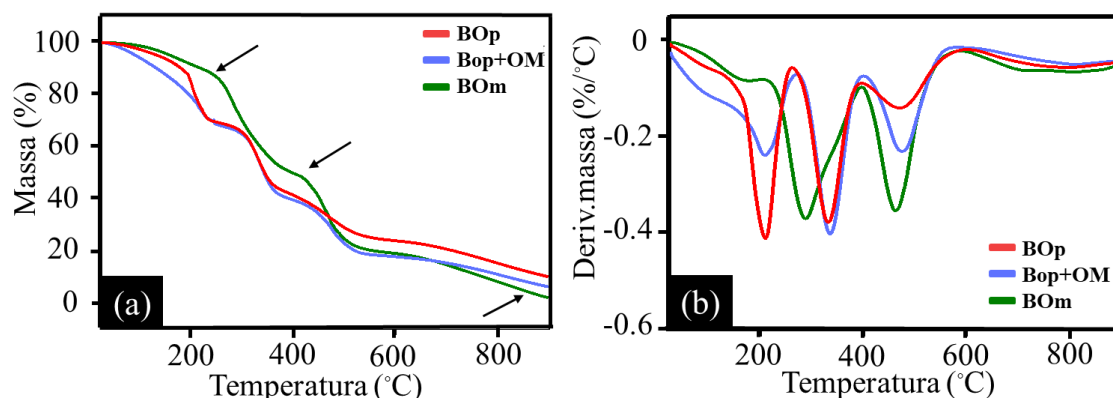


Figura 32: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para os três sistemas de poliuretano sintetizados (BOp, BOp+OM e BOm), obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Conforme a Tabela 5, a temperatura inicial de degradação do sistema BOm (229 °C) é superior àquelas dos sistemas BOp (179 °C) e BOp+OM (145 °C). A introdução de segmentos de cadeia longa desimpedidos através da epoxidação, provavelmente facilitou as reações de poliadição com o PMDI. O aumento dessas reações produz um revestimento mais reticulado e com maior massa molar. Essa maior densidade de rede provavelmente contribuiu para a melhor estabilidade térmica inicial observada na TGA.

O sistema BOm apresenta uma temperatura de degradação significativamente maior (442 °C) em comparação com os sistemas BOp (305 °C) e BOp+OM (310 °C) no segundo estágio de degradação (Tabela 5). Essa estabilidade térmica aprimorada é provavelmente atribuída a interações intercadeia mais fortes dentro da rede de poliuretano BOm. A incorporação de cadeias poliméricas mais longas com menor impedimento estérico, promove um melhor empacotamento da cadeia e ligações uretânicas mais fortes. Além disso, a presença de grupos isocianato não reagidos em BOp e BOp+OM, observada na análise de FTIR, pode atuar como pontos fracos na cadeia principal do polímero, levando à cisão da cadeia em temperaturas mais baixas durante a decomposição térmica (Bakhshi *et al.*, 2014; Kasmi *et al.*, 2017; Rogulska, 2023).

O quarto evento de perda de massa observado somente nos sistemas BOp e BOp+OM (Tabela 5) sugere a presença de componentes com altos pontos de ebulição. Isso provavelmente pode ser atribuído à persistência de oligômeros aromáticos maiores não reagidos ou parcialmente reagidos originários do bio-óleo dentro da estrutura final do poliuretano. A presença desses componentes perturba a homogeneidade da rede, levando a um maior número

de eventos de degradação e, conseqüentemente, menor estabilidade térmica em uma faixa de temperatura mais ampla. Além disso, o maior teor de resíduo observado para esses sistemas provavelmente se deve à formação de uma rede carbonosa densa originada da decomposição dessas unidades aromáticas não reagidas (Akram *et al.*, 2018; Kasmi *et al.*, 2017; Rogulska, 2023).

Tabela 5: Intervalos de degradação térmica e variação percentual da perda de massa para os revestimentos baseados em bio-óleo destilado puro (BOp), blenda 50 % bio-óleo e óleo de mamona (BOp+OM) e em bio-óleo modificado (BOM).

Amostra PU	Intervalo de degradação térmica (C°) / Perda de massa (%)				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	Resíduo
<b>BOp</b>	179-217 / 31	305-352 / 27	430-518 / 18	677-840 / 14	10%
<b>BOp+OM</b>	145-230 / 33	310-357 / 27	447-505 / 22	697-843 / 12	6%
<b>BOM</b>	229-325 / 51	442-489 / 29	661-846 / 18	-	2%

O tamanho da cadeia e a estrutura do polioli desempenham um papel crucial na determinação das propriedades dos poliuretanos, incluindo sua morfologia, flexibilidade, adesão e estabilidade térmica. O maior tamanho da cadeia do polioli de bio-óleo modificado se reflete no poliuretano correspondente (BOM), resultando em uma estrutura mais homogênea e menos propensa à formação de aglomerados de domínios rígidos (Akram *et al.*, 2018; Sathiskumar; Madras, 2011).

A modificação química no bio-óleo atenua uma limitação fundamental observada em poliuretanos à base de bio-óleo puro (BOp e BOp+OM), que frequentemente apresentam alta concentração desses aglomerados. Esses sistemas exibiram alta concentração de aglomerados de domínios rígidos formados durante a polimerização com o diisocianato e, embora esses domínios promovam uma maior rigidez, a alta densidade aromática e a limitação de segmentos de cadeia longa no bio-óleo puro criam impedimentos estéricos. Tal fato dificulta as interações intermoleculares e o empacotamento durante a polimerização, reduzindo a flexibilidade e a estabilidade térmica dos revestimentos resultantes (Ryszkowska; Wasniewski, 2011; Sabau; Jun; McClurg, 2020).

A introdução de segmentos longos e hidroxilados através da modificação do bio-óleo promove uma melhor proporção entre segmentos rígidos e flexíveis no poliuretano BOM (Figura 33). Essa estrutura otimizada contribui para as propriedades aprimoradas de adesão,

flexibilidade e estabilidade térmica dos revestimentos BOm (Akram *et al.*, 2018; Kumagai *et al.*, 2017; Petrović, 2008; Ryszkowska; Wasniewski, 2011; Sabau; Jun; McClurg, 2020).

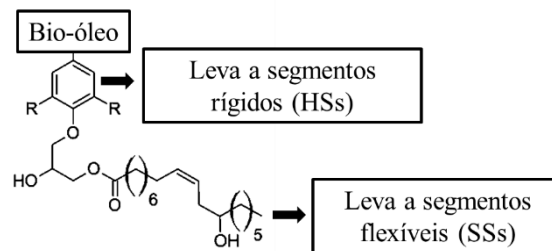


Figura 33: Representação esquemática da estrutura molecular do bio-óleo modificado, destacando as regiões com maior rigidez (sítios rígidos) e aquelas com maior flexibilidade (sítios flexíveis) na cadeia polimérica.

A modificação do bio-óleo para aumentar o tamanho da cadeia do polioliol resulta em poliuretanos com morfologia mais homogênea, mais flexível e maior estabilidade térmica. Essa estratégia supera as limitações dos poliuretanos à base de bio-óleo puro e abre caminho para o desenvolvimento de revestimentos de alto desempenho com base em recursos renováveis.

#### 3.5.4 Caracterizações mecânicas

A adesão é uma propriedade crucial para revestimentos, pois garante a coesão entre o material e a superfície do substrato, prevenindo a delaminação e garantindo a integridade do filme (Streitberger; Goldschmidt, 2018). Neste tópico são apresentados os resultados dos ensaios de adesão realizados nos revestimentos de poliuretano à base de bio-óleo, de acordo com a norma ASTM D3359. A Figura 34 apresenta os resultados dos ensaios de adesão realizados nos três sistemas de revestimentos propostos.

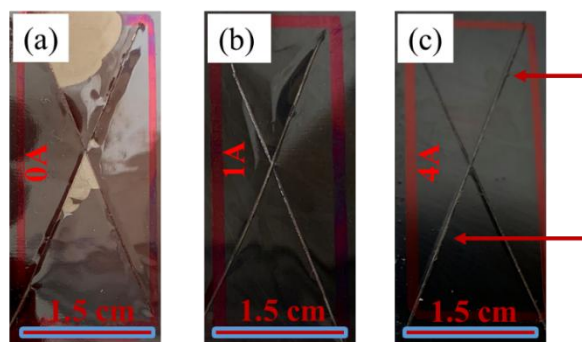


Figura 34: Imagens de cortes em X dos revestimentos de bio-óleo puro (a), mistura bio-óleo/óleo de mamona (b) e bio-óleo modificado (c), com suas respectivas classificações em acordo com a norma ASTM D3359.

De acordo com a Figura 34a e a norma ASTM D3359, o revestimento de bio-óleo puro (BOP) deve ser classificado como 0A, pois a película foi removida além da área marcada pelo "X", mesmo que apenas na parte superior. O revestimento composto pela mistura de bio-óleo e óleo de mamona (BOP+OM) obteve o resultado 1A (Figura 34b), pois a remoção, sem delaminação completa, foi observada em apenas um lado do "X". Por outro lado, o revestimento de bio-óleo modificado (BOM) obteve uma classificação entre 5A e 4A, apresentando uma delaminação mínima ao longo do traço indicado pela seta (Figura 34c) (ASTM Standard D3359, 2023, "Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test", ASTM International, 2023).

Os resultados demonstram um desempenho superior para o revestimento à base de bio-óleo modificado (BOM) em comparação com os revestimentos à base de bio-óleo puro (BOP) e da mistura de bio-óleo e óleo de mamona (BOP+OM). Essa melhoria de desempenho pode ser atribuída a diversos fatores interligados, que se relacionam com as caracterizações anteriores.

A flexibilidade do revestimento é um parâmetro crucial para sua adesão e integridade. Akram et al. (2018) demonstram que uma maior massa molar do polioliol e uma proporção equilibrada entre segmentos rígidos (HSs) e flexíveis (SSs) nos poliuretanos contribuem para uma adesão superior (Akram *et al.*, 2018).

A modificação do bio-óleo resultou em uma maior massa molar do polioliol, o que facilita a formação de cadeias poliméricas mais longas e entrelaçadas. O bio-óleo modificado apresenta um maior número de segmentos de cadeia longa derivados do ácido ricinoleico, que atuam como SSs, enquanto as unidades fenólicas do bio-óleo facilitam a reticulação de HSs (Figura 35). Essa combinação cria um equilíbrio entre rigidez e flexibilidade na rede do poliuretano BOM. O revestimento BOP+OM, preparado a partir da mistura de bio-óleo e óleo de mamona, apresentou desempenho intermediário. Essa diferença pode ser atribuída à ausência de ligações químicas entre os componentes da mistura, resultando em uma rede de poliuretano menos homogênea (Akram *et al.*, 2018; Sabau; Jun; McClurg, 2020).

O desempenho superior do revestimento BOM é resultado de uma combinação sinérgica de fatores: maior massa molar do polioliol de partida, a proporção entre segmentos rígidos e flexíveis na rede do poliuretano, e a presença de ligações químicas entre os componentes.

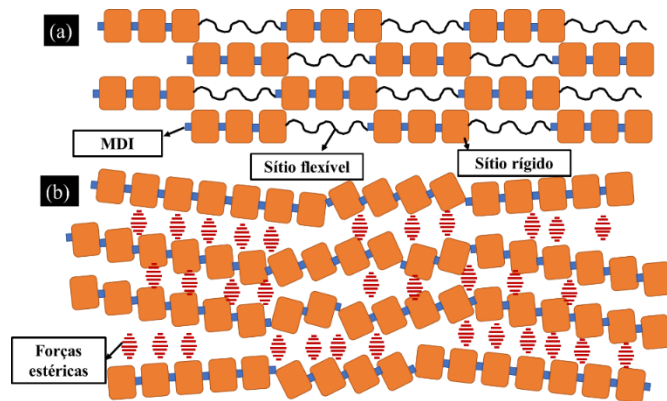


Figura 35: Representação esquemática da estrutura molecular do poliuretano sintetizado (a) sem a influência de forças estéricas e (b) sob a influência de forças estéricas, mostrando como as forças estéricas afetam o arranjo das cadeias poliméricas e a formação de domínios.

Dois elastômeros com espessura de cerca de 0,25 cm foram sintetizados utilizando os mesmos parâmetros da síntese dos revestimentos BOp e BOm. Os materiais foram submetidos à tração manual até o ponto de ruptura e, posteriormente, suas superfícies de fratura foram analisadas por MEV, complementando as caracterizações anteriores dos revestimentos. O PU de bio-óleo destilado apresentou uma superfície mais lisa e com alta densidade de "marcas de padrão de rio", conforme indicado pelas setas e linhas tracejadas em azul na Figura 36a e 36b. Esse padrão é indicativo da propagação de fraturas frágeis, onde o material se rompe ao longo de planos cristalográficos preferenciais. Essa propagação pode apresentar caráter irregular, gerando falhas escalonadas na superfície da fratura. Esse tipo de fratura se caracteriza pela pouca ou nenhuma deformação plástica antes da ruptura (Fioravante *et al.*, 2020; Kopp; Girardot, 2020).

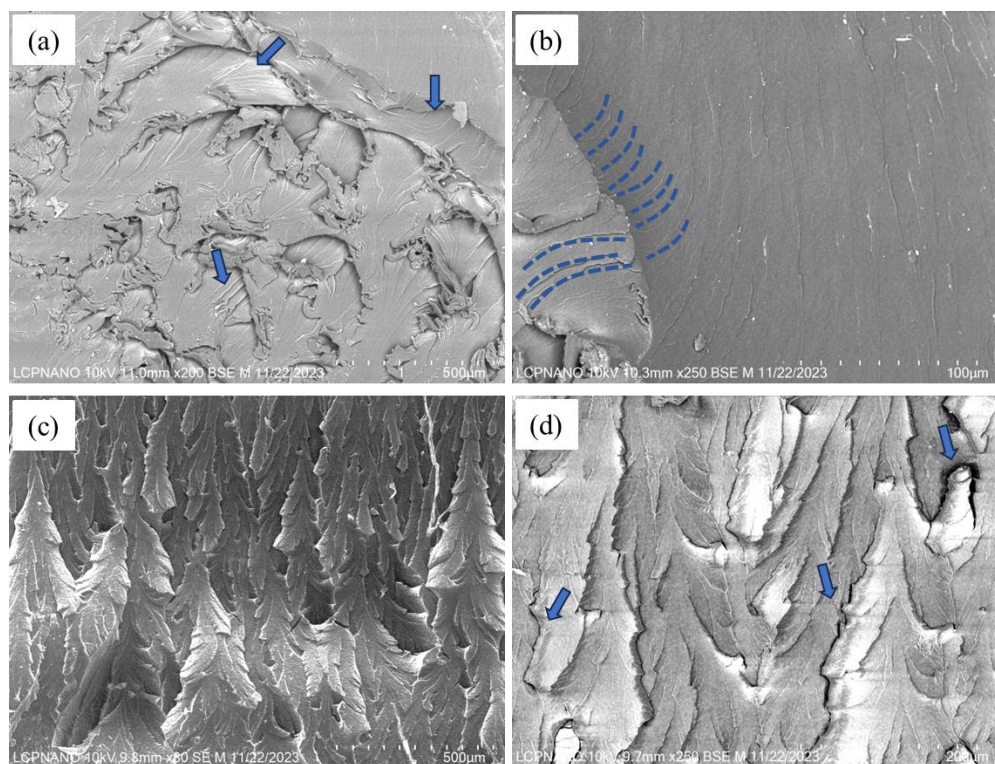


Figura 36: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura de um elastômero de poliuretano (PU) sintetizado a partir de bio-óleo destilado (a, b) e bio-óleo modificado (c, e), mostrando as diferenças na morfologia das fraturas.

Em contraste, a superfície de fratura do PU à base de bio-óleo modificado apresenta características mais fibrosas e irregulares (Figura 36c e 36d). As trincas propagadas, conforme indicado pelas setas na Figura 36d, iniciam-se com a nucleação de microvazios resultantes da concentração de estresse. O crescimento e a subsequente propagação desses microvazios culminam na ruptura final do material. Essas características indicam uma ruptura mais dúctil do PU, corroborando os resultados discutidos anteriormente sobre o ajuste na proporção entre sítios rígidos e flexíveis (Akram *et al.*, 2018; Fioravante *et al.*, 2020; Jansen, 2006).

Jansen (2006) descreveu os diversos fatores que influenciam os modos de falha e o comportamento frágil-dúctil de poliuretanos, como temperatura, grau de contaminação, tempo de carga, cristalinidade, degradação, contato químico, tipos de polioli e diisocianato, massa molar, dentre outros (Jansen, 2006). A exploração detalhada desses fatores em pesquisas futuras deve contribuir significativamente para a melhor compreensão dos modos de fratura dos revestimentos baseados em bio-óleo. Outras micrografias das superfícies de fratura do PU BOp e BOm podem ser encontradas nas Figuras B1 no APÊNDICE B da tese.

A espessura média dos revestimentos, medida com um medidor de espessura digital conforme descrito na seção 3.4.3.5, foi de  $98,7 \pm 22,3 \mu\text{m}$ ,  $104,1 \pm 19,1 \mu\text{m}$  e  $108,5 \pm 25,8 \mu\text{m}$

para os sistemas BOp, BOp+OM e BOm, respectivamente. Apesar das espessuras médias semelhantes, todos os grupos apresentaram desvio padrão significativo, provavelmente devido ao método de aplicação manual e aos efeitos de borda discutidos anteriormente. Esses resultados estão de acordo com os valores relatados para revestimentos de poliuretano de camada única (50  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ ). No entanto, revestimentos multicamadas e inteligentes podem atingir espessuras de até 350  $\mu\text{m}$  (Chen *et al.*, 2022; Fathabadi; Javidi, [s. d.]; Pratikno; Hapsari; Dhanista, 2021; Yan *et al.*, 2022; Yi *et al.*, 2022).

A dureza é uma propriedade fundamental para revestimentos, pois indica sua resistência à penetração e abrasão. Neste fragmento, apresentamos os resultados dos ensaios de dureza à lápis, realizados de acordo com a norma ASTM D3363-05, e a análise da correlação entre a dureza e a distribuição de segmentos rígidos e flexíveis nos revestimentos de poliuretano à base de bio-óleo (BOp, BOp+OM e BOm).

O ensaio de dureza à lápis, seguindo a norma onde o lápis mais duro que não deixa marca define a dureza (ASTM D3363-05), revelou uma correlação entre a dureza e a distribuição de sítios rígidos e flexíveis. Como esperado, o revestimento BOp, com estrutura predominantemente de segmentos rígidos, exibiu a maior dureza (7H). Por outro lado, os revestimentos BOp+OM e BOm, contendo uma razão segmento rígido-segmento flexível mais equilibrada, apresentaram menor dureza (5H).

Estes resultados corroboram o conceito estabelecido de que um maior teor de segmentos rígidos conduz ao aumento da dureza, mas compromete potencialmente outras propriedades como adesão e flexibilidade (Akram *et al.*, 2018; Sabau; Jun; McClurg, 2020). Zhou *et al.* (2022) demonstraram uma dureza à lápis de 3H para um poliuretano formulado com 70% de óleo de mamona, indicando predominância de segmentos flexíveis e propriedades de dureza inferiores (Zhou *et al.*, 2022).

O sistema BOp, apresentando a maior dureza e adesão reduzida devido à presença limitada de segmentos macios. Por outro lado, a introdução de domínios longos e flexíveis nos sistemas BOp+OM e BOm melhora a adesão, sacrificando a performance da dureza. De maneira geral, essas observações ressaltam a importância de alcançar um equilíbrio desejável entre segmentos rígidos e flexíveis dentro da rede de poliuretano. Essa melhor proporção otimiza as propriedades do revestimento final, incluindo dureza e adesão (Akram *et al.*, 2018; Sabau; Jun; McClurg, 2020; Zhou *et al.*, 2022).

### 3.5.5 Caracterização eletroquímica

#### 3.5.5.1 Potencial de circuito aberto (OCP) e Polarização linear (LP)

A aplicação de revestimentos protetores é uma estratégia eficaz para mitigar a corrosão metálica. Neste tópico, são apresentados os resultados da análise da performance anticorrosiva dos revestimentos de poliuretano à base de bio-óleo (BOp, BOp+OM e BOM) utilizando técnicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Linear (LP). O OCP é a medida do potencial elétrico entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência na ausência de corrente externa. Seu monitoramento fornece informações sobre a tendência do material à corrosão. Um potencial alto indica baixa probabilidade de corrosão, enquanto um potencial baixo indica alta probabilidade (Ahmad, 2006; Gentil, 2011).

A Figura 37 apresenta as curvas de OCP em um intervalo inicial de 2 horas até a estabilização (a), a variação do potencial de equilíbrio ao longo de 30 dias de exposição (b) e as curvas obtidas pelo ensaio de PA após 24 horas (c) e 30 dias (d) dos sistemas de revestimentos (BOp, BOp+OM e BOM) em análise.

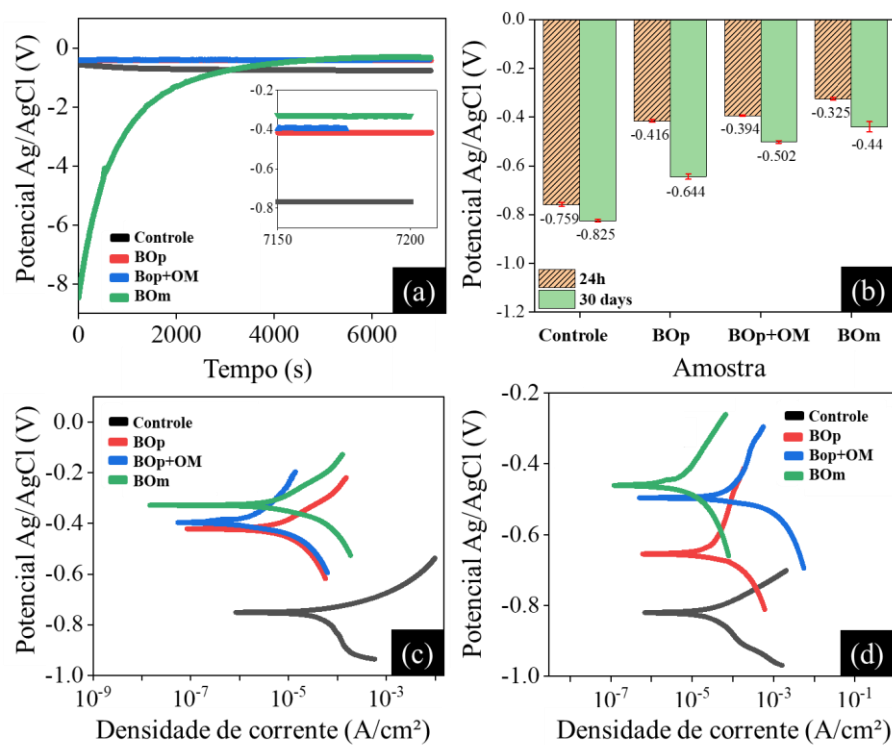


Figura 37: Avaliação da proteção contra corrosão em NaCl 3,5%: Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em 2 horas (a), evolução dos potenciais de corrosão em 30 dias (b) e ensaios de polarização linear após 24 horas (c) e 30 dias (d) para a placa de controle, revestimento com bio-óleo destilado puro (BOp), mistura de bio-óleo com óleo de mamona (BOp+OM) e bio-óleo modificado (BOM).

Observa-se que o comportamento do potencial de corrosão para todos os sistemas se estabilizou a partir de 4.000 segundos. O sistema BOM apresentou a curva de potencial de corrosão mais nobre, variando de aproximadamente -8,0 V no início da imersão para um valor estabilizado de -0,325 V.

O deslocamento positivo do potencial de corrosão indica a capacidade do revestimento de proteger o substrato metálico da corrosão, deslocando o potencial para valores mais nobres (menos negativos). A literatura científica estabelece um deslocamento positivo de 0,5 V como referência para bom desempenho anticorrosivo e propriedades de barreira (Burns; Haring, 1936).

Montoya et al. (2014) alcançaram um deslocamento positivo de aproximadamente 0,4 V em seus substratos revestidos com polipirrol-magnetita/silano (Montoya *et al.*, 2014). No presente trabalho, os revestimentos de bio-óleo puro, blenda e bio-óleo modificado alcançaram deslocamentos positivos de 0,343 V, 0,365 V e 0,434 V, respectivamente, após 24 horas de imersão (Figura 37b). É importante destacar que esses resultados foram obtidos com um sistema de poliuretano baseados em biomassa, sem inibidores de corrosão ou aditivos adicionais, demonstrando o potencial dos polióis bioderivados de biomassa lignocelulósica para o desenvolvimento de soluções sustentáveis de proteção contra corrosão (Haro *et al.*, 2019; Hassani Khorshidi *et al.*, 2023).

Após 30 dias de exposição, o revestimento BOP exibiu a maior mudança na direção negativa, com uma queda de 0,228 V no potencial após 30 dias. Essa queda indica uma diminuição da capacidade protetora do revestimento ao longo do tempo. O revestimento BOP+OM apresentou a menor alteração, com uma queda de apenas 0,110 V no potencial durante o período de imersão. Essa menor mudança indica uma melhor estabilidade do deslocamento positivo e uma proteção mais duradoura contra a corrosão. Por outro lado, o revestimento BOM apresentou uma variação intermediária, com uma queda de 0,115 V no potencial, mas mantendo consistentemente o potencial mais nobre entre todos os testados, mesmo após 30 dias de imersão. Essa combinação de estabilidade e alto deslocamento positivo demonstra a superioridade do sistema BOM em termos de proteção contra corrosão a longo prazo.

Adamu et al. (2021) investigaram revestimentos de poliuretano à base de óleo de canola (Adamu; Muhamad Sarih; Gan, 2021). Os revestimentos de óleo de canola apresentaram deslocamentos positivos iniciais maiores (0,55 V) após 3 dias de imersão. No entanto, esses

valores diminuem significativamente ao longo do tempo, chegando a 0,12 V após 15 dias. O revestimento de bio-óleo modificado (BOM) apresentou uma capacidade superior de manter um potencial nobre mais estável em períodos prolongados de imersão (Adamu; Muhamad Sarih; Gan, 2021)

O metal sem revestimento exibiu a menor variação, caindo apenas 0,066 V ao longo de 30 dias. Esse comportamento pode ser atribuído à formação mais rápida de uma camada de produtos de corrosão na superfície desprotegida e sem impedimentos. Porém, como confirmado pelas taxas de corrosão, essa camada de óxido é instável e consistentemente menos nobre do que os sistemas revestidos (Montoya *et al.*, 2014; Sherif, 2011; Trentin *et al.*, 2022).

As curvas de polarização linear na figura 37c demonstram que as correntes de corrosão dos sistemas revestidos (BOP, BOP+OM e BOM) estão na ordem de  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, enquanto para o aço sem revestimento, estão na ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Tabela 6). Essa diferença significativa nos valores de corrente de corrosão indica que os sistemas revestidos apresentam menor intensidade nos processos de transferência de carga na interface metal/revestimento, o que se traduz em uma taxa de corrosão significativamente reduzida (Gentil, 2011; Ulaeto *et al.*, 2017).

A taxa de corrosão mede a velocidade de deterioração de um material em um processo corrosivo. O cálculo depende da cinética das reações anódica e catódica, e de acordo com a Lei de Faraday, existe uma relação linear entre a taxa de corrosão e a corrente de corrosão. A corrente de corrosão é obtida por software utilizando o método de Tafel (Figura 38), e os parâmetros utilizados para o cálculo foram 7,86 g/cm<sup>3</sup> para a densidade do aço, 28,25 g/mol para o peso equivalente e 5,07 cm<sup>2</sup> para a área de exposição. Todos os valores de potencial e taxas de corrosão obtidos estão resumidos na Tabela 6 (AutoLab, 2018; Berradja, 2019; Ramachandran; Nosonovsky, 2015).

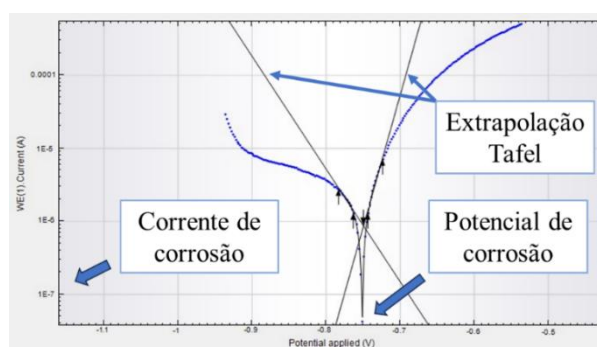


Figura 38: Gráfico da modelagem Tafel obtido por software NOVA, mostrando a extrapolação das retas de Tafel para determinação da corrente de corrosão (AutoLab, 2018).

Os resultados de OCP indicaram um deslocamento positivo do potencial para os sistemas revestidos, enquanto a LP evidenciou correntes de corrosão significativamente menores em comparação com o aço sem revestimento. Essa coerência entre as técnicas corrobora a formação de uma barreira protetora eficaz pelos revestimentos de bio-óleo.

O estudo de Palanisamy et al. (2015) relatou taxas de corrosão de  $10^{-2}$  mm/ano e  $10^{-3}$  mm/ano para aço revestido com filmes epóxi contendo óleo de linhaça e óleo de oliva, respectivamente, e  $10^{-1}$  mm/ano para aço sem revestimento (Palanisamy; Vijayaraghvan; N, 2015). As taxas de corrosão estimadas para os sistemas revestidos neste trabalho variaram na ordem de  $10^{-3}$  mm/ano e  $10^{-4}$  mm/ano após 24 horas, enquanto a taxa para o aço sem revestimento foi de  $10^{-2}$  mm/ano. Após 30 dias de exposição, o sistema BOM se destacou por manter uma taxa de corrosão em torno de  $10^{-3}$  mm/ano, enquanto os outros sistemas revestidos apresentaram aumento nas taxas após esse período. Essa característica confirma a tendência na superioridade do sistema BOM em termos de proteção contra corrosão a longo prazo. Esses resultados demonstram que os revestimentos de bio-óleo apresentaram desempenho competitivo.

As medidas de corrente de corrosão para os revestimentos de bio-óleo apresentaram valores na mesma ordem de grandeza ( $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> e  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) que aqueles relatados por Wang et al. (2022) para revestimentos de poliuretano baseados em frações de lignina após 24 horas de imersão (Wang *et al.*, 2022). A principal diferença reside na estabilidade a longo prazo. Os revestimentos de bio-óleo apresentaram apenas um aumento de uma ordem de grandeza nas correntes de corrosão após 30 dias.

A análise conjunta da Tabela 6 e da figura 39 (superfície de exposição após 30 dias) corrobora a tendência de o sistema BOM apresentar o melhor desempenho protetivo. A superioridade do PU BOM está de acordo com os resultados de Jothi et al. (2020), que demonstraram uma relação direta entre a melhor adesão do revestimento e a proteção aprimorada contra corrosão em poliuretanos. A forte adesão do BOM à superfície metálica cria uma barreira física eficaz contra a penetração de agentes corrosivos, minimizando a degradação do material (Akram *et al.*, 2018; Jothi *et al.*, 2020).

As imagens das superfícies após 30 dias de exposição, confirma visualmente as tendências de desempenho observadas na tabela 7. O descolamento completo do sistema BOP (Figura 39a) corrobora sua alta taxa de corrosão (Tabela 7), sugerindo uma estrutura porosa que permitiu a difusão do eletrólito e a consequente falha do revestimento. O sistema BOP+OM

(Figura 39b) apresenta perda parcial da camada superficial devido à sua adesão aprimorada em comparação com o BOp. O sistema BOM se destaca por sua adesão superior (Figura 39c) e pela menor remoção da camada superficial, com uma espessura final de 61,1  $\mu\text{m}$  – a maior entre todos os sistemas (Tabela 6). Essa melhor adesão explica a melhor performance anticorrosiva do BOM ao longo do período de imersão (Akram *et al.*, 2018; Sabau; Jun; McClurg, 2020).

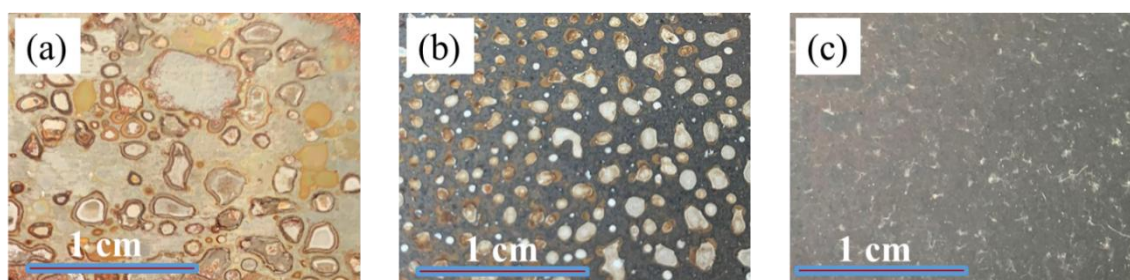


Figura 39: Imagens das superfícies dos revestimentos BOp (a), BOp+OM (b) e BOM (c) após 30 dias de exposição à solução salina, evidenciando o grau de degradação e corrosão em cada sistema.

A análise da estrutura polimérica do sistema BOM revela que o equilíbrio otimizado entre segmentos rígidos e flexíveis é fundamental para seu melhor desempenho anticorrosivo. Esse fato destaca a importância da modificação química dos polióis de biomassa lignocelulósica para o desenvolvimento de revestimentos de bio-óleo ainda mais eficientes e versáteis. O sistema BOM se configura como um exemplo notável do potencial dos revestimentos de bio-óleo na proteção contra corrosão. A compreensão dos mecanismos moleculares por trás de sua eficácia abre caminho para o desenvolvimento de novas gerações de revestimentos sustentáveis, eficientes e com desempenho competitivo, contribuindo para uma indústria mais verde e tecnológica (Akram *et al.*, 2018; Jothi *et al.*, 2020; Sabau; Jun; McClurg, 2020; Zand; Mahdavian, 2009).

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das técnicas de OCP, LP e taxas de corrosão calculadas por software para os três revestimentos analisados após 24 horas e 30 dias.

Parâmetro	Amostra			
	Controle	BOp	BOp+OM	BOM
$E_{\text{corr}}$ 24h (V)	-0,759	-0,416	-0,394	-0,325
$E_{\text{corr}}$ 30 dias (V)	-0,825	-0,644	-0,502	-0,440
$I_{\text{corr}}$ 24h ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$8,35 \times 10^{-7}$	$8,37 \times 10^{-8}$	$5,44 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^{-8}$
$I_{\text{corr}}$ 30 dias ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$6,91 \times 10^{-7}$	$6,12 \times 10^{-7}$	$5,07 \times 10^{-7}$	$1,20 \times 10^{-7}$
Variação de potencial (V)	-0,066	-0,228	-0,108	-0,115
Taxa de corrosão 24h (mm/ano)	$1,50 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-3}$	$9,80 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-4}$
Taxa de corrosão 30 dias (mm/ano)	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$9,13 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$
Espessura media inicial ( $\mu\text{m}$ )	-	98,7	104,1	108,5
Espessura media final ( $\mu\text{m}$ )	-	-	45,4	61,1

### 3.5.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica não destrutiva de grande importância para elucidar processos de corrosão. Ela fornece informações sobre os processos que ocorrem nas interfaces de sistemas metálicos revestidos ou não revestidos. A análise de dados e os diagramas gerados permitem a identificação dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre o metal ou revestimento e o eletrólito (Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004).

A EIS baseia-se no conceito de que uma interface eletroquímica pode ser representada por um modelo eletroquímico composto de elementos passivos, como resistores (R), capacitores (C) e indutores (L). Cada elemento do modelo representa um processo eletroquímico específico que ocorre na interface. Resistores representam processos de transferência de carga, como a reação de oxidação-redução ou a migração de íons. Capacitores representam processos de armazenamento de carga, como a adsorção de moléculas ou a formação de filmes. Indutores representam processos de armazenamento de energia, como o campo elétrico criado por uma camada isolante (Trentin *et al.*, 2022).

Quando submetido a um potencial alternado, um revestimento de alto desempenho em contato com um eletrólito se comporta como um capacitor ideal. No entanto, a absorção do eletrólito por revestimentos reais causa uma distribuição desigual das propriedades elétricas. Dessa forma, como sistema não ideal, o elemento de fase constante (CPE) é normalmente utilizado para substituir o capacitor na maioria dos casos, fornecendo uma melhor representação dos dados experimentais (Gonzalez-Garcia; Garcia; Mol, 2016; Trentin *et al.*, 2022).

A Figura 40 apresenta os circuitos equivalentes que modelam os processos eletroquímicos em um sistema sem revestimento (a) e em um sistema revestido em estágios progressivos de imersão e degradação (b, c, d).

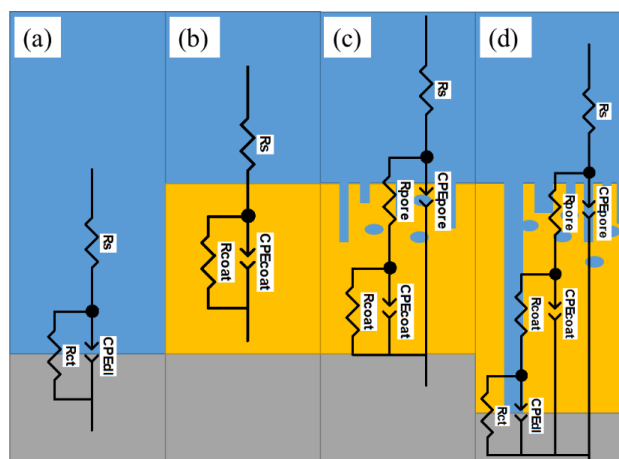


Figura 40: Representação dos circuitos equivalentes correspondentes aos processos eletroquímicos observados na interface metal-eletrólito (a) e na interface metal revestido-eletrólito em intervalos progressivos de degradação (b, c, d).

Os elementos dos circuitos equivalentes representam os processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces.  $R_s$  representa a resistência do eletrólito,  $R_{ct}$  ou  $R_p$  representa a resistência de polarização ou resistência de transferência de carga, e  $R_{coat}$  é a resistência do revestimento. Os elementos  $CPE_{dl}$ ,  $CPE_{coat}$  e  $CPE_{pore}$  correspondem, respectivamente, à fase constante da camada dupla elétrica, do revestimento e dos poros (Lazanas; Prodromidis, 2023).

Foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em triplicata, utilizando meio de NaCl 3,5 % para avaliar o desempenho de proteção contra corrosão dos revestimentos de poliuretano sintetizados a partir do bio-óleo em aço carbono. Os dados das amostras são apresentados aqui nos formatos Nyquist e Bode (Figuras 41 e 42). Para o sistema sem revestimento (Figura 41a), apenas um arco capacitivo foi observado em todos os intervalos de tempo estudados. Após 15 dias de imersão, observou-se uma ligeira diminuição no diâmetro do laço capacitivo (relacionado à resistência de transferência de carga,  $R_{ct}$ ). Por outro lado, observou-se um aumento após 30 dias, provavelmente devido à formação de uma camada de óxido instável na superfície do metal, conforme discutido anteriormente (Sherif, 2011; Silva *et al.*, 2023).

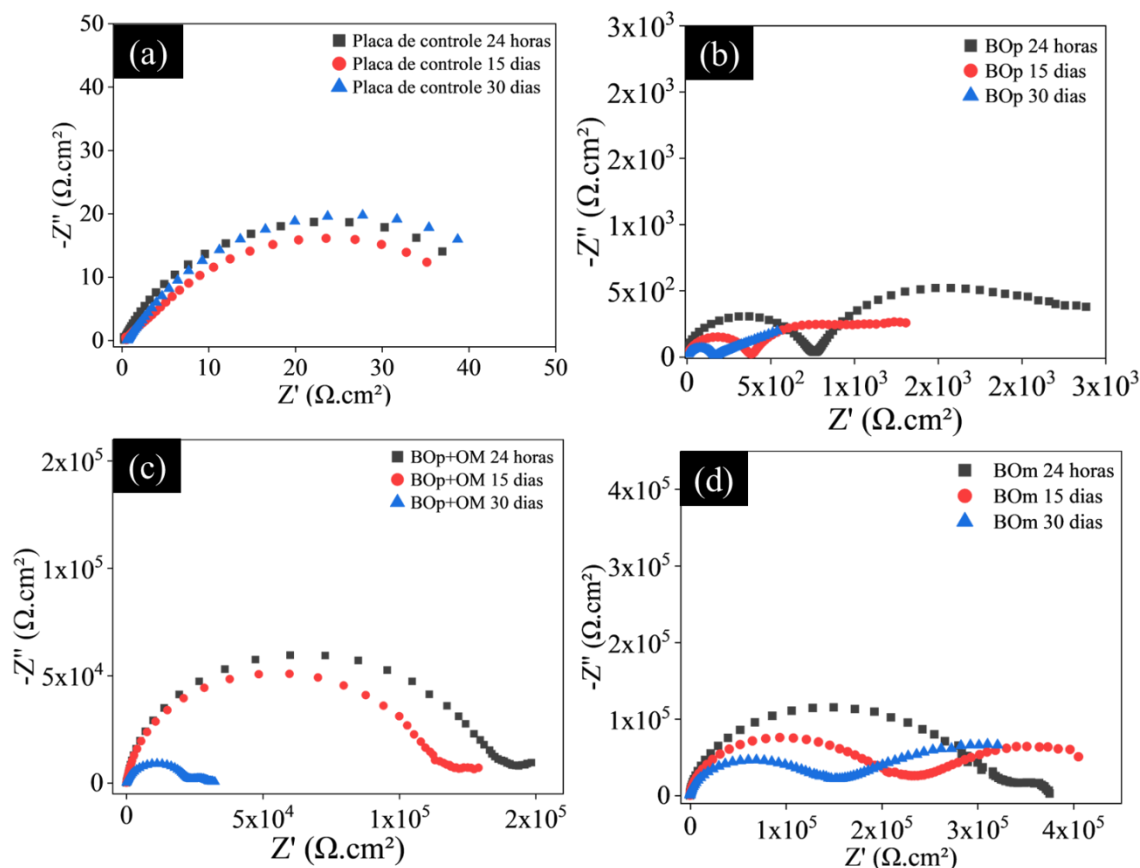


Figura 41: Diagramas de Nyquist obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: placa de controle (a), bio-óleo puro (BOP) (b), blenda de bio-óleo com óleo de mamona (BOP+OM) (c) e bio-óleo modificado (BOM) (d).

Os gráficos de Nyquist para os sistemas revestidos (Figura 41b, c, d) apresentam dois arcos capacitivos distintos, revelando a atuação de dois processos eletroquímicos distintos. O primeiro arco, em frequências mais altas, está relacionado à resistência do revestimento ( $R_{\text{coat}}$ ) e sua constante de fase ( $CPE_{\text{coat}}$ ). Essa região representa as propriedades de barreira do revestimento, impedindo a penetração do eletrólito e retardando o processo de corrosão. O segundo arco, em frequências mais baixas, está associado à resistência da camada dupla elétrica ( $R_{\text{dl}}$ ) e sua constante de fase ( $CPE_{\text{dl}}$ ). Essa região reflete a transferência de carga na interface metal-eletrólito, um processo crucial para a corrosão do metal (Lazanas; Prodromidis, 2023; Trentin *et al.*, 2022).

A presença de duas constantes de tempo ( $CPE_{\text{coat}}$  e  $CPE_{\text{dl}}$ ) indica a absorção de água pelo revestimento e o potencial movimento de íons através de poros ou defeitos na estrutura do revestimento. Essa informação é crucial para avaliar a integridade do revestimento e sua capacidade de proteção a longo prazo. A diminuição observada no tamanho dos arcos capacitivos correspondentes à resistência do revestimento com o tempo de imersão sugere a

penetração progressiva do eletrólito no revestimento e sua subsequente degradação (Lu, F. *et al.*, 2017; Montoya *et al.*, 2014; Trentin *et al.*, 2022).

O valor combinado de  $(R_s+R_{ct})$ , que representa a capacidade de barreira geral dos revestimentos, permaneceu consistentemente maior no sistema BOM, seguido pelo sistema BOp+OM, e foi menor no sistema de bio-óleo puro ao longo do período de imersão. Essa tendência indica que o sistema BOM apresenta a melhor capacidade de barreira contra a penetração do eletrólito e a corrosão, seguido pelo sistema BOp+OM e pelo sistema de bio-óleo puro (BOP). Os valores específicos desses parâmetros estão resumidos na Tabela 7 (Lazanas; Prodromidis, 2023; Montoya *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2023; Trentin *et al.*, 2022).

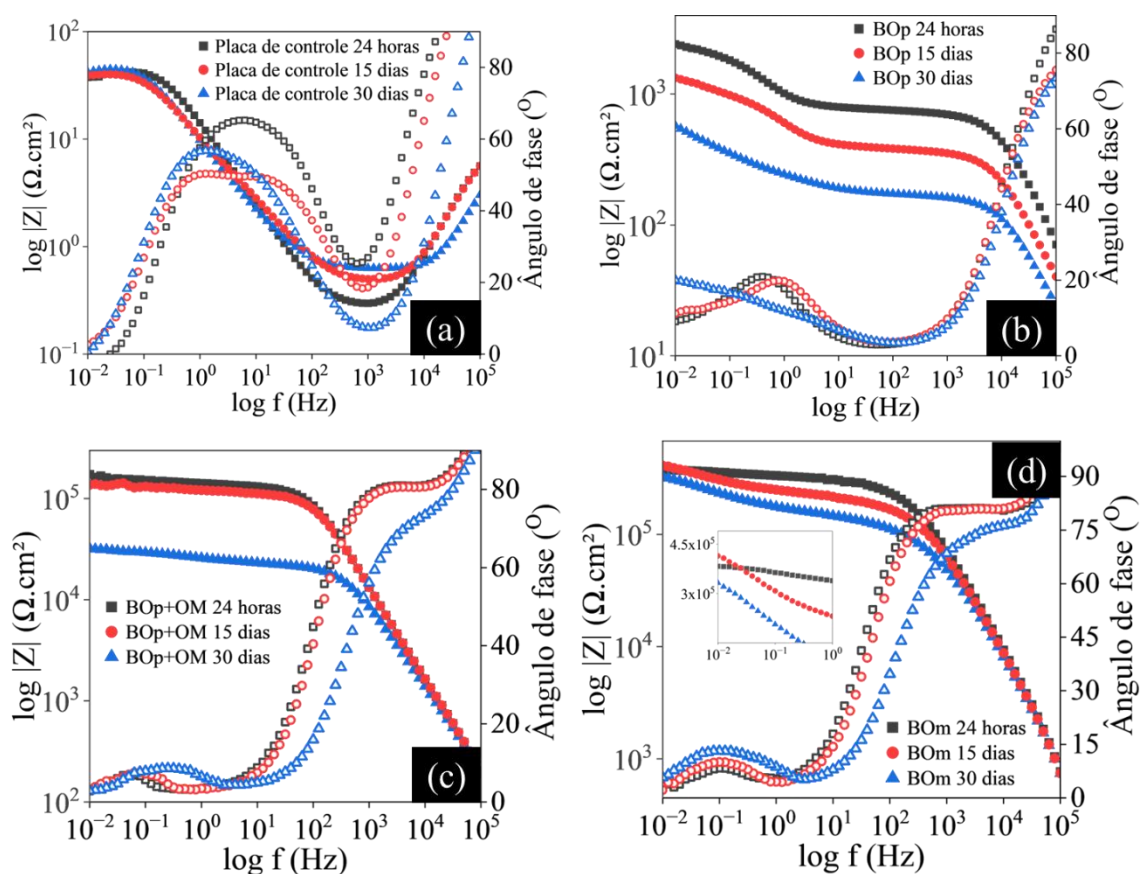


Figura 42: Diagramas de Bode obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: placa de controle (a), bio-óleo puro (BOP) (b), blenda de bio-óleo com óleo de mamona (BOP+OM) (c) e bio-óleo modificado (BOM) (d).

A análise do diagrama de Bode mostra que em altas frequências ( $10^5 \text{ Hz} - 10^4 \text{ Hz}$ ), o sistema BOP exibe um ângulo de fase próximo a  $90^\circ$  no diagrama de Bode (Figura 42b). Esse comportamento indica uma resposta predominantemente capacitiva, sugerindo que o revestimento atua como um isolante efetivo em altas frequências.

Em frequências mais baixas (em torno de 10 Hz), surge uma segunda constante de tempo no diagrama de Bode. Essa mudança no comportamento é provavelmente atribuída à resistência da camada dupla elétrica formada na interface metal-revestimento devido à absorção de água pelo revestimento. O perfil é compatível com o circuito descrito na figura 40d.

Os valores dos módulos de impedância em 0,01 Hz diminuem com o aumento do tempo de imersão, conforme observado no diagrama de Bode. Essa tendência indica uma perda progressiva da integridade do revestimento BOp ao longo do tempo. A máxima redução após 30 dias sugere que o revestimento se torna mais poroso e permeável com o tempo, permitindo a penetração de agentes corrosivos e a degradação do metal subjacente. Além disso, somente no sistema revestido BOp foi observado uma linearidade próxima a  $45^\circ$  no diagrama de Bode e Nyquist em baixas frequências (Figuras 41b, 42b). Esse comportamento pode estar relacionado com a presença do elemento de fase de Warburg. Essa característica indica que o processo de difusão controla as reações de corrosão no sistema BOp após 30 dias de exposição (Ribeiro; Abrantes, 2016; Trentin *et al.*, 2022).

Os diagramas de Bode para os sistemas BOp+OM e BOm (Figura 42c, d) também apresentam duas constantes de fase, semelhantes ao sistema BOp. Entretanto, a primeira constante de fase, ocorre em frequências médias ( $10^4$  Hz –  $10^2$  Hz) e está relacionada à resistência do revestimento, enquanto a segunda, em frequências mais baixas (10 Hz), está associada à camada dupla elétrica ou uma resistência de poro (Amirudin; Thieny, 1995; Lazanas; Prodromidis, 2023).

O sistema de revestimento BOm apresenta valores de módulo de impedância em 0,01 Hz maiores ( $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) do que o sistema BOp+OM ( $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) ao longo do período de imersão de 30 dias. Essa diferença indica que o PU BOm oferece maior resistência à penetração de água e íons, retardando o processo de corrosão e preservando a integridade do revestimento por um período mais prolongado. No sistema BOp+OM, os valores de impedância em 0,01 Hz apresentam um decréscimo mais pronunciado após 30 dias de imersão ( $\sim 3,2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Essa tendência sugere que o sistema sintetizado a partir da blenda é mais suscetível à degradação com o tempo, possivelmente devido à maior permeabilidade do revestimento à água e íons.

A maior tendência linear dos valores próximos a  $90^\circ$  no diagrama de Bode para o sistema BOm até frequências médias indica melhores propriedades capacitivas e protetoras em comparação com o sistema BOp+OM. Essa característica sugere que o sistema BOm é mais

eficaz em isolar o metal subjacente da corrente elétrica e em prevenir a corrosão (Dastpak *et al.*, 2018; Trentin *et al.*, 2022).

Tipicamente, o módulo de impedância em baixas frequências (0,01 Hz) é considerado um indicador confiável do desempenho de barreira de um sistema de revestimento. Wang *et al.* (2022) relataram módulos de impedância na ordem de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para revestimentos de lignina oxipropilada. Devido à similaridade química entre lignina e bio-óleo, este estudo apresenta módulos semelhantes e até mesmo maiores para o sistema BOM, conforme apresentado na Tabela 7, mesmo após 30 dias de imersão. Este resultado destaca a melhoria do polioli precursor à base de biomassa refletida nas propriedades finais do poliuretano (Caldona; Smith Jr; Wipf, 2021; Wang *et al.*, 2022).

A literatura indica que valores de resistência de polarização em baixas frequências (0,01 Hz) de  $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  correspondem a excelente proteção contra corrosão, enquanto valores abaixo de  $1,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  correspondem a proteção ineficaz (Trentin *et al.*, 2022). De acordo com estudos anteriores, revestimentos de poliuretano e epóxi baseados em lignina, óleos vegetais e com a presença de inibidores demonstraram módulos de impedância variando de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Adamu; Muhamad Sarih; Gan, 2021; Dastpak *et al.*, 2018; Jothi *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2014; Mamudu *et al.*, 2023; Reda; Abdelbar; El-Shamy, 2021; Wen *et al.*, 2019). Conforme os dados da Tabela 7, o revestimento de bio-óleo modificado (BOM) apresentou boa e consistente proteção após 30 dias de imersão em solução salina.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos ( $R_s+R_{ct}$ ) e ( $R_p$  em 0,01 Hz) obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica para os sistemas após 24 horas, 15 dias e 30 dias de imersão para os sistemas de controle, BOp, BOp+OM e BOM.

Amostra	Extrapolação do diagrama no eixo x			Log Z  ( $R_p$ em 0,01 Hz) ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )		
	$(R_s+R_{ct})$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )			24 horas	15 dias	30 dias
	24 horas	15 dias	30 dias	24 horas	15 dias	30 dias
Controle	$4,60 \times 10^1$	$4,2 \times 10^1$	$5,50 \times 10^1$	37,58	39,10	41,87
BOp	$7,53 \times 10^2$	$3,8 \times 10^2$	$1,70 \times 10^2$	2412	1331	573,4
BOp+OM	$1,41 \times 10^5$	$1,15 \times 10^5$	$2,3 \times 10^4$	$1,80 \times 10^5$	$1,37 \times 10^5$	$3,24 \times 10^4$
BOM	$3,32 \times 10^5$	$2,31 \times 10^5$	$1,51 \times 10^5$	$3,75 \times 10^5$	$4,10 \times 10^5$	$3,27 \times 10^5$

A análise comparativa dos diagramas de Nyquist (Figura 43a, b) revela arcos capacitivos maiores para o sistema BOM em ambos os períodos de imersão (24 horas e 30 dias). Essa característica indica maior resistência à transferência de carga e melhor capacidade de barreira do revestimento BOM, protegendo o metal subjacente de forma mais eficaz. Os diagramas de

ângulo de fase (Figura 43e, f) demonstram que a tendência linear próxima a  $90^\circ$ , indicativa de comportamento predominantemente capacitivo e propriedades protetoras, se estende por frequências mais baixas nos sistemas contendo segmentos lineares (BOp+OM e BOM) após 30 dias de imersão. O sistema BOM apresenta a linearidade mais prolongada, reforçando seu desempenho superior em termos de proteção contra corrosão em um intervalo mais amplo de frequências (Dastpak *et al.*, 2018; Lazanas; Prodromidis, 2023; Trentin *et al.*, 2022).

Os diagramas de módulo de impedância (Figura 43c, d) evidenciam que o aumento na região resistiva (à esquerda das linhas verticais) e a diminuição na região capacitiva (à direita das linhas verticais) indicam a difusão do eletrólito através do revestimento a correlação com o aumento do tempo de exposição (Mamudu *et al.*, 2023). O sistema BOM, além de apresentar maiores valores de resistência de polarização, também apresenta uma região capacitiva maior após 30 dias de imersão, indicando maior resistência desse sistema à difusão de íons. O revestimento de bio-óleo puro (BOp) se desviou ligeiramente do formato trapezoidal típico de revestimentos, indicando menor capacidade protetora (Dastpak *et al.*, 2018; Mamudu *et al.*, 2023).

De acordo com Manivannan *et al.* (2018), o aumento do número de grupos hidroxila em um poliálcool precursor promove melhores propriedades mecânicas, químicas e de brilho em poliuretanos, em detrimento de sua flexibilidade (Manivannan; Kalaiselvan; Nanjan, 2018). No entanto, como o bio-óleo é composto principalmente por grupos fenólicos, a modificação realizada pela adição de grupos hidroxilas alifáticas melhorou o equilíbrio entre segmentos flexíveis e rígidos, promovendo melhor adesão e homogeneidade do poliuretano final, apresentando, conseqüentemente, melhor desempenho adesivo e anticorrosivo (Akram *et al.*, 2018; Kumagai *et al.*, 2017; Sabau; Jun; McClurg, 2020).

Os resultados dos testes de desempenho demonstram que a modificação estratégica do bio-óleo destilado pode melhorar significativamente o desempenho dos revestimentos finais de poliuretano. Isso torna o bio-óleo, um coproduto de biomassa, um candidato promissor para revestimentos resistentes à corrosão pois a introdução de ácido ricinoleico diretamente na estrutura do bio-óleo, sem aditivos, resultou em propriedades térmicas, de adesão e eletroquímicas aprimoradas do revestimento final.

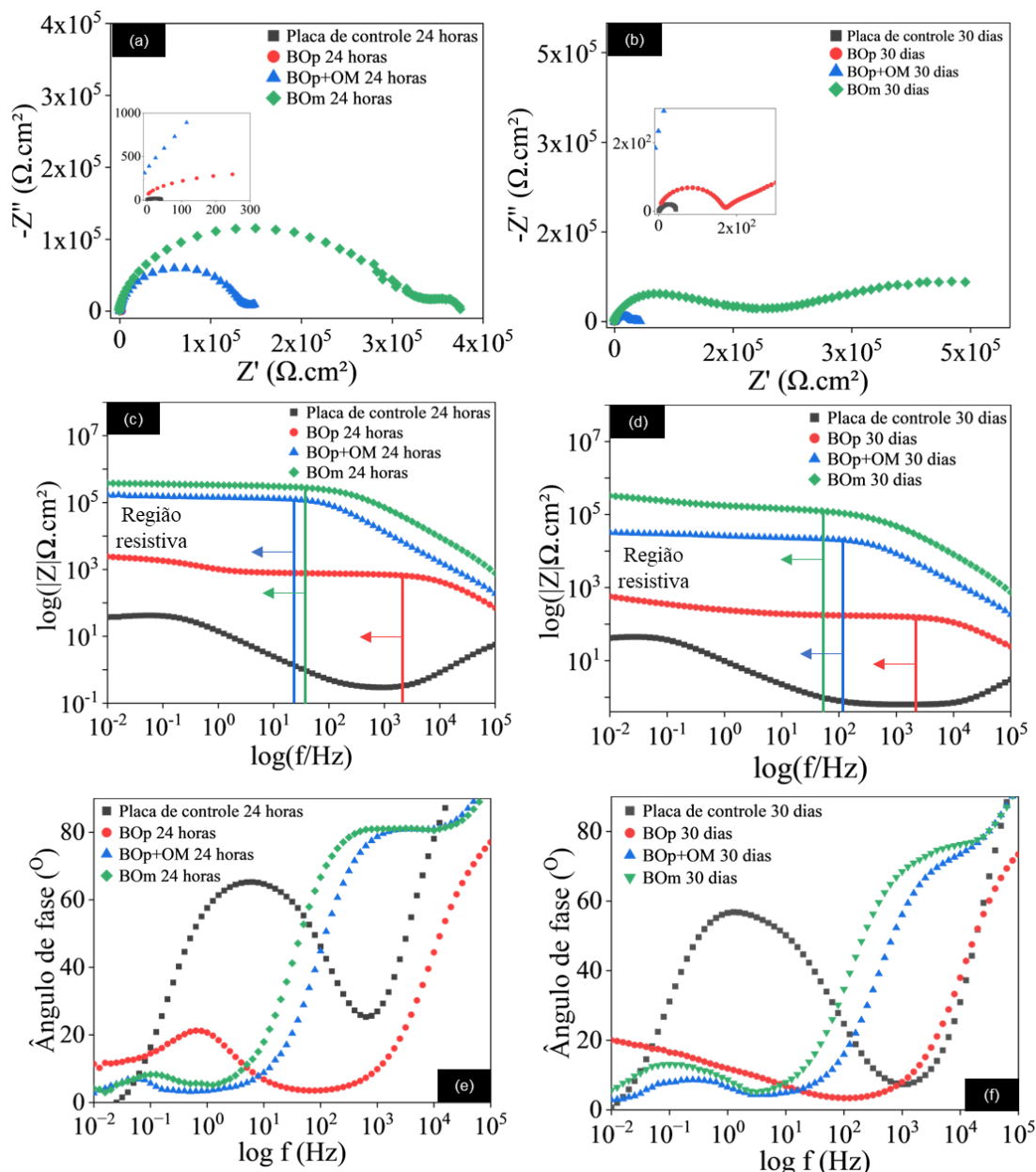


Figura 43: Diagramas comparativos de Nyquist (a,b) e Bode (c, d, e, f) dos sistemas estudados após 24 horas e 30 dias de imersão em meio de NaCl 3,5 % e indicação das regiões resistivas.

### 3.6 Considerações finais

Os resultados obtidos no Capítulo 3 demonstraram um potencial promissor do bio-óleo modificado como matéria-prima para o desenvolvimento de revestimentos de PU anticorrosivos sem a utilização de quaisquer aditivos. A utilização do bio-óleo como alternativa renovável e sustentável aos materiais tradicionais, aliada à modificação estratégica com ácido ricinoleico,

abre caminho para avanços tecnológicos na área de proteção anticorrosiva de materiais metálicos, contribuindo para a construção de um futuro mais sustentável e eficiente.

### 3.7 Conclusões parciais

O Brasil detém vastos hectares de florestas de eucalipto, madeira amplamente utilizada no reflorestamento e como fonte de energia térmica na indústria siderúrgica. O bio-óleo de eucalipto, subproduto da pirólise da madeira, emerge como um poliálcool renovável promissor para a produção de poliuretanos (PUs), alternativa vantajosa aos polióis derivados de petróleo.

Neste estudo, investigamos o potencial do bio-óleo de eucalipto modificado quimicamente como precursor de PUs para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos. Através da adição de segmentos alifáticos hidroxilados à sua matriz predominantemente fenólica, obtivemos um bio-óleo modificado com propriedades aprimoradas. As modificações foram realizadas com sucesso por meio de reações de epoxidação e confirmadas por técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA) e dosagem de grupos hidroxila reativos.

Revestimentos de PU contendo bio-óleo destilado puro (BOp), uma mistura em massa 1:1 de bio-óleo e óleo de mamona (BOp+OM) e bio-óleo modificado (BOM) como polióis iniciais foram sintetizados e aplicados em superfícies metálicas. Os revestimentos apresentaram rápido tempo de cura e alto brilho. A FTIR confirmou a formação da matriz de PU, e o sistema BOM, produzido a partir do bio-óleo quimicamente modificado, apresentou uma reação mais completa e menor presença de isocianato livre, indicando melhor reticulação e maior estabilidade química.

A análise termogravimétrica (TGA) revelou maior estabilidade térmica para o sistema BOM, a temperatura inicial de degradação aumentou em 50 °C. Essa mudança pode ser atribuída à melhor interação química entre os segmentos lineares e fenólicos da matriz modificada. Essa interação também contribuiu para o aumento da flexibilidade do revestimento, derivada de uma melhor distribuição dos segmentos rígidos e flexíveis.

O desempenho anticorrosivo dos revestimentos foi avaliado por meio de técnicas eletroquímicas. Os resultados demonstraram que o sistema contendo bio-óleo modificado

(BOM) apresentou um potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) 400 mV mais nobre e uma taxa de corrosão uma ordem de grandeza menor em comparação com o sistema à base de bio-óleo puro (BOP). A resistência à polarização ( $|Z|$ ) do sistema BOM foi três ordens de grandeza maior, evidenciando a formação de uma barreira mais eficaz contra a corrosão. Após 30 dias de imersão em solução salina, o revestimento de PU formulado com bio-óleo modificado apresentou um desempenho superior, com uma redução de aproximadamente 3 vezes na taxa de corrosão, demonstrando sua excelente eficácia na proteção a longo prazo.

A performance anticorrosiva dos revestimentos foi avaliada por meio de técnicas eletroquímicas como monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), ensaio de polarização linear (LP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados demonstraram que os sistemas contendo compostos lineares, especialmente o BOM, apresentaram o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) aproximadamente 400 mV mais nobre do que o sistema feito com bio-óleo puro (BOP). A taxa de corrosão do sistema BOM apresentou taxas com aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que os sistemas BOP, corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e resistência à polarização ( $|Z|$ ) melhorou em 3 ordens de grandeza. O revestimento de PU formulado com bio-óleo modificado apresentou resultados superiores e maior persistência após 30 dias de exposição em solução salina, evidenciando sua efetividade na proteção contra a corrosão em períodos prolongados.

O capítulo demonstra o potencial promissor do bio-óleo de eucalipto modificado quimicamente como precursor de PUs para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos. Os resultados obtidos abrem caminho para novas rotas de síntese de revestimentos sustentáveis, eficientes e duráveis, contribuindo para o avanço tecnológico na área de materiais e para a promoção de práticas mais sustentáveis na indústria de revestimentos.

**Capítulo 4****Funcionalização do revestimento a base de bio-óleo  
para autorreparo****4.1 Introdução**

Os revestimentos orgânicos, independentemente da natureza da resina e das matérias-primas empregadas, atuam como barreiras físicas protetoras, mas são inerentemente suscetíveis a defeitos causados por agentes externos. Aplicações mais específicas exigem revestimentos com propriedades aprimoradas, motivando o desenvolvimento de filmes com reforços estruturais, inibidores de corrosão, aditivos de adesão, brilho, viscosidade e outros parâmetros específicos para cada aplicação (Lyon; Bingham; Mills, 2016).

A integridade de revestimentos pode ser comprometida por defeitos induzidos por variações de temperatura ou impactos mecânicos, afetando sua função protetora e acelerando a degradação do substrato subjacente. No caso de substratos metálicos, a exposição à atmosfera intensifica a oxidação do ferro. Defeitos estruturais sutis nos filmes, como microfissuras, podem ser imperceptíveis à observação visual, dificultando a identificação e o reparo precoce dos danos. Ademais, em ambientes com acesso limitado ou manutenção restrita, a presença de falhas nos revestimentos torna-se um desafio ainda maior (Alizadegan *et al.*, 2017; Fathabadi; Javidi, [s. d.]

O advento dos revestimentos inteligentes, também conhecidos como "Smart coatings", surge como uma solução inovadora para os desafios impostos pela degradação e pelo envelhecimento prematuro dos revestimentos tradicionais. Estes materiais inovadores incorporam a capacidade de detectar e responder autonomamente a falhas em sua estrutura, restaurando sua funcionalidade e prolongando significativamente sua vida útil. Entre os revestimentos inteligentes, destacam-se os auto-reparadores, que possuem a notável capacidade de agir de forma autônoma ao detectar um defeito, restaurando a integridade do revestimento e protegendo o substrato subjacente (Cole, 2014; Kumar; Stephenson; Murray, 2006).

Os revestimentos auto-reparadores baseados em microcápsulas, desde o sistema proposto por White *et al.* (2001), têm despertado grande interesse entre os pesquisadores,

representando um campo de pesquisa relativamente novo (ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books., [s. d.]; White *et al.*, 2001). Seu trabalho pioneiro descreveu a primeira aplicação prática de materiais microencapsulados na síntese de revestimentos auto-reparadores. O sistema proposto encapsulava dicitlopentadieno (DCPD) em microcápsulas de ureia-formaldeído, que eram então incorporadas em um revestimento de resina epóxi na presença de um catalisador de Grubbs. (White *et al.*, 2001).

Apesar de sua relevância, o sistema de White *et al.* (2001) apresentava algumas limitações que impediram sua ampla adoção. O alto custo do catalisador de Grubbs tornava o sistema inviável para diversas aplicações comerciais. Além disso, a necessidade de microencapsular tanto o agente de cura (DCPD) quanto o catalisador aumentava a complexidade e o custo do processo de produção. Por fim, a sensibilidade do catalisador de Grubbs a altas temperaturas limitava seu uso em ambientes com temperaturas elevadas (Alizadegan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2008).

Desde então, uma profusão de pesquisas tem sido empreendida com o objetivo de aprimorar as técnicas de autorreparação em revestimentos poliméricos. Nesse contexto, diversos tipos de cápsulas foram preparadas, incluindo poliuretano (Alizadegan *et al.*, 2017; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Hu *et al.*, 2018; Huang; Yang, 2011), resina fenol-formaldeído (Jadhav; Hundiwale; Mahulikar, 2011; Qiao; Xue; Zhang, 2018) e resina ureia-formaldeído (Behzadnasab *et al.*, 2014; Brown *et al.*, 2003; de Carvalho *et al.*, 2019; Schreiner *et al.*, 2017). Entre essas, as microcápsulas de ureia-formaldeído se destacaram como a escolha mais frequente para sistemas de compósitos poliméricos, apesar dos desafios e limitações inerentes ao processo de preparação (Ullah *et al.*, 2016). As microcápsulas de poliuretano, por sua vez, conquistaram ampla utilização em revestimentos inteligentes, devido à sua excelente compatibilidade com diversos materiais e à adesão superior a uma variedade de substâncias. Ademais, as características da parede ou concha de poliuretano apresenta grande versatilidade, graças às amplas possibilidades de variação durante a síntese do material (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Koh *et al.*, 2014).

Os diisocianatos se destacam como potenciais agentes de cura para o desenvolvimento de materiais autorreparadores monocomponentes e sem catalisador, especialmente em ambientes úmidos ou aquosos. Sua alta reatividade os torna eficazes na cura automática de microfissuras, promovendo a reparação do material (Ashenhurst, 2017; Huang; Yang, 2011; Yang *et al.*, 2008).

Yang et al. (2008) deram um passo importante ao relatar a microencapsulação de diisocianato líquido pela primeira vez. O diisocianato de isoforona (IPDI), menos reativo que outros diisocianatos, foi encapsulado em microcápsulas de poliuretano (PU) utilizando um prepolímero de tolueno diisocianato (TDI) (Yang *et al.*, 2008). Essa conquista representou um avanço significativo no campo dos materiais autorreparadores, abrindo caminho para o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e práticos.

Com o aprofundamento do tema, notou-se que o IPDI puro como o material do núcleo das microcápsulas para revestimentos autorreparadores, formava produtos que apresentavam baixa elasticidade e tenacidade devido à falta de segmentos flexíveis, o que pode facilmente causar danos secundários (Alizadegan *et al.*, 2018; Xiang *et al.*, 2022) Dessa forma outros diisocianatos mais reativos e lineares como o hexametileno diisocianato HDI foram estudados com agente reparador em microcápsulas de poliuretano (Huang; Yang, 2011).

Este capítulo apresenta o estudo da síntese e caracterização de revestimentos de poliuretano (PU) autoreparadores à base de bio-óleo modificado, utilizando microcápsulas contendo HDI líquido como agente de cura. O bio-óleo modificado, descrito no Capítulo 3, será empregado como poliol de partida para a síntese dos revestimentos. Microcápsulas contendo diisocianato líquido serão incorporadas na matriz do revestimento e suas propriedades analisadas.

O estudo tem como meta, desenvolver revestimentos inteligentes inovadores que combinem a sustentabilidade do bio-óleo modificado com a funcionalidade das microcápsulas para proteger superfícies metálicas da corrosão, do desgaste e de outros danos. O processo viabiliza a capacitação de um revestimento de poliuretano baseado em bio-óleo a possuir funções autônomas.

## 4.2 Objetivos

A segunda etapa desta tese tem o objetivo de desenvolver revestimentos inteligentes auto reparadores à base de bio-óleo modificado com microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato livre (HDI) como agente de reparo. A síntese visa habilitar um revestimento baseado em bio-óleo de eucalipto, sem o uso aditivos, a adquirir propriedades autônomas de reparo.

#### 4.2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar microcápsulas de poliuretano utilizando diisocianato livre (HDI) como agente de reparo microencapsulado através do método de polimerização interfacial em emulsão O/A.
- Otimizar os parâmetros de síntese (temperatura, velocidade de rotação e concentração do tensoativo) para obter microcápsulas com tamanho, morfologia e propriedades de liberação de HDI adequadas.
- Funcionalizar o revestimento de bio-óleo modificado (BOM), apresentado no Capítulo 3, introduzindo a capacidade de autorreparação através da incorporação das microcápsulas de poliuretano sintetizadas
- Analisar as propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas dos revestimentos inteligentes de bio-óleo modificado com microcápsulas de poliuretano.

#### 4.3 Metodologia e materiais

Neste capítulo será utilizado o bio-óleo modificado, no qual a sua síntese e caracterizações foram apresentadas no Capítulo 3. Esse poli-ol será utilizado para a síntese dos revestimentos de poliuretano com capacidade auto reparadora. Os reagentes utilizados foram informados no Tópico 3.3.

Dentre os reagentes não citados, a goma arábica foi adquirida da Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA, o hexametileno diisocianato (HDI) e o clorobenzeno foram adquiridos através da Sigma-Aldrich Brasil LTDA. O butanodiol (BD) foi adquirido da Neon Química.

#### 4.3.1 Síntese das microcápsulas de poliuretano via polimerização interfacial

As microcápsulas de poliuretano foram sintetizadas pelo método da polimerização interfacial em emulsão O/A, conforme descrito em Huang et al. (2011) e Yang et al. (2008). O procedimento foi realizado da seguinte forma:

- **Preparação da fase aquosa (emulsão):** Em um béquer, foram adicionados 45 mL de água destilada. O sistema foi montado em banho maria com temperatura controlada e acoplado a um misturador mecânico Fisatom 713D com hélice de três pás. Uma massa de goma arábica (GA) em proporção percentual (m/m) em relação à massa de água foi adicionada e o sistema foi agitado por 3 horas a 1500 rpm e temperatura ambiente (Figura 44a).
- **Material do núcleo e pré-encapsulamento:** Após 3 horas de estabilização da emulsão, a velocidade de agitação foi ajustada ( $v$ ) e 9,50 g do material do núcleo (HDI) foram adicionados lentamente por gotejamento (Figura 44b). Após 20 minutos, 3,10 g do componente formador da parede (PMDI) foram adicionados lentamente (Figura 44c).
- **Polimerização interfacial:** Após 20 minutos da adição do PMDI, a temperatura foi ajustada ( $T$ ) e um excesso de 1,4-butanodiol (4,0 g) (Figura 44d) foi adicionado para promover a formação da parede através da polimerização completa com o PMDI na interface das fases (Figura 44e). A reação prosseguiu por 45 minutos e em seguida sistema foi resfriado à temperatura ambiente.
- **Filtração e secagem:** Após o resfriamento, o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada. Em seguida, o material foi seco em estufa a 50°C por 48 horas.

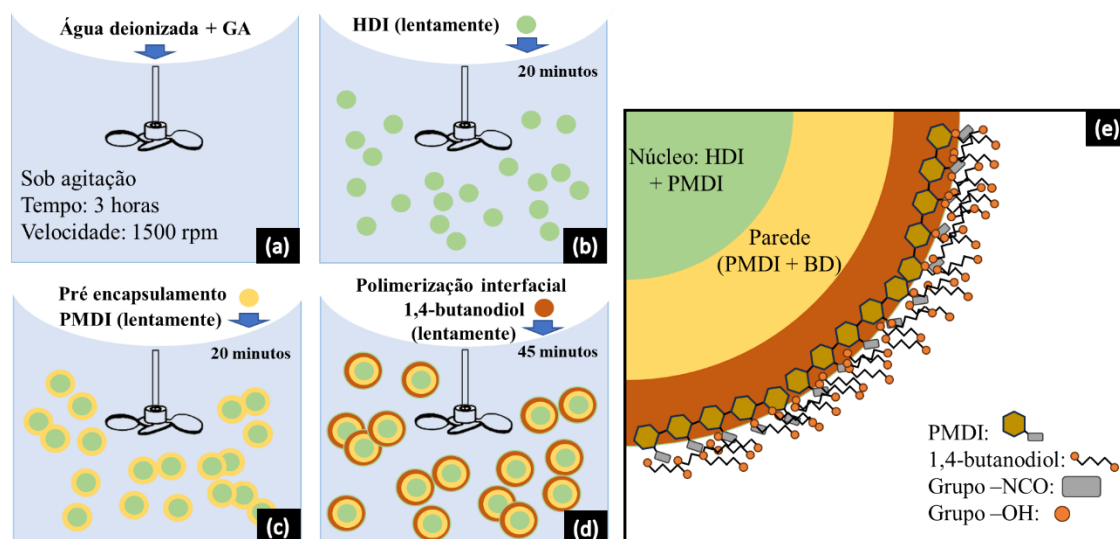


Figura 44: Representação de todos os processos da síntese das microcápsulas: Emulsão (a), adição do material do núcleo (HDI) (b), adição do formador de parede (PMDI) (c), adição do 1,4-butanodiol e polimerização interfacial (d). Representação da formação da parede via polimerização na interfacial (e).

Conforme descrito na literatura, diversos fatores influenciam a síntese de microcápsulas, desde a estabilização da emulsão até a temperatura e pressão ambiente (Haghighyegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Hu *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2008). Visando otimizar os parâmetros e alcançar melhores resultados na síntese, este estudo investigou a influência de três fatores que impactam diretamente o produto final: velocidade de agitação (rpm), porcentagem em massa de tensoativo (% m/m) e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). A Tabela 8 resume os valores que serão variados em um estudo fatorial simples com 3 fatores e 3 níveis.

Tabela 8: Fatores e níveis estudados para a síntese das microcápsulas (velocidade de rotação, temperatura e % m/m de GA).

Fator	Níveis		
	a	b	c
(1) Velocidade (rpm)	750	1000	1500
(2) Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	40	60	70
(3) % m/m de GA	5	15	25

Para definir a ordem das sínteses e os respectivos parâmetros (velocidade de rotação, temperatura e % m/m de tensoativo), foi utilizado uma análise fatorial simples  $3^3$  (3 níveis para cada fator). A modelagem distribuiu os três fatores (a, b e c) de modo que 27 amostras fossem definidas ( $3^3 = 27$ ). Cada sequência de fatores (abc, cba, cbb, ...) indica os parâmetros específicos utilizados na síntese (por exemplo, abc: Velocidade = 750 rpm, Temperatura =  $60^{\circ}\text{C}$  e 25% m/m de GA). Assim a ordem dos experimentos foi randomizada e definida com apresenta

a tabela A1 no APÊNDICE A. Cada síntese foi avaliada quanto ao aspecto final, diâmetro médio e observação morfológica via microscopia ótica.

#### 4.3.2 Caracterização das microcápsulas de poliuretano

##### 4.3.2.1 Morfologia, rendimento e tamanho médio

A análise morfológica das microcápsulas foi realizada utilizando um microscópio ótico Olympus BX41M no Laboratório de Biomassa no Departamento de Química (LABIOMASS – DQ) e através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Caracterizações e Processamento de Nanomateriais da UFMG (LCPNano – UFMG), utilizando um microscópio Hitachi TM4000Plus

A determinação do diâmetro médio das microcápsulas foi realizada utilizando o software ImageJ, uma ferramenta de análise de imagens livre e de código aberto. Para tal, foram obtidas 300 medições individuais do diâmetro das microcápsulas em imagens de microscopia ótica (MO). As medições foram então analisadas estatisticamente utilizando o modelo Gaussiano com o auxílio do software OriginPro 2024, que é um modelo probabilístico que descreve a distribuição dos dados em torno de um valor médio.

A quantidade de material encapsulado (fração do núcleo) foi determinada por termogravimetria. O perfil das curvas de perda de massa das microcápsulas permite a obtenção da massa de HDI líquido encapsulado, devido à grande diferença entre as temperaturas de degradação do HDI líquido e a parte estrutural das microcápsulas (Wang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2008).

O valor foi obtido traçando uma linha paralela à curva de perda de massa após a inflexão próxima a 200°C. Essa inflexão indica o fim do estágio de degradação do HDI encapsulado (Figura 45).

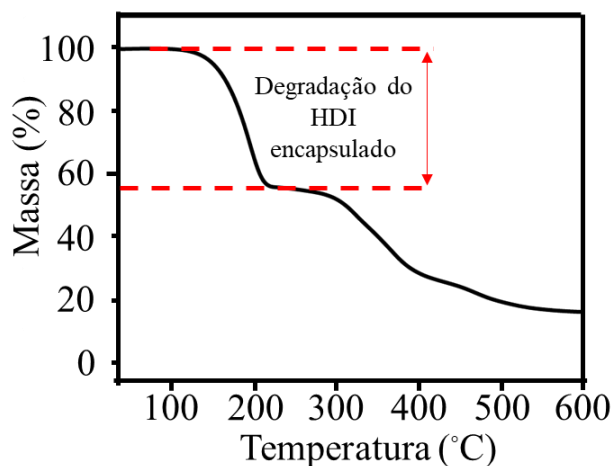


Figura 45: Representação do perfil da curva de termogravimetria das microcápsulas. A região delimitada fornece o percentual de massa perdida do HDI encapsulado.

O cálculo do rendimento foi realizado segundo Huang et al. (2011). Como a síntese da parede das microcápsulas não possui uma relação estequiométrica, o rendimento pode ser obtido através da equação 18:

$$Rendimento (\%) = \frac{m_{cápsulas}}{m_{HDI} + m_{PMDI} + m_{diol}} \quad 18$$

Onde  $m_{cápsulas}$  é a massa total das microcápsulas após todo o processo de síntese,  $m_{HDI}$  e  $m_{PMDI}$  correspondem às massas do HDI e PMDI respectivamente e  $m_{diol}$  é a massa de 1,4-butanodiol adicionado. O método é qualitativo e apresenta baixa robustez devido às reações paralelas que podem ocorrer e perda de massa nos processos de purificação. Entretanto, feito de forma padronizada, fornece informações importantes sobre as microcápsulas que serão posteriormente analisadas.

#### 4.3.2.2 Caracterizações físico-química e térmica

De acordo com a literatura, o procedimento que comprova a efetividade do encapsulamento, é comumente realizado por meio de análise comparativa entre seus componentes formadores estruturais, utilizando técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FTIR) e termogravimetria (TGA) (Alizadegan *et al.*, 2017, 2018; Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2012).

No presente trabalho, as análises de FTIR foram empregadas para investigar de forma separada o diisocianato agente de reparo (HDI), o diisocianato formador da parede (PMDI), a parede das microcápsulas sem o material de núcleo, o extensor de cadeia (BD) e as microcápsulas integrais. A obtenção das paredes das microcápsulas foi realizada por meio de trituração sob temperatura criogênica, utilizando nitrogênio líquido. Após a trituração, o material foi imerso em um béquer contendo clorobenzeno para a extração completa do material líquido. Em seguida, as paredes foram filtradas à vácuo e secas em estufa a 60 °C por 24 horas.

As técnicas de TGA e DTG, por sua vez, foram aplicadas ao HDI, à parede das microcápsulas e às microcápsulas integrais. Para a observação do aspecto geral das microcápsulas de acordo com cada síntese, foi utilizado a microscopia ótica.

Os parâmetros específicos das análises de FTIR foram definidos de acordo com os tópicos 3.4.3.3. A análise termogravimétrica foi realizada no Departamento de Química no laboratório de Análise Térmica e Calorimetria (LATEC), utilizando o equipamento Shimadzu DTG-60 sob atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min e intervalo de temperatura de 27 °C até 600 °C.

Ressaltam-se que as caracterizações térmicas e físico-química das foram realizadas apenas para as microcápsulas que apresentaram as melhores e mais adequadas características para aplicação como aditivo no revestimento PU.

A comparação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas para cada componente permite confirmar se o encapsulamento do diisocianato com grupos -NCO ativos foi realizado com sucesso.

#### 4.3.3 Aditivção e aplicação do revestimento inteligente

Com o objetivo de avaliar a compatibilidade e a ação reparadora das microcápsulas nos revestimentos de bio-óleo modificados, foram incorporadas ao PU, 10% e 20% em massa de microcápsulas.

A dispersão das microcápsulas na matriz do revestimento foi realizada por meio de banho ultrassônico por 20 minutos. As misturas foram então vertidas sobre as placas metálicas e homogeneizadas com um pincel. Para garantir uma cobertura uniforme, tanto os sistemas com

microcápsulas quanto os sistemas sem microcápsulas receberam duas demãos do revestimento (Figura 46).



Figura 46: Representação das duas camadas de revestimentos nos sistemas sem microcápsulas (a) e com 10% ou 20% de microcápsulas (b).

#### 4.3.4 Caracterização dos revestimentos inteligentes

Para avaliar a capacidade reparadora dos revestimentos em imersão, foram utilizadas oito pequenas placas (2 cm x 2 cm x 0,1 cm) (Figura 47) do mesmo material das placas empregadas nos testes eletroquímicos (aço carbono ABNT 1020). Quatro placas foram revestidas apenas com o revestimento BOm e as quatro restantes foram aditivadas com microcápsulas (duas com 10% (BOM10) e duas com 20% (BOM20) em massa) (Figura 48a, b).

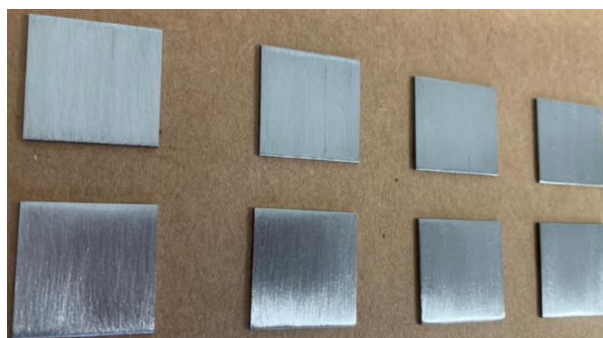


Figura 47: Amostras de aço carbono 1020 (2 cm x 2 cm x 0,1 cm) utilizadas no teste de imersão em solução salina (3,5 % NaCl) após o lixamento.

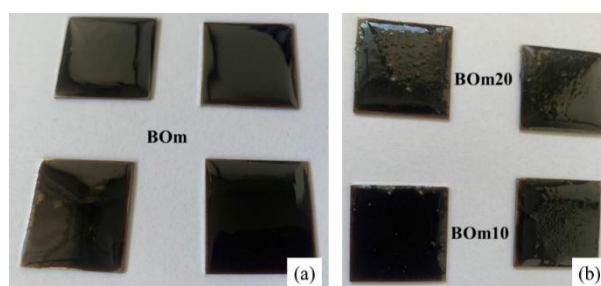


Figura 48: Amostras de aço carbono revestidas com o filme BOm (a) e aditivadas, com 10 % (BOM10) de microcápsulas e 20 % (BOM20) (b)

Com o auxílio de um estilete, foram realizados dois cortes profundos em forma de "X" nos revestimentos de cada placa (Figura 49a e b). Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% e fotografadas a cada 5 dias durante um período total de 30 dias de imersão.

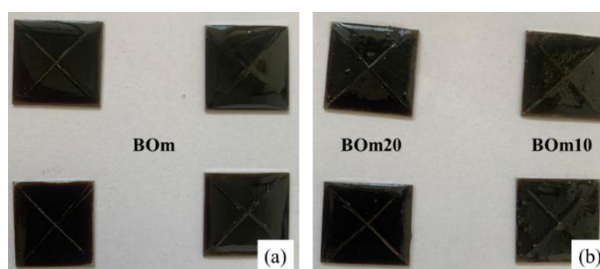


Figura 49: Amostras revestidas e danificadas com o filme BOM (a) e aditivadas, com 10 % (BOM10) de microcápsulas e 20 % (BOM20) (b).

A fim de analisar o impacto da introdução das microcápsulas (10% e 20% em massa) na composição e nas propriedades térmicas dos revestimentos de bio-óleo modificado, foram realizadas caracterizações via FTIR e TGA/DTG, descritas nos tópicos 3.4.3.3, 3.4.3.4, respectivamente. A análise da espessura, adesão e dureza ao lápis também foram realizados para avaliar as propriedades dos revestimentos aditivados (Tópico 3.4.3.5).

As caracterizações eletroquímicas realizadas de polarização linear (LP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) analisam a integridade do revestimento sem aditivação, aditivado, com defeito ou não. A comparação dos resultados mostram o impacto e funcionalidade das microcápsulas inseridas no revestimento (Samadzadeh *et al.*, 2011).

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em diferentes sistemas de revestimentos:

- Revestimento BOM sem defeito (**BOM**)
- Revestimento BOM com defeito induzido (**BOMd**)
- Revestimento BOM com 10% de microcápsulas sem defeito (**BOM10**)
- Revestimento BOM10 com defeito induzido (**BOM10d**)
- Revestimento BOM com 20% de microcápsulas sem defeito (**BOM20**)
- Revestimento BOM20 com defeito induzido (**BOM20d**)

Os defeitos foram realizados com o auxílio de uma broca manual (Figura 50a) em dois pontos da área de exposição, produzindo um defeito de aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}^2$ . Após a confecção dos defeitos, as placas foram deixadas ao ambiente por 24 horas e em seguida imersas

em solução salina 3,5% NaCl por mais 24 horas. A técnica de impedância eletroquímica foi utilizada após os períodos de 24 horas, 15 dias e 30 dias de exposição.

Os parâmetros eletroquímicos utilizados nos testes de LP e EIE estão descritos nos tópicos 3.4.4.1 e 3.4.4.2 respectivamente.

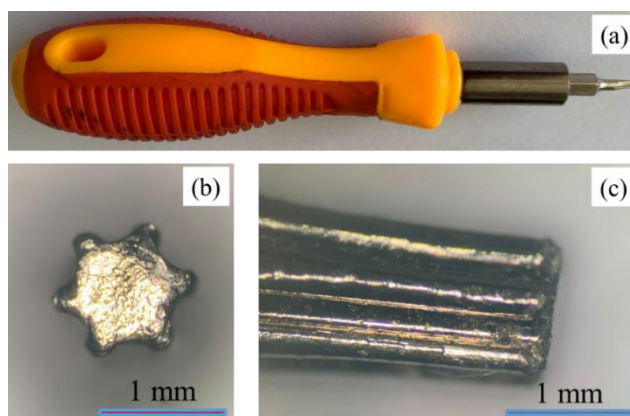


Figura 50: Broca manual utilizada para produção dos defeitos na superfície dos revestimentos (a). Formato em detalhe da extremidade da broca (b) (c).

#### 4.4 Resultados

##### 4.4.1 Aspecto geral das microcápsulas de poliuretano

A investigação do impacto dos parâmetros de síntese nas propriedades das microcápsulas é um tema recorrente na literatura. Diversos estudos exploram a influência desses parâmetros em características como raio médio, espessura da parede, rendimento, esfericidade, estabilidade da emulsão e composição dos polímeros de parede e núcleo (de Carvalho *et al.*, 2019; Dubey, 2009; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Huang; Yang, 2011; Qiao; Xue; Zhang, 2018).

No contexto de aditivos reparadores para revestimentos orgânicos, propriedades como diâmetro médio e quantidade do material encapsulado assumem papel crucial na efetividade do reparo de áreas danificadas. A temperatura durante a polimerização interfacial, a quantidade de tensoativo empregado e a velocidade de agitação influenciam diretamente essas propriedades, conforme evidenciado na literatura (de Carvalho *et al.*, 2019; Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014).

Considerando a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades das microcápsulas e a importância de otimizar essas propriedades para a aplicação em revestimentos orgânicos, o estudo detalhado de todos os fatores que afetam a síntese foge do escopo do presente trabalho. No entanto, com o objetivo de otimizar a síntese das microcápsulas buscando os melhores resultados para a aditivção do revestimento de bio-óleo modificado, adotou-se uma estratégia focada na variação de três parâmetros chave:

- **Quantidade de Tensioativo:** Influencia a estabilidade da emulsão, o tamanho e a distribuição de tamanho das microcápsulas.
- **Temperatura de Polimerização Interfacial:** Influencia a velocidade da reação de polimerização, a viscosidade da fase polimérica e a formação adequada da parede.
- **Velocidade de Agitação:** Influencia na homogeneização da emulsão, rendimento e na morfologia das microcápsulas.

A ordem das sínteses foi previamente estabelecida, e as microcápsulas foram preparadas empregando diferentes combinações dos parâmetros de tensioativo, temperatura e velocidade de agitação, conforme detalhado no tópico 4.3.1. A otimização das condições de síntese foi realizada por meio de uma análise por exclusão, na qual foram selecionadas as microcápsulas que apresentaram as propriedades mais adequadas para aplicação em revestimentos orgânicos. A temperatura foi ajustada após a adição do 1,4-butanodiol ao meio reacional, visando iniciar a polimerização do PMDI e a formação da parede das microcápsulas.

Nas sínteses 3 e 7, quando a temperatura foi ajustada para 70 °C, o sistema se desestabilizou, resultando na cura prematura das paredes das microcápsulas. As microcápsulas formadas apresentaram características indesejáveis, como formato irregular, coalescência e aderência ao dispositivo de agitação (Figura 51d, e). Conforme Huang et al. (2011), altas temperaturas podem promover um aumento na ocorrência de reações paralelas entre o 1,4-butanodiol, a água e o HDI (material do núcleo), levando à perda do material encapsulado (Huang; Yang, 2011). Ademais, a elevação da temperatura altera a viscosidade da fase oleosa, facilitando a difusão de moléculas de água para o interior das microcápsulas e intensificando as reações paralelas na interface das fases (Haghighyegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Yang *et al.*, 2008).

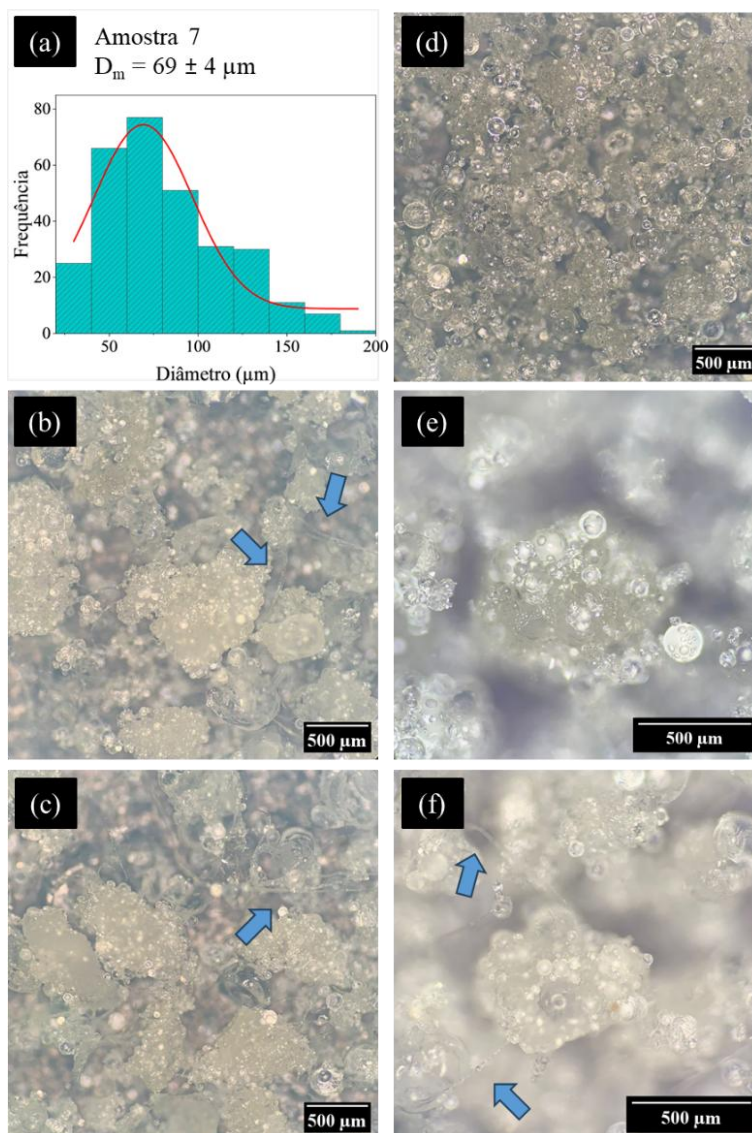


Figura 51: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 7 (1500 rpm, 70 °C e 15 % GA) com ampliação de 10X (b, c, d).

Embora o diâmetro médio apresente um valor baixo (Figura 51a), a presença de material polimerizado na forma de "ripas", indicada pelas setas em azul na Figura 51 (b, c, f), revela uma polimerização acelerada em uma emulsão desestabilizada. A combinação de alta temperatura (70 °C) e alta velocidade de agitação (1500 rpm) na amostra 7, respectivamente, promove um aumento na velocidade da reação, diminuição da viscosidade da fase oleosa e perda da estabilidade da emulsão devido às forças de cisalhamento geradas pelo dispositivo de agitação (Wang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2008).

Em virtude dos efeitos deletérios da alta temperatura, as sínteses subsequentes à amostra 7, que também empregaram 70°C, foram descartadas do processo de otimização por exclusão de resultados.

Em relação à quantidade de goma arábica empregada, as sínteses 2 e 4 revelaram que a baixa dosagem resultou na formação de microcápsulas com diâmetros excessivamente grandes, variando entre 150  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  (Figura 52a). Essa faixa de diâmetro supera o limite ideal para aplicação em revestimentos, impedindo a obtenção de uma espessura adequada do filme (Koh *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2008).

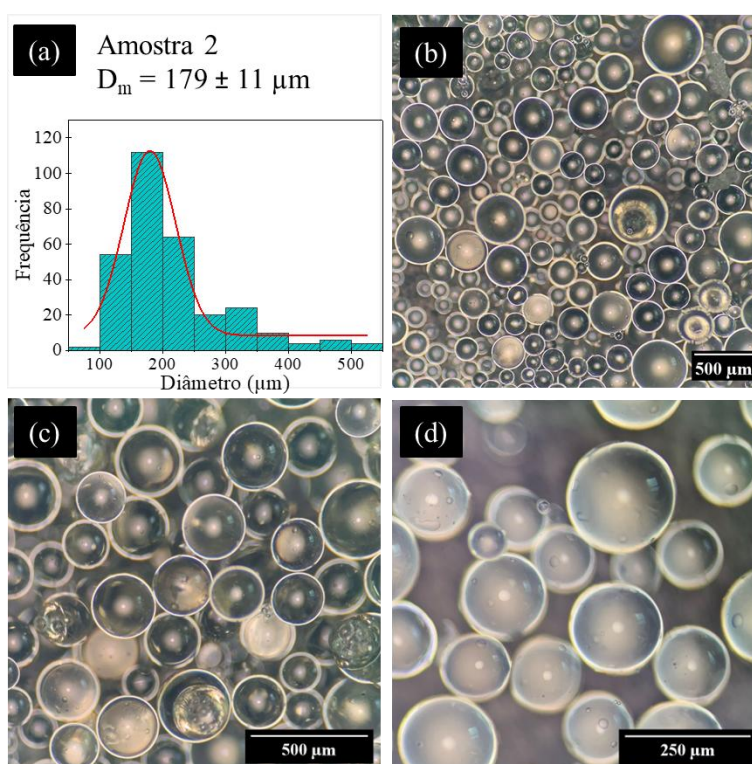


Figura 52: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 2 (1000 rpm, 60 °C e 5 % GA) com ampliação de 10X (b, c) e 20X (d).

A utilização de revestimentos com espessura elevada pode acarretar em diversos problemas, como baixa adesão do revestimento ao substrato, diminuindo sua resistência e durabilidade, e uma maior probabilidade de formação de poros grandes no revestimento, aumentando a suscetibilidade à penetração de água e outros agentes degradantes, podendo levar à delaminação do filme quando exposto a ambientes aquosos (Alizadegan *et al.*, 2018)

Em vista dos problemas mencionados, a utilização de microcápsulas com diâmetros superiores a 100  $\mu\text{m}$ , como as obtidas nas amostras 2 e 4, torna-as inviáveis para aplicação em revestimentos orgânicos. Essa inviabilidade decorre da necessidade de espessuras excessivas do revestimento para acomodar as microcápsulas, o que compromete as propriedades finais do mesmo.

Conforme a literatura, o incremento da velocidade de agitação favorece a homogeneização da emulsão e a produção de microcápsulas menores (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Yang *et al.*, 2008). No entanto, dependendo das condições atmosféricas do sistema e da geometria do dispositivo de agitação empregado, esse aumento da velocidade pode elevar as tensões de cisalhamento na emulsão, ocasionando a perda de estabilidade e, conseqüentemente, diversos problemas durante a síntese (Huang; Yang, 2011; Yang *et al.*, 2008).

Nas amostras realizadas a 1500 rpm, obtiveram-se microcápsulas de tamanho reduzido, mas com alto grau de aglomeração e fusão entre as cápsulas, conforme ilustrado na Figura 53. A alta velocidade de agitação pode desestabilizar as emulsões, especialmente aumentando a taxa de difusão entre as fases (de Carvalho *et al.*, 2019; Koh *et al.*, 2014).

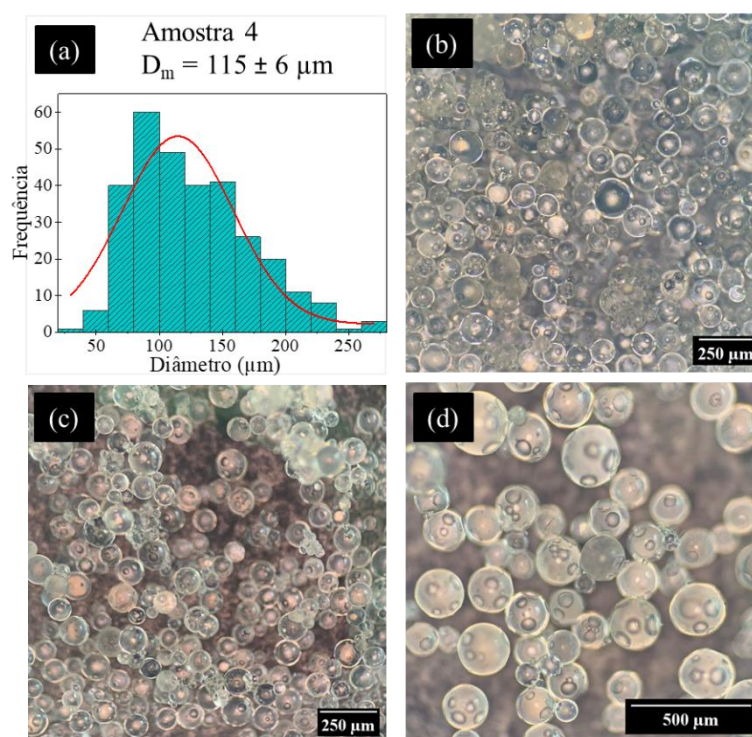


Figura 53: Distribuição de frequência e diâmetro médio (a), análise morfológica das microcápsulas sintetizadas na amostra 4 (1500 rpm, 40 °C e 5% GA) com ampliação de 20X (b, c) e 10X (d).

Em geral, as microcápsulas sintetizadas apresentaram características típicas, como alta esfericidade, aprisionamento eficaz do material líquido no núcleo, estabilidade estrutural e propriedades de material sólido. Uma exceção foi a síntese realizada a 70 °C, na qual a cura desordenada comprometeu a integridade das cápsulas. As microcápsulas com diâmetros superiores a 100  $\mu\text{m}$  podem não ser adequadas para aplicação em filmes protetivos, mas podem ser exploradas em outras aplicações, caso sua atividade autônoma seja comprovada.

A Figura 54a apresenta o produto da síntese da amostra 2 (1000 rpm, 60°C e 5% GA) após filtração a vácuo. Após a secagem, os grandes aglomerados se desfazem facilmente e as microcápsulas se separam sob agitação manual.

Após a separação, três padrões distintos de microcápsulas foram observados: microcápsulas grandes (Figura 54b), desformes (Figura 54c) e pequenas (Figura 54d), todas posicionadas ao lado de uma régua milimetrada para auxiliar na avaliação de suas dimensões.

Em geral, as sínteses realizadas com baixa concentração de tensoativo e/ou baixas velocidades de agitação resultaram em microcápsulas com boa resistência estrutural, homogeneidade de tamanho, boa granulação e diâmetro médio superior a 100  $\mu\text{m}$ , conforme ilustrado na Figura 54b. Já as sínteses com alta velocidade de agitação e/ou maior concentração de tensoativo produziram microcápsulas com diâmetros menores que 100  $\mu\text{m}$ , boa granulação e reprodutibilidade de tamanho (Figura 54d).

A temperatura de crescimento da parede e a velocidade de agitação podem gerar microcápsulas desformes, com presença de rugosidades e grandes aglomerados rígidos. A Figura 54c ilustra uma síntese realizada em alta temperatura (70°C) e velocidade de agitação de 1500 rpm, onde se observa a produção de microcápsulas sem forma definida e grandes aglomerados rígidos. Como discutido na literatura, esses parâmetros influenciam de forma determinante na integridade estrutural das microcápsulas (de Carvalho *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2012). Por outro lado, a velocidade e a temperatura também são parâmetros críticos para alcançar propriedades desejáveis das microcápsulas, como tamanho médio e porcentagem de HDI encapsulado (Xiang *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2008). Esse fato reforça a necessidade de otimização dos parâmetros de síntese.

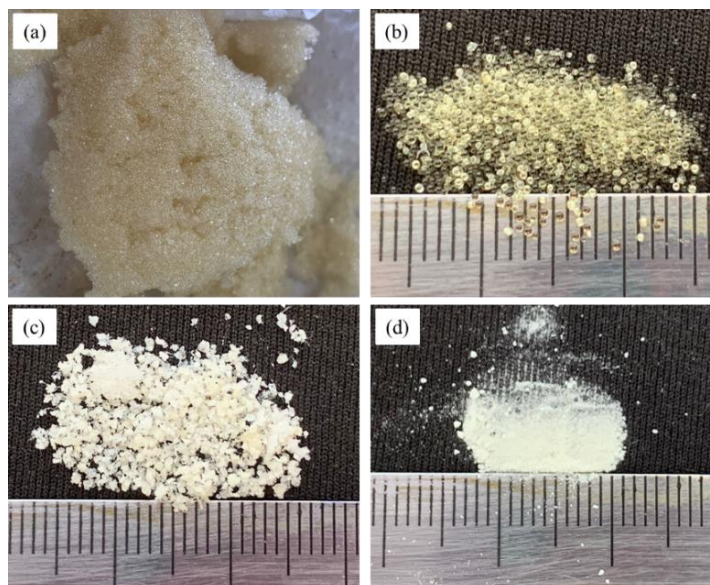


Figura 54: Imagens de microcápsulas após o processo de filtração (a) e exemplos dos padrões morfológicos mais frequentes observados durante a síntese: microcápsulas grandes (b), microcápsulas desformes (c) e microcápsulas pequenas (d), com escala milimétrica para comparação de tamanho.

#### 4.4.2 Morfologia, rendimento e tamanho médio

Após as sínteses, os dados das amostras de microencapsulação, com exceção das realizadas a temperaturas superiores a 70 °C, a partir da amostra 7, foram compilados e organizados na Tabela 9. Essa tabela resume os parâmetros físico-químicos e morfológicos das microcápsulas sintetizadas em cada amostra. Os valores de rendimento e porcentagem de HDI encapsulado foram obtidos conforme descrito no tópico 4.3.2.1.

Tabela 9: Valores de diâmetro médio das microcápsulas, fração do material de núcleo e rendimento das sínteses realizadas.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>HDI encapsulado (%)</b>	<b>Rendimento</b>
1	26,8 $\pm$ 5,2	21,3	28,1
2	179,1 $\pm$ 31,3	54,1	59,7
3	74,3 $\pm$ 26,7	14,9	33,2
4	115,9 $\pm$ 12,9	30,8	34,7
5	95,5 $\pm$ 8,5	28,7	21,7
6	184,1 $\pm$ 36,3	46,2	65,8
7	69,8 $\pm$ 12,2	8,3	36,7
8	28,3 $\pm$ 8,3	27,1	27,1
9	23,6 $\pm$ 9,7	38,7	22
10	Síntese não realizada (Temperatura 70 °C)		
11	133,5 $\pm$ 22,2	46,7	34,1
12	169,8 $\pm$ 36,2	38,1	60,4
13	Síntese não realizada (Temperatura 70 °C)		
14	51,1 $\pm$ 17,6	28,6	30,1
15	187,3 $\pm$ 22,1	56,3	71,1
16	Sínteses não realizadas (Temperatura 70 °C)		
17	Sínteses não realizadas (Temperatura 70 °C)		
18	119,8 $\pm$ 13,3	48,7	33,9
19	154,5 $\pm$ 32,9	55,3	66,8
20	44,3 $\pm$ 12,5	40,5	46,2
21	40,1 $\pm$ 19,1	38,6	47,9
22	Sínteses não realizadas (Temperatura 70 °C)		
23	Sínteses não realizadas (Temperatura 70 °C)		
24	Sínteses não realizadas (Temperatura 70 °C)		
25	202,8 $\pm$ 22,2	55,2	75,1
26	31,1 $\pm$ 16,1	28,4	29,7
27	199,3 $\pm$ 38,3	57,2	68,7

A análise dos parâmetros de velocidade de agitação e concentração percentual (% m/m) de goma arábica revela algumas tendências nas características do produto das sínteses, conforme ilustrado na Figura 55:

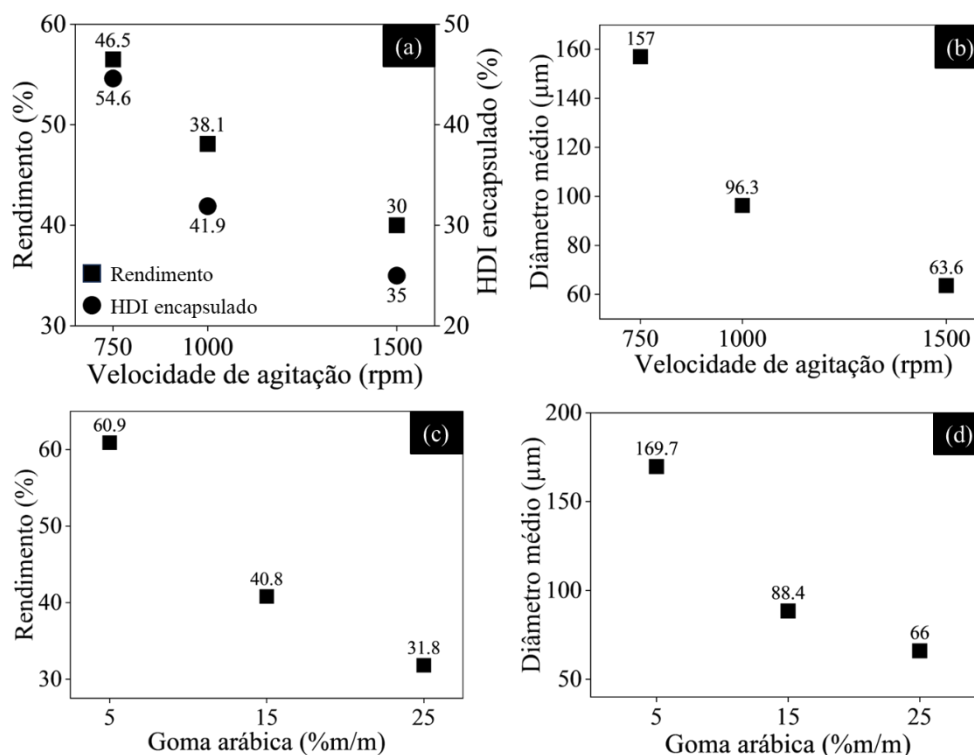


Figura 55: Influência da velocidade de agitação no rendimento de encapsulação e diâmetro médio (a, b), e efeito da quantidade de goma arábica no rendimento e diâmetro médio das microcápsulas (c, d).

A Figura 55a demonstra que a quantidade de HDI encapsulado diminui gradativamente à medida que a velocidade de rotação aumenta. Essa tendência está em consonância com a literatura, que aponta que velocidades mais elevadas durante a síntese geram microcápsulas com paredes mais finas (Huang; Yang, 2011). Essa característica facilita a difusão de água ou 1,4-butanodiol para o interior das microcápsulas, o que promove a polimerização do HDI e, conseqüentemente, a redução da fração líquida do núcleo. Além disso, agitações menos intensas favorecem a formação de microcápsulas com maior volume, o que aumenta a quantidade de material encapsulado (Haghighyegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a).

A variação do rendimento observada na Figura 55c com a concentração de goma arábica e nas Figuras 55a com a velocidade de rotação pode ser explicada por um fator em comum: a diminuição do diâmetro médio das microcápsulas com o aumento tanto do teor de GA quanto da velocidade de agitação. Microcápsulas com diâmetro inferior a 10 μm apresentam maior probabilidade de serem perdidas durante os processos de purificação, especialmente durante a filtração à vácuo, devido à sua menor capacidade de retenção no filtro (Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014).

O diâmetro médio das microcápsulas é um parâmetro crucial e diretamente influenciado pela estabilidade da emulsão. A Figura 55d ilustra que o aumento da concentração de goma

arábica (GA) promove o aumento da estabilidade da fase oleosa na emulsão (Huang; Yang, 2011; Yang *et al.*, 2008). Essa melhora na estabilidade resultou em uma diminuição considerável nos diâmetros médios das microcápsulas quando a concentração de GA foi elevada de 5% para 15%. Entre 15% e 25% de GA, também foi observado um aumento na estabilidade, porém com um efeito menos pronunciado no diâmetro médio das microcápsulas.

Ao término da etapa de exclusão, as quatro amostras que apresentaram os resultados mais promissores foram classificadas com base em critérios como aspecto morfológico, porcentagem de material encapsulado, diâmetro médio das microcápsulas e análise microscópica (Tabela 10). Essa avaliação possibilitou a seleção da combinação ideal de parâmetros para incorporação no revestimento, visando alcançar as propriedades e funcionalidades desejadas.

Tabela 10: Lista das amostras de microcápsulas que apresentaram os melhores resultados morfológicos, juntamente com os parâmetros de síntese utilizados em cada amostra, com destaque para a amostra selecionada (20) para as etapas de caracterização subsequentes.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tensoativo (% m/m)</b>	<b>Rendimento</b>	<b>HDI encapsulado (%)</b>	<b>Diâmetro médio (µm)</b>
5	60	15	21,7	28,7	95,5
14	60	25	30,1	28,6	51,1
20	40	15	46,2	40,5	44,3
21	40	25	47,9	38,6	40,1

Como mencionado anteriormente, temperaturas elevadas induzem à cura prematura da parede das microcápsulas, originando estruturas em forma de ripas (Figura 56a). As amostras 5 e 14, realizadas a 60 °C, apresentaram esse efeito em menor escala. Conforme ilustrado nas figuras 57b e 57c, a cura desordenada e acelerada, juntamente com a presença de numerosos aglomerados, demonstra que sínteses conduzidas a temperaturas acima de 60°C não resultam em microcápsulas com as características suficientemente homogêneas para a aplicação desejada. Além disso, o percentual de HDI líquido encapsulado nessas amostras é inferior ao observado nas demais amostras selecionadas. A cura desordenada e rápida facilita a difusão de água e 1,4-butanodiol para o interior das microcápsulas, promovendo reações paralelas indesejáveis que reduzem a fração do núcleo (Avdeliodi *et al.*, 2024; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a).

A influência da concentração de goma arábica também foi corroborada na comparação entre as amostras 5 e 14. A redução da concentração do tensoativo provocou um aumento no diâmetro médio das microcápsulas, conforme demonstrado na Figura 56d (Huang; Yang, 2011).

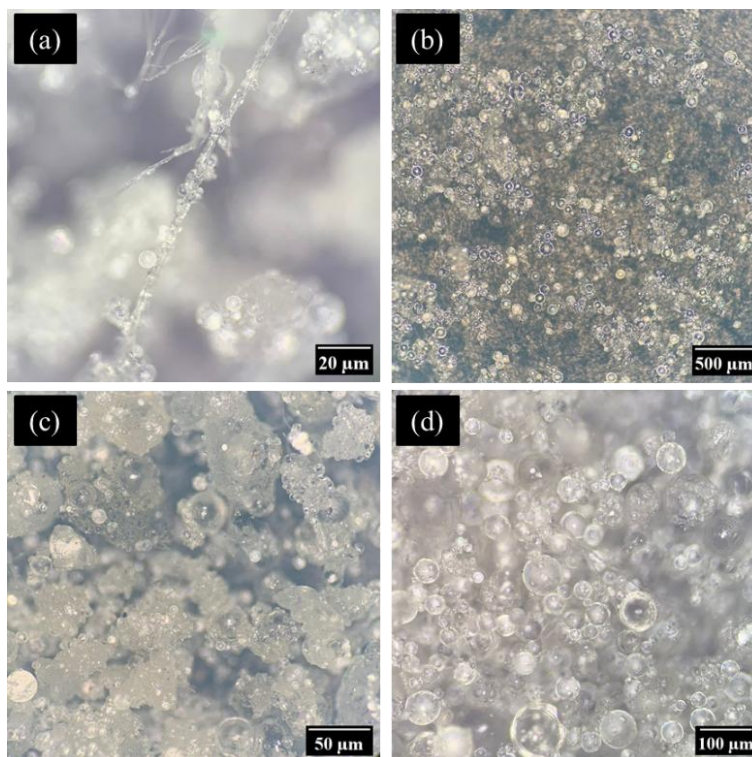


Figura 56: Detalhe das ripas formadas em altas temperaturas (a), análise morfológica das microcápsulas produzidas em temperatura de 60 °C, com ampliação de 10X e 100X (b, c) e microcápsulas sintetizadas sob agitação de 750 rpm com ampliação de 50X (d).

As amostras 20 e 21 se destacaram por apresentarem as combinações mais vantajosas entre os parâmetros de síntese e as características morfológicas das microcápsulas. A amostra 21 (Figura 57a) resultou em microcápsulas com diâmetro médio reduzido (inferior a 100 μm) e alta reprodutibilidade, características que contribuem para a aplicação final como aditivo. A amostra 20 apresentou um comportamento similar, porém com uma maior quantidade de HDI encapsulado (Figura 57b, c, d).

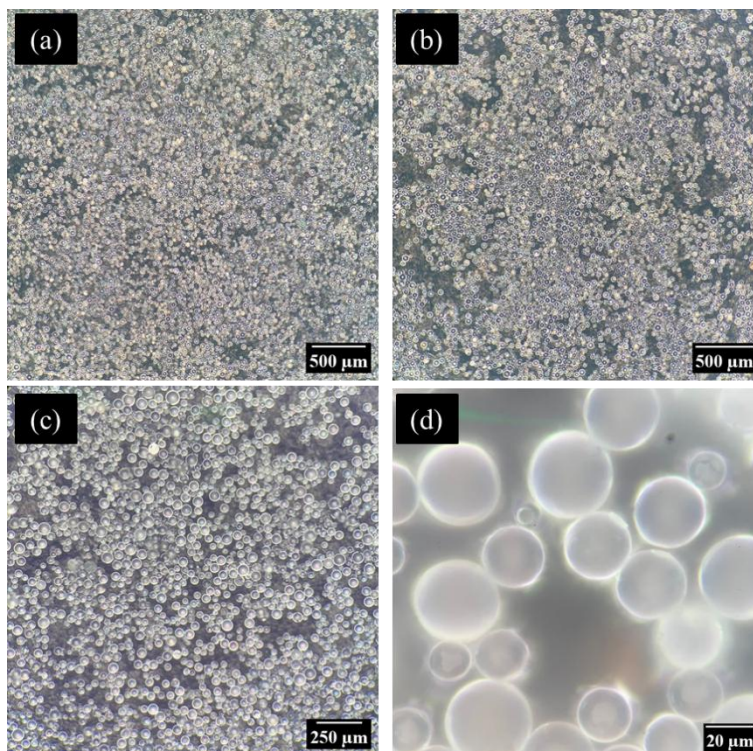


Figura 57: Análise morfológica das microcápsulas produzidas nas amostras 21 com ampliação de 10X (a) e 20 com ampliação de 10X, 20X e 100X respectivamente (b, c, d).

Somada à maior porcentagem de HDI encapsulado nas microcápsulas, a amostra 20 também apresentou uma menor área sob a curva de distribuição de frequência de diâmetros médios (Figura 58b). Essa menor área indica uma maior reprodutibilidade dos diâmetros médios em torno da média, o que se traduz em maior homogeneidade das microcápsulas em termos de tamanho.

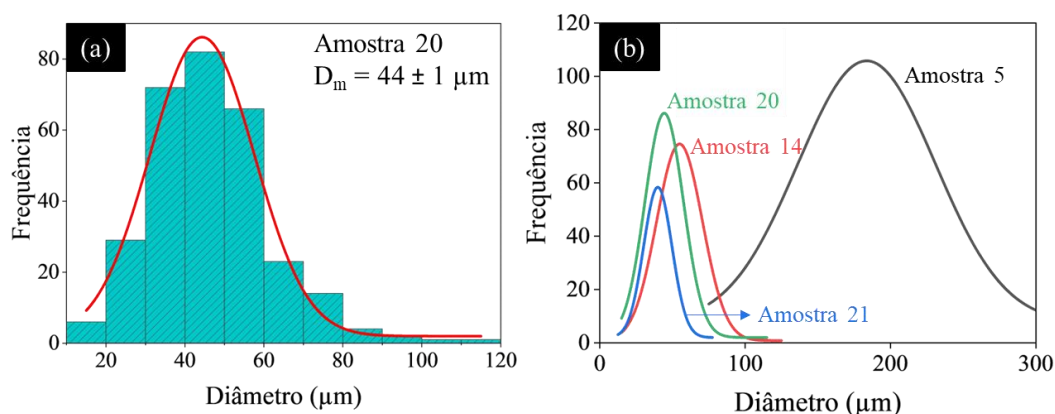


Figura 58: Distribuição dos valores de diâmetro médio (a) e comparação entre as distribuições das quatro amostras selecionadas.

A amostra número 20 foi selecionada para a aditivção dos revestimentos. Essa escolha se baseou em um conjunto de fatores, incluindo:

**Eficiência de microencapsulamento:** A amostra 20 apresentou um índice de encapsulamento satisfatório (40,5 % em massa), indicando que o material ativo foi encapsulado com sucesso dentro das microcápsulas de pequeno diâmetro ( $44 \pm 1 \mu\text{m}$ ). Huang et al. (2011) alcançaram resultados semelhantes na síntese de microcápsulas de poliuretano utilizando uma velocidade de agitação de 800 rpm. Já Alizadegan et al. (2017) empregaram 1100 rpm para obter um valor de diâmetro médio similar.

**Condições de síntese favoráveis:** A amostra 20 se destaca por ter sido realizada sob condições mais brandas, com temperatura inferior ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e consumo moderado de tensoativo (15 % em massa de GA), o que contribui para a viabilidade e sustentabilidade do processo. A literatura indica que, a partir de 8% m/m de goma arábica, o diâmetro médio das microcápsulas tende a se estabilizar (Huang; Yang, 2011). Os resultados obtidos corroboram essa tendência, uma vez que a utilização de 15 % e 25 % de GA não resultou em efeitos significantes nos diâmetros médios (Tabela 10).

**Características das microcápsulas:** As microcápsulas obtidas na amostra 20 apresentaram características promissoras para a aplicação pretendida, destacando-se pelo diâmetro inferior a  $100 \mu\text{m}$  e pela alta frequência de diâmetros próximos ao valor médio.

A literatura comprova que a temperatura exerce influência direta no tempo de reação (Haghighyegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Yang *et al.*, 2008). Huang et al. (2011) demonstraram que o tempo mínimo de reação diminui cerca de 80 % quando a temperatura é elevada de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (Huang; Zhang; Yang, 2012). Os autores também reportaram rendimentos de 57% e 50% para o HDI líquido encapsulado, respectivamente sob condições semelhantes de síntese. Na amostra 20, os valores de encapsulamento foram de 46,2 % e 40,5 %, respectivamente, com diâmetro médio inferior a  $100 \mu\text{m}$ .

#### 4.4.3 Caracterização físico-química e térmica das microcápsulas

A análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) foi realizada para avaliar a estrutura química das microcápsulas e confirmar o sucesso do encapsulamento do HDI. A comparação dos espectros de FTIR dos três componentes das microcápsulas (núcleo HDI, PMDI (componente formador da parede) e parede das microcápsulas isoladas) com as

microcápsulas integras, evidenciou a presença das bandas características de cada material (Figura 59).

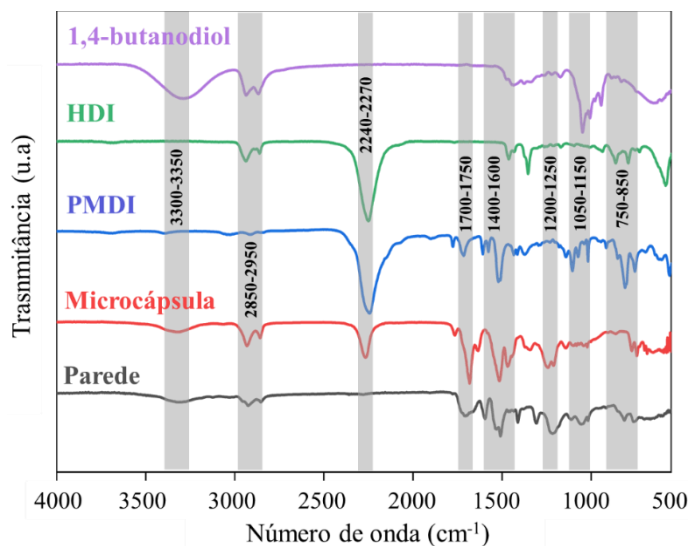


Figura 59: Comparação dos espectros de FTIR do 1,4-butanodiol, HDI, PMDI, microcápsula íntegra e parede isolada das microcápsulas, evidenciando o aprisionamento do HDI líquido no núcleo das microcápsulas através da análise das bandas de absorção características de cada composto.

A faixa entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $3350\text{ cm}^{-1}$ , presente nos espectros da microcápsula íntegra e da parede da microcápsula, corresponde à vibração de deformação característica do grupo N-H do uretano. Essa presença exclusiva nos produtos indica a polimerização bem-sucedida com o extensor de cadeia (1,4-butanodiol) na interface da emulsão, confirmando a formação da estrutura polimérica de poliuretano. A faixa compreendida entre  $2850\text{ cm}^{-1}$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de hidrogênios alifáticos. Bandas de absorção associados à essa faixa são observados no HDI devido à sua natureza alifática, na microcápsula, indicando a presença do HDI em sua estrutura, e na parede da microcápsula, em menor intensidade, que corresponde aos segmentos alifáticos do 1,4-butanodiol (Alizadegan *et al.*, 2017; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Koh *et al.*, 2014). Fiorio *et al.* (2013) atribuíram essa baixa intensidade das bandas à natureza de cadeia curta do 1,4-butanodiol, conforme seu estudo da cinética de um polímero formado por PMDI e 1,4-butanodiol (Fiorio *et al.*, 2013).

Conforme discutido no capítulo anterior, a faixa entre  $2240\text{ cm}^{-1}$  e  $2270\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação do grupo NCO livre. Nos diisocianatos puros, essa banda de absorção é intensa devido à presença abundante do grupo não reagido. Na microcápsula íntegra, é possível observá-lo em menor intensidade, reforçando a presença do HDI líquido no interior das cápsulas. Por outro lado, na parede das microcápsulas isoladas, essa banda característica

não é observada, como esperado após a trituração e extração do material do núcleo (Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2008). A região entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de C=O no grupo uretano. Essa banda é observada nos produtos, reforçando a polimerização bem-sucedida do PMDI com o 1,4-butanodiol durante a formação da parede das microcápsulas. A banda de absorção em  $1690\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao grupo C=O na ureia, indicando a possibilidade de reações paralelas envolvendo água e PMDI (Alizadegan *et al.*, 2017; Fiorio *et al.*, 2013; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Koh *et al.*, 2014).

A faixa entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de duplas ligações (C=C) nos anéis aromáticos do PMDI e seus produtos. Nessa região, ocorre uma sobreposição de bandas relacionados a ao grupo uretano (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Wang *et al.*, 2012):

- (C-N)  $1430\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$
- (C=O):  $1560\text{ cm}^{-1}$
- (CO-NH):  $1630\text{ cm}^{-1}$

A presença de ésteres é confirmada pela faixa entre  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  (C-O em éster), indicando a formação de ligações éster durante a polimerização do PMDI com o 1,4-butanodiol. Em  $1050\text{ cm}^{-1}$  Por fim, a faixa entre  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  corresponde à sobreposição das deformações angulares de grupos C-H (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2012).

A caracterização química dos componentes das microcápsulas e em sua forma íntegra, confirma o encapsulamento do HDI líquido em uma parede poliuretânica formada pela reação do PMDI com o 1,4-butanodiol. Como já reportado na literatura, a presença da banda de absorção referente ao grupo NCO ( $2240\text{ cm}^{-1}$  a  $2270\text{ cm}^{-1}$ ) não reagido no espectro das microcápsulas e ausente no espectro das microcápsulas trituradas, evidenciam o sucesso do microencapsulamento e a disponibilidade de grupos -NCO ativos nas microcápsulas sólidas. Além disso é possível observar a propagação de característica alifática ( $2250\text{ cm}^{-1}$  a  $2270\text{ cm}^{-1}$ ) do HDI para as microcápsulas (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Huang; Yang, 2011).

A análise termogravimétrica (TGA) é outro método utilizado para confirmar o sucesso do microencapsulamento. As curvas de TG e DTG das microcápsulas íntegras, da parede das microcápsulas e do material do núcleo (HDI) estão apresentadas na Figura 60.

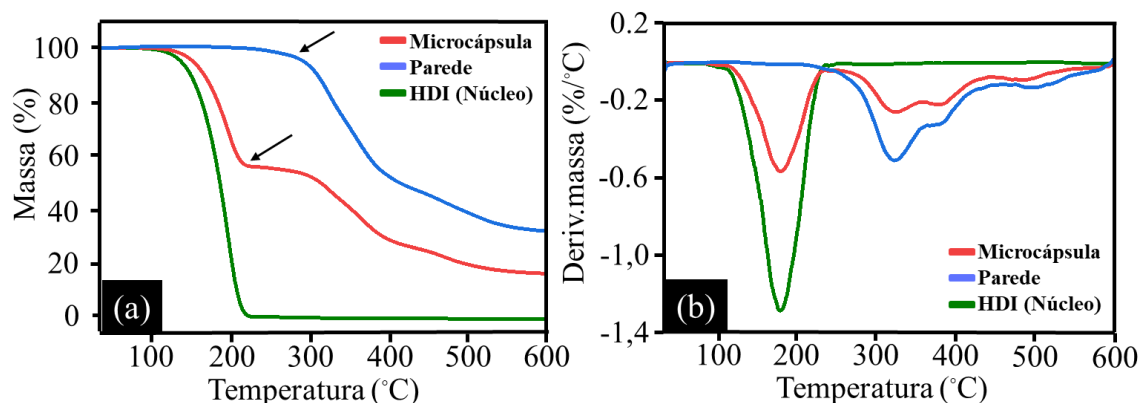


Figura 60: Curvas de termogravimetria (TGA) (a) e termogravimetria derivada (DTG) (b) da microcápsula íntegra, parede da microcápsula isolada e HDI, obtidas sob atmosfera de nitrogênio (60 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min, comprovando o encapsulamento do HDI líquido no interior das microcápsulas através da análise das diferentes etapas de decomposição térmica.

A análise térmica por TG e DTG do HDI puro mostrou um comportamento único de degradação térmica, caracterizado por uma taxa de degradação constante e perda total de massa (100%) em um intervalo de temperatura estreito entre 140°C (início da degradação) e 195 °C. A alta pureza do HDI é confirmada pelo perfil da curva DTG, que apresenta nitidez e ausência de outros eventos térmicos. Em contraste com o HDI, a curva TG das paredes das microcápsulas isoladas demonstra uma estabilidade térmica significativamente maior, apresentando três estágios distintos de degradação. A temperatura inicial de degradação para as paredes das microcápsulas é de 344 °C, com perda de aproximadamente 66 % da massa ao final do experimento. Os eventos em 389 °C e 427 °C correspondem à degradação de materiais rígidos e estáveis que compõem a parede poliuretânica da microcápsula, possivelmente incluindo ureia formada durante a síntese (Alizadegan *et al.*, 2017; Koh *et al.*, 2014).

A curva TG das microcápsulas íntegras apresenta um comportamento intermediário entre os componentes isolados (núcleo e paredes), exibindo quatro estágios distintos de degradação. No primeiro estágio, observa-se uma perda de aproximadamente 44 % da massa com temperatura inicial de degradação de 190 °C. Essa perda inicial está associada à degradação do diisocianato líquido (HDI) aprisionado no interior das microcápsulas. O perfil desse intervalo apresenta similaridade com a curva do HDI puro (TG e DTG), confirmando a presença desse material no núcleo das microcápsulas. A literatura corrobora essa observação, demonstrando perfis intermediários semelhantes na comparação entre microcápsulas íntegras e seus constituintes separados (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Huang; Yang, 2011; Koh *et al.*, 2014; Xiang *et al.*, 2022).

Após o ponto indicado pela seta inferior na Figura 60a, observa-se uma faixa de estabilidade térmica correspondente ao material da parede poliuretânica das microcápsulas. Essa faixa é seguida por um novo evento de degradação a 337 °C, temperatura próxima à temperatura inicial de degradação das paredes das microcápsulas isoladas. Essa similaridade indica que a degradação da parede das microcápsulas é o principal evento nesse estágio. Os eventos finais de degradação, a 380 °C e 431 °C, correspondem à decomposição de segmentos rígidos do poliuretano e da ureia, constituintes das paredes das microcápsulas (Huang; Yang, 2011).

As caracterizações físico-química e térmica das microcápsulas e dos seus constituintes separados fornecem fortes evidências do encapsulamento efetivo do HDI no interior das microcápsulas de poliuretano. A análise TGA das microcápsulas íntegras (Figura 60a) revela quatro estágios distintos de degradação. O primeiro estágio (190 °C) está associado à degradação do diisocianato líquido (HDI) aprisionado no interior das microcápsulas. Essa observação corrobora com a caracterização por FTIR (Figura 59), que identificou a presença de diisocianatos livres no interior das microcápsulas.

A maior reatividade do PMDI é um fator crucial para o encapsulamento efetivo do HDI. Sua estrutura aromática aumenta a nucleofilicidade do grupo -NCO, conferindo-lhe maior reatividade em comparação ao HDI (Avdeliodi *et al.*, 2024; Huang; Yang, 2011; Yang *et al.*, 2008). Esse fator, combinado com a ordem de adição dos reagentes durante o pré-encapsulamento em emulsão, favorece a polimerização entre o PMDI e o 1,4-butanodiol, priorizando a formação da parede de poliuretano e aprisionando o HDI no interior das microcápsulas (Figura 44e).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) reforçam o sucesso do processo de microencapsulamento. A Figura 61a apresenta uma microcápsula íntegra, sem defeitos, com baixa rugosidade e alta esfericidade. As Figuras 61b, c e d mostram detalhes de microcápsulas rompidas e a presença de material em seu interior, com cascas (paredes da cápsula) bem definidas. O valor médio de três medidas de espessura da parede de uma microcápsula (5,3 µm) foi similar a valores encontrados por Huang *et al.* (2011) (6,3 µm) e Yang *et al.* (2008) (5,0 µm). A literatura mostra que valores menores do que 2,5 µm podem levar ao colapso (achatamento) das paredes poliméricas (Alizadegan *et al.*, 2018). Outras micrografias com detalhes das microcápsulas podem ser encontradas nas Figuras B2 e B3 no APÊNDICE B.

As caracterizações realizadas nas microcápsulas sintetizadas na amostra 20 comprovam o encapsulamento efetivo do HDI líquido em microcápsulas de parede poliuretânica de forma robusta. No processo subsequente, revestimentos de bio-óleo modificado foram aditivados conforme descrito no tópico 4.3.3.

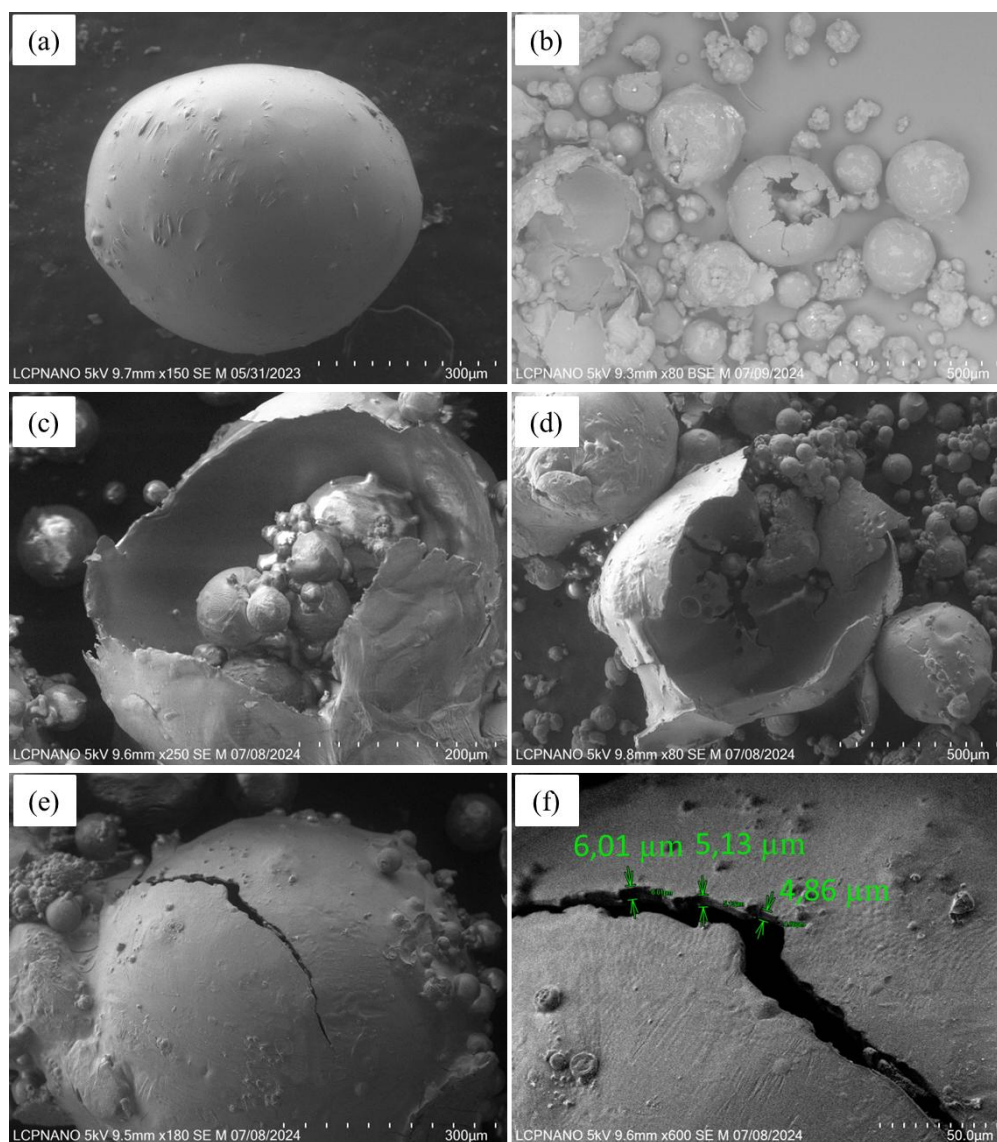


Figura 61: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microcápsulas: microcápsula íntegra (a), microcápsulas rompidas (b, c, d), e microcápsula trincada (e), com medição da espessura da parede da microcápsula (f).

Embora a reatividade do PMDI com dióis seja 10 vezes maior do que com a água, a análise por FTIR e a análise TG detectaram a presença de ureia nas paredes das microcápsulas. A análise por FTIR identificou bandas de absorção características da ureia, enquanto a análise TG revelou eventos de degradação em temperaturas acima de 350°C, consistentes com a decomposição da ureia (Alizadegan *et al.*, 2017; Rahmanian *et al.*, 2014). Essa observação

sugere que, durante a síntese, pode ter ocorrido uma pequena reação entre o PMDI e a água presente no meio reacional, levando à formação de uma parede polimérica mista de poliuretano e ureia (Huang; Yang, 2011).

#### 4.4.4 Síntese e caracterização do revestimento inteligente de bio-óleo

Os revestimentos foram aplicados pelo método de "pouring", no qual a resina é vertida sobre o substrato e espalhada de forma natural ou com auxílio de pincel. Foram aplicadas duas demãos para acomodar as microcápsulas da melhor forma possível, com o mínimo de espessura (Figura 62). As espessuras iniciais das placas foram medidas em 20 pontos utilizando um medidor digital (Tópico 3.4.3.5). Os resultados das medições estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores da espessura média inicial obtidas para todos os sistemas através de um medidor digital.

Sistema	Espessura inicial ( $\mu\text{m}$ )
B0m	$195 \pm 12$
B0md	$181 \pm 19$
B0m10	$217 \pm 9$
B0m10d	$205 \pm 14$
B0m20	$226 \pm 8$
B0m20d	$211 \pm 9$

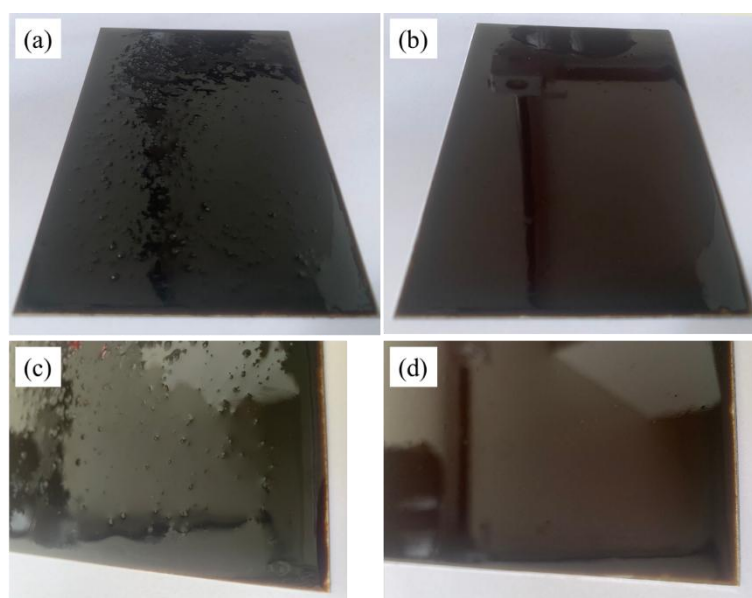


Figura 62: Imagens das placas revestidas com B0m20 (a) e B0m (b), mostrando o aspecto geral dos revestimentos. Detalhes da borda das respectivas placas (c e d), evidenciando características específicas de cada revestimento.

Embora os efeitos de borda e os pontos de rugosidade estivessem presentes nas placas aditivadas, eles não comprometeram a qualidade final da resina formada. Esses pontos rugosos são formados por aglomerados de microcápsulas que se agruparam durante a cura.

A aplicação resultou em placas com pinturas homogêneas, com coloração característica, alto brilho e cura ao toque após 48 horas em temperatura ambiente. As espessuras das placas permaneceram em um valor adequado para revestimentos orgânicos, mesmo após a aplicação dupla das camadas e a acomodação das microcápsulas (Chen *et al.*, 2022; Fathabadi; Javidi, [s. d.]; Pratikno; Hapsari; Dhanista, 2021; Yan *et al.*, 2022; Yi *et al.*, 2022).

Para comparar as características químicas de grupos funcionais, térmicas e mecânicas do revestimento BOm antes e após a aditivação, foram realizadas as análises de FTIR, TGA e DTG, adesão e dureza ao lápis.

A Figura 63 apresenta uma comparação dos espectros de FTIR para o revestimento não aditivado (BOm) e os revestimentos aditivados com 10% (BOm10) e 20% (BOm20) de microcápsulas. A análise detalhada desses espectros permite identificar as modificações induzidas pela adição das microcápsulas na estrutura química do revestimento.

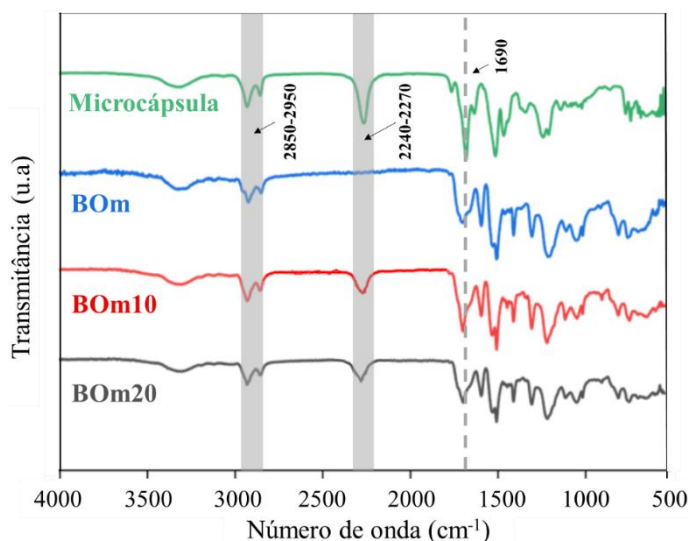


Figura 63: Comparação dos espectros de FTIR das microcápsulas, do revestimento de bio-óleo não aditivado (BOm) e dos revestimentos aditivados com 10% (BOm10) e 20% (BOm20) de microcápsulas, mostrando as principais bandas de absorção características de cada amostra.

A tabela 12 apresenta um resumo das bandas típicas de caracterização dos poliuretanos, já discutidas no tópico 3.5.3. A análise comparativa dos espectros do revestimento não aditivado e dos sistemas aditivados revela diferenças de intensidade em regiões específicas do espectro, como a faixa do grupo NCO livre em  $2240\text{ cm}^{-1} - 2270\text{ cm}^{-1}$ . A banda referente à ligação C=O

da ureia e a faixa de estiramentos simétricos e assimétricos de grupos metila (Clemitson, 2015; Haji Badri, 2012; Monteiro *et al.*, 2019). A investigação dessas diferenças oferece informações sobre as modificações na estrutura química do revestimento induzidas pela adição das microcápsulas.

Tabela 12: Principais grupos funcionais referentes à estrutura da matriz poliuretânica.

<b>Grupos funcionais</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
N-H livre, N-H ligada a éster e carbonila	3300 - 3450
C=O (uretano)	1710 - 1730
C-N (uretano)	1220 - 1225 e 1370

A análise por FTIR dos sistemas aditivados com microcápsulas revelou alterações na estrutura química do revestimento. A intensificação das bandas do grupo metila (2850 cm<sup>-1</sup> – 2950 cm<sup>-1</sup>) e carbonila da ureia (1690 cm<sup>-1</sup>) indica um aumento na concentração de estruturas alifáticas e de ureia, respectivamente. Essa modificação estrutural é atribuída à presença do bio-óleo modificado, rico em cadeias alifáticas, e do HDI, também de estrutura alifática, e à estrutura mista de poliuretano e poliureia das microcápsulas. A compatibilidade química entre os materiais, evidenciada pela transmissão das características químicas na aditivação do revestimento, sugere a ausência de reações paralelas e garante a preservação das propriedades originais do material introduzido.

A análise da intensidade da banda de NCO livre (2240 cm<sup>-1</sup> – 2270 cm<sup>-1</sup>) nos espectros de dos revestimentos aditivados permitiu avaliar a integridade das microcápsulas e a presença de HDI aprisionado na estrutura do revestimento. A preservação do núcleo das microcápsulas após o processo de cura e ajuste de viscosidade com solvente é crucial para o sucesso do sistema de reparo, pois garante a disponibilidade do HDI para a cura de defeitos.

A análise da intensidade banda de absorção do NCO livre (2240 cm<sup>-1</sup> – 2270 cm<sup>-1</sup>) nos espectros de FTIR dos revestimentos aditivados forneceu informações sobre a integridade das microcápsulas e a presença de HDI aprisionado na estrutura do revestimento. A confirmação da preservação do núcleo das microcápsulas após o processo de cura e a utilização de solvente é fundamental para o sucesso do sistema de reparo, pois garante a disponibilidade do HDI para a reparação de eventuais defeitos.

Com relação às propriedades térmicas, a análise comparativa das curvas de termogravimetria permite avaliar o impacto da incorporação de microcápsulas no revestimento.

A Figura 64 apresenta as curvas de TG (a) para os três sistemas distintos estudados no Capítulo 3 e os dois sistemas aditivados e DTG (b) para sistemas BOM, BOM10 e BOM20.

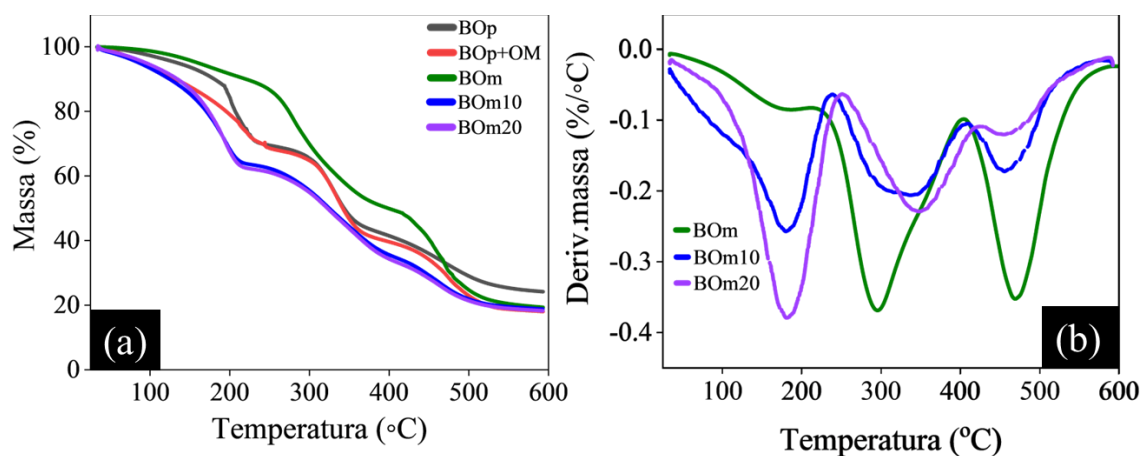


Figura 64: Curvas de TGA (a) e DTG (b) dos revestimentos baseados em bio-óleo aditivados e não aditivados, obtidas sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Observa-se nas curvas de TG uma perda geral de estabilidade térmica em ambos os sistemas com microcápsulas. A temperatura inicial de degradação para esses sistemas foi de 130 °C, inferior aos 229 °C registrados no Capítulo 3 para o sistema BOM. Essa perda de massa inicial mais acentuada nos sistemas aditivados (Figura 64b) pode estar relacionada à degradação do HDI líquido encapsulado, bem como ao aumento do teor de sólidos dispersos (carga) na matriz polimérica (Cao *et al.*, 2024).

A introdução de materiais sólidos em uma matriz de poliuretano pode levar à perda de estabilidade térmica em diferentes graus, devido à combinação de diversos fatores como coesão de interface, degradação térmica acelerada, propriedades térmicas diferentes e interferências geométricas (Cao *et al.*, 2024; Chattopadhyay; Webster, 2009; Nguyen Thanh *et al.*, 2024):

- Interfaces e coesão: A interface entre as microcápsulas e a matriz polimérica representa uma região crítica, pois a diferença de propriedades físico-químicas entre os materiais pode gerar defeitos estruturais, como fendas e poros (Figura 65a, b, c). Essas falhas facilitam a difusão de gases, acelerando a degradação do polímero.
- Degradação térmica acelerada: A superfície das microcápsulas pode atuar como pontos de nucleação para a degradação do polímero, promovendo a ruptura das cadeias moleculares. Além disso, a degradação do material de encapsulamento das microcápsulas pode liberar produtos voláteis que, por sua vez, podem degradar o polímero da matriz.

- Propriedades térmicas: As microcápsulas podem apresentar propriedades térmicas distintas da matriz, como condutividade térmica e coeficiente de expansão. Essa discrepância pode levar a pontos de aquecimento localizados na matriz, alterando a distribuição da transferência de calor. A presença de microcápsulas também aumenta a área superficial do material, o que pode impulsionar a taxa de transferência de calor e comprometer a estabilidade térmica.
- Natureza química: A natureza química das microcápsulas e da matriz, o tamanho e a distribuição das microcápsulas, as condições de aplicação e processamento do material também podem influenciar a perda de termoestabilidade.

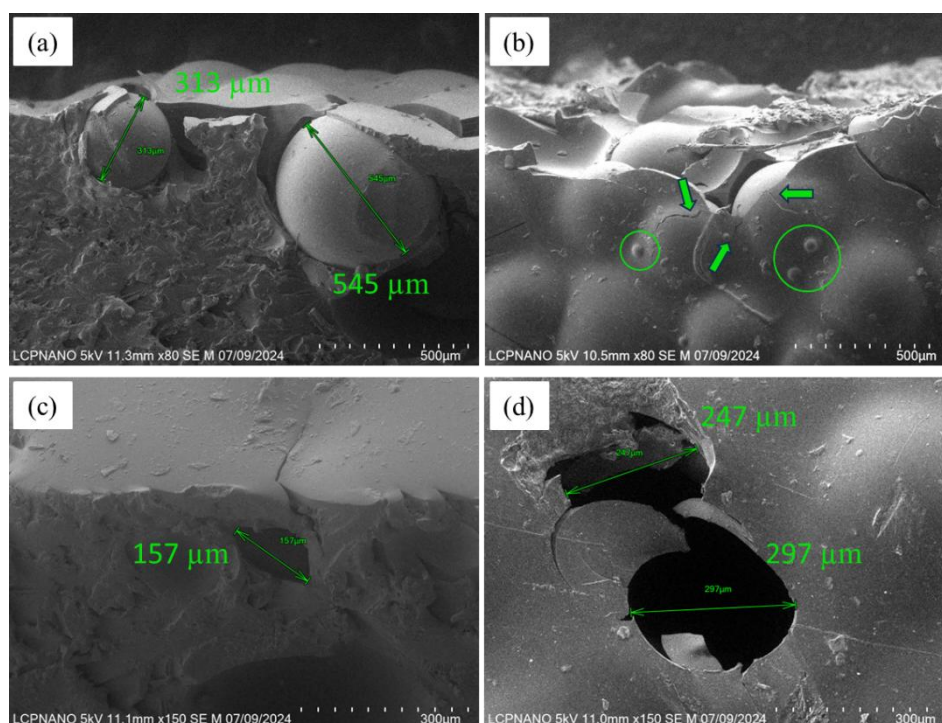


Figura 65: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a dispersão das microcápsulas na matriz do revestimento BOM (a, b) e exemplos de defeitos causados por falha de coesão entre o revestimento e o substrato (c, d).

As curvas de DTG revelam um evento de degradação adicional nos sistemas com aditivos em torno de 200 °C, corroborando a temperatura de degradação do HDI observada no Tópico 4.4.3. Essa observação confirma a influência do HDI encapsulado na degradação térmica do material. Os dois estágios subsequentes da degradação, a 285 °C e 435 °C, apresentam comportamentos semelhantes aos da curva do sistema não aditivado (BOM). Isso sugere que a degradação do polímero após a degradação do HDI não é significativamente afetada pela presença das microcápsulas.

O revestimento sem aditivos apresentou uma estabilidade térmica aproximadamente 100 °C maior do que os sistemas aditivados. Essa quantificação destaca a importância da compreensão dos mecanismos que influenciam a estabilidade térmica de materiais poliuretânicos com microcápsulas.

A incorporação de partículas sólidas em um revestimento também pode influenciar significativamente em sua dureza e capacidade de adesão (Bekas *et al.*, 2015; Ullah *et al.*, 2016). O teste de adesão, realizado de acordo com a norma ASTM D3359, comprovou que a introdução de microcápsulas, em concentrações de 10% e 20% em massa, não compromete as propriedades adesivas dos revestimentos. O resultado obtido, classificado como 4A, indica uma delaminação mínima ao longo do corte, conforme ilustrado na Figura 66 (ASTM Standard D3359, 2023, “Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test”, ASTM International, 2023).

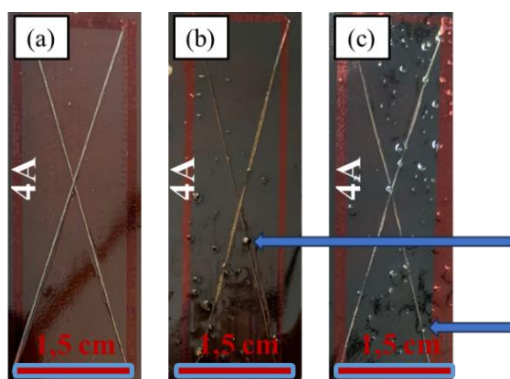


Figura 66: Imagens de cortes em X dos revestimentos BOm (a), BOm10 (b) e BOm20 (c) suas respectivas classificações de acordo com a norma ASTM D3359.

As setas na Figura 64 indicam uma região onde o corte no revestimento atingiu aglomerados de microcápsulas. As Figuras 67a e 67b, obtidas por microscopia óptica do revestimento BOm20, fornecem imagens mais detalhadas desse aglomerado, mostrando a presença de várias microcápsulas com diâmetros pequenos aprisionadas pelo filme e dentro do corte (seta indicativa).

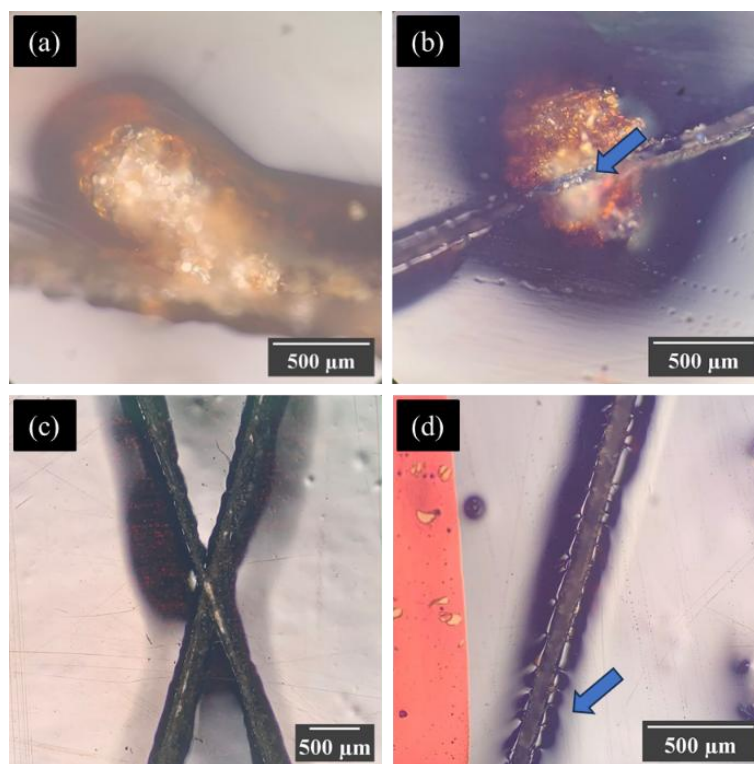


Figura 67: Imagens de microscopia ótica do aglomerado de microcápsulas íntegro (a) e atingido pelo defeito de corte provocado (b) e dos cortes em regiões planas (c, e) do sistema BOM20.

As Figuras 67c e 67d mostram regiões dos cortes em áreas planas do revestimento BOM20. O perfil de deformação do corte revela boa flexibilidade, evidenciada pela deformação plástica e ausência de trincas no revestimento (Akram *et al.*, 2018). A incorporação de microcápsulas no revestimento BOM20 não compromete sua flexibilidade geral. Isso significa que o revestimento preserva sua capacidade de deformar-se sem se romper, mesmo com a presença das microcápsulas.

O teste de dureza ao lápis mostrou um aumento da dureza em relação aos valores encontrados no capítulo 3, tópico 3.4.3.5. O primeiro lápis a riscar os três revestimentos foi o de dureza 8H, demonstrando uma dureza superior ao obtido anteriormente. Esse aumento pode estar relacionado com o aumento do valor médio de espessura e a aplicação em duas demãos dos sistemas inteligentes em estudo.

O dobro da espessura e a aplicação em duas demãos proporcionam aos filmes um maior teor de ligações cruzadas, em decorrência da maior massa de sólidos. Essas ligações, por sua vez, reforçam a estrutura do poliuretano. Ademais, a aplicação de uma demão sobre a outra pode aprimorar o processo de cura, minimizando os problemas de tensões superficiais típicas que surgem entre um metal e um revestimento orgânico (Rogulska, 2023; Yan *et al.*, 2022).

#### 4.4.5 Teste de imersão

A figura 68 apresenta o monitoramento fotográfico da evolução da oxidação em placas de aço revestidas aditivadas e não aditivadas após dano mecânico, realizado a cada 5 dias durante 30 dias.

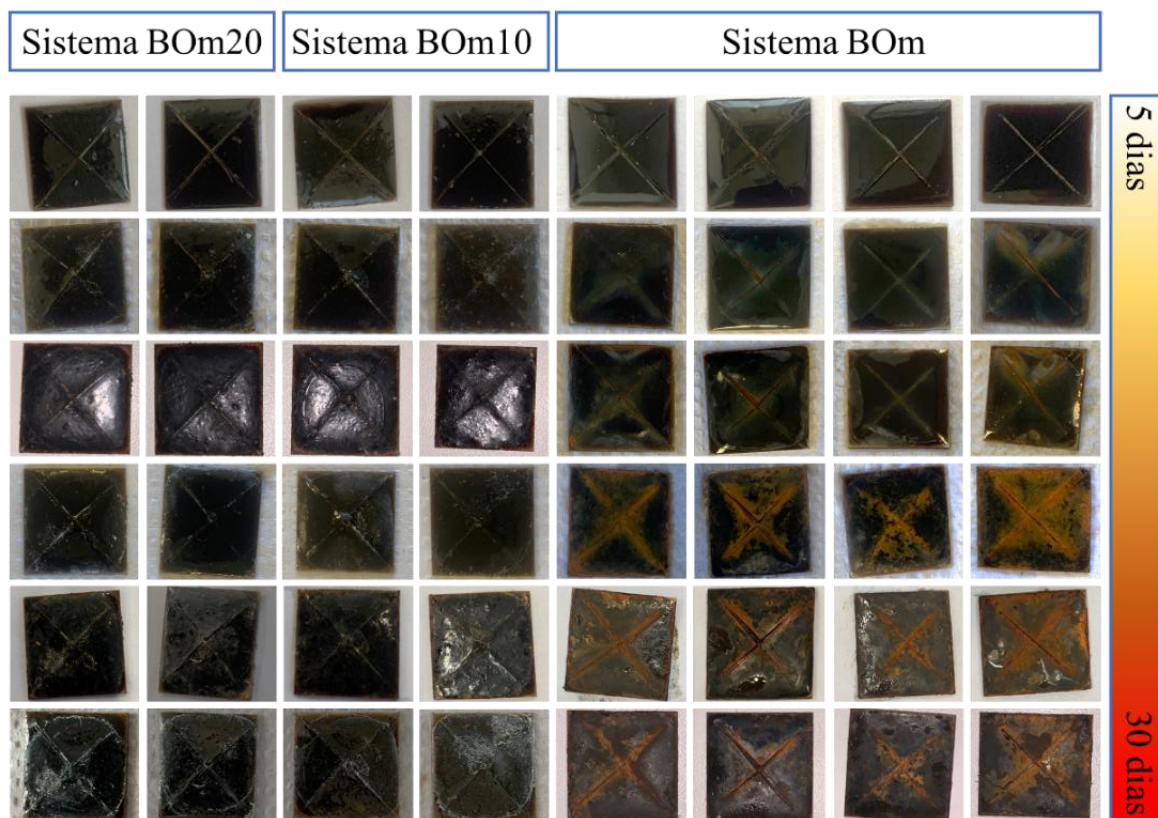


Figura 68: Avaliação da progressão da corrosão em sistemas de revestimento contendo microcápsulas com agente de reparo (aditivados) e sem microcápsulas (não aditivados) durante um período de 30 dias, com registros visuais a cada 5 dias, demonstrando a capacidade de auto reparo dos revestimentos aditivados em comparação com os não aditivados.

A incorporação de microcápsulas de HDI ao revestimento de PU de bio-óleo proporcionou uma redução significativa da oxidação na área danificada, como já evidenciado na Figura 66. Esse efeito anticorrosivo superior é atribuído à liberação do HDI, que reage prontamente com a água para gerar uma estrutura rígida de poliureia. Essa estrutura atua como barreira física, dificultando a difusão do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) para a superfície metálica (Alizadegan *et al.*, 2017; Ashenhurst, 2017).

A baixa solubilidade do HDI em água promove a reação de formação da poliureia (Figura 6) na interface entre as fases, conforme ilustrado na Figura 69 (Kapp, 2014). Em regiões

com maior concentração de microcápsulas, a probabilidade de reparo adequado aumenta significativamente devido à maior disponibilidade de HDI para reagir com a água e formar a estrutura reparadora.

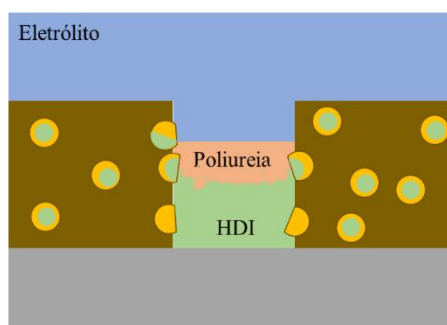


Figura 69: Representação da formação da poliureia na interface da fase aquosa e o diisocianato.

Alizadegan et al. (2017) demonstraram que o aumento da concentração de microcápsulas de 1% em massa para 10% em massa em um revestimento de PU resultou em um aprimoramento significativo das propriedades anticorrosivas após 30 dias de exposição em câmara de nevoa salina (Alizadegan *et al.*, 2017).

No entanto, a diferença no teor de microcápsulas no presente trabalho (10% e 20%) não apresentou diferenças significativas no aspecto geral e no ensaio de imersão. Os resultados das caracterizações eletroquímicas podem fornecer informações para confirmar ou refutar esse comportamento. A análise em conjunto dos resultados permitirá uma compreensão mais abrangente da influência da concentração de microcápsulas na efetividade do revestimento de PU como um sistema de proteção anticorrosiva.

Conforme apresentado no Capítulo 3, o revestimento de bio-óleo modificado (BOM) apresentou melhorias significativas em propriedades mecânicas, como adesão e flexibilidade. As micrografias óticas das regiões danificadas (Figura 70a, b) revelam incisões lineares sem quebras ou trincas no revestimento, corroborando os resultados anteriores. Os cortes de comprimento variando entre 150  $\mu\text{m}$  a 350  $\mu\text{m}$  não danificaram o revestimento de forma periférica.

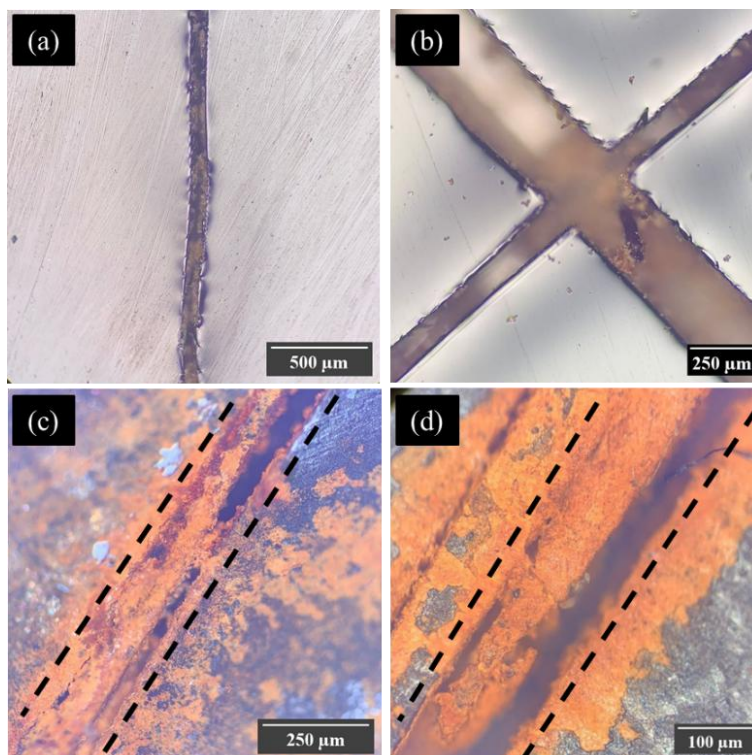


Figura 70: Micrografias óticas das amostras na aditivadas do ensaio de imersão. Antes de imersão (a, b) e após 30 dias de imersão (c, d).

Após 30 dias de imersão, como observado na Figura 68, a região onde a superfície metálica foi exposta apresentou corrosão generalizada (Figura 70c, d). A corrosão do aço carbono resulta em uma mistura de óxidos e hidróxidos de estabilidade relativamente baixa, que se acumulam nos defeitos do revestimento. Esse acúmulo pode, de forma branda, dificultar a difusão de íons para o substrato metálico, retardando o processo corrosivo (Gentil, 2011; Zand; Mahdavian, 2009).

No entanto, a baixa estabilidade estrutural dos produtos não garante uma barreira efetiva e desestabiliza a rede cristalina do revestimento, comprometendo sua integridade. Durante a formação de óxidos em frestas e regiões ativas, o revestimento pode delaminar, levando ao colapso das propriedades adesivas do filme. Além disso, a formação de óxidos e hidróxidos adsorvidos no revestimento pode tensionar sua estrutura polimérica, aumentando a chance de formação de novos pontos de defeito e acelerando a degradação do material (Blaiszik *et al.*, 2010; Sherif, 2011; Trentin *et al.*, 2022).

Conforme mencionado anteriormente, a introdução de microcápsulas não alterou significativamente as propriedades mecânicas do revestimento, como adesão e dureza. As Figuras 71a e 71b corroboram com esses resultados.

A imagem 71a mostra uma região onde um pequeno grupo de microcápsulas foi atingido por defeito de corte. As duas setas indicam microcápsulas danificadas (superior) e algumas microcápsulas que não se romperam (inferior). A região apresentada na figura 71b mostra um grande aglomerado de microcápsulas atingido pelo defeito, dispondo diversas cápsulas quebradas e integras na região. Ambas as situações demonstraram comportamento semelhante do revestimento em relação ao corte, boa elasticidade e ausência de trincas, mesmo em regiões mais densas em microcápsulas.

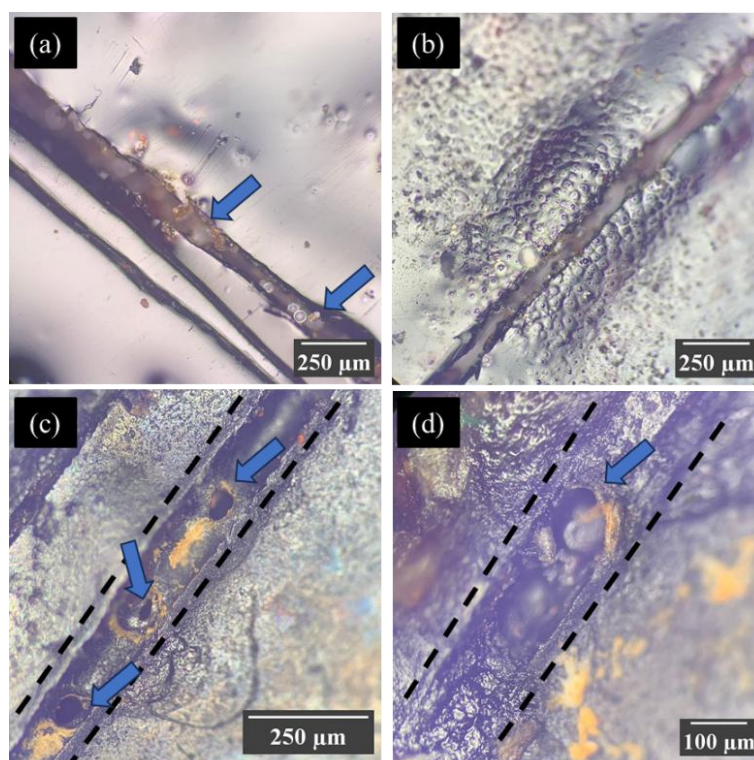


Figura 71: Imagens de microscopia ótica das amostras de revestimento aditivadas antes da imersão (a, b) e após 30 dias de imersão em solução corrosiva (c, d), mostrando a formação de estruturas de reparo.

O diâmetro médio e a espessura da parede das microcápsulas desempenham uma função fundamental nesse momento. Microcápsulas com diâmetro médio menor apresentam melhor dispersão na resina e menor interferência na estrutura durante a polimerização do PU. Essa característica é vantajosa, pois permite uma distribuição mais homogênea das microcápsulas no revestimento, otimizando suas propriedades (Blaiszik *et al.*, 2010; Brown *et al.*, 2003)

No entanto, é importante ressaltar que microcápsulas muito pequenas podem não se romper em resposta a defeitos de corte e de impacto. Isso ocorre porque a força necessária para romper a microcápsula depende do seu tamanho e da energia do impacto. Microcápsulas

menores podem ser mais resistentes à ruptura por corte e menos sensíveis a impactos (White *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2008)

No âmbito da espessura da parede, conchas mais finas se rompem mais facilmente em caso de defeito, aumentando a efetividade do reparo. Essa característica permite uma resposta mais rápida e eficaz aos danos no revestimento. Em contrapartida, valores muito baixos de espessura da parede podem comprometer a integridade estrutural das microcápsulas. Isso pode levar à ruptura não planejada, mesmo na ausência de defeitos, e à difusão de umidade para o interior da cápsula. Essa difusão causa o "envelhecimento" da microcápsula, caracterizado pela perda gradual do componente de reparo ativo do núcleo (Huang; Yang, 2011; Wang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2008).

Portanto, a otimização dos parâmetros de síntese deve considerar as características do material e as condições de aplicação do revestimento. Microcápsulas com diâmetro médio e espessura da parede adequados podem garantir a dispersão eficiente, a ruptura eficaz em resposta aos tipos de defeitos mais comuns e a vida útil prolongada, assegurando a efetividade do mecanismo de reparo ao longo do tempo (Alizadegan *et al.*, 2017; Xiang *et al.*, 2022).

A efetividade do reparo em sistemas aditivados é um processo complexo influenciado por diversos fatores interligados, como a disponibilidade de HDI líquido, a elasticidade e estrutura da poliureia, temperatura e a frequência de colisões efetivas entre as moléculas (Haghighayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Kapp, 2014; White *et al.*, 2001). Após 30 dias de imersão, o comportamento mais protetivo observado na figura 68 foi melhor compreendido. As figuras 71c e 71d apresentam regiões danificadas após 30 dias de imersão. Em ambos os casos se observa uma reparação parcial da região de corte.

As forças de coesão desenvolvidas durante a formação da poliureia podem, em alguns casos, levar à formação de defeitos de caráter frágil (Figura 72a), como observado nas imagens (Figura 71c, d). Essa fragilidade pode ser causada por fatores como a heterogeneidade na distribuição do HDI, a presença de impurezas ou a rápida polimerização da poliureia (Haghighayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Yang *et al.*, 2008).

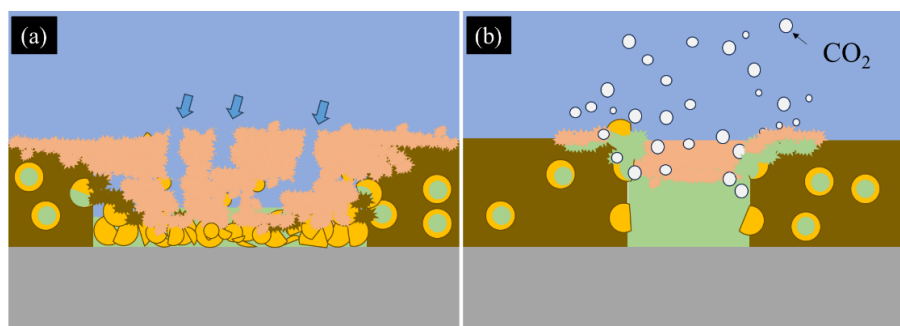


Figura 72: Representação esquemática da formação e da estrutura da poliureia na região danificada do revestimento (a). Gráfico mostrando a evolução do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante a reação do HDI com o eletrólito, indicando a formação da poliureia e o processo de reparo (b).

Além de regiões com reparo parcial, foi observado também regiões integralmente reparadas (Figura 73a) e regiões com produto de reparo irregular (Figura 73b). Regiões com reparo completo são derivadas da disponibilidade adequada de HDI líquido e uma reação ordenada de formação da poliureia (Huang; Yang, 2011).

Além disso, uma etapa da formação da ureia libera  $\text{CO}_2$  para o meio. A difusão do gás movimenta o sistema e pode levar frações de HDI líquido para as bordas dos defeitos, que se espelha em função do peso do eletrólito (Figura 72b) (Koh *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2012). Dessa forma é possível observar estruturas com marcas de evolução gasosa na estrutura da poliureia tanto no defeito quanto na superfície junto as bordas do defeito.

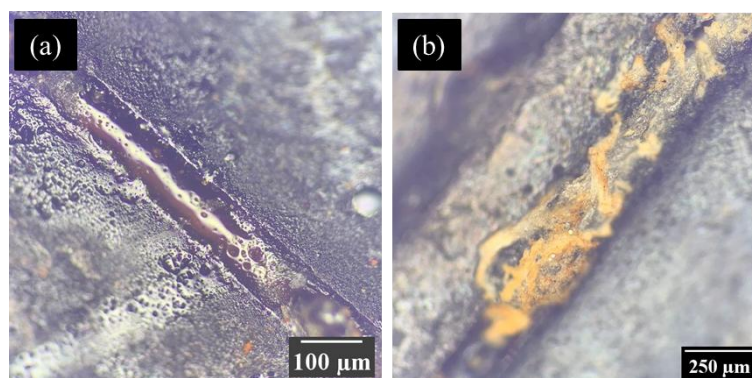


Figura 73: Micrografias óticas das amostras aditivadas após 30 dias de imersão, evidenciando uma região de reparo integral (a) e com estrutura irregular (b).

O estudo de Bernardini *et al.* (2017) sobre a síntese de espumas ecológicas destaca a importância das reações paralelas entre diisocianatos e água na formação de produtos como ureia, biureto e alofanatos (Bernardini *et al.*, 2017). A estrutura de reparo apresentada na figura 73b difere das apresentadas, mas encontrou-se também distribuída nas amostras aditivadas. Essas estruturas específicas podem decorrer das reações paralelas na formação da ureia, reações mistas com HDI e PMDI eventualmente encapsulado e também possíveis interações com

pontos ativos de corrosão sob o revestimento (Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a). A Figura B4 no APÊNDICE B apresenta outras micrografias das áreas reparadas.

As reações paralelas na formação da ureia, uma reparação integral e os processos corrosivos paralelos representam desafios adicionais no processo de reparo em sistemas aditivados. A investigação detalhada desses fatores e o desenvolvimento de estratégias para controlá-los são essenciais para aprimorar a efetividade do reparo e ampliar as possibilidades de aplicação dessa tecnologia (Bernardini *et al.*, 2017; Xiang *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2008).

Os revestimentos de bio-óleo modificado com microcápsulas se destacaram por sua durabilidade e eficácia, mesmo em ambientes agressivos, em comparação com outros sistemas não aditivados. As amostras sem aditivos iniciaram o processo de oxidação apenas algumas horas após a imersão, enquanto os sistemas com aditivos apresentaram pontos de oxidação após 15 dias.

O ensaio de imersão fornece evidências preliminares do aumento da resistência à corrosão dos revestimentos aditivados com microcápsulas de poliuretano após a realização de defeitos mecânicos. O revestimento, de forma autônoma, foi capaz de preencher espaços danificados e desacelerar o processo corrosivo do substrato metálico de forma satisfatória.

#### 4.4.6 Caracterizações eletroquímicas

##### 4.4.6.1 Resistência à polarização linear e taxa de corrosão

A incorporação de microcápsulas visa dotar o revestimento da capacidade de autorreparo, sem afetar, a priori, as propriedades anticorrosivas intrínsecas do mesmo frente à exposição prolongada em solução salina. Nesse contexto, busca-se minimizar ao máximo a interferência das microcápsulas nas propriedades eletroquímicas dos revestimentos, a fim de manter ou aprimorar seu desempenho inicial.

A evolução dos potenciais ao longo do tempo de exposição apresentou comportamento conforme o esperado e em concordância com os resultados do capítulo anterior, evidenciando decréscimo gradual à medida do tempo de imersão (Figura 74).

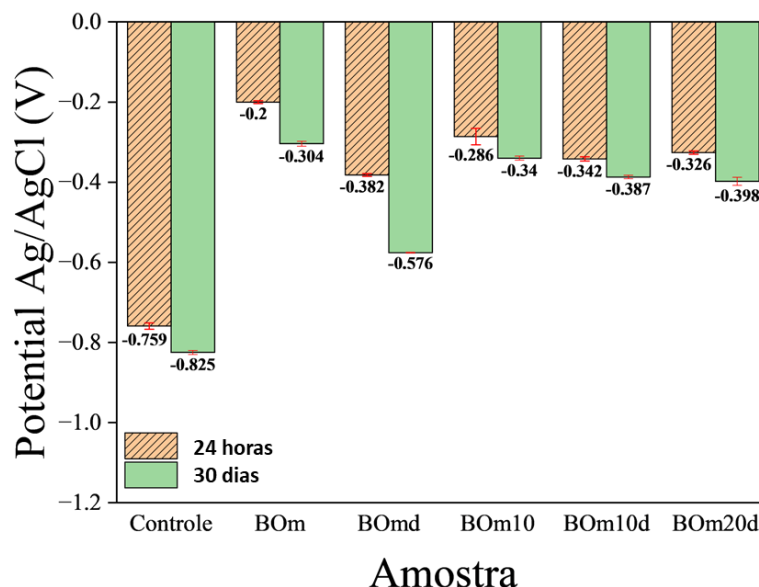


Figura 74: Evolução dos potenciais de equilíbrio da amostra de controle e dos revestimentos BOM, BOMd, BOM10, BOM10d e BOM20d ao longo de 30 dias de imersão em solução salina 3,5 % NaCl.

Sob imersão prolongada, os revestimentos orgânicos sofrem envelhecimento e absorção de água em seus poros, permitindo a penetração do eletrólito até o substrato. Essa infiltração altera as propriedades elétricas das interfaces, intensificando a espontaneidade do processo corrosivo, o que se manifesta na diminuição dos potenciais de equilíbrio.

A Figura 75 apresenta as curvas de LP obtidas após 24 horas (a) e 30 dias de exposição (b). A Tabela 13 resume todos os parâmetros eletroquímicos derivados do ensaio.

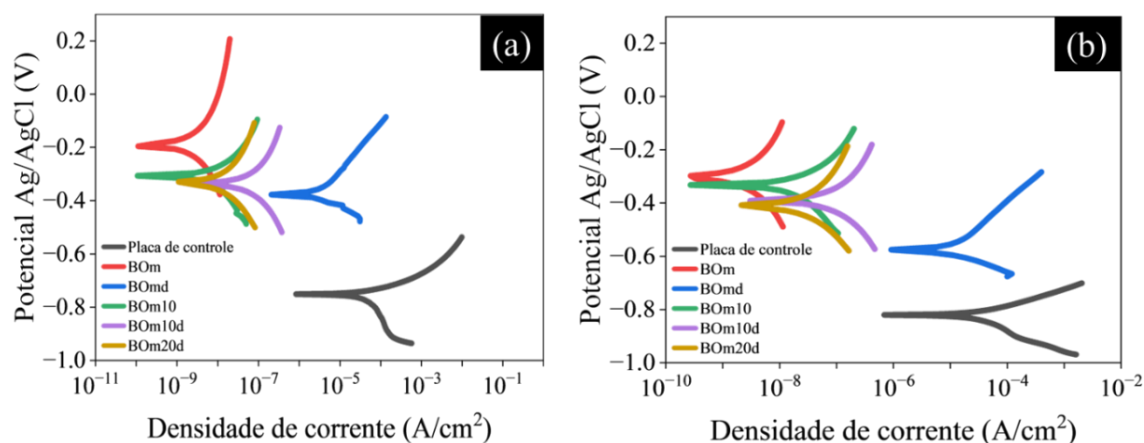


Figura 75: Curvas de resistência à polarização linear (LP) obtidas a partir da placa de controle e dos sistemas BOM, aditivado (BOM10), e com defeito (BOMd, BOM10d e BOM20d) após 24 horas de 30 dias de imersão.

Observa-se que, embora a eficiência protetiva tenha diminuído em todos os sistemas ao longo do tempo de imersão, o sistema com defeito e sem microcápsulas (BOMd) apresentou a variação mais expressiva no valor de potencial, alcançando -0,194 V após 30 dias de imersão.

Essa intensificação da corrosão é atribuída à exposição do substrato metálico provocada pelo defeito superficial. Tal exposição facilita o desenvolvimento dos processos eletroquímicos, ocasionando a degradação acelerada do material metálico até que o acúmulo de produtos de corrosão dificulte a difusão dos íons, minimizando as taxas de corrosão (Ahmad, 2006; Bongiorno; Michailidou; Curioni, 2024; Ulaeto *et al.*, 2017).

A influência das microcápsulas nas propriedades eletroquímicas dos revestimentos pode ser avaliada comparando o potencial inicial do revestimento íntegro sem microcápsulas (BOM) com o do revestimento contendo microcápsulas (BOM10). O sistema BOM apresentou um potencial 0,085 V mais nobre que o sistema aditivado com microcápsulas. Apesar dessa diferença, considerada baixa em relação ao ganho de capacidade autorreparadora, ambos os revestimentos (BOM e BOM10) apresentaram potenciais iniciais (0,540 V e 0,473 V) e finais (0,521 V e 0,485 V) mais nobres, respectivamente, quando comparados à placa de controle. Essa observação comprova a efetividade dos revestimentos de bio-óleo modificado, tanto na versão aditivada quanto na íntegra durante 30 dias de exposição.

A avaliação da efetividade do mecanismo de reparo dos revestimentos com microcápsulas é viabilizada pela análise comparativa dos resultados de LP e taxa de corrosão e do monitoramento do potencial de equilíbrio entre revestimentos aditivados íntegro (BOM10) e danificados (BOM10d e BOM20d). A avaliação realizada após 24 horas de exposição ao ambiente e imersão em solução, demonstra que o potencial do revestimento aditivado sem defeito (BOM10) foi 0,056 V e 0,040 V superior aos sistemas BOM10d e BOM20d, respectivamente. Por outro lado, a diferença de potencial entre os sistemas sem microcápsulas foi de 0,181 V. Essa discrepância nos comportamentos corrobora a pronta atuação do efeito reparador após a criação dos defeitos, evidenciado pela minimização da variação de potencial entre os revestimentos danificados e íntegros após 48 horas de análise.

Após 30 dias de imersão, a comprovação da efetividade do mecanismo de reparo se manteve evidente. O potencial do sistema sem microcápsulas danificado (BOMd) apresentou uma variação negativa de 0,272 V em relação ao sistema íntegro (BOM) no mesmo período. Já os sistemas com microcápsulas danificados (BOM10d e BOM20d), apresentaram variações de 0,047 V e 0,058 V, respectivamente, quando comparados ao revestimento aditivado íntegro (BOM10).

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das técnicas de OCP, LP e taxas de corrosão calculadas por software para os sistemas aditivados, não aditivados e com defeitos, analisados após 24 horas e 30 dias.

Parâmetro	Amostra					
	Controle	BOM	BOMd	BOM10	BOM10d	BOM20d
$E_{\text{corr}}$ 24h (V)	-0,759	-0,201	-0,382	-0,286	-0,342	-0,326
$E_{\text{corr}}$ 30 dias (V)	-0,825	-0,304	-0,576	-0,340	-0,387	-0,398
$I_{\text{corr}}$ 24h (A/cm <sup>2</sup> )	$8,35 \times 10^{-7}$	$6,91 \times 10^{-10}$	$2,07 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-10}$	$2,69 \times 10^{-9}$	$1,09 \times 10^{-9}$
$I_{\text{corr}}$ 30 dias (A/cm <sup>2</sup> )	$6,91 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-10}$	$9,13 \times 10^{-7}$	$2,72 \times 10^{-10}$	$3,04 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-9}$
Variação de potencial (V)	-0,066	-0,103	-0,194	-0,054	-0,045	-0,072
Taxa de corrosão 24h (mm/ano)	$1,52 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-7}$	$2,31 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,09 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$
Taxa de corrosão 30 dias (mm/ano)	$1,24 \times 10^{-2}$	$3,13 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$3,11 \times 10^{-7}$	$3,48 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-6}$
Espessura media inicial (µm)	-	195	181	217	205	211
Espessura media final (µm)	-	162	144	183	171	197

Em consonância com os resultados obtidos na análise dos potenciais de equilíbrio ao longo do tempo de imersão, a avaliação dos parâmetros de correntes de corrosão e taxas de corrosão corrobora a efetividade do sistema de reparo. Conforme demonstrado na Tabela 13, os sistemas revestidos e sem defeitos (BOM e BOM10) apresentaram as menores taxas de corrosão, na ordem de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, tanto após 24 horas de exposição quanto após 30 dias. O sistema com defeito e sem microcápsulas (BOMd) apresentou taxas de corrosão próximas às do metal não revestido, sendo relativamente menores devido à diferença no tamanho das áreas anódicas e catódicas estabelecidas. Para os sistemas com microcápsulas, a ordem de grandeza da taxa de corrosão se manteve em  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> para o sistema sem defeito e em  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> para os sistemas aditivados com defeito (BOM10d e BOM20d).

A persistência das baixas taxas de corrosão comprova que os sistemas com microcápsulas preservam uma proteção anticorrosiva superior mesmo após a criação de um defeito na superfície metálica. A liberação do HDI e sua subsequente conversão em poliureia preenchem os defeitos do revestimento, minimizando a transferência de carga e, conseqüentemente, os processos corrosivos (Blaiszik *et al.*, 2010; Cho; White; Braun, 2009).

Os resultados demonstram que a criação de um defeito mecânico em um revestimento orgânico sem mecanismo de autorreparo compromete suas propriedades protetivas de forma imediata. Essa comprovação se evidencia pelas altas variações do potencial de equilíbrio e pelas taxas de corrosão, que se aproximam das taxas do aço sem revestimento.

#### 4.4.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de EIS foram realizados conforme descrito no Capítulo 3, com os parâmetros eletroquímicos monitorados ao longo de 30 dias. De forma geral, o diâmetro dos arcs capacitivos de todos os sistemas diminuiu com o tempo de exposição (Figura 76f). A literatura corrobora de forma recorrente que esse comportamento indica absorção de água pelo revestimento durante o período de imersão, o que leva a alterações em suas propriedades elétricas e consequente diminuição da resistência à corrosão (Cai *et al.*, 2021; Habib *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2015). Com a absorção do eletrólito, o circuito equivalente associado a esses sistemas se comporta como o da Figura 40c e/ou 40d após um longo período de exposição.

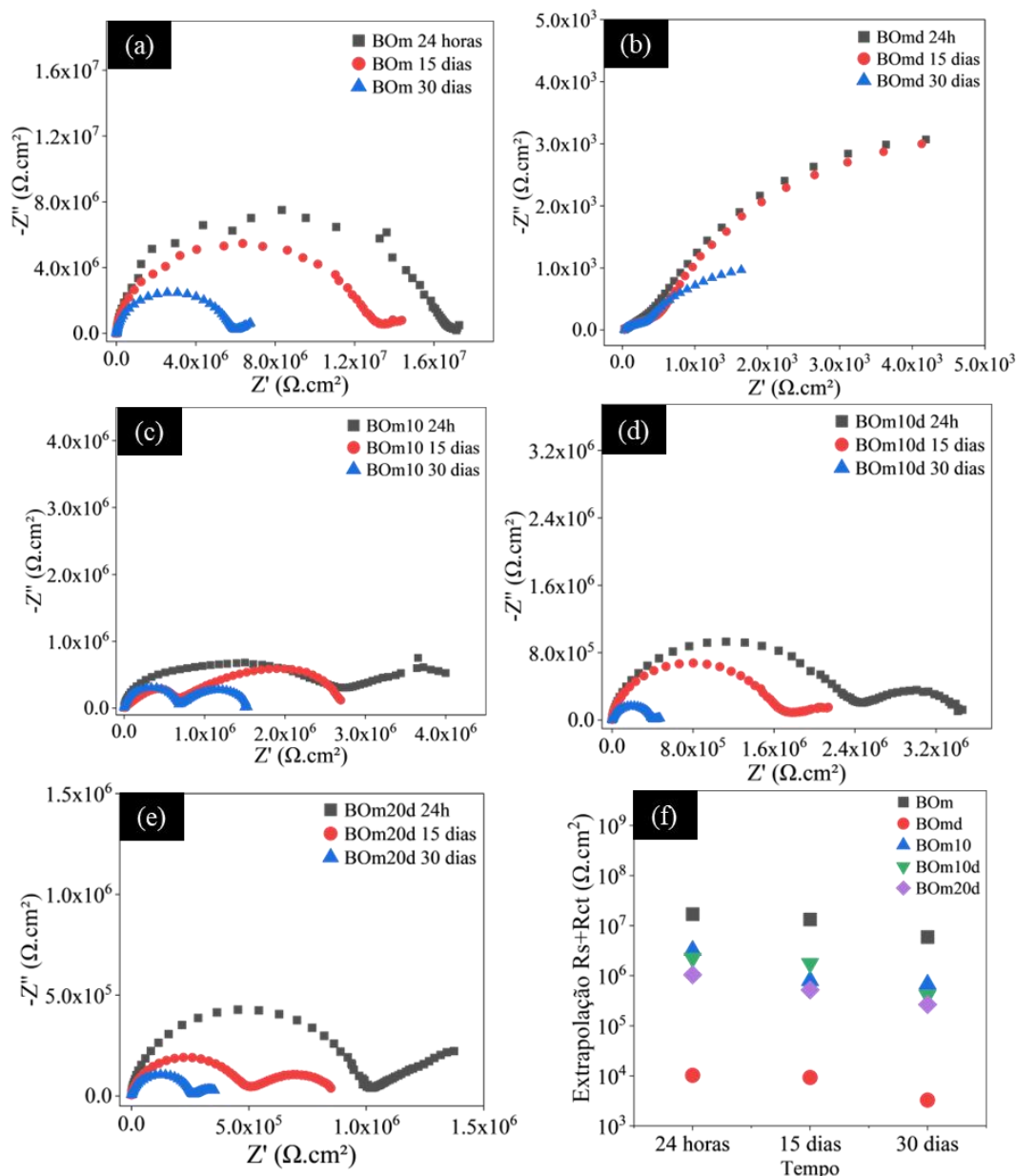


Figura 76: Diagramas de Nyquist obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: BOm (a), BOmd (b), BOm10 (c), BOm10d (d) e BOm20d (e). Variação do valor  $R_s + R_{ct}$  durante 30 dias (f).

Nos sistemas não aditivados (BOm e BOmd), apenas um arco capacitivo foi observado em todos os momentos de avaliação, com exceção da curva BOm após 30 dias de imersão. O sistema sem defeito se manteve íntegro durante a maior parte do período de exposição, e apenas no período final, observa-se o início de um novo arco semicírculo correspondente à resistência da dupla camada elétrica. Esse comportamento indica que a penetração do eletrólito foi bloqueada por um período mais prolongado. No sistema com defeito (BOmd), o arco semicírculo se manteve único, com diâmetro baixo após 30 dias de exposição ( $3,30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) em comparação com o sistema sem defeito (BOm) ( $5,91 \times 10^3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) (Tabela 14).

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos ( $R_s+R_{ct}$ ) e ( $R_p$  em 0,01 Hz) obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica para a placa de controle e os sistemas aditivados e não aditivados após 24 horas, 15 dias e 30 dias de imersão.

Amostra	Extrapolação do diagrama no eixo x					
	$(R_s+R_{ct})$ ( $k\Omega.cm^2$ )			$\text{Log} Z $ ( $R_p$ em 0,01 Hz) ( $\Omega.cm^2$ )		
	24 horas	15 dias	30 dias	24 horas	15 dias	30 dias
Controle	$4,60 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-2}$	37.58	39.10	41.87
B0m	$1,70 \times 10^4$	$1,32 \times 10^4$	$5,91 \times 10^3$	$6,78 \times 10^6$	$1,44 \times 10^7$	$1,72 \times 10^7$
B0md	$1,03 \times 10^1$	9,30	3,30	$5,19 \times 10^3$	$5,10 \times 10^3$	$1,90 \times 10^3$
B0m10	$2,85 \times 10^3$	$8,00 \times 10^2$	$6,80 \times 10^2$	$4,03 \times 10^6$	$2,70 \times 10^6$	$1,54 \times 10^6$
B0m10d	$2,45 \times 10^3$	$1,75 \times 10^3$	$5,20 \times 10^2$	$3,46 \times 10^6$	$2,14 \times 10^6$	$4,74 \times 10^5$
B0m20d	$1,04 \times 10^3$	$5,20 \times 10^2$	$2,70 \times 10^2$	$8,50 \times 10^5$	$3,55 \times 10^5$	$1,40 \times 10^6$

Nos sistemas com microcápsulas, o revestimento sem defeito (B0m10) apresentou semicírculos de maior diâmetro, como esperado, em comparação com os sistemas com defeito, corroborando os resultados anteriores. Entretanto, no âmbito da variação do perfil dos semicírculos, um comportamento peculiar também foi observado: o diâmetro do segundo semicírculo diminuiu com o tempo de imersão. O segundo semicírculo no diagrama de Nyquist está geralmente associado à resistência da dupla camada elétrica ou à resistência de poros na matriz do revestimento. Nos sistemas aditivados analisados, esses semicírculos apresentaram comportamentos distintos com o tempo de imersão:

- B0m10 (Figura 76c): O diâmetro do segundo semicírculo diminuiu gradativamente em relação aos primeiros, embora tenha se mantido presente durante todo o período de imersão. Essa redução pode ser atribuída ao preenchimento de poros por produtos de corrosão e/ou à difusão de água para algumas microcápsulas dispersas na matriz polimérica. Este último fenômeno pode ativar o mecanismo de reparo de forma espontâneo.
- B0m10d (Figura 76d): No sistema aditivado com 10% em massa de microcápsulas e defeitos, essa redução foi ainda mais acentuada. O segundo semicírculo no diagrama de Nyquist apresentou um desaparecimento gradual, indicando o preenchimento de poros ou mesmo de parte do substrato exposto pelo agente de cura.
- B0m20d (Figura 76e): O sistema danificado e aditivado com 20% em massa de microcápsulas apresentou um comportamento similar ao sistema B0m10d, com uma redução gradual do diâmetro do segundo semicírculo no diagrama de Nyquist. Além disso, no espectro obtido 24 horas após a produção do defeito, o perfil linear

na formação do segundo semicírculo sugere a influência de reações controladas por transferência de massa (elemento Warburg) (Habib *et al.*, 2019; Ribeiro; Abrantes, 2016; Trentin *et al.*, 2022) Essa característica, no entanto, tende a diminuir com o tempo, evidenciando a atuação do HDI no reparo das áreas danificadas.

Embora o diâmetro do segundo arco capacitivo apresente redução nos sistemas mencionados, é crucial destacar que o primeiro arco também diminui ao longo do tempo. Esse comportamento indica que as áreas reparadas não replicam integralmente as propriedades do revestimento original. A estrutura da poliureia, composta por geometria e composição variadas, apresenta maior rigidez e cristalinidade em comparação à matriz poliuretânica. Essa característica a torna mais suscetível à permeação do eletrólito, comprometendo a integridade da barreira protetora originalmente proporcionada pela matriz do revestimento (Bernardini *et al.*, 2017; Haghayegh; Mirabedini; Yeganeh, 2016a; Zheng *et al.*, 2024).

Os valores de resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) apresentaram uma redução média de 30% após 15 dias de imersão e 65% após 30 dias. Em um estudo similar, de revestimentos epóxi aditivados com microcápsulas de poliureia-formaldeído, Habib *et al.* (2019), observou-se uma perda de 25% nos valores de  $R_{ct}$  após apenas 4 dias de imersão. Essa comparação evidencia a superioridade do sistema proposto em termos de estabilidade a longo prazo (Habib *et al.*, 2019).

A análise dos diagramas de Nyquist corrobora as caracterizações eletroquímicas anteriores, reforçando a superioridade dos sistemas íntegros e a efetividade do sistema de reparo. Os diagramas de Bode complementam a caracterização eletroquímica fornecendo informações dos elementos presentes no sistema e suas respectivas frequências e também o comportamento elétrico geral do revestimento e sua propriedade de barreira (Lazanas; Prodromidis, 2023). A Figura 77 apresenta os diagramas de Bode de módulo e ângulo de fase para os sistemas analisados.

Observa-se na Figura 77f que os valores do módulo de impedância apresentaram comportamentos distintos entre os sistemas analisados. Os sistemas BOM e BOM20d exibiram um aumento nos valores de módulo de impedância em baixas frequências, enquanto os sistemas BOMd, BOM10 e BOM10d apresentaram uma diminuição dos valores ao longo do tempo de exposição.

A diminuição da resistência à corrosão ( $\log|Z|$  0,01 Hz) está associada à degradação do revestimento durante sua exposição prolongada em um ambiente agressivo, formação de

produtos de corrosão condutores e o aumento do número de poros. Por outro lado, o aumento da resistência à corrosão está associada à formação de produtos de corrosão insolúveis e não condutores que inibem a difusão iônica e ao preenchimento de poros por produtos de corrosão nos sistemas não aditivados e por agentes de cura para os sistemas com microcápsulas (Cai *et al.*, 2021; Habib *et al.*, 2019; Lazanas; Prodromidis, 2023).

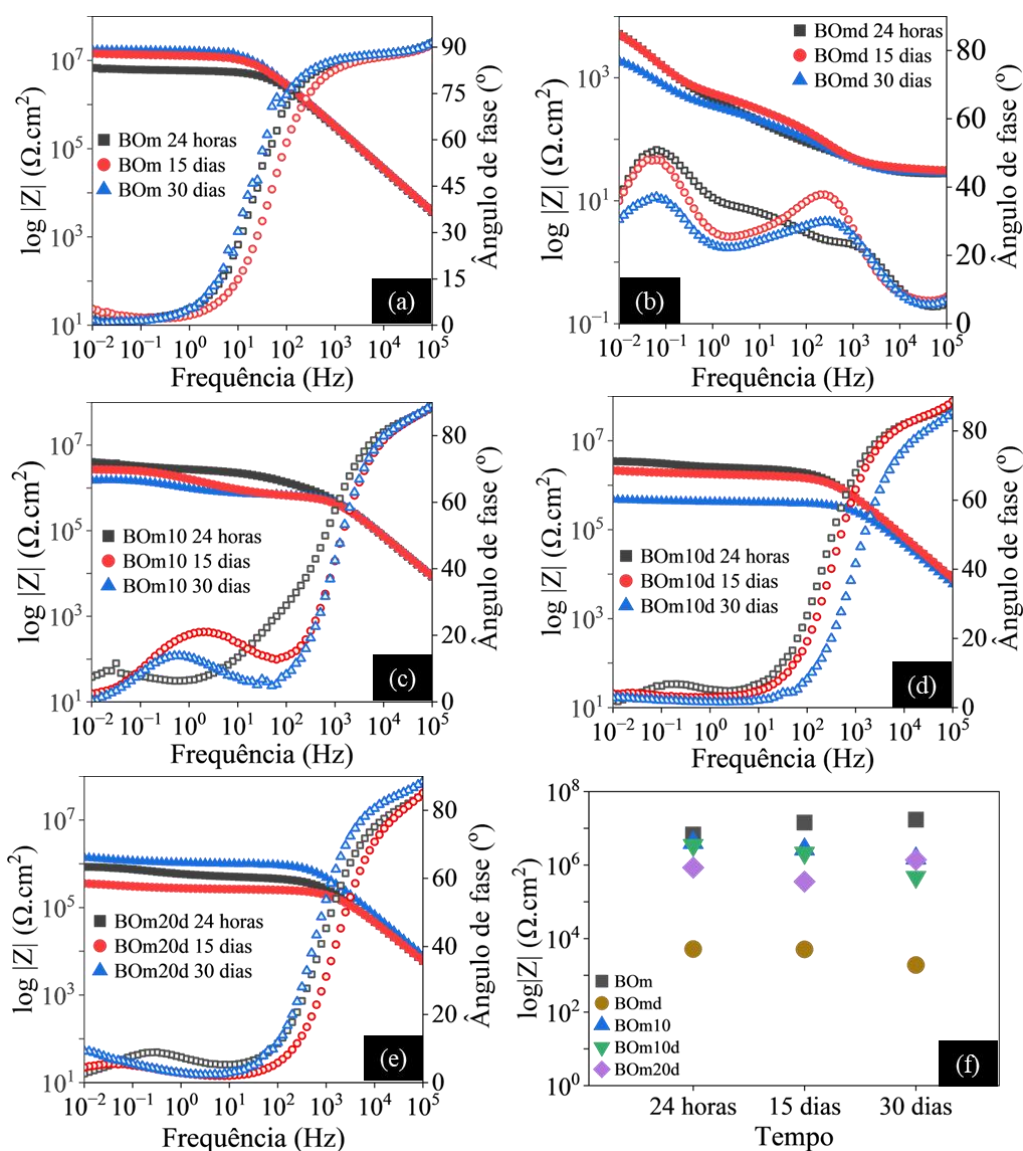


Figura 77: Diagramas de Bode obtidos em intervalos de tempo de 24 horas, 15 dias e 30 dias para os sistemas: BOm (a), BOmd (b), BOm10 (c), BOm10d (d) e BOm20d (e). Evolução do módulo de impedância com o tempo (f).

Observa-se que nos sistemas sem microcápsulas, a diferença de impedância entre o sistema íntegro e o danificado foi a mais expressiva em todos os intervalos de tempo analisados. Após 30 dias da criação do defeito e exposição à solução salina, o sistema BOm apresentou um módulo de impedância  $10^4$  vezes superior ao do sistema BOmd. Este comportamento corrobora

a hipótese de que o revestimento de bio-óleo sem microcápsulas, quando danificado, perde sua função protetora, permitindo a oxidação do substrato metálico (Yang *et al.*, 2008). Além disso, o sistema BOM apresentou variação no módulo de impedância, de  $6,78 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1,72 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Esse resultado corrobora os dados do Capítulo 3, que demonstram a boa estabilidade eletroquímica do revestimento de bio-óleo modificado durante longos períodos de exposição.

Nos sistemas aditivados, observou-se uma redução menos expressiva nos valores de módulo de impedância para o sistema BOM10 ( $4,03 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1,54 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e BOM10d ( $3,46 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $4,74 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Essa diminuição da resistência à corrosão ao longo do tempo de imersão é decorrente da ação conjunta de diversos fatores que comprometem a estabilidade do revestimento, como a absorção do eletrólito e o aumento da concentração de poros (Cai *et al.*, 2018a; Ribeiro; Abrantes, 2016).

O sistema com 20% em massa de microcápsulas apresentou um comportamento distinto. Após 15 dias de imersão, seu módulo de impedância variou de  $8,05 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $3,55 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . No entanto, ao longo da exposição, o valor saltou para  $1,40 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 30 dias. Esse comportamento singular pode ser explicado pela maior quantidade de microcápsulas dispersas na matriz polimérica.

O aumento do teor de sólidos eleva a probabilidade de ocorrência de poros e defeitos estruturais na matriz de poliuretano. Dessa forma, com a absorção do eletrólito pelo revestimento, um número maior de microcápsulas é atingido. Ao longo do tempo, a difusão do eletrólito pelas paredes das microcápsulas pode ativar o mecanismo de reparo no interior dos poros, preenchendo os espaços e aprimorando a capacidade de barreira do revestimento (White *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2008).

Os diagramas de ângulo de fase versus frequência apresentaram comportamento similar para todos os sistemas revestidos, exceto o sistema sem microcápsulas e danificado (BOMd). Este último sistema exibiu duas constantes de tempo em ângulos inferiores a  $50^\circ$ , desviando-se do perfil típico observado em espectros de revestimentos orgânicos (Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004; Scully; Silverman; Kendig, 1993). Nos espectros obtidos após 15 e 30 dias, nota-se um aumento no valor do ângulo de fase em frequências próximas a  $10^3 \text{ Hz}$  (Figura 77b). Esse comportamento pode ser atribuído à deposição de produtos de corrosão nos pontos de defeito ao longo do período de imersão, intensificando a resistência elétrica nessa região.

Nos demais sistemas, o comportamento típico trapezoidal é caracterizado por uma constante de tempo em ângulos próximos a  $90^\circ$ , seguida por uma queda constante desse valor em frequências médias e, em alguns casos, pelo surgimento de uma segunda constante de tempo em baixas frequências. Essa constante de tempo está geralmente associada a processos eletroquímicos mais internos do revestimento, sendo geralmente relacionada à processos difusivos nas interfaces, resistência de poros ou à resistência de produzida por produtos de corrosão. Além disso, os mesmos fatores que promovem a redução do segundo arco capacitivo, conforme discutido anteriormente, também influenciam o diagrama de Bode (Lazanas; Prodromidis, 2023; Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004). Nesse caso, ao longo de 30 dias de imersão, a segunda constante de tempo se manifesta com ângulos de fase menores, em região de frequências mais baixas e, em alguns casos, desaparece (Figura 77d).

A análise comparativa dos sistemas revela como a introdução de microcápsulas afeta a resistência à corrosão do revestimento em geral. Os diagramas de Nyquist nas Figuras 78a e 78b e a Tabela 15 comprovam o desempenho anticorrosivo superior do revestimento BOM sem defeitos ao longo do período de imersão. A ausência de defeitos e a inexistência de sólidos dispersos na matriz conferem ao sistema uma estrutura poliuretânica mais coesa e homogênea, o que explica seu melhor desempenho.

Dentre os sistemas aditivados, o BOM10 apresentou inicialmente o maior diâmetro do arco capacitivo, seguido pelos sistemas BOM10d e BOM20d. Essa ordem se manteve ao longo dos 30 dias de imersão. Em relação aos sistemas com diferentes frações de microcápsulas introduzidas e com defeitos, o sistema com 10% em massa de microcápsulas apresentou os maiores arcos capacitivos durante todo o período de monitoramento.

Os diagramas de ângulo de fase (Figura 78c, d) demonstram que, para o sistema BOM, a linearidade próxima a  $90^\circ$ , indicativa de comportamento predominantemente capacitivo e propriedades protetoras, se estendeu por um intervalo maior de frequências em comparação aos demais sistemas durante todo o período de monitoramento, corroborando os resultados anteriores (Mamudu *et al.*, 2023). Os sistemas aditivados apresentaram linearidade próxima a  $90^\circ$  tanto extensa quanto os diâmetros dos arcos capacitivos observados nos diagramas de Nyquist após 24 horas de imersão. Após 30 dias, verificou-se uma discrepância entre o tamanho dos arcos capacitivos e a extensão dos valores próximos a  $90^\circ$ . Esse comportamento também foi observado nos diagramas de módulo de impedância (Figura 78f) e será discutido adiante.

O sistema BOmd, por outro lado, apresentou um comportamento distinto. Após 24 horas de imersão, o espectro indica uma constante de tempo bem definida em baixas frequências (0,1 Hz) (Figura 78c), acompanhada por um ângulo de fase próximo a 50°. Essa configuração sugere a presença de difusão iônica e processos corrosivos mais lentos no interior do revestimento (Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004). Após 30 dias de imersão, surge outra constante de tempo definida em altas frequências ( $10^3$  Hz) (Figura 78d), com ângulo de fase próximo a 30°. Esse comportamento pode estar associado à formação de produtos de corrosão de condutividade mista que inibem a mobilidade iônica pelo revestimento de forma menos eficiente (Dastpak *et al.*, 2018; Lazanas; Prodromidis, 2023; Trentin *et al.*, 2022).

Os diagramas de módulo de impedância fornecem informações diretas sobre a resistência à corrosão dos sistemas estudados (Scully; Silverman; Kendig, 1993). Conforme demonstrado na Figura 78e, o sistema BOM apresentou o maior valor de módulo de impedância ( $6,78 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) após 24 horas de imersão e  $1,72 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após 30 dias. O aumento do módulo de impedância nesse sistema está relacionado ao preenchimento dos poros por produtos de corrosão (Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004). Uma comparação crucial para avaliar o impacto da aditivção dos revestimentos é a análise dos sistemas não danificados (Samadzadeh *et al.*, 2011). O sistema não aditivado apresentou módulos de impedância cerca de 1,68 vezes e 11,17 vezes maiores do que o sistema aditivado após 24 horas e 30 dias, respectivamente. Como discutido anteriormente, a presença das microcápsulas diminui a homogeneidade do revestimento, o que leva ao aumento da porosidade e à redução da proteção intrínseca dos revestimentos em caso de ausência de danos.

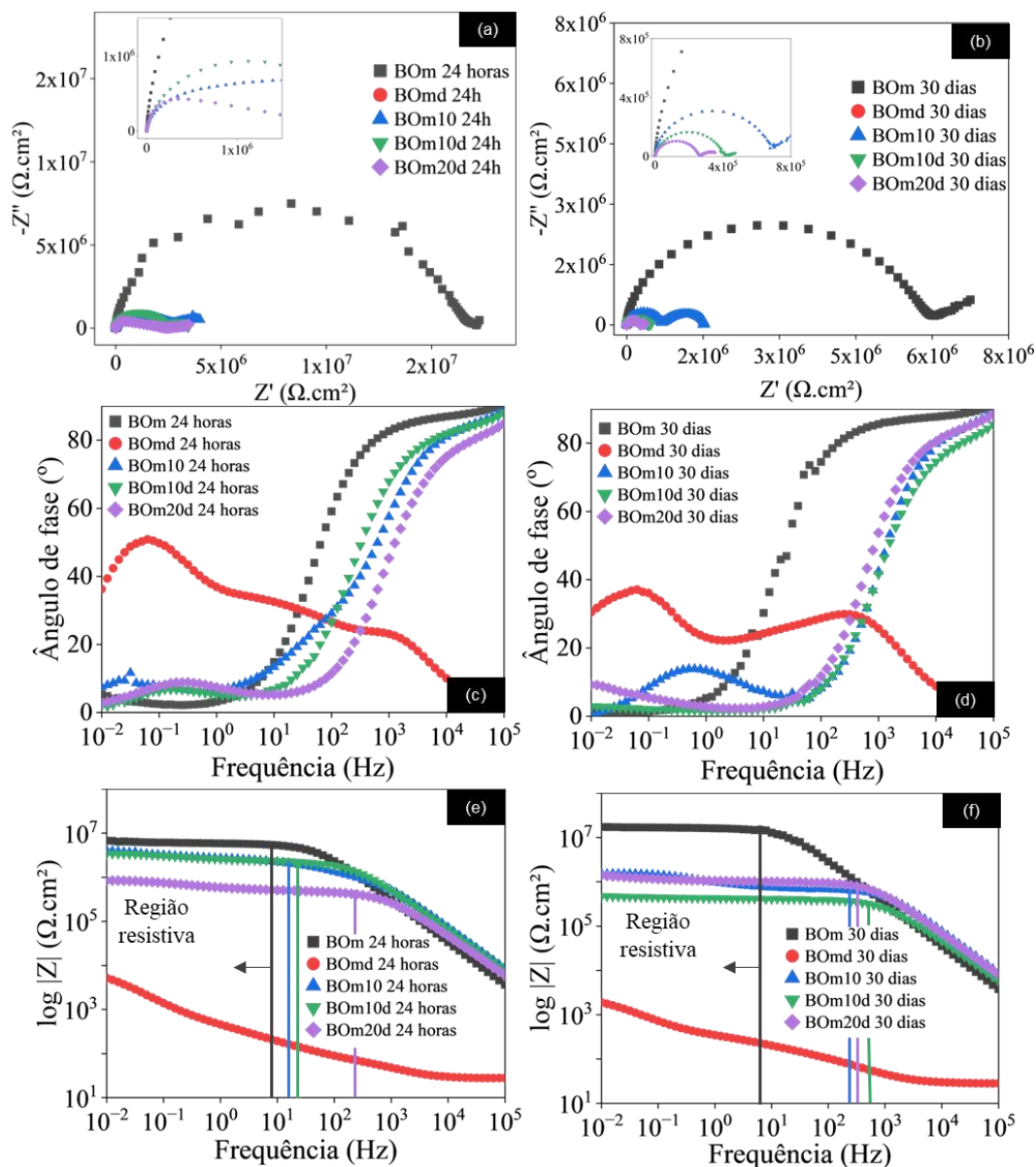


Figura 78: Diagramas comparativos de Nyquist (a,b) e Bode (c, d, e, f) dos sistemas BOm, BOmd, BOm10, BOm10d e BOm20d após 24 horas e 30 dias de imersão em meio de NaCl 3,5 % m/m.

O sucesso do sistema de autorreparo foi confirmado pela manutenção da integridade e do comportamento eletroquímico característico nos sistemas com microcápsulas danificadas em todos os intervalos de tempo. De acordo com a Tabela 14, após 24 horas da criação do defeito, os sistemas BOm10d e BOm20d apresentaram valores de módulo de impedância aproximadamente  $10^3$  vezes e  $10^2$  vezes maiores, respectivamente, do que o sistema danificado sem microcápsulas (BOmd). Após 30 dias de imersão, essa superioridade foi de aproximadamente  $10^2$  vezes e  $10^3$  vezes em relação ao sistema BOmd. Esse resultado demonstra que, mesmo com a perda parcial da homogeneidade do revestimento, em caso de um defeito, os sistemas com microcápsulas promovem o reparo do dano e mantêm uma proteção eficaz do substrato.

A posição das linhas que separam as regiões capacitiva e resistiva nos diagramas de módulo de impedância (Figuras 78e e 78f) resume a tendência geral do comportamento anticorrosivo dos sistemas ao longo do período de imersão (Lazanas; Prodromidis, 2023; Mamudu *et al.*, 2023). No sistema BOm, como já discutido, houve uma ligeira diminuição da região resistiva, traduzindo-se em um leve aumento das propriedades anticorrosivas para esse sistema com o tempo de imersão. Já para os sistemas BOm10 e BOm10d, o aumento da região resistiva corresponde à perda de proteção ao longo do tempo, relacionada à absorção do eletrólito pelo revestimento. O revestimento com 20% de microcápsulas (BOm20d) foi o que mais manteve inalterada a proporção entre as regiões. Esse comportamento pode estar associado a taxas de regeneração e degradação semelhantes, o que leva a uma maior estabilidade desse sistema em longos períodos de imersão.

O comportamento eletroquímico de um sistema revestido observado nos diagramas de Nyquist e Bode geralmente apresenta proporcionalidades na interpretação dos resultados. De forma geral, maiores semicírculos nos diagramas de Nyquist são acompanhados por maiores valores de módulo de impedância e ângulos de fase próximos a  $90^\circ$  em uma faixa de frequência mais ampla. A tendência inversa também se aplica (Lazanas; Prodromidis, 2023; Scully; Silverman; Kendig, 1993).

Como destacado, os resultados obtidos para alguns sistemas apresentaram discrepâncias em relação às tendências esperadas. Conforme demonstrado na Tabela 14 e nos diagramas de Nyquist e Bode (Figuras 76e e 77e), o sistema BOm20d exibiu uma diminuição do semicírculo capacitivo ao longo de 30 dias (de  $1,04 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $2,70 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), acompanhada por um aumento do valor do módulo de impedância (de  $8,50 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1,40 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Esse comportamento, assim como outros observados em relação aos semicírculos capacitivos (Figura 78a) e à persistência do ângulo de fase em  $90^\circ$  (Figura 78c) em um maior intervalo de frequências, desvia-se do comportamento característico e pode estar relacionado à dispersão das microcápsulas na matriz poliuretânica e à dois fatores relacionados com as respostas de corrente do sistema durante o ensaio de impedância (Lazanas; Prodromidis, 2023; Ribeiro; Abrantes, 2016).

A obtenção da resposta elétrica à perturbação aplicada no ensaio de impedância depende diretamente da área superficial do eletrodo de trabalho. A introdução de microcápsulas, em qualquer quantidade, altera a área superficial efetiva do eletrodo. Além disso, a diferença na estrutura da matriz do revestimento e das microcápsulas, somada ao mecanismo de reparo que pode ser acionado em diversas regiões durante o período de imersão, podem gerar dados que fogem do padrão usual (Lazanas; Prodromidis, 2023; Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004; Scully; Silverman; Kendig, 1993).

Outro fator que pode gerar dados incomuns está relacionado com a representatividade verosímil da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) pelo diâmetro dos arcos capacitivos. Em casos, especialmente onde existem dois semicírculos sobrepostos, a determinação exata da resistência não é trivial e direta. Dessa forma o diâmetro do arco capacitivo e o real valor da resistência a transferência de carga podem ser diferentes (Loveday; Peterspm; Rodgers, 2004; Scully; Silverman; Kendig, 1993). Todos esses fatores explicam alguns valores fora da tendência obtidos durante a caracterização. A associação desses fatores, incluindo a alteração da área superficial do eletrodo de trabalho, contribuem para a obtenção de alguns valores que se desviam da tendência esperada durante a caracterização.

#### 4.5 Considerações finais

Complementando os resultados deste capítulo, uma análise conjunta com o Capítulo 3 oferece informações adicionais relevantes. A Figura 79a apresenta os espectros de Bode do sistema revestido sem microcápsulas e danificado (BOMd), comparado aos espectros da placa de controle, obtido no Capítulo 3. A comparação entre esses sistemas demonstra que, embora as microcápsulas não restaurem completamente as propriedades originais do revestimento, sua presença e atuação como agente reparador aprimoram a função de barreira. Como observado, os valores de módulo de impedância do sistema danificado sem microcápsulas se aproximam do substrato puro, indicando baixa ou nenhuma propriedade de barreira anticorrosiva.

Indicando o revestimento de bio-óleo modificado aplicado neste capítulo como BOM2, uma comparação com o mesmo sistema (BOM) aplicado no Capítulo 3, apresenta diferenças significativas (Figura 79b).

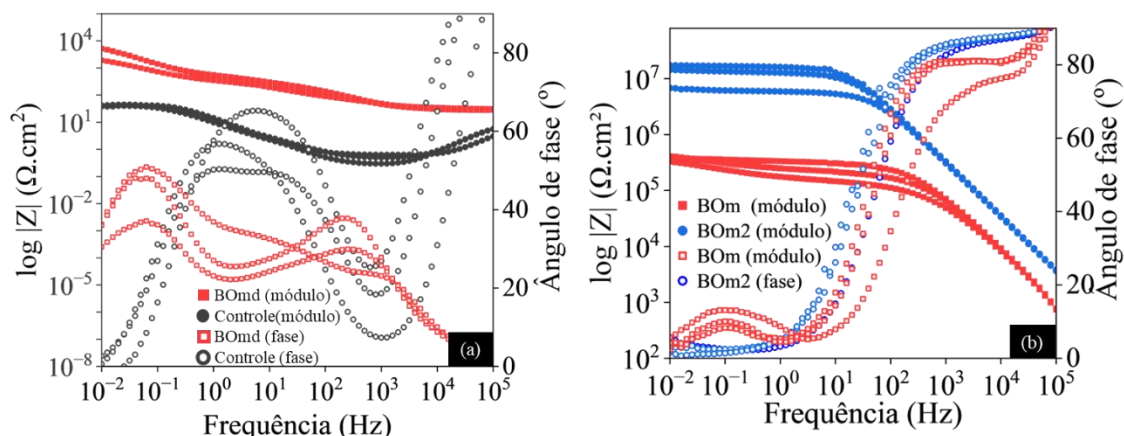


Figura 79: Diagramas de Bode dos sistemas: BOMd (danificado não aditivado) e placa de controle (metal sem revestimento), mostrando a semelhança entre os comportamentos (a); BOM e BOM2 (revestimentos com diferentes espessuras), indicando melhor desempenho protetor com o aumento da espessura do revestimento (b).

O valor do módulo de impedância médio do sistema BOM2 aplicado neste capítulo foi aproximadamente 30 vezes maior do que o do sistema BOM aplicado no Capítulo 3. Essa diferença significativa de desempenho, apesar da mesma composição e proporção de reagentes em ambos os sistemas, pode estar relacionada à diferença na espessura final de cada aplicação.

No sistema BOM aplicado inicialmente, a espessura média foi de  $108,5 \pm 25,8 \mu\text{m}$ , enquanto no sistema BOM2 aplicado na segunda parte do trabalho, a espessura média foi de  $195 \pm 12 \mu\text{m}$ . O aumento da espessura do revestimento tende a aprimorar suas propriedades de barreira, consequentemente elevando sua resistência à corrosão. No entanto, é importante ressaltar que espessuras excessivamente elevadas podem apresentar algumas desvantagens, como maior suscetibilidade a defeitos mecânicos, formação de revestimentos mais rígidos e quebradiços, potencialização da delaminação devido às fortes forças de coesão da matriz polimérica e, em alguns casos, inviabilidade para aplicações industriais.

Diante do exposto, aprimorar os métodos de síntese e aplicação dos revestimentos, além de adequá-los às demandas de uma aplicação industrial específica, abre portas para o alcance de propriedades ainda mais vantajosas do que os resultados promissores já obtidos.

#### 4.6 Conclusões parciais

Este capítulo teve como objetivo principal a funcionalização do revestimento de bio-óleo modificado sintetizado no Capítulo 3, conferindo-lhe a capacidade de autorreparo e convertendo-o em um revestimento inteligente inovador. As propriedades autorreparadoras são

concedidas por meio da incorporação de microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato livre (HDI) como agente de reparo na matriz do revestimento.

Microcápsulas de poliuretano foram sintetizadas com sucesso pelo método de polimerização interfacial em emulsão O/A (óleo em água). Os parâmetros de síntese, incluindo temperatura, velocidade de rotação e concentração do tensoativo, foram otimizados para obter microcápsulas com tamanho, morfologia e propriedades físico-químicas adequadas. As microcápsulas selecionadas apresentaram distribuição de diâmetro médio de aproximadamente  $44 \pm 1 \mu\text{m}$ , morfologia esférica e boa estabilidade térmica, com temperatura de degradação inicial de  $190^\circ\text{C}$ . A análise por FTIR e TG confirmou o microencapsulamento bem-sucedido de aproximadamente 40% da fração líquida de HDI.

As microcápsulas foram incorporadas em teores de 10% e 20% em massa de sólidos totais ao revestimento de bio-óleo modificado, com posterior análise de suas propriedades. A análise por FTIR confirmou a presença do HDI líquido na estrutura do filme, o que indica a preservação da integridade e da funcionalidade da maioria das microcápsulas mesmo após o processo de solubilização em solvente e cura do filme. No entanto, a análise térmica revelou que a incorporação das microcápsulas na matriz poliuretânica resultou em uma redução da estabilidade térmica do filme em ambos os teores utilizados. Essa diminuição pode ser atribuída à degradação natural do HDI em temperaturas mais baixas e à formação de defeitos na estrutura do filme como consequência da dispersão das microcápsulas.

A capacidade autorreparadora do revestimento de bio-óleo modificado com microcápsulas foi comprovada com sucesso por meio de ensaios de imersão e caracterizações eletroquímicas. Amostras com e sem aditivo foram monitoradas durante 30 dias em imersão após a criação de um defeito artificial em suas superfícies. As amostras contendo microcápsulas apresentaram resultados visuais superiores, indicando a inibição eficaz da corrosão uniforme e da delaminação do revestimento danificado. Essa superioridade foi corroborada por análises eletroquímicas, incluindo o monitoramento do potencial de circuito aberto e da polarização linear (LP), que revelaram valores de potenciais mais nobres e menores taxas de corrosão nos sistemas com aditivo. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) forneceu evidências adicionais da capacidade de autorreparo, comprovando que as áreas danificadas reparadas demonstraram expressiva inibição da difusão elétrica e mássica através do revestimento, mesmo não restaurando completamente as propriedades anticorrosivas do filme íntegro.

A incorporação das microcápsulas no revestimento de bio-óleo proporcionou, de fato, uma resposta autônoma à mitigação de danos superficiais, inibindo ou retardando significativamente os processos corrosivos do substrato e a degradação do revestimento. Após 30 dias de imersão, os valores de resistência à polarização dos sistemas danificados aditivados demonstram uma estabilidade superior em comparação ao revestimento danificado sem microcápsulas. No sistema BOM10d, a resistência à polarização variou de  $3,46 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $4,74 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , enquanto no sistema BOM20d, a variação foi de  $8,50 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1,40 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . No sistema BOMd, sem microcápsulas, a resistência à polarização variou de  $5,19 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para  $1,90 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . No entanto, como já mencionado, tanto os parâmetros físico-químicos quanto o processo de dispersão das microcápsulas precisam ser otimizados para minimizar o impacto da aditivação sobre as propriedades intrínsecas do revestimento.

**Conclusões finais e perspectivas futuras**

Sim, um revestimento anticorrosivo baseado em biomassa pode ser inteligente! O presente trabalho demonstrou o potencial inovador do bio-óleo de *Eucalyptus sp.* como precursor de revestimentos de poliuretanos (PU) autorreparadores para substratos metálicos. A investigação abrangente envolveu desde a modificação e caracterização dos materiais de partida, passando pela síntese e caracterização das microcápsulas de poliuretano, até a caracterização e avaliação do desempenho dos revestimentos de PU desenvolvidos.

As modificações introduzidas no bio-óleo melhoraram suas propriedades físico-químicas e os revestimentos produzidos a partir dele apresentaram os melhores resultados térmicos, mecânicos e eletroquímicos.

Alinhado com as pesquisas recentes que buscam aprimorar revestimentos anticorrosivos juntamente com o aprimoramento das técnicas de microencapsulamento, este trabalho representa um avanço significativo na área de funcionalização de revestimentos baseados em matérias-primas renováveis, pavimentando o caminho para a produção de revestimentos inteligentes de biomassa de alta performance.

A adição de partículas sólidas a revestimentos, independentemente do tipo, ainda representa um desafio significativo para a comunidade científica e a indústria. Para superar esse desafio, é fundamental aprofundar o conhecimento e otimizar os métodos de aplicação, dispersão das partículas na matriz polimérica, propriedades dos aditivos e mecanismos que influenciam a estabilidade térmica e estrutural de materiais poliuretânicos aditivados. Uma compreensão abrangente desses fatores é fundamental para desenvolver materiais com propriedades otimizadas, garantindo sua durabilidade e confiabilidade em diversas aplicações.

Estudos aprofundados e a otimização dos parâmetros de processamento abrem um leque de possibilidades para o desenvolvimento de produtos inovadores e ecologicamente corretos. Nesse sentido, a investigação de alguns aspectos complementares aos estudos já realizados,

com o intuito de aprofundar o conhecimento e ampliar o potencial da tecnologia são listados a seguir:

- Investigar o potencial de outros óleos vegetais, como óleo de tung, óleo de linhaça, óleo de soja, etc., como precursores de poliuretanos.
- Avaliar a viabilidade da utilização de lignina, aminoácidos, rejeitos industriais e taninos como materiais de partida.
- Estudar a combinação de diferentes compostos biodegradáveis para obter propriedades sinérgicas.
- Investigar diferentes métodos de modificação química dos compostos biodegradáveis, como hidrogenação, epoxidação, transesterificação e funcionalização com grupos hidroxilados (Paraskar *et al.*, 2021)
- Investigar o uso de diferentes tipos de diisocianatos, como diisocianatos alifáticos, aromáticos e cíclicos, na síntese dos revestimentos.
- Avaliar o efeito da proporção de diisocianato na morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e anticorrosivas dos revestimentos.
- Investigar a incorporação de fibras naturais, como celulose, quitosana, óxido de grafeno e nanotubos de carbono para melhorar as propriedades mecânicas do filme (Gu; Sain, 2013; Ma *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2020).
- Estudar a dispersão homogênea dos aditivos na matriz polimérica para maximizar seus benefícios.
- Estudo de diferentes materiais de partida na síntese das microcápsulas, principalmente os formadores da parede. Zhao et al. (2013) utilizaram a lignina para reforçar as paredes de microcápsulas sintetizadas via polimerização interfacial (Zhao, B. *et al.*, 2023).
- Avaliar a compatibilidade do material reparador com a parede da microcápsula e sua capacidade de reparar danos na superfície do revestimento.
- Desenvolver sistemas de microcápsulas com liberação controlada de diferentes materiais reparadores para atender às necessidades específicas de diferentes aplicações.
- Investigar a viabilidade técnica e econômica da utilização de diisocianatos derivados de fontes renováveis
- Análise do ciclo de vida dos revestimentos e do seu impacto ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABBASIAN, A. *et al.* Study on different planforms of paint's solvents and the effect of surfactants (on them). **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 229–235, 2004.
- ABEL, A. G. 3 - Pigments for paint. *In*: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (org.). **Paint and Surface Coatings (Second Edition)**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 1999. (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). p. 91–165. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855733480500082>. Acesso em: 14 jul. 2023.
- ADAMU, A. A.; MUHAMAD SARIH, N.; GAN, S. N. Thermal and anticorrosion properties of polyurethane coatings derived from recycled polyethylene terephthalate and palm olein-based polyols. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 201087, 2021.
- AHMAD, Z. **Principle of Corrosion Engineering and Control Corrosion**. 1. ed. [S. l.]: Butterworth-Heinemann Elsevier LTD, 2006.
- AKHLAGHI, S. P.; BERRY, R. C.; TAM, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 1747–1764, 2013.
- AKINDOYO, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
- AKRAM, N. *et al.* Role of isophorone diisocyanate in the optimization of adhesion tendency of polyurethane pressure sensitive adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 136, p. 47124, 2018.
- ALIZADEGAN, F. *et al.* Improving self-healing performance of polyurethane coatings using PU microcapsules containing bulky-IPDI-BA and nano-clay. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 123, p. 350–361, 2018.
- ALIZADEGAN, F. *et al.* Polyurethane-based microcapsules containing reactive isocyanate compounds: Study on preparation procedure and solvent replacement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 529, p. 750–759, 2017.
- ALRASHED, M. M.; JANA, S.; SOUCEK, M. D. Corrosion performance of polyurethane hybrid coatings with encapsulated inhibitor. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 130, p. 235–243, 2019.
- ALVES, V. A.; BRETT, C. M. A. Characterisation of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 47, n. 13, p. 2081–2091, 2002.
- AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 1–28, 1995.
- ANDREEVA, D. V.; SHCHUKIN, D. G. Smart self-repairing protective coatings. **Materials Today**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 24–30, 2008.
- ANGST, U.; BÜCHLER, M. On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 66, n. 10, p. 1017–1028, 2015.

ANSELMO, N. *et al.* Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub>-saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 428, n. 1, p. 73–79, 2006.

AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. text - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-10052012-115344/>. Acesso em: 20 jul. 2023.

ARAÚJO, R. C. S.; PASA, V. M. D. New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 6–14, 2004.

ARAÚJO, R. C. S.; PASA, V. M. D.; MELO, B. N. Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 1420–1428, 2005.

ASHENHURST, J. The Hofmann and Curtius Rearrangements. *In*: MASTER ORGANIC CHEMISTRY. 19 set. 2017. Disponível em: <https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/19/hofmann-and-curtius-rearrangements/>. Acesso em: 14 jul. 2023.

ASTM D3363-05 STANDARD TEST METHOD FOR FILM HARDNESS BY PENCIL TEST. . [S. l.: s. n.], 2005. Disponível em: <https://www.astm.org/d3363-05.html>. Acesso em: 10 maio 2024.

ASTM STANDARD D3359, 2023, “STANDARD TEST METHODS FOR RATING ADHESION BY TAPE TEST”, ASTM INTERNATIONAL. . West Conshohocken, PA: [s. n.], 2023. Disponível em: <https://www.astm.org/d4274-21.html>. Acesso em: 5 dez. 2023.

ASTM STANDARD D4721, 2021, “STANDARD TEST METHODS FOR TESTING POLYURETHANE RAW MATERIALS”, ASTM INTERNATIONAL. . West Conshohocken, PA: [s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.astm.org/d4274-21.html>. Acesso em: 5 dez. 2023.

AUTOLAB, M. **Calculation of Corrosion Parameters with NOVA**. [S. l.: s. n.], 2018.

AVDELIODI, E. *et al.* Controlling the Synthesis of Polyurea Microcapsules and the Encapsulation of Active Diisocyanate Compounds. **Polymers**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 270, 2024.

BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B.; RAMEZANZADEH, M. Corrosion protective and adhesion properties of a melamine-cured polyester coating applied on steel substrate treated by a nanostructure cerium–lanthanum film. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 81, p. 419–434, 2017.

BAKHSHI, H. *et al.* Castor oil-based polyurethane coatings containing benzyl triethanol ammonium chloride: Synthesis, characterization, and biological properties. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 49, 2014.

BAPTISTE RESTREPO, M. **Estudo do efeito de autorreparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça**. 2012. text - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-19072013-153649/>. Acesso em: 20 jul. 2023.

BARDE, M. *et al.* Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil. **Green Materials**, [s. l.], v. 6, p. 76–84, 2018.

BASTOS, A. A. C. **Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos metálicos**. 1999. - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 1999.

- BEHZADNASAB, M. *et al.* Preparation and characterization of linseed oil-filled urea–formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 457, p. 16–26, 2014.
- BEKAS, D. *et al.* Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 87, 2015.
- BERGAMASCO, S. *et al.* Synthesis and Characterizations of Eco-Friendly Organosolv Lignin-Based Polyurethane Coating Films for the Coating Industry. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 416, 2022.
- BERNARDINI, J. *et al.* Exploitation of *Arundo donax* L. Hydrolysis Residue for the Green Synthesis of Flexible Polyurethane Foams. **BioResources**, [s. l.], v. 12, p. 3630–3655, 2017.
- BERNARDINI, J. *et al.* Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 64, p. 147–156, 2015.
- BERRADJA, A. Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. *In: [S. l.: s. n.]*, 2019.
- BLAISZIK, B. J. *et al.* Self-Healing Polymers and Composites. **Annual Review of Materials Research**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 179–211, 2010.
- BŁAŻEK, K.; DATTA, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 173–211, 2019.
- BOIKANYO, D. *et al.* 5 - Carbon-supported photocatalysts for organic dye photodegradation. *In: HUSSAIN, C. M.; MISHRA, A. K. (org.). New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 99–138. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128110331000056>. Acesso em: 20 maio 2024.*
- BONGIORNO, V.; MICHAILEDIOU, E.; CURIONI, M. Evaluating organic coating performance by EIS: Correlation between long-term EIS measurements and corrosion of the metal substrate. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 156–173, 2024.
- BORGMANN, C.; OLSCHESKI, A.; MÜLLER, S. Going with the flow. **EUROPEAN COATINGS JOURNAL (ECJ)**, [s. l.], v. N° 12/2009, p. 94–97, 2009.
- BROWN, E. N. *et al.* In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of Microencapsulation**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 719–730, 2003.
- BURNS, R. M.; HARING, H. E. Determination of the Corrosion Behavior of Painted Iron and the Inhibitive Action of Paints\*. **Bell System Technical Journal**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 343–348, 1936.
- CAI, G. *et al.* Impedance sensor for the early failure diagnosis of organic coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 1259–1272, 2018a.
- CAI, G. *et al.* Polydopamine-wrapped carbon nanotubes to improve the corrosion barrier of polyurethane coating. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 42, p. 23727–23741, 2018b.
- CAI, Y. *et al.* The Effect of the Modification of Mica by High-Temperature Mechanochemistry on the Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings. **Polymers**, [s. l.], v. 13, p. 378, 2021.
- CALDONA, E. B.; SMITH JR, D. W.; WIPF, D. O. Surface electroanalytical approaches to organic polymeric coatings. **Polymer International**, [s. l.], v. 70, n. 7, p. 927–937, 2021.

CAO, Qing *et al.* Thermal Stability and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam Composites Filled with Phase-Change Microcapsule. **Materials**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 888, 2024.

CARBÓ, H. M. **Aços inoxidáveis: Aplicações e especificações**. [S. l.: s. n.], 2008. Disponível em: <http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2011/12/inonx-apost-tec.pdf>.

CHALKER, B. *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study for Canada**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://higherlogicdownload.s3.amazonaws.com/NACE/cedda8a4-c3c0-4583-b1b6-3b248e6eb1f2/UploadedImages/Resources/pdf/IMPACT-CANADA-2021.pdf>.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 1068–1133, 2009.

CHAUKE, N. P.; MUKAYA, H. E.; NKAZI, D. B. Chemical modifications of castor oil: A review. **Science Progress**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 199–217, 2019.

CHEN, B. *et al.* A novel biomass polyurethane-based composite coating with superior radiative cooling, anti-corrosion and recyclability for surface protection. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 174, p. 107250, 2023.

CHEN, J. *et al.* Corrosion Behaviour of Polyurethane Coating Containing Fluorocarbon on Carbon Steel in Tropical Marine Atmospheric Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 221160, 2022.

CHEN, X. *et al.* Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 311, p. 864–869, 2014.

CHEN, C.; XU, W. Z.; CHARPENTIER, P. A. SiO<sub>2</sub> encapsulated TiO<sub>2</sub> nanotubes and nanofibers for self-cleaning polyurethane coatings. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 348, p. 226–237, 2017.

CHEN-YANG, Y. W. *et al.* Syntheses and thermal properties of (sulfonylbisphenoxy)-containing cyclotriphosphazene polymers. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 243–254, 1992.

CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-Healing Polymer Coatings. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 645–649, 2009.

CHRISTOPHER, G.; KULANDAINATHAN, M. A.; HARICHANDRAN, G. Biopolymers nanocomposite for material protection: Enhancement of corrosion protection using waterborne polyurethane nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 99, p. 91–102, 2016.

CHUAYJULJIT, S.; MAUNGCHAREON, A.; SARAVARI, O. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 218–225, 2010.

CICEK, V. **Corrosion Engineering**. 1st edition. [S. l.]: Massachusetts Scrivener Publishing, 2014.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.

CLEMITSON, I. R. **Castable Polyurethane Elastomers**. 2. ed. Flórida, EUA: CRC Press, 2015.

COLE, I. S. 2 - Smart coatings for corrosion protection: an overview. *In*: MAKHLOUF, A. S. H. (org.). **Handbook of Smart Coatings for Materials Protection**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2014. p. 29–55. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857096807500024>. Acesso em: 20 jul. 2023.

ÇULCUOĞLU, E. *et al.* Characterization of the Bio-Oil of Rapeseed Cake. **Energy Sources**, [s. l.], v. 27, p. 1217–1223, 2005.

DAGDAG, O. *et al.* Fabrication of polymer based epoxy resin as effective anti-corrosive coating for steel: Computational modeling reinforced experimental studies. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 18, p. 100454, 2020.

DARAIN, K. *et al.* A review of the corrosion behavior of metallic heritage structures and artifacts. **Jurnal Teknologi**, [s. l.], v. 77, 2015.

DASTPAK, A. *et al.* From Waste to Valuable Resource: Lignin as a Sustainable Anti-Corrosion Coating. **Coatings**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 454, 2018.

DE CARVALHO, A. C. M. *et al.* Influence of synthesis parameters on properties and characteristics of poly (urea-formaldehyde) microcapsules for self-healing applications. **Journal of Microencapsulation**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 410–419, 2019.

DELORY, M. *et al.* Role of surface-tension additive in coating framing effect topography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 658, p. 130554, 2023.

DESROCHES, M. *et al.* From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. **Polymer Reviews**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 38–79, 2012.

DIAS, S. A. S. *et al.* Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 62, p. 153–162, 2012.

DUBEY, R. Microencapsulation Technology and Applications. **Defence Science Journal**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 82–95, 2009.

EDGEWORTH, R.; DALTON, B.; PARNELL, T. The pitch drop experiment. **European Journal of Physics - EUR J PHYS**, [s. l.], v. 5, p. 198–200, 1984.

ENGINEERS, M. S. **Viscosities of common liquids by type of liquid**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.michael-smith-engineers.co.uk/resources/useful-info/approximate-viscosities-of-common-liquids-by-type>. Acesso em: 15 jun. 2023.

FAN, H. *et al.* Rigid polyurethane foams made from high viscosity soy-polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 127, n. 3, p. 1623–1629, 2013.

FATHABADI, H. F.; JAVIDI, M. Self-healing and corrosion performance of polyurethane coating containing polyurethane microcapsules. [s. l.],

FIORAVANTE, A. *et al.* From brittle-to-ductile fracture of polymer composites: The incorporation of energy dissipation mechanisms by carbon nanotubes-based multilayered interface. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 137, n. 44, p. 49348, 2020.

FIORIO, R. *et al.* Polymerization kinetics of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Journal of Elastomers and Plastics**, [s. l.], v. 46, p. 594–610, 2013.

FISCHER, H. Self-repairing material systems—a dream or a reality?. **Natural Science**, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 873–901, 2010.

FOELKEL, C. **Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto**. [S. l.]: Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2012.

FRANKEL, G. S.; LI, T.; SCULLY, J. R. Localized Corrosion: Passive Film Breakdown Vs. Pit Growth Stability. **ECS Meeting Abstracts**, [s. l.], v. MA2017-02, n. 11, p. 753–753, 2017.

GAMRY. **Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments**. [S. l.], 2009. Disponível em: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy>. Acesso em: 20 jul. 2022.

GAO, F. *et al.* Preparation of graphene oxide-based polyaniline composites with synergistic anticorrosion effect for waterborne polyurethane anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 156, p. 106233, 2021.

GARCÍA, S. J. *et al.* Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 70, n. 2, p. 142–149, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GHARIB, J.; PANG, S.; HOLLAND, D. Synthesis and characterisation of polyurethane made from pyrolysis bio-oil of pine wood. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 133, p. 109725, 2020.

GHASEMLOU, M. *et al.* Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 142, p. 111841, 2019.

GOLOFIT,PRESTON. **Polyurethane Melting Temperature (And Decomposition Facts)**. Presto Flooring Company: [s. n.], 2023. Disponível em: <https://prestoflooring.com/polyurethane-melting-temperature/>. Acesso em: 15 maio 2024.

GONZÁLEZ-GARCÍA, Y. *et al.* A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 26, ELECTROCHEMICAL MICRO & NANO-SYSTEM TECHNOLOGIES, p. 9619–9626, 2011.

GONZALEZ-GARCIA, Y.; GARCIA, S. J.; MOL, J. M. C. Electrochemical Techniques for the Study of Self Healing Coatings. *In*: HUGHES, A. E. *et al.* (org.). **Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. (Springer Series in Materials Science). p. 203–240. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7540-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7540-3_9). Acesso em: 13 jan. 2024.

GU, R.; SAIN, M. M. Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 30–38, 2013.

HABIB, S. *et al.* Self-Healing Performance of Multifunctional Polymeric Smart Coatings. **Polymers**, [s. l.], v. 11, 2019.

HAGHAYEGH, M.; MIRABEDINI, S. M.; YEGANEH, H. Microcapsules containing multi-functional reactive isocyanate-terminated polyurethane prepolymer as a healing agent. Part 1: synthesis and optimization of reaction conditions. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 3056–3068, 2016a.

HAGHAYEGH, M.; MIRABEDINI, S. M.; YEGANEH, H. Preparation of microcapsules containing multi-functional reactive isocyanate-terminated-polyurethane-prepolymer as healing agent, part II: corrosion performance and mechanical properties of a self healing coating. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 56, p. 50874–50886, 2016b.

HAJI BADRI, K. Biobased polyurethane from palm kernel oil-based polyol. **Polyurethane**, [s. l.], p. 447–470, 2012.

HANG, T. T. X. *et al.* Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 79, p. 68–74, 2015.

HARO, J. *et al.* Biobased Polyurethane Coatings with High Biomass Content: Tailored Properties by Lignin Selection. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 7, p. 11700–11711, 2019.

HASSAN, E. M.; SHUKRY, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 33–38, 2008.

HASSANI KHORSHIDI, F. *et al.* The effect of lignin-based polyols on the properties of polyurethane coatings. **Green Materials**, [s. l.], v. 12, p. 1–14, 2023.

HATAKEYAMA, H.; MATSUMURA, H.; HATAKEYAMA, T. Glass transition and thermal degradation of rigid polyurethane foams derived from castor oil–molasses polyols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 111, n. 2, p. 1545–1552, 2013.

HE, Y. *et al.* Synthesis of melamine-formaldehyde microcapsules containing oil-based fragrances via intermediate polyacrylate bridging layers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 27, n. 10, p. 2574–2580, 2019.

HOU, B. *et al.* The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1–10, 2017.

HU, J. *et al.* Synthesis, Characterizations and Mechanical Properties of Microcapsules with Dual Shell of Polyurethane (PU)/Melamine Formaldehyde (MF): Effect of Different Chain Extenders. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 10, p. 3591–3601, 2018.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Progress of the applications of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 134, p. 110124, 2020.

HUANG, T.-C. *et al.* Advanced anti-corrosion coatings prepared from  $\alpha$ -zirconium phosphate/polyurethane nanocomposites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 16, p. 9908–9913, 2017.

HUANG, M.; YANG, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 30, p. 11123–11130, 2011.

HUANG, M.; ZHANG, H.; YANG, J. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 65, p. 561–566, 2012.

JADHAV, R.; HUNDIWALE, D.; MAHULIKAR, P. Synthesis and Characterization of Phenol-Formaldehyde Microcapsules Containing Linseed Oil and Its Use in Epoxy for Self-Healing and Anticorrosive Coating. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 119, p. 2911–2916, 2011.

JAMSHIDNEJAD, Z.; AFSHAR, A.; RAZMJOOKHOLLARI, M. A. Synthesis of self-healing Smart Epoxy and Polyurethane Coating by Encapsulation of Olive Leaf Extract as Corrosion Inhibitor. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 12278–12293, 2018.

JANSEN, J. A. Failure analysis of polymers often shows that the part failed after the material changed from a ductile to a brittle microstructure. **ADVANCED MATERIALS**, [s. l.], 2006.

JOTHI, V. *et al.* Improved Adhesion and Corrosion Resistant Performance of Polyurethane Coatings on Anodized Mg Alloy for Aerospace Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 2586–2596, 2020.

- JOVANOVIĆ, V. *et al.* Synthesis of biodegradable polyester based on renewable resources. **The University Thought - Publication in Natural Sciences**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 12–18, 2019.
- KAPP, R. W. Isocyanates. *In*: WEXLER, P. (org.). **Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)**. Oxford: Academic Press, 2014. p. 1112–1131. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864543008654>. Acesso em: 19 jun. 2024.
- KASMI, N. *et al.* Microwave-assisted synthesis of isosorbide-derived diols for the preparation of thermally stable thermoplastic polyurethane. **Designed Monomers & Polymers**, [s. l.], v. 20, p. 547–563, 2017.
- KIM, N. K.; KANG, D. H.; KANG, H. W. Unevenness of Thin Liquid Layer by Contact Angle Variation of Substrate during Coating Process. **Coatings**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 162, 2019.
- KISHI, H. *et al.* Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 102, p. 2285–2292, 2006.
- KOCH, G. *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT)**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>.
- KOH, E. *et al.* Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 31, p. 16214–16223, 2014.
- KOPP, J.-B.; GIRARDOT, J. Dynamic fracture in a semicrystalline biobased polymer: an analysis of the fracture surface. **International Journal of Fracture**, [s. l.], v. 226, n. 1, p. 121–132, 2020.
- KUMAGAI, S. *et al.* Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 126, p. 337–345, 2017.
- KUMAR, A.; STEPHENSON, L. D.; MURRAY, J. N. Self-healing coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 55, n. 3, p. 244–253, 2006.
- LAMBOURNE, R. 4 - Solvents, thinners, and diluents. *In*: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (org.). **Paint and Surface Coatings (Second Edition)**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 1999. (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). p. 166–184. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855733480500094>. Acesso em: 14 jul. 2023.
- LAZANAS, A. Ch.; PRODRONIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023.
- LI, J. *et al.* Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 104, p. 57–63, 2018.
- LI, J. H. *et al.* Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 64, n. 4, p. 504–509, 2009.
- LI, H. *et al.* Hydrothermal Conversion of Anaerobic Wastewater Fed Microalgae: Effects of Reaction Temperature on Products Distribution and Biocrude Properties. **IET Renewable Power Generation**, [s. l.], v. 13, 2019.
- LI, F. *et al.* In-situ polymerization of polyurethane/aniline oligomer functionalized graphene oxide composite coatings with enhanced mechanical, tribological and corrosion protection properties. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 425, p. 130006, 2021.

LI, H. *et al.* Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 103, p. 64–72, 2017.

LI, Y. *et al.* Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 2, 2014.

LI, Z.; KIM, S.; KIM, B. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 19, p. 1729–1734, 2008.

LI, Y.; LUO, X.; HU, S. Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives. *In*: LI, Y.; LUO, X.; HU, S. (org.). **Bio-based Polyols and Polyurethanes**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 15–43. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-21539-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21539-6_2). Acesso em: 22 maio 2024.

LI, H.; NIU, S.; CHUNMEI, L. Pyrolysis Characteristics of Castor Oil through Thermogravimetric Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 205, p. 3705–3710, 2017.

LIU, Y.; CHEN, Y. Anticorrosion Performance of Epoxy-Resin Coating Incorporating Talcum Powder Loaded with Sodium Tungstate. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 530–541, 2018.

LOVEDAY, D.; PETERSPM, P.; RODGERS, B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy - Part 2: Application of EIS to coatings. **JCT CoatingsTech**, [s. l.], v. 1, p. 88–93, 2004.

LU, F. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 23, p. 13742–13748, 2017.

LU, Y. *et al.* Modifying Surface Chemistry of Metal Oxides for Boosting Dissolution Kinetics in Water by Liquid Cell Electron Microscopy. **ACS Nano**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 8018–8025, 2017.

LU, K.; HONG, J. Bamboo tar-based polyurethane wood coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 116, n. 6, p. 3718–3724, 2010.

LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009.

LUO, Y. *et al.* Hydrodeoxygenation of Oxidized and Hydrotreated Bio-oils to Hydrocarbons in Fixed-bed Continuous Reactor. **BioResources**, [s. l.], v. 11, p. 4415–4431, 2016.

LYON, S.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 102, 2016.

MA, Y. *et al.* Chemical modification of graphene oxide to reinforce the corrosion protection performance of UV-curable polyurethane acrylate coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 141, p. 105547, 2020.

MAHMOOD, N. *et al.* Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 139, p. 13–20, 2013.

MAKHLOUF, A. S. H. 3 - Techniques for synthesizing and applying smart coatings for material protection. *In*: MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy (org.). **Handbook of Smart Coatings for Materials Protection**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2014. p. 56–74. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857096807500036>. Acesso em: 18 jul. 2023.

MAMUDU, U. *et al.* Synthesis and characterisation of sulfated-nanocrystalline cellulose in epoxy coatings for corrosion protection of mild steel from sodium chloride solution. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, [s. l.], v. 5, 2023.

MANIVANNAN, J.; KALAISELVAN, S.; NANJAN, V. Comparative Study of Polyol with Varying Hydroxyl Values in Polyurethane Coatings. [s. l.], p. 2454–9150, 2018.

MAYA-VISUET, E. *et al.* The effect of TiO<sub>2</sub> as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybrid coating/aluminum interface based on damage evolution. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 83, p. 36–46, 2015.

MCMURRAY, H.; WILLIAMS, G. Inhibition of Filiform Corrosion on Organic-Coated Aluminum Alloy by Hydrotalcite-Like AnionExchange Pigments. **Corrosion**, [s. l.], v. 60, 2004.

MEIER, D. Pyrolysis Oil Biorefinery. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, [s. l.], v. 166, p. 301–337, 2019.

MEKONNEN, T. H.; HAILE, T.; LY, M. Hydrophobic functionalization of cellulose nanocrystals for enhanced corrosion resistance of polyurethane nanocomposite coatings. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 540, p. 148299, 2021.

MELO, B. N.; PASA, V. M. D. Thermal and morphological study of polyurethanes based on Eucalyptus tar pitch and castor oil. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 92, n. 5, p. 3287–3291, 2004.

MONTEIRO, W. F. *et al.* Weathering Resistance of Waterborne Polyurethane Coatings Reinforced with Silica from Rice Husk Ash. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 91, n. 4, p. e20181190, 2019.

MONTOYA, P. *et al.* Synthesis of polypyrrole-magnetite/silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 124, p. 100–108, 2014.

MOOKHOEK, S. D.; FISCHER, H. R.; ZWAAG, S. van der. A numerical study into the effects of elongated capsules on the healing efficiency of liquid-based systems. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 506–511, 2009.

MUBOFU, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. **Sustainable Chemical Processes**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 11, 2016.

NARINE, S. *et al.* Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I. Elastomers. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 84, p. 55–63, 2007.

NASRI, N. *et al.* Identification of Functional Groups of Sustainable Bio-Oil Substrate and its Potential for Specialty Chemicals Source. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 557–559, p. 1179–1185, 2012.

NGUYEN THANH, T. T. *et al.* Preparation and Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate with Polyurethane Shell and Its Flame Retardance in Polypropylene. **Fire**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 97, 2024.

NOHRA, B. *et al.* From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. **Macromolecules**, [s. l.], v. 46, n. 10, p. 3771–3792, 2013.

NOREEN, A. *et al.* Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 91, p. 25–32, 2016.

OLSSON, C.-O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003.

PAIVA PINHEIRO PIRES, A. *et al.* Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 33, p. 4683–4720, 2019.

PALANISAMY, K. L.; VIJAYARAGHVAN, D.; N, M. Corrosion inhibition studies of mild steel with carrier oil stabilized of iron oxide nanoparticles incorporated into a paint. **International Journal of ChemTech Research**, [s. l.], v. 7, p. 1661–1664, 2015.

PARASKAR, P. M. *et al.* Utilization of oleic acid in synthesis of epoxidized soybean oil based green polyurethane coating and its comparative study with petrochemical based polyurethane. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 27, n. 8, p. 242, 2020.

PARASKAR, P. M. *et al.* Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 156, p. 106267, 2021.

PATEL, J. V.; PATEL, K. I.; PARIKH, B. K. Polyurethane coatings based on biomass resources. **Materials Science**, [s. l.], 2014.

PATHAK, S. S.; KHANNA, A. Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane–polyester coatings for AA6011 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 65, p. 288–294, 2009.

PATIL, C. K. *et al.* Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 106, p. 87–95, 2017.

PEDEFERRI, PIETRO. General Principles of Corrosion. *In*: CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING. [S. l.]: SpringerLink, 2018. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-97625-9\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-97625-9_1). Acesso em: 14 maio 2024.

PESSOA, R. S. *et al.* TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 422, p. 73–84, 2017.

PETROVIĆ, Z. Polyurethanes from Vegetable Oils. **Polymer Reviews - POLYM REV**, [s. l.], v. 48, p. 109–155, 2008.

PIAZZA, D. *et al.* Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 42–46, 2012.

PILCH-PITERA, B. *et al.* Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 137, p. 105367, 2019.

PRATIKNO, H.; HAPSARI, F. W.; DHANISTA, W. L. Analysis of the Effect of Abrasive Material and Polyurethane Coating Thickness Variations on ASTM A36 Steel Towards Corrosion Rate in Sea Water Environment. **International Journal of Offshore and Coastal Engineering (IJOCE)**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 10–17, 2021.

QIAO, L.; XUE, Y.; ZHANG, Q. Synthesis and characterization of phenol–formaldehyde microcapsules for self-healing coatings. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 1035–1048, 2018.

QUIROZ-CASTILLO, J. *et al.* materials Preparation and Characterization of Films Extruded of Polyethylene/Chitosan Modified with Poly(lactic acid). **Materials**, [s. l.], v. 8, p. 137–148, 2015.

RADHAKRISHNAN, H.; SCRIVEN, L. E. **Edge Effects in Single- and Multi-Layer Drying Coatings**. 12th International Coating Science and Technology Symposium, 2004.

RAHMANIAN, N. *et al.* Urea Finishing Process: Prilling Versus Granulation. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 102, 2014.

RAJITHA, K. *et al.* Fabrication of ZnO/rGO and ZnO/MWCNT nanohybrids to reinforce the anticorrosion performance of polyurethane coating. **FlatChem**, [s. l.], v. 24, p. 100208, 2020.

RAMACHANDRAN, R.; NOSONOVSKY, M. Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 17, 2015.

RASHVAND, M.; RANJBAR, Z. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 76, n. 10, p. 1413–1417, 2013.

REDA, Y.; ABDELBAR, M.; EL-SHAMY, A. M. Fortification performance of polyurethane coating in outdoor historical ironworks. **Bulletin of the National Research Centre**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 69, 2021.

RESEARCH, [HTTPS://WWW.VANTAGEMARKETRESEARCH.COM](https://www.vantagemarketresearch.com), V. M. **Polyurethane Market Size**. [s. l.], 2023. Disponível em: <https://www.vantagemarketresearch.com>. Acesso em: 3 dez. 2023.

RIBEIRO, D.; ABRANTES, J. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 111, p. 98–104, 2016.

ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering**. 2nd editioned. McGraw-Hill: McGraw-Hill Education, 2012.

ROGULSKA, M. The Influence of Diisocyanate Structure on Thermal Stability of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Diphenylmethane-Derivative Chain Extender with Sulfur Atoms. **Materials**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 2618, 2023.

ROLDÁN, M. L. *et al.* Characterization of Bistre Samples by FTIR, SERS, Py-GCMS and XRF. *In:* , 2014. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2014.

RYSZKOWSKA, J.; WASNIEWSKI, B. Quantitative description of the morphology of polyurethane nanocomposites for medical applications. *In: WIT TRANSACTIONS ON ENGINEERING SCIENCES*, 2011. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2011. p. 377–386.

SABAU, A. S.; JUN, J.; MCCLURG, D. Coating adhesion of a chromate-containing epoxy primer on Al2024-T3 surface processed by laser-interference. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s. l.], v. 102, p. 102641, 2020.

SABZI, M. *et al.* Surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 65, n. 2, p. 222–228, 2009.

SALIBA, E. *et al.* Lignins: isolation methods and chemical characterization. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 31, p. 917–928, 2001.

SAMADZADEH, M. *et al.* Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 70, n. 4, Coatings Science International 2010, p. 383–387, 2011.

SANTOS, D.; MENDES, R.; KUBOTA, L. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, 2004.

SARANJAM, N.; CHANDRA, S. Bubble growth and movement in drying paint films. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 145, p. 149–161, 2016.

SATHISKUMAR, P. S.; MADRAS, G. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 96, n. 9, p. 1695–1704, 2011.

SCHMITT, M.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W. Slot die coating of lithium-ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 57–63, 2014.

SCHOFF, C. K. **Optimum Viscosity for Paint Application**. [S. l.]: Schoff Associates, 2017. Disponível em: <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/optimum-viscosity-paint-application/>. Acesso em: 15 jun. 2024.

SCHREINER, C. *et al.* Self-healing through microencapsulated agents for protective coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 809–816, 2017.

SCIENCEDIRECT.COM | SCIENCE, HEALTH AND MEDICAL JOURNALS, FULL TEXT ARTICLES AND BOOKS. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 21 maio 2023.

SCULLY, J.; SILVERMAN, D.; KENDIG, M. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**. [S. l.: s. n.], 1993.

SEDRIKS, A. J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. **CORROSION**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 376–389, 1986.

SHARIFALHOSEINI, Z. *et al.* Surface modification of mild steel before acrylic resin coating by hybrid ZnO/GO nanostructures to improve the corrosion protection. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 83, p. 333–342, 2020.

SHEN, G. X.; CHEN, Y. C.; LIN, C. J. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol–gel method. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 489, n. 1, p. 130–136, 2005.

SHERIF, E.-S. Corrosion and Corrosion Inhibition of Pure Iron in Neutral Chloride Solutions by 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 6, 2011.

SIBAJA, B. *et al.* Fast pyrolysis bio-oil as precursor of thermosetting epoxy resins. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 1296–1307, 2018.

SIENKIEWICZ, A.; CZUB, P. Modification of Epoxy Compositions by the Application of Various Fillers of Natural Origin. **Materials**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 3149, 2023.

SILVA, V. R. da. **Espumas rígidas de poliuretano baseadas em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardante de chamas**. 2013. - Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-96PTZQ>. Acesso em: 14 jul. 2023.

SILVA, D. R. *et al.* Graphene Oxide as a Corrosion Inhibitor for Steel Reinforcement in Cement Extract Containing Chlorides. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08174-z>. Acesso em: 15 jan. 2024.

SINGH, I. *et al.* Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 122, n. 3, p. 1900225, 2020.

SONG, D. *et al.* Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 110, p. 182–186, 2017.

SONG, D. *et al.* The Influence of Aluminum Tripolyphosphate on the Protective Behavior of an Acrylic Water-Based Paint Applied to Rusty Steels. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2015, p. 1–10, 2015.

SØRENSEN, P. *et al.* Anticorrosive coatings: A review. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 6, p. 135–176, 2009.

SREEJAYA, M. M. *et al.* Lignin-based organic coatings and their applications: A review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 60, Sustainable Materials and Practices for Built Environment, p. 494–501, 2022.

STREITBERGER, H.-J.; GOLDSCHMIDT, A. **BASF Handbook Basics of Coating Technology - News and insights for the European coatings industry**. 3. ed. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.european-coatings.com/product/basf-handbook-basics-of-coating-technology/>. Acesso em: 14 jul. 2023.

TANG, J. *et al.* Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 494, p. 397–409, 2017.

THI XUAN HANG, T. *et al.* Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 201, n. 16, p. 7408–7415, 2007.

TRENTIN, A. *et al.* Electrochemical Characterization of Polymeric Coatings for Corrosion Protection: A Review of Advances and Perspectives. **Polymers**, [s. l.], 2022.

ULAETO, S. *et al.* Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 111, p. 294–314, 2017.

ULLAH, H. *et al.* The Potential of Microencapsulated Self-healing Materials for Microcracks Recovery in Self-healing Composite Systems: A Review. **Polymer Reviews**, [s. l.], v. 56, p. 00–00, 2016.

VERMA, G. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 129, p. 260–270, 2019.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. 3. ed. [S. l.: s. n.], 1998.

WANG, X. *et al.* Corrosion-resistant polyurethane coatings from structure-homogenized biorefinery lignin through fractionation and oxypropylation. **Journal of Agriculture and Food Research**, [s. l.], v. 10, p. 100452, 2022.

WANG, X. *et al.* Leveling kinetics of coatings with solvent evaporation and non-Newtonian rheology. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 132, p. 169–177, 2019.

WANG, W. *et al.* Synthesis of isocyanate microcapsules and micromechanical behavior improvement of microcapsule shells by oxygen plasma treated carbon nanotubes. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 1, p. 776–782, 2012.

- WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought Stainless Steels. [s. l.], 1990. Disponível em: <https://dl.asminternational.org/handbooks/edited-volume/16/chapter/251054/Wrought-Stainless-Steels>. Acesso em: 28 jun. 2023.
- WAUTON, I.; OGBEIDE, S. Characterization of pyrolytic bio-oil from water hyacinth ( *Eichhornia crassipes* ) pyrolysis in a fixed bed reactor. **Biofuels**, [s. l.], v. 12, p. 1–6, 2019.
- WEIDNER, D. E.; SCHWARTZ, L. W.; ELEY, R. R. Role of Surface Tension Gradients in Correcting Coating Defects in Corners. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 179, n. 1, p. 66–75, 1996.
- WEN, J.-G. *et al.* Improvement of Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Coatings by Covalent and Noncovalent Grafted Graphene Oxide Nanosheets. **ACS Omega**, [s. l.], v. 4, n. 23, p. 20265–20274, 2019.
- WHITE, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, [s. l.], v. 409, n. 6822, p. 794–797, 2001.
- WHITTINGTON, T. Paint Fundamentals. *In*: PAINT HANDBOOK. [S. l.]: McGraw-Hill, 1981. p. 754.
- WICKS JR, W. ZENO; JONES, N. FRANK; WICKS, A. DOUGLAS. Pigments. *In*: ORGANIC COATINGS. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. p. 417–434. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470079072.ch20>. Acesso em: 15 maio 2024.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. 1ª edição. [S. l.]: EDUSP, 2013.
- WU, X. *et al.* Preparation of High-Temperature Lubricants by Blending Castor Oil with Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 65, 2017.
- WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.
- XIANG, G. *et al.* Preparation and Self-Healing Application of Isocyanate Prepolymer Microcapsules. **Coatings**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 166, 2022.
- XIE, Y. *et al.* A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 593, p. 124627, 2020.
- XIE, C. *et al.* ZnO/Acrylic Polyurethane Nanocomposite Superhydrophobic Coating on Aluminum Substrate Obtained via Spraying and Co-Curing for the Control of Marine Biofouling. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 22, p. 100833, 2021.
- XU, H. *et al.* Corrosion resistance of graphene/waterborne epoxy composite coatings in CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 191943, 2020.
- XUE, Y. *et al.* Preparation and properties of lignin-based polyurethane materials. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 105471, 2024.
- YAN, R. *et al.* Study on properties of porous SiO<sub>2</sub>/GO modified polyurethane coatings loaded with corrosion inhibitor. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 2200, n. 1, p. 012013, 2022.
- YANG, J. *et al.* Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 24, p. 9650–9655, 2008.

YI, P. *et al.* Study on Corrosion Behavior of Waterborne Polyurethane Coating with High Thermal Conductivity. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 2021, 2022.

ZAND, B. N.; MAHDAVIAN, M. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 203, n. 12, p. 1677–1681, 2009.

ZARRAS, P.; STENGER-SMITH, J. D. Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. *In: HANDBOOK OF SMART COATINGS FOR MATERIALS PROTECTION*. [S. l.]: Elsevier, 2014. p. 3–28. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857096807500012>. Acesso em: 28 jun. 2023.

ZENEBO, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Núcleo de Informação e Tecnologia, 2008.

ZHANG, C. *et al.* Preparation and Corrosion Resistance of ETEO Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin Coating. **Coatings**, [s. l.], v. 9, p. 46, 2019.

ZHANG, Q. *et al.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.

ZHANG, L. *et al.* Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 52, p. 380–388, 2014.

ZHAO, B. *et al.* Double-shell lignin microcapsules were prepared by one - step method for fabric coatings with UV resistance and durable antibacterial activity. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 179, p. 107518, 2023.

ZHAO, L. *et al.* The construction of a biomass component interaction model based on research into the hydrothermal liquefaction of sewage sludge. **RSC Advances**, [s. l.], v. 13, p. 27116–27124, 2023.

ZHENG, L. *et al.* Synthesis, Structure and Properties of Polyester Polyureas via a Non-Isocyanate Route with Good Combined Properties. **Polymers**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 993, 2024.

ZHOU, M. *et al.* Castor oil-based transparent and omniphobic polyurethane coatings with high hardness, anti-smudge and anti-corrosive properties. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 172, p. 107120, 2022.

ZULKIFLI, F. *et al.* Henna leaves extract as a corrosion inhibitor in acrylic resin coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 105, p. 310–319, 2017.

## APÊNDICE A – Planejamento experimental

Tabela A1: Planejamento experimental das sínteses das microcápsulas de poliuretano.

Amostra	Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura (°C)	% m/m tensoativo
1	1500	40	25
2	1000	60	5
3	750	70	15
4	1500	40	5
5	1000	60	15
6	750	40	15
7	1500	70	15
8	1500	60	15
9	1500	60	25
10	1500	70	25
11	750	60	25
12	1000	40	5
13	1000	70	5
14	1000	60	25
15	750	60	15
16	750	70	25
17	750	70	5
18	750	40	25
19	1500	60	5
20	1000	40	15
21	1000	40	25
22	1500	70	5
23	1000	70	15
24	1000	70	25
25	750	40	5
26	1500	40	15
27	750	60	5

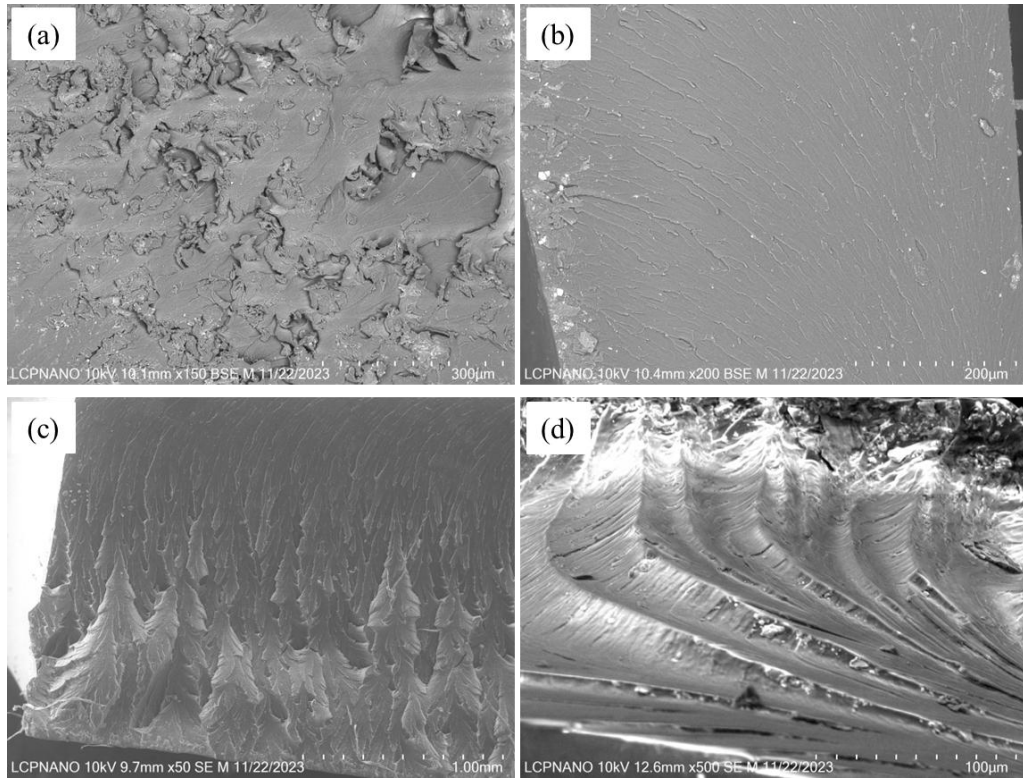
**APÊNDICE B – Micrografias adicionais**

Figura B1: Micrografias das superfícies de fratura do PU baseado em bio-óleo destilado (a,b) e bio-óleo modificado (c, d).

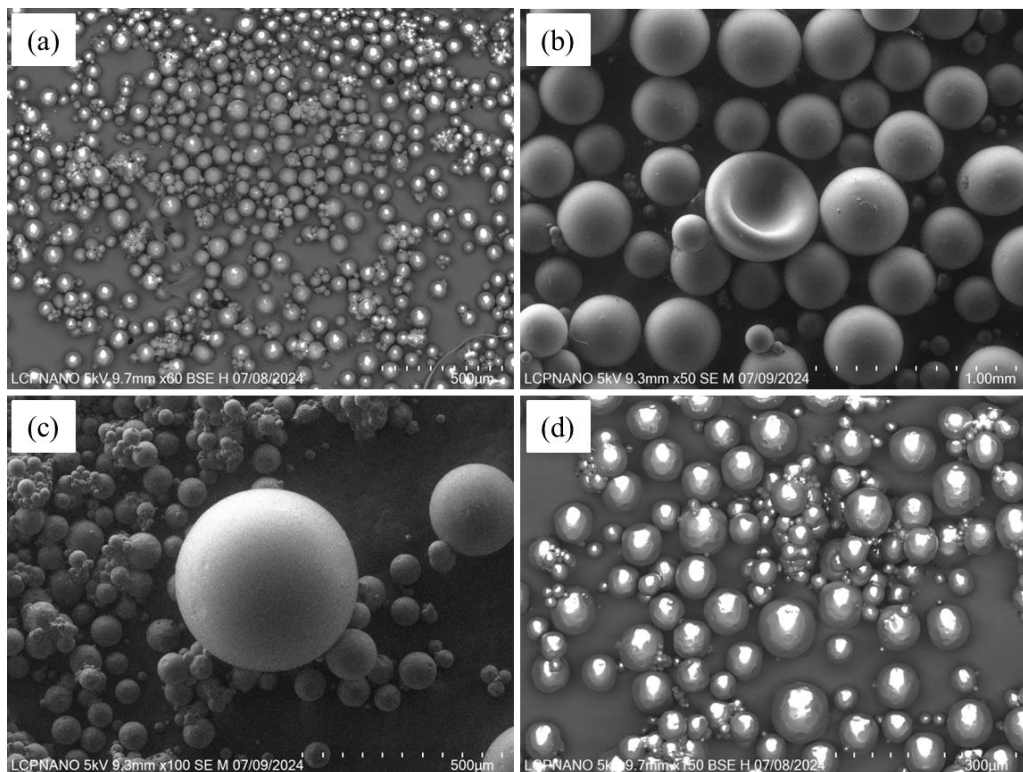


Figura B2: Micrografias das microcápsulas da amostra 20 (a), detalhe do caráter "oco" da microcápsula (Forma de hemácia) (b), detalhe na diferença de diâmetros entre as microcápsulas (c), características de padrão de hemácias nas microcápsulas (d).

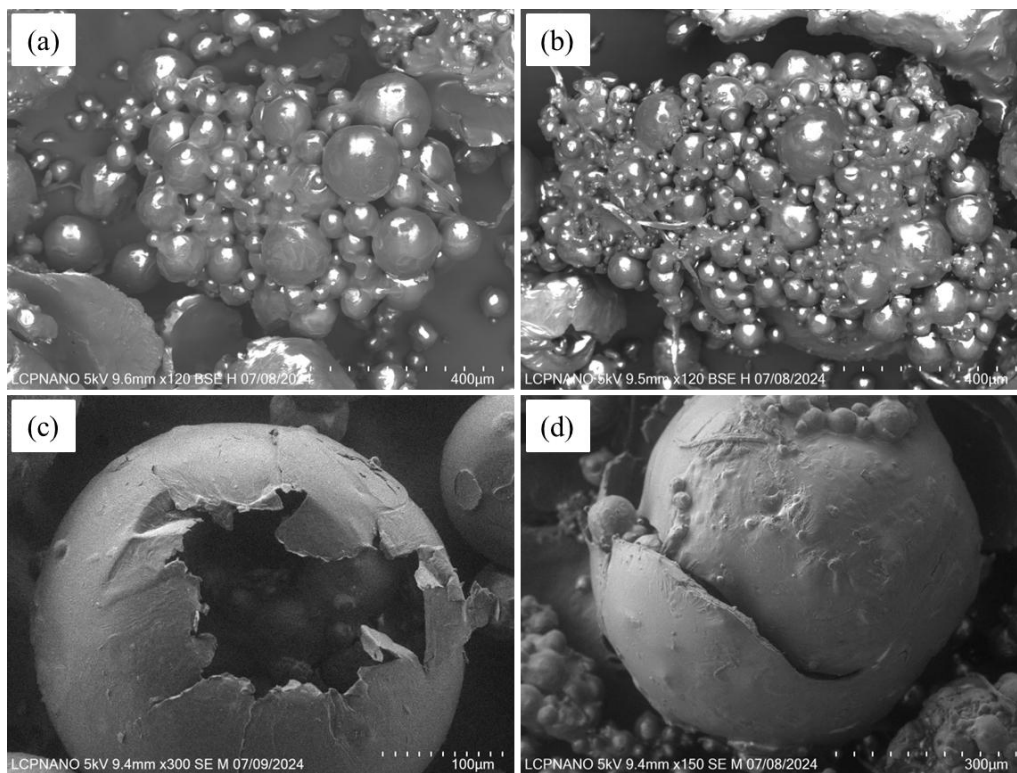


Figura B3: Micrografias de aglomerados de microcápsulas de diferentes diâmetros e a presença de "ripas" (a, b) e microcápsulas danificadas (c, d).

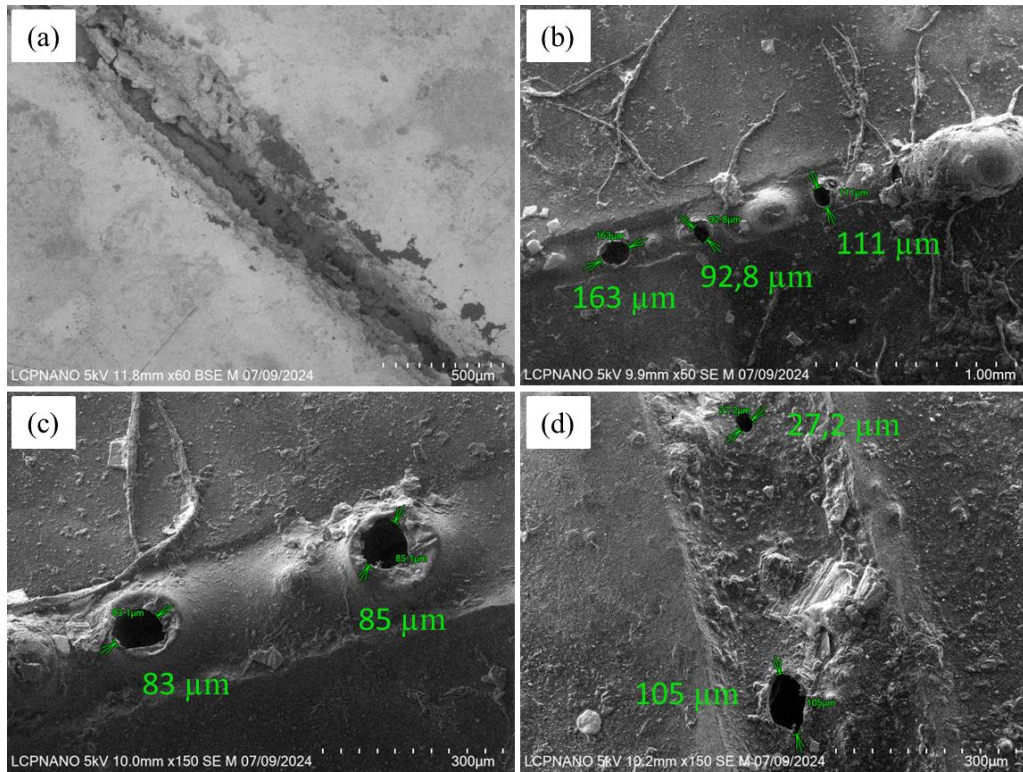


Figura B4: Micrografia do defeito artificial não reparado após 30 dias em um sistema não adaptado (a), regiões danificadas parcialmente reparadas e diâmetros de defeitos aparentes na região reparada (b, c, d).