
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação de um revestimento anticorrosivo com efeito de autorreparação com sistema bicomponente

Fernando Cotting^a, Idalina Vieira Aoki^b

Abstract

Coatings systems may fail early for different reasons, leading to an unexpected corrosive attack on the metallic surface. For this reason, the inspection and maintenance processes are often performed. Nonetheless, these interventions generate economic and environmental impacts and the development of self-healing coatings is expected. The encapsulation of repairing agents, like film forming agents in polymeric microcapsules is an excellent strategy to provide the self-healing ability to coating systems. After the encapsulation process, the microcapsules containing the repair agent are incorporated into the coating during application on the metallic surface. When the paint system is mechanically damaged, the microcapsules are broken and release the repair agent into the damaged site. So, the metallic substrate could be protected again, increasing the maintenance intervals. In this work a self-healing coating system was developed, by the individual microencapsulation of an epoxy resin and its polyamide hardener, resulting in a two-component self-healing system. The release of the encapsulated agents was observed by optical microscopy and confirmed by the Raman spectroscopy technique. In addition to the excellent self-healing effect demonstrated by the EIS and SVET techniques, the coating system containing the microcapsules showed a better performance in adhesion and anticorrosion properties, when compared to the traditional coating system.

Keywords: self-healing, polymeric microcapsules, epoxy bicomponent

Resumo

Os sistemas de pintura podem vir a falhar precocemente por diferentes razões, causando um ataque corrosivo inesperado no metal a ser protegido. Por esta razão, os processos de inspeção e repintura são realizados frequentemente. Como estas intervenções geram impactos econômicos e até mesmo ambientais, o desenvolvimento de sistemas de pintura capazes de se autorregenerarem é cada vez mais almejado. O encapsulamento de agentes de reparação, com propriedades de formação de filme, em microcápsulas poliméricas é uma excelente estratégia para fornecer ao sistema de pintura a capacidade de autorreparação. Após o processo de encapsulamento, as microcápsulas contendo o agente de reparação são incorporadas na preparação da tinta, para que então o sistema de pintura seja aplicado sobre a estrutura metálica. Quando o sistema de pintura é danificado mecanicamente, as microcápsulas são rompidas e liberam o agente de reparação no local danificado. Desta maneira o substrato

^a Doutor – Universidade de São Paulo

^b Professora Doutora – Universidade de São Paulo

metálico fica novamente protegido, aumentando assim os intervalos de inspeção e repintura. Neste trabalho foi desenvolvido um sistema autorreparador com formador de filme bicomponente, através do microencapsulamento de uma resina a base de epóxi e do seu endurecedor a base de poliamida. A liberação dos agentes de reparação encapsulados foi observada pela microscopia óptica e comprovada pela técnica de espectroscopia Raman. Além de apresentar excelente efeito de autorreparação comprovado pelas técnicas de EIE e SVET, o sistema de pintura contendo as microcápsulas apresentou um melhor desempenho nas propriedades de aderência e de impermeabilidade, quando comparado ao sistema de pintura tradicional.

Palavras-chave: autorreparação, microcápsulas poliméricas, epóxi bicomponente

Introdução

O método mais utilizado para proteger os materiais metálicos da corrosão é o da aplicação de sistemas de pintura, evitando assim o contato do substrato metálico com as espécies corrosivas do meio [1–3]. Porém, os sistemas de pintura estão sujeitos a falhas causadas por diferentes agentes, que podem expor a superfície metálica novamente. Por este motivo, ações de inspeção e repintura devem ser realizadas periodicamente nas estruturas metálicas pintadas, para garantir a efetividade destes sistemas [4]. No entanto, os processos de repintura geram impactos econômicos e ambientais, tornando necessário o desenvolvimento de sistemas de pintura com proteção ativa, ou seja, que não necessitem de intervenção humana [5].

Os sistemas de pintura ativos são mais conhecidos como tintas autorreparadoras, que adquirem esta habilidade após a incorporação de componentes específicos durante a sua preparação. Estes componentes, em sua grande maioria, são constituídos de partículas inorgânicas (nanocontainers) carregadas com inibidores de corrosão ou partículas orgânicas (micro/nanocápsulas) contendo formadores de filme em seu núcleo [6]. Uma vez que o agente de reparação é aprisionado, este é incorporado na tinta, que é aplicada sobre a superfície metálica. Esta aditivação faz com que o sistema de pintura fique com um “estoque” de proteção em toda a sua extensão, pois quando for danificado o agente de reparação será liberado, protegendo novamente o substrato metálico naquele ponto de ataque [5,7].

Devido às excelentes propriedades anticorrosivas oferecidas por sistemas de pintura epóxi dois componentes, o desenvolvimento de um sistema autorreparador contendo microcápsulas carregadas com este agente de reparação é de grande interesse. No entanto, a alta reatividade do agente de cura destas resinas pode limitar o desenvolvimento destes sistemas autorreparadores [8].

Este trabalho visa desenvolver e avaliar um sistema de pintura autorreparador bicomponente. A avaliação da efetividade do encapsulamento será feita pela técnica de espectroscopia Raman e por microscopia óptica. As microcápsulas obtidas foram incorporadas em uma tinta epóxi com alto teor de sólidos, na proporção de 10 % e 15 % e a tinta aditivada será aplicada sobre chapas de aço carbono ABNT 1020. O efeito autorreparador da tinta foi avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e pela técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET), após a realização de um defeito mecânico nos diferentes sistemas de pintura. Os sistemas de pintura também foram avaliados pela técnica de EIE e por ensaios de aderência (método *pull-off*), com o objetivo de verificar se a aditivação das microcápsulas não está perturbando as propriedades de barreira, adesão ou coesão da tinta.

Metodologia

Obtenção das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

A preparação das microcápsulas foi realizada segundo o método proposto por Cotting [9]

Determinação da eficiência de encapsulamento

A seguinte metodologia foi utilizada para a determinação da quantidade de material encapsulado nas diferentes microcápsulas desenvolvidas. Uma amostra de 1,0 g de cada tipo de microcápsula foi macerada em um almofariz na presença de um solvente. As microcápsulas contendo a resina epóxi foram maceradas na presença do solvente diclorometano e as microcápsulas contendo o endurecedor foram maceradas na presença de etanol. Após o processo de maceração, o material foi submetido a um banho ultrassônico por 5 minutos e posteriormente filtrado a vácuo. O material retido no papel de filtro foi novamente lavado com o solvente, macerado e filtrado novamente, para garantir a total extração do material encapsulado das amostras.

A solução filtrada (solvente + material encapsulado) e o material retido no papel de filtro (polímero) foram colocados em uma estufa sob a temperatura de 60 °C por 48 horas. Após esta etapa, o material filtrado e o material retido foram pesados para que fosse possível determinar a fração de material encapsulado e a fração de polímero em cada amostra. A porcentagem de material encapsulado presente na amostra foi determinada pela eq.(1).

$$\% \text{ material encapsulado} = \frac{\text{massa do material filtrado após evap solvente}}{\text{massa total inicial do material a ser encapsulado}} \times 100 \quad (1)$$

Preparação dos corpos de prova de aço carbono ABNT 1020

Os corpos de prova de aço carbono foram submetidos a um jateamento abrasivo com granalhas de aço angular G-25 e limpos com jato de ar seco. Após a limpeza com o jato de ar seco, os corpos de prova foram limpos com um pincel de cerdas macias para efetuar a remoção de qualquer particulado que ainda estivesse sobre a superfície. Foram jateados 96 corpos de prova e o perfil de rugosidade desejado era um perfil entre 60 e 80 µm, confirmado por medidas com um rugosímetro.

Incorporação das microcápsulas na tinta

As microcápsulas foram adicionadas em uma tinta epóxi alto teor de sólidos *surface tolerant*, que atende a norma PETROBRAS N-2680. Elas foram dispersas no diluente da tinta epóxi na proporção 50/50 %. A quantidade de microcápsulas adicionada na tinta foi de 10% e 15 % em relação à massa de sólidos totais.

Aplicação do esquema de pintura

As camadas de revestimento foram aplicadas com o uso de uma pistola *airless*, e a espessura final seca especificada para o sistema de pintura aplicado foi de 600 micrometros. Foi aplicado um sistema de pintura com três camadas e além da variação da concentração de aditivo na tinta, houve a variação do aditivo nas diferentes camadas aplicadas. Como a terceira camada do sistema é uma camada de acabamento, esta não foi aditivada. A Figura 1 apresenta o esquema de pintura utilizado e as variações estudadas.

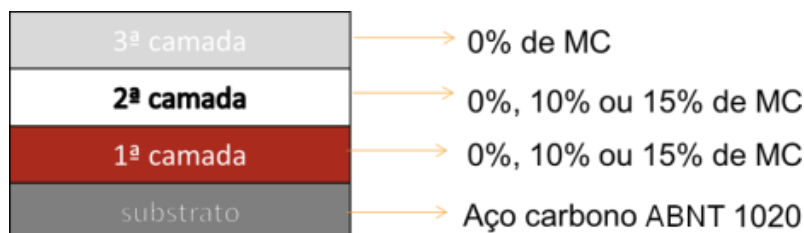


Figura 1 - Esquema de pintura e as cores das tintas utilizadas nos corpos de prova de aço carbono ABNT 1020. As cores do esquema representam as cores das tintas utilizadas nas diferentes camadas

A Tabela 1 apresenta a composição de cada camada de tinta aplicada, para as diferentes condições de estudo. As siglas utilizadas podem ser compreendidas pela seguinte identificação: as letras EP representam que o sistema autorreparador é do tipo epóxi bicomponente. Os três dígitos que aparecem após as letras indicam qual camada está sendo aditivada. Por fim, a quantidade de aditivo incorporada em cada camada é representada pelo número 10 ou pelo número 15, a letra C corresponde à presença das microcápsulas e as letras SC correspondem às amostras sem microcápsulas. Então, se tomarmos como exemplo a amostra EP020_10C podemos identificá-la como: sistema aditivado com microcápsulas, na quantidade de 10 % e aditivada apenas na segunda camada do sistema de pintura.

Por conta da limitação na detecção de correntes iônicas pelo eletrodo vibratório, em camadas de tintas muito espessas [10], foram preparados corpos de prova onde apenas uma camada de tinta foi aplicada, na cor branca. A camada de tinta seca especificada para estes ensaios foi de 200 μm e a identificação destes corpos de prova seguiu a mesma lógica dos sistemas de pintura aplicados em três camadas. Como foram preparados corpos de prova apenas com uma camada de tinta para os ensaios de SVET, as nomenclaturas utilizadas foram do tipo EP0, EP1_10C e EP1_15C.

Tabela 1 - Composição das diferentes camadas de tinta aplicadas sobre o aço carbono ABNT 1020 para o sistema autorreparador bicomponente

Conjunto de amostras	1ª Camada	2ª Camada	3ª Camada	Siglas
1	SC	SC	SC	EP000
2	SC	10 C	SC	EP020/10C
3	SC	15 C	SC	EP020/15C
4	10 C	SC	SC	EP100/10C
5	10 C	10 C	SC	EP120/10C
6	15 C	SC	SC	EP100/15C
7	15 C	15 C	SC	EP120/15C

Obs.: C = com cápsulas e SC = sem cápsulas

Medida de aderência dos sistemas de pintura pelo método *pull-off*

As medidas de aderência pelo método de *pull-off* foram realizadas 21 dias após a aplicação da última camada de tinta nos corpos de prova para garantir a cura total da tinta. Utilizando o equipamento PATTI Quantum digital, as medidas foram realizadas em três pontos de cada chapa. O pistão utilizado nos ensaios foi o pistão F-8 e os pinos (stubs) possuíam 0,5” de diâmetro. O adesivo utilizado foi o adesivo epóxi bicomponente da marca J-B Weld. Os ensaios foram realizados e interpretados de acordo com a norma ABNT NBR 15877 [113].

Medidas de EIE

As medidas de EIE foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando um eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat})}$, um contra eletrodo de platina de área exposta aproximada de 12 cm^2 e o eletrodo de trabalho sendo as chapas de aço carbono pintadas com uma área exposta de $4,26 \text{ cm}^2$. A área foi delimitada fixando um tubo de vidro, com cola de silicone de cura neutra, sobre os corpos de prova pintados.

As amostras foram testadas em duas condições. A primeira condição foi sem a execução de defeitos nas tintas, com o objetivo de verificar se a presença das microcápsulas prejudicaria o desempenho do sistema de pintura. A segunda condição foi com a realização de um defeito de aproximadamente 200 micrometros de diâmetro na região de ensaio, para avaliar a capacidade de autorreparação nas amostras aditivadas. O defeito foi realizado com uma microbroca manual.

A faixa de frequências analisada nas amostras sem defeito foi de 100 kHz a 10 mHz, com uma perturbação senoidal no potencial de 20 mV rms x EOC e foram adquiridas 10 medidas por década de frequência. Para as amostras com defeito, a faixa de frequência utilizada foi de 50 kHz a 5 mHz, empregando uma perturbação de potencial senoidal de 10 mV rms x EOC e também foram adquiridas 10 medidas por década de frequência. As amostras com defeito ficaram expostas ao ar atmosférico por sete dias após a confecção do defeito, para permitir a cura do material de autorreparação antes das medidas de EIE. Foram realizadas medidas de EIE após 6, 24, 48 e 168 horas de imersão do eletrodo de trabalho em uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L.

Exame visual das amostras para a caracterização do grau de empolamento

Após os ensaios de EIE nas amostras sem defeito, foi feita a avaliação do grau de empolamento nas regiões dos corpos de prova que ficaram imersos. A classificação do grau de empolamento foi realizada seguindo a norma ASTM D 714 [11].

Medidas com o SVET

Os ensaios de SVET foram realizados em um equipamento da marca Applicable Electronics, controlado pelo software ASET-Sciencewares. Os ensaios de SVET foram conduzidos sobre corpos de prova pintados com apenas uma camada (com espessura aproximada de $200 \mu\text{m}$) de tinta nas seguintes condições: sem microcápsulas, com 10 % de microcápsulas e com 15 % de microcápsulas. A tinta aplicada sobre o substrato foi intencionalmente danificada com o auxílio de um estilete e os corpos de prova aditivados ficaram expostos ao ar atmosférico por

7 dias antes de serem imersos no eletrólito. O eletrólito utilizado nos ensaios de *SVET* foi uma solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L. Em todos os ensaios de *SVET* a distância entre a superfície analisada e o eletrodo vibratório foi de 100 μm e a distância entre os pontos horizontais adjacentes em que as medidas de correntes iônicas foram realizadas foi de 50 μm . Os defeitos realizados nas tintas, para os ensaios de *SVET*, foram feitos com uma única passada da lâmina de corte na região danificada e com comprimento entre 3 mm e 4 mm.

Resultados e discussão

Obtenção e caracterização das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi

A

apresenta as imagens de MEV das microcápsulas produzidas contendo a resina epóxi. Através da análise visual das imagens é possível observar que as microcápsulas obtidas possuem uma larga distribuição de tamanho, não sendo observadas microcápsulas maiores que 50 μm .

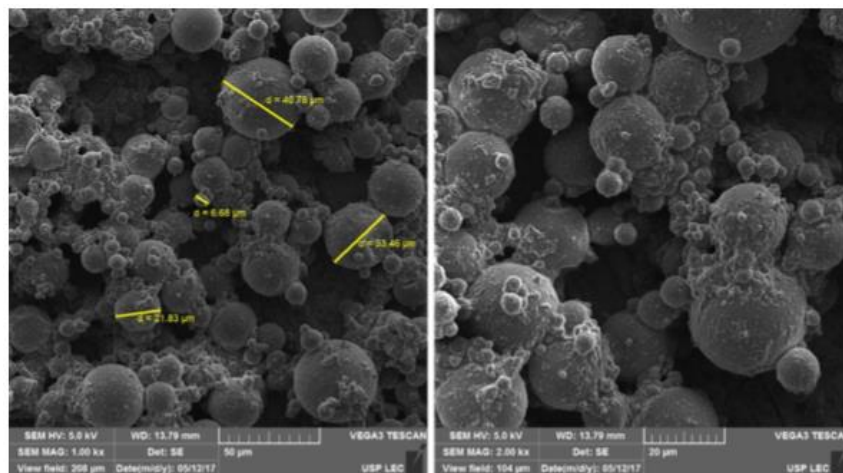


Figura 2 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) obtidas a partir da emulsão da resina epóxi

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas através de microscopia óptica das microcápsulas intactas e das microcápsulas rompidas. Como pode ser visto pela Figura 3B, após as microcápsulas serem pressionadas foi liberado um material líquido com características físicas semelhantes às características físicas da resina epóxi, indicando que o microencapsulamento da resina epóxi foi realizado com sucesso.

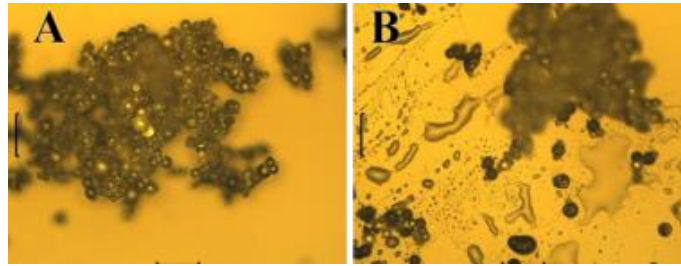


Figura 3 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico A) microcápsulas intactas e B) microcápsulas rompidas mecanicamente.

A caracterização química das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi foi realizada através da técnica de espectroscopia Raman. Na são apresentados os espectros Raman da resina epóxi antes do processo de encapsulamento, das microcápsulas rompidas contendo a resina epóxi e das microcápsulas intactas contendo a resina epóxi.

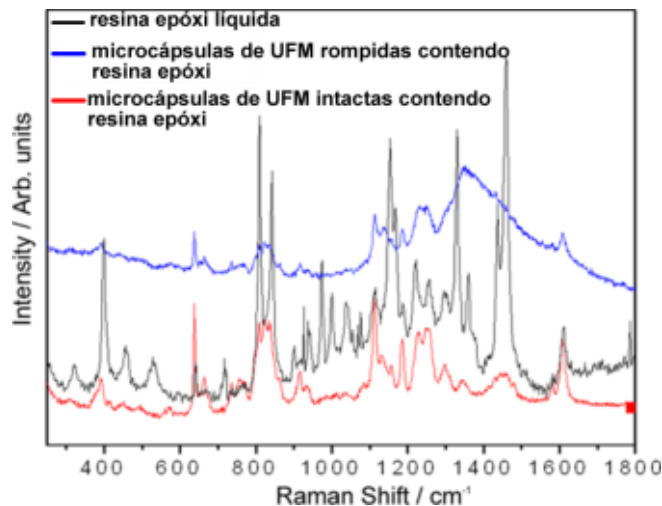


Figura 4 - Espectros Raman obtidos das amostras de resina epóxi, de microcápsulas rompidas contendo a resina epóxi e de microcápsulas de UFM intactas

Usualmente as resinas epóxi são produtos de formulação comercial, sendo assim não há um espectro Raman disponível na literatura que seja específico para o composto em questão. No entanto, podemos identificar algumas bandas e picos, que são característicos de grupos presentes nestas resinas.

Pela análise dos espectros apresentados na , nota-se que os picos característicos para as resinas epóxi foram observados em todas as amostras analisadas, comprovando que o material presente no núcleo das microcápsulas corresponde à resina epóxi. É possível identificar picos provenientes da resina epóxi no espectro obtido para a amostra “microcápsulas intactas”, pois a parede polimérica das microcápsulas que envolvem o núcleo é uma parede muito fina, permitindo que o laser atinja a resina encapsulada. Contudo, podemos identificar nestas amostras a presença do polímero poli(ureia-formaldeído-melamina), que apresenta uma banda na região de 1438 a 1470 cm^{-1} ,

ao qual está associada ao estiramento do CH₂ nas estruturas N-CH₂-N e CH₂-OH, respectivamente [12].

A fração determinada da resina encapsulada (eficiência do encapsulamento), presente em 1 grama de produto, foi de 78 ± 1 %, sendo assim, em 1 grama de microcápsulas, 0,78 gramas correspondem a massa da resina epóxi microencapsulada. Esta quantidade da resina encapsulada está dentro da eficiência de encapsulamento desse tipo de resina apresentada em outros trabalhos da literatura [8,13–16], onde foram encontrados valores entre 70 e 90 % de resina epóxi na massa analisada de produto final.

Obtenção e caracterização de microcápsulas de poliestireno (PS) contendo endurecedor para resina epóxi

Com o objetivo de verificar se haviam sido formadas microcápsulas após o processo de microencapsulamento do endurecedor à base de poliamida por extração de solvente, uma amostra do material encapsulado foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 5 apresenta a imagem obtida através da análise por MEV, onde partículas esféricas podem ser vistas, mostrando que foi possível a obtenção das microcápsulas de poliestireno. É possível observar através das imagens que há uma microcápsula rompida, que apresenta uma parede bem espessa e diversos núcleos que servem para o armazenamento do endurecedor. A morfologia observada do núcleo destas partículas é característica de microcápsulas obtidas através do processo de evaporação de solvente [17,18], fazendo com que estas microcápsulas sejam caracterizadas como microcápsulas polinucleares [18].

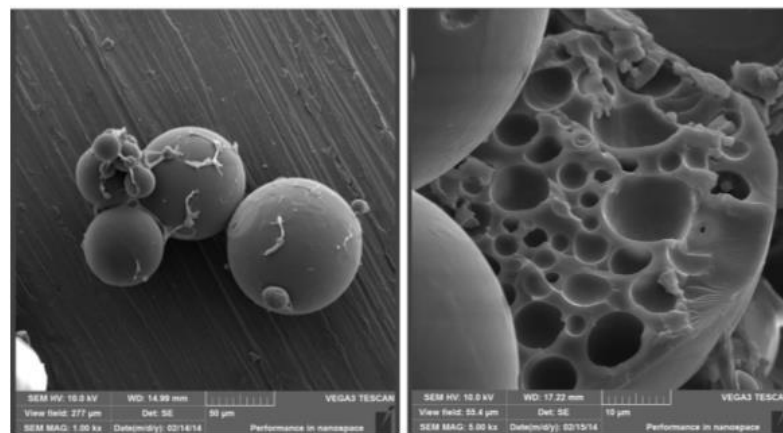


Figura 5 - Imagens obtidas por MEV das microcápsulas de poliestireno pelo método de extração de solvente

A

Figura 6 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica das microcápsulas de poliestireno intactas e das microcápsulas de poliestireno rompidas. Como pode ser observado na

Figura 6B, as microcápsulas de poliestireno liberaram um material líquido após serem rompidas, indicando o sucesso no microencapsulamento do endurecedor. Também pode ser notado que a quantidade de material liberada é muito menor do que a quantidade liberada das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina), isto ocorre devido ao fato das microcápsulas de poliestireno serem polinucleares e as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) serem, em sua maioria, mononucleares, fazendo com que uma maior quantidade de material esteja presente no núcleo dessas microcápsulas [8,15,19,20].

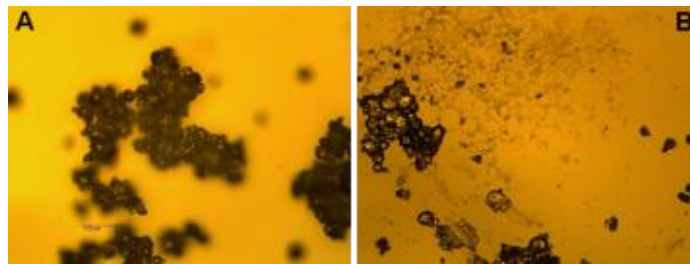


Figura 6 - Imagens obtidas com o auxílio de um microscópio óptico A) microcápsulas de poliestireno intactas e B) microcápsulas de poliestireno rompidas mecanicamente

A caracterização química das microcápsulas de poliestireno contendo o endurecedor a base de poliamida foi realizada pela técnica de espectroscopia Raman. As amostras analisadas foram: o polímero poliestireno, o endurecedor a base de poliamida e as microcápsulas rompidas. A apresenta os espectros obtidos para as amostras.

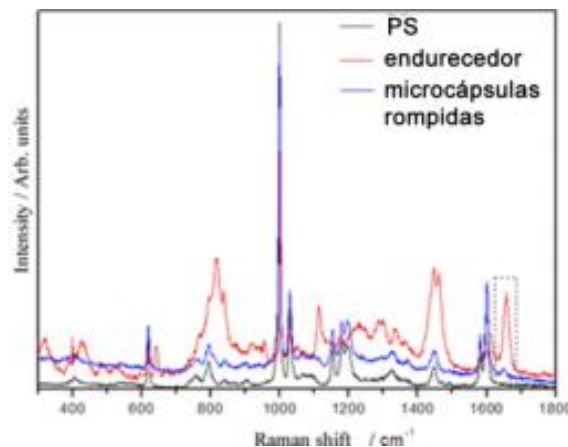


Figura 7 - Espectros Raman do polímero poliestireno (PS), do endurecedor à base de poliamida e microcápsulas rompidas contendo o endurecedor

O espectro Raman do poliestireno apresentou o comportamento padrão esperado para este composto [21,22], sem indicação de bandas que não fossem decorrentes do mesmo. Não há na literatura um padrão para o espectro Raman do endurecedor, pois o composto é uma formulação comercial. Contudo, sabe-se que este tipo de endurecedor apresenta grupos carbonila, o que é confirmado pela forte banda na região de 1656 cm^{-1} (

). Por ser um grupamento não existente no poliestireno, esta banda pode ser utilizada para determinar a existência ou não do endurecedor nas microcápsulas, após serem rompidas. Então, ao analisarmos o espectro para a amostra com as microcápsulas rompidas, podemos identificar a presença de uma banda com baixa intensidade em 1650 cm^{-1} , comprovando que o endurecedor está presente nas microcápsulas de poliestireno. A baixa intensidade desta banda se deve à baixa concentração do endurecedor no sistema.

A eficiência do encapsulamento do endurecedor, presente em 1,0 g de produto, foi de $18 \pm 1\%$. Sendo assim, em 1 g de produto, 0,18 g corresponde a massa do endurecedor. Sabendo que a quantidade de resina epóxi em 1,0 g de microcápsulas é de 0,78 g e a quantidade de endurecedor em 1,0 g de microcápsulas é de 0,18 g, a aditivação do sistema autorreparador bicomponente foi realizada de maneira que a proporção resina/endurecedor fosse de 2:1. Por esta razão, para cada 1,0 g de microcápsulas contendo a resina epóxi adicionadas à tinta, foram adicionados 2,2 g de microcápsulas contendo o endurecedor.

Aditivação e aplicação da tinta com o aditivo autorreparador bicomponente sobre chapas de aço carbono ABNT 1020

Durante a etapa de aditivação da tinta utilizada, não foram encontradas dificuldades e as microcápsulas apresentaram uma boa dispersão na tinta sem a necessidade de realizar uma dispersão prévia no diluente da mesma, como também não apresentaram qualquer tipo de aglomeração durante a etapa de homogeneização. Os valores determinados de espessura de camada seca, em micrômetros, não apresentaram variações superiores a 12 %, mostrando que a aplicação do sistema protetor foi realizada com sucesso e de forma adequada.

Medidas de aderência pelo método *pull-off* dos corpos de prova pintados com e sem o aditivo autorreparador bicomponente.

Os locais dos diferentes corpos de prova, onde foram realizados os ensaios de aderência pelo método *pull-off*, apresentaram um valor de espessura média de $512 \pm 22\ \mu\text{m}$. Esta baixa amplitude entre os valores de espessura nas regiões de ensaio é importante para que haja uma boa reprodutibilidade dos resultados obtidos durante as medidas de aderência.

A Tabela 2 apresenta os valores de tensão de arrancamento da tinta e o tipo de falha observada nos diferentes sistemas de pintura, após a realização dos ensaios de aderência pelo método *pull-off*. Analisando os valores médios de tensão de arrancamento, podemos observar que o aditivo bicomponente, em todas as condições estudadas, promoveu uma melhora na propriedade de aderência da tinta. Em algumas condições, o valor de tensão de arrancamento apresentada foi duas vezes maior do que o valor obtido para a amostra sem as microcápsulas, atingindo valores próximos aos valores mínimos exigidos para um sistema de pintura do tipo epóxi com alto teor de sólidos. Mesmo que a tensão de arrancamento da tinta sem aditivos não tenha apresentado o valor mínimo esperado de 12 MPa de tensão de arrancamento, os valores obtidos entre as diferentes condições de ensaio podem ser utilizados para uma comparação.

Tabela 2 - Resultados de aderência pelo método *pull-off* representados pelos valores de tensão de arrancamento e tipo de falha observado

Amostra	Valor médio da tensão de arrancamento (MPa)	Desvio padrão	Tipo de falha
E000	6,5	0,7	Adesiva B/C

EP100_10C	9,5	0,3	Adesiva B/C
EP020_10C	9,3	0,6	5 % coesiva em D, 93 % adesiva B/C e 2 % coesiva em C
EP120_10C	11,8	0,6	5 % coesiva em C, 2% coesiva em D, 83% coesiva em Y e 10 % adesiva B/C
EP100_15C	12,2	0,6	70% coesiva em Y e 30 % adesiva C/D
EP020_15C	9,3	0,1	95 % adesiva B/C e 5 % adesiva C/D
EP120_15C	13,8	0,1	2 % coesiva em B, 5 % coesiva em C e 93 % coesiva em Y

A Figura 8 apresenta o aspecto da região dos corpos de prova em que foram realizados os ensaios de aderência (à esquerda) e os seus respectivos pinos (à direita), utilizados durante os ensaios de destacamento. Como os ensaios de aderência foram realizados em 3 diferentes locais de cada chapa e os ensaios apresentaram uma boa reprodutibilidade, optou-se por apresentar apenas as imagens correspondentes ao ensaio realizado na posição central das chapas. Estas imagens foram utilizadas para a caracterização do tipo de falha apresentado pelos diferentes sistemas de pintura descritos na Tabela 2. Pela análise visual das regiões onde a tinta foi destacada e pelos pinos de destacamento, percebe-se que a presença do aditivo autorreparador bicomponente alterou o tipo de falha apresentado pelo revestimento sem aditivo, avaliado nos ensaios de aderência. A falha passou de predominantemente adesiva para coesiva, o que mostra os ganhos no comportamento geral de adesão do sistema aditivado. As imagens revelam que quanto maior a concentração de microcápsulas, principalmente na primeira camada (vermelha) do sistema de pintura, maior a aderência entre a primeira e segunda camada (branca) do sistema pela diminuição da falha adesiva entre essas camadas. Esta observação pode ser feita pela observação das regiões de ensaio das amostras EP100_10C e EP100_15C, onde há menor participação das falhas adesivas do tipo B/C no corpo de prova aditivado em 15 % em relação aos corpos de prova aditivados com 10%.

A aditivação das microcápsulas apenas na segunda camada do sistema de pintura, também teve uma contribuição no aumento da aderência da tinta, pois os valores de tensão de destacamento apresentados para as amostras EP020_10C e EP020_15C são maiores do que o valor apresentado para o sistema sem aditivação, mas a participação da falha adesiva entre as camadas B/C é significativa. No entanto, a aditivação na primeira camada teve uma maior influência no aumento da aderência entre as duas primeiras camadas de tinta aplicada, devido à predominância da falha tipo coesiva na amostra EP100_15C.

Quando a aditivação foi realizada nas duas primeiras camadas do sistema de pintura, o aspecto dos corpos de prova EP120_10C e EP120_15C ilustraram o sinergismo entre a aditivação nas duas camadas e o tipo de falha foi praticamente um somatório do comportamento de falhas adesivas e coesivas observado para as amostras aditivadas na primeira e segunda camada, isoladamente, mas com menor participação de falha adesiva entre B/C.

Entre as condições avaliadas, a amostra EP120_15C apresentou o melhor desempenho na avaliação da aderência pelo método *pull-off*, pois além de apresentar um alto valor de tensão de destacamento, a ruptura ocorreu na camada da cola utilizada.

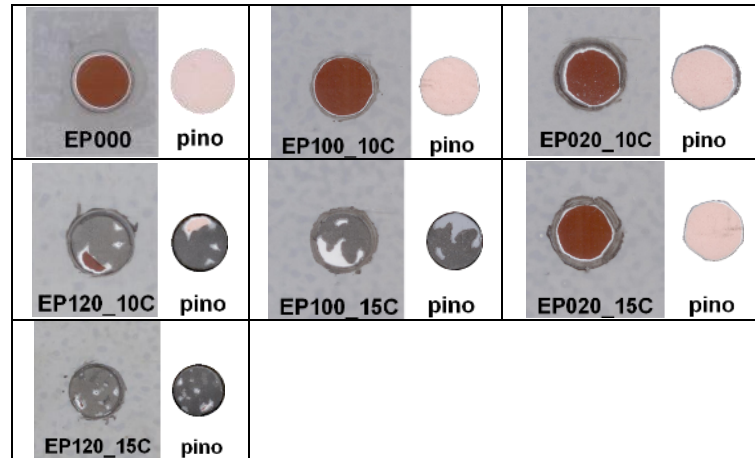


Figura 8 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos

Resultados de EIE para os sistemas de pintura aditivados com o aditivo autorreparador bicomponente sem a realização de um defeito

As regiões selecionadas para os ensaios de EIE das amostras contendo o aditivo autorreparador bicomponente e sem defeito apresentaram uma espessura de camada seca média de $527 \pm 19 \mu\text{m}$. Os diagramas de impedância foram obtidos após 6 h, 24 h, 48h, 7 dias e 28 dias de imersão no eletrólito, para as amostras sem defeito. A

apresenta os diagramas de EIE obtidos para as diferentes condições de aditivação das microcápsulas em estudo e para a condição sem aditivação, após 6, 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L.

Pelos diagramas apresentados após 6 horas de imersão, na Figura9, é possível notar que o aditivo bicomponente não perturbou as propriedades anticorrosivas da tinta, pois os valores de módulo de impedância em BF das amostras aditivadas ficaram muito próximos ao valor apresentado para a amostra sem aditivo, indicando que a resistência dos sistemas aditivados é muito próxima ao do sistema de pintura sem aditivação. A sobreposição das constantes de tempo em AF, apresentadas pelos diagramas de - ângulo de fase x log f, também confirmam que a presença do aditivo não prejudicou as propriedades de proteção por barreira da tinta [23]. Praticamente todos os sistemas de pintura apresentaram um desempenho igual ou superior ao do sistema de pintura sem aditivação, após 6 horas de imersão.

Após 24 horas de imersão há uma diminuição mais acentuada nos valores do módulo de impedância das amostras EP020_10C e EP020_15C, que foram aditivadas apenas na segunda camada. Este efeito indica que houve uma maior penetração do eletrólito para estas duas condições de aditivação, após este período de imersão. Esta maior penetração do eletrólito pode estar associada à criação de caminhos preferenciais, quando o sistema de pintura é aditivado apenas na segunda camada, prejudicando a propriedade de selagem da camada mais externa. Para este tempo de imersão, não são observadas alterações significativas para os outros sistemas de pintura aditivados, como também não são observadas alterações para o sistema de pintura sem aditivação.

Após 48 horas de imersão, o sistema de pintura sem microcápsulas apresentou uma grande diminuição em sua impedância em BF, assumindo um valor de módulo de impedância em BF muito próximo aos valores apresentados pelas amostras EP020_10C e EP020_15C. Para este período de imersão, nenhum dos sistemas autorreparadores apresentaram variações

significativas em seu comportamento eletroquímico, indicando que a presença do aditivo bicomponente nos sistemas de pintura não foi capaz de perturbar a tinta de forma significativa

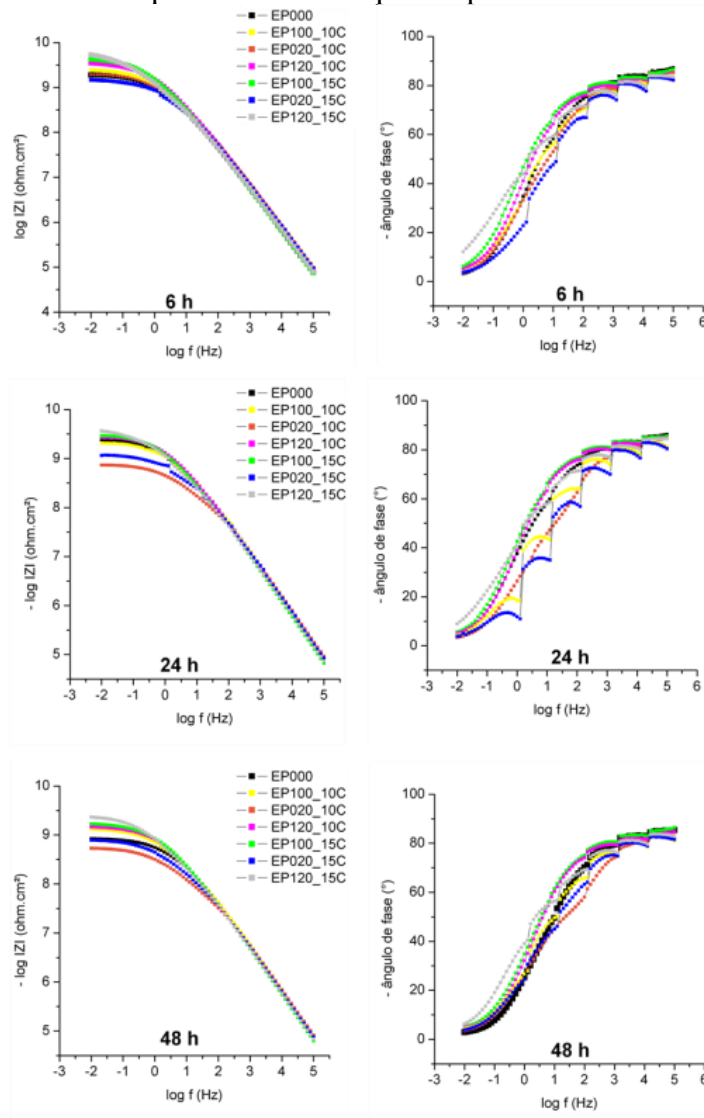


Figura 9 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

A Figura 10 apresenta os diagramas de EIE obtidos para os sistemas de pintura contendo o aditivo autorreparador e para o sistema de pintura sem aditivação, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias.

Na Figura 10 se pode observar que houve pequenas variações na resposta dos sistemas de pintura entre o tempo avaliado de 48 horas (

) e o tempo de imersão de 7 dias, pois os valores de módulo de impedância em BF permaneceram praticamente iguais após 7 e 28 dias de imersão. Além disto, os diagramas -ângulo de fase x log f são praticamente constantes durante todo o tempo de imersão, sugerindo que as propriedades de barreira das amostras estudadas foram pouco afetadas. As principais alterações observadas pelos sistemas em estudo foram feitas após 24 horas de

imersão das amostras, devido à permeação do eletrólito. O efeito de barreira não foi prejudicado durante o período total de 28 dias de imersão, sendo que os sistemas E120-15C e E120 – 10C até mostraram leve melhora da resistência com o tempo.

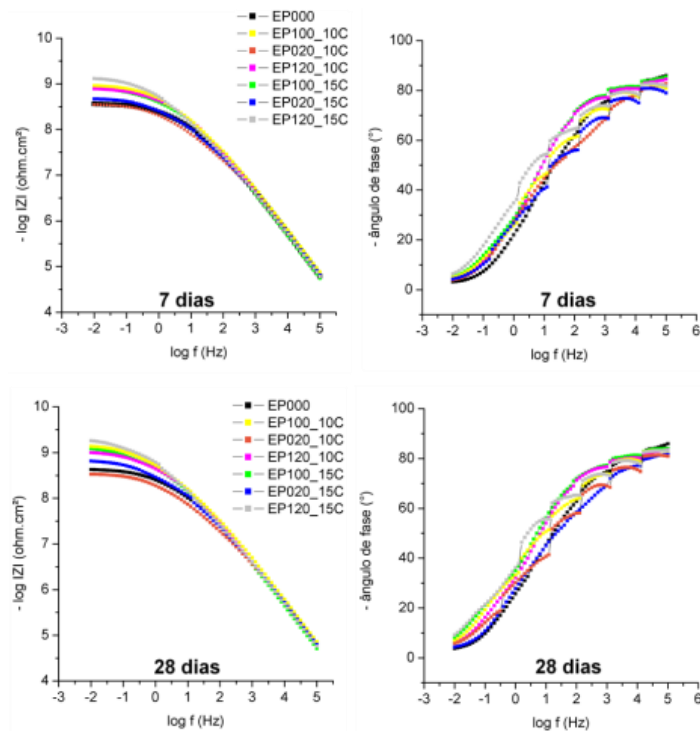


Figura 10 - Diagramas de EIE para o sistema de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação do aditivo autorreparador bicomponente, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 7 e 28 dias

Após o tempo de imersão de 28 dias no eletrólito, não foram observados visualmente empolamentos nos sistemas de pintura que continham o aditivo autorreparador bicomponente. As regiões foram fotografadas e são apresentadas na Figura 11. Pelas imagens apresentadas podemos confirmar que nenhuma das amostras aditivadas apresentou pontos de empolamento na área em que ficaram sob imersão. Este resultado faz com que todas as amostras aditivadas se enquadrem na classificação 10 da norma ASTM D-714 [24]. Já a condição do sistema sem aditivos mostrou empolamento classificado como 8D e esse resultado corrobora os resultados de EIE apresentados anteriormente, em que o sistema sem aditivação apresentou um dos menores valores de módulo de impedância em baixas frequências após 28 dias de imersão.

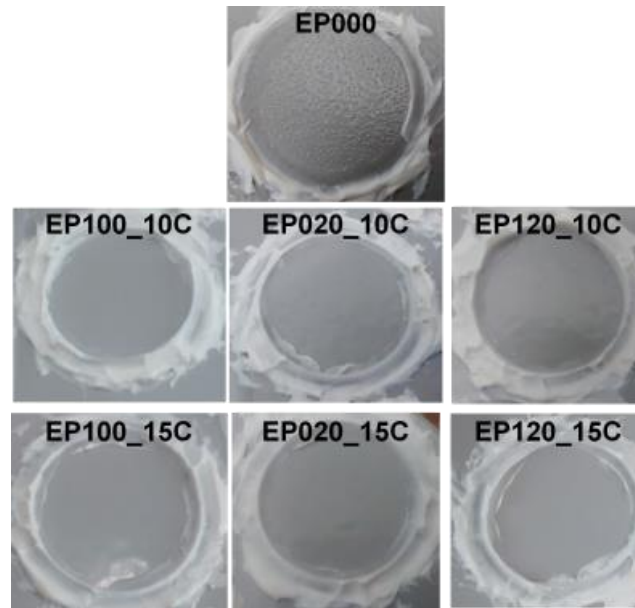


Figura 11 - Imagens fotográficas da região imersa durante os ensaios de EIE para as diferentes condições avaliadas

Resultados de EIE para os sistemas de pintura aditivados com o aditivo autorreparador bicomponente com a realização prévia de um defeito

As regiões selecionadas para os ensaios de EIE, nas chapas contendo o aditivo autorreparador bicomponente com defeito, apresentaram uma espessura de camada seca média de $521 \pm 13 \mu\text{m}$. Com o objetivo de avaliar o efeito autorreparador dos diferentes sistemas de pintura analisados, as medidas de EIE foram realizadas após 6 horas de imersão no eletrólito. Para avaliar a resistência dos filmes de autorreparação, foram realizadas medidas de EIE após 24 h, 48 h e 7 dias imersão das amostras em NaCl 0,1 mol/L.

A

apresenta os diagramas de EIE dos sistemas de pintura nas diferentes condições de aditivação e na condição onde não há aditivação das microcápsulas. Para uma melhor discussão do efeito autorreparador, também foram plotados os diagramas dos sistemas de pintura sem microcápsulas (E000) com defeito e sem defeito.

Os diagramas de Bode ($\log IZI \times \log f$) apresentados após 6 horas de imersão para as amostras sem aditivação mostram que o defeito provocado no sistema de pintura foi capaz de prejudicar drasticamente as suas propriedades de proteção. Na condição sem aditivo e com defeito há uma grande diminuição no comportamento capacitivo puro do sistema de pintura em relação à condição sem defeito, que pode ser confirmado pela diminuição dos valores de módulo de impedância nas regiões de BF e o aparecimento de outra constante de tempo, em baixas frequências, nos diagramas de Bode de -ângulo de fase $\times \log f$.

Devido à região danificada não possuir material de reparação, também pode ser observada uma grande diminuição na resistência à transferência de carga do sistema avaliado (EP000). Pelos diagramas de -ângulo de fase $\times \log f$, a constante de tempo nas regiões de AF relacionada ao revestimento, não apresenta valores significativos de proteção. No entanto, uma nova constante de tempo pode ser observada em regiões de frequências mais baixas e pode ser associada às reações de interface metal/eletrólito.

Os sistemas de pintura aditivados e danificados apresentaram um comportamento semelhante entre si. Pelos diagramas de $\log IZI \times \log f$, nas regiões entre 50 kHz a 100 Hz, os sistemas de pintura aditivados apresentaram um comportamento capacitivo muito semelhante ao do revestimento intacto. Esta resposta obtida para os sistemas aditivados está associada à autorreparação do sistema de pintura pela liberação dos agentes de reparação (resina epóxi e endurecedor de poliamida) na região do defeito. Porém, devido à presença do defeito e pela menor espessura do filme de autorreparação frente ao sistema de pintura original, a resposta dos sistemas aditivados apresenta um patamar na região de frequências entre 100 e 10 Hz, que está relacionado com a resistência do filme de autorreparação formado. A impedância ou resistência apresentada entre os filmes de autorreparação não apresentou uma sequência lógica, onde se espera que a maior concentração de aditivo resulte em um filme mais resistente.

Pelos diagramas de -ângulo de fase $\times \log f$, duas constantes de tempo bem definidas são observadas para os sistemas de pintura autorreparadores. A constante de tempo observada nas regiões de AF está relacionada ao filme de autorreparação. Para esta constante de tempo são observados altos valores de ângulo de fase e uma larga amplitude de frequências alcançadas, confirmando que o filme de autorreparação possui propriedades de proteção muito próximas as do sistema de pintura sem defeito (E000). A constante de tempo observada nas regiões de BF está relacionada aos fenômenos de interface metal/eletrólito, indicando que o filme autorreparador formado não bloqueou totalmente estas reações. No entanto, esta constante de tempo está deslocada para regiões mais baixas de frequência, quando comparada com a constante de tempo do revestimento sem aditivo e com defeito, mostrando que as reações de interface na presença dos aditivos possui uma cinética mais lenta [25].

Verifica-se que, após 48 horas de imersão no eletrólito, não foram observadas variações significativas no comportamento eletroquímico dos filmes de autorreparação formados nos sistemas de pintura contendo o aditivo bicomponente. Estes resultados mostram que o filme autorreparador formado possui uma boa resistência nestas condições de imersão, o que é uma característica das resinas epóxi reticuladas com agentes de cura à base de poliamida. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados apresentados por Liu et al. (2012) [26], onde o comportamento da tinta aditivada e danificada foi muito semelhante ao comportamento da tinta sem aditivação e sem defeito.

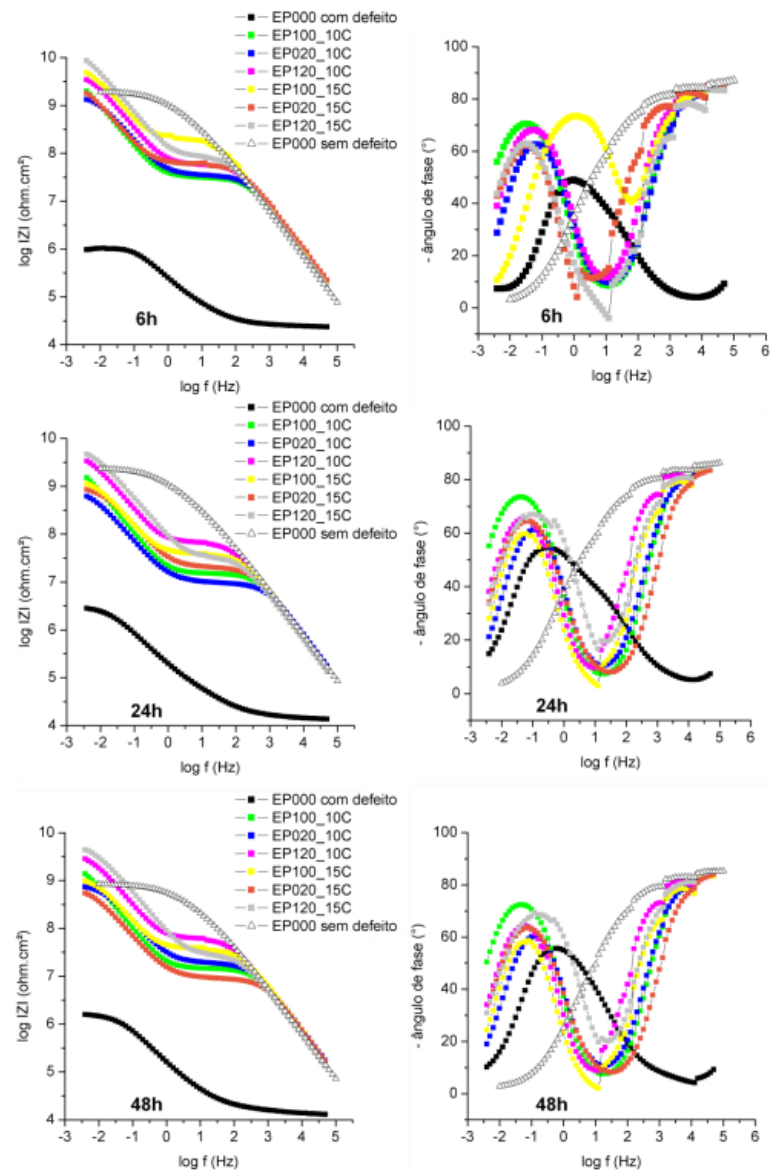


Figura 12 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador bicomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

Ensaio de SVET para o sistema de pintura autorreparador bicomponente

Os mapas de densidade de correntes iônicas resultantes dos ensaios de SVET são apresentados na

. Devido à alta espessura dos sistemas de pintura estudados, os ensaios de SVET foram realizados em amostras onde apenas a primeira camada do sistema de pintura foi aplicada sem aditivos e com o aditivo autorreparador bicomponente, na proporção de 10 e 15 % de aditivação. A espessura média da camada de tinta seca determinada para as amostras dos ensaios de SVET foi de $203 \pm 4 \mu\text{m}$.

Pelos mapas de *SVET* apresentados, para as duas amostras aditivadas, nota-se uma atividade catódica de baixa intensidade na região do defeito após 6 horas de imersão no eletrólito, pela detecção de densidades de corrente iônicas catódicas em torno de $-2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$. Como possuem um valor muito baixo e por serem correntes resultantes de reações catódicas, estas correntes iônicas não são preocupantes. Além disto, a atividade eletroquímica da superfície é muito menor do que a situação sem microcápsulas, comprovando o efeito autorreparador oferecido pelo sistema bicomponente tanto na condição de aditivção de 10 %, quanto na condição de aditivção de 15 %. Após 12 horas e 24 horas de imersão, as amostras aditivadas não apresentaram correntes iônicas na região do defeito, revelando que os filmes autorreparadores formados apresentaram uma alta resistência ao eletrólito utilizado nos ensaios. Outra observação importante a ser feita é que não são observadas correntes iônicas fora da região do defeito, mostrando que não foram criados caminhos preferenciais para a penetração do eletrólito.

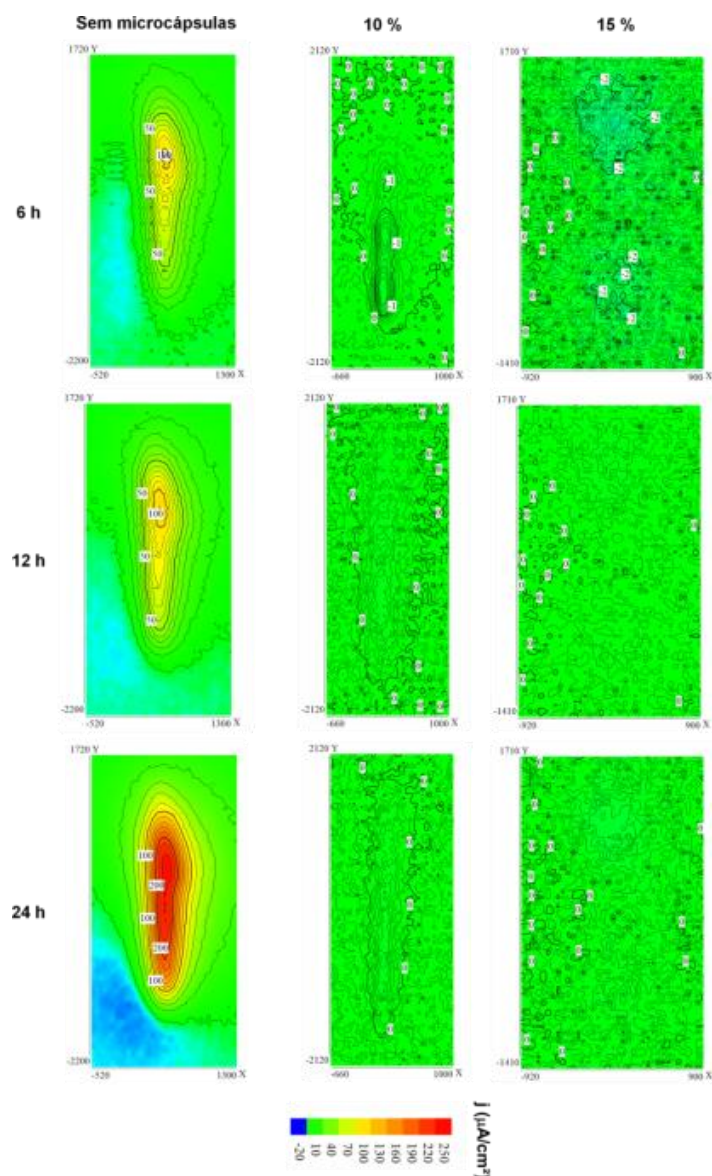


Figura 13 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de *SVET* para as amostras sem o aditivo

bicomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo,
após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L

Conclusões

Foi possível a obtenção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi. Foi determinada uma grande quantidade de resina epóxi nas microcápsulas, resultando em uma fração mássica de 78 % de eficiência de encapsulamento.

Foi possível a obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo o endurecedor à base de poliamida através do método de evaporação de solvente. A morfologia polinuclear das microcápsulas obtidas resultou em uma baixa quantidade de endurecedor nas microcápsulas, resultando em uma fração mássica de endurecedor na amostra de 18 % de eficiência de encapsulamento. Tanto a presença da resina epóxi quanto a presença do endurecedor dentro das microcápsulas, foi confirmada através da técnica de espectroscopia Raman.

O aditivo autorreparador bicomponente melhorou a propriedade de adesão do revestimento aditivado, diminuiu a formação de bolhas após longos períodos de imersão no eletrólito, não perturbou as propriedades dielétricas da tinta e apresentou um excelente efeito de autorreparação em uma condição de degradação por ação mecânica na tinta. Todas as amostras aditivadas apresentaram um elevado poder de autorreparação até 48 horas de imersão no eletrólito, mas após 7 dias de imersão o filme autorreparador formado nas amostras aditivadas apenas na segunda camada apresentaram uma grande degradação em relação às outras condições estudadas. Estes resultados mostram que a aditivação apenas na segunda camada do sistema de pintura não é a melhor opção entre as condições estudadas.

Os resultados obtidos através deste trabalho indicam que o sistema desenvolvido irá possibilitar o aumento entre os intervalos de repintura nas estruturas, pois fornecerá uma proteção adicional quando a propriedade de barreira da tinta for rompida mecanicamente. Este efeito irá diminuir os custos diretos e indiretos causados pelas ações de repintura e também irá diminuir os impactos ambientais e sociais causados por esta ação de manutenção. Outro aspecto promissor é que alguns sistemas bicomponente podem se polimerizar sob condições de imersão, o que justifica intensificar os estudos para desenvolver sistemas desse tipo

Referências bibliográficas

- [1] SCHWEITZER, P.A. Fundamentals of Corrosion: mechanisms, causes, and preventative Methods. In: New York: Taylor and Francis Group, 2010, p. 416.
- [2] FAZENDA, J.M.R. Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia. In: Blucher (Ed.); **Tintas: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: 2009, p. 1146.
- [3] MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 2011.
- [4] NACE INTERNATIONAL Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, summary of the US FHWA publication No. FHWA-RD-01-156. **Materials Performance**, v. 41, n. 7 (cost of corrosion supplement), p. 12, 2002.
- [5] MATHIAZHAGAN, A; JOSEPH, R. Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating: a review. **International Journal of chemical Engineering and applications**, v. 2, n. 4, p. 228–237, 2011.
- [6] MONTEMOR, M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014.
- [7] COTTING, F.; AOKI, I.V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors.

Surface and Coatings Technology, v. 303, n. Part B, 2016.

[8] LI, Q.; SIDDARAMAIAH; KIM, N.H.; HUI, D.; LEE, J.H. Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 55, p. 79–85, 2013.

[9] F. COTTING. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**. 2017. 237p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

[10] BASTOS, A.C.; DIAS, S.A.S.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M.G.S. Uma introdução à técnica SVET. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 32, n. 2, p. 50–57, 2013.

[11] INTERNATIONAL, A. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. **Order A Journal On The Theory Of Ordered Sets And Its Applications**, v. 2, n. 4, p. 1–6, 2006.

[12] SZABÓ, T.; TELEGDI, J.; NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor - Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 136–142, 2015.

[13] COSCO, S.; AMBROGI, V.; MUSTO, P.; CARFAGNA, C. Urea-formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: Influence of reaction parameters on the encapsulation yield. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 184–192, 2006.

[14] LIU, J.; GONG, G.; ZHONG, Y.; GU, Y.; ZHANG, F. Preparation of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins via in-situ polymerization method. **Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics**, v. 32, n. 5, 2015.

[15] TONG, X.M.; ZHANG, T.; YANG, M.Z.; ZHANG, Q. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1–3, p. 91–97, 2010.

[16] YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Mater.Chem.Phys**, v. 110, n. 15, p. 417–425, 2008.

[17] MALLEPALLY, R.R.; PARRISH, C.C.; MC HUGH, M.A.M.; WARD, K.R. Hydrogen peroxide filled poly(methyl methacrylate) microcapsules: Potential oxygen delivery materials. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 475, n. 1–2, p. 130–137, 2014.

[18] SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1–20, 2003.

[19] YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2–3, p. 417–425, 2008.

[20] MCILROY, D.A.; BLAISZIK, B.J.; CARUSO, M.M.; WHITE, S.R.; MOORE, J.S.; SOTTOS, N.R. Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing Epoxy composites. **Macromolecules**, v. 43, n. 4, p. 1855–1859, 2010.

[21] PALM, A. Raman Spectrum of Polystyrene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1320–1324, 1951.

[22] ANEMA, J.R.; BROLO, A.G.; FELTEN, A.; BITTENCOURT, C. Surface-enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 7, p. 745–751, 2010.

[23] KOPEĆ, M.; SZCZEPANOWICZ, K.; MORDARSKI, G.; PODGÓRNA, K.; SOCHA, R.P.; NOWAK, P.; WARSZYŃSKI, P.; HACK, T. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 97–106, 2015.

- [24] ASTM-INTERNATIONAL Norma ASTM D714-02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. **Order A Journal On The Theory Of Ordered Sets And Its Applications**, v. 2, n. 4, p. 1–6, 2006.
- [25] PLawecka, M.; SNIHIROVA, D.; MARTINS, B.; SZCZEPANOWICZ, K.; WARSZYNSKI, P.; MONTEMOR, M.F. Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvanneal substrates. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 282–293, 2014.
- [26] LIU, X.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, Z.; WANG, S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4976–4980, 2012.