
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 das propriedades de adesão e de autorreparação de uma tinta aditivada com microcápsulas poliméricas contendo um formador de filme

Fernando Cotting^a, Sérgio Henrique Cavallaro^b, Jorge Fernando Perreira Coelho^c, Mônica Marroig^d, André Koebsch^e e Idalina Vieira Aoki^f

Abstract

The search for more efficient protective coating led to the development of painting systems with the power of self-repair. Self-healing paint systems are systems that can protect the metal substrate against corrosion after degradation, where mechanical and chemical degradation are the most studied. For high-thickness paint systems above 200 μm , the incorporation of polymeric microcapsules containing film-forming repair agents is the best alternative to make it self-healing. However, due to the amount of microcapsules added in the paint system (about 10%), to the dimensions of them and because they present a polymer wall of a different material from the paint matrix, there is a great questioning about the decrease of some properties of the paint when there is the addition of this type of material. It is feared that the presence of the microcapsules will decrease the barrier and adhesion/cohesion properties of the paint. In this work the adhesion properties of a paint containing polymeric microcapsules were evaluated by pull-off method. The painting system was also evaluated by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and the localized scanning vibrating electrode technique (SVET). From the results obtained in this study it was possible to verify that the presence of the microcapsules did not disturb the adhesion/cohesion properties of the paint, still showing a superior performance when compared to the paint system without microcapsules. From the electrochemical tests it was possible to verify that the microcapsules did not affect the paint performance. The paint system containing the microcapsules showed a significant self-healing effect when subjected to a mechanical defect.

Keywords: self-healing, pull-off adhesion, polymeric microcapsules, SVET, EIS.

Resumo

A busca por revestimento protetivos mais eficientes levou ao desenvolvimento de sistemas de pintura com o poder de autorreparação. Os sistemas de pintura autorreparadores são sistemas capazes de proteger novamente o substrato metálico contra o fenômeno da corrosão, após sofrerem algum tipo de degradação, onde as degradações mecânicas e as degradações químicas são as mais estudadas. Para sistemas de pintura de alta espessura, acima de 200 μm , a incorporação de microcápsulas poliméricas contendo agentes de reparação formadores de filme é a melhor alternativa para torná-lo autorreparador. No entanto, devido à quantidade de microcápsulas adicionada no sistema de pintura (em torno de 10%), às dimensões destas e por apresentarem uma parede polimérica de um material diferente da matriz da tinta, há um

^a Doutor - Escola Politécnica/USP

^b Mestrando – Escola Politécnica USP

^c Engenheiro – TBG

^d Consultora – Petrobras

^e Consultor – Petrobras

^f Doutora – Docente na Escola Politécnica/USP

grande questionamento em relação à diminuição de algumas propriedades da tinta quando há a adição deste tipo de material. Teme-se que a presença das microcápsulas diminua as propriedades de barreira e de adesão/coesão da tinta. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades de adesão de uma tinta contendo microcápsulas poliméricas, através de medidas pelo método *pull-off*. O sistema de pintura também foi avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e pela técnica localizada de varredura por eletrodo vibratório (SVET). Pelos resultados obtidos nesse estudo foi possível verificar que a presença das microcápsulas não perturbou as propriedades de adesão/coesão da tinta, mostrando ainda um desempenho superior quando comparado ao sistema de pintura sem microcápsulas. Por meio dos ensaios eletroquímicos foi possível verificar que as microcápsulas não afetaram o desempenho da tinta. O sistema de pintura contendo as microcápsulas apresentou um efeito significativo de autorreparação quando submetido a um defeito mecânico.

Palavras-chave: *pull-off*, microcápsulas poliméricas, autorreparação, SVET, EIS.

Introdução

Os sistemas de pintura com proteção ativa são conhecidos como tintas autorreparadoras [1-3]. As tintas autorreparadoras são capazes de se autorregenerar após serem danificadas, para que a proteção contra a corrosão do substrato metálico não seja prejudicada nestas condições [1-6]. A grande vantagem de um sistema de pintura autorreparador é que não há a necessidade da intervenção humana para que o reparo no sistema de pintura seja realizado. A propriedade de autorreparação pode ser conferida ao sistema de pintura após a incorporação de componentes específicos na tinta, durante a sua preparação. Estes componentes, em sua grande maioria, são constituídos por nanocontainers carregados com inibidores de corrosão ou partículas micro/nanocápsulas contendo formadores de filme em seu núcleo [3,5-9]. O encapsulamento de formadores de filme em microcápsulas poliméricas é uma excelente estratégia para tornar uma tinta autorreparadora diante de um defeito mecânico, pois o formador de filme será capaz de regenerar a proteção por barreira conferida pelo sistema de pintura antes da degradação [10-12]. Após o microencapsulamento do formador de filme as microcápsulas carregadas são incorporadas na tinta durante a sua preparação (antes da aplicação), para que então a tinta contendo as microcápsulas possa ser aplicada normalmente sobre o substrato metálico. Este processo faz com que o sistema de pintura fique com um “estoque” de proteção em toda a sua dimensão, pois desta maneira haverá um formador de filme inativo até que haja uma descontinuidade por ação mecânica no sistema de pintura, que também irá romper as microcápsulas, fazendo com que o formador de filme seja liberado e ativado.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar um sistema de pintura autorreparador contendo microcápsulas poliméricas, carregadas com uma resina a base de éster de epóxi. Utilizar ensaios de aderência pelo método *pull-off* para avaliar a influência das microcápsulas nas propriedades de adesão e coesão do sistema de pintura e utilizar técnicas eletroquímicas de EIE e SVET para caracterizar e avaliar o possível efeito autorreparador do sistema de pintura.

Metodologia

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. O perfil de rugosidade obtido para

o conjunto de corpos de prova jateados foi entre 60 e 80 μm , confirmados por medidas utilizando um rugosímetro.

A tinta utilizada para este estudo foi uma tinta alto teor de sólidos, *surface tolerant*, que atende a norma PETROBRAS N-2680, com teor de sólidos especificado em $98 \pm 2 \%$. Foi utilizado um esquema de pintura de três camadas e foram empregadas as cores vermelha, branca e cinza para compor as diferentes camadas do sistema de pintura.

A resina à base de éster de epóxi microencapsulada foi a resina éster de epóxi AQ-950, gentilmente doada pela empresa Águia Química. A resina éster de epóxi foi microencapsulada em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) utilizando o método de microencapsulamento de polimerização *in situ* a partir de uma emulsão. O procedimento adotado foi semelhante ao da patente WO 2014/032130 A1 [13].

Aditivação e aplicação da tinta

As microcápsulas foram incorporadas na tinta epóxi alto teor de sólidos (*surface tolerant*), nas proporções mássicas de 10% e de 15 % em relação à massa de sólidos totais especificada pelo fabricante da tinta. Além da variação da proporção mássica de microcápsulas no sistema de pintura, houve a variação das microcápsulas nas diferentes camadas aplicadas. Porém, em nenhum esquema de pintura foram incorporadas microcápsulas na terceira e última camada. Cada camada foi aplicada com uma espessura úmida de aproximadamente 250 μm , resultando em uma espessura total seca de aproximadamente 600 μm . O sistema de pintura foi aplicado utilizando uma pistola *airless*.

A Tabela 1 apresenta a composição de cada camada aplicada do esquema de pintura, indicando as camadas que contém microcápsulas e a sua respectiva proporção. As siglas utilizadas podem ser compreendidas pela seguinte interpretação: a letra E representa o éster de epóxi microencapsulado, os três dígitos que aparecem após a letra “E” indicam qual camada está sendo aditivada e a quantidade de aditivo incorporada em cada camada é representada pelo número 10 ou pelo número 15. Por fim, as camadas que sofreram aditivação possuem a C em seu código e as camadas que não sofreram aditivação possuem as letras SC, indicando a ausência do aditivo.

Tabela 1 - Composição das diferentes camadas de tinta aplicadas, com ou sem microcápsulas, sobre o aço carbono ABNT 1020

| Conjunto de amostras | 1 ^a Camada | 2 ^a Camada | 3 ^a Camada | Siglas |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 1 | SC | SC | SC | E000 |
| 2 | SC | 10 C | SC | E020/10C |
| 3 | SC | 15 C | SC | E020/15C |
| 4 | 10 C | SC | SC | E100/10C |
| 5 | 10 C | 10 C | SC | E120/10C |
| 6 | 15 C | SC | SC | E100/15C |
| 7 | 15 C | 15 C | SC | E120/15C |

Por conta da limitação na detecção de correntes iônicas pelo eletrodo vibratório em camadas de tintas muito espessas, foram preparados corpos de prova onde apenas uma camada de tinta foi aplicada na cor branca sobre o aço carbono. 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 E0, E1_10C e E1_15C.

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 2,54 cm de diâmetro. O adesivo utilizado foi o adesivo epóxi bicomponente da marca J-B Weld. Os ensaios foram realizados e interpretados de acordo com norma ABNT NBR 15877 [14].

Ensaio eletroquímico de EIE

As medidas de EIE foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat})}$, 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 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 analisadas em duas condições, onde a primeira consistiu na avaliação dos sistemas de pintura sem a execução de defeitos, para verificar se a presença das microcápsulas estavam perturbando o desempenho do sistema de pintura. Já 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 com microcápsulas. Para garantir a reprodutibilidade dos defeitos, estes foram realizados com o auxílio de uma microbroca manual. A efetividade dos defeitos foi testada com um multímetro, pelo teste de continuidade de corrente. Os ensaios imersão para a avaliação por EIE foram realizados 14 dias após a aplicação da última camada de tinta nos corpos de prova.

A faixa de frequências analisada nas amostras sem defeito foi de 100 kHz a 10 mHz, com uma perturbação senoidal 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 senoidal de 10 mV rms x EOC e também foram adquiridas 10 medidas por década de frequência. As amostras danificadas ficaram expostas ao ar atmosférico por 48 horas após a confecção do defeito, para que houvesse tempo de curar a resina éster de epóxi liberada de dentro das microcápsulas pelo contato com o oxigênio do ar. Foram realizadas medidas de EIE após 6, 24 e 48 horas de imersão do eletrodo de trabalho em uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L.

Ensaio eletroquímico de SVET

Os ensaios de SVET foram realizados em um equipamento da marca Applicable Electronics, controlado pelo software ASET-Sciencewares. O tratamento de dados foi realizado no software QuikGrid versão 5.4 Foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina/irídio da marca MicroProbes contendo um depósito de platina em sua ponta de aproximadamente 10 μm . Nestes ensaios também foram utilizados dois eletrodos auxiliares de

platina. Os ensaios de SVET foram conduzidos sobre corpos de prova pintados com apenas uma camada (com espessura aproximada de 200 μm) de tinta nas seguintes condições: sem microcápsulas, com 10 % de microcápsulas e com 15 % de microcápsulas. As amostras utilizadas foram cortadas nas dimensões aproximadas de 1,5 x 1,5 cm e as bordas destas amostras foram protegidas com duas camadas de cera de abelha.

A tinta aplicada sobre o substrato foi intencionalmente danificada com o auxílio de um estilete e os corpos de prova aditivados com as microcápsulas ficaram expostos ao ar atmosférico por 48 horas, 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 .

Resultados e discussão

Ensaio de aderência pelo método *pull-off* dos corpos de prova pintados com e sem o aditivo autorreparador monocomponente

Os ensaios de aderência foram realizados após 21 dias da aplicação da última camada do sistema de pintura.

Tabela 2 - Resultados de aderência pelo método *pull-off* representados pelos valores de tensão de ruptura 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 |
| E100_10C | 6,7 | 0,3 | Adesiva B/C |
| E020_10C | 5,9 | 0,2 | Adesiva B/C |
| E120_10C | 6,3 | 0,1 | Adesiva B/C |
| E100_15C | 6,3 | 0,4 | Adesiva B/C |
| E020_15C | 5,7 | 0,3 | Adesiva B/C |
| E120_15C | 6,1 | 0,1 | Adesiva B/C |

A Tabela 2 apresenta os valores de tensão de arrancamento e o tipo de falha observada no sistema de pintura, após a realização do ensaio de aderência pelo método *pull-off* nas diferentes condições estudadas. Pelos valores médios de tensão de arrancamento e pela natureza da falha apresentada para as amostras, não há como afirmar que houve um ganho ou uma diminuição na propriedade de aderência do sistema de pintura na presença das microcápsulas. No entanto, o que chama a atenção neste conjunto de resultados é o baixo valor obtido de tensão de arrancamento para o tipo de tinta aplicado, pois uma tinta que

atende as especificações exigidas pela norma N-2680 deve apresentar uma tensão de destacamento acima de 12 MPa. Como houve um grande cuidado durante a preparação do substrato, que é comprovado pela aderência da primeira camada do sistema de pintura (tinta vermelha) ao substrato, como também houve um grande cuidado com os intervalos de tempo respeitados entre a aplicação das diferentes camadas de tinta, há indícios de que a tinta utilizada não apresentou a qualidade esperada.

A Figura 1 apresenta a 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, nota-se que não há diferenças no tipo de falha entre os diferentes sistemas de pintura estudados. O destacamento ocorreu sempre na interface das camadas vermelha (primeira) e branca (segunda) de tinta, seja nos corpos de prova pintados com ou naqueles sem microcápsulas. Portanto, podemos concluir que as microcápsulas de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina éster de epóxi não prejudicaram as propriedades de aderência do sistema de pintura como um todo. Este é um resultado importante, porque sempre surge o questionamento sobre a aditivção de tintas com microcápsulas quanto à perda de aderência do sistema de pintura por influência da aditivção com as microcápsulas.

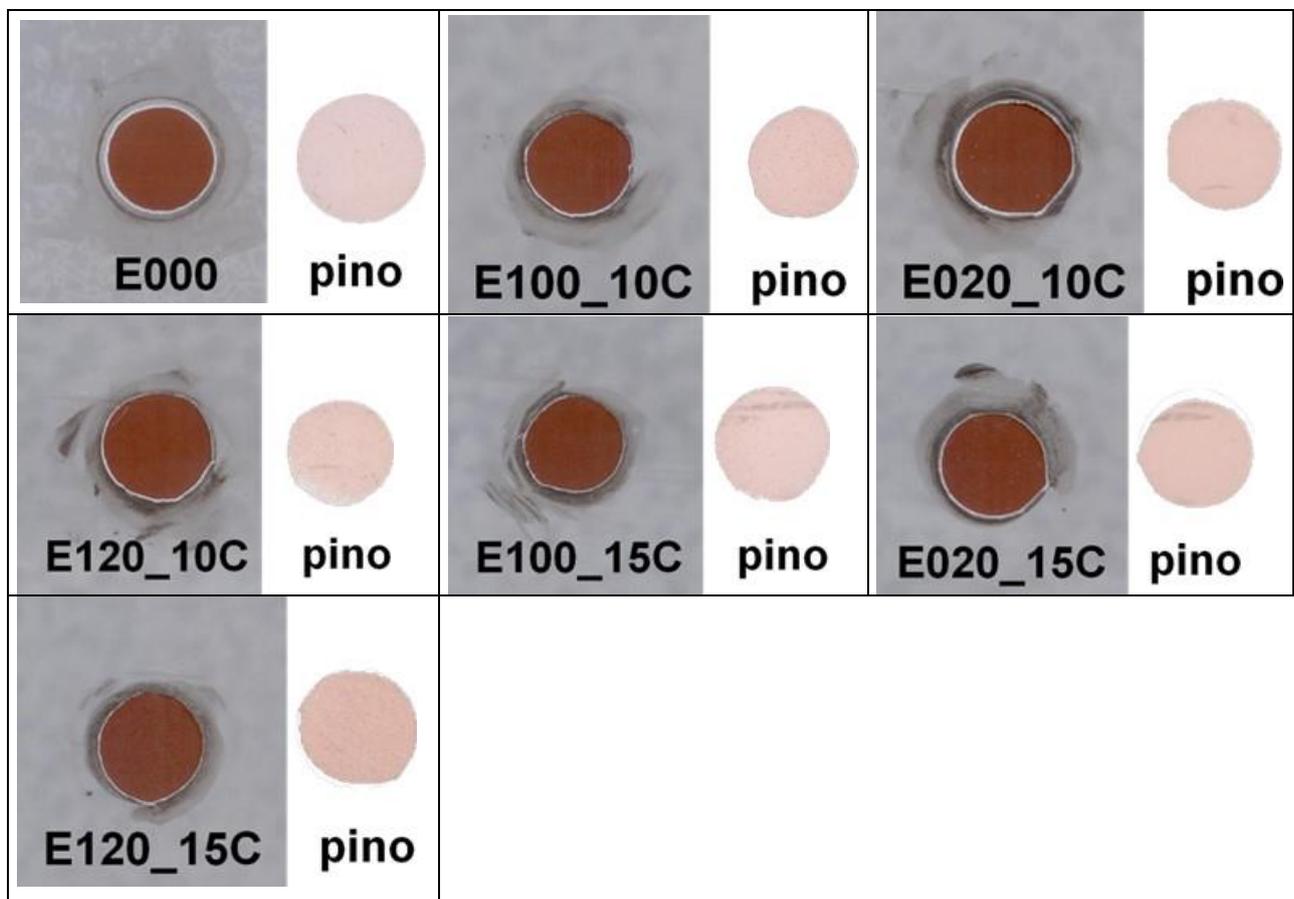


Figura 1 - Aspecto dos corpos de prova após a realização dos ensaios de aderência na posição central e aspecto dos seus respectivos pinos.

Ensaio de EIE para as amostras sem defeito

Os diagramas de impedância foram obtidos após 6 h, 24 h e 48 h de imersão das amostras sem defeito no eletrólito. A Figura 2 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. Na Figura 2, ao observarmos os diagramas de EIE fica claro que a presença do aditivo autorreparador no sistema de pintura perturbou as propriedades anticorrosivas da tinta, pois no diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$, os valores de módulo de impedância na região de baixas frequências (BF), apresentados para as amostras aditivadas, são cerca de uma ordem de grandeza menores do que o sistema de pintura sem aditivação. Este comportamento mostra que a tinta aditivada possui uma menor resistência como barreira em relação ao sistema de pintura sem aditivação.

Esta perturbação do aditivo monocomponente, nos sistemas de pintura aditivados, provavelmente está relacionada a quebra de algumas microcápsulas durante a aplicação da tinta. Este fenômeno leva a liberação de uma parcela da resina éster de epóxi encapsulada, que é quimicamente compatível com a resina epóxi e não causa uma desestabilização no processo de cura e nem mesmo no aspecto visual da tinta aplicada. No entanto, a resina éster de epóxi possui ácidos graxos em sua cadeia, o que gera uma diminuição na resistência do revestimento aplicado. Outra explicação que vale para qualquer aditivo em tintas é que partículas maiores que 10 μm sempre causam diminuição nas propriedades barreira de uma tinta e isso também ocorre com as microcápsulas utilizadas, cujo diâmetro médio está em torno de 30 μm . Os menores valores de módulo de impedância foram obtidos para a maior porcentagem de microcápsulas aditivada na tinta e quando elas foram colocadas apenas na segunda camada.

Através dos diagramas de Bode ($-\text{ângulo de fase} \times \log f$) podemos identificar uma constante de tempo bem definida na região de AF para todas as amostras, que está relacionada com a propriedade de proteção por barreira do revestimento. A presença de uma única constante de tempo, com altos valores de ângulo de fase e abrangendo uma grande faixa de frequências mostra que as regiões avaliadas não possuem defeitos, impossibilitando a visualização das reações de interface metal/eletrólito. Pela avaliação da degradação com o tempo destes sistemas pela técnica de EIE, verifica-se que após 48 horas de imersão, todas as amostras apresentaram uma diminuição proporcional nos valores de módulo de impedância. Este comportamento indica que as microcápsulas perturbaram o comportamento anticorrosivo inicial da tinta, porém não foram capazes de criar caminhos preferenciais para o contato do eletrólito com o substrato. No entanto, se observa no conjunto de amostras aditivadas, que os sistemas de pintura aditivados na primeira e segunda camada (E120), como também os sistemas de pintura aditivados apenas na segunda camada (E020) apresentaram a maior degradação após 48 horas de imersão. Estes resultados indicam que a aditivação das microcápsulas na segunda camada do sistema de pintura não é a melhor opção. Dessa forma, a melhor opção fazer a aditivação sempre na primeira camada do sistema de pintura, seja com 10% ou 15% sobre os sólidos da tinta.

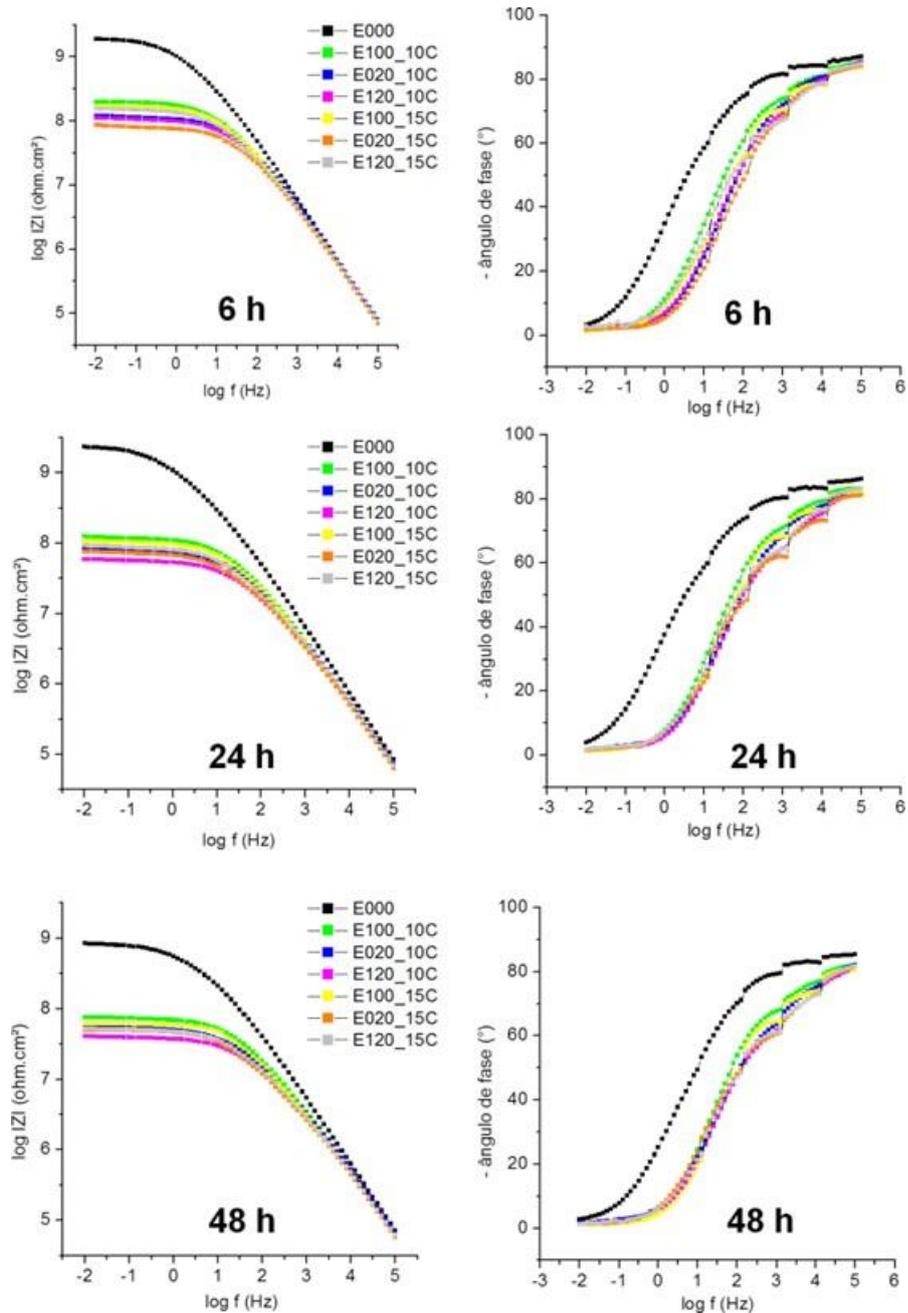


Figura 2 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições de aditivação de microcápsulas contendo a resina éster de epóxi, sem defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

Ensaio de EIE para as amostras com defeito

Com o objetivo de avaliar o efeito autorreparador dos diferentes sistemas de pintura analisados, os ensaios foram conduzidos após 6 horas de imersão no eletrólito. Para avaliar a resistência dos filmes de autorreparação, foram realizadas medidas de EIE após 24 h e 48 h de imersão das amostras no eletrólito. A Figura 3 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 feitas as

curvas dos sistemas de pintura sem defeito E000 e E100_10C. A amostra E100_10C sem defeito foi escolhida, pois apresentou o melhor desempenho anticorrosivo, nas primeiras horas de imersão, entre as amostras aditivadas e sem defeito estudadas.

Pelo comportamento eletroquímico das amostras após 6 horas de imersão, podemos verificar através dos diagramas de Bode $\log |Z| \times \log f$ que todas as amostras aditivadas e com defeito apresentaram valores de módulo de impedância em BF maiores do que o sistema de pintura sem aditivação e com defeito. A maior resistência à transferência de carga apresentada para as amostras aditivadas está associada à formação de um filme protetor na região do defeito, pela liberação éster de epóxi encapsulado, após a execução do defeito, promovendo o efeito de autorreparação. No entanto, o grau de autorreparação promovido por cada sistema aditivado foi influenciado pelas condições de aditivação.

Os sistemas de pintura aditivados apenas na segunda camada (E020) foram os sistemas que apresentaram o menor desempenho de autorreparação, isto porque o material de reparação liberado, durante a execução do defeito, está a uma distância de aproximadamente 200 μm (espessura média da primeira camada) da superfície do aço carbono. Além disto, as amostras aditivadas apenas na primeira camada mostraram que o melhor desempenho autorreparador é oferecido pelo sistema em que há a maior concentração de aditivo (E100_15C), isto muito provavelmente ocorre por conta da maior quantidade de microcápsulas disponíveis na região danificada. As amostras aditivadas nas duas primeiras camadas do sistema de pintura (E120) apresentaram um efeito autorreparador muito semelhante ao da amostra E100_15C e valores muito próximos ao do sistema de pintura sem defeito (E100_10C sem defeito), o que indica que a máxima proteção do agente de autorreparação foi alcançada para estas três amostras.

Nos diagramas de Bode ($-\text{ângulo de fase} \times \log f$) da Figura 3, se observa a presença de duas constantes de tempo bem definidas para as amostras aditivadas e com defeito, após 6 horas de imersão. A constante de tempo em AF está relacionada ao filme autorreparador formado pela resina éster de epóxi, liberada de dentro das microcápsulas quando o sistema de pintura foi danificado. Já a constante de tempo nas regiões de BF está relacionada aos fenômenos de interface que apesar de presentes, são menos ativos do que os fenômenos de interface apresentados pela condição E000.

Pela avaliação da degradação dos filmes de autorreparação verifica-se que os filmes formados pelas amostras E100_15C e E120_15C apresentaram altos valores de módulo de impedância na região de BF. Valores que inclusive estão muito próximos ao da amostra aditivada e sem defeito (E100_10C sem defeito), mostrando que o filme formado na região danificada nas condições de maior concentração de aditivo oferece uma proteção prolongada ao substrato.

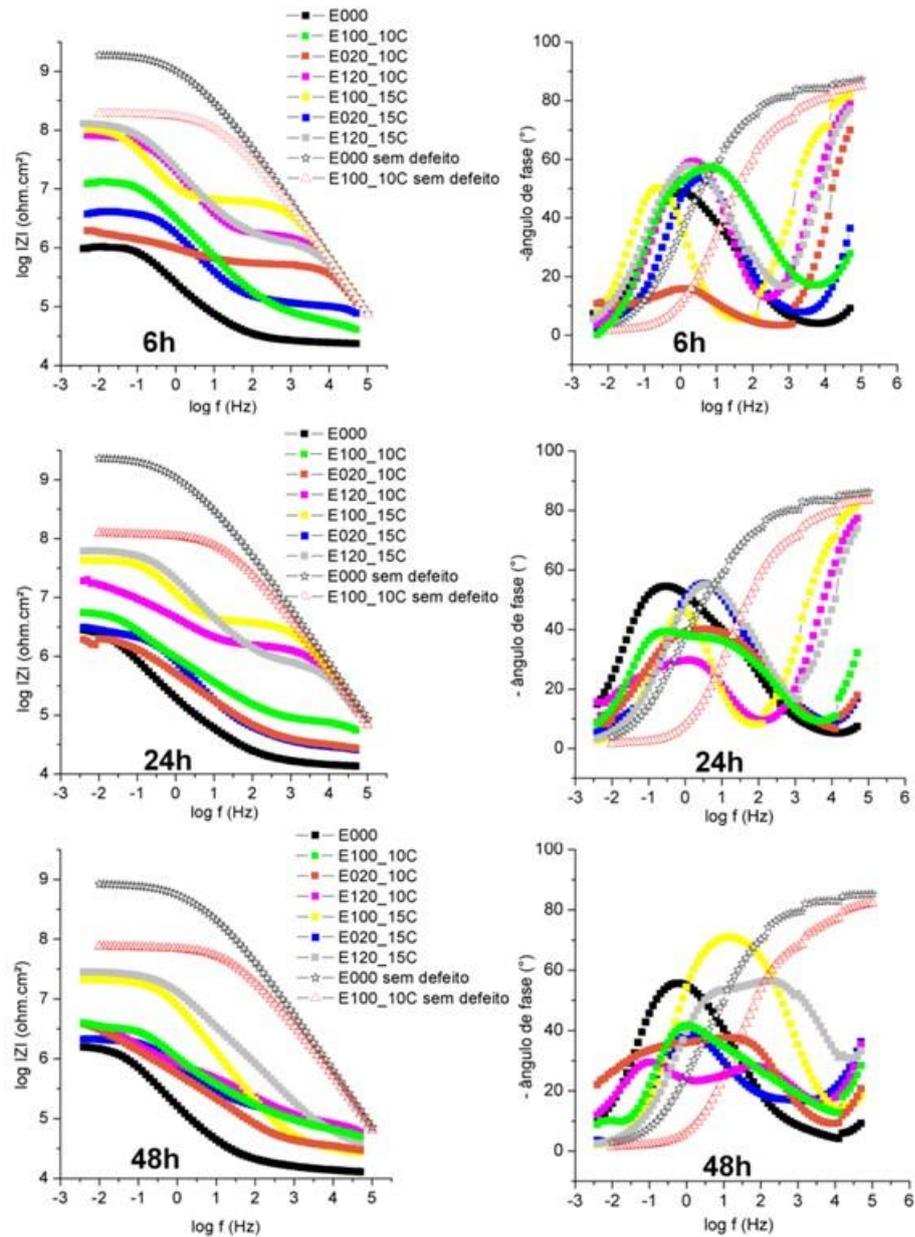


Figura 3 - Diagramas de EIE para os sistemas de pintura sem microcápsulas e com diferentes condições contendo o aditivo autorreparador monocomponente, com defeito e em meio de NaCl 0,1 mol/L, após os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas

Ensaio de SVET

Os mapas de densidade de correntes iônicas resultante dos ensaios de *SVET* são apresentados na Figura 4. A espessura média da camada de tinta seca determinada para as amostras dos ensaios de *SVET* foi de $200 \pm 5 \mu\text{m}$. Pelos mapas de *SVET* apresentados para a amostra sem microcápsulas podemos observar uma região de intensa atividade anódica no centro da imagem. Esta região é o local onde foi feito o corte com o estilete. Portanto, como o aço carbono está totalmente exposto por conta do defeito realizado, as correntes iônicas da reação de oxidação do metal são detectadas, resultando em densidades de corrente por volta de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 6 e 12 horas de imersão. Como nesta amostra não há material de reparação que possibilite proteger o substrato exposto, após 24 horas de imersão há um aumento significativo nos valores de densidades de corrente, resultando em valores próximos a $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Uma região catódica (coloração azul) também pode ser notada nos mapas apresentados, durante todo o ensaio. Esta região é resultante das reações catódicas de redução do oxigênio dissolvido no eletrólito, que inicialmente são detectadas apenas numa região próxima ao defeito. Porém, com o avanço do processo corrosivo, estas regiões catódicas vão se alastrando por conta de algum ponto mais fragilizado do revestimento. Analisando os mapas de *SVET* obtidos para as amostras aditivadas, podemos notar que após 6 horas de imersão apenas a amostra aditivada em 10% apresentou atividades iônicas anódicas e catódicas. No entanto, os valores de densidade de corrente determinados na região do defeito para esta amostra são muito baixos em relação aos valores apresentados para a amostra sem aditivo. Este comportamento comprova o efeito autorreparador da tinta aditivada pela formação de um filme protetor na região danificada. Com o aumento do tempo de imersão não se observam densidades de correntes anódicas e catódicas expressivas nas amostras aditivadas, provando que o filme de autorreparação possui um efeito protetor prolongado.

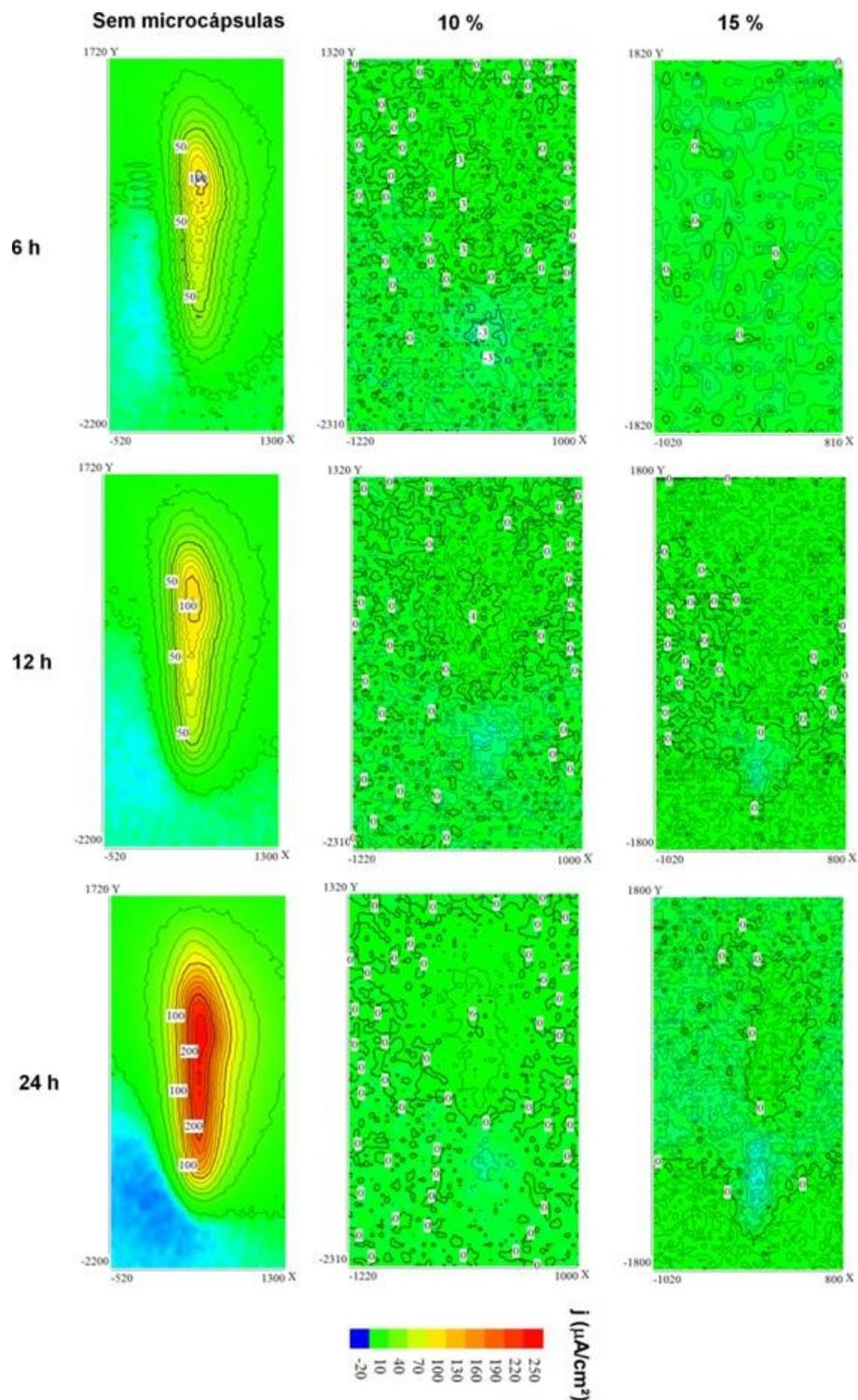


Figura 4 - Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de *SVET* para as amostras sem o aditivo monocomponente, com 10 % de aditivo e com 15% de aditivo, após 6, 12 e 24 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L

Conclusões

A aditivação do sistema de pintura com o aditivo autorreparador causou uma diminuição da impedância total do sistema de pintura, mostrando que houve uma certa perturbação do sistema de pintura na presença deste material. No entanto, o efeito de autorreparação pode ser comprovado para todas as amostras contendo microcápsulas através das técnicas eletroquímicas empregadas neste trabalho.

A maior concentração de microcápsulas no sistema de pintura proporcionou um melhor filme de autorreparação, onde as camadas aditivadas em 15% apresentaram um melhor desempenho anticorrosivo do que as camadas aditivadas em 10%. Além disso, aditivação das microcápsulas apenas na segunda camada do sistema de pintura não apresentou efeitos de autorreparação satisfatórios, devido à dificuldade do agente de reparação chegar até o substrato.

Os ensaios de adesão por *pull-off* apresentaram resultados inferiores aos esperados para este tipo de esquema de pintura testado. Não foi possível evidenciar o porquê de tão baixo valor. A presença das microcápsulas não influenciou, tampouco alterou os resultados independentemente da camada aplicada ou da quantidade de microcápsulas adicionada à tinta.

Referências bibliográficas

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] LANG S, ZHOU Q. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. **Prog Org Coatings** 2017;105:99–110. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.11.015.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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 galvaneal substrates. **Electrochimica Acta**, v.140, p. 282–293, 2014.
- [8] CHENAN A, RAMYA S, GEORGE RP, KAMACHI MUDALI U. Hollow mesoporous zirconia nanocontainers for storing and controlled releasing of corrosion inhibitors. **Ceram Int** v 40, p57–63, 2014.

-
- [9] LIU X, ZHANG H, WANG J, WANG Z, WANG S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surf Coatings Technol**, v.206:4976–80, 2012.
- [10] KHORASANI SN, ATAEI S, NEISIANY RE. Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly(melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes. **Prog Org Coatings**; v.111, p.99–106, 2017.
- [11] BEHZADNASAB M, ESFANDEH M, MIRABEDINI SM, ZOHURIAAN-MEHR MJ, FARNOOD RR. Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. **Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp**, v. 457, p.16–26, 2014. [12] SURYANARAYANA C, RAO KC, KUMAR D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Prog Org Coatings**, v.8, p.63-72, 2008.
- [13] PETROBRAS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, I.V. AOKI, M. G. LACHTERMACHER, J.F. C COELHO, KOEBSCH A, FERREIRA P.A. **Revestimento Autorregenerante contendo agentes de autorreparação**, WO2014032130A1, 28 agosto de 2012.
- [14] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15877: pintura industrial - ensaio de aderência por tração. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.