

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Efeito autorreparador em uma resina a base de epóxi pela aditivação de microcápsulas contendo inibidores de corrosão**

**Fernando Cotting<sup>a</sup>, Idalina V. Aoki<sup>b</sup>**

### ***Abstract***

Among the ways used to protect metals against corrosion we can highlight the use of polymeric coatings, capable of creating a physical barrier between the metal and aggressive agents. Paint systems commonly have defects, facilitating the contact of aggressive species with the metallic substrate. This has led to the development of more efficient paint systems, ensuring the protection of metal. The encapsulation of corrosion inhibitors in polymeric microcapsules are an attractive alternative for self-healing systems as confer long-term protection to the substrate. Once obtained, the microcapsules are doped in the paint system. When the paint system is damaged capsules are ruptured, releasing the protective agent in the damaged site. The objective of this work is the production of polymeric microcapsules containing corrosion inhibitors, targeting the self-healing effect in an epoxy resin based. It has been observed both by the salt spray test and EIE the release of the corrosion inhibitors, reducing the corrosion rate of carbon steel in the aggressive environment.

**Keywords:** Self-healing coatings, polymeric microcapsules, corrosion inhibitors.

### ***Resumo***

Dentre as maneiras utilizadas para a proteção dos metais contra a corrosão se destacam o uso de revestimentos poliméricos, pois são responsáveis por criar uma barreira física entre o metal e os agentes agressores. É muito comum que os sistemas de pintura apresentem defeitos, facilitando o contato de espécies agressivas com o substrato metálico. Isto tem levado à busca por sistemas de pintura que possam ser mais eficientes, assegurando a proteção do metal. A técnica de encapsulamento de substâncias como inibidores de corrosão em cápsulas poliméricas, são uma atraente alternativa em sistemas de autorreparação, pois conferem uma proteção prolongada ao substrato. Após serem obtidas, as microcápsulas são aditivadas no sistema de pintura. Quando o sistema de pintura é danificado as cápsulas são rompidas, liberando o agente protetor no local. O objetivo deste trabalho é a produção de microcápsulas poliméricas contendo inibidores de corrosão em seu núcleo para o efeito de autorreparação em uma resina a base de epóxi. Foi observado através dos ensaios acelerados em câmara de névoa salina e EIE a liberação dos inibidores de corrosão, diminuindo a velocidade de corrosão do aço carbono no meio agressivo.

<sup>a</sup> Doutorando em Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

<sup>b</sup> Professora Doutora – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

**Palavras-chave:** revestimentos autorreparadores, microcápsulas poliméricas, inibidores de corrosão.

## **Introdução**

---

A corrosão é responsável por sérios danos em estruturas metálicas podendo causar a ruptura do metal. Esta ruptura em tanques de estocagem ou de dutos, leva ao vazamento do produto de interesse, gerando sérios impactos ambientais, sociais e econômicos. A utilização de sistemas de pintura sobre os metais é um dos métodos mais empregados para diminuir os danos gerados por conta da corrosão metálica. Porém, é muito comum que os sistemas de pintura apresentem defeitos devido a danos físicos, químicos ou até mesmo pelas falhas apresentadas durante a sua aplicação. Isto tem levado a busca por sistemas de pintura que possam ser mais eficientes, assegurando a proteção do substrato. Os cromatos são excelentes na proteção prolongada de substratos metálicos, mas como já é de consenso mundial, os compostos derivados do cromo são altamente cancerígenos e tóxicos para o meio ambiente e para a saúde dos seres vivos. Por esta razão, pesquisadores têm buscado o desenvolvimento de sistemas de pintura capazes de se autorreparar, levando a uma proteção prolongada do substrato, e que não sejam nocivos. A técnica de encapsulação de substâncias como inibidores de corrosão em microcápsulas poliméricas é uma atraente alternativa em sistemas de autorreparação e ambientalmente amigável quando comparada aos sistemas a base de cromo (1,2). Após a encapsulação destas substâncias em uma parede polimérica, as microcápsulas são aditivadas em um primer e aplicadas sobre um substrato metálico (1-8). Quando o revestimento é danificado pela ação química, física ou até mesmo pela degradação devido à radiação ultravioleta, as cápsulas são rompidas, liberando o agente protetor no local, assegurando a integridade do metal por um período de tempo maior (1). O objetivo deste trabalho é a produção de microcápsulas poliméricas contendo inibidores de corrosão em seu núcleo para o efeito de autorreparação em uma resina epóxi. As microcápsulas obtidas foram pressionadas sobre uma lâmina de vidro e levadas a um microscópio óptico, a fim de verificar a liberação dos inibidores de corrosão encapsulados. O efeito autorreparador destas microcápsulas foi avaliado por EIS e ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina.

## **Metodologia**

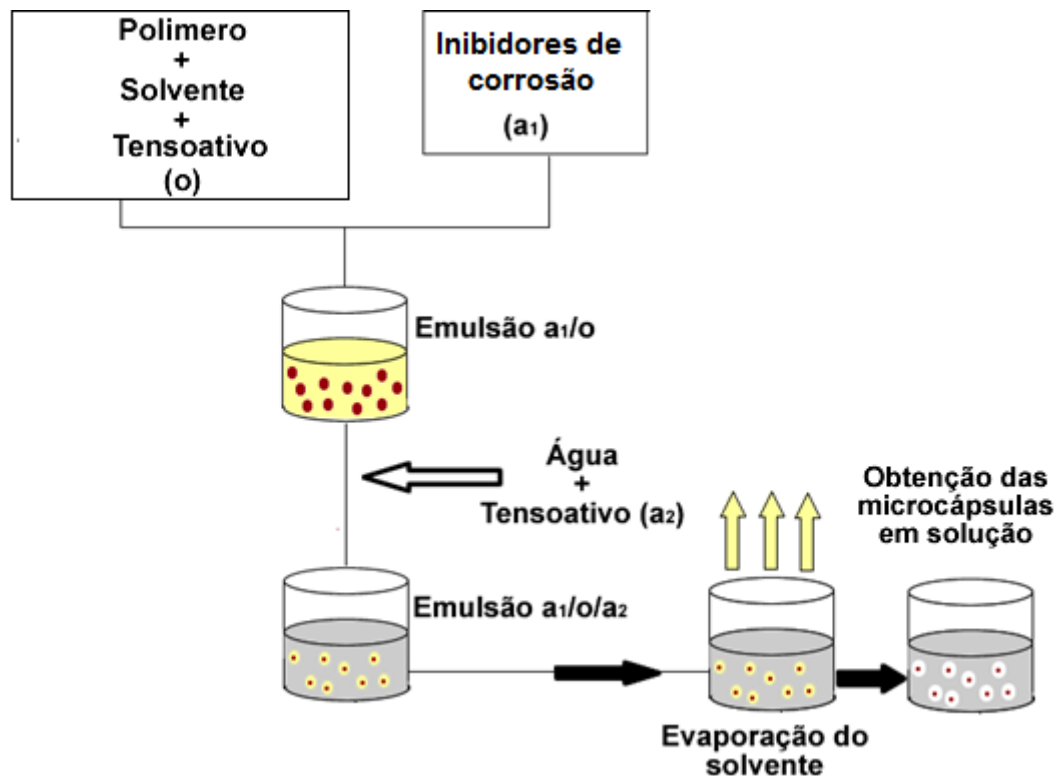
---

### 1. Preparação dos Inibidores de Corrosão

A mistura de inibidores de corrosão encapsulada foi previamente preparada seguindo os seguintes passos. Em uma solução solvente água/etanol (50/50% em massa), com o pH ajustado em torno de 5 com ácido acético glacial, foram adicionados 0,532g do sal cloreto de cério ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ ). Foi adicionado a esta solução 4% do silano octiltrietoxisilano, o sistema ficou sob agitação por 24 horas, para que o silano se hidrolisasse por completo. Tendo como produto final a mistura de inibidores de corrosão silanol aditivado com íons de Ce (III).

### 2. Preparação das Microcápsulas

Para encapsular os inibidores de corrosão em microcápsulas de poliestireno, foi utilizado o método de encapsulamento por evaporação de solvente de uma emulsão múltipla conforme ilustra a Figura 1.



**Figura 1 - Representação do método de encapsulamento por extração de solvente de uma emulsão múltipla (Adaptado de Benita, 2006 (9)).**

### 3. Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova de aço carbono 1020 foram lixados em lixas de gramaturas 120, 320, 400 e 600 sequencialmente e imersos em acetona onde foram submetidos à sonicação por 5 minutos. Por fim, os corpos de prova foram imersos em uma solução de NaOH 2,5%, por 10 minutos, para a ativação alcalina da superfície.

### 4. Aplicação da Resina Aditivada

Após o tratamento de superfície do aço carbono, foi aplicada, sobre ele, com o auxílio de um extensor quadrangular uma camada de resina a base de epóxi, onde a espessura úmida aplicada foi de aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  com e sem as microcápsulas contendo os inibidores.

### 5. Realização dos Defeitos

Com o auxílio de um durômetro para plásticos foram realizados defeitos mecânicos com o seu indetador sobre a resina, aditivada ou não com as microcápsulas de poliestireno, para a avaliação da liberação dos inibidores de corrosão aprisionados em seu núcleo.

### 6. Ensaio Eletroquímico

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma célula de três eletrodos onde um eletrodo de Ag/AgCl/KCl(sat) foi utilizado como eletrodo de referência, uma folha de platina com área exposta de aproximadamente 10 cm<sup>2</sup>, como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho com uma área exposta de trabalho de 3,3 cm<sup>2</sup>. Foi utilizada uma perturbação no potencial de 20 mV rms numa faixa de frequência de 50 KHz a 5 mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,05 mol/L.

#### 7. Ensaios Acelerados em Câmara de Névoa Salina

Foram realizados ensaios acelerados de corrosão em uma câmara de névoa salina seguindo a norma ASTM B117-09 (10). Os defeitos nos corpos de prova foram realizados com o auxílio de um estilete. Foram realizados defeitos de 8 centímetros em cada corpo de prova e os corpos de prova ficaram expostos por 144 horas.

### Resultados e discussão

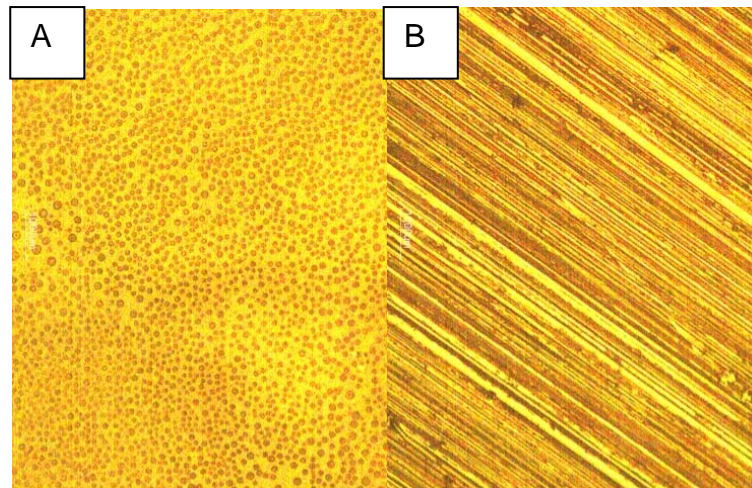
#### 1. Aplicação da resina epóxi com as microcápsulas de poliestireno obtidas

As microcápsulas obtidas através do método de extração de solvente de uma emulsão múltipla estão apresentadas na Figura 2.



**Figura 2 - Produto final (pó) obtido através do método de encapsulação por extração de solvente de uma emulsão múltipla.**

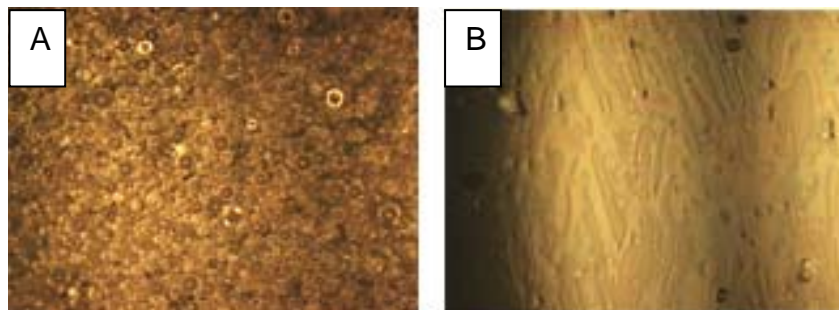
Estas microcápsulas foram adicionadas em uma resina a base epóxi *tipo clear* (sem carga mineral ou pigmentos) na proporção de 30% em massa em base úmida. Após a cura deste sistema com ou sem aditivação das microcápsulas, os corpos de prova foram levados ao microscópio óptico, Figura 3, sendo possível observar que as microcápsulas estão bem distribuídas no sistema aditivado, mostrando que toda a resina fica uniformemente carregada com esta proteção adicional.



**Figura 3 -** Imagens obtidas através da microscopia ótica com a objetiva de 20X, das amostras de aço carbono revestido com resina epóxi A) com aditivação de 30% de microcápsulas e B) sem a aditivação.

## 2. Teste físico para verificar o encapsulamento dos inibidores de corrosão

As microcápsulas obtidas foram colocadas em uma lamina de vidro e foram pressionadas com o auxílio de uma espátula. Através da Figura 4 é possível observar que após serem pressionadas as microcápsulas deixaram um material líquido sobre a lâmina Figura 4 B, o que indica que o inibidor de corrosão (silanol + íons Ce III) foi encapsulado através do método utilizado.

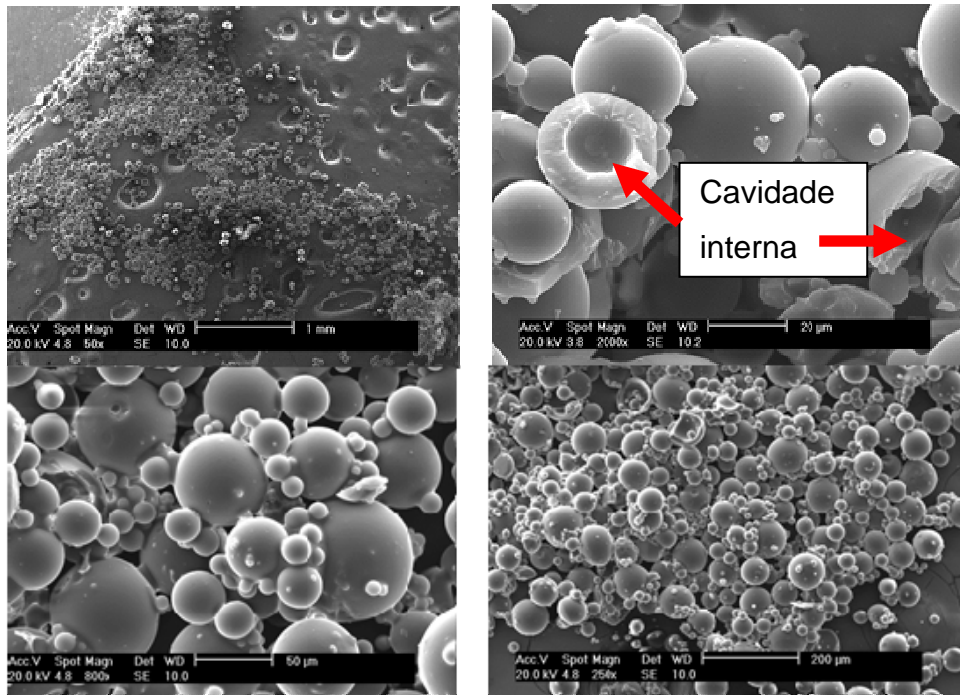


**Figura 4 -** Imagens obtidas através do microscópio óptico. A) cápsulas antes de serem pressionadas com aumento de 10X e B) após serem pressionadas com aumento de 50X.

## 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno obtidas são apresentadas na Figura 5. Pode-se observar através das imagens que foi possível a obtenção de partículas esféricas com uma parede de recobrimento sem poros e espessa. Também se pode observar que as microcápsulas obtidas possuem uma cavidade interna, o que provavelmente é utilizada para o alojamento dos inibidores de corrosão.

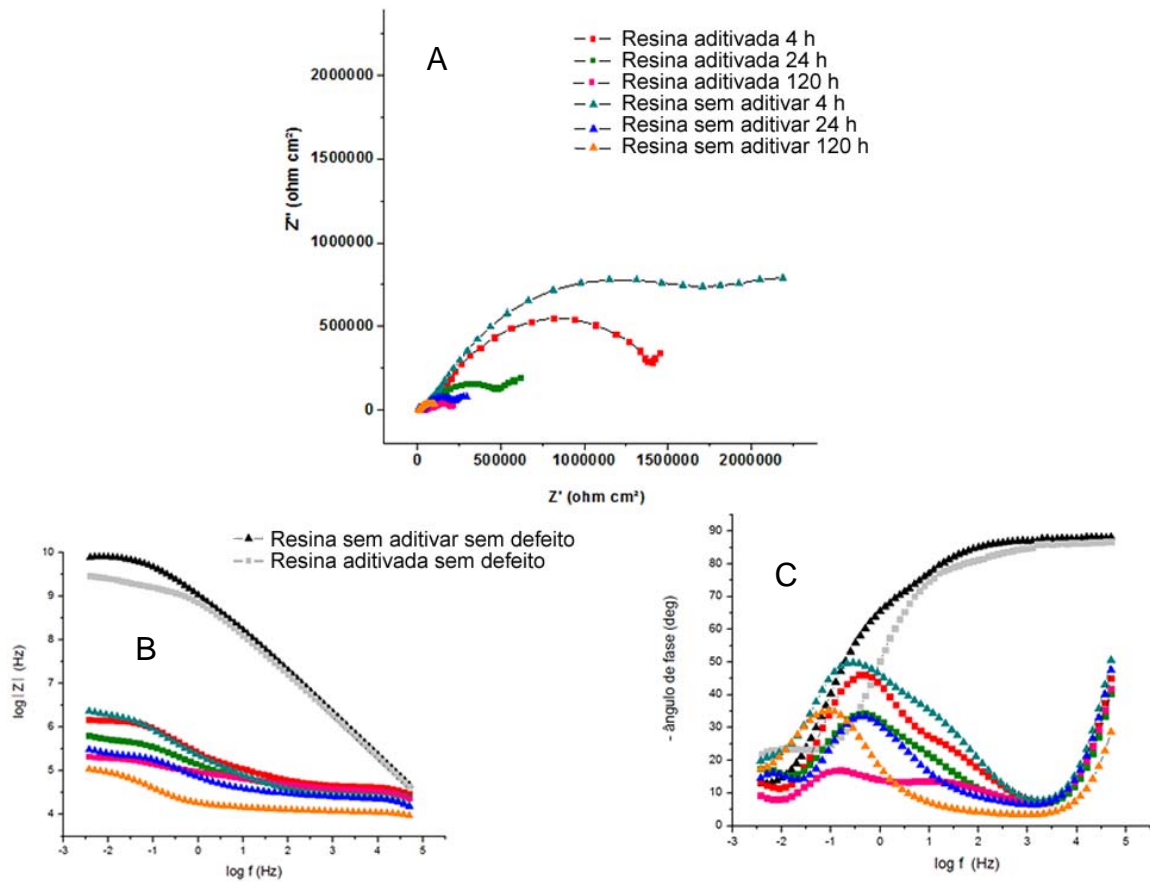




**Figura 5 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno obtidas através do método de evaporação de solvente de uma emulsão múltipla.**

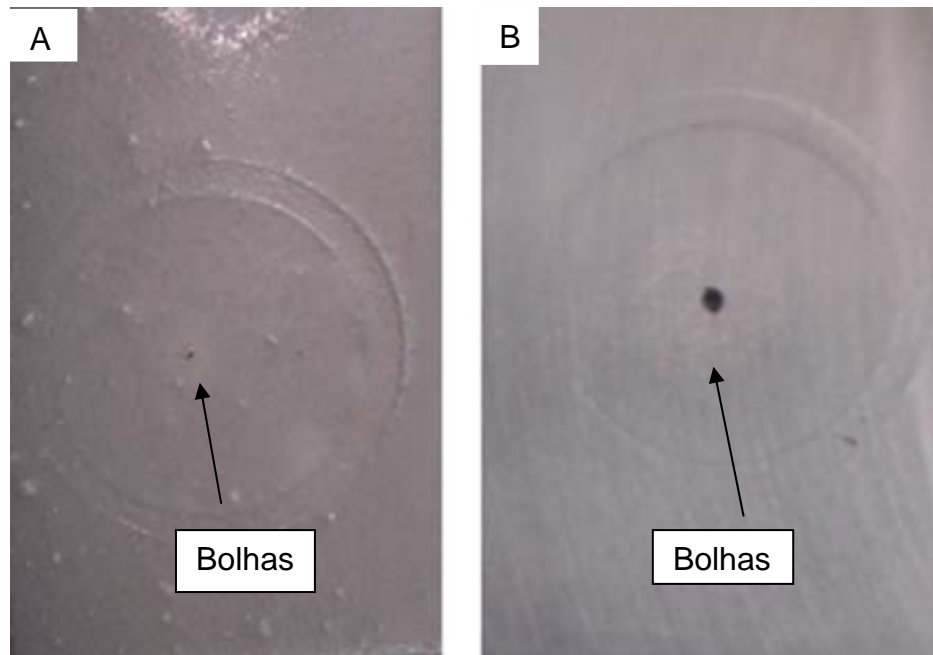
#### 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os corpos de prova revestidos com a resina aditivada e não aditivada com as microcápsulas foram avaliados através de ensaios de EIE durante um período de imersão de cinco dias em NaCl 0,05 mol/L. A figura 6 ilustra os diagramas de impedância obtidos. Através dos diagramas de Nyquist (Figura 6 A) pode-se observar que para 4 horas de imersão o sistema em que não há aditivação com as microcápsulas apresentou arcos capacitivos de maior diâmetro em comparação ao sistema aditivado com microcápsulas, isto ocorre devido à formação de defeitos na resina na presença das microcápsulas de maior tamanho (em torno de 100µm), diminuindo a resistência da resina aditivada. Em razão disso, a aditivação precisa ser feita sempre no primer ou primeira camada do sistema de pintura. Porém, com o passar do tempo, podemos observar uma mudança neste comportamento, onde a resina aditivada apresenta arcos capacitivos maiores em relação à resina que não está aditivada, mostrando que os inibidores de corrosão foram liberados e estão atuando na proteção do aço carbono para este meio, mantendo esta proteção mesmo após 120 horas de imersão. Através dos diagramas de Bode  $\log |Z| \times \log f$  fica claro que a resina sem as microcápsulas apresenta uma maior resistência quando não está submetida a um defeito mecânico em relação à resina aditivada, porém fica visível também que ao sofrer um defeito mecânico há a liberação dos inibidores de corrosão minimizando os processos de degradação do substrato, fazendo com que ao longo do tempo a resina aditivada com as microcápsulas apresente maior módulo de impedância na região de baixa frequência em relação à resina não aditivada.



**Figura 6. Diagramas de EIE a) Nyquist, b) Bode IZI x log f e c) Bode  $\theta$  x log f para o aço carbono em meio de NaCl 0,05 mol/L revestido com uma resina a base de epóxi aditivada ou não com microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão.**

A Figura 7 ilustra os corpos de prova após a imersão por 120 horas em NaCl 0,05 mol/L, através das imagens dos corpos de prova pode-se observar que a resina aditivada com as microcápsulas ao sofrer um defeito mecânico levou a uma maior proteção contra a corrosão para o aço carbono neste meio, resultando também a um menor número de bolhas formadas próximo ao defeito realizado na resina.



**Figura 7 - Aço carbono revestido com resina a base de epóxi A) aditivada com microcápsulas de poliestireno e B) sem aditivar. Com defeito mecânico e imersão em NaCl 0,05 mol/L por 120 h.**

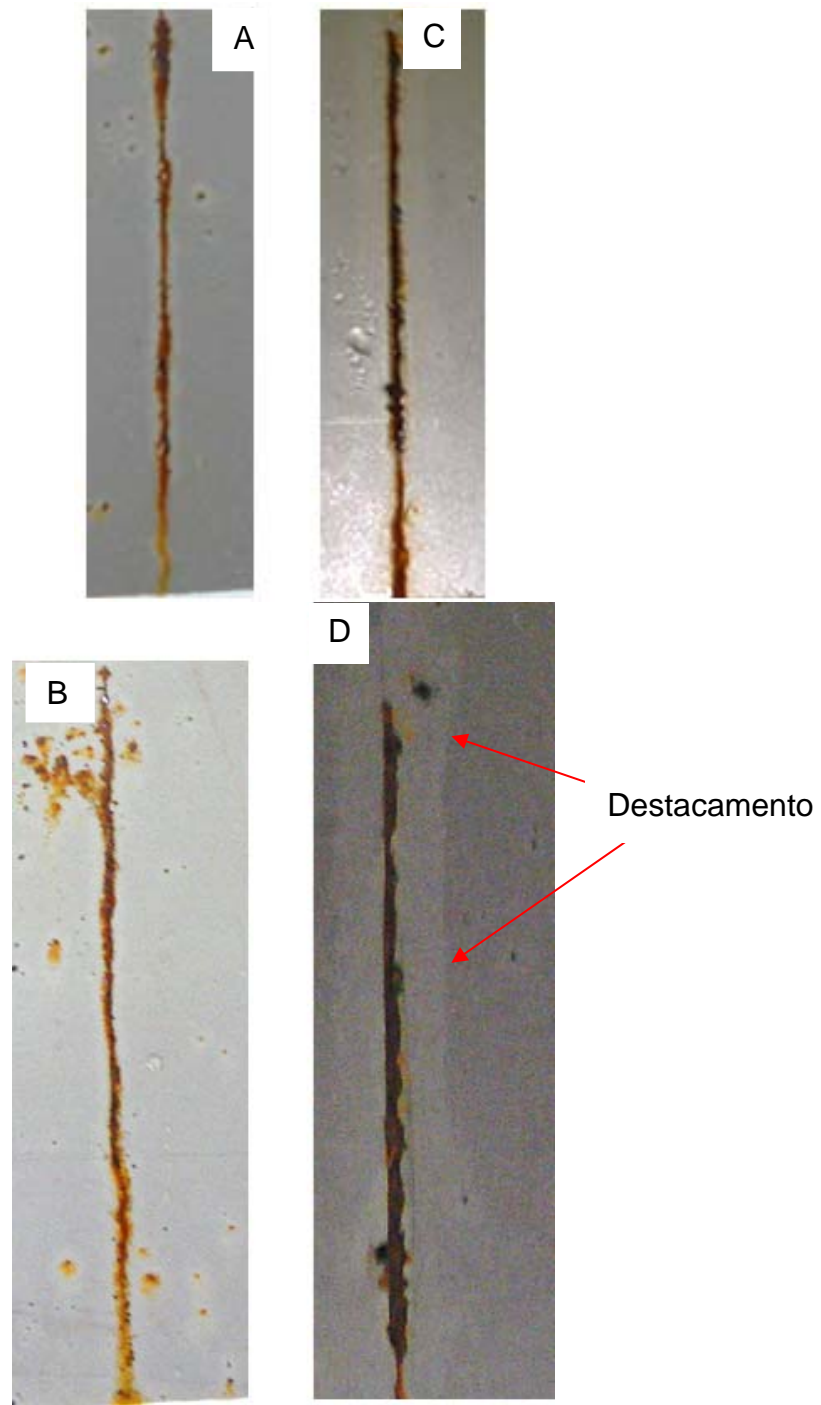
#### 5 Ensaio acelerados em câmara de névoa salina

Foram realizados ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina com o propósito de avaliar a liberação dos inibidores de corrosão contidos nas microcápsulas de poliestireno. A Figura 8 apresenta os corpos de prova após o ciclo de 144 horas na câmara de névoa salina. Através das imagens obtidas, observa-se o mesmo comportamento obtido através dos ensaios eletroquímicos. É possível observar que para a condição sem microcápsulas na região do defeito há uma maior quantidade de produtos de corrosão em relação à condição em que há microcápsulas, por conta da liberação dos inibidores de corrosão no local com o rompimento das microcápsulas.

A resina sem as microcápsulas apresentou um maior destacamento do substrato em relação à resina aditivada, podendo ser observado nas Figuras 8B e 8D uma região mais clara ao redor do defeito, principalmente para a amostra sem microcápsulas. Esta região mais clara ocorre devido à penetração da solução agressiva no filme, levando ao seu destacamento e consequentemente a corrosão do substrato. Para a condição aditivada com as microcápsulas, quase não se observa esta região mais clara, podendo ser relacionada à liberação dos inibidores de corrosão no local, impossibilitando o avanço das espécies agressivas.

Foram observados para a condição aditivada alguns pontos de ataque ao substrato em regiões fora do defeito, provavelmente porque a presença das microcápsulas criaram caminhos na resina que facilitaram a penetração de espécies agressivas nestes locais. Esta observação revela que as microcápsulas necessariamente devem ser aplicadas no primer, pois as camadas seguintes irão preencher estes caminhos criados pela presença das microcápsulas.





**Figura 8 - Imagens dos painéis de aço carbono revestidos com a resina a base de epóxi A) e B) aditivada com microcápsulas e C) e D) sem aditivar com microcápsulas, obtidas após 144 horas de permanência em câmara de névoa salina.**

Após os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina, foi medido o avanço da migração subcutânea nos corpos de prova. Para a caracterização da migração subcutânea foram realizadas 10 medidas para cada corpo de prova. Os resultados da migração subcutânea estão apresentados na Tabela 1, avaliados conforme a norma ASTM D 714 [11]. Através dos

valores da Tabela 1 é possível dizer que a condição em que há microcápsulas protegeu o aço carbono das espécies agressivas do meio, pois a área danificada pelos agentes agressivos foi inferior quando comparada a área danificada para a condição sem microcápsulas, comprovando o efeito de autorreparação (5,7,12-14).

**Tabela 1 - Avaliação da migração subcutânea dos corpos de prova após 144 horas de exposição.**

<b>Amostra</b>	<b>Migração subcutânea (mm)</b>	<b>Observações</b>
Resina contendo microcápsulas	$8,3 \pm 0,2$	Pequena área com formação de bolhas
Resina sem microcápsulas	$19,3 \pm 0,2$	Grande área com formação de bolhas

---

## Conclusões

---

A obtenção de microcápsulas de poliestireno através do método de evaporação de solvente de uma emulsão múltipla se demonstrou eficaz, uma vez que foram obtidas microcápsulas esféricas, que quando pressionadas, liberaram um material líquido podendo ser visto com o auxílio de um microscópio óptico.

Através dos ensaios de EIS foi possível observar a liberação dos inibidores de corrosão após um defeito mecânico ser realizado sobre a resina, diminuindo a velocidade de corrosão do sistema. Este mesmo comportamento não foi possível observar quando a resina não estava aditivada com as microcápsulas.

Os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina mostraram o mesmo comportamento obtido através dos ensaios de EIS e revelaram que a não aditivação das microcápsulas na resina leva a uma maior migração subcutânea.

Assim, ficou provado que o revestimento aditivado com as microcápsulas apresentou a capacidade de autorreparação.

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) GHOSH, S. K. **Functional Coatings**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- (2) GHOSH, S.K. **Self-Healing Materials. Fundamentals, Design Strategies and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- (3) SAMADZADEH, M.; BOURA, S.H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, A.M.; ASHRAFI. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159-164, 2010.
- (4) HUGHES, A. E.; COLE, I.S.; MUSTER, T.H.; VARLEY, R.J. Designing green, self-healing coatings for metal protection. **NPG Asia Mater**, v. 2, p. 143-151, 2010.
- (5) KUANG, F.; SHI, T.; WANG, J.; JIA, F. Microencapsulation technology for thiourea Corrosion Inhibitor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.13, p. 1729- 1735, 2009.
- (6) KUMAR, A.; STEPHENSON, L.D.; MURRAY, J.N. Self-healing coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 244-253, 2006.
- (7) MEHTA, N.K.; BOGERE, M.N. Environmental studies of smart/ self-healing coating system for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 419-428, 2009.
- (8) SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-Healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 307-315, 2008.
- (9) BENITA, S. **Microencapsulation Methods and Industrial Applications**. 2ª Edição. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- (10) ASTM B 117 – 09 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- (11) ASTM D 714 – Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.
- (12) GARCÍA, S.J.; FISCHER, H.R.; WHITE, P.A.; MAREDL, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J.M.C, HUGHES, A.E. Self-Healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, 2011. P. 142-149.
- (13) SHCHUKIN, D.G.; ZHELUDKEVICH, M.; YASAKAU, K.; LAMAKA, S.; FERREIRA. M.G.S.; MÖHWALD, H. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. **Advanced Materials**, v. 18, 2006. P. 1672-1678.
- (14) CHO, S.H.; WHITE, S.R.; BRAUN, P.V. Self-Healing Polymer Coatings. **Advanced Materials**, v, 21, 2009, p. 645-649.

- (15) LAMAKA, S.V.; ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; SERRA, R.; POZNYAK, S.K.; FERREIRA, M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. *Progress in Organic Coatings*, v. 58, 2007, p. 127-135.
- (16) SZABÓ, T.; MOLNÁR,-NAGY, L.; BOGNÁR, J.; NYIKOS, L.; TELEGDI, J. Self-Healing microcapsules and slow release microspheres in paints. *Progress in Organic Coatings*, v. 72, 2011, p. 52-57