# FERNANDO COZIM MELGES

Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona

# FERNANDO COZIM MELGES

# Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona

# Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de punho

Assinatura do autor: FERNANDO COZIM MEL

Assinatura do orientador: \

# Catalogação-na-publicação

Melges, Fernando Cozim

Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona. / F. C. Melges -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

157 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Corrosão 2.Ciclo Térmico 3.Revestimento autorreparador 4.Plasticidade reversa 5.Microesferas de policaprolactona I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

MELGES. F. C. Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Aprovado em: 14/04/2022

#### Banca Examinadora

Prof. Dr. Idalina Vieira Aoki

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Fernando Cotting

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

Julgamento: Aprovado

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina Vieira Aoki, por todos os ensinamentos e orientações durante o percurso deste trabalho. Nestes anos de convivência, a sua dedicação, apoio e vários puxões de orelha me tornaram um pesquisador melhor e contribuíram muito para o meu crescimento pessoal.

Aos meus pais queridos, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e me deram suporte e amor incondicional, durante o meu mestrado e toda minha vida.

Ao meu irmão, e melhor amigo, que sempre esteve comigo e me deu forças para a conclusão deste trabalho e em outras incontáveis situações durante esses últimos anos.

Aos meus companheiros de laboratório: Brunela Pereira da Silva, Daniel Valério, Felipe Garcia Nunes, Jivago Santana de Sá Reis, Mariel Amparo Fernandez Aramayo, Paulo Edson da Silva Junior e Suelen da Rocha Gomes. Obrigado pelo companheirismo, discussões, descontrações e suporte no laboratório e fora dele. A amizade de vocês foi fundamental para a conclusão do meu mestrado.

Aos funcionários do departamento de engenharia química, pelo suporte, atenção e simpatia, em especial aos técnicos Denise e Tadeu, pelo apoio em etapas cruciais deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Proteção e Corrosão do IPT, Márcio e Emerson, pelo seu suporte e solicitude no jateamento dos corpos de prova.

À Universidade de São Paulo e a Escola Politécnica da USP, por fornecerem a infraestrutura e o curso de pós-graduação, e por oferecerem um ambiente tão próspero para o crescimento intelectual e pessoal.

Às empresas Hunstman e Evonik pelo envio de amostras para a pesquisa, indispensáveis para a realização deste estudo.

À CAPES, pelo financiamento da pesquisa.

#### **RESUMO**

MELGES. F. C. Avaliação da autorreparação e proteção contra corrosão de aço carbono por revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O uso de revestimentos orgânicos é o método mais utilizado para a proteção de metais contra a corrosão, porém, esse método falha em prover a proteção necessária quando o revestimento é danificado. Essa falha inerente do uso de revestimentos é o motivo fundamental do estudo e desenvolvimento de revestimentos autorreparadores, que são uma ótima alternativa para lidar com essa adversidade. O objetivo do presente trabalho foi elaborar e estudar um revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona, capaz de reparar defeitos no filme mediante um aumento na temperatura, que promoverá a plasticidade reversa do revestimento e a mobilidade das microesferas de policaprolactona, que preenchem a região do defeito. Primeiramente, o método para a obtenção das microesferas de policaprolactona foi aperfeiçoado e as microesferas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração a laser, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia confocal associada à espectroscopia Raman para a determinação de sua morfologia e diâmetro médio e sua caracterização química. Depois foram estudadas diferentes formas de dispersão das microesferas no revestimento e foram realizados experimentos por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e FTIR para se investigar a cura do revestimento preparado. Em seguida, estudou-se, por meio de MEV, microscopia confocal associada à espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET), a reparação promovida pela plasticidade reversa e pela fusão das microesferas de policaprolactona, individualmente e em conjunto. Por fim, testes em câmara de névoa salina, ensaios de ciclo térmico e ensaios de aderência foram realizados. O revestimento preparado foi capaz de reduzir a extensão de um defeito realizado mediante tratamento térmico, pelo mecanismo de plasticidade reversa, e medidas de EIS e SVET demonstraram que houve uma regeneração parcial da barreira após a reparação, seguida, porém, da depleção desta barreira após alguns dias de imersão. O revestimento contendo as microesferas de policaprolactona não demonstrou por meio das medidas de EIS melhora na reparação proporcionada. Contudo, nos ensaios de SVET, a reparação conjunta dos mecanismos foi capaz de selar totalmente a área do defeito e o revestimento apresentou uma eficiência de reparação de 99 %. A diferença do comportamento nos ensaios de EIS e SVET foi explicada por imagens capturadas por MEV, auxiliadas por uma caracterização química na região do defeito por Raman imaging, que demonstraram que a forma como o defeito foi realizado nos dois ensaios resultou em diferentes níveis de regeneração da barreira promovida pelo revestimento. Os revestimentos apresentaram um desempenho inadequado nos testes de exposição em névoa salina, exibindo alto grau de deterioração nas primeiras semanas do experimento e uma diminuição da aderência. Por fim, os revestimentos com ou sem as microesferas de policaprolactona apresentaram uma ótima resistência ao ciclo térmico, não exibindo fissuras ou craquelamento, e medidas de EIS e aderência mostraram que as propriedades de barreira não foram significativamente alteradas e que não houve mudanças na aderência dos dois revestimentos, após o término dos 20 ciclos térmicos.

Palavras-Chave: Corrosão. Ciclo térmico. Revestimento autorreparador. Plasticidade reversa. Microesferas de policaprolactona.

#### **ABSTRACT**

MELGES. F. C. Evaluation of the self-healing properties and corrosion protection of carbon steel by shape-memory epoxy coating containing polycaprolactone microspheres. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The use of coatings is the most common method of corrosion protection, however, this method fails to provide the necessary protection when the coating is damaged. This inherent deficiency in the use of coatings against corrosion is the fundamental drive of the study and development of self-healing coatings, which are a great alternative to deal with this adversity. The aim of this work was to prepare and study an epoxy coating with reversible plasticity containing polycaprolactone microspheres, capable of healing defects in the film through heating, which will activate the reversible plasticity of the coating and the melting and flow of the polycaprolactone microspheres, filling the defect area. Firstly, the method for obtaining the polycaprolactone microspheres was improved and the microspheres were characterized by scanning electron microscopy (MEV), laser diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman imaging for the determination of its morphology and average diameter and its chemical characterization. After, different approaches to disperse the microspheres in the coating were studied and experiments were conducted with differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR to investigate the curing reaction of the prepared coating. Then, the healing promoted by the reversible plasticity and the melt of the polycaprolactone microspheres mechanisms were studied, individually and combined, by MEV, Raman imaging electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET). Finally, tests in salt spray chamber, thermal cycling experiments and adherence experiments were conducted. The prepared coating was able to reduce the size of a defect through heating, activating the reversible plasticity mechanism, and EIS and SVET experiments showed that there was a partial regeneration of the barrier after healing, followed, however, by a depletion of this barrier after some days of immersion. The coating containing the polycaprolactone microspheres did not show any improvement on the healing provided evaluated with the EIS measurements. Nonetheless, on the SVET experiments, the healing from the double-action of the mechanisms was able to completely seal the defect area and the coating presented a healing efficiency of 99 %. The different behavior observed in the EIS and SVET experiments was explained by the images captured by MEV, assisted by the chemical characterization of the defect area by Raman imaging, which demonstrated that the manner in which the defect was made in the two experiments resulted in different levels of regeneration of the barrier promoted by the coating. The coatings displayed a weak performance on the accelerated corrosion test on salt spray chamber, exhibiting high grade of degradation on the first weeks of the experiment and a diminishment of its adhesion. Finally, the coatings with or without polycaprolactone microspheres displayed great resistance to thermal cycling, not exhibiting any degree of checking or cracking, and the EIS and adhesion results showed that the barrier properties were not significantly altered and that there was no change in the adhesion properties of the coatings, after 20 thermal cycles.

Keywords: Corrosion. Thermal cycle. Self-healing coating. Reversible plasticity. Polycaprolactone microspheres.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de pintura com a aplicação de três camadas sobre o aço carbono8
Figura 2 – Formas de defeito que ocorrem em materiais poliméricos11
Figura 3 – Representação esquemática de reparação promovida por inibidores de corrosão ou
agentes formadores de filme encapsulados
Figura 4 - Representação esquemática de reparação promovida por agentes polimerizadores e
formadores de filme encapsulados
Figura 5 - Representação esquemática de reparação promovida por agentes termoplásticos. No
esquema apresentado o aquecimento do revestimento acima da temperatura de fusão das
microesferas do termoplástico ocorre na etapa (II) e na etapa (III) o revestimento se resfriou e
o termoplástico que preencheu o defeito solidificou novamente
Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de reparação triplo proposto no trabalho
de Huang et al. (2018)
Figura 7 – Representação esquemática do efeito de memória de forma induzido por um aumento
na temperatura em um SMP
Figura 8 – Representação da fórmula estrutural da policaprolactona35
Figura 9 - Representação esquemática do preparo de microesferas pelo método de emulsão
simples o/w seguida de evaporação do solvente
Figura 10 - Imagens de MEV dos revestimentos: (a) dano original ao SMEP; (b) SMEP sem
microesferas aquecido; (c) SMEP com 5% em massa PCL aquecido; (d) SMEP com 10% em
massa PCL aquecido; (e) SMEP com 15% em massa PCL aquecida; (f) seção transversal do
SME
Figura 11 – Circuito equivalente comum para um metal revestido
Figura 12 - Evolução dos gráficos de Bode dos revestimentos danificados (a <sub>1</sub> ) BTA 0%, (a <sub>2</sub> )
BTA 1%, (a <sub>3</sub> ) BTA 3% e (a <sub>4</sub> ) BTA 5% por até 15 dias de imersão em solução NaCl 3,5% em
massa
Figura 13 – Diagrama de Nyquist para aço carbono revestido com uma resina à base de epóxi
aditivada ou não com 30% em massa de microcápsulas após um defeito ser provocado em
diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL-1
Figura 14 – Célula eletroquímica utilizada em ensaio de SVET
Figura 15 – Mapas de SVET de densidades de corrente iônicas medidas sobre aço carbono
revestido com um revestimento alquídico a) sem nanocontainers e b) com 10 % em massa de

nanocontainers contendo dodecilamina após cerca de 20 h de imersão em solução NaCl 0,01
mol/L
$Figura\ 16-Desenho\ esquemático\ para\ interpretação\ dos\ resultados\ do\ ensaio\ de\ aderência\ pelo$
método pull-off
Figura 17 – Ilustração esquemática do espelhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes
$Figura\ 18-Parâmetros\ avaliados\ na\ obtenção\ do\ método\ base\ de\ preparo\ das\ microesferas\ de$
PCL
Figura 19 - Fluxograma esquemático da síntese de microesferas de PCL e PCL-DDA62
Figura 20 – Representação esquemática das posições onde foram realizadas as medidas de
rugosidade nos corpos de prova jateados
Figura 21 – Representação esquemática das posições onde foram realizadas as medidas de
espessura de camada seca nos corpos de prova revestidos
Figura 22 – Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios de EIS
72
Figura 23 – Mini mandril com broca de 0,200 mm de diâmetro acoplada utilizada para a
realização dos defeitos nos CPs revestidos para as medidas de EIS
Figura 24 – Imagens de um defeito provocado para um ensaio de EIS (a) antes e (b) depois da
reparação (20 minutos na estufa à $80^{\circ}$ C)
Figura 25 – Suporte utilizado para testes em câmara de névoa salina
Figura 26 – (a) Imagem das microesferas após extração e (b) imagens obtidas por microscopia
ótica das microesferas de PCL obtidas pelo método H
Figura 27 – Imagem obtida por MEV das microesferas preparadas pelo método iii, com
diâmetro volumétrico médio de 9 µm85
Figura 28 – Imagem obtida por MEV das microesferas preparadas pelo método v, com diâmetro
volumétrico médio de 30 µm86
Figura 29 – Distribuição de tamanho e linha de volume cumulativo em função da classe de
tamanho das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 9 µm obtidas por
difração a laser87
Figura 30 – Distribuição de tamanho e linha de volume cumulativo em função da classe de
tamanho das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 30 µm obtidas por
difração a laser
Figura 31 – Espectros de FTIR obtidos para a policaprolactona, dodecilamina e as microesferas
de PCL-DDA preparadas a partir dos métodos I-V

Figura 32 – (a) Imagem do microscópio confocal de uma microesfera PCL-DDA e (b) imagem
de composição sobreposta formada pela varredura com espectroscopia Raman em um corte
transversal no meio da microesfera. Os espectros do Componente Verde e de policaprolactona
e dodecilamina puros estão apresentados do lado direito das imagens (a) - (b)91
Figura 33 - Imagens de microscopia ótica dos revestimentos contendo microesferas de
policaprolactona, Verniz-PCL e SMEP-PCL e SMEP sem microesferas de PCL, como
referência96
Figura $34-Curvas$ de DSC dos revestimentos SMEP, SMEP-PCL e do reagente PCL98
Figura 35 – Evolução dos espectros FTIR do revestimento SMEP com o tempo100
Figura $36$ – (a) Representação esquemática da reação entre uma resina epóxi e um agente de
cura polieteramina e estrutura molecular do (b) BADGE, (c) NGDE e (d) D230101
Figura 37 – Imagens de microscopia ótica do revestimento SMEP com defeito severo, em toda
a sua extensão, provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos
ou (c) 60 minutos na estufa a 80 °C
Figura 38 – Imagens com maior aumento de microscopia ótica do revestimento SMEP com
defeito severo, provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos
ou (c) 60 minutos na estufa a 80 °C
Figura 39 – Imagens de microscopia ótica do revestimento SMEP com defeito provocado por
broca: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos ou (c) 60 minutos na estufa a 80
°C103
$Figura\ 40-Imagens\ obtidas\ por\ MEV\ do\ revestimento\ SMEP\ com\ defeito\ severo,\ provocado$
por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80 °C 105 $$
$Figura\ 41-Imagens\ com\ maior\ aumento\ obtidas\ por\ MEV\ do\ revestimento\ SMEP\ com\ defeito$
severo provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa
a 80 °C
Figura 42 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito provocado por
broca: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80 °C107
Figura 43 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito estreito provocado
por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a $80^{\circ}\mathrm{C}$ $108^{\circ}$
$Figura\ 44-Imagens\ com\ maior\ aumento\ obtidas\ por\ MEV\ do\ revestimento\ SMEP\ com\ defeito$
estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa
a 80 °C
Figura 45 – Diagramas de Bode para os três ensaios repetidos (triplicata) para o SMEP, sem
defeito, após 24 horas de imersão em meio de NaCl 0,1 mol/L

Figura 46 – Diagrama de Nyquist para os três ensaios repetidos (triplicata) para o SMEP, sem
defeito, após 24 horas de imersão em meio de NaCl 0,1 mol/L
Figura 47 – Diagramas de Bode para o revestimento EP nas condições SDF e CDF após
diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L110
Figura 48 – Diagramas de Bode para o revestimento SMEP nas condições SDF, CDF e CDF-
REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L 111
Figura 49 – Mapas de densidade de corrente iônica para os corpos de prova revestidos com EP
e SMEP após 3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L115
Figura 50 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz (clear coating) nas condições SDF
e CDF após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L .116
Figura $51$ – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 9 $\mu m$ nas condições SDF,
CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1
mol/L117
Figura 52 – Imagens fotográficas das regiões delimitadas para ensaio de EIS dos revestimentos
Verniz e Verniz na condição SDF, após 5 dias de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L 118
Figura 53 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 30µm nas condições SDF,
CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1
mol/L119
Figura 54 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 9-30µm nas condições SDF,
CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1
mol/L
Figura $55$ – Gráficos apresentando valores de $\left \mathbf{Z}\right $ em função do tempo de imersão para os
revestimentos Verniz e Verniz-PCL, nas condições SDF, CDF e CDF-REP121
Figura 56 - Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito severo
provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80
°C123
Figura 57 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com
defeito severo provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos
na estufa a 80 °C
Figura 58 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito provocado por
broca: de 0,2 mm de diâmetro: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa
a 80 °C

Figura 59 - Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito estreito
provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80
°C125
Figura 60 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com
defeito estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos
na estufa a 80 °C
Figura 61 – Recorte com aumento maior na região do defeito estreito reparado, após 60 minutos
na estufa a 80°C, realizado no revestimento SMEP-PCL
Figura 62 - (a) Imagem do microscópio confocal do revestimento SMEP-PCL com defeito
estreito provocado por estilete após reparação. (b) Vista de cima da imagem 3D formada por
Raman sobreposta na imagem original. e (c) vista de frente da imagem 3D, seção transversal
do corte. Os espectros Raman da policaprolactona, do revestimento SMEP e do Componente
Vermelho (rico em SMEP) e Componente Verde (rico em policaprolactona) estão dispostos
abaixo das imagens (a) - (c)
Figura 63 – Diagramas de Bode para o revestimento SMEP-PCL 9-30µm nas condições SDF,
CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1
mol/L
Figura 64 – Gráficos apresentando valores de  Z  em função do tempo de imersão para os
revestimentos EP, SMEP e SMEP-PCL, nas condições SDF, CDF e CDF-REP131
Figura 65 - Mapas de densidade de corrente iônica para os corpos de prova revestidos com EP,
SMEP e SMEP-PCL após 3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L 133
Figura 66 - Mapas de densidade de corrente iônica para a amostra SMEP-PCL_CDF-REP após
3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L
Figura 67 - Imagens dos CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, após 16 dias de
exposição à névoa salina
Figura 68 – Imagens dos CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, após destacamento do
revestimento na região da incisão
Figura 69 – Imagens dos corpos de prova revestidos com SMEP-PCL, referência e após 20
ciclos térmicos
Figura 70 – Diagramas de Bode para os revestimentos EP, SMEP e SMEP-PCL, nas condições
referência e pós ciclo térmico, após 24 h e 72 h de imersão em meio NaCl 0,1 mol/L 142
Figura 71 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com EP

Figura 72 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com	SMEP
	145
Figura 73 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com S	SMEP-
PCL	146

# LISTA DE TABELAS

$Tabela\ 1-Relação\ entre\ os\ valores\ de\ espessura\ de\ camada\ seca\ aproximado\ utilizado\ em\ cada$
ensaio realizado e quais ensaios os CPs revestidos foram submetidos
$Tabela\ 2-M{\'e}todos\ de\ preparo\ das\ microesferas\ de\ policaprolactona\ testados\ na\ obten{\~e}{o}ão\ do$
método base
${\it Tabela 3-Resultados\ do\ diâmetro\ volum\'etrico\ m\'edio\ das\ microesferas\ de\ PCL\ em\ funç\~ao\ da}$
concentração de PCL na fase óleo e a velocidade de agitação na formação da emulsão84
Tabela 4 – Resultados de aprisionamento da DDA nas microesferas de PCL em função da
concentração de DDA na fase óleo e temperatura de evaporação do solvente
$Tabela \ 5 - Valores \ de \ espessura \ de \ camada \ seca \ (\mu m) \ obtidos \ para \ os \ CPs \ revestidos \ com \ EP,$
SMEP, SMEP-PCL, Verniz e Verniz-PCL, com espessura de camada seca desejada de 120 $\mu m$
93
$Tabela\ 6-Valores\ de\ espessura\ de\ camada\ seca\ (\mu m)\ obtidos\ para\ os\ CPs\ revestidos\ com\ EP,$
SMEP e SMEP-PCL, com espessura de camada seca desejada de 200 $\mu m$ 94
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de brilho

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ASTM American Society of Techniques and Materials

BADGE Diglicidil éter de Bisfenol A

CDF Com defeito

CDF-REP Com defeito e reparado

CP Corpo de prova D230 Jeffamine D230

DA Decilamina
DCM Diclorometano
DDA Dodecilamina

DMA Análise mecânica dinâmica

DSC Calorimetria de varredura diferencial

EIS Espectroscopia de impedância eletroquímica

EP Revestimento epóxi preparado com BADGE e D230

FTIR Infravermelho com transformada de Fourier

LEC Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

LEIS Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada

MEV Microscopia eletrônica de varredura

NACE National Association of Corrosion Engineers

NGDE Neopentil glicol diglicidil éter
OCP Potencial de circuito aberto

PCL Policaprolactona

PCL-DDA Policaprolactona contendo dodecilamina

SDF Sem defeito

SECM Microscopia eletroquímica de varredura

SMEP Revestimento epóxi com plasticidade reversa

SMEP-PCL Revestimento SMEP contendo microesferas de policaprolactona

SMP Shape Memory Polymer

SVET Técnica de varredura com eletrodo vibratório

T<sub>g</sub> Temperatura de transição vítrea

T<sub>m</sub> Temperatura de fusão

T<sub>perm</sub> Temperatura em que o SMP perde sua forma permanente

T<sub>trans</sub> Temperatura de transição do SMP

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO1
2.	REVISÃO DA LITERATURA4
2.1.	CORROSÃO METÁLICA E SUA MITIGAÇÃO4
2.2. CORR	REVESTIMENTOS ORGÂNICOS COMO FORMA DE PROTEÇÃO CONTRA A
2.2.1.	Características de um revestimento orgânico anticorrosivo6
2.2.2.	Preparo da superfície metálica7
2.2.3.	Sistemas de pintura anticorrosivos8
2.2.4.	Ensaios e técnicas utilizados para avaliar revestimentos orgânicos anticorrosivos 9
2.2.5.	Revestimentos inteligentes anticorrosivos9
2.3.	REVESTIMENTOS AUTORREPARADORES
2.3.1.	Mecanismos de reparação12
2.3.2.	Revestimentos com mais de um mecanismo de reparação22
2.4.	POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA26
2.4.1.	Plasticidade reversa em revestimentos orgânicos30
2.4.2.	Revestimentos epóxi com plasticidade reversa (SMEP) em aplicações
antico	orrosivas32
2.5.	MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA
2.5.1.	Método de obtenção por emulsão simples o/w seguida de evaporação do
solven	nte37
2.5.2.	Policaprolactona aplicada em revestimentos autorreparadores anticorrosivos39
2.6.	TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AUTORREPARADORAS
DO R	EVESTIMENTO42
2.6.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)43
2.6.2.	Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET)47
2.6.3.	Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)50
2.7.	ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO51

2.7.1.	Ensaio em Câmara de Névoa Salina
2.7.2.	Ensaio Cíclico de Radiação Ultravioleta (UV) com Umidade52
2.8.	OUTROS ENSAIOS DE DESEMPENHO E TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A
CARA	ACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS53
2.8.1.	Ensaio de Ciclo Térmico53
2.8.2.	Ensaio de Aderência por Resistência à Tração ou <i>Pull-Off</i> 54
2.8.3.	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)55
2.8.4.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
(FTIR	8)55
2.8.5.	Microscopia Confocal com Espectroscopia Raman56
3.	MATERIAIS E MÉTODOS59
3.1.	MATERIAIS59
3.2.	PREPARO DO REVESTIMENTO SMEP
3.3.	PREPARO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA CONTENDO, OU
NÃO,	DODECILAMINA61
3.4.	ADITIVAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL NOS REVESTIMENTO SMEP E
VERN	IIZ EPÓXI63
3.5.	PREPARO DA SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA PARA PINTURA64
3.6.	APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS NOS CORPOS DE PROVA DE AÇO
CARB	3ONO65
	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS
	STIMENTOS PREPARADOS POR CALORIMETRIA DE VARREDURA
	RENCIAL 67
	MEDIDAS DE BRILHO DO REVESTIMENTO68
	MÉTODO UTILIZADO PARA PROMOVER A REPARAÇÃO DO
	STIMENTO68
	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MICROESFERAS DE PCL E DA
	ΓΙCA DE REPARAÇÃO DO REVESTIMENTO SMEP POR MICROSCOPIA
OTIC	A69

3.11.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MICROESFERAS DE PCL E DA
EXTE	NSÃO DE REPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SMEP E SMEP-PCL POR
MICR	OSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA69
3.12.	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS MICROESFERAS DE PCL POR
DIFRA	AÇÃO A LASER70
3.13.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL E CARACTERIZAÇÃO
QUÍM	ICA DA CURA DO REVESTIMENTO SMEP POR FTIR70
3.14.	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL E DA REPARAÇÃO
PROM	OVIDA PELO REVESTIMENTO SMEP-PCL POR RAMAN IMAGING71
3.15.	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA72
3.16.	MEDIDAS DE SVET74
3.17.	ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA
	JA74
3.18.	ENSAIOS DE CICLO TÉRMICO
3.19.	ENSAIOS DE ADERÊNCIA PELO MÉTODO <i>PULL-OFF</i> 76
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO78
4.1.	DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS
	OESFERAS DE POLICAPROLACTONA78
4.1.1.	Determinação da morfologia e distribuição de tamanho das microesferas de PCL
	EV e por difração a laser83
4.1.2.	Avaliação do aprisionamento de dodecilamina nas microesferas de PCL por
	roscopia vibracional FTIR e Raman Imaging87
4.2.	PREPARO DO REVESTIMENTO SMEP E SMEP-PCL E AVALIAÇÃO DA
	RSÃO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA91
4.2.1.	Caracterização dos revestimentos aditivados com microesferas de
	prolactona (SMEP-PCL e Verniz-PCL)95
4.3.	DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS
	STIMENTOS SMEP E SMEP-PCL POR DSC97
	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CURA DO REVESTIMENTO SMEP POR
	99

	AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELO MECANISMO TICIDADE REVERSA	
	Avaliação da cinética de reparação por microscopia ótica	
4.5.2.	Avaliação da extensão da reparação por MEV	104
4.5.3.	Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com EP e SMEP	109
4.5.4.	Medidas com SVET em corpos de prova revestidos com EP e SMEP	113
	AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELA AÇÃO I OESFERAS DE POLICAPROLACTONA	
4.6.1.	Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com o Verniz e o Verniz-PCL	116
MECA	AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELA AÇÃO CONJUNTA ANISMO DE PLASTICIDADE REVERSA E DAS MICROESFERAS CAPROLACTONA	DE
4.7.1.	Avaliação da extensão de reparação por MEV e Raman Imaging	122
4.7.2.	Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com SMEP-PCL	129
4.7.3.	Medidas com SVET em corpos de prova revestidos com SMEP-PCL	132
4.8. NÉVC	RESULTADOS DOS ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DA SALINA	
4.9.	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CICLO TÉRMICO	140
	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA PELO MÉTODO STÊNCIA À TRAÇÃO OU TESTE <i>PULL-OFF</i>	
5.	CONCLUSÕES	147
	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
REFE	CRÊNCIAS	150

# 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo espontâneo e indesejado que causa a degradação de materiais metálicos e está associada a riscos à segurança e elevados custos financeiros. Em um relatório da *National Association of Corrosion Engineers* (NACE INTERNATIONAL, 2016) estima-se que o custo global da corrosão seja US\$ 2,5 trilhões, o equivalente a 3,4 % do PIB mundial em 2013. As principais formas de proteção contra a corrosão são: a proteção catódica, que consiste em polarizar catodicamente o metal a ser protegido, levando o metal à sua região imune; a proteção anódica, que consiste em polarizar anodicamente o metal a ser protegido, para que se forme uma camada passiva, e o mantendo em um potencial em que se sabe que a camada passiva formada é estável; o método de proteção por barreira, que consiste em isolar o substrato metálico do meio agressivo; e o uso de inibidores de corrosão (MARCUS, 2012; REVIE; UHLIG, 2008).

O método de proteção por barreira via uso de tintas, lacas e vernizes é uma das formas mais utilizadas para proteger metais da corrosão. Esses revestimentos orgânicos são usados para promover proteção ao substrato metálico sob a atuação de diferentes meios corrosivos por um longo período de tempo. Os mecanismos de proteção existentes são variados e dependem do sistema tinta-substrato metálico em questão. Os fatores determinantes na taxa de corrosão incluem permeabilidade do oxigênio no filme do revestimento, a difusão de íons no filme ou a perda de aderência do filme ao substrato metálico (ROBERGE, 2008, 1999; WALTER, 1986).

Em sistemas de pintura resistentes à corrosão é frequente a adição de inibidores de corrosão na camada de tinta em contato direto com o substrato metálico (primer) para inibir o processo corrosivo, caso a propriedade de barreira do esquema de pintura seja comprometida. Inibidores de corrosão podem diminuir a taxa de corrosão de diversas maneiras, dentre as principais: adsorção sobre a superfície metálica exposta; passivação do metal; ou provocar uma alteração no meio agressivo, diminuindo ou cessando as reações de oxidação do metal e redução do meio (MARCUS, 2012; REVIE; UHLIG, 2008).

Uma classe de revestimentos denominados *smart coatings* (revestimentos inteligentes) são notáveis por terem a capacidade de responder a estímulos causados por fatores intrínsecos ou extrínsecos. Eles reagem a estímulos como alterações no pH, temperatura, campos eletromagnéticos, danos mecânicos e outros, por meio de reações ácido-base, eletroquímicas, reações de complexação, etc. (MONTEMOR, 2014; ULAETO et al., 2017). Algumas

propriedades existentes em determinados revestimentos inteligentes possuem excelentes características anticorrosivas e, por isso, esses vêm sendo estudados e avaliados para uso como sistemas de alto desempenho contra a corrosão (AOKI, 2018).

Uma dessas propriedades é conhecida como *self-healing*, ou autorreparação. Autorreparação em revestimentos pode ser definida como a habilidade do material de se recuperar total ou parcialmente de danos e retornar ao seu estado original. Tal recuperação é ativada através de um estímulo, como calor, outras formas de radiação, ou dano mecânico, e deve ocorrer de maneira autônoma (MONTEMOR, 2014; WU; MEURE; SOLOMON, 2008). Em aplicações anticorrosivas espera-se que o revestimento regenere parcialmente ou totalmente a sua propriedade de barreira no local do dano, isolando o substrato metálico do meio agressivo.

Duas principais estratégias são encontradas com maior frequência na literatura para a obtenção de autorreparação em revestimentos anticorrosivos: reparo dos defeitos formados no revestimento polimérico devido à presença de agentes polimerizadores (monômero e catalisador) e inibição da corrosão na área com o defeito devido à presença de inibidores de corrosão (MONTEMOR, 2014). Porém, outras formas para se obter a autorreparação de revestimentos, através da aplicação de calor, foram estudadas e apresentam grande potencial de aplicação, dentre as quais pode-se citar: revestimentos com plasticidade reversa e o uso de agentes termoplásticos de reparação (WU; MEURE; SOLOMON, 2008; ZHANG et al., 2018).

Cada um dos diferentes mecanismos encontrados na literatura para promover autorreparação em revestimentos orgânicos possui vantagens e desvantagens. Diante disso constata-se um interesse crescente no desenvolvimento de sistemas com mais de um mecanismo reparador. De acordo com Zhang et al. (2018), tais sistemas podem apresentar novas oportunidades para uma reparação mais efetiva e duradoura.

O objetivo deste trabalho é elaborar e estudar um revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona. Este trabalho é o primeiro a avaliar o mecanismo de reparação por plasticidade reversa em revestimentos autorreparadores no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) no Brasil e escolheu-se trabalhar com esse mecanismo, pois os resultados encontrados na literatura para sistemas similares demonstraram um enorme potencial nessa estratégia de reparação. O revestimento preparado neste trabalho é capaz de reparar defeitos no filme mediante um aumento na temperatura, que promoverá a

plasticidade reversa do revestimento e a fusão e mobilidade das microesferas de policaprolactona, que preenchem o sítio do defeito.

Para avaliar a autorreparação dos revestimentos foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal com espectroscopia Raman, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e a técnica localizada SVET (Scanning Vibrating Electrode). O desempenho anticorrosivo do revestimento foi avaliado por testes de corrosão acelerados em câmara de névoa salina, testes cíclicos de temperatura e ensaios de aderência (teste *pull-off*). A cura do revestimento com plasticidade reversa foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria de varredura diferencial (DSC), e as microesferas desenvolvidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração a laser, FTIR e microscopia confocal com espectroscopia Raman.

# 2. REVISÃO DA LITERATURA

# 2.1. CORROSÃO METÁLICA E SUA MITIGAÇÃO

Pode-se definir corrosão como um processo espontâneo no qual ocorre a degradação de um material metálico por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associado ou não a esforços mecânicos. Alguns autores também usam o termo corrosão ao se referirem à degradação de materiais não metálicos, como plásticos, madeira, concreto, entre outros, porém, corrosão é normalmente associado à degradação de materiais metálicos (GENTIL, 2011; REVIE; UHLIG, 2008).

A corrosão de metais ocorre com maior frequência por um processo eletroquímico, no qual as heterogeneidades na microestrutura de um metal, com características anódicas ou catódicas, são curto-circuitadas quando expostas a um eletrólito, predominantemente uma solução aquosa, levando à oxidação do metal nos sítios anódicos (REVIE; UHLIG, 2008; ROBERGE, 2008).

A degradação de materiais metálicos devido à corrosão pode levar a falhas em serviço em pontos estruturais de construções, máquinas e equipamentos e pode também alterar e contaminar o meio que está inserido, sendo capaz de gerar ocorrências catastróficas para o meio ambiente e para a segurança humana. Diante disso, a corrosão é um processo altamente indesejável, e em todo projeto de engenharia é necessário que se considere os efeitos da corrosão já na fase de planejamento, especialmente no que diz respeito à seleção de materiais e ao projeto das estruturas e componentes, para que se evitem custos e outros problemas relacionados à corrosão galvânica, por pites, por frestas, entre outras. Igualmente importante é o monitoramento e manutenção dos efeitos da corrosão no sistema, visto que nem mesmo o melhor projeto pode garantir a proteção contra a corrosão indefinidamente ou antecipar todas as condições que podem aparecer durante a operação (GENTIL, 2011; REVIE; UHLIG, 2008; ROBERGE, 2008, 1999).

Estudos e trabalhos focados na corrosão do aço carbono e outras ligas de ferro são particularmente comuns e importantes, pois essas ligas metálicas são empregadas em diversos setores da indústria e são expostas a uma grande variedade de meios agressivos. Além disso, o ferro tende a ser reativo em vários meios agressivos, devido à sua predisposição em formar óxidos de ferro não protetores (ROBERGE, 2008; SILVA et al., 2014). De acordo com Revie

e Uhlig (2008) a reação anódica da corrosão do ferro (Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>) é rápida na maior parte dos meios e, por isso, a taxa de corrosão é normalmente controlada pela reação catódica, que é, em geral, mais lenta.

As principais formas de proteção contra a corrosão são: a proteção catódica, a proteção anódica, o método de proteção por barreira promovida por revestimentos e o uso de inibidores de corrosão (MARCUS, 2012; REVIE; UHLIG, 2008).

A proteção catódica consiste em polarizar catodicamente o metal a ser protegido, baixando o seu potencial de forma que a dissolução do metal seja descontinuada ou ocorra muito lentamente. Existem duas principais formas de proteção catódica: usando anodos de sacrifício (metais com um potencial de corrosão menor que o metal a ser protegido que são acoplados a esse) e por corrente impressa (MARCUS, 2012; ROBERGE, 2008). Segundo Revie e Uhlig (2008), é apropriado usar um revestimento isolante na aplicação de proteção catódica, seja por anodo de sacrifício ou por corrente impressa, pois ao isolar o metal que está recebendo os elétrons, a eficiência da proteção pode aumentar drasticamente, especialmente em meios condutores.

A proteção anódica consiste em polarizar anodicamente o metal a ser protegido, para que se forme uma camada passiva, e o manter em um potencial em que se sabe que a camada passiva formada é estável. Proteção anódica é uma técnica mais recente que a proteção catódica e é usada com menor frequência, principalmente devido às limitações de sistemas metal e meio agressivo em que a aplicação de um potencial anódico resultaria em uma diminuição da taxa de corrosão (MARCUS, 2012; ROBERGE, 1999).

Inibidores de corrosão são substâncias que diminuem a taxa de corrosão de um determinado sistema quando adicionados em uma pequena concentração ao meio agressivo. Esses compostos atuam por diversos mecanismos e diferentes inibidores podem ser inseridos em soluções aquosas, solventes orgânicos e também em fase gasosa (MARCUS, 2012; ROBERGE, 1999). De acordo com Gentil (2011), inibidores de corrosão podem ser classificados segundo a sua composição (orgânicos e inorgânicos) e de acordo com seu mecanismo de atuação (oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos, mistos e de adsorção).

O uso de revestimentos como forma de proteção por barreira é a forma mais comum de controle e proteção contra a corrosão (ROBERGE, 2008). Esses revestimentos podem ser inorgânicos, que não serão discutidos nesse trabalho, e orgânicos.

# 2.2. REVESTIMENTOS ORGÂNICOS COMO FORMA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

O método de proteção por barreira via uso de tintas, lacas e vernizes é a forma mais utilizada para proteger metais da corrosão. A eficiência na proteção anticorrosiva e a facilidade de aplicação e manutenção tornam a pintura um método muito viável para a proteção do substrato metálico. Revestimentos orgânicos são usados para promover proteção ao metal sob a atuação de diferentes meios corrosivos por um longo período de tempo (AMIRUDIN; THIERRY, 1995; ROBERGE, 2008, 1999).

Todo revestimento isola o substrato metálico do meio agressivo em algum nível e a qualidade do isolamento determina a proteção por barreira. Os mecanismos de proteção existentes são variados e dependem do sistema revestimento-substrato metálico em ação, contudo, sabe-se que os fatores mais determinantes na taxa de corrosão incluem permeabilidade da água e do oxigênio no filme, a difusão de íons no filme ou a perda de aderência (WALTER, 1986).

Além de proporcionar uma barreira protetora para o substrato metálico, revestimentos orgânicos também podem fornecer proteção adicional se possuírem inibidores de corrosão em sua composição. Essa proteção pode ser anódica, catódica e por adsorção. Revestimentos com princípios de proteção anódica contém pigmentos anticorrosivos de inibição anódica, que são substâncias fortemente oxidantes que passivam o metal a ser protegido, levando-o para potenciais dentro da região passiva (FAZENDA, 2005). Tintas orgânicas com alto teor de zinco são um exemplo de revestimentos orgânicos que exibem proteção catódica. O substrato metálico é protegido, pois possui um potencial de equilíbrio mais alto que o zinco, logo o metal do substrato se polariza catodicamente e o zinco serve como metal de sacrifício (FAZENDA, 2005; REVIE; UHLIG, 2008).

### 2.2.1. Características de um revestimento orgânico anticorrosivo

As principais propriedades de um revestimento anticorrosivo são a aderência, impermeabilidade e flexibilidade (FAZENDA, 2005). A aderência é uma propriedade fundamental de qualquer revestimento resistente à corrosão, pois impede a propagação da corrosão sob a película da tinta ou até mesmo o destacamento da película. A impermeabilidade à água, oxigênio e à passagem de íons permite que o revestimento mantenha o substrato metálico isolado de agentes corrosivos e protegido contra a corrosão, e a flexibilidade permite

que não haja a formação de fissuras ou trincas no filme da tinta quando ocorrer dilatação ou contração da estrutura metálica (FAZENDA, 2005; ROBERGE, 2008).

Outras características importantes para um revestimento anticorrosivo incluem: a espessura total do revestimento (quanto maior a espessura das camadas de tinta maior a sua barreira protetora), a resistência química do revestimento, que permite sua utilização em diferentes meios, e a resistência à abrasão, às intempéries, às radiações, às temperaturas extremas e ao descolamento catódico. Segundo Fazenda (2005), tintas epóxi são as tintas mais versáteis às exigências de tintas anticorrosivas, pois possuem ótima flexibilidade, ótima aderência e são impermeáveis.

Além das características inerentes a tinta utilizada na proteção do metal, igualmente importante para o resultado da ação anticorrosiva são as etapas de preparo da superfície, a escolha do sistema de pintura e a aplicação apropriada da tinta.

# 2.2.2. Preparo da superfície metálica

O preparo da superfície metálica é um dos fatores mais importantes no desempenho de um sistema de pintura. A sua relevância é tão grande que Revie e Uhlig (2008) chegaram a afirmar:

Esse fator é, geralmente, mais importante que a qualidade da tinta que é aplicada. Em outras palavras, um sistema de pintura ruim em uma superfície metálica bem preparada frequentemente tem um desempenho melhor que um sistema de pintura superior em uma superfície mal preparada.

O preparo da superfície metálica consiste em executar operações de limpeza e operações que promovam rugosidade na superfície metálica. Esse procedimento certifica a eliminação de materiais estranhos, óxidos do metal e contaminantes antes da aplicação do revestimento e aumenta a área de contato entre o substrato metálico e o revestimento, promovendo dessa forma uma melhor aderência das tintas e um melhor desempenho do sistema de pintura (FAZENDA, 2005; REVIE; UHLIG, 2008).

De acordo com Fazenda (2005), "O grau de preparação da superfície depende de restrições operacionais, do custo de preparação, do tempo e dos métodos disponíveis, do tipo de superfície e da seleção do esquema de tintas em função da agressividade do meio".

A preparação da superfície metálica para pintura é um assunto extenso e foge da proposta deste texto detalhar mais sobre esse tema.

# 2.2.3. Sistemas de pintura anticorrosivos

Um sistema de pintura anticorrosivo típico consiste em um *primer*, camada intermediária e *top coating*, ou camada de acabamento. A Figura 1 ilustra um esquema de sistema de pintura sobre o aço carbono.

acabamento
intermediária
primer
aço carbono

Figura 1 - Sistema de pintura com a aplicação de três camadas sobre o aço carbono

Fonte: Cotting (2017).

A primeira camada de tinta aplicada ao substrato é chamada de *primer*, ou camada de fundo, e é a única camada que tem contato direto com o substrato metálico. Essa camada fornece a última barreira entre o meio agressivo e o metal e deve possuir uma boa aderência com o substrato metálico, boa flexibilidade e é nessa camada que são adicionados os inibidores de corrosão ou os metais ativos, como o zinco. Além disso, essa camada deve ser uma base adequada às camadas de tinta subsequentes (FAZENDA, 2005; ROBERGE, 2008).

A camada de tinta intermediária tem a finalidade de aumentar a espessura do revestimento e promover adequação entre o *primer* e o *top coating*. Essa camada de tinta muitas vezes compreende a maior espessura entre as três camadas e por isso deve ser altamente impermeável e deve possuir a mesma qualidade das tintas de fundo e de acabamento (FAZENDA, 2005; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; ROBERGE, 2008).

A última camada de um sistema de pintura é conhecida como camada de acabamento ou *top coating*. Essa camada de tinta é a primeira barreira entre o meio agressivo e o substrato metálico e, por isso, ela é usualmente mais impermeável e mais hidrofóbica que as demais camadas do sistema. Outras funções das tintas de acabamento são prover resistência química e

física adequada ao meio agressivo, assim como, prover efeito estético apropriado ao sistema de pintura (FAZENDA, 2005; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; ROBERGE, 2008).

### 2.2.4. Ensaios e técnicas utilizados para avaliar revestimentos orgânicos anticorrosivos

Os ensaios comumente realizados em corpos de prova revestidos são: testes de aderência, testes de flexibilidade e testes de exposição em meios agressivos (FAZENDA, 2005).

Ensaios acelerados de corrosão e ensaios de exposição prolongada em meio agressivo são uma importante ferramenta para seleção e desenvolvimento de novos revestimentos anticorrosivos e para a comparação de resultados com revestimentos já existentes (SØRENSEN et al., 2009).

Para revestimentos anticorrosivos também, muitas vezes, se faz necessária a caracterização eletroquímica. Dentre as técnicas empregadas, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é o método mais utilizado para caracterizar esse tipo de revestimento (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; SØRENSEN et al., 2009). Outro método muito aceito para caracterizar revestimentos anticorrosivos é a técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET), que é capaz de mensurar localmente as densidades de correntes iônicas anódicas e catódicas da região estudada (COTTING, 2017; REIS, 2022; YAN et al., 2010).

# 2.2.5. Revestimentos inteligentes anticorrosivos

Uma classe de revestimentos denominados *smart coatings*, ou revestimentos inteligentes, é notável por ter a capacidade de responder a estímulos causados por fatores intrínsecos ou extrínsecos para conceder funcionalidades adicionais (HOSSEINI; MAKHLOUF, 2016). Tais revestimentos são formulados de diversas maneiras para um vasto número de aplicações.

No contexto de proteção contra a corrosão quatro características encontradas em alguns revestimentos inteligentes se destacam: revestimentos detectores de corrosão (*corrosion sensing*), revestimentos anti-incrustantes (*anti-fouling*), revestimentos de limpeza autônoma (*self-cleaning*) e revestimentos autorreparadores (*self-healing*) (AOKI, 2018; ULAETO et al., 2017).

Revestimentos capazes de detectar a corrosão se baseiam principalmente na ação de compostos sensíveis a mudanças no pH. Ambas a corrosão sustentada pelas reações catódicas

de liberação de H<sub>2</sub> ou pela redução de O<sub>2</sub> são caracterizadas por um aumento no pH da solução. Esses revestimentos podem conter compostos indicadores, que mudam de cor com o aumento do pH, ou que formam complexos com os íons de metais liberados, dessa forma indicando onde a corrosão está localizada (ULAETO et al., 2017). Essa categoria de revestimentos já originou inovações na formulação de tintas e segundo Montemor (2014) ela representa um dos conceitos mais próximos de aplicação em larga escala atualmente.

Revestimentos anti-incrustantes são aplicados para evitar corrosão microbiológica e outros efeitos indesejados que acompanham o crescimento biológico no material exposto (normalmente cascos de navio). A maior relevância dessa categoria de revestimentos inteligentes se encontra na ação conjunta de agentes anti-incrustantes e inibidores de corrosão. A abordagem mais comum é o encapsulamento dessas espécies em portadores que respondem a diferentes estímulos (MONTEMOR, 2014; ULAETO et al., 2017)

Revestimentos autolimpantes são capazes de remover, de maneira autônoma, a sujeira presente na superfície do revestimento criando superfícies superhidrofóbicas, segundo o efeito Lótus (efeito em que partículas de sujeira são removidas pelo rolamento das gotas de água), e superfícies hidrofílicas, segundo o processo fotocatalítico manifestado quando TiO<sub>2</sub> absorve luz UV (ULAETO et al., 2017). A ação autolimpante dessa classe de revestimentos reduz de maneira indireta a corrosão do material.

Revestimentos autorreparadores têm a capacidade de se recuperar total ou parcialmente de danos e retornar ao seu estado original, com ou sem a necessidade de um estímulo externo. Essa categoria de revestimentos é muito atraente para proteção contra corrosão, pois permite que o efeito de barreira entre o revestimento e o substrato metálico se regenere e, assim, o revestimento mantém uma elevada ação anticorrosiva, mesmo após o dano (MONTEMOR, 2014; ZHANG et al., 2018).

#### 2.3. REVESTIMENTOS AUTORREPARADORES

Uma desvantagem do uso de revestimentos orgânicos como forma de proteção contra a corrosão é que esses revestimentos podem ser facilmente danificados por ação mecânica ou stress térmico. Nessa situação, a propriedade de barreira proporcionada pelo revestimento fica comprometida (MARCUS, 2012).

A Figura 2 apresenta diferentes formas de defeito que podem ocorrer em um material polimérico. Sob a perspectiva de revestimentos anticorrosivos, as formas de defeito mais críticas são aquelas que expõem o material metálico ao meio corrosivo ou então que danifiquem diretamente as características mais importantes destes revestimentos, como a aderência e a impermeabilidade do filme. Contudo, mesmo danos que não prejudiquem significativamente a barreira promovida pelo revestimento podem diminuir a vida útil da pintura no longo prazo.

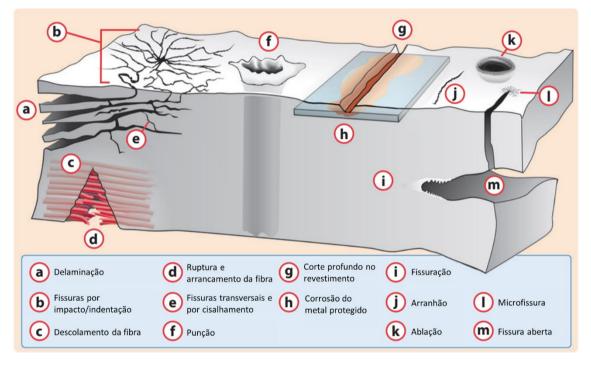


Figura 2 – Formas de defeito que ocorrem em materiais poliméricos

Fonte: adaptado de Blaiszik et al (2010)

Os chamados revestimentos autorreparadores são uma alternativa para lidar com essa adversidade. Revestimentos autorreparadores têm a capacidade de se reparar total ou parcialmente de danos e retornar ao seu desempenho original, com intervenção mínima ou sem nenhuma intervenção. Eles agem tipicamente reparando a barreira física promovida entre o substrato metálico e o eletrólito, ou inibindo a corrosão no local do dano, dessa forma mantendo elevada a proteção contra a corrosão (GHOSH, 2009; ZHANG et al., 2018).

Uma forma simples de avaliar a extensão da regeneração pelo efeito autorreparador foi proposta por Wool e O'Connor (WU; MEURE; SOLOMON, 2008). Por esse tratamento a eficiência de recuperação é uma função simples do valor da grandeza medida depois do efeito autorreparador e do valor da grandeza medida antes do dano, podendo ser generalizada para qualquer propriedade conforme a Equação 1:

Eficiência de reparação (%) = 
$$\frac{\text{Valor}_{\text{regenerado}}}{\text{Valor}_{\text{inicial}}} \times 100$$
 (1)

No contexto de proteção contra a corrosão, os valores usados para medir a eficiência de reparação do revestimento devem ser sempre referentes à magnitude da corrosão que ocorre no metal, por exemplo, com dados referentes ao módulo de impedância do revestimento (EIS) antes e após o dano/regeneração ou medições locais da densidade de corrente iônica (SVET) na região em que o dano foi provocado.

Além da eficiência de reparação de propriedade anticorrosiva, é muito comum se avaliar qualitativamente a reparação, num risco ou corte, da propriedade de barreira através de microscopia e outros métodos (STANKIEWICZ; SZCZYGIEŁ; SZCZYGIEŁ, 2013). A avaliação pode ser feita em função do fechamento do corte (extensão do corte antes e depois da regeneração), amplitude de cobertura do filme ou película protetora formada no substrato, verificação da corrosão após testes de imersão prolongados, medidas de EIS, SVET, entre outros.

#### 2.3.1. Mecanismos de reparação

Os revestimentos e materiais autorreparadores podem ser classificados de diversas maneiras, por exemplo, de acordo com o tipo de agente reparador adicionado ao revestimento, de acordo com o tipo de estímulo necessário para que a regeneração ocorra, ou de acordo com os mecanismos de reparação empregados (BLAISZIK et al., 2010; HOSSEINI; SALAM; MAKHLOUF, 2016; WU; MEURE; SOLOMON, 2008; ZHANG et al., 2018).

Alguns autores (WU; MEURE; SOLOMON, 2008; ZHANG et al., 2018) classificam os revestimentos autorreparadores como autônomos, que não precisam de nenhuma intervenção para que a regeneração ocorra, ou seja, o próprio defeito é o gatilho para que a reparação ocorra, ou não autônomos, que precisam da aplicação de um estímulo externo para que a reparação ocorra. Embora essa classificação simplifique a separação dos revestimentos de acordo com seus mecanismos de reparação e os estímulos necessários para que a reparação ocorra, a reparação ocorrer de maneira autônoma, ou não, é muitas vezes dependente da aplicação em que o material ou revestimento está inserido. Por exemplo, um revestimento contendo óleos polimerizadores encapsulados depende de oxigênio para que a polimerização aconteça e a reparação não seria adequada em um ambiente sem oxigênio suficiente, assim como alguns inibidores de corrosão não atuam em alguns meios. Da mesma forma, um revestimento que

dependesse de um estímulo de temperatura para promover a reparação do filme não seria autônomo em uma aplicação em que sempre estivesse em uma temperatura indesejada, mas a reparação poderia ser autônoma se o sistema fosse aplicado em processos onde temperaturas desejadas são atingidas, por condição operacional ou mesmo pela incidência da luz do sol. Assim sendo, este texto evitará usar o termo não autônomo ao abordar autorreparação, pois se entende que a autonomia na reparação é algo inerente de um revestimento autorreparador, dependendo da sua aplicação.

Nesta seção, os revestimentos autorreparadores foram classificados segundo a causa do efeito reparador: inibidores de corrosão, formadores de filme, ou mecanismo intrínseco ao filme polimérico.

## 2.3.1.1. Revestimentos aditivados com inibidores de corrosão aprisionados ou encapsulados

Segundo Montemor (2014), o uso de inibidores de corrosão e o uso de agentes formadores de filme polimérico são as duas principais estratégias encontradas na literatura para a obtenção de autorreparação em revestimentos anticorrosivos. A incorporação direta de inibidores de corrosão na matriz polimérica da tinta pode, ocasionalmente, conferir proteção adicional contra corrosão e propriedades autorreparadoras para o revestimento. Contudo, frequentemente o inibidor de corrosão disperso diretamente no revestimento provoca enfraquecimento da barreira promovida ou ocorrem reações adversas entre as duas partes, diminuindo a quantidade de inibidor disponível para a proteção adequada (AOKI, 2018; GHOSH, 2009; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

Dessa forma, inibidores de corrosão são normalmente carregados em um invólucro micro- ou nanométrico. Aprisionamento adequado é crítico para minimizar a interação entre os inibidores de corrosão e a matriz do revestimento, prolongando sua reatividade, disponibilidade e propriedade de autorreparação (AN et al., 2018; GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017; MONTEMOR, 2014; ZHANG et al., 2018). O aprisionamento de inibidores de corrosão em sistemas matriciais poliméricos é predominantemente feito utilizando micro- ou nanocápsulas ou nanocontainers, sendo que o método de aprisionamento do inibidor de corrosão depende do tipo de inibidor de corrosão, da matriz polimérica do revestimento, da composição do invólucro e também do mecanismo de liberação operante no revestimento autorreparador (AN et al., 2018; COTTING; AOKI, 2016; GRIGORIEV; SHCHUKINA; SHCHUKIN, 2017).

A reparação do sistema ocorre como mostrado no esquema sugerido na Figura 3. Os micro- ou nanocontainers, dispersos no revestimento, mantém o inibidor de corrosão aprisionado até que o dano ocasionado, ou alguma mudança no meio, promovam a sua liberação e subsequente migração até o substrato metálico, mitigando os efeitos da corrosão. Note que a Figura 3 apresenta um esquema geral de reparação para revestimentos aditivados com agentes reparadores encapsulados, sejam eles inibidores de corrosão ou agentes formadores de filme. Containers com inibidores de corrosão atuam diretamente na interface metal-eletrólito e estão melhores representados na Figura 3 pelas esferas cinzas. Inibidores de corrosão são normalmente adicionados ao *primer*, para que a disponibilidade dos inibidores no local do defeito seja maior, e o tamanho dos containers é menor do que aqueles contendo agentes formadores de filme, pois uma menor quantidade de inibidores de corrosão, comparada a agentes formadores de filme, é necessária para a reparação no local do defeito (AN et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Um exemplo dessa abordagem foi visto no trabalho de Plawecka et al. (2014). Nesse trabalho, propriedades autorreparadoras foram conferidas a um revestimento epóxi base água adicionando nanocápsulas, capazes de responder ao pH da solução, contendo 2-Mercaptobenzotiazol e sua aplicação foi estudada em uma liga de alumínio, AA5083, e aço galvannealed (aço zincado e tratado termicamente). Os resultados dos ensaios de EIS demonstraram que a adição das nanocápsulas não prejudicou a propriedade de barreira do revestimento e técnicas eletroquímicas localizadas, SVET e LEIS (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Localizada) mostraram que houve atividade anódica e catódica menores na região do defeito, comparadas ao revestimento epóxi sem as nanocápsulas, provando a mitigação da corrosão pela ação do inibidor encapsulado que foi liberado. Contudo, testes com amostras revestidas e com defeito imersas em solução de NaCl de 0,5 mol/L não demonstraram diferenças na formação de produtos de corrosão, o que os autores atribuíram a uma maior área de defeito e, por isso, a quantidade de inibidor de corrosão disponível não foi suficiente para promover o efeito regenerativo. O artigo também apontou que o sistema promoveu uma melhor proteção contra corrosão quando aplicado ao substrato de alumínio.

Agentes corrosivos

Dano físico,
aquecimento, UV

Figura 3 – Representação esquemática de reparação promovida por inibidores de corrosão ou agentes formadores de filme encapsulados

Fonte: Adaptado de Grigoriev, Shchukina e Shchukin (2017).

No Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Universidade de São Paulo já foram estudados e publicados diversos trabalhos sobre revestimentos autorreparadores aditivados com micro ou nanocontainers contendo inibidores de corrosão. Por exemplo, em um estudo de Cotting e Aoki (2016) foram adicionadas, em uma proporção de 30 % em massa do revestimento, microcápsulas de poliestireno carregadas com octilsilanol e íons de cério III em um revestimento epóxi sobre aço carbono e a propriedade autorreparadora do sistema foi avaliada. Medidas de EIS revelaram que os revestimentos sem defeito contendo microcápsulas apresentaram impedância menor, devido à presença de caminhos preferenciais por conta das microcápsulas, comportamento associado ao tamanho grande das cápsulas em concentração elevada. Contudo, os resultados de EIS exibiram uma proteção maior dos revestimentos com microcápsulas com defeito, mesmo após 120 horas de imersão em solução 0,5 mol/L, e estes revestimentos também demonstraram uma diminuição na taxa de corrosão nos ensaios com a técnica de SVET. Ensaios de corrosão acelerada em câmara de névoa salina corroboraram o efeito autorreparador do sistema, visto que as amostras contendo microcápsulas mostraram menos delaminação do filme e formação de blisters.

Em outro estudo, de Falcón, Batista e Aoki (2014), foi avaliado o comportamento anticorrosivo de um revestimento alquídico aditivado com 10 % em massa de nanocontainers de sílica contendo dodecilamina como inibidor de corrosão. Assim como no trabalho mencionado anteriormente, os ensaios eletroquímicos e ensaio acelerado de corrosão comprovaram o efeito autorreparador do revestimento. Nos ensaios de EIS o efeito autorreparador foi observado por um aumento dos arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist até 8 horas de imersão. Porém, após esse tempo os arcos diminuíram até o final do ensaio, o que os autores atribuíram à liberação completa do inibidor de corrosão disponível para a área do defeito. A diminuição dos arcos com o tempo seria devido ao ataque do metal pelo consumo do inibidor no local do defeito, após longos tempos de imersão. Os ensaios de SVET demonstraram uma ação mais prolongada do efeito regenerativo e os revestimentos aditivados com os nanocontainers apresentaram densidades de corrente significativamente menores e menos formação de produtos de corrosão no local do defeito provocado. O mesmo ocorreu para os testes em câmara de névoa salina, nos quais a tinta com nanocontainers contendo inibidor de corrosão apresentaram menor formação de produtos de corrosão e de blisters ao redor da incisão.

# 2.3.1.2. Revestimentos aditivados com formadores de filmes em cápsulas ou sistemas vasculares

Assim como com inibidores de corrosão, a maioria dos agentes formadores de filmes também necessita containers apropriados, visto que a interação entre eles e o filme polimérico diminuiria a efetividade da ação reparadora e prejudicaria a propriedade de barreira do revestimento. Entretanto, o tamanho das cápsulas empregadas é usualmente maior, assim como sua concentração no revestimento, pois, comparado aos containers com inibidores de corrosão, uma quantidade maior destes agentes é necessária para uma reparação efetiva, pois é necessário a formação de uma barreira física entre o substrato metálico e o eletrólito, conforme ilustrado na Figura 3, onde os agentes formadores de filmes estão melhor representados pelas esferas pretas (AN et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Um dos mecanismos propostos para reparação, através de agentes polimerizadores ou formadores de filmes, pode ser explicado por um dos trabalhos mais citados da área e muitas vezes atribuído como o precursor da autorreparação baseada no uso de cápsulas. No mecanismo proposto no trabalho de White et al. (2001), apresentado na Figura 4, a reparação é promovida pela presença de catalisadores e de microcápsulas contendo um agente polimerizador

(monômero) dispersas na matriz polimérica. Uma fissura ou dano provocado no material causa a ruptura das microcápsulas e, consequentemente, a liberação do agente polimerizador, que, em contato com o catalisador, irá eventualmente polimerizar, formando uma barreira entre o meio e o material e recuperando parcial ou totalmente as suas propriedades estruturais. Embora este trabalho tenha tratado de materiais poliméricos, no geral, a estratégia apresentada na Figura 4 foi posteriormente utilizada para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores.

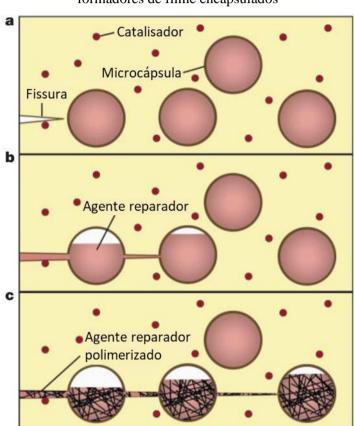


Figura 4 - Representação esquemática de reparação promovida por agentes polimerizadores e formadores de filme encapsulados

Fonte: adaptado de White et al. (2001).

Cho, White e Braun (2009) preparam revestimentos epóxi contendo microcápsulas de poli (ureia-formaldeído) (PUF) com polidimetilsiloxano (PDMS) encapsulado e microcápsulas de poliuretano (PU) com o catalisador dimetildineodecanoato (DMDNT). Foi constatado, por MEV, que o agente reparador e o catalisador se movimentaram para a região do defeito e mediante aquecimento a 50 °C por 24 horas a polimerização ocorreu e preencheu o local do defeito. O grupo realizou um ensaio eletroquímico que media a corrente contra o tempo quando a amostra era colocada em solução salina e submetida a uma diferença de potencial de 3 V contra um eletrodo de platina, porém este ensaio não serviu para comparar o revestimento

controle e o revestimento aditivado. Não obstante, em ensaios de imersão em solução salina, os revestimentos aditivados e curados não exibiram nenhum produto de corrosão, mesmo após 120 dias, enquanto na amostra controle a formação de produtos de corrosão na região do defeito foi bem evidente. O grupo também preparou microcápsulas de PU com outro catalisador, capaz de curar o revestimento a temperatura ambiente, e os resultados obtidos nos ensaios de imersão foram os mesmos.

Outra forma de promover a reparação por meio de agentes formadores de filmes é aprisioná-los em micro- ou nanoestruturas, como fibras ou tubos, que, dispersas na matriz polimérica do revestimento, são capazes de atuar como sistemas vasculares para reparação. Segundo An et al. (2018), essa abordagem possuí a vantagem de maior uniformidade e disponibilidade de agentes reparadores no filme, além de não prejudicar as propriedades mecânicas do revestimento, como os sistemas baseados em cápsulas. Porém, o sistema por cápsulas é capaz de promover a regeneração substancialmente de forma mais rápida e há uma gama de possibilidades maior na escolha de seus materiais e processos de fabricação.

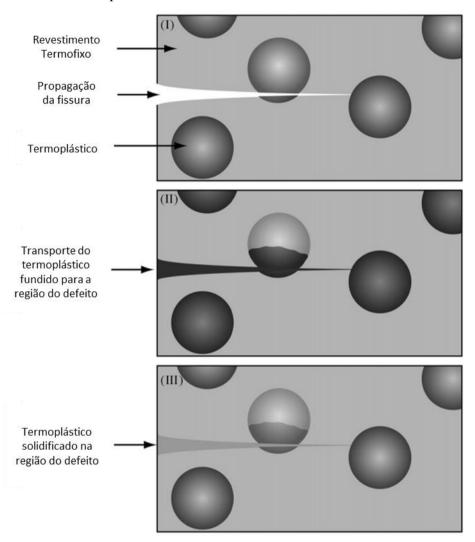
Um problema associado ao uso de sistemas bicomponente encapsulados é que, se as cápsulas não estiverem totalmente e uniformemente dispersas no revestimento, a mistura dos componentes pode não ocorrer na razão adequada, prejudicando a barreira do filme formado (ZHANG et al., 2018). Neste contexto, Cotting, Koebsch e Aoki (2019) desenvolveram um sistema autorreparador monocomponente, através do encapsulamento de uma resina a base de éster epóxi em cápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) (PUFM), capaz de formar um filme no local do defeito por meio da polimerização da resina na presença de oxigênio. As microcápsulas foram aditivadas em uma tinta epóxi, em concentrações de 10 % e 15 % em massa, e ensaios eletroquímicos e testes de desempenho revelaram a capacidade de reparação dos revestimentos preparados, especialmente para os revestimentos com 15 % em massa de microcápsulas, que demonstraram densidades de correntes iônicas muito mais baixas do que o revestimento sem microcápsulas, nos ensaios de SVET, e expressiva menor formação de produtos de corrosão nesse ensaio e nos testes em câmara de névoa salina.

Uma abordagem mais conhecida e muito estudada para a elaboração de sistemas autorreparadores monocomponente consiste na adição de micro ou nanocápsulas contendo óleos (óleo de tungue, óleo de linhaça, entre outros), que prontamente migram para a região do defeito no momento em que as cápsulas se rompem formando um filme protetor sobre o substrato metálico (KUMAR; STEPHENSON; MURRAY, 2006; NAVARCHIAN;

NAJAFIPOOR; AHANGARAN, 2019; SAMADZADEH et al., 2011; SURYANARAYANA; RAO; KUMAR, 2008). O mecanismo de reparação é muito similar ao apresentado na Figura 4, porém, não é necessária a dispersão de catalisadores no revestimento, pois os óleos polimerizam pela reação com o oxigênio, dessa forma, catalisadores da reação normalmente são encapsulados junto com os óleos.

Outro mecanismo de reparação notável é a adição de termoplásticos na matriz polimérica termofixa do revestimento, ilustrado na Figura 5. Por esse mecanismo, a reparação é promovida pela presença de partículas do termoplástico dispersas no revestimento. Uma fissura ou dano provocado no material pode ser reparado mediante aquecimento da matriz polimérica até temperatura acima da temperatura de fusão das partículas, de forma que essas fundam e preencham o espaço vazio originado pelo dano, promovendo assim uma barreira entre o meio e o material (WU; MEURE; SOLOMON, 2008). Esse mecanismo é um pouco diferente dos discutidos anteriormente, no sentido que o material termoplástico adicionado ao revestimento, isto é, o agente reparador, não precisa ser aprisionado em nenhum container, pois a sua interação com o revestimento é nula e sua ação depende somente do aquecimento do sistema.

Figura 5 - Representação esquemática de reparação promovida por agentes termoplásticos. No esquema apresentado o aquecimento do revestimento acima da temperatura de fusão das microesferas do termoplástico ocorre na etapa (II) e na etapa (III) o revestimento se resfriou e o termoplástico que preencheu o defeito solidificou novamente



Fonte: adapatado de Wu, Meure e Solomon (2008).

#### 2.3.1.3. Revestimentos autorreparadores com mecanismos intrínsecos à matriz polimérica

Revestimentos autorreparadores com mecanismos intrínsecos não necessitam da adição de agentes reparadores, conforme o nome sugere. Segundo Blaiszik (2010), materiais poliméricos podem apresentar mecanismos intrínsecos de reparação por meio de "reações térmicas reversíveis (como as de Diels-Alder), ligações de hidrogênio, polímeros ionoméricos, agentes termoplásticos dispersos em sua composição e difusão molecular". Estes materiais normalmente necessitam de um estímulo externo para que o sistema seja reparado, sendo que radiação UV e calor são as forças motrizes mais comumente encontradas. No contexto de

revestimentos autorreparadores, mecanismos intrínsecos são encontrados em duas principais categorias: baseados em ligações químicas dinâmicas ou reversíveis e baseados em polímeros com memória de forma (WU; MEURE; SOLOMON, 2008; ZHANG et al., 2018).

O uso da reação de Diels-Alder é o mecanismo mais estudado de revestimentos autorreparadores baseados em ligações químicas dinâmicas. A reação de Diels-Alder consiste em uma cicloadição entre um dieno conjugado e um agente dienofílico (dienophilic), termo usado para denotar um composto que reage prontamente com o dieno, ou ligação dupla, conjugado. Nesse mecanismo, o revestimento é preparado para que a sua estrutura molecular seja capaz de se reconstruir a partir da reação de Diels-Alder, comumente a reação ocorre entre polímeros furânicos e maleimida, e a reparação do revestimento ocorre em duas etapas: primeiro, o revestimento é aquecido a uma temperatura bem alta por um determinado tempo, normalmente acima de 100° C por horas (ZHANG et al., 2018), para que a reação reversa de Diels-Alder ocorra, desfazendo as ligações associadas à reação, e em seguida ele é aquecido a uma temperatura menor, por um tempo maior, para que a reação de Diels-Alder ocorra e as ligações da reticulação polimérica do revestimento se refaçam. Para exemplificar, podemos citar o trabalho de Chuo e Liu (2017), em que os autores prepararam um revestimento com propriedades anticorrosivas e reparadoras a partir de reação de Diels-Alder, utilizando um derivado de um trímero de anilina contendo múltiplos grupos furano como bloco de construção. Para avaliar as qualidades regenerativas do revestimento um defeito foi realizado e a amostra foi primeiramente aquecida a 140 °C por 1 hora, reação reversa de Diels-Alder, e em seguida deixada a 80 °C por 24 horas, para que a reação de Diels-Alder acontecesse. Imagens de MEV e ensaios de EIS comprovaram a reparação do revestimento e de suas propriedades de barreira.

Revestimentos autorreparadores por <u>mecanismo baseado em memória de forma</u> são uma abordagem recente e que vem sendo muito estudada. Esses revestimentos são capazes de reduzir grandes seções de dano físico provocado no material quando submetidos a uma temperatura acima de uma temperatura de transição (T<sub>trans</sub>), que pode ser sua temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) ou estar associada a uma temperatura de fusão (T<sub>m</sub>). No que se refere a revestimentos anticorrosivos, normalmente, este mecanismo de reparação é utilizado em conjunto com outros mecanismos e, por isso, alguns exemplos serão vistos na seção 2.3.2. Ademais, o efeito de memória de forma será abordado com mais detalhe na seção 2.4.

## 2.3.2. Revestimentos com mais de um mecanismo de reparação

Cada um desses mecanismos e abordagens apresentam vantagens e desvantagens em aspectos conceituais e práticos como autonomia de reparação, repetibilidade da reparação, extensão máxima de dano que pode ser regenerado, quantidade de agente de reparação necessária, mudanças adversas nas propriedades do revestimento, possibilidade de reações adversas, entre outros.

Por exemplo, revestimentos cujo efeito de autorreparação se deve à presença de inibidores de corrosão conseguem efetivamente inibir a corrosão no local do defeito sem a necessidade de nenhum estímulo fora o defeito, porém, essa classe de revestimentos não consegue regenerar o dano feito no sistema de pintura, logo não consegue recuperar o efeito de barreira associado ao revestimento (LUTZ et al., 2015).

Os revestimentos autorreparadores contendo agentes polimerizadores encapsulados são capazes de promover uma barreira mais densa entre o substrato metálico e o meio agressivo, mas o nível máximo de regeneração é limitado pelo tamanho das cápsulas que aprisionam os agentes reparadores (LUTZ et al., 2015). O tamanho das cápsulas, por sua vez, não pode ser muito grande, para não prejudicar as propriedades de barreira do revestimento, nem muito pequeno, de forma que o volume de agente reparador por cápsula seria insuficiente, visto que as cápsulas precisam ter uma espessura mínima de casca para preservar uma rigidez adequada para sua aplicação. Revestimentos autorreparadores com sistemas vasculares tem a vantagem de ter uma capacidade maior de reparação, além de conseguir reparar o mesmo local mais de uma vez. Porém, conforme mencionado anteriormente, o número de materiais disponíveis para o desenvolvimento destes sistemas é limitado e a cinética de reparação é em geral mais lenta (AN et al., 2018).

De maneira geral, qualquer revestimento que necessite de aditivos para promover a reparação (containers com inibidor de corrosão, com agentes polimerizadores ou aditivos termoplásticos) sofre com alguma das adversidades mencionadas acima e esse balanço necessário entre otimizar o tamanho e concentração máxima do aditivo e manter a propriedade de barreira do revestimento, limita a extensão máxima de reparação do sistema. Além disso, a barreira ou camada protetora formada por esses métodos não tem as mesmas propriedades da barreira original do revestimento (GHOSH, 2009).

Alguns revestimentos possuem mecanismos intrínsecos às suas ligações poliméricas, como o uso da reação de Diels Alder ou memória de forma, e por isso não necessitam de aditivos para promover a reparação, portanto não tem esses problemas. Outra vantagem é que esses mecanismos promovem a reparação do próprio revestimento, logo, a barreira parcialmente ou totalmente regenerada tem as mesmas propriedades da barreira inicial. Contudo, como esses sistemas atuam nas ligações químicas, eles sempre necessitam de um estímulo externo que sirva de energia de ativação para que a quebra ou rearranjo molecular necessário ocorra e inicie a reparação, o que é uma grande desvantagem e um fator limitante no número de aplicações em que esses revestimentos podem ser utilizados (GHOSH, 2009; ZHANG et al., 2018). Além disso, revestimentos baseados em reação de Diels Alder necessitam de altas temperaturas por um longo período de tempo para que a regeneração ocorra, o que é indesejável e pode gerar reações secundárias que podem ser prejudiciais ao revestimento e à sua capacidade de reparação. Revestimentos com memória de forma, por sua vez, apesar de regenerarem significativamente a propriedade de barreira física do sistema, o que é acompanhado de uma diminuição na atividade de corrosão, não podem refazer as ligações desfeitas, logo, uma reparação completa da barreira não é possível quando o dano ocasiona quebra das ligações (WANG et al., 2016; XIE, 2011).

A fim de se aperfeiçoar esses sistemas, um interesse crescente vem sendo demonstrado em revestimentos com mais de um mecanismo de reparação. Por exemplo, em um estudo de Luo e Mather (2013a) foi desenvolvido um revestimento epóxi com memória de forma contendo fibras de policaprolactona (PCL). Ao se aquecer o revestimento, dois mecanismos eram ativados simultaneamente: o fechamento de uma parcela do corte, devido à memória de forma, e o escoamento das fibras de PCL, devido à sua fusão, preenchendo o espaço que restava do dano. Os autores realizaram ensaios de voltametria de varredura linear para caracterizar eletroquimicamente o sistema, que apresentava correntes elétricas relativamente elevadas nos revestimentos danificados e correntes elétricas muito baixas nos revestimentos que foram regenerados. É importante ressaltar que o ensaio eletroquímico utilizado nesse estudo não serve como um indicativo de desempenho em condições de serviço, contudo, a avaliação visual corroborou os resultados, constatando quase nenhuma formação de produtos de corrosão nos revestimentos regenerados e formação abundante de produtos de corrosão nos revestimentos utilizados como controle.

No estudo de Wang et al. (2016) uma abordagem similar foi empregada ao se adicionar micropartículas de cera de carnaúba em um revestimento epóxi com memória de forma. O

revestimento compósito foi avaliado via EIS, microscopia eletroquímica de varredura (SECM) e ensaios de imersão prolongados e apresentou excelente poder de reparação. Quando os dois mecanismos de reparação eram ativados, mediante aumento na temperatura, os resultados eletroquímicos nos diagramas de Bode e Nyquist do revestimento sem defeitos e após a reparação quase se sobrepunham, indicando uma reparação completa da propriedade de barreira naquele momento inicial, e nenhum produto de corrosão pôde ser observado após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 %.

Em ambos os trabalhos citados acima, se percebe a ação sinérgica entre os dois mecanismos empregados. A memória de forma é capaz de fechar uma parcela significativa do dano provocado, diminuindo a quantidade de agente termoplástico necessário. Da mesma forma, o escoamento do termoplástico foi capaz de religar as extremidades do dano provocado e recuperar, quase que totalmente, a propriedade de barreira original do revestimento.

Em outro trabalho, Quian et al. (2017) incorporaram diferentes concentrações de benzotriazol (BTA) em um revestimento epóxi com memória de forma. Ao se provocar o dano, o inibidor de corrosão agia prontamente e mitigava a corrosão no local danificado e o revestimento fechava uma parte do corte pela ação da memória de forma mediante aquecimento ou exposição à luz solar. Nesse trabalho, também se pôde notar uma ação conjunta positiva entre os mecanismos: o filme de BTA adsorvido na região do metal exposto diminuía a taxa de corrosão no local, formando menos produtos de corrosão e melhorando a extensão da reparação pela ação da memória de forma, assim como a aderência do revestimento reparado. Por outro lado, a reparação por ação de memória de forma diminuía a área de substrato metálico exposta, aumentando a eficiência do inibidor de corrosão.

Um dos trabalhos mais completos em termos de ação conjunta entre os diferentes mecanismos de reparação foi o de Huang et al. (2018), que estudou o comportamento de um revestimento epóxi com memória de forma aditivado com microesferas de PCL contendo o inibidor de corrosão 8-hidroxiquinolina sobre uma liga de alumínio 2024 – T3 (AA2024-T3), conforme ilustrado na Figura 6. O dano mecânico no revestimento propicia a liberação do inibidor de corrosão, que mitiga a corrosão no local, formando um filme adsorvido sobre o substrato metálico. Além da liberação da 8HQ, quando o revestimento é aquecido a temperaturas em torno de 80 °C, inicia-se a ação de memória de forma, diminuindo a extensão do corte realizado, e a fusão das microesferas de PCL, que preenchem o espaço vazio promovido pelo corte.

revestimento microesferas 8 HO epóxi a) H:O Cu2+ + 2(8HQ) Cu (8Q)2 + 2H° de PCL Al3+ + 3(8HQ) → Al (8Q)<sub>3</sub> + 3H\*  $Mg^{2+} + 2(8HQ) \longrightarrow Mg(8Q)_2 + 2H^+$ Ação I substrato liberação do substrato Selamento pelas metálico inibidor de metálico 8 HQ microesferas de corrosão revestimento PCL b) epóxi 8 HO Ação II Ação III Fechamento Selamento substrato substrato substrato da fissura da fissura metálico metálico metálico

Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de reparação triplo proposto no trabalho de Huang et al. (2018)

Fonte: adaptado de Huang et al. (2018).

Os resultados de EIS demonstraram que houve reparação quase completa das propriedades de barreira nos revestimentos em que os três mecanismos foram ativados. Nessa situação constatou-se também que a degradação das propriedades de barreira foi muito menor e, após 9 dias de imersão em solução NaCl 3,5 %, os valores de impedância em baixas frequências diminuíram apenas uma ordem de grandeza quando comparados aos valores de impedância no início da imersão. Dados de SECM caracterizaram a corrente localizada em função do tempo e corroboraram os dados obtidos por EIS.

Os revestimentos desenvolvidos nos trabalhos mencionados acima demonstraram excelente capacidade de regeneração da propriedade de barreira do revestimento, em razão da ação sinérgica de diferentes mecanismos de reparação, demonstrando o vasto potencial desta abordagem. Contudo, é importante pontuar que todos estes revestimentos necessitam de aquecimento para que parte dos mecanismos atue e a ação simultânea ocorra, o que limita consideravelmente o número de aplicações em que estes revestimentos poderão ser empregados.

No trabalho de Leal et al. (2018), uma abordagem diferente foi estudada. Nesse trabalho, microcápsulas, com diâmetro médio de aproximadamente 2 µm, contendo óleo de linhaça e o inibidor de corrosão benzotriazol foram preparadas e incorporadas em um revestimento epóxi, posteriormente aplicado sobre aço carbono. As cápsulas eram capazes de liberar o óleo de linhaça ao sofrer o dano mecânico e formar um filme polimérico na região do

defeito, por meio de reação com o oxigênio. Como o filme polimérico formado pelo óleo não é capaz de prevenir totalmente a difusão do eletrólito para o substrato metálico, o processo corrosivo iniciava quando a amostra era imersa em solução salina e a ação do benzotriazol era constatada. Ensaios de EIS demonstraram que a ação conjunta do óleo de linhaça com o benzotriazol foi capaz de regenerar o revestimento de maneira mais significativa do que somente com as cápsulas contendo o óleo de linhaça e ambos os revestimentos tiveram um desempenho melhor neste ensaio comparados ao revestimento sem microcápsulas. Embora a estratégia utilizada nesse trabalho não necessite de estímulos externos para que a ação reparadora conjunta ocorra, verifica-se pela ordem de grandeza dos resultados apresentados nos diagramas de EIS que a reparação da propriedade de barreira do revestimento foi inferior àquela observada nos outros trabalhos, pois a barreira formada pelo óleo polimerizado e o inibidor de corrosão adsorvido na superfície é essencialmente menor. O artigo não mostrou resultados de ensaios eletroquímicos localizados ou de formação de produtos de corrosão, então não se pôde determinar a influência da reparação na taxa de corrosão do substrato metálico.

#### 2.4. POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA

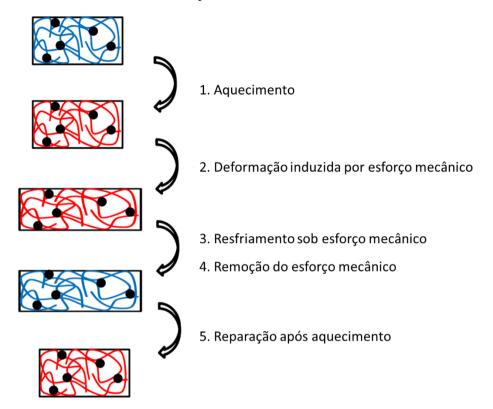
Polímeros com memória de forma (*Shape Memory Polymer* – SMP) são materiais que têm a capacidade de memorizar ou guardar uma determinada forma, chamada de forma permanente. Esses materiais podem ser deformados e retornar à sua forma original, após a aplicação de um estímulo externo, como radiação UV ou calor (BEHL; LENDLEIN, 2007; LENDLEIN et al., 2005). Particularmente, os mecanismos de reparação estudados na literatura, referentes à polímeros com memória de forma, estão geralmente associados à memória de forma induzida por um aumento na temperatura. Tal aumento na temperatura pode ser gerado de forma direta, aplicando calor ao polímero, ou de forma indireta, mediante estímulos como correntes elétricas e campos magnéticos ou exposição à luz solar ou outra forma de radiação (BEHL; LENDLEIN, 2007; QIAN et al., 2017).

Um polímero com memória de forma é composto por segmentos móveis e segmentos fixos. Os segmentos fixos do material determinam a sua forma permanente e podem ser formados por ligações covalentes ou ligações intermoleculares. A temperatura máxima que o polímero pode atingir sem perder a sua forma permanente é definida por esses segmentos e é chamada aqui de temperatura permanente (T<sub>perm</sub>). Os segmentos móveis concedem ao material uma mobilidade molecular ativada pela temperatura, possibilitando a fixação de uma forma temporária e que posteriormente ele retorne à sua forma permanente. Esses segmentos possuem

uma temperatura de transição para a memória de forma ( $T_{trans}$ ), que pode ser uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) (BEHL; LENDLEIN, 2007; LIU; QIN; MATHER, 2007; XIE, 2011).

O ciclo de memória de forma convencional está representado na Figura 7. Primeiramente, o SMP é produzido por processos industriais convencionais (extrusão, injeção, cura, etc.) e a sua forma permanente é estabelecida. Inicialmente o SMP está em sua forma permanente, que representa o estado mais entrópico possível. Ao aquecer o material a uma temperatura acima de sua T<sub>trans</sub> (1) os segmentos móveis do polímero ganham flexibilidade e a aplicação de um esforço mecânico nessa temperatura (2) muda a conformação das ligações, as levando a um estado de entropia menor, e ocorre também uma mudança na forma macroscópica do polímero. A forma temporária do SMP é fixada a partir do resfriamento do polímero, ainda sob esforço mecânico (3), seguido da remoção do esforço mecânico (4). Em temperaturas abaixo da T<sub>trans</sub> os segmentos móveis do polímero estão rígidos e se mantém nessa forma temporária. Porém, quando o material é reaquecido a uma temperatura acima da T<sub>trans</sub> (5) os segmentos móveis do SMP adquirem mobilidade molecular para retornarem ao estado de maior entropia, a conformação inicial do polímero, e macroscopicamente o polímero retorna à sua forma permanente. Se o material fosse aquecido a uma temperatura mais alta que a T<sub>perm</sub> o polímero seria decomposto ou fundiria, dependendo se fosse um termofixo ou termoplástico (LENDLEIN; KELCH, 2002; LIU; QIN; MATHER, 2007; XIE, 2011).

Figura 7 — Representação esquemática do efeito de memória de forma induzido por um aumento na temperatura em um SMP



Fonte: adaptado de Xie (2011).

Visto o mecanismo discutido, pode-se perceber que o efeito de memória de forma induzido por temperatura não é uma propriedade específica da estrutura química de alguns polímeros, mas sim uma propriedade concedida pela maneira como as ligações químicas e as moléculas estão estruturadas no polímero ou blenda polimérica. Por esse motivo, é possível conferir memória de forma para polímeros de diversas maneiras e as suas propriedades mecânicas e térmicas podem ser ajustadas, até certo ponto (BEHL; LENDLEIN, 2007; LIU; QIN; MATHER, 2007). De acordo com Xie (2011), para que um polímero apresente o efeito de memória de forma é necessário que ele disponha de dois componentes estruturais: "(1) uma temperatura de transição, para que seja possível fixar uma forma temporária e possibilitar a regeneração; (2) ligações físicas ou químicas que sustentem a forma fixa". Segundo o autor, a maior parte dos polímeros, se não todos, possuem o primeiro requisito, portanto, o efeito de memória de forma e seus mecanismos são amplamente determinados pelo segundo requisito.

Diferentes SMPs apresentam memória de forma devido à uma variedade de mecanismos, baseados em como a forma permanente é fixada, a origem do efeito elástico que promove a memória de forma, entre outros fatores. (BEHL; LENDLEIN, 2007; LENDLEIN;

KELCH, 2002; LIU; QIN; MATHER, 2007; XIE, 2011). Xie (2011) afirma que a maior parte dos SMPs pode ser classificada em quatro categorias, de acordo com a natureza de sua temperatura de transição e de suas ligações cruzadas: 1. polímeros vítreos reticulados, 2. polímeros semicristalinos reticulados, 3. polímeros vítreos com ligações físicas e 4. polímeros semicristalinos com ligações físicas. Em polímeros reticulados, as ligações químicas que resultam na reticulação polimérica são os segmentos fixos do material e responsáveis por impedir que a deformação causada a temperatura acima da T<sub>trans</sub> provocasse alterações permanentes no nível molecular e por armazenar a energia potencial que dá origem ao efeito de memória de forma. Em polímeros com ligações físicas, o mecanismo é similar, mas as ligações físicas atuam como os segmentos fixos.

SMPs possuem muitas vantagens práticas, como baixo custo, processamento comum, alto nível de regeneração, temperatura de transição ajustável, entre outros. Porém, esses polímeros normalmente possuem algumas características indesejáveis, como, por exemplo, baixa resistência mecânica. Por conta disso, misturas de polímeros com memória de forma com outros materiais, obtendo compósitos ou blendas com memória de forma (com o objetivo de ajustar a T<sub>trans</sub> do sistema, criar novos materiais que possuem o efeito de memória de forma, aumentar a extensão máxima de regeneração promovida, melhorar as propriedades mecânicas, entre outros) é um tema bastante estudado (LUO; MATHER, 2013b; MENG; HU, 2009)

Polímeros com memória de forma possuem uma eficiência de regeneração para a forma permanente variada, que depende da categoria de SMP, do tipo de polímero, do tipo de dano ou mudança da forma que foi provocada, da temperatura, do tempo de recuperação, entre outros fatores. Alguns materiais apresentam uma taxa de recuperação constante após muitos ciclos (como aquele apresentado na Figura 7) e em outros há um decréscimo na taxa de recuperação após alguns ciclos, associado à mudanças irreversíveis nos domínios que agem como segmentos fixos (LENDLEIN; KELCH, 2002).

Segundo Liu, Qin e Mather (2007) diversas aplicações foram desenvolvidas para SMPs, como fitas e tubos termorretráteis, sensores e atuadores de temperatura, para citar algumas, e as pesquisas e aplicações mais recentes encontradas na revisão dos autores foi na área médica, com SMPs atuando como suturas inteligentes e biodegradáveis e cateteres, entre outros.

As aplicações mencionadas anteriormente são baseadas na ideia inicial proposta para polímeros com memória de forma, em que o material é disponibilizado em sua forma temporária para que ele atue, de alguma forma, ao ser aquecido a uma temperatura acima de sua temperatura de transição. Uma outra aplicação para esses polímeros vem sendo estudada, onde eles são aplicados como revestimentos autorreparadores e o ciclo padrão de memória de forma não é seguido, pois as etapas referentes à fixação da forma temporária não existem. A reparação promovida por esses revestimentos pode ser chamada de plasticidade reversa.

#### 2.4.1. Plasticidade reversa em revestimentos orgânicos

O termo plasticidade reversa foi sugerido por Rodriguez, Luo e Mather (2011) para enfatizar sua diferença do ciclo de memória de forma padrão. É definido como "uma categoria de memória de forma em que uma deformação plástica extensa à temperatura ambiente é passível de total recuperação sob aquecimento".

Como mencionado previamente, e ilustrado na Figura 7, em um ciclo de memória de forma padrão, o material é sujeito a um esforço mecânico quando está em uma temperatura acima de sua T<sub>trans</sub> e possui mobilidade molecular muito alta dos segmentos móveis. Por isso, o material é capaz de retornar totalmente de sua forma temporária à sua forma permanente quando aquecido novamente.

No efeito de memória de forma caracterizado como plasticidade reversa, o esforço mecânico é realizado com o SMP em uma temperatura abaixo da T<sub>trans</sub> e a deformação subsequente do material é plástica. Essa deformação plástica, normalmente indicada como irreversível, pode ser reparada, até certo ponto, sob aquecimento do material a uma temperatura acima da T<sub>trans</sub>, devido ao mecanismo molecular presente em polímeros com memória de forma, e essa <u>reparação da deformação plástica causada é chamada de plasticidade reversa</u> (RODRIGUEZ; LUO; MATHER, 2011; XIE, 2011). Vale ressaltar que o preparo de polímeros que apresentam plasticidade reversa é igual ao discutido anteriormente para SMPs, visto que são a mesma classe de materiais, o que muda é o ciclo sob o qual o dano é realizado e o polímero se regenera.

Para pesquisa e desenvolvimento tecnológico de revestimentos autorreparadores, a existência de plasticidade reversa em SMPs é muito interessante, pois os danos em revestimentos normalmente ocorrem sob temperatura ambiente, gerando uma deformação

plástica. Essa abordagem para promover a autorreparação de revestimentos é recente, sendo a maior parte dos trabalhos da área revisados, neste texto, da última década.

No trabalho de González-García et al. (2011) uma mistura de poliuretano (segmento fixo), 8 % em massa, e policaprolactona (segmento móvel), com efeito de memória de forma e T<sub>trans</sub> de 52 °C, foi estudado como revestimento polimérico na proteção da liga de alumínio AA2024-T3. Medidas obtidas pela técnica de análise mecânica dinâmica (DMA) mostraram que a 80 °C, o material possui mobilidade suficiente para regenerar os danos causados pela lâmina e uma resistência mecânica menor, mas suficiente para impedir que o revestimento polimérico flua excessivamente. Observações óticas mostraram que quando o material foi aquecido a 40°C, menor do que a T<sub>trans</sub>, nenhuma mudança na morfologia do material era obtida. Porém, quando aquecido a 80°C, maior que a T<sub>trans</sub>, o defeito era significativamente reduzido e ocasionalmente, em algumas seções, era totalmente regenerado. Ensaios de SVET corroboraram a reparação da barreira do revestimento ao exibirem uma redução significativa na corrosão do substrato metálico após os corpos de prova serem aquecidos acima da T<sub>trans</sub>.

Conforme mencionado na seção 2.3.2, uma limitação inerente ao mecanismo molecular presente em revestimentos com plasticidade reversa é que tais revestimentos são capazes de reparar completamente apenas danos superficiais no sistema, não sendo possível regeneração completa das propriedades de barreira quando há ligações quebradas que necessitam ser refeitas ou quando há perda de material no sistema.

Uma forma de contornar esse problema é melhorar a resistência do revestimento a danos permanentes, de forma que apenas danos totalmente reparáveis fossem causados. Essa abordagem foi aplicada com sucesso para um material polimérico em um estudo de Xiao, Xie e Cheng (2010), que melhorou a resistência de um SMP epóxi ao adicionar uma quantidade muito pequena de grafeno disposto em nano camadas. Em outro estudo, Abishera, Velmurugan e Gopal (2018) estudaram o efeito da adição de nanotubos de carbono em laminados epóxi reforçados com fibra de carbono, na reparação promovida pelo mecanismo de plasticidade reversa e em suas propriedades mecânicas. Os autores concluíram que a adição de nanotubos de carbono aumentou a fixação da forma permanente do material, além de aprimorar as suas propriedades mecânicas, porém, o efeito era dependente da configuração do laminado e foi insignificante quando as fibras estavam orientadas ao longo do comprimento das amostras.

Outra maneira de lidar com esse problema, no contexto de revestimentos autorreparadores, é promover a reparação total ou quase total das propriedades de barreira do revestimento por meio do desenvolvimento de revestimentos autorreparadores com mais de um mecanismo de reparação, assim como nos exemplos vistos na seção 2.3.2.

# 2.4.2. Revestimentos epóxi com plasticidade reversa (SMEP) em aplicações anticorrosivas

Tintas epóxi são amplamente utilizadas como revestimentos anticorrosivos devido às suas propriedades altamente desejadas, como excelente aderência com o substrato metálico, alta impermeabilidade, boa flexibilidade, excelente resistência química, boa processabilidade, entre outras (FAZENDA, 2005). Em vista disso, faz muito sentido o estudo e desenvolvimento de revestimentos epóxi com memória de forma (SMEPs) para conferir-lhes propriedades reparadoras.

Xie e Rosseau (2009) desenvolveram um método muito simples para o preparo de polímeros epóxi com memória de forma com o intuito de aumentar a acessibilidade desses materiais para pesquisa e desenvolvimento tecnológico, que eram raramente encontrados na literatura. Partindo de uma mistura que consiste em EPON 826, um diepóxi aromático rígido (Diglicidil éter de Bisfenol A - BADGE), curado com Jeffamine D230 (D230), uma diamina alifática, Xie e Rousseau demonstraram que é possível ajustar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g = T_{trans}$ ) do sistema epóxi através de duas abordagens: reduzir a densidade de ligações cruzadas, substituindo o agente de cura diamina por uma monoamina, como a decilmina (DA); e aumentar a flexibilidade das ligações, substituindo EPON 826 por Neopentil glicol diglicidil éter (NGDE), um diepóxi alifático flexível.

Foi observado que a Tg do sistema epóxi diminui linearmente com o aumento da concentração de DA e diminuição da concentração de D230 ou com o aumento da concentração de NGDE e diminuição da concentração de EPON 826. A partir dessa relação, pode-se usar o método de preparo para ajustar a Tg do polímero, que nesse sistema corresponde a T<sub>trans</sub>. Todos os polímeros preparados no trabalho, com exceção da mistura apenas de EPON 826 e DA, que não possui ligações cruzadas, apresentaram propriedades de memória de forma típicas e não significativamente diferentes uma das outras. Um dos polímeros preparados com EPON 826, NGDE e D230 foi submetido ao ciclo de memória de forma padrão, como exemplo, e retornou a sua forma permanente após apenas 6 segundos mediante aquecimento a temperatura acima da

T<sub>trans</sub> e após 18 ciclos não houve mudanças na reparação observada no revestimento (XIE; ROUSSEAU, 2009).

O método proposto por Xie e Rosseau para o preparo de polímeros epóxi com memória de forma é extremamente simples e profundamente significativo para o desenvolvimento de SMEPs. Todos os estudos que desenvolveram SMEPs, revisados neste trabalho, se basearam nesse artigo de Xie e Rosseau e o método de preparo do SMEP desta dissertação também é fundamentado nessa metodologia.

Os trabalhos revisados neste texto desenvolveram tanto SMEPs compostos por NGDE, BADGE e D230, quanto SMEPs contendo DA, BADGE e D230 e a maioria dos artigos adotou a plasticidade reversa do revestimento como forma complementar de reparação, em sistemas com mais de um mecanismo de reparação. A partir da leitura e análise desses artigos (BIRJANDI NEJAD; GARRISON; MATHER, 2016; HUANG et al., 2018; LUO; MATHER, 2013b; MA et al., 2021; QIAN et al., 2017; WANG et al., 2016; XIE; ROUSSEAU, 2009; YUAN et al., 2018), conclui-se que, de maneira geral, a síntese de revestimentos com memória de forma é algo relativamente simples e não deve ser um grande impedimento para futuros estudos e aplicações. Uma análise desses artigos também revela que após aquecimento acima da T<sub>trans</sub> o efeito de plasticidade reversa regenera significativamente a propriedade de barreira física do revestimento, o que é acompanhado de uma diminuição na atividade de corrosão, porém, quando há ligações quebradas que necessitam ser refeitas ou quando há perda de material no sistema, em nenhum trabalho encontrado na literatura houve uma regeneração completa de barreira física do revestimento apenas pela reparação promovida pela plasticidade reversa.

O trabalho de Qian et al. (2017), que desenvolveu um revestimento epóxi com plasticidade reversa e uma superfície superhidrofóbica, demonstrou que é possível regenerar não somente a propriedade de barreira do revestimento com o efeito de memória de forma, mas também outras propriedades anticorrosivas associadas à morfologia do material, como a superhidrofobicidade. O mesmo trabalho ainda demonstrou que é possível elaborar um sistema em que a reparação por plasticidade reversa seja autônoma por exposição à luz solar se a temperatura de transição do SMEP for mais baixa que a temperatura de trabalho, por exemplo, se T<sub>trans</sub> é igual a 40 °C e o revestimento alcance 50 °C por exposição à luz solar.

Os trabalhos de Luo e Mather (2013a), Nejad, Garrison e Mather (2016), Wang et al. (2016) e Huang et al. (2018) prepararam revestimentos com ação dupla de SMEP e agentes termoplásticos de reparação e mostraram que esses revestimentos são capazes de regenerar totalmente ou quase totalmente a barreira física do revestimento: a memória de forma fecha a maior parte da extensão do corte e o agente termoplástico termina de selar o dano. Porém, ensaios eletroquímicos mostram que a barreira funcional (propriedades anticorrosivas, como valores de impedância em baixas frequências, entre outras) é regenerada em sua totalidade em um momento inicial, mas, após um tempo, é provável que ocorra sua deterioração, provavelmente por penetração do agente agressivo por alguma falha na selagem do sistema pelo termoplástico.

O trabalho de Huang et al. (2018) demonstrou ainda que em um sistema SMEP com agente termoplástico e inibidor de corrosão a eficiência da reparação da barreira funcional é maior, especialmente quando submetido a longos períodos de imersão, antes da reparação por tratamento térmico. De maneira similar, a reparação térmica do revestimento aumenta a eficiência dos inibidores de corrosão: por conta do fechamento do dano no revestimento, menos inibidor de corrosão é necessário para se formar uma película protetora sobre o substrato metálico.

O mesmo grupo desenvolveu em outro trabalho (MA et al., 2021) um SMEP contendo nanocontainers de sílica mesoporosa com nanopartículas de nitreto de titânio no seu núcleo e o inibidor de corrosão BTA, capaz de ativar simultaneamente e muito rapidamente, em apenas 30 segundos, os mecanismos de reparação do BTA e a plasticidade reversa do revestimento mediante irradiação com luz próxima no espectro infravermelho (near-infrared light – NIR), devido ao efeito fototérmico do nitreto de titânio. O revestimento foi aplicado em uma liga de alumínio, AA2024-T3, e ensaios de EIS e SECM provaram o efeito autorreparador do revestimento, promovido pelo fechamento do corte e mitigação da corrosão. Este trabalho mostrou que é possível promover plasticidade reversa rapidamente através de aditivos inteligentes que gerem calor no revestimento no local exato do defeito, o que pode ampliar as possibilidades de aplicação destes revestimentos, embora a abordagem usada no artigo de utilizar um laser para a resposta fototérmica dos containers provavelmente ainda esteja longe de algo que se veria em uma aplicação real. Contudo, o desenvolvimento de containers que gerem calor somente na região do defeito, ocasionando o mecanismo de plasticidade reversa, parece ser uma abordagem promissora, e outros estudos podem indicar maneiras mais viáveis de se conquistar isso, como o estudo de Fan et al.(2019), que aditivou um revestimento poliuretano com memória de forma com cápsulas contendo uma mistura de ferro maleável, pó de carbono, sais de metais e vermiculita, que era capaz de reagir com o oxigênio quando rompida e gerar calor, conseguindo reparar o revestimento de forma autônoma.

#### 2.5. MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA

A policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático composto de unidades de repetição hexanoatos, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Figura 8. O polímero é um termoplástico sintético que é preparado a partir da polimerização com abertura de anel do monômero cíclico ε-caprolactona (LABET; THIELEMANS, 2009; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Figura 8 – Representação da fórmula estrutural da policaprolactona

Fonte: Adaptado de Labet e Thielmans (2009).

A PCL é um polímero semicristalino cujo grau de cristalinidade pode chegar a 69 %. Ele possui uma temperatura de transição vítrea de -60 °C e uma temperatura de fusão que varia entre 59 e 64 °C, dependendo de seu grau de cristalinidade. A massa molecular média da policaprolactona, em geral, varia entre 3000 e 80000 g/mol. (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

A PCL é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclohexano e 2-nitropropano à temperatura ambiente e possui baixa solubilidade em acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetil formaldeído e acetonitrila. É insolúvel em álcool, benzina e éter etílico. Ela possui a atípica propriedade de ser miscível com vários outros polímeros e é combinada com eles para alterar suas propriedades mecânicas, tingimento, adesão e para controlar características como a porosidade do produto adquirido (LABET; THIELEMANS, 2009; SINHA et al., 2004; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Uma das características mais importantes desse polímero é a sua biodegradabilidade, devido à necessidade crescente da utilização de materiais que não prejudiquem o meio ambiente. A degradação da policaprolactona depende de sua massa molecular, de seu grau de

cristalinidade e do meio em que está inserida e varia entre alguns meses e vários anos (LABET; THIELEMANS, 2009; SINHA et al., 2004).

A PCL possui muitas aplicações em diversos campos de estudo, como microeletrônica, na área de adesivos e na área de embalagens. Devido à biodegradabilidade e biocompatibilidade da policaprolactona, esse foi um polímero muito estudado também na área médica, em aplicações estruturais médicas e também na qualidade de sistemas de entrega de longo prazo de medicamentos (LABET; THIELEMANS, 2009). A pesquisa com microesferas de policaprolactona, em particular, surgiu em estudos de aplicação médica.

Microesferas de PCL são boas candidatas para a liberação controlada de medicamentos devido à sua alta permeabilidade a drogas de tamanho molecular pequeno, à possibilidade de formar blendas poliméricas, ajustando as suas propriedades, e à sua degradação mais lenta, tornando-a mais adequada para o uso em sistemas de entrega de longo prazo (SINHA et al., 2004; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Grande parte das características que fazem microesferas de PCL serem boas candidatas para sistemas de liberação controlada de medicamentos podem servir de justificativa para o uso de microesferas de PCL como containers para inibidores de corrosão. Por exemplo, sabe-se que a prontidão para a liberação de inibidores de corrosão é um dos fatores mais importantes para o desempenho de autorreparação (VIJAYAN; ALMAADEED, 2016) e a alta permeabilidade da PCL é significativa nesse aspecto. Outra característica que pode ser muito importante é a degradação mais lenta desse polímero, pois a vida útil de revestimentos aditivados com microesferas depende diretamente de quão estável os aditivos serão no revestimento. Um ponto positivo adicional é que existe uma vasta literatura sobre métodos de preparo de microesferas de policaprolactona, o que facilita no desenvolvimento do produto e otimização dos parâmetros que regem a eficiência anticorrosiva do aditivo. Diversos métodos foram empregados para o preparo de microesferas de policaprolactona, dentre os quais pode-se citar: emulsão simples óleo em água (o/w) seguida de evaporação do solvente, emulsão água em óleo em água (w/o/w) seguida de evaporação do solvente, emulsão água em óleo em água (sinha et al., 2004).

O método de emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente é presumivelmente o método mais fácil de preparo das microesferas e pode ser utilizado para o aprisionamento de compostos que podem ser solubilizados com a policaprolactona na fase

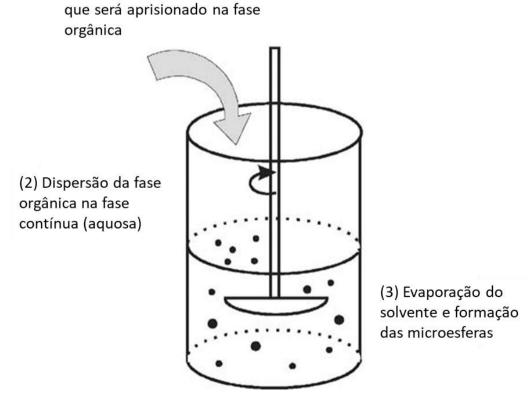
orgânica da emulsão (FREIBERG; ZHU, 2004; SINHA et al., 2004). Esse método é discutido em maior detalhe, adiante.

## 2.5.1. Método de obtenção por emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente

Uma representação do processo de preparo de microesferas por emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente pode ser vista na Figura 9. Nesse método, a preparação de microesferas de PCL começa pela dissolução da policaprolactona e da substância que será aprisionada em seu núcleo na fase orgânica, normalmente diclorometano. Em seguida, a fase orgânica é adicionada à fase aquosa, normalmente uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA), que serve como emulsificante, e a agitação promovida no sistema cria a emulsão o/w. Nesse momento, diversas gotículas da fase orgânica contendo o solvente, PCL e o composto a ser aprisionado estão dispersos na fase aquosa. À medida que o solvente evapora, a policaprolactona precipita e endurece e as microesferas são formadas, contendo em seu núcleo o composto dissolvido (FREIBERG; ZHU, 2004; SINHA et al., 2004).

Figura 9 – Representação esquemática do preparo de microesferas pelo método de emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente

(1) Adição do polímero / composto



Fonte: adaptado de Freiberg e Zhu (2004).

É possível ajustar parâmetros do método de emulsão simples para que muitas das características desejadas das microesferas sejam obtidas.

Por exemplo, o controle da eficiência de aprisionamento (EE) do inibidor de corrosão é um fator muito importante para evitar perda de material no preparo das microesferas e para o aprisionamento da maior quantidade de inibidor. Segundo Freiberg e Zhu (2004), a EE obtida no método de emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente depende da temperatura de preparo das microesferas e da natureza e da concentração do polímero na fase orgânica. Estudos mostraram que os maiores valores de EE eram obtidos em temperaturas baixas (4 °C), devido à maior imiscibilidade das duas fases, resultando em uma formação mais rápida das paredes poliméricas e consequentemente maior aprisionamento, e em temperaturas mais altas (38 °C), na qual a taxa de formação das paredes poliméricas era aumentada devido à maior taxa de evaporação do solvente. Os valores de EE obtidos em temperaturas entre essas foi significativamente menor.

Outra característica fundamental de microesferas aplicadas em revestimentos anticorrosivos é o seu tamanho. O tamanho das microesferas e a quantidade de inibidor de corrosão ou agente de reparação contido nelas irão determinar, juntamente com a concentração de microesferas no revestimento, o grau de reparação alcançado. O tamanho das microesferas também influencia a propriedade de barreira, a aderência e as propriedades mecânicas do revestimento (BORISOVA et al., 2013; VIJAYAN; ALMAADEED, 2016). Os principais parâmetros que influenciam o tamanho da microesfera por meio do método de emulsão simples o/w seguido de evaporação de solvente são a velocidade de agitação e a concentração do polímero na fase orgânica. Um aumento na velocidade de agitação acarreta em um aumento na taxa de cisalhamento das gotículas presentes na emulsão e, logo, em uma diminuição do diâmetro das microesferas. Referente à concentração de polímero, é frequentemente reportado que, quanto maior a concentração, maior a microesfera resultante (FREIBERG; ZHU, 2004).

Um outro exemplo, é a porosidade das microesferas. Na revisão de Freiberg e Zhu (2004), foram reportados diversos trabalhos em que a cinética de liberação de drogas aprisionadas em microesferas é diretamente proporcional à porosidade das microesferas. É concebível admitir que um comportamento similar ocorreria com microesferas aditivadas em revestimentos, o que é significante, pois, a capacidade e rapidez de resposta do container frente ao dano é uma das características mais importantes de microesferas nessas aplicações (VIJAYAN; ALMAADEED, 2016; ZHANG et al., 2018). A porosidade da microesfera está

relacionada, entre outros fatores, com a taxa de evaporação do solvente, e o principal parâmetro que gera mudança nessa característica é a temperatura do sistema durante essa etapa. Estudos mostram que a porosidade da microesfera diminui com aumento na temperatura até um certo limite, devido à mais rápida evaporação do solvente e formação das paredes poliméricas. A partir desse ponto um aumento na temperatura resulta em taxa de evaporação do solvente muito rápida e precipitação do polímero, formando paredes poliméricas e um centro mais poroso (FREIBERG; ZHU, 2004).

Resumindo, para exibir um bom desempenho é necessário que haja um correto balanço entre as características das microesferas. Um mesmo parâmetro no processo de preparo das microesferas pode afetar várias características significativas, de maneiras diferentes. Portanto, um estudo minucioso é necessário para se obter um produto com boas características.

# 2.5.2. Policaprolactona aplicada em revestimentos autorreparadores anticorrosivos

Foram encontrados diversos trabalhos na literatura que utilizaram PCL como agente de reparação termoplástico, porém, poucos deles na área de revestimentos e serão esses trabalhos que serão discutidos nesta seção. Todos os trabalhos encontrados na literatura, referentes à revestimentos, utilizaram PCL como agente termoplástico de reparação como mecanismo de reparação complementar a um revestimento com plasticidade reversa.

Dois desses trabalhos são do grupo de Mather, da Syracuse Biomaterials Institute. Luo e Mather (2013a), já citado na seção 2.3.2, utilizaram o método de *electrospinning*, ou eletrofiação, para aplicar uma solução de PCL sobre o substrato metálico e depois aplicaram um revestimento epóxi com memória de forma através da técnica de *spin coating*. O revestimento obtido foi um SMEP com uma estrutura contínua de fibras de PCL randomicamente orientadas. Em outro trabalho, Birjandi Nejad, Garrison e Mather (2016) desenvolveram dois revestimentos a partir de dois métodos diferentes, a fim de que seus desempenhos fossem comparados: um igual ao trabalho citado anteriormente; e o outro foi preparado por um método de separação de fases induzida por polimerização (PIPS), no qual se misturou 9% em massa de PCL com 91% em massa de um SMEP e foi aplicado ao substrato metálico. Conforme o epóxi polimerizava a mistura inicial se tornava instável e, eventualmente, formaram-se duas fases separadas no revestimento: o SMEP e o agente termoplástico, PCL, disperso na matriz polimérica.

Infelizmente, nenhum desses trabalhos caracterizou adequadamente os revestimentos obtidos, eletroquimicamente. Apenas uma curva de polarização foi feita e, por isso, pouco se pode afirmar sobre o comportamento anticorrosivo desses revestimentos ou a regeneração da barreira promovida pelos mecanismos de plasticidade reversa e preenchimento do dano pela PCL, pois os ensaios somente mostram se houve diferença na corrente medida durante a polarização para as diferentes amostras, o que serve pra compará-las e como um indício de reparação, mas não consegue descrever as mudanças das propriedades de barreira entre as amostras. Fora isso, alterações no potencial de circuito aberto têm grandes chances de provocar mudanças no substrato metálico, especialmente em sistemas com defeito, e, logo, na interface entre o revestimento e o metal (AMIRUDIN; THIERRY, 1995), o que torna esse método pouco apropriado. Contudo, as imagens de MEV indicam que os revestimentos têm uma boa capacidade de regeneração e também foi possível observar o selamento do dano pela migração da PCL em alguns dos danos provocados. Outra informação significativa foi que a 80 °C a PCL demorou apenas 1 hora para migrar e promover a reparação.

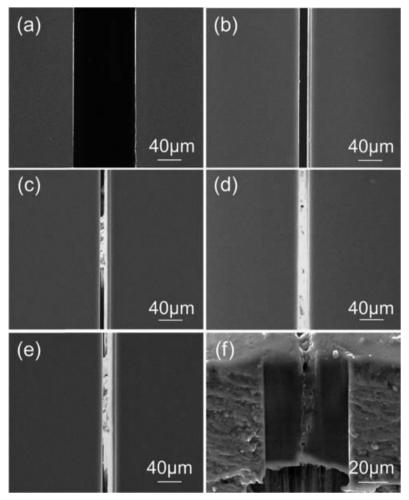
Um trabalho interessante foi conduzido por Yuan et al. (2018) no qual se preparou um revestimento SMEP com PCL e com pré-polímeros de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes massas moleculares através do método PIPS (separação de fases induzida por polimerização). Nesse trabalho, também foram levantadas somente curvas de polarização para tentar descrever o comportamento anticorrosivo do revestimento, logo não se pode utilizar esses resultados para concluir com certeza e precisão sobre a ação reparadora do revestimento. Porém, o trabalho demonstrou que o tempo de estabilidade da blenda formada entre a resina BADGE e a policaprolactona é muito baixo, visto que a blenda mostrou indícios de cristalização em menos de 1 dia, o que limita consideravelmente o uso do método PIPS para o preparo do SMEP com PCL.

Apenas dois trabalhos encontrados na literatura aditivaram microesferas de PCL em um revestimento SMEP. O trabalho de Huang et al. (2018), também já citado anteriormente na seção 2.3.2, preparou microesferas de policaprolactona contendo, ou não, inibidor de corrosão, 8-Hidroxiquinolina (8HQ), a partir do método de emulsão o/w seguida de evaporação de solvente, para adicioná-las a um revestimento SMEP anticorrosivo. Nesse trabalho é possível ver claramente o fechamento do dano promovido pela plasticidade reversa e o seu selamento pela fusão das microesferas de PCL, ver na Figura 10. Nesse trabalho os revestimentos preparados foram caracterizados por EIS e SECM e foi demonstrado que a barreira promovida pela policaprolactona ao selar o dano fornece inicialmente um valor de impedância em baixa

frequência similar ao do revestimento original e uma eficiência de reparação de aproximadamente 96 %. Esses valores caem com o tempo, devido à degradação da barreira, porém se mantém por muito mais tempo quando as microesferas contêm o inibidor de corrosão 8HQ.

Thiangpak e Rodchanarowan (2020) utilizaram uma abordagem similar. Os autores formularam microesferas de PCL contendo nitrato de cério (III), a partir de uma dupla emulsão w/o/w. As microesferas preparadas foram incorporadas em um SMEP e aplicadas em uma liga de alumínio, 2024-T3. O mecanismo de ação do revestimento autorreparador é similar ao apresentado pelo trabalho de Huang et al. (2018), ilustrado na Figura 6, com os íons de cério (III) funcionando como os inibidores de corrosão. Medidas de EIS com os revestimentos danificados e reparados revelaram que o SMEP contendo as microesferas de policaprolactona, com ou sem o Ce(NO)<sub>3</sub>, apresentaram, logo após imersão em solução, valores de impedância em baixa frequência na mesma ordem de grandeza que o revestimento sem nenhum dano, demonstrando reparação total da barreira do revestimento. Porém, assim como observado em outro trabalho (HUANG et al., 2018), a barreira promovida pela reparação se degrada com o tempo, o que é mitigado quando as microesferas de PCL contêm em seu núcleo o inibidor de corrosão, embora os resultados nesse trabalho não tenham mostrado uma diferença muito significativa entre os revestimentos com as microesferas ou sem as microesferas, após 7 dias de imersão.

Figura 10 - Imagens de MEV dos revestimentos: (a) dano original ao SMEP; (b) SMEP sem microesferas aquecido; (c) SMEP com 5% em massa PCL aquecido; (d) SMEP com 10% em massa PCL aquecido; (e) SMEP com 15% em massa PCL aquecida; (f) seção transversal do SME



Fonte: Huang et al. (2018).

Os resultados do trabalho de Huang et al. (2018) e Thiangpak e Rodchanarowan (2020) evidenciam o potencial que as microesferas de ação dupla de policaprolactona contendo inibidores têm como aditivos em revestimentos anticorrosivos.

# 2.6. TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AUTORREPARADORAS DO REVESTIMENTO

Nesta seção será apresentada uma introdução simples dos métodos utilizados nesta dissertação para avaliação das propriedades de autorreparação do revestimento.

## 2.6.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma excelente e consolidada técnica para a caracterização dos mais diversos sistemas eletroquímicos existentes, bem como para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo e eletrólito destes sistemas. Dentre várias outras investigações, a EIS é muito utilizada para investigar as propriedades de revestimentos orgânicos para metais (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; MARCUS; MANSFELD, 2005)

Segundo Amirudin e Thierry (1995), "Espectroscopia de impedância eletroquímica é o método em que a impedância de um sistema eletroquímico é estudada como função da frequência de um potencial alternado aplicado e a corrente alternada de resposta". O funcionamento básico da EIS consiste na aplicação de potencial com sinais alternados e de pequenas amplitudes, no sistema, em uma faixa de frequências suficientemente grande para a verificação de sua resposta. A comparação entre o sinal aplicado e a resposta recebida, pode ser feita tanto no domínio do tempo quanto no domínio da frequência, contudo, a utilização do domínio da frequência é mais disseminada, pois o tratamento matemático desse domínio é mais simples. A perturbação do sistema em estudo através da aplicação de sinais senoidais, potenciais (ΔΕ) com magnitude de alguns milivolts (mV), faz com que o eletrodo responda através de uma corrente (ΔΙ), também senoidal, porém, com uma diferença de fase em relação ao sinal aplicado. A impedância (z) é a grandeza que relaciona o estimulo ΔΕ à resposta ΔΙ (ΑΟΚΙ & ΜΕLO, 2009).

Pela proximidade entre os fenômenos que acontecem nas interfaces eletroquímicas e em circuitos elétricos, faz-se o uso de combinações de elementos passivos de circuitos elétricos, como resistores e capacitores, para a elaboração de circuitos que reproduzam o comportamento dos sistemas em estudo, a fim de facilitar o entendimento destes, são os chamados circuitos elétricos equivalentes (CE). A utilização dos CE permite a reprodução dos mais diversos sistemas eletroquímicos, complementando a técnica de EIS para que ela possa ser aplicada para caracterização de vários materiais e sistemas de revestimentos.

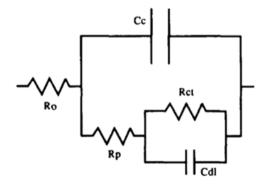
Os dados obtidos pelo método de EIS podem ser apresentados de duas formas: os diagramas de Nyquist e de Bode. Diagramas de Nyquist traçam de forma isotrópica o negativo da parte imaginária da impedância contra a parte real da impedância. Diagramas de Bode colocam em gráfico os valores dos ângulos de fase e o logaritmo do módulo da impedância, em

dois eixos separados, contra o logaritmo da frequência. O diagrama de Nyquist é mais usado para comparação e análise de sistemas que apresentam impedâncias semelhantes e o diagrama de Bode é mais utilizado para comparação e caracterização de sistemas que apresentam impedâncias com ordens de grandeza diferentes (AOKI & MELO, 2009).

Normalmente, a caracterização de revestimentos orgânicos por EIS tem como propósitos: dimensionar quão boas são as suas propriedades de barreira; dimensionar qual o grau da reatividade do revestimento com a interface; investigar a existência de defeitos na pintura, entre outras características. Tudo isso para avaliar o revestimento quanto ao seu comportamento de proteção contra a corrosão em situações de serviço (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996).

O circuito equivalente apresentado na Figura 11, para um substrato metálico revestido, é um exemplo de CE muito utilizado, pois concorda com muitos sistemas experimentais. Nesse sistema temos o acréscimo de um elemento capacitivo e um elemento resistivo à célula de Randles, referentes a contribuição do revestimento no sistema. O capacitor Cc e a resistência Rp correspondem a capacitância do revestimento e a resistência dos poros do revestimento à penetração de eletrólito, ou espécies iônicas, respectivamente. Os elementos Cdl e Rct representam a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga, respectivamente (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996). Em sistemas mais complexos, a elaboração de um circuito equivalente, que represente bem os fenômenos físicos, pode ser mais problemática.

Figura 11 – Circuito equivalente comum para um metal revestido

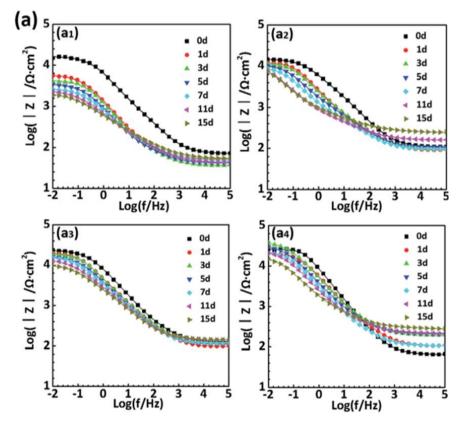


Fonte: Adaptado de Bonora, Deflorian e Fedrizzi (1996).

Em sistemas autorreparadores, a técnica de EIS possibilita avaliar o processo corrosivo no local do defeito provocado e averiguar diferentes características referentes ao revestimento, fornecendo assim informações referentes à autorreparação e proteção inteligente do revestimento.

Por exemplo, a Figura 12 apresenta um dos diagramas de Bode contidos no trabalho de Qian et al. (2017), onde foi preparado um revestimento autorreparador de ação dupla SMEP e inibidor de corrosão BTA. Os diagramas de Bode são discutidos comparando o comportamento das diferentes curvas obtidas e comparando o valor dos módulos de impedância (|Z|) em baixa frequência obtidos, que frequentemente são utilizados como indicadores do desempenho anticorrosivo de revestimentos. Na Figura 12 pode-se notar que o revestimento contendo 5 % de BTA apresenta um comportamento anticorrosivo melhor que o revestimento sem BTA, pois o |Z| em baixas frequências é uma ordem de grandeza maior.

Figura 12 - Evolução dos gráficos de Bode dos revestimentos danificados (a<sub>1</sub>) BTA 0%, (a<sub>2</sub>) BTA 1%, (a<sub>3</sub>) BTA 3% e (a<sub>4</sub>) BTA 5% por até 15 dias de imersão em solução NaCl 3,5% em massa



Fonte: Qian et al (2017).

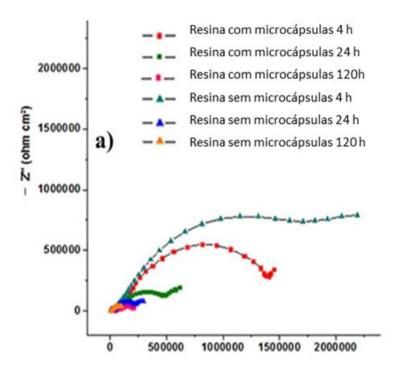
Esse artigo analisou separadamente o efeito reparador de cada um dos mecanismos e depois analisou a reparação pela ação de todos os mecanismos juntos: além dessa curva avaliando a reparação promovida somente pelo inibidor de corrosão, realizou-se ensaios de EIS para o revestimento com plasticidade reversa reparado e sem inibidor de corrosão e também

para a reparação promovida pelos dois mecanismos. Essa prática é interessante, pois permite uma compreensão melhor da ação sinérgica dos mecanismos e de como os mecanismos contribuem individualmente para a reparação da propriedade de barreira, e é especialmente relevante quando as formas de reparação são ocasionadas por diferentes estímulos.

Para análise dos diagramas de Nyquist, pode-se tomar como exemplo o trabalho de Cotting e Aoki (2016), em que microcápsulas de poliestireno contendo silanol e íons de Ce (III) foram aditivadas em uma resina epóxi. A Figura 13 mostra os diagramas de Nyquist do trabalho. O artigo utilizou os resultados no diagrama de Nyquist principalmente para comparar os diferentes arcos obtidos entre o revestimento autorreparador e o revestimento sem os agentes reparadores. Nesse artigo foi constatado que as resinas contendo microcápsulas apresentaram um arco capacitivo menor do que as resinas sem as microcápsulas. Isso foi atribuído à maior presença de poros nas resinas com o aditivo reparador, porém, foi possível também observar o efeito autorreparador do inibidor de corrosão pela comparação dos arcos capacitivos das resinas com ou sem microcápsulas. Essa forma de análise, é utilizada frequentemente na literatura para provar o efeito autorreparador de revestimentos.

Ambos os artigos apresentados realizaram experimentos de EIS em diferentes tempos de imersão. Isso é importante para esses sistemas, pois, através desses dados é possível entender não somente a reparação promovida, mas também o comportamento de degradação da propriedade de barreira regenerada, mostrando dessa forma um panorama melhor da reparação do revestimento ou mesmo possíveis aplicações ou limitações do revestimento autorreparador.

Figura 13 – Diagrama de Nyquist para aço carbono revestido com uma resina à base de epóxi aditivada ou não com 30% em massa de microcápsulas após um defeito ser provocado em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL-1



Fonte: Cotting e Aoki (2016).

Uma análise mais minuciosa dos resultados de EIS para revestimentos autorreparadores pode ser feita pela utilização de CE, conforme observado em alguns trabalhos (COTTING; AOKI, 2016; GOMES, 2019; LEAL et al., 2018; PLAWECKA et al., 2014). O uso de CE na simulação de diagramas de impedância pode ajudar a obter parâmetros eletroquímicos de forma mais sistemática. No entanto, muitas vezes, uma simples análise qualitativa do comportamento dos diagramas já pode fornecer as informações desejadas. Então, é sempre bom avaliar a real necessidade do uso dessa ferramenta, e, quando ela for adotada, a organização dos elementos do circuito demanda a atribuição de significado físico coerente com o comportamento do sistema.

## 2.6.2. Técnica de Varredura com Eletrodo Vibratório (SVET)

A técnica de varredura com eletrodo vibratório é uma técnica eletroquímica localizada que é capaz de medir a distribuição de correntes iônicas em solução sobre um eletrodo, tornando possível a identificação das regiões anódicas e catódicas da amostra sob investigação (BASTOS et al., 2013; MARCUS; MANSFELD, 2005).

Um metal imerso em solução possui regiões anódicas e catódicas, o que causa a movimentação de elétrons da região anódica, onde as reações de oxidação estão acontecendo, para a região catódica, onde as reações de redução estão ocorrendo. Nesse processo são geradas pequenas variações de potencial e a movimentação iônica no eletrólito. A técnica de SVET consiste em medir esse gradiente de potencial através da vibração de um eletrodo, normalmente um microeletrodo para medidas mais precisas, em uma determinada frequência acima da superfície do metal, a uma distância na ordem de dezenas ou centenas de micrometros. A varredura da superfície permite identificar as regiões anódicas e catódicas da amostra e é possível determinar a densidade de corrente através da Equação 2, onde:  $\Delta E =$  diferença de potencial local medido entre as duas posições do eletrodo vibratório, I = densidade de corrente,  $\rho =$  resistividade do eletrólito e d = distância entre o eletrodo vibratório e a amostra (AKID; GARMA, 2004; BASTOS et al., 2013; COTTING, 2017). A Figura 14 apresenta a configuração de uma célula eletroquímica utilizada para medidas de SVET.

$$\Delta E = \frac{I\rho}{2\pi d} \tag{2}$$

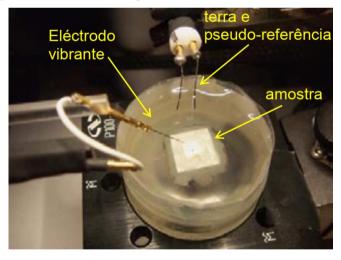
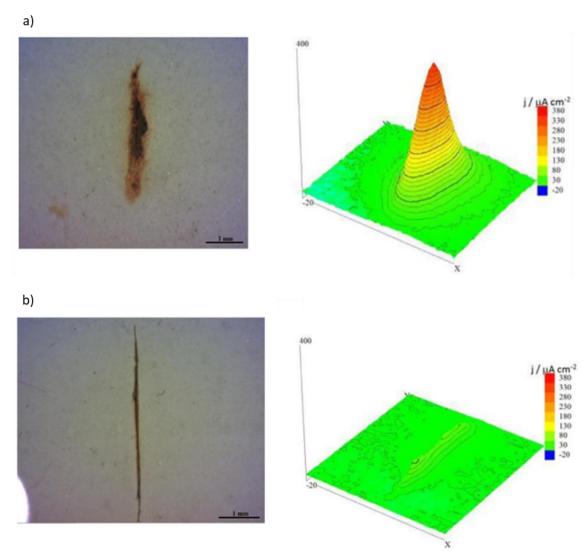


Figura 14 – Célula eletroquímica utilizada em ensaio de SVET

Fonte: Bastos et al. (2013).

Os resultados da técnica de SVET são comumente representados por um mapa colorido de densidades de corrente da amostra, onde a cor azul normalmente representa as densidades de corrente catódicas e a cor vermelha representa as densidades de corrente anódicas (COTTING, 2017). A Figura 15 ilustra um mapa de densidade de corrente obtido para uma amostra de aço carbono revestida com um primer alquídico, com ou sem nanocontainers, contendo dodecilamina.

Figura 15 – Mapas de SVET de densidades de corrente iônicas medidas sobre aço carbono revestido com um revestimento alquídico a) sem nanocontainers e b) com 10 % em massa de nanocontainers contendo dodecilamina após cerca de 20 h de imersão em solução NaCl 0,01 mol/L



Fonte: adaptado de Fálcon, Batista e Aoki (2014).

A aplicação da técnica de SVET em sistemas revestidos é bastante limitada, pois esse método só consegue medir a corrente que flui através de defeitos ou descontinuidades no revestimento orgânico (BASTOS et al., 2013). No entanto, essa técnica é apropriada para a avaliação da autorreparação em revestimentos, já que nesses ensaios é sempre necessário produzir um dano nas amostras. A Figura 15 demonstra isso, sendo possível constatar a ação do inibidor de corrosão dodecilamina na diminuição das densidades de correntes locais, nos revestimentos aditivados com containers.

Segundo Stankiewicz, Szczygieł e Szczygieł (2013), é possível se ter uma compreensão holística da capacidade de autorreparação de um revestimento ao se utilizar as técnicas EIS e SVET, em conjunto.

# 2.6.3. Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura são utilizadas para caracterizar a superfície dos revestimentos e demais materiais desenvolvidos para o sistema autorreparador, assim como, avaliar a capacidade de reparação do sistema através de medidas da extensão dos danos antes e após a reparação, especialmente em revestimentos que são capazes de fechar ou preencher o espaço gerado pelo dano, através de plasticidade reversa ou agentes termoplásticos, por exemplo (BEKAS et al., 2016).

Microscopia ótica é uma técnica em que se emprega um sistema ótico para ampliar imagens. O microscópio ótico apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. O conjunto de lentes objetiva é localizado mais próximo do material que está sendo estudado e cria uma imagem real ampliada da amostra; o conjunto ocular fornece uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou na objetiva. A altura da coluna onde os conjuntos de lentes objetiva e ocular se encontram sempre pode mover em relação à amostra, para que o foco seja ajustado (LEAL, 2000).

A técnica de MEV consiste em disparar um feixe de elétrons em alta velocidade na amostra e detectar os diferentes sinais produzidos pela colisão entre os elétrons e o material estudado, transformando-os em informações sobre a morfologia, topografia e composição da amostra. Um microscópio eletrônico de varredura consiste em um canhão de elétrons, um sistema de lentes, um sistema de varredura e um sistema de detecção e visualização de imagem. O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para emitir os sinais que serão captados pelos detectores. O diâmetro do feixe de elétrons produzido não é suficiente para gerar uma boa imagem com uma ampliação adequada. Por conta disso, o canhão de elétrons em conjunto com o sistema de lentes determina a magnificação (aumento) da imagem, que pode chegar a uma escala de até 10 nm para MEVs comuns. Os principais sinais produzidos pelas colisões são dos elétrons secundários, elétrons retroespalhados (BSE) e raios-X característicos. Elétrons secundários são resultados das interações inelásticas dos elétrons na superfície. Devido à baixa energia dos elétrons secundários somente o sinal emitido pelos átomos da superfície do material pode ser detectado,

o que possibilita adquirir informações da sua morfologia. Já o sinal BSE é capaz de gerar imagens com contraste em função do relevo da amostra e em função do número atômico. O sinal de raios-x característicos da amostra gerado pode ser detectado por espectroscopia de raios-x por dispersão em energia e fornece informações sobre a composição atômica da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; SCHMAL, 2016).

#### 2.7. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

Presumivelmente, o método mais confiável para se avaliar revestimentos orgânicos é pelo conhecimento de seu comportamento em condições similares ou, idealmente, idênticas às de serviço. O mesmo pode ser dito para revestimentos autorreparadores (ZHANG et al., 2018).

Em ensaios de intemperismo natural, o revestimento sob investigação é exposto, nos intervalos de ocorrência naturais, a todos os fatores agressivos existentes naquele meio, como: luz solar, umidade relativa, chuva, poluentes atmosféricos, entre outros. Apesar de confiáveis, esses ensaios são muitas vezes impraticáveis devido à longa duração necessária para a obtenção dos resultados, especialmente para revestimentos anticorrosivos de alta performance, e também da necessidade de serem repetidos para diferentes ambientes (DE ASSIS, 2000; FAZENDA, 2005; SØRENSEN et al., 2009).

Nesse contexto, ensaios acelerados de corrosão são uma importante ferramenta para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos. Segundo Sørensen et al (2009), ensaios acelerados de corrosão são realizados por dois principais motivos: para a seleção primária e desenvolvimento de novos revestimentos anticorrosivos e para a comparação com revestimentos já existentes.

Conforme comentado, os fatores agressivos que influenciam os resultados em ensaios de exposição prolongada são muitos e seria impossível realizar um único ensaio que simulasse todas as condições. O que se faz então, usualmente, é realizar ensaios que simulem meios específicos, através do controle de um ou da combinação de fatores agressivos que melhor representem as condições ambientais do local em que o revestimento será exposto (FAZENDA, 2005).

#### 2.7.1. Ensaio em Câmara de Névoa Salina

O ensaio de corrosão acelerado mais antigo e mais utilizado é o ensaio em câmaras de névoa salina, que consiste na simulação do ambiente marítimo através da nebulização contínua de uma solução de NaCl sobre os corpos de prova (DE ASSIS, 2000).

As condições de operação desse ensaio e aparelhagem são padronizados pelas normas ABNT NBR 8094 ou ASTM B117. O ensaio consiste em nebulizar uma solução de 5 % NaCl em água desmineralizada continuamente no interior de uma câmara, onde os corpos de prova estão dispostos com suas faces a um ângulo de 15 a 30 ° em relação à vertical e a temperatura é mantida entre 33 e 37 °C. Em corpos de prova revestidos e com incisão, a avaliação dos resultados é normatizada pela ASTM D1654.

O método da exposição em câmara de névoa salina é um método amplamente criticado pelo fato de numerosos estudos terem demonstrado que os resultados obtidos em ensaios de névoa salina podem ter uma baixa correlação com resultados obtidos em ensaios de exposição natural, mesmo em ambientes marítimos. Ensaios cíclicos de corrosão costumam apresentar uma melhor correlação com os resultados de ensaios de exposição natural e devem ser empregados quando se deseja avaliar numa condição mais próxima da real (DE ASSIS, 2000; SØRENSEN et al., 2009).

Uma justificativa para a utilização do ensaio de névoa salina é que se o sistema de revestimento avaliado conseguir suportar o meio mais agressivo proporcionado pela câmara de névoa salina, ele apresentará proteção adequada nas condições de serviço, o que é contestado por alguns autores (DE ASSIS, 2000). Contudo, por ser um ensaio normalizado reconhecido na prática industrial, sua utilização se justifica a depender da situação, pela relação empírica que os usuários de revestimentos conseguem fazer entre o número de horas de exposição e o desempenho a ser esperado do produto. Por exemplo, um revestimento que resista a 3000-4000 horas de névoa salina, pode ser considerado de alto desempenho para um ambiente marítimo.

#### 2.7.2. Ensaio Cíclico de Radiação Ultravioleta (UV) com Umidade

As câmaras utilizadas em ensaios com exposição à radiação UV contém lâmpadas que emitem luz UV-A ou luz UV-B. A luz UV-A é menos agressiva, causa danos a alguns polímeros, e consegue passar por janelas de vidro, então está presente em ambientes externos e

internos. A luz UV-B é mais agressiva, causa danos à maioria dos polímeros, porém, é absorvida por janelas de vidro, logo só é encontrada em ambientes externos (DE ASSIS, 2000).

Os ensaios com exposição à radição UV são normatizados pelas normas ASTM G154 ou ABNT NBR 9512. A câmara consiste em uma bandeja na parte inferior, onde a água é aquecida, lâmpadas que emitem luz UV-A ou luz UV-B e placas revestidas, que ficam acopladas à parede da câmara de modo que a face oposta tenha contato com o ar mais frio do ambiente externo, levando à condensação na face da placa virada para a parte interna da câmara (FAZENDA, 2005).

Ensaios cíclicos de condensação e radiação UV têm como objetivo simular o ciclo sol e chuva experimentado pelo revestimento em estruturas expostas à atmosfera. Seus resultados apresentam boa correlação com os resultados de ensaios de exposição natural devido ao sinergismo desses dois fatores, sendo que os efeitos da radiação UV e da condensação são acelerados devido à temperatura elevada dos ensaios e a frequência dos ciclos (DE ASSIS, 2000; FAZENDA, 2005).

# 2.8. OUTROS ENSAIOS DE DESEMPENHO E TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Nesta seção serão apresentadas outras técnicas que foram utilizadas nesta dissertação para caracterizar propriedades importantes dos revestimentos.

#### 2.8.1. Ensaio de Ciclo Térmico

Ensaios cíclicos de temperatura têm como objetivo avaliar o comportamento de revestimentos quando submetidos a condições operacionais que envolvem mudanças de temperatura. Essas mudanças podem ser de diferentes amplitudes: podem ser grandes variações visando simular condições de processo, ou simplesmente simular as diferenças de temperatura entre dia e noite. O estresse térmico é um dos principais responsáveis pelo envelhecimento acelerado dos revestimentos orgânicos. Os processos seguidos de dilatação (aumento de temperatura) e contração (diminuição de temperatura) podem resultar em perda de aderência ao metal ou entre matriz polimérica e cargas. Também podem gerar fissuras ou dilatação (*swelling*) na camada de revestimento a depender de suas propriedades mecânicas.

O ensaio é normatizado pela ASTM D6944 (2015) que assinala duas formas de condução do teste: método A, em que os corpos de prova revestidos passam por ciclos de imersão, resfriamento e aquecimento; e método B, em que os corpos de prova revestidos passam somente por ciclos de resfriamento e aquecimento. Neste ensaio cada ciclo térmico tem duração de 1 dia, em que as amostras ficam 16 horas na condição de congelamento, 4 horas na condição de imersão a temperatura ambiente e 4 horas sob aquecimento (método A) ou 16 horas sob congelamento e 8 horas sob aquecimento (método B). As temperaturas das etapas de aquecimento e resfriamento e o número de ciclos conduzidos durante o ensaio dependem do sistema avaliado e a norma deixa a cargo do pesquisador a escolha da melhor forma de conduzir os ensaios.

Fora as instruções referentes ao aparato experimental e número de ciclos, a norma recomenda formas de avaliação dos corpos de prova revestidos. As normas ASTM D660, ASTM D661 e ASTM D714 são mencionadas para avaliação visual dos corpos de prova caso seja detectado craquelamento ou formação de blisters nos corpos de prova. A norma recomenda também que ensaios de aderência sejam realizados nas amostras após o ensaio e comparados às amostras que não passaram por ciclos térmicos.

#### 2.8.2. Ensaio de Aderência por Resistência à Tração ou Pull-Off

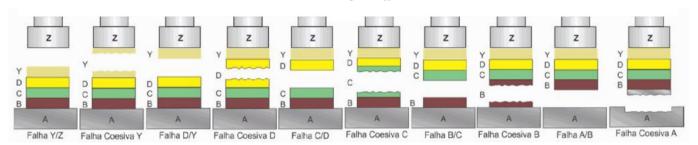
Conforme discutido na seção 2.2, a aderência é uma das propriedades mais relevantes em revestimentos anticorrosivos. O ensaio de aderência pelo método *pull-off* é um dos métodos mais utilizados para a medição de aderência e possui vantagens sobre métodos mais subjetivos dependentes de fita adesiva, como o corte em grade ou o corte em X. Essa técnica é normatizada pela ASTM D4541 e consiste no procedimento descrito a seguir.

Primeiro, cola-se um pino metálico, ou *dolly*, na superfície do revestimento. Após a cura completa da cola é acoplado ao pino um equipamento usado para aplicar uma força de puxamento normal à superfície do revestimento. Essa força aumenta continuamente e uniformemente até que o pino seja desvinculado da superfície da amostra. Os resultados obtidos pelo teste se apresentam na forma do valor da força aplicada até a liberação do pino e do tipo de falha que é observado, sendo que a falha pode ser de natureza adesiva ou coesiva. Falhas de natureza adesiva são constatadas nas interfaces entre o substrato metálico e o *primer*, entre duas camadas de tinta de um sistema de pintura, ou ainda na interface entre a cola e o pino ou a cola

e a tinta de acabamento. Falhas de natureza coesiva são falhas que acontecem nas próprias camadas de tinta na camada de cola.

A Figura 16 ilustra como as falhas de natureza adesiva e coesiva são apresentadas, sendo o substrato metálico simbolizado pela letra A, o pino metálico pela letra Z, a cola adesiva pela letra Y e as camadas de tinta pelas letras B em diante, começando com a camada de tinta mais próxima do substrato.

Figura 16 – Desenho esquemático para interpretação dos resultados do ensaio de aderência pelo método *pull-off* 



Fonte: ABNT – NBR 15877 (ABNT, 2020)

#### 2.8.3. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Ensaios de DSC medem o fluxo de calor de ou para a amostra e esses dados são apresentados em função da temperatura ou do tempo. Essa técnica é utilizada para determinar diversas propriedades térmicas de polímeros, como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, a temperatura de cristalização, calor específico, velocidade de cura dos polímeros, entre outros. As amostras avaliadas por esse método podem estar no estado líquido ou sólido (FAZENDA, 2005).

No contexto de polímeros autorreparadores, essa técnica é muito empregada na determinação das temperaturas de ativação,  $T_g$  ou  $T_m$ , de sistemas autorreparadores baseados em memória de forma, reações de Diels-Alder, ou fluidez de agentes termoplásticos, assim como realizado nos trabalhos de Wang et al (2016), Nejad, Garrison e Mather (2016), e tantos outros.

### 2.8.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha pode ser dividida em três regiões, de acordo com o número de onda: infravermelho próximo (*near-IR*), entre 14000 e 4000 cm<sup>-1</sup>; região do infravermelho,

entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>; infravermelho longínquo (*far-IR*), entre 400 e 10 cm<sup>-1</sup>. FTIR é uma importante técnica de análise química, sendo muito utilizada na identificação química de vários grupos funcionais em diferentes tipos de materiais, que se baseia na interação molecular da amostra com essa radiação. No contexto dessas análises em compostos orgânicos, a região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> é a com maior utilidade prática. Nessa técnica, radiação infravermelha contendo todos os números de onda é infligida na amostra e a relação entre a intensidade da radiação emitida e transmitida pela amostra permite a construção de um espectro, em que a intensidade (absorbância ou transmitância) é plotada contra o número de onda. As ligações químicas presentes em uma molécula interagem com a radiação infravermelho absorvendo-a em diferentes números de onda e, por isso, é possível utilizar o espectro obtido para obter a identidade funcional química de uma molécula (LARKIN, 2011; SILVERSTEIN et al., 2015).

No contexto de materiais autorreparadores, FTIR também é uma técnica muito bem estabelecida. Segundo Bekas et al (2016) essa técnica é certamente "a metodologia mais empregada para a confirmação da funcionalidade de reparação, comparação entre o material não reparado e o material reparado e monitoramento do processo de autorreparação". Nos trabalhos aqui revisados, Cotting (2017); Samadzadeh et al (2011); Suryanarayana, Rao e Kumar (2008); entre outros, FTIR foi utilizado como método para a caracterização de microcápsulas ou outros containers e comprovação do aprisionamento do agente reparador.

### 2.8.5. Microscopia Confocal com Espectroscopia Raman

Assim como FTIR, espectroscopia Raman também é classificada como espectroscopia vibracional e é capaz de identificar as ligações químicas de uma molécula, porém, as duas técnicas divergem no seu mecanismo de funcionamento. Conforme definição:

Espectroscopia vibracional está relacionada às transições entre os níveis de energia vibracionais da molécula. É baseada em um de três fenômenos que ocorrem quando a radiação eletromagnética interage com uma molécula: absorção, transmissão e espalhamento. Enquanto os primeiros dois fenômenos estão relacionados à espectroscopia na região do infravermelho, o último é o responsável pelo espectro Raman. (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019)

Espectroscopia Raman se baseia no chamado espalhamento Raman. Quando radiação eletromagnética é incidida em uma molécula, uma parte pequena dessa radiação é espalhada.

Nesse fenômeno, um elétron dessa molécula absorve a energia do fóton e vai para um estado de energia virtual, maior do que o seu estado fundamental, e, em seguida, o elétron volta a um estado de energia menor e emite um fóton. Na maior parte das vezes em que a radiação é espalhada, não há mudança no estado energético da amostra, logo, o fóton emitido pela amostra terá a mesma energia do fóton incidido e, por isso, essa forma de espalhamento é chamada de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Quando o fóton interage com a molécula e causa uma polarização, a energia do fóton emitido é diferente da energia do fóton incidido e uma outra forma de espalhamento ocorre, chamada de espalhamento Raman. Essa forma de espalhamento ocorre com muito menor frequência, cerca de 1·10<sup>-7</sup> vezes a cada evento de espalhamento, e é chamada de espalhamento Stokes quando a energia do elétron emitido é menor que a energia do elétron incidido e chamada de espalhamento anti-Stokes quando o oposto ocorre (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019; SMITH et al., 2015). A Figura 17 ilustra a diferença entre os espalhamentos e mostra os estados inicial e final do elétron, em cada caso.

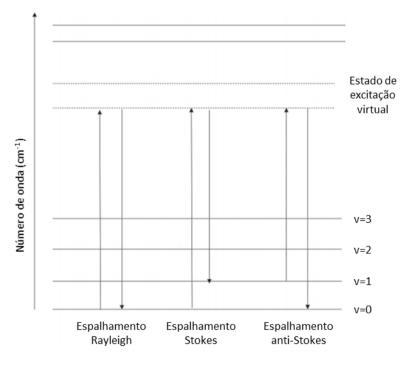


Figura 17 – Ilustração esquemática do espelhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes

Fonte: adaptado de Mistukake, Poppi e Breitkreitz (2019).

A diferença na energia do fóton emitido no espalhamento Raman está relacionada à uma polarização na molécula, portanto, a intensidade do sinal Raman de uma amostra depende da polarizabilidade de suas ligações. Esta condição faz com que ligações não polares tenham uma tendência de apresentar sinais de Raman mais intensos, o oposto do que ocorre com a

técnica de FTIR, já que esta última técnica depende da variação do dipolo elétrico da ligação (LARKIN, 2011; MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019; SILVERSTEIN et al., 2015).

Em uma análise por espectroscopia Raman um laser monocromático é incidido na amostra e, por isso, sinais de espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman são produzidos. Esses sinais são então separados, por meio de filtros, grades de difração, entre outros, e detectados pelo espectrômetro (SMITH et al., 2015). Assim como FTIR, espectroscopia Raman é uma técnica consolidada para a identificação de compostos químicos e tem aplicações em diversas áreas. No campo de materiais autorreparadores, Bekas et al (2016) descreve espectroscopia Raman como "uma importante ferramenta de avaliação, que foi utilizada de diferentes maneiras para avaliar as estruturas formadas e aferir o desempenho de regeneração dos sistemas autorreparadores".

A técnica de Raman *Imaging* combina um microscópico confocal à espectroscopia Raman. A associação destes dois equipamentos permite que a composição química da amostra seja identificada espacialmente, ao invés de em pontos específicos, o que possibilita uma caracterização e uma visualização muito melhor da composição de uma área ou volume analisado. Além disso, componentes com concentrações menores na amostra podem ser mais facilmente detectados dessa forma, pois estes não seriam detectados na maioria dos pontos e, por isso, a análise espacial da amostra pode detectá-los mais facilmente (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019). Apesar das vantagens desta técnica em relação à espectroscopia Raman tradicional, e embora esta técnica já seja utilizada como rotina em diversos campos de estudo, apenas um dos estudos revisados neste trabalho, o de Ma et al. (2021), bem recente, utilizou desta técnica no campo de revestimentos autorreparadores, ou mesmo de materiais autorreparadores.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- I. Preparo e caracterização das microesferas de policaprolactona (Seção 4.1);
- II. Preparo e caracterização do SMEP e SMEP-PCL (Seções 4.2 4.4);
- III. Avaliação dos mecanismos de reparação individuais através de:
  - III.i. Ensaios eletroquímicos em corpos de prova revestidos com SMEP (avaliação da reparação pelo mecanismo de plasticidade reversa, Seção 4.5)
  - III.ii. Ensaios eletroquímicos em corpos de prova revestidos com verniz epóxi aditivado com microesferas de PCL (avaliação da reparação pelo mecanismo de fusão das microesferas de policaprolactona, Seção 4.6)
- IV. Avaliação dos mecanismos de reparação conjuntos através de ensaios eletroquímicos em corpos de prova revestidos com SMEP aditivados com microesferas de policaprolactona (Seção 4.7);
- V. Realização de ensaios de desempenho anticorrosivo e ensaios cíclicos de temperatura dos revestimentos preparados (Seções 4.8 – 4.10).

#### 3.1. MATERIAIS

Foram utilizadas chapas de aço carbono 1020 de dimensões 150 x 100 x 4,5 mm para a aplicação dos diferentes revestimentos e a realização dos ensaios de avaliação.

Para a formulação do revestimento epóxi com plasticidade reversa foi utilizada a resina Araldite GY 250 (Diglicidil éter de Bisfenol A - BADGE) da Huntsman, adquirido com um representante comercial; os aditivos Epodil 749 (Diglicidil éter de Neopentil Glicol - NGDE) e Aerosil R202, fornecidos como amostras para pesquisa pela Evonik; e o agente de cura Jeffamine D230 (Polioxipropileno diamina, massa molecular ≈ 230 g/mol − D230), fornecido como amostra para pesquisa da Huntsman.

Para os ensaios de avaliação da reparação somente da ação das microesferas de policaprolactona foi utilizado um verniz epóxi de altos sólidos, sem solventes, Ecovance 138 HS, adquirido com a Advance Tintas.

Para a síntese das microesferas de PCL foi utilizado policaprolactona (massa molecular  $\approx 14000$  g/mol), adquirida da Sigma Aldrich, diclorometano (DCM), Octanol e uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA), 1 % em massa (m/m), preparada no laboratório a partir de PVA, hidrólise 86,5-89,5 %, adquirido da Vetec Química Fina. Para a síntese das microesferas de PCL contendo dodecilamina (DDA), como o inibidor de corrosão, a DDA foi adquirida com a Sigma Aldrich.

Foram preparadas soluções aquosas de NaCl 0,1 mol/L e 0,01 mol/L para os ensaios eletroquímicos.

Outros reagentes e produtos químicos de uso comum (etanol, acetona, thinner, octanol, etc.) foram utilizados em diversas etapas do trabalho para a limpeza da vidraria utilizada e outras tarefas auxiliares do laboratório. Todos os reagentes utilizados possuíam grau de pureza para análise (P.A.) e todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada ou deionizada.

#### 3.2. PREPARO DO REVESTIMENTO SMEP

O revestimento epóxi com memória de forma foi preparado com base no método descrito por Xie e Rosseau (2009), detalhado na seção 2.4.2, e a temperatura de transição vítrea do revestimento foi ajustada pela adição de NGDE. Foram utilizados apenas reagentes disponíveis industrialmente e foi decidido ajustar a temperatura de transição vítrea do revestimento pela adição de Diglicidil éter de Neopentil Glicol, devido à maior facilidade de aquisição deste produto para a pesquisa.

O revestimento SMEP do presente trabalho foi preparado a partir de uma mistura de BADGE, NGDE e D230 na proporção mássica de 43 %, 28 % e 29 %, respectivamente. Essa proporção foi calculada a partir das Equação 3, Equação 4 e Equação 5, para se obter uma mistura aproximadamente equimolar dos componentes, a fim de se preparar revestimentos com plasticidade reversa com uma temperatura de transição de memória de forma ( $T_{trans} = T_g$ ) de aproximadamente 40 °C. Escolheu-se desenvolver um revestimento com essa temperatura de transição vítrea, pois espera-se que um revestimento com um  $T_g$  baixo tenha uma boa resistência ao stress térmico, devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas. Também foi adicionado o agente tixotrópico Aerosil R202 na mistura, para a obtenção de uma camada de pintura mais uniforme do revestimento.

$$Massa_{comp} = Massa\ molar_{comp} \times n^{\circ}\ de\ mols_{comp}$$
 (3)

$$Massa_{total} = Massa_{BADGE} + Massa_{NGDE} + Massa_{D230}$$
 (4)

$$\% \ m\'{assica}_{comp.} = \frac{Massa_{comp.}}{Massa_{total}}$$
 (5)

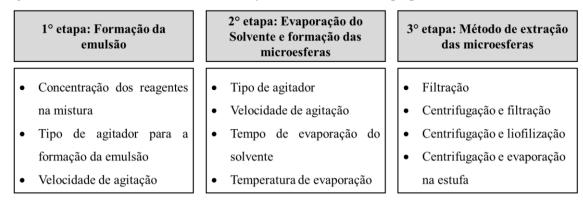
Primeiramente, o reagente BADGE foi aquecido até 70 °C, com o intuito de fundir eventuais cristais formados durante o armazenamento (LUO; MATHER, 2013a). Após o resfriamento até a temperatura ambiente, misturaram-se em um béquer, as quantidades pesadas de BADGE e NGDE com o auxílio de uma espátula até uma solução límpida e homogênea ser obtida. Em seguida foi adicionado 0,5 % em massa do agente tixotrópico Aerosil R202 e a solução foi novamente homogeneizada. Então, se adicionou a quantidade determinada de D230 e o procedimento foi repetido. Depois de homogeneizados, esperou-se cerca de 15 minutos, tempo de indução, para a aplicação dos revestimentos.

Também foi preparado um revestimento epóxi (EP), contendo apenas BADGE e D230, na proporção mássica de 75 % e 25 %, respectivamente, o que corresponde a proporção molar de aproximadamente 2:1. No preparo desse revestimento misturaram-se as quantidades pesadas de BADGE e D230 até a solução ficar homogênea esperou-se cerca de 15 minutos, tempo de indução, para a aplicação dos revestimentos. Não foi necessária a incorporação de um agente tixotrópico para essa mistura. O revestimento EP foi preparado para ser utilizado como referência nos ensaios, tornando possível avaliar o efeito da adição de NGDE nas propriedades de barreira do revestimento.

# 3.3. PREPARO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA CONTENDO, OU NÃO, DODECILAMINA

Neste trabalho microesferas de policaprolactona foram preparadas a partir da técnica de emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente, assim como ilustrado na Figura 9, e a otimização do método de preparo das microesferas foi feita a partir de alguns dos parâmetros discutidos na seção 2.5.1. Em uma primeira fase de experimentos, diversos parâmetros de ensaio foram variados a fim de se obter um método eficaz para o preparo das microesferas de PCL, em que as microesferas de PCL formadas fossem uniformes e a eficiência de obtenção, calculada a partir da Equação 6, fosse adequada. Os parâmetros variados nessa etapa são exibidos na Figura 18 e serão discutidos na seção 4.1.

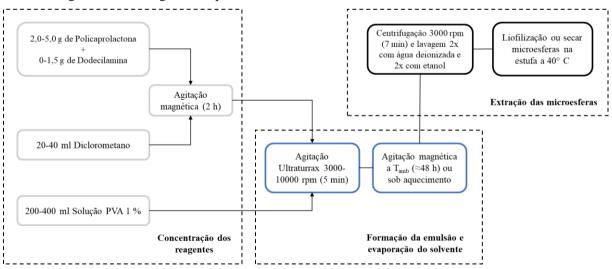
Figura 18 – Parâmetros avaliados na obtenção do método base de preparo das microesferas de PCL



Eficiência de obtenção das microesferas (%) = 
$$\frac{\text{Massa PCL}_{\text{obtida}}}{\text{Massa PCL}_{\text{inicial}}} \times 100$$
 (6)

Após esta primeira fase de experimentos, foi possível determinar um método base para o preparo das microesferas de PCL, apresentado na Figura 19. A partir desse método foram variadas algumas etapas do processo para a obtenção de microesferas de PCL com diferentes tamanhos e para o preparo de microesferas de PCL contendo dodecilamina (PCL-DDA). Para a obtenção de microesferas de diferentes tamanhos realizou-se um estudo variando a velocidade de agitação na etapa de formação de emulsão e a concentração de policaprolactona na fase óleo. Os parâmetros estudados no preparo de PCL-DDA foram a concentração de DDA na fase óleo e a temperatura na evaporação do solvente.

Figura 19 - Fluxograma esquemático da síntese de microesferas de PCL e PCL-DDA



Primeiramente, adicionavam-se entre 2,0 g e 5,0 g de policaprolactona e uma quantidade entre 0 g e 1,5 g de dodecilamina em um béquer contendo diclorometano e o sistema era colocado sob agitação magnética leve até a dissolução total da PCL e dodecilamina ( $\approx 2$ 

horas). Em seguida transferia-se a solução de diclorometano, PCL e dodecilamina para uma solução aquosa de PVA 1 % e o sistema era colocado sob agitação intensa entre 3000 rpm e 10000 rpm, utilizando um dispersor Ultraturrax T25 digital e haste 25N-18G, da IKA, para a formação da emulsão o/w desejada.

Após a formação da emulsão, o sistema foi mantido sob agitação magnética até a evaporação total do diclorometano (≈ 40-48 h). Às vezes era necessário adicionar 1 ou 2 gotas de octanol nos primeiros momentos desta etapa, para que não houvesse formação de espuma em excesso na mistura. Após a evaporação total do solvente, as microesferas formadas eram lavadas duas vezes com água deionizada e duas vezes com etanol por centrifugação à 3000 rpm por 7 minutos, em uma centrífuga Allegra 25 R da Beckman Coulter, e, em seguida liofilizadas, utilizando um liofilizador Liotop K105 (-70 °C por pelo menos 12 h seguido de vácuo por pelo menos 12 h), ou então secos em estufa a 40°C para a obtenção das microesferas de policaprolactona. As microesferas obtidas foram armazenadas em placa de Petri selada até a aditivação no revestimento.

### 3.4. ADITIVAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL NOS REVESTIMENTO SMEP E VERNIZ EPÓXI

O revestimento SMEP com microesferas de PCL (SMEP-PCL) foi preparado da mesma maneira descrita na seção 3.2, porém, antes da adição do agente de cura, D230, as microesferas foram dispersas na mistura com auxílio de uma espátula para agitação. Inicialmente, as microesferas de PCL foram dispersas a seco, porém, essas tentativas de dispersão das microesferas na resina resultaram em um espessamento muito grande da resina e uma grande dificuldade de preparo do revestimento, além de resultar em aglomeração das microesferas e uma dispersão insatisfatória delas no revestimento. Por conta disso, foi necessário o desenvolvimento de um método para que a dispersão das microesferas de PCL no revestimento fosse adequada.

Previamente à adição das microesferas de PCL na mistura, estas eram dispersadas em isobutanol, um componente comum em diluentes de resinas epóxi e um composto em que PCL é insolúvel. Para isso, as microesferas de PCL eram dispersas em um béquer contendo isobutanol, cerca de 2 g de PCL para 30 ml de isobutanol, e a solução era colocada em uma sonda ultrassônica, por cerca de 1 minuto. Para a dispersão completa das microesferas no isobutanol era necessário colocá-la na sonda ultrassônica algumas vezes, resfriando a mistura

entre as repetições, para que as microesferas de PCL não fundissem devido ao calor gerado. Após as microesferas de PCL estarem totalmente dispersas no isobutanol, a mistura era centrifugada e o isobutanol em excesso descartado. O resultado era uma mistura com cerca de 55 % em massa de microesferas de PCL e 45 % em massa de isobutanol, com o aspecto de um creme, que se dispersava facilmente ao ser adicionado na resina do revestimento.

Microesferas com diferentes distribuições de tamanho foram adicionadas aos revestimentos: com diâmetro volumétrico médio de 9 μm, 30 μm, e uma mistura de 1:1 em massa das microesferas com diâmetro médio maior e menor (9-30 μm). Elas foram adicionadas em uma proporção de 10 % de massa das microesferas de PCL (descontando a massa do isobutanol) em relação à massa de sólidos totais do revestimento, proporção escolhida com base em Huang et al. (2018). Além disso, devido à maneira como as microesferas foram dispersadas, utilizando cerca de 45 % em massa de diluente para 55 % em massa de PCL, o revestimento poderia ser prejudicado se incorporássemos uma concentração mássica maior de PCL. Neste trabalho não foi realizado um estudo sobre em qual concentração a adição de solvente prejudicaria as propriedades de barreira do revestimento, porém, assumiu-se que aproximadamente 10 % de isobutanol não provocaria efeitos adversos no desempenho do revestimento.

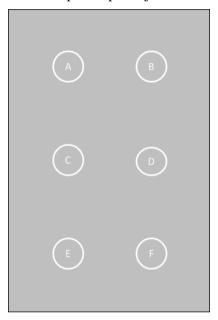
As microesferas também foram adicionadas, na mesma proporção mássica, a um verniz de altos teor sólidos sem pigmentos, Verniz-PCL. Este verniz, Ecovance 138 HS, da Advance Tintas, foi preparado a partir da mistura de 1 parte em volume da parte A com 1 parte em volume da parte B, sendo assim, as microesferas de PCL dispersas em isobutanol foram adicionadas à parte A, com auxílio de uma espátula para agitação, previamente à mistura das duas partes.

#### 3.5. PREPARO DA SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA PARA PINTURA

Os corpos de prova de aço carbono 1020 com dimensões 150 x 100 x 5 mm foram jateados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) ou na empresa Canan Jateamentos com granalha de aço granular G40 ou óxido de alumínio nº 16 e os materiais particulados residuais foram retirados com um pincel de cerdas macias. Os corpos de prova jateados apresentaram grau de acabamento SA 2 ½, segundo a norma NBR 7348 (ABNT, 2017).

A rugosidade dos corpos de prova após o jateamento foi determinada por um rugosímetro digital, Modelo SJ-310 da Mitutoyo. Foram realizadas 6 medidas em cada corpo de prova (CP), conforme máscara mostrada na Figura 20. O perfil de rugosidade desejado nos CPs utilizados neste trabalho era de 40  $\mu$ m e a rugosidade média obtida foi de 35  $\mu$ m  $\pm$  4  $\mu$ m.

Figura 20 – Representação esquemática das posições onde foram realizadas as medidas de rugosidade nos corpos de prova jateados



Os corpos de prova jateados foram revestidos em seguida, no mesmo dia, ou então armazenados em uma estufa a 100 °C até a aplicação do revestimento, para impedir corrosão do substrato metálico, e revestidos após no máximo uma semana depois do jateamento.

### 3.6. APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS NOS CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO

Neste trabalho, os revestimentos SMEP e SMEP-PCL foram estudados principalmente como camada de fundo ou *primer*. Uma investigação sobre a melhor posição de uso do revestimento elaborado seria interessante, porém, tal estudo seria muito extenso, e a literatura sugere que um revestimento com mecanismo de reparação por plasticidade reversa pode, em teoria, ser aplicado como *primer* ou como *top coating* (ZHANG et al., 2018) e que as microesferas de policaprolactona devem ser idealmente adicionadas no primer, especialmente quando carregadas com dodecilamina ou outro inibidor de corrosão, para que seja formada uma barreira de proteção mais próxima do metal e a inibição promovida pelo inibidor de corrosão seja mais eficiente (SAMADZADEH et al., 2010). Somente uma camada de revestimento foi

aplicada nos corpos de prova para avaliação da autorreparação por EIS e SVET. Contudo, para os ensaios em câmara de névoa salina e ciclo térmico, uma segunda camada do revestimento EP ou SMEP, sem microesferas, foi aplicada nos CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, para evitar que possíveis falhas na primeira aplicação prejudicassem o teste. A Tabela 1 apresenta uma relação da espessura de camada seca aproximada dos revestimentos aplicados de acordo com o ensaio em que foram submetidos.

Tabela 1 – Relação entre os valores de espessura de camada seca aproximada utilizada em cada ensaio realizado e a quais ensaios os CPs revestidos foram submetidos

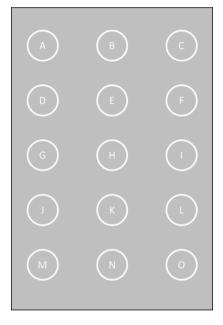
СР	MEV	EIS	SVET	Névoa Salina	Ciclo Térmico
EP	-	120 µm	120 µm	200 μm	200 μm
SMEP	120 µm	120 µm	120 µm	200 μm	200 μm
Verniz	-	120 µm	-	-	-
Verniz-PCL 9 µm	-	120 µm	-	-	-
Verniz-PCL 30 µm	-	120 µm	-	-	-
Verniz-PCL 9-30 μm	-	120 µm	-	-	-
SMEP-PCL 9-30 µm	120 µm	120 µm	120 µm	200 μm	200 μm

Os revestimentos preparados, com ou sem microesferas, foram aplicados nos corpos de prova jateados, com o uso de trincha de 1 polegada. A espessura de camada úmida dos revestimentos foi aferida com um medidor de camada úmida tipo pente da marca Metro Tokyo, com faixa de medida entre 25 e 3000 µm. Ensaios preliminares demonstraram uma pequena perda de espessura dos revestimentos SMEP e EP formulados, entre a espessura de camada úmida e a espessura de camada seca, apesar de estes revestimentos serem compostos por quase 100 % de sólidos. Isso ocorre devido a uma diminuição no volume do filme aplicado conforme a reticulação do polímero ocorre. Foi aplicada uma camada úmida do revestimento de aproximadamente 140 µm, para a obtenção de espessura de camada seca de aproximadamente 120 µm, um valor comum de espessura em *primers*. Após a pintura dos corpos de prova, esses foram deixados para cura à temperatura ambiente por 7 dias. Para os testes em câmara de névoa salina e ciclo térmico, foi aplicada uma segunda camada, com aproximadamente 100 µm de camada úmida do revestimento, em um intervalo entre 1 e 2 dias da pintura da primeira camada.

A espessura de camada seca do revestimento foi determinada com um medidor de espessura de camada seca da marca MEDTEC, modelo CM 8829, ou da marca Fischer, modelo Dualscope MP40, e as medidas foram realizadas em 15 diferentes posições da chapa, conforme

máscara mostrada na Figura 21. Como se sabe, chapas de aço com um perfil de rugosidade elevado dão uma leitura significativa no valor de espessura de camada seca medido por sonda eletrônica. Por isso, é necessário que se zere o equipamento em um CP com perfil de rugosidade similar ao CP revestido em que se fará a medida, ou que se zere o equipamento em uma chapa de aço sem rugosidade e que se desconte o valor referente à leitura do perfil de rugosidade no medidor de espessura de camada seca. Neste trabalho o segundo método foi utilizado e o valor médio de leitura do substrato descontado dos CPs revestidos foi de 23  $\mu$ m  $\pm$  5, valor coerente ao fator de redução de espessura apontado pela norma NBR 10443 (ABNT, 2008) para os perfis de rugosidade obtidos.

Figura 21 – Representação esquemática das posições onde foram realizadas as medidas de espessura de camada seca nos corpos de prova revestidos



# 3.7. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS REVESTIMENTOS PREPARADOS POR CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

Determinaram-se as temperaturas de transição de memória de forma dos revestimentos a partir de uma análise térmica diferencial. As medidas de DSC foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio em um equipamento STA 449 F3 Jupiter, da Netzsch, no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, ou em um DSC Q10, da TA *Instruments*, na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As amostras foram aquecidas de 0 °C a 120 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, resfriadas até 0 °C com uma taxa de -10 °C por minuto e depois aquecidas novamente até 120 °C. Os valores das temperaturas de transição vítrea dos

revestimentos foram obtidos a partir do ponto de inflexão na região de transição na curva do  $2^{\circ}$  aquecimento do ensaio de DSC.

#### 3.8. MEDIDAS DE BRILHO DO REVESTIMENTO

As medidas de brilho ou *gloss* dos revestimentos foram realizadas em 5 diferentes posições da chapa, e determinadas a partir do equipamento Elcometer 480 Single, Dual and Triple Angle Glossmeter. Foram registrados os valores de brilho com ângulo de medição de 60°. Os resultados foram analisados a fim de se caracterizar mudanças nas propriedades óticas ou estéticas do revestimento após a adição das microesferas de policaprolactona e após os testes de ciclo térmico.

### 3.9. MÉTODO UTILIZADO PARA PROMOVER A REPARAÇÃO DO REVESTIMENTO

O revestimento preparado necessita de um estímulo externo para que a reparação ocorra: temperatura acima da temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, do SMEP para que o mecanismo de plasticidade reversa seja ativado e temperatura acima da temperatura de fusão, T<sub>m</sub>, das microesferas de policaprolactona para que elas possam fluir para o local do defeito e selá-lo. Após a determinação destas temperaturas por DSC, mostradas na seção 4.3, determinou-se que os revestimentos seriam reparados por meio de aquecimento numa estufa a 80 °C por 20 ou 60 minutos. Foi utilizada a seguinte terminologia, ou codificação, para nos referirmos aos CPs utilizados neste trabalho:

- SDF: corpo de prova revestido sem defeito
- CDF: corpo de prova revestido com defeito
- CDF-REP: corpo de prova revestido com defeito e após reparação promovida por tratamento térmico

Nas próximas seções será visto que mais de uma forma de defeito foi realizada e estudada. O tipo de defeito provocado no revestimento era determinado de acordo com o ensaio que seria realizado e as diferentes formas de defeitos foram necessárias devido à forma como os diferentes ensaios foram conduzidos. Para os ensaios de EIS, o defeito foi realizado com uma broca de 0,2 mm de diâmetro. Nas medidas de SVET um defeito era feito com um estilete e uma lâmina fina, espessura 0,47 mm (defeito estreito), e para os testes em câmara de névoa

salina foi provocado um defeito mais severo a partir de um estilete com uma lâmina maior, espessura 0,32 mm (defeito severo). É valido ressaltar que todos os defeitos realizados expunham o substrato metálico e que a terminologia utilizada no trabalho se referia ao corpo de prova com defeito como CDF e ao corpo de prova com defeito, após reparado, como CDF-REP, independente do ensaio ou do tipo de defeito provocado.

# 3.10. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MICROESFERAS DE PCL E DA CINÉTICA DE REPARAÇÃO DO REVESTIMENTO SMEP POR MICROSCOPIA ÓTICA

A morfologia e tamanho das microesferas de PCL foram avaliados por microscopia ótica. Uma quantidade das microesferas era dispersa em água deionizada e uma gota era colocada sobre uma lamínula de vidro para análise. Alternativamente, retirava-se uma gota da solução com microesferas dispersas antes da separação por centrifugação.

A técnica também foi utilizada para avaliação da reparação promovida pela plasticidade reversa do revestimento. Um defeito, feito por estilete ou broca de 0,2 mm de diâmetro, era provocado no revestimento e a imagem do defeito era obtida no microscópio ótico para registro do sítio do defeito. Em seguida, o corpo de prova revestido era colocado na estufa a 80 °C por 20 ou 60 minutos e a imagem era novamente capturada e comparada com a imagem anterior, com o propósito de provar a reparação na região do defeito.

As imagens obtidas por microscopia ótica foram capturadas utilizando um microscópio ótico Olympus BX60M provido com uma câmera digital Moticam 1000, controlada pelo software Motion Plus 2.0. Para a captura de algumas imagens foi utilizado o microscópio confocal do Alpha 300 R Raman Microscope, da Witec.

# 3.11. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MICROESFERAS DE PCL E DA EXTENSÃO DE REPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SMEP E SMEP-PCL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia e tamanho das microesferas de PCL foram melhor avaliados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente, dispersavam-se as microesferas em uma dispersão aquosa e uma gota da dispersão era colocada em uma fita de carbono fixada em um *stub*. Após a evaporação da água cobriam-se as microesferas com ouro por *sputtering* e elas eram então analisadas no MEV.

A extensão da reparação promovida pelos revestimentos SMEP e SMEP-PCL pôde ser avaliada qualitativamente por MEV. Da mesma forma que na avaliação por microscopia ótica, inicialmente um defeito era provocado, por estilete ou broca de 0,2 mm de diâmetro, no revestimento. A amostra era, então, recoberta com ouro e a imagem de elétrons secundários era capturada pelo MEV. Em seguida, o corpo de prova revestido era colocado na estufa a 80 °C por 60 minutos e a imagem era novamente obtida e comparada com a imagem anterior.

As imagens de MEV foram obtidas no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão no equipamento da marca Tescan modelo Vega 3 LMU operando a uma voltagem de aceleração de 10 kV.

# 3.12. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS MICROESFERAS DE PCL POR DIFRAÇÃO A LASER

A distribuição de tamanho das microesferas de policaprolactona produzidas foi determinada por técnica de difração a laser, com um equipamento Mastersizer 3000E, da Malvern, acoplado com uma unidade dispersora de partículas em líquidos Hydro EV.

Para se realizar as medidas, cerca de 0,1 g de microesferas de PCL eram dispersas em aproximadamente 50 ml de água deionizada. Primeiramente, se realizava uma medida do meio branco (água deionizada sem microesferas de PCL) e, depois, se adicionava a dispersão de água deionizada contendo microesferas de PCL até que a obscuridade do sistema estivesse entre 10 % e 20 % e realizava-se a medida no equipamento. Os resultados de distribuição de tamanho foram expressos em função da distribuição volumétrica das partículas analisadas.

### 3.13. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CURA DO REVESTIMENTO SMEP POR FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos para a dodecilamina pura e para as microesferas de PCL preparadas sem dodecilamina e com dodecilamina, na fase orgânica da emulsão. Os ensaios foram realizados em um equipamento Alpha II FTIR Spectrometer, da Bruker, por reflectância total atenuada (ATR), e os espectros foram obtidos na região de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

A técnica também foi utilizada para se avaliar a cura do revestimento SMEP ao longo do tempo. Para este ensaio preparou-se o revestimento SMEP, conforme descrito na seção 3.2,

e aplicou-se um filme de aproximadamente 120 µm sobre uma lâmina de vidro, já que a espessura do filme tem influência na cinética de cura e era desejada uma condição próxima da cura dos filmes aplicados no substrato metálico. Uma pequena amostra do filme aplicado na lâmina de vidro era retirada e analisada e foi construído uma evolução do espectro de FTIR ao longo do tempo, durante um período de 7 dias.

### 3.14. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE PCL E DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELO REVESTIMENTO SMEP-PCL POR RAMAN IMAGING

Para obtenção das imagens formadas por espectroscopia Raman combinada com microscopia confocal, foi utilizado um equipamento da marca Witec, modelo Alpha 300 R. Primeiramente, as imagens dos locais de análise eram capturadas com o microscópio confocal, utilizando lentes de aumento de 10x, 50x ou 100x. Após a captura da imagem era feito uma varredura com o laser 532 nm, com potência entre 45 e 50 mW, para se obter os espectros Raman na região da amostra. Os espectros obtidos na região estudada eram então analisados e eram atribuídas diferentes cores aos diferentes espectros encontrados, através do software Project FIVE, de propriedade do fabricante. A imagem formada era então sobreposta na imagem original, o que permitiu uma caracterização dos diferentes tipos de compostos encontrados na região estudada.

Para avaliar se houve aprisionamento de dodecilamina nas microesferas de PCL, uma pequena quantidade das microesferas de PCL foi dispersa em água deionizada e uma gota colocada sobre uma lamínula de vidro. Após a evaporação da água as microesferas de PCL dispersas na lâmina de vidro foram analisadas.

Também foram realizadas análises em um corpo de prova revestido com SMEP-PCL, com defeito provocado com um estilete e posterior aquecimento na estufa a 80°C por 60 minutos, para promover a reparação do revestimento. As análises foram feitas na região do defeito, com o intuito de se determinar se houve deslocamento da PCL para o preenchimento do dano.

### 3.15. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Todas as medidas de EIS foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, constituída por corpo de prova revestido, eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado, e contra eletrodo formado de uma chapa de platina de área exposta de aproximadamente 7 cm², conforme ilustrado pela Figura 22.

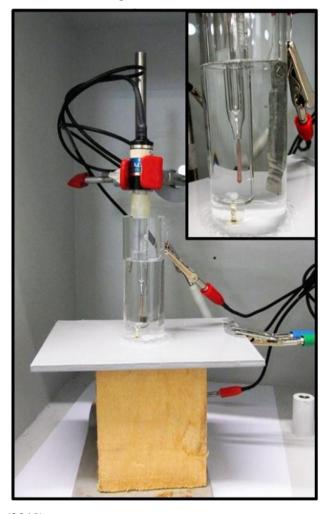


Figura 22 – Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios de EIS

Fonte: Gomes (2019).

A área exposta do eletrodo de trabalho, 5,31 cm², foi delimitada por tubos de vidro colados com silicone de cura neutra sobre a superfície dos corpos de prova revestidos. Após a cura total do silicone, despejavam-se 20 ml de solução de NaCl 0,1 mol/L nos tubos e os corpos de prova eram levados para dentro de uma gaiola de Faraday onde os ensaios eletroquímicos foram conduzidos. Um contra eletrodo de platina, com aproximadamente 7 cm² de área, era, então, colocado na célula e um eletrodo de referência de Ag/AgCl era posicionado a cerca de 5 mm da superfície do eletrodo de trabalho.

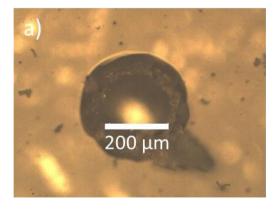
O potenciostato utilizado para realizar as medições foi o modelo Reference 600, da Gamry Instruments, controlado pelo software Gamry Framework. As medidas foram todas feitas no potencial de circuito aberto (OCP), com uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV rms em uma faixa de frequências entre 100 kHz e 10 mHz, com 10 medidas por década de frequência. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Foram realizadas medidas de EIS para tempos de imersão de 9, 24, 72 e 120 h.

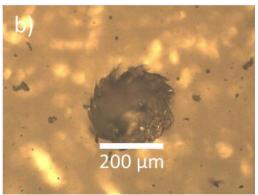
Os defeitos foram realizados com um mini mandril e uma broca de 0,200 mm de diâmetro, Figura 23, e em todos os defeitos certificou-se, por microscopia ótica, que a perfuração havia exposto o substrato metálico. Os corpos de prova SMEP, SMEP-PCL e Verniz-PCL reparados foram colocados na estufa a 80 °C por 20 ou 60 minutos para promover a reparação do revestimento, e, anteriormente às análises nos revestimentos na condição CDF-REP, os defeitos reparados foram observados por microscopia ótica para certificar que a reparação ocorreu, Figura 24.

Figura 23 – Mini mandril com broca de 0,200 mm de diâmetro acoplada utilizada para a realização dos defeitos nos CPs revestidos para as medidas de EIS



Figura 24 – Imagens de um defeito provocado para um ensaio de EIS (a) antes e (b) depois da reparação (20 minutos na estufa à  $80^{\circ}$  C)





As medidas de EIS realizadas nas amostras sem defeito foram feitas para se ter um valor de referência positivo para avaliar a reparação do sistema e também para se comparar os

valores do revestimento com e sem NGDE (SMEP e EP), e do revestimento com e sem microesferas (SMEP e SMEP-PCL). As medidas de EIS nos corpos de prova com defeito, com ou sem tratamento térmico, foram realizadas para a quantificação da reparação promovida pelo sistema e foram realizadas medidas em diferentes tempos de imersão para que se pudesse avaliar se houve alguma degradação da barreira promovida pelos mecanismos de reparação.

#### 3.16. MEDIDAS DE SVET

Os ensaios de SVET foram realizados em equipamento da marca Applicable Eletronics controlado pelo software ASET-Sciencewares. Foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina e irídio da marca Microprobes e o eletrólito utilizado foi uma solução de 0,01 mol/L de NaCl. Utilizaram-se corpos de prova de dimensões aproximadas de 15mm x 15 mm x 4,5 mm.

Inicialmente os corpos de prova eram preparados para o ensaio. Foi feito um corte de aproximadamente 5 mm de comprimento, com o auxílio de um estilete e uma lâmina fina (defeito estreito), nos corpos de prova revestidos, para que o metal ficasse exposto, o que era comprovado por microscopia ótica. Logo após a realização dos cortes, colocavam-se as amostras revestidas com SMEP e SMEP-PCL na estufa a 80 °C por 60 minutos para a reparação ocorrer e em seguida as laterais e o lado oposto da amostra eram recobertos e protegidos por cera de abelha. Os corpos de prova não reparados não foram colocados na estufa.

Com a amostra pronta, o corpo de prova era imerso na solução 0,01 mol/L de NaCl e o equipamento era configurado para realizar as medições. O eletrodo vibratório foi mantido a 100 µm de distância da superfície do revestimento durante a varredura. Os corpos de prova analisados ficaram imersos na solução 0,01 mol/L de NaCl por 24 horas e o equipamento realizou uma medição a cada uma hora. A construção dos mapas de corrente iônica a partir das medidas de diferença de potencial obtidas durante o ensaio, foi realizado com o software Quikgrid, versão 5.3.

### 3.17. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina foram realizados em uma câmara da BASS Equipamentos, modelo CCGS-STD-01/2017, com base nas normas ASTM B117-16 (2016) e ASTM D1654-08 (ASTM, 2016b). Foi utilizada uma solução de NaCl 5 % em massa e a temperatura da câmara a da solução de névoa salina no saturador foram

mantidas a 35 °C e 45 °C, respectivamente, durante todo o ensaio. A duração do ensaio foi de cerca de 400 horas, ou 16 dias.

Foi feita uma incisão de 8 cm na região central dos corpos de prova revestidos avaliados e os CPs SMEP\_CDF-REP e SMEP-PCL\_CDF-REP foram colocados na estufa a 80 °C por 60 minutos para a reparação ocorrer. As laterais e o lado oposto do corpo de prova foram revestidos por tinta epóxi, Interbond 998PB, para proteger a região da amostra que não seria avaliada. Durante o teste, os CPs foram colocados em um suporte para expô-los à câmara de névoa salina, conforme Figura 25. Após o término do teste, a região em volta da incisão foi retirada com o uso de um formão e a formação de produtos de corrosão sob o revestimento a partir do defeito foi avaliada.



Figura 25 – Suporte utilizado para testes em câmara de névoa salina

#### 3.18. ENSAIOS DE CICLO TÉRMICO

Os ensaios de ciclo térmico foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D6944-15 (2015), seguindo o método B – Aquecimento e Congelamento. Cada ciclo tinha um total de 24 horas e consistia em colocar as amostras em estufa a 80 °C por 8 horas e em seguida colocálas em um freezer a -18 °C por 16 horas. Nos dias em que não havia disponibilidade para deslocar os corpos de prova entre o freezer e a estufa, os corpos de prova revestidos permaneciam no freezer até o começo do próximo ciclo. Os CPs foram submetidos a 20 ciclos em um período total de aproximadamente 30 dias.

A temperatura de aquecimento de 80 °C foi escolhida pois está acima da temperatura de fusão das microesferas de PCL e é a mesma temperatura utilizada para promover a reparação

dos revestimentos. Assim, o ciclo simularia as condições em que o revestimento teria que ser exposto para promover a reparação simultânea pela plasticidade reversa e pelas microesferas de PCL. Também se poderia avaliar o que acontece com as microesferas de PCL dentro do revestimento e com o revestimento em si quando este é exposto a longos períodos acima de sua temperatura de transição e da temperatura de fusão da policaprolactona. A temperatura negativa foi escolhida seguindo a sugestão da norma e o limite de temperatura mínima do freezer utilizado.

Ao final dos 20 ciclos, os corpos de prova foram avaliados segundo as normas ASTM D660-93 (2019), ASTM D661-93 (2019) e ASTM D714-02 (2017) para verificar e caracterizar a formação de fissuras, craquelamento ou blísteres no revestimento, causados pelas condições do teste. Os CPs também foram avaliados por ensaios de EIS, conforme já detalhado na seção 3.15, e ensaios de aderência, conforme descrito na seção 3.19.

### 3.19. ENSAIOS DE ADERÊNCIA PELO MÉTODO *PULL-OFF*

As medidas de aderência foram realizadas seguindo a norma ASTM D4541-17 (2017), utilizando um equipamento do tipo IV, PATTI Quantum digital. O pistão utilizado nos ensaios foi o F-8 e os stubs tinham diâmetro de aproximadamente 1,27 cm. Um adesivo epóxi da marca J-B Weld foi utilizado. Previamente aos ensaios a superfície dos stubs foi preparada por jateamento ligeiro, para a remoção completa de resíduos de cola e promover uma rugosidade adequada. A superfície dos revestimentos onde os stubs seriam fixados também era preparada, através de lixamento com lixa 320, na região onde o stub seria colado, seguida de limpeza adequada da superfície. No momento de fixação dos stubs, primeiro a cola epóxi de dois componentes era preparada seguindo a proporção indicada pelo fabricante e o tempo de indução e intervalo de aplicação eram respeitados. A cola era então aplicada nos stubs, que eram fixados perpendicularmente a superfície que seria avaliada e os ensaios ocorriam 1 dia depois, para garantir a cura completa do adesivo epóxi.

Nos ensaios de aderência, primeiramente, o pistão era calibrado para que a taxa de aumento da pressão de arrancamento do stub estivesse dentro das normas e dos parâmetros do equipamento. Após a calibração, o pistão era acoplado ao stub que estava fixado na superfície do revestimento e a pressão era aumentada gradualmente até que ocorresse um rompimento entre o stub e a amostra. A medida registrada no equipamento era anotada, para posteriormente ser utilizada no cálculo da tensão de arrancamento, conforme Equação 7, onde POTS é a tensão

de arrancamento em Mpa, BP é a medida registrada no equipamento, Ag é a área de contato da junta onde a pressão é exercida (7,91 in² para pistão F-8), C é uma constante do pistão (0,510 lbs ± 1,5 % para pistão F-8), Aps é a área do stub (0,1963 in²) e 1/145,038 é o fator de conversão de psi para Mpa. Por fim, registrava-se o tipo de falha ocorrida durante o ensaio.

$$POTS = \left[ \frac{(BP \times Ag) - C}{Aps} \right] \times \frac{1}{145,038} \tag{7}$$

Foram realizadas medidas em corpos de prova revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL em 3 condições diferentes: após ensaio de névoa salina, após ensaio de ciclo térmico e em CPs referência (não expostos a nenhum ensaio). Nos corpos de provas em que o teste foi feito após o ensaio de névoa salina os stubs eram fixados a uma distância mínima de 1,5 cm do destacamento do revestimento feito ao longo da incisão. Todos os ensaios de aderência foram realizados no mesmo período, cerca de 60 dias após a aplicação dos revestimentos, a fim de se garantir que todas as amostras tiveram o mesmo tempo de cura, para que esta variável não exercesse influência nos resultados.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA

Conforme comentado na seção 3.3, inicialmente, formas diferentes de se formar a emulsão e de se separar as microesferas foram avaliadas, com o intuito de determinar um processo em que as microesferas formadas fossem uniformes e otimizar a eficiência de obtenção das microesferas. Nestas etapas iniciais, os ensaios eram realizados sem a presença de dodecilamina e as tentativas de aprisionamento do inibidor de corrosão estão descritas na seção 4.1.2.

As diferentes condições experimentais estudadas nesta etapa estão expostas na Tabela 2. Nos métodos A-C testou-se a obtenção das microesferas utilizando-se um agitador mecânico, Fisatom 713 D, e nos métodos D-H foi utilizado um dispersor, Ultraturrax, para a formação da emulsão o/w e preparo das microesferas. Os métodos iniciais de preparo, A e D foram estruturados a partir da análise da metodologia utilizada e resultados obtidos de alguns trabalhos (BARBATO et al., 2001; CHEN; BEI; WANG, 2000; FREIBERG; ZHU, 2004; GUERRA; AIRES, 2014; HERNAN PEREZ DE LA OSSA et al., 2012; HUANG et al., 2018; LUCIANI et al., 2008; PÉREZ et al., 2000), e os parâmetros mudados para a otimização do método foram alterados segundo a revisão da literatura realizada na seção 2.5.1.

No método A, a formação da emulsão foi feita a partir de um agitador mecânico, com velocidade de agitação de 1200 rpm, seguida de dispersão com sonda ultrassônica por 3 minutos para diminuição do tamanho das gotas de óleo formadas na emulsão. O sistema, então voltava para agitação mecânica, 800 rpm, e esperava-se 4 horas para a evaporação do solvente, momento em que as microesferas eram separadas por filtração a vácuo. Este método inicial de preparo das microesferas de PCL formou uma quantidade ínfima de microesferas de PCL, e uma grande quantidade de aglomerados. As microesferas formadas foram examinadas por microscopia ótica e os tamanhos observados variavam entre 60 µm e centenas de micrômetros.

No método B duas mudanças foram feitas. Optou-se por aumentar a velocidade de gotejamento da fase óleo, pois percebeu-se que muito do diclorometano evaporava durante o processo quando este era muito lento, concentrando a solução de PCL em DCM. Também decidiu-se diminuir a concentração de PCL na fase óleo, a fim de se diminuir o tamanho das

microesferas obtidas. Nesse método ainda foram formados bastante aglomerados de PCL e a eficiência de obtenção foi de 58 % (cerca de 0,6g de microesferas foram obtidas). Foi observado em microscópios tamanhos menores das microesferas de PCL, entre 30 μm e 150 μm. No método C a haste do agitador mecânico foi coberta com fita teflon, pois percebeu-se que grande parte da PCL se aglomerava na haste e esperava-se que o teflon poderia aumentar a eficiência de obtenção de microesferas, porém, os resultados obtidos foram iguais aos obtidos no método B.

No método D vários parâmetros foram alterados simultaneamente. Decidiu-se utilizar o dispersor Ultraturrax para a formação da emulsão, que promovia uma maior agitação ao sistema, e, por isso, dobraram-se as quantidades utilizadas no experimento, para aumentar a produção de microesferas obtidas. Neste método, também se decidiu fazer a adição direta da fase óleo na fase aquosa, pois era mais simples, rápido, e o diclorometano não evaporava. Além disso, optou-se por deixar o sistema evaporando sob agitação magnética, que perturbava menos a emulsão e evitava que a PCL se aglomerasse na haste do agitador mecânico. Este método se mostrou muito mais eficaz na produção das microesferas de PCL, produzido partículas uniformes com tamanho entre 5 µm e 40 µm, observados em microscopia ótica. No entanto, a filtração a vácuo se mostrou um método muito demorado e pouco eficaz para a separação de microesferas nessa ordem de tamanho, por isso o rendimento do processo diminuiu significativamente, de um valor já baixo (56 %), para 32 %. Posteriormente, foram testados diversos papéis filtro e os que possuíam uma abertura muito grande perdiam muitas microesferas e filtravam somente as maiores, enquanto que papéis filtro com aberturas menores saturavam muito rapidamente.

Tabela 2 – Métodos de preparo das microesferas de policaprolactona testados na obtenção do método base

Método	Concentração dos reagentes			Etapa emulsão		Formação microesferas		Etapa extração	Resultados			
	Massa PCL (g)	Volume diclorometano (mL) [fase o]	Volume solução PVA 1 % (mL) [fase w]	Tipo de agitador	Forma de dispersão da fase óleo na água	Agitação (rpm)	Agitação na evaporação (rpm)	Tempo evaporação solvente (h)	Método de extração utilizado	Microesferas de PCL uniformes	Eficiência de obtenção das microesferas	Mudanças
А	2,0	20	200	Agitação mecânica / Ultrassom	Gotejamento sob agitação (30 min)	1200	800	4	Filtração a vácuo	não	-	-
В	1,0	20	200	Agitação mecânica / Ultrassom	Gotejamento sob agitação (15 min)	1200	800	4	Filtração a vácuo	não	58%	1 g PCL; Gotejamento mais rápido
С	1,0	20	200	Agitação mecânica / Ultrassom	Gotejamento sob agitação (15 min)	1200	800	4	Filtração a vácuo	não	56%	Fita teflon na haste do agitador mecânico
D	2,0	40	400	Ultraturrax	Adição direta	5000	~200 (agitação magnética)	4	Filtração a vácuo	sim	32%	Método de formação de emulsão com Ultraturrax
E	2,0	40	400	Ultraturrax	Adição direta	7000	~200 (agitação magnética)	10h	Centrifugação/ Liofilização	sim	-	7000RPM; Extração por centrifugação seguida de Liofilização
F	2,0	40	400	Ultraturrax	Adição direta	7000	~200 (agitação magnética)	40-48h	Centrifugação/ Liofilização	sim	84%	Tempo evaporação solvente
G	3,0	40	400	Ultraturrax	Adição direta	7000	~200 (agitação magnética)	7h, T = 49°C 20h, T amb.	Centrifugação/ Liofilização	sim	75%	3g PCL; Temperatura de evaporação do solvente
Н	3,0	40	400	Ultraturrax	Adição direta	7000	~200 (agitação magnética)	40-48h	Centrifugação/ Estufa 40 °C	sim	86%	Extração por Centrifugação seguida de secagem em estufa a 40°C

Em função disso, no método E decidiu-se testar outro método de separação das microesferas, por meio de centrifugação, seguida de liofilização. Neste método também foi aumentada a velocidade de agitação com o Ultraturrax para 7000 rpm, com o intuito de diminuir um pouco mais o tamanho das microesferas obtidas. Contudo, durante a etapa de centrifugação as microesferas de PCL se aglutinaram no fundo do tubo Falcon. Assumiu-se que o ocorrido foi porque o solvente não havia evaporado totalmente e deixou-se o restante da solução evaporando até 10 horas, porém o mesmo ocorreu e não foi possível separar as microesferas. Por esse motivo, nos experimentos do método F foram retiradas alíquotas durante a evaporação do solvente para centrifugação e a solução era pesada em intervalos de tempo, para se determinar em qual tempo a aglutinação de PCL pararia de ocorrer e quando a taxa de evaporação se estabilizaria, indicando a evaporação somente da solução de PVA 1 % e que todo o diclorometano havia sido evaporado. Um primeiro ensaio apontou que após cerca de 20 horas todo o diclorometano já havia sido evaporado, e foi possível centrifugar e liofilizar as microesferas após esse tempo, porém, em outro ensaio, o mesmo problema ocorreu mesmo após 24 horas de evaporação do diclorometano. Por isso, foi resolvido que as microesferas de PCL seriam separadas no segundo dia após a preparação do ensaio, entre 40 h e 48 h de evaporação, e dessa forma não houve mais problemas. No método F também se aumentou a concentração de PCL na fase orgânica, para que o processo rendesse mais microesferas por batelada.

Após um exame do ocorrido supõe-se que a decisão de dobrar os volumes da fase óleo e fase aquosa e de deixar a solução evaporando por uma agitação mais suave contribuíram com uma evaporação mais lenta do solvente. A aglutinação das microesferas de PCL pode não ter sido percebida no método D, pois, na centrifugação, as microesferas são forçadas a se ajuntarem no fundo do tubo Falcon e qualquer vestígio de solvente poderia causar a sua aglutinação e na filtração isso não ocorre e as microesferas são imediatamente lavadas no papel filtro.

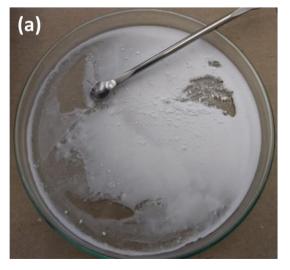
Quanto à variação no tempo necessário para que a evaporação fosse completa, acredita-se que uma temperatura ambiente menor possa ter influenciado na tentativa em que não houve evaporação completa do solvente, mesmo após 24 horas. No método G estudou-se aplicar temperatura para a evaporação mais rápida do solvente, porém, a uma temperatura acima de 45 °C a solução de PVA 1 % forma bastante espuma e foi necessário gotejar 20 gotas de octanol durante as 7 horas de aquecimento para que não fosse gerada tanta espuma e a solução transbordasse do béquer. Além disso, após 7 horas de aquecimento a 49 °C ainda não foi possível centrifugar a solução sem que a PCL aglutinasse no fundo e foi preciso esperar até o dia seguinte para que as microesferas pudessem ser separadas, cerca de 20 h de evaporação a

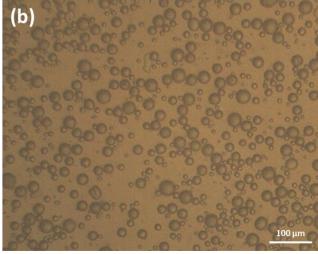
temperatura ambiente. Por conta disso, decidiu-se manter o tempo de evaporação entre 40-48 horas a temperatura ambiente.

Por fim, no método H testou-se não liofilizar as microesferas de PCL obtidas, mas secá-las em estufa a 40 °C. A liofilização é um processo mais demorado e complexo e essa mudança poderia simplificar o processo de produção das microesferas. Uma avaliação por microscopia ótica e a pesagem das microesferas obtidas mostrou que a extração por centrifugação seguida de secagem na estufa a 40 °C não mudou o produto obtido e por isso o método H se tornou o procedimento base para obtenção de microesferas de PCL. Vale ressaltar que nos ensaios em que se tentou aprisionar dodecilamina nas microesferas de PCL o método de extração por liofilização continuou sendo utilizado pois não se sabia como a DDA se comportaria na estufa caso estivesse aprisionada na policaprolactona, sendo que sua temperatura de fusão é 28 °C.

O método de obtenção das microesferas se mostrou bem reprodutível e possui um rendimento acima de 80 % (ver Tabela 3), calculada a partir da Equação 6, produzindo cerca de 2,4 g de microesferas de PCL por ensaio, e as microesferas formadas se apresentavam inicialmente agrupadas em algo similar a um filme, conforme Figura 26, mas eram facilmente separadas por uma espátula ou outro esforço mecânico. Foi observado, porém, que as microesferas de PCL tem uma forte tendência a aglomerar fora de um meio líquido. Uma imagem obtida por microscopia ótica das microesferas do método H também está apresentada na Figura 26, obtida após a dispersão das microesferas em água deionizada.

Figura 26 – (a) Imagem das microesferas após extração e (b) Imagem obtida por microscopia ótica das microesferas de PCL obtidas pelo método H





### 4.1.1. Determinação da morfologia e distribuição de tamanho das microesferas de PCL por MEV e por difração a laser

Após o estabelecimento do método base para a obtenção de microesferas de PCL, foi variada a concentração de PCL na fase óleo e a velocidade de agitação na formação da emulsão para a obtenção de microesferas de PCL de diferentes tamanhos. Os parâmetros alterados nos ensaios e os resultados de diâmetro volumétrico médio, aferidos por difração a laser, são apresentados na Tabela 3.

Os resultados observados na Tabela 3 seguem o comportamento esperado de uma diminuição no tamanho das microesferas com o aumento da agitação do sistema e um aumento do tamanho com o aumento da concentração de PCL solubilizada no diclorometano, sendo possível observar, de forma clara, a maior influência do fator velocidade de agitação no tamanho final das microesferas de PCL. O estudo do tamanho de partícula foi feito, pois um dos objetivos deste trabalho é avaliar a influência no tamanho das microesferas de PCL na reparação promovida no revestimento. Foram escolhidas para serem adicionadas aos revestimentos, microesferas com diâmetro volumétrico médio de cerca de 9 µm e de cerca de 30 µm, pois se espera que estes tamanhos de microesferas sejam diferentes o suficiente para que seja possível verificar uma diferença no comportamento dos revestimentos aditivados com cada uma delas, na reparação promovida e nas propriedades de barreira do revestimento sem defeito. Julgou-se que as microesferas com diâmetro volumétrico médio de 44,2 µm poderiam ser muito grandes e prejudicar demais as propriedades de barreira do revestimento.

Tabela 3 – Resultados do diâmetro volumétrico médio das microesferas de PCL em função da concentração de PCL na fase óleo e a velocidade de agitação na formação da emulsão

Método	Massa PCL (g)	Agitação (RPM)	Eficiência de obtenção das microesferas	Diâmetro volumétrico médio (µm)
i	3,0	5000	76%	16,1
ii	3,0	7000	86%	12,9
iii	3,0	10000	83%	8,8
iv	5,0	3000	83%	44,2
V	5,0	4000	85%	31,4
vi	5,0	5000	83%	23,6

As Figura 27 e Figura 28 exibem imagens obtidas por MEV das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 9 µm e 30 µm, respectivamente. Nota-se que as figuras estão com a mesma magnificação, 800x, para que a comparação de tamanhos fosse mais facilmente visualizada.

As imagens de MEV revelaram que as microesferas de PCL formadas apresentavam uma morfologia esférica bem regular e homogênea, com algumas exceções, onde as partículas formadas apresentaram algumas irregularidades em sua superfície ou forma. Verifica-se, também, uma uniformidade muito grande no tamanho das microesferas obtidas. Nas microesferas obtidas pelo método iii observou-se diâmetros variando entre 3  $\mu$ m e 20  $\mu$ m e nas microesferas obtidas pelo método v observou-se uma disparidade maior entre os diâmetros obtidos, com esses variando entre 5  $\mu$ m e 80  $\mu$ m.

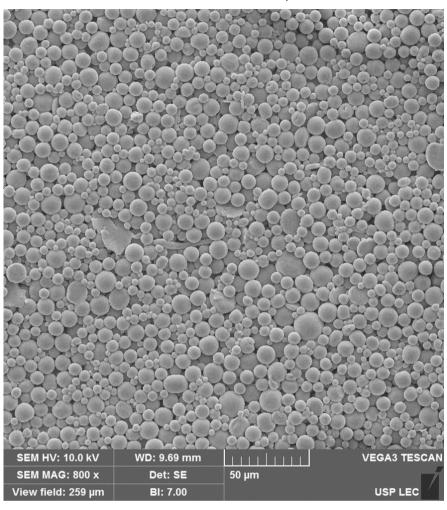


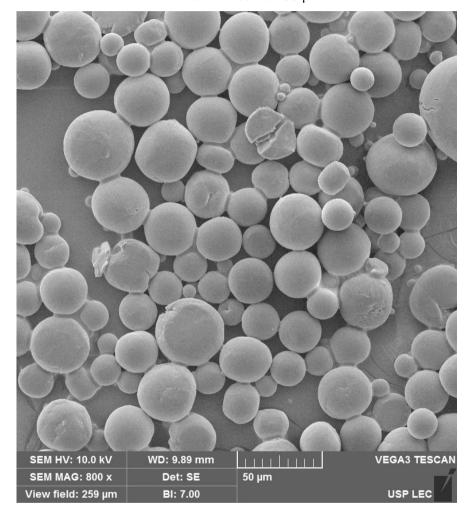
Figura 27 – Imagem obtida por MEV das microesferas preparadas pelo método iii, com diâmetro volumétrico médio de 9 µm

Para aferir de maneira mais precisa o tamanho das microesferas de PCL, a distribuição de tamanhos foi determinada por difração a laser. A Figura 29 e Figura 30 mostram os resultados obtidos para as microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 9 μm e 30 μm, respectivamente. Ambas as distribuições de tamanho são bimodais e apresentaram uma distribuição de tamanho com partículas menores, entre 0,3 μm e 2 μm, que representaram cerca de 10 % do volume da amostra das microesferas de menor diâmetro e cerca de 3 % do volume das microesferas de maior diâmetro. Acredita-se que essa distribuição menor ter aparecido em ambas as curvas, e com a mesma faixa de tamanhos, seja um indício que essas partículas menores são geradas durante o preparo das microesferas, independente da agitação utilizada durante a etapa de emulsão.

A segunda distribuição apresentada na Figura 29, para as partículas com diâmetro volumétrico médio de 9 μm, revela microesferas com tamanho variando entre 2 μm e 30 μm. Na Figura 29 ainda é possível observar uma pequena parcela de partículas com tamanho entre

 $30~\mu m$  e  $80~\mu m$ , que está fora da curva normal e representa somente 2~% do volume analisado na amostra, e que foi atribuída à microesferas que estavam aglomeradas durante a realização do ensaio. A Figura 30~ revela microesferas formadas com tamanhos variando entre  $8~\mu m$  e 100~  $\mu m$ , sendo que microesferas com até  $60~\mu m$  de diâmetro a maior parte constituem 90~% do volume da amostra estudada.

Figura 28 – Imagem obtida por MEV das microesferas preparadas pelo método v, com diâmetro volumétrico médio de 30 µm



Os dados obtidos para a distribuição de tamanhos corroboram os valores de tamanhos das microesferas observados por microscopia ótica e MEV e os resultados sugerem que as microesferas com diâmetro volumétrico médio de 9 µm, se bem dispersas no revestimento, não acarretarão em mudanças significativas em suas propriedades de barreira. Os tamanhos de algumas das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 30 µm podem ser considerados grandes demais para um filme de espessura de camada seca média de 120 µm, contudo, a maior parte das microesferas se mantém com um tamanho mais adequado. A

influência da adição das microesferas de PCL com os diferentes tamanhos será avaliada por EIS em seções posteriores.

Figura 29 – Distribuição de tamanho e linha de volume cumulativo em função da classe de tamanho das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 9 µm obtidas por difração a laser

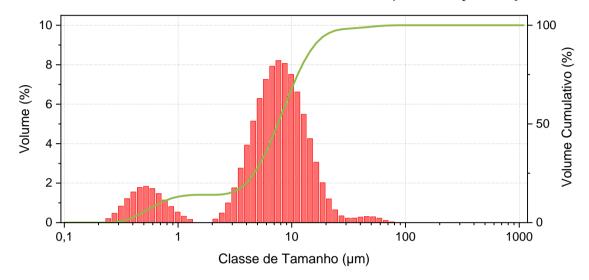
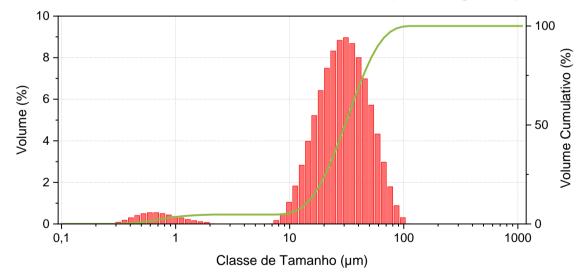


Figura 30 – Distribuição de tamanho e linha de volume cumulativo em função da classe de tamanho das microesferas de PCL com diâmetro volumétrico médio de 30 μm obtidas por difração a laser



### 4.1.2. Avaliação do aprisionamento de dodecilamina nas microesferas de PCL por espectroscopia vibracional FTIR e Raman Imaging

Para aprisionar dodecilamina nas microesferas de PCL os parâmetros variados no método base foram a concentração de DDA na fase óleo e a temperatura de evaporação do solvente na etapa de formação das microesferas. Após o preparo das microesferas, os espectros na região do infravermelho das amostras preparadas pelos diferentes métodos foram obtidos,

para confirmar o aprisionamento do inibidor de corrosão. Algumas amostras foram analisadas também por espectroscopia Raman combinada com microscopia confocal. Os parâmetros alterados nos ensaios e os resultados de aprisionamento de DDA aferidos por FTIR ou Raman são apresentados na Tabela 4, onde n indica negativo para a presença de DDA.

Tabela 4 – Resultados de aprisionamento da DDA nas microesferas de PCL em função da concentração de DDA na fase óleo e temperatura de evaporação do solvente

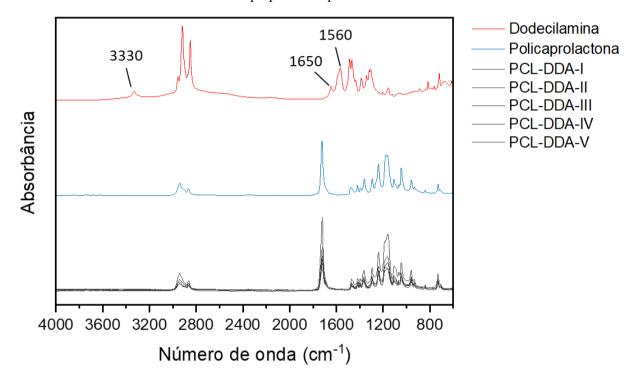
		Conc	entração dos reagente	Formação das Microesferas	Resultados de aprisionamento DDA			
Método	Massa PCL (g)	Massa DDA (g)	Volume diclorometano (mL) fase o	Volume solução PVA 1 % (mL) fase w	Tempo de evaporação do solvente	FTIR	RAMAN	
1	3,0	0,075	40,0	400,0	40-48 h	n	-	
II	3,0	0,150	40,0	400,0	40-48 h	n	-	
III	3,0	0,300	40,0	400,0	40-48 h	n	n	
IV	3,0	0,300	40,0	400,0	6 h, T = 45°C 20h, T amb.	n	-	
V	1,5	1,000	20,0	200,0	24 h	n	n	

Como pode ser visto na Tabela 4, nenhum dos métodos testados conseguiu aprisionar dodecilamina nas microesferas de PCL. Os espectros de FTIR das microesferas obtidas pelos métodos I-V estão apresentados na Figura 31. Prontamente, nota-se que não há diferença entre os espectros das microesferas de PCL-DDA comparadas ao espectro do reagente policaprolactona utilizado para o preparo das microesferas, o que é uma evidência muito forte que não houve aprisionamento de DDA. Verificando-se o espectro da dodecilamina, esperava-se que, se as microesferas tivessem aprisionado a DDA seriam observados picos característicos da amina alifática nos espectros PCL-DDA, em ~ 3330 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup>, ou 1650 cm<sup>-1</sup> referentes às vibrações de estiramento e dobramento das ligações N-H em aminas primárias (SILVERSTEIN et al., 2015). Em vista disso, os espectros apresentados na Figura 31 não mostraram a presença de dodecilamina nas microesferas de PCL.

Nos métodos I-III variou-se a concentração de DDA até 10 % em relação à massa de PCL. Inicialmente, esperava-se verificar um aumento nos picos característicos da dodecilamina nas amostras de PCL-DDA conforme a concentração na dodecilamina na fase óleo aumentasse, por isso os experimentos começaram com uma concentração baixa de dodecilamina. Quando os resultados de FTIR contestaram o aprisionamento de dodecilamina decidiu-se aumentar a

temperatura de evaporação na etapa de formação das microesferas. Conforme discutido na seção 2.5.1, um aumento na temperatura de evaporação acarreta em um aumento na velocidade de formação das paredes poliméricas, o que tende a aumentar a eficiência de aprisionamento (FREIBERG; ZHU, 2004), porém, este método também não foi capaz de aprisionar a dodecilamina nas microesferas.

Figura 31 – Espectros de FTIR obtidos para a policaprolactona, dodecilamina e as microesferas de PCL-DDA preparadas a partir dos métodos I-V

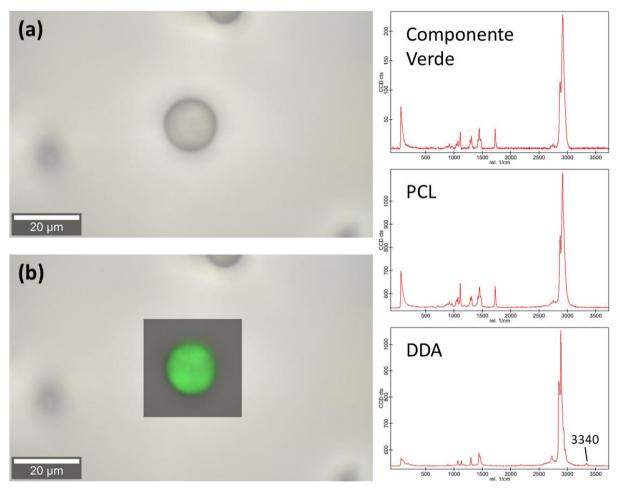


Por fim, no método V, dois parâmetros foram alterados. Foram reduzidas pela metade as quantidades dos reagentes da fase óleo e da fase água, a fim de se gastar menos reagentes nos testes, e foi aumentada a concentração de DDA em relação à massa de PCL para 3:2. Este teste final usou uma concentração muito maior de dodecilamina para se verificar se a concentração de DDA poderia ter sido o impedimento, mas os resultados observados no FTIR foram os mesmos obtidos para os outros métodos. Além disso, em todos os métodos testados foi observada visualmente a presença de dodecilamina na solução de PVA, mesmo com concentrações tão baixas quanto 2,5 % em relação a massa de PCL, atestando que ao menos uma parte da dodecilamina escapou da fase óleo durante a formação das microesferas ou após a sua formação, apesar da hidrofobicidade do composto. Evidentemente, no método V, a quantidade de DDA observada na solução foi muito maior do que nos outros métodos.

Após os resultados dos ensaios de FTIR considerou-se que possivelmente os espectros obtidos não exibiram os picos característicos da dodecilamina pois a sua concentração nas microesferas de PCL eram muito baixas, por isso decidiu-se realizar também espectroscopia Raman combinada a microscopia confocal em algumas amostras, conforme indicado na Tabela 4. Conforme comentado na seção 2.8.5, a utilização de Raman Imaging às vezes permite detectar componentes que estão presentes na amostra em concentrações menores. A técnica foi utilizada para a caracterização espacial das microesferas de PCL-DDA e o resultado de uma destas análises está apresentado na Figura 32. Foi realizada uma varredura em uma área de 30 μm x 30 μm, com 30 espectros por linha e 30 linhas por varredura, de forma que a imagem foi formada com uma resolução de 1 µm entre cada ponto; e a área de análise foi feita em uma profundidade de aproximadamente 8 µm, de forma que fosse feito um corte transversal no centro da microesfera. Apenas um componente foi identificado pela varredura realizada por Raman, o Componente Verde, que foi detectado em toda a região analisada. Assim como no FTIR, o espectro deste componente se mostrou idêntico ao espectro Raman obtido para o reagente policaprolactona e não apresentou o pico característico da dodecilamina em ~ 3340 cm<sup>-1</sup>. Foram analisadas microesferas individualmente e também foi feito uma análise em um grupo de microesferas, apresentando o mesmo resultado.

Os resultados de FTIR e Raman expostos acima evidenciam uma necessidade de rever o método utilizado para a obtenção de microesferas de PCL contendo dodecilamina, através de mais ajustes nos parâmetros da técnica de emulsão simples o/w ou de uma nova abordagem. Devido à um cronograma experimental, e em consequência de o aprisionamento não ter sido bem sucedido, após estas tentativas, decidiu-se abdicar dessa parte do trabalho e focar no estudo da reparação por plasticidade reversa e pela ação das microesferas de policaprolactona, bem como na reparação conjunta dos dois mecanismos.

Figura 32 – (a) Imagem do microscópio confocal de uma microesfera PCL-DDA e (b) imagem de composição sobreposta formada pela varredura com espectroscopia Raman em um corte transversal no meio da microesfera. Os espectros do Componente Verde e de policaprolactona e dodecilamina puros estão apresentados do lado direito das imagens (a) - (b)



# 4.2. PREPARO DO REVESTIMENTO SMEP E SMEP-PCL E AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA

Inicialmente, os revestimentos SMEP foram preparados sem o aditivo Aerosil R202. Esses revestimentos apresentaram uma baixa viscosidade, devido à grande quantidade de NGDE necessária para ajustar a Tg do revestimento com plasticidade reversa, e a sua aplicação por trincha nos corpos de prova jateados, ocorreu sem complicações. Porém, apenas alguns minutos após a aplicação era possível notar que alguns pontos da pintura estavam com uma espessura menor do que a aplicada inicialmente, algumas regiões do substrato metálico chegando a ficar expostas, e após o tempo de cura de 7 dias, as medidas de espessura de camada seca demonstraram que o revestimento havia escoado para um lado da chapa deixando uma seção da chapa com uma espessura de camada seca muito grande e outra seção com uma

espessura muito fina, variando entre 30 e mais que 200 µm, muito distante da camada uniforme de 120 µm desejada.

Para evitar que isso ocorresse e possibilitar que a aplicação do revestimento fosse praticável e ocorresse de forma mais homogênea, foram adicionados à mistura do revestimento o agente tixotrópico Aerosil R202 (sílica pirogênica hidrofóbica tratada com dimetil polissiloxano), segundo o método de preparo descrito na seção 3.2, em diferentes concentrações mássicas (0; 0,3; 0,5; e 0,8 % em massa por massa da mistura BADGE-NGDE-D230), para se avaliar a concentração mínima necessária para que o escoamento do revestimento não ocorresse. Determinou-se por observação, facilidade de aplicação do revestimento e medidas de espessura de camada seca que a concentração mássica ótima de Aerosil R202 adicionada seria de 0,5 %.

Além da tixotropia inadequada, o revestimento apresentou também outros defeitos durante sua aplicação, como crateras e formação de pequenas bolhas, atribuído a falta de aditivos em sua formulação. Porém, formular um revestimento com propriedades mais adequadas de uso a partir do revestimento SMEP preparado estava fora do escopo deste trabalho. Por isso, após ajustar a tixotropia do revestimento por meio da adição do Aerosil R202 (0,5 % m/m) e permitir a aplicação de uma camada uniforme de revestimento, gerenciou-se os demais defeitos de pintura apresentados de outra maneira. Nos ensaios eletroquímicos era possível evitar as áreas em que os defeitos estavam presentes: nos ensaios de EIS a área de estudo era delimitada pelo tubo de vidro e nos ensaios de SVET utilizava-se um corpo de prova muito menor. Nos testes em câmara de névoa salina e ciclo térmico resolveu-se aplicar uma segunda demão de revestimento, sem microesferas de policaprolactona, para mitigar os efeitos adversos que esses defeitos poderiam apresentar no desempenho do sistema.

Os valores de espessura de camada seca obtidos para cada CP revestido estão exibidos na Tabela 5 e Tabela 6 e os valores médios de espessura de camada seca obtidos para os CPs utilizados nos ensaios de caracterização e ensaios eletroquímicos foi de 122  $\mu$ m  $\pm$  31  $\mu$ m, e de 190  $\mu$ m  $\pm$  31  $\mu$ m para os CPs utilizados nos testes em névoa salina e ciclo térmico.

Tabela 5 – Valores de espessura de camada seca (μm) obtidos para os CPs revestidos com EP, SMEP, SMEP-PCL, Verniz e Verniz-PCL, com espessura de camada seca desejada de 120 μm

		Medidas																
Chap	a	A	В	C	D	E	F	G	Н	I	J	K	L	M	N	O	Média	Desvpad
	1)	104	135	180	114	130	186	85	124	127	100	122	130	118	128	151	129	27
	2)	102	168	178	106	151	167	127	132	155	101	157	173	94	151	162	141	29
	3)	97	108	118	121	108	115	131	141	134	157	141	157	141	117	115	127	18
EP	4)	99	115	136	92	114	174	87	121	206	91	126	177	96	120	147	126	36
	5)	85	96	99	93	100	109	106	115	121	122	136	131	100	125	133	111	16
	6)	81	96	89	110	146	154	101	128	148	94	128	152	105	133	153	121	26
	7)	113	113	125	136	130	134	121	117	129	117	127	120	111	113	103	120	9
	1)	203	132	217	172	103	195	191	110	123	168	111	102	157	61	71	141	49
	2)	193	110	176	163	118	205	171	158	194	186	193	200	186	176	178	174	28
	3)	165	120	155	152	117	133	197	158	109	159	136	131	192	136	116	145	27
	4)	66	127	140	181	110	118	156	144	113	138	125	126	122	102	151	128	27
	5)	84	102	74	113	111	117	171	128	113	128	121	96	187	125	129	119	29
	6)	111	85	120	120	100	89	143	142	137	134	117	133	128	92	101	117	20
SMEP	7)	88	60	104	125	123	130	117	104	95	164	115	113	113	106	107	111	23
	8)	89	85	125	117	126	134	123	102	123	89	87	86	143	146	148	115	23
	9)	176	184	183	168	162	152	143	135	164	158	150	165	97	98	97	149	30
	10)	129	130	110	124	107	106	115	93	124	136	105	114	139	141	174	123	20
	11)	126	139	125	132	126	118	111	105	118	99	98	96	131	103	107	116	14
	12)	159	146	131	145	113	122	148	103	113	144	109	117	122	104	119	126	18
	13)	110	103	137	136	105	96	138	150	131	132	97	112	162	142	106	124	21
	1)	107	113	117	129	165	144	158	85	134	128	183	160	121	135	138	134	25
	2)	86	72	120	92	138	92	174	120	143	172	111	110	104	69	118	114	32
	3)	99	136	115	103	152	112	109	151	91	125	135	109	84	71	90	113	24
	4)	158	144	141	156	159	115	100	72	123	117	131	104	180	117	131	130	28
SMEP-PCL	5)	79	82	114	116	126	148	94	146	141	116	118	108	79	122	103	113	23
SMEP-PCL	6)	102	73	110	99	123	133	154	171	65	79	106	87	91	116	113	108	29
	7)	135	138	118	130	138	110	138	130	156	134	131	98	168	122	121	131	17
	8)	114	171	113	133	136	81	125	99	104	109	105	98	132	103	103	115	22
	9)	83	101	98	79	84	112	179	107	115	67	105	102	70	100	112	101	26
	10)	71	111	81	115	91	130	89	115	142	95	137	132	130	97	131	111	22
	1)	97	69	85	145	92	118	159	116	149	144	65	140	113	80	124	113	31
	2)	99	106	106	130	132	138	115	118	140	106	131	159	94	192	169	129	28
	3)	126	79	121	115	83	115	87	54	76	84	64	82	191	99	106	99	33
Voi.	4)	132	99	89	141	72	84	129	76	63	111	97	80	88	106	118	99	23
Verniz	5)	94	46	48	103	75	137	102	96	109	134	123	114	147	154	101	106	32
Verniz-PCL	6)	134	166	220	84	114	173	92	98	175	141	118	245	174	121	226	152	50
	7)	128	91	92	126	91	94	115	74	80	136	116	123	180	156	176	119	33
	8)	165	216	151	89	72	89	133	86	101	150	88	117	113	121	118	120	38
	9)	105	90	80	91	65	75	91	79	75	103	99	96	120	126	128	95	19

Média total 122 μm Desvio padrão total 31 μm

Tabela 6 – Valores de espessura de camada seca ( $\mu$ m) obtidos para os CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, com espessura de camada seca desejada de  $200~\mu$ m

Chara		Medidas													Mar			
Chap	a	A	В	C	D	E	F	G	Н	I	J	K	L	M	N	O	Média	Desvpad
	1)	180	172	166	199	216	229	191	233	238	223	204	232	223	168	157	202	28
	2)	158	155	137	153	175	207	216	206	200	195	219	195	226	214	178	189	28
	3)	148	167	166	150	172	161	140	8	155	153	175	148	136	204	137	148	43
EP	4)	221	208	205	163	176	197	189	194	165	149	165	185	109	145	155	176	29
EI	5)	147	186	235	181	220	236	205	214	237	165	198	207	172	181	182	197	27
	6)	146	144	141	163	179	179	174	175	191	171	174	182	164	166	170	168	14
	7)	184	208	233	186	218	211	211	241	222	205	197	203	213	180	212	208	17
	8)	170	178	169	180	183	188	201	200	198	195	213	218	197	228	215	196	18
	1)	151	183	152	232	218	212	172	210	192	195	189	241	184	182	201	195	26
	2)	237	227	159	260	260	196	197	239	249	129	201	195	161	137	169	201	43
SMEP	3)	174	163	176	201	204	165	173	183	186	216	213	178	199	215	141	186	22
	4)	221	159	183	223	138	158	236	159	166	203	126	153	212	172	179	179	33
	5)	183	169	181	163	160	178	154	179	178	195	207	235	182	174	149	179	22
	6)	225	191	240	216	157	192	236	196	208	201	170	220	247	164	181	203	28
	7)	198	208	240	244	205	220	208	198	141	254	216	213	210	195	192	210	26
	8)	142	166	167	147	210	210	167	152	209	204	180	194	180	175	191	180	23
	9)	130	149	85	246	214	234	185	172	158	186	198	181	176	200	179	180	40
	10)	168	151	182	243	227	242	197	207	222	172	190	197	201	168	167	195	28
	11)	163	199	199	216	253	252	169	199	231	233	229	231	179	193	159	207	31
	1)	175	189	213	165	196	200	207	175	176	212	204	198	193	212	171	192	16
	2)	187	181	218	195	179	190	221	242	239	217	202	225	180	183	192	203	22
	3)	225	212	169	179	183	196	196	205	116	248	228	201	234	226	219	202	32
	4)	227	249	199	176	193	237	147	191	188	149	189	147	195	148	159	186	33
	5)	189	159	185	136	195	230	145	208	218	231	233	202	197	217	148	193	32
SMEP-PCL	6)	209	184	223	175	181	174	243	175	216	231	205	160	215	162	173	195	27
	7)	254	220	221	223	247	245	228	246	270	197	204	194	193	243	210	226	24
	8)	207	191	206	203	151	212	187	162	235	158	168	221	209	187	182	192	24
	9)	155	152	174	179	137	179	175	187	201	163	212	183	177	195	181	177	19
	10)	155	119	166	149	206	168	147	164	227	166	187	174	172	180	174	170	25
	11)	171	143	177	178	146	171	160	171	174	174	162	164	175	163	155	166	11

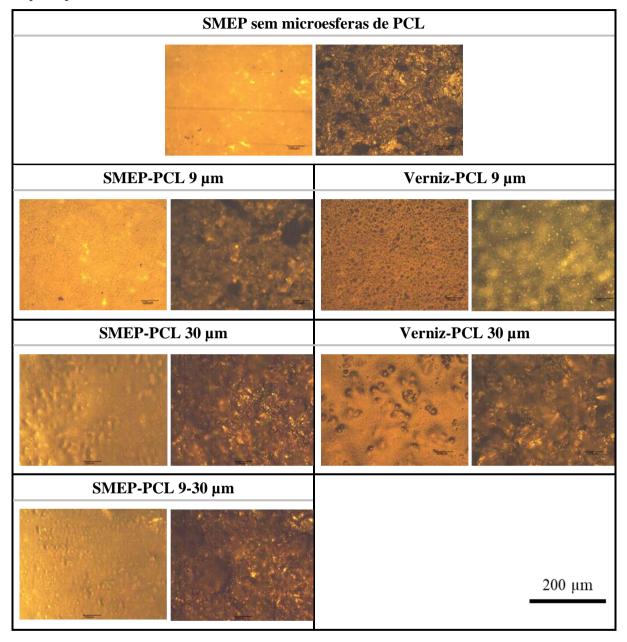
Média total 190 μm Desvio padrão total 31 μm

# 4.2.1. Caracterização dos revestimentos aditivados com microesferas de Policaprolactona (SMEP-PCL e Verniz-PCL)

Primeiramente, a adição das microesferas de PCL foi feita sem a dispersão das microesferas de PCL no isobutanol, como reportado na metodologia. Essa abordagem não resultava em uma boa dispersão das microesferas de PCL no revestimento e por isso foi estudada uma outra maneira de se dispersar as microesferas e o método citado na seção 3.4 foi elaborado. A dispersão das microesferas de PCL nos revestimentos foi então analisada por microscopia ótica. Ambos os revestimentos não contêm pigmentos, chamados de *clear coatings*, e, por conta disso, é possível observar bem a presença ou não de microesferas no revestimento, conseguindo informações sobre sua dispersão. O uso de microscopia ótica de campo escuro também se revelou muito útil, pois, nos revestimentos sem microesferas é possível observar as ranhuras da superfície do metal, o que permite ter uma noção da dispersão das microesferas que estão disponíveis para reparação na matriz polimérica, quando observamos os revestimentos com microesferas.

A Figura 33 mostra as imagens obtidas por microscopia ótica dos revestimentos preparados contendo microesferas de PCL. O revestimento SMEP sem microesferas foi colocado acima das outras imagens como referência. Pode ser observada claramente a presença de microesferas de PCL em todos os revestimentos, contudo, nota-se uma diferença em como elas estão distribuídas no SMEP e no Verniz. No SMEP-PCL as microesferas apresentam-se mais bem dispersas na matriz polimérica do revestimento, enquanto que no Verniz-PCL as microesferas pareciam estar concentradas na superfície do revestimento, indicando uma falta de compatibilidade das microesferas de policaprolactona com o verniz utilizado, possivelmente devido à diferença na formulação padrão do revestimento afetando propriedades como, por exemplo, o PVC/CPVC. Essa diferença na disposição das partículas afetou de forma distinta a propriedade de brilho dos revestimentos.

Figura 33 – Imagens de microscopia ótica dos revestimentos contendo microesferas de policaprolactona, Verniz-PCL e SMEP-PCL e SMEP sem microesferas de PCL, como referência



A Tabela 7 exibe a média das medidas de brilho realizadas nos CPs revestidos com Verniz, Verniz-PCL, SMEP e SMEP-PCL, onde GU é a unidade de brilho, *gloss unit*. Os resultados mostram que a adição das microesferas de PCL teve um grande efeito no brilho dos revestimentos quando incorporadas ao verniz. Um padrão pôde ser observado, no qual o brilho dos CPs diminuía à medida que o tamanho das partículas incorporadas no revestimento era menor. Foi possível observar uma pequena diminuição no brilho dos revestimentos SMEP, porém, a redução de brilho observada foi muito menor do que para os CPs revestidos com Verniz e não houve diferença significativa nas medidas de brilho registradas para os

revestimentos SMEP contendo diferentes tamanhos de microesferas de PCL, devido a melhor dispersão das microesferas na matriz polimérica do revestimento. Já no Verniz-PCL, onde as microesferas estão mais próximas da superfície, a superfície mais irregular do revestimento interage mais com a radiação da luz incidente e as medidas de brilho são afetadas, diminuindo esse valor.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de brilho

Revestimento aplicado	Média e Desvio Padrão das Medidas de Brilho (GU)						
Verniz	$96,7 \pm 6,0$						
Verniz-PCL 9 µm	$26,7 \pm 4,6$						
Verniz-PCL 30 µm	$55,7 \pm 6,9$						
Verniz-PCL 9-30 µm	$36,3 \pm 8,9$						
SMEP	$92,0 \pm 3,9$						
SMEP-PCL 9 µm	$87,6 \pm 2,6$						
SMEP-PCL 30 µm	$86,9 \pm 3,9$						
SMEP-PCL 9-30 µm	$84,6 \pm 3,3$						

## 4.3. DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS REVESTIMENTOS SMEP E SMEP-PCL POR DSC

Os resultados dos ensaios de DSC para o revestimento epóxi com memória de forma com ou sem microesferas de PCL estão expostos na Figura 34. A curva da PCL está separada devido à uma mudança de escala no gráfico por conta da grande diferença nos valores de fluxo de calor.

Os revestimentos SMEP e SMEP-PCL preparados apresentaram uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 44 °C, valor em concordância com àquele encontrado pelo polímero epóxi preparado com as mesmas proporções molares no artigo referência do método (XIE; ROUSSEAU, 2009). Os resultados obtidos mostram que a adição do agente tixotrópico não interferiu na temperatura de transição vítrea do revestimento, o que era esperado, uma vez que o Aerosil R202 é um aditivo inorgânico e não interfere nas ligações formadas durante o processo de cura da tinta e, logo, não deveria interferir na T<sub>trans</sub> do revestimento ou na reparação produzida pela mobilidade molecular dos segmentos móveis em temperaturas acima dessa temperatura.

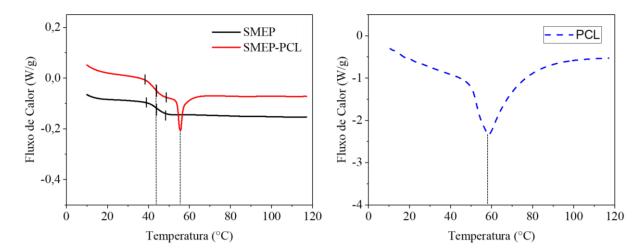


Figura 34 – Curvas de DSC dos revestimentos SMEP, SMEP-PCL e do reagente PCL

A curva obtida para o reagente policaprolactona utilizado na síntese das microesferas, apresenta um intenso pico endotérmico em aproximadamente 59 °C, que corresponde a sua temperatura de fusão. A curva do revestimento SMEP-PCL também apresentou um intenso pico endotérmico em uma temperatura próxima, cerca de 56 °C, que se refere as microesferas de PCL contidas no revestimento. Nota-se que a curva do SMEP-PCL apresentou duas transições térmicas bem distintas e um valor quase inalterado da  $T_g$ , comparado à  $T_g$  do revestimento SMEP, o que indica que as fases poliméricas referentes ao revestimento e às microesferas de PCL estavam bem separadas e não houve miscibilidade dos dois componentes durante a cura do revestimento.

Com a temperatura de transição vítrea do revestimento caracterizada, bem como a temperatura de fusão das microesferas contidas no revestimento, tornou-se possível a determinação da temperatura de reparação do revestimento. É fundamental que a temperatura escolhida seja maior do que as  $T_g$  do revestimento e  $T_m$  das microesferas para que ambos os mecanismos fossem ativados, contudo, uma temperatura muito próxima da  $T_m$  das microesferas de PCL, como, por exemplo, 60 °C, poderia não dar mobilidade suficiente para elas preencherem o local do defeito. No entanto, uma temperatura muito alta poderia danificar o revestimento. Determinou-se utilizar a temperatura de 80 °C para promover a reparação dos revestimentos. Essa temperatura foi utilizada com sucesso para promover a reparação de sistemas similares em outros trabalhos (BIRJANDI NEJAD; GARRISON; MATHER, 2016; HUANG et al., 2018; THIANGPAK; RODCHANAROWAN, 2020).

### 4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CURA DO REVESTIMENTO SMEP POR FTIR

A Figura 35 apresenta os espectros obtidos por FTIR do revestimento SMEP ao longo do tempo. No gráfico da direita são apresentados todos os espectros obtidos e no gráfico da esquerda somente o espectro do revestimento logo após o tempo de indução e após 7 dias de cura são apresentados, para que mais detalhes das curvas possam ser observados. Nas primeiras horas do ensaio, o revestimento aplicado na lâmina de vidro estava líquido, mas o revestimento tornava-se mais pegajoso à medida que o tempo progredia, devido ao processo de gelificação ou início da reticulação cristalina. Até 8 h de ensaio, coletou-se a amostra para o FTIR com uma espátula e a amostra líquida foi colocada sobre o local de análise do equipamento e os espectros obtidos. Após 24 horas de ensaio, um filme consistente já havia sido formado sobre a lâmina de vidro, porém, o filme ainda se apresentava pegajoso ao toque. Após 3 dias de ensaio o filme já se apresentava totalmente rígido e seco ao toque e foi necessário raspar uma parte do filme para coletar amostra para análise. De maneira geral, um espectro obtido no estado sólido apresenta um sinal de absorbância menos intenso do que um sinal obtido no estado líquido, no equipamento utilizado. Por conta disso, os espectros obtidos após 3 e 7 dias de ensaio foram normalizados com os demais espectros, com base no pico apresentado na região de ~830 cm<sup>-1</sup>. O pico de absorção dessa região foi escolhido, pois, segundo Fraga, Burgo e Rodriguez Núñez (2001) e Ramírez et al. (2008), as bandas de absorção na região de ~830 cm<sup>-1</sup> e ~1510 cm<sup>-1</sup> podem ser utilizados como referência na normalização das curvas, visto que estão associadas ao anel aromático da resina epóxi BADGE, que permanece inalterado durante a cura do revestimento.

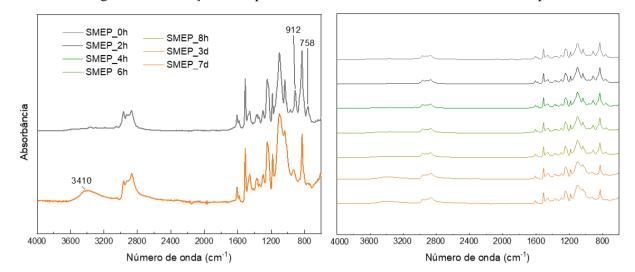


Figura 35 – Evolução dos espectros FTIR do revestimento SMEP com o tempo

Um relatório produzido pela Huntsman sobre formulações epóxi utilizando as polieteraminas de sua marca registrada, Jeffamine® (BURTON et al., 2005), afirma que a reação do agente de cura com uma resina epóxi acontece em duas partes, como ilustrado na Figura 36. Primeiro o anel oxirano da resina epóxi é aberto e o produto da reação é um aminoálcool. Após a primeira reação, o nitrogênio do grupo amina, que ainda possui um hidrogênio disponível para reação com outro grupo epóxi, reage com outro grupo epóxi, aumentando a ramificação do filme. A Figura 36 também apresenta a estrutura molecular das resinas e agente de cura utilizados neste trabalho.

Analisando os espectros da Figura 35, verifica-se uma diminuição da absorbância do pico em ~912 cm<sup>-1</sup> à medida que o tempo de cura aumenta, até o seu desaparecimento após 3 dias. Esse pico se refere ao estiramento assimétrico do grupo epóxi (RAMÍREZ et al., 2008; SILVERSTEIN et al., 2015), e o seu desaparecimento significa que todos os grupos epóxi das resinas BADGE e NGDE reagiram e a cura do revestimento foi completa. O pico observado na região de ~758 cm<sup>-1</sup> apresentou o mesmo comportamento e também está associado ao grupo epóxi (SILVERSTEIN et al., 2015). Conforme a reação de cura do revestimento evolui, as aminas primárias do agente de cura D230 são consumidas, no entanto, não é possível observar a diminuição da banda correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H do grupo, entre 3500 cm<sup>-1</sup> e 3400 cm<sup>-1</sup>, e da banda entre 1650 cm<sup>-1</sup> e 1580 cm<sup>-1</sup>, associada às vibrações de dobramento da ligação N-H, pois essas bandas apresentam sinais muito fracos de absorbância. Contudo, verifica-se o aparecimento e aumento da banda de estiramento da ligação O-H, dos grupos álcoois formados durante a cura, na região entre 3550 cm<sup>-1</sup> e 3200 cm<sup>-1</sup> (RAMÍREZ et al., 2008; SILVERSTEIN et al., 2015).

Figura 36 – (a) Representação esquemática da reação entre uma resina epóxi e um agente de cura polieteramina e estrutura molecular do (b) BADGE, (c) NGDE e (d) D230

Uma análise das mudanças do espectro FTIR do SMEP com o tempo, servem como um indicativo da cinética de cura do revestimento e os ensaios conduzidos apontam que não houve mudanças significativas na estrutura química do revestimento entre 3 e 7 dias e as mudanças observadas nas bandas ~912 cm<sup>-1</sup>, ~758cm<sup>-1</sup> e ~3550-3200 cm<sup>-1</sup>, sugerem que o revestimento já está totalmente curado após 7 dias. O relatório elaborado pela Huntsman (BURTON et al., 2005) informava que o revestimento EP, preparado apenas com BADGE e D230, estaria curado nesse intervalo de tempo, porém, não se sabia se a mistura das resinas BADGE e NGDE teria esse mesmo comportamento e na literatura revestimentos preparados de forma similar foram curados sob aquecimento, procedimento que decidiu-se não realizar neste trabalho, pois não se sabia como as microesferas de PCL se comportariam e pretendia-se preparar o revestimento SMEP com práticas mais comumente utilizadas, isto é, cura do revestimento a temperatura ambiente. Em vista dos resultados obtidos, o tempo de cura de 7

dias utilizado neste trabalho foi validado e o tempo de espera para a realização dos ensaios após a aplicação do revestimento SMEP foi mantido.

### 4.5. AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELO MECANISMO DE PLASTICIDADE REVERSA

Para avaliar a reparação promovida somente pelo mecanismo de plasticidade reversa os ensaios foram conduzidos no revestimento SMEP. O revestimento EP também foi avaliado nos ensaios de EIS e SVET para se avaliar se a adição de NGDE no revestimento teve alguma influência nos resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos.

#### 4.5.1. Avaliação da cinética de reparação por microscopia ótica

A cinética de reparação por plasticidade reversa foi avaliada de forma empírica. Foram realizados defeitos no revestimento com um estilete e com uma broca de aproximadamente 0,2 mm de diâmetro e as imagens dos defeitos foram capturadas por microscopia ótica. Em seguida, os revestimentos foram colocados em uma estufa a 80 °C e retirados após diferentes tempos de permanência e as imagens dos defeitos eram novamente capturadas. Realizou-se este procedimento apenas para dois tempos de permanência na estufa, 20 e 60 minutos, e constatou-se que não houve mudança no aspecto do defeito entre o primeiro período de permanência na estufa e o segundo período, o que demonstrou que a reparação por plasticidade reversa já havia ocorrido em sua totalidade após 20 minutos de aquecimento. A Figura 37, Figura 38 e Figura 39 mostram as imagens de microscopia ótica para os defeitos provocados com estilete e com a broca.

Analisando as imagens, pode-se perceber que não houve reparação adicional em nenhum dos defeitos após 20 minutos de permanência na estufa, indicando uma cinética rápida de reparação por plasticidade reversa. Estes dados são corroborados por diversos trabalhos da literatura, onde foi demonstrado uma cinética muito rápida para o efeito de memória de forma. Por exemplo, Xie e Rosseau (2009) observaram regeneração completa em um ciclo convencional de memória de forma de um polímero epóxi com memória de forma com T<sub>trans</sub> de aproximadamente 50 °C em apenas 6 segundos de imersão em água a 70 ° C. No contexto de revestimentos reparados por plasticidade reversa, Nejad, Garrison e Mather (2016) prepararam, assim como neste trabalho, um revestimento equimolar de BADGE, NGDE e D230, com T<sub>trans</sub>

de aproximadamente 40 °C, e promoveram a reparação por plasticidade reversa aquecendo o revestimento a 80 °C por apenas 2 minutos.

Figura 37 – Imagens de microscopia ótica do revestimento SMEP com defeito severo, em toda a sua extensão, provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos ou (c) 60 minutos na estufa a 80 °C

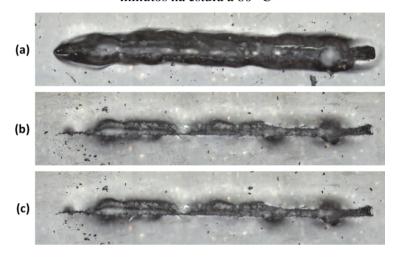


Figura 38 – Imagens com maior aumento de microscopia ótica do revestimento SMEP com defeito severo, provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos ou (c) 60 minutos na estufa a 80 °C.

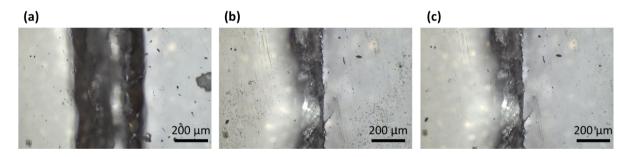
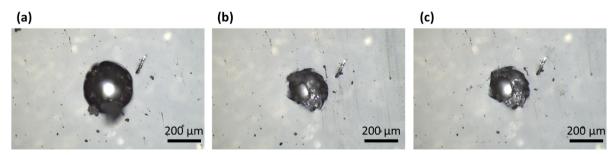


Figura 39 – Imagens de microscopia ótica do revestimento SMEP com defeito provocado por broca: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos ou (c) 60 minutos na estufa a 80 °C



Os resultados aqui obtidos e aqueles da literatura indicam que são necessários apenas alguns minutos a uma temperatura acima da  $T_{trans}$  do revestimento para que a extensão máxima de reparo por plasticidade reversa ocorra. Por isso, neste trabalho estabeleceu-se um tempo de 20 minutos na estufa a 80 °C para promover a reparação nos ensaios onde somente a reparação por plasticidade reversa era ativada.

Para os ensaios em que o mecanismo de reparação das microesferas de PCL também era ativado, o tempo de permanência estabelecido foi de 60 minutos, tempo esse encontrado na literatura. Nos trabalhos que prepararam um revestimento com memória de forma contendo PCL, fibras ou microesferas, revisados foram necessários 10 minutos (LUO; MATHER, 2013a), 30 minutos (HUANG et al., 2018; THIANGPAK; RODCHANAROWAN, 2020) ou 60 minutos (BIRJANDI NEJAD; GARRISON; MATHER, 2016) para que a PCL fluísse para o local do defeito. Como neste trabalho não foram realizados ensaios de cinética para a reparação por PCL, utilizou-se o maior tempo encontrado na literatura para garantir que houvera tempo suficiente para a reparação ocorrer.

#### 4.5.2. Avaliação da extensão da reparação por MEV

Após os ensaios de cinética de reparação, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para quantificar a extensão do reparo promovido pelo mecanismo de plasticidade reversa do revestimento. A Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44 mostram as imagens de MEV para o defeito severo, ou largo, e defeito estreito provocados com estilete e para o defeito provocado com broca de 0,2 mm de diâmetro, antes e depois de reparados, conforme detalhado na seção 3.9.

A Figura 40 não apresenta medidas na região do defeito, mas serve para termos uma visão geral do comportamento do revestimento, ao fechar o corte. Observa-se que, após reparado, houve uma grande diminuição da largura do corte em toda a sua extensão. Em algumas regiões do corte, todavia, nota-se que quase não houve reparação, presumivelmente por conta de uma maior retirada de material naquela região do defeito, impedindo a reparação total por plasticidade reversa.

Figura 40 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito severo, provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80 °C

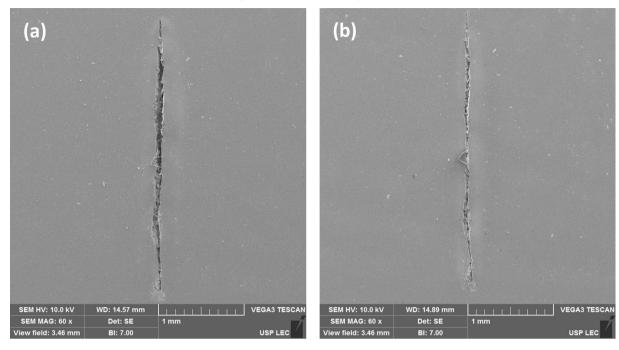
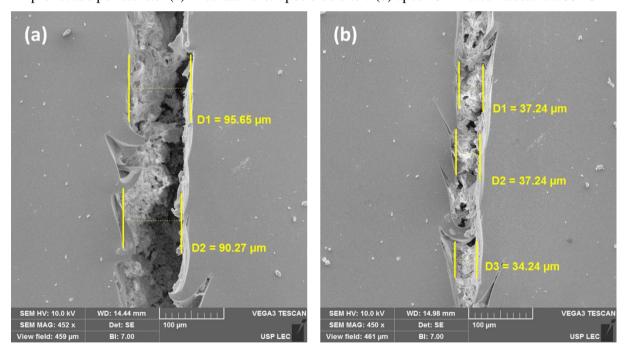


Figura 41 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito severo provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80 °C

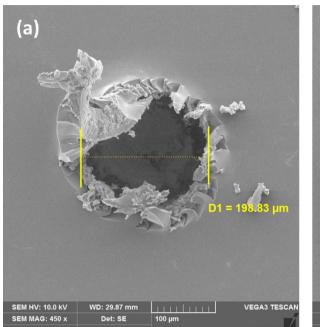


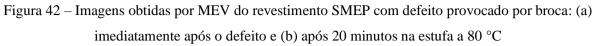
A Figura 41 exibe uma região mais aproximada do corte apresentado na Figura 40. O corte inicialmente apresentava uma lacuna de material de aproximadamente 95 µm e depois do aquecimento, a largura do corte foi para aproximadamente 35 µm, em toda a sua extensão, demonstrando que o revestimento foi capaz de diminuir a largura da lacuna do corte em

aproximadamente 60 μm, que é um valor maior do que a maioria dos valores encontrado na literatura, que diminuíram a extensão do corte entre 20 e 40 μm, para revestimentos SMEP preparados de forma similar (THIANGPAK; RODCHANAROWAN, 2020; WANG et al., 2016; YUAN et al., 2018), embora alguns trabalhos tenham obtido extensões de reparação maiores, reduzindo a lacuna do defeito em até 85 μm (HUANG et al., 2018; MA et al., 2021). Na Figura 41 também é possível observar que, embora o defeito não tenha sido totalmente restaurado, o que já era esperado, fragmentos do revestimento presentes na região do corte preencheram parte do espaço vazio restante, o que é significativo já que essas partes aprisionadas na região do defeito proporcionam uma barreira adicional entre o meio agressivo e o substrato metálico exposto.

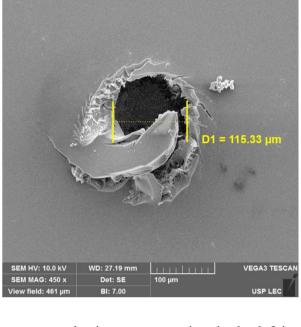
Neste ponto é possível notar claramente uma diferença entre os defeitos apresentados neste trabalho comparados ao defeito apresentado na Figura 10, do estudo conduzido por Huang et al (2018). Nesse trabalho, os autores utilizaram uma lâmina de barbear para a realização dos cortes, que se apresentam muito mais regulares do que os exibidos neste trabalho, que foram realizados com estilete. Quase todos os trabalhos revisados na literatura realizaram seus defeitos em condições similares aos apresentados na Figura 10, porém, acredita-se que os defeitos estudados no presente trabalho representem condições mais realistas e um outro estudo teve uma abordagem semelhante a este (LUO; MATHER, 2013a) e apresentou imagens capturadas por MEV com defeitos mais parecidos aos apresentados neste trabalho.

Na Figura 42 foi verificada uma extensão de reparação maior do que a obtida na amostra com defeito severo provocado por estilete, embora ambos os defeitos tenham sido provocados no mesmo CP e reparados pelo mesmo mecanismo de reparação. A extensão de reparação foi de aproximadamente 80-90 µm, mas pode-se observar que houve uma reparação maior em algumas regiões e o defeito foi consideravelmente reduzido em área e volume. Apesar disso, verifica-se também que o defeito ainda permanece substancialmente aberto e desprotegido, sinalizando que o substrato estaria exposto à entrada de eletrólito. Os defeitos realizados nos ensaios de EIS são iguais aos mostrados na Figura 42 e os resultados deste ensaio poderão informar mais sobre a reparação promovida pelo revestimento, nessa condição.





(b)



A Figura 43 e Figura 44 mostram a imagem geral e imagem aproximada do defeito estreito provocado por estilete. O defeito estreito provocado por estilete com lâmina fina se apresenta muito mais regular do que o defeito severo (mais largo) e ele apresenta uma extensão em largura inicial de cerca de 70 μm. A reparação promovida nessa condição foi muito similar à observada no defeito severo, porém, devido à menor extensão do corte inicial, a lacuna após a reparação é de aproximadamente 25 μm e a extensão de reparação foi um pouco menor, de aproximadamente 40-50 μm. Proporcionalmente, o exame visual do corte estreito mostra que este ficou melhor reparado que o corte severo. Assim como observado no corte severo, partes do revestimento ficaram aprisionadas na região do corte e preencheram parte do espaço vazio restante, o que pode ser ainda mais relevante nesta condição, devido à uma lacuna final menor do defeito reparado. Vale ressaltar, contudo, que esse mecanismo não é capaz de refazer ligações desfeitas e embora aparentemente preenchido o defeito não estará selado.

Figura 43 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80 °C

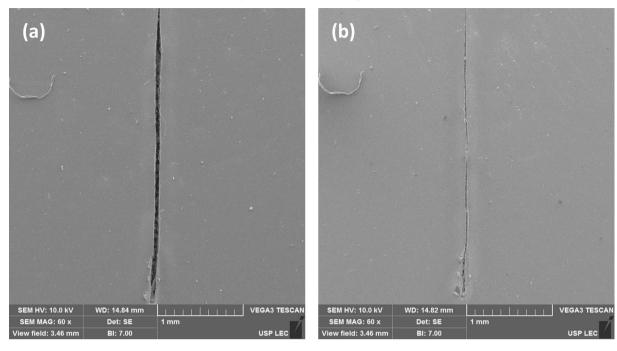
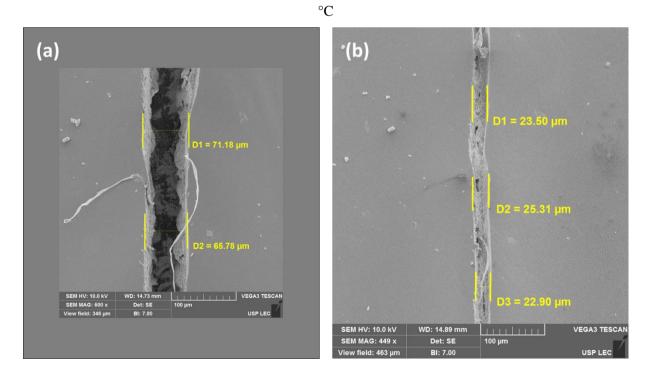


Figura 44 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP com defeito estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 20 minutos na estufa a 80



#### 4.5.3. Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com EP e SMEP

Previamente a todos os ensaios de EIS, foram realizadas medidas de espessura de camada seca nas áreas que seriam avaliadas, com o intuito de assegurar que essas possuíam uma espessura de camada seca bem próxima a média, de 120 µm, para que a influência da espessura de camada de tinta fosse minimizada nos resultados obtidos.

Conforme mencionado na seção 3.15, todos os ensaios foram realizados em triplicata, validada por resultados com valores muito próximos entre si e condizentes com a condição estudada. Como exemplo, são apresentados na Figura 45 e Figura 46, os diagramas de Bode e Nyquist dos resultados da triplicata obtida para o revestimento SMEP sem defeito, após 24 horas de imersão.

Figura 45 – Diagramas de Bode para os três ensaios repetidos (triplicata) para o SMEP, sem defeito, após 24 horas de imersão em meio de NaCl 0,1 mol/L

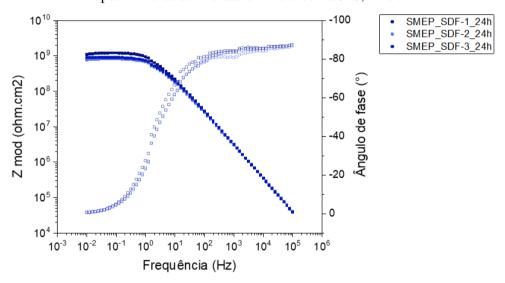
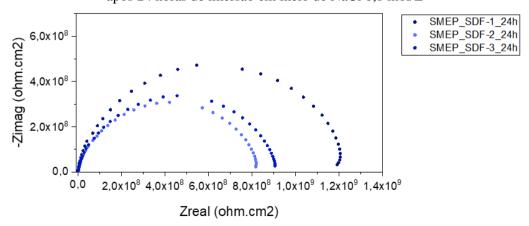
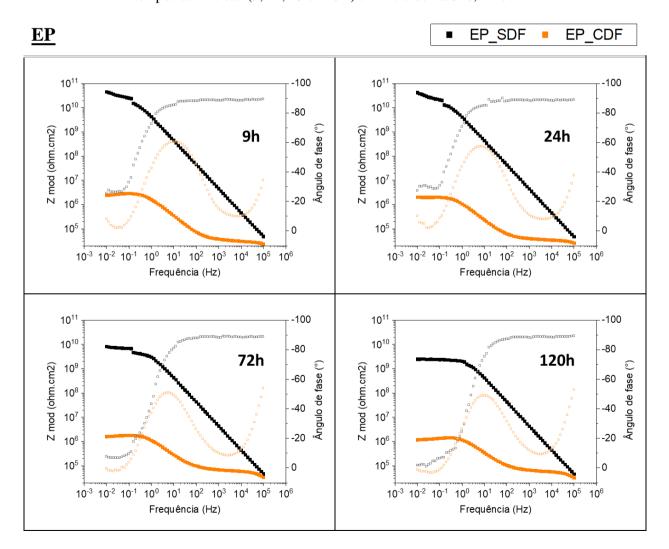


Figura 46 – Diagrama de Nyquist para os três ensaios repetidos (triplicata) para o SMEP, sem defeito, após 24 horas de imersão em meio de NaCl 0,1 mol/L



Como serão comparadas condições cujos valores de impedância são ordens de grandeza desiguais, os resultados serão apresentados somente por diagramas de Bode. Os revestimentos foram avaliados, principalmente, de acordo com o valor do módulo de impedância em baixas frequências, |Z|, considerado por muitos autores como o parâmetro mais útil no monitoramento da atuação anticorrosiva dos revestimentos, conforme afirmado no artigo revisão de Amirudin e Thierry (1995), e por avaliação dos valores de ângulos de fase e constantes de tempo, para o acompanhamento do comportamento do revestimento e avanço da corrosão. A Figura 47 e Figura 48 apresentam os diagramas de Bode obtidos para os revestimentos EP e SMEP, respectivamente, sob as diferentes condições e tempos de imersão estudados.

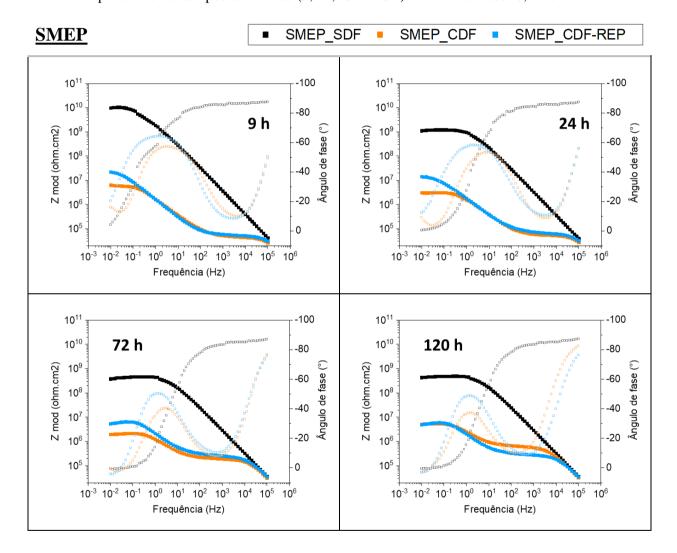
Figura 47 – Diagramas de Bode para o revestimento EP nas condições SDF e CDF após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



O revestimento SMEP sem defeito demonstrou uma propriedade de barreira adequada, apresentando um comportamento capacitivo em frequências mais altas, com o ângulo de fase

em -90°, e um valor de módulo de impedância em baixa frequência de aproximadamente  $1^{\circ}10^{10}$   $\Omega^{\circ}$ cm², na primeira medida, realizada após 9 horas de imersão. Com o aumento do tempo de imersão, a barreira promovida pelo revestimento diminuiu, presumivelmente pela permeação do eletrólito nos poros do revestimento, até estabilizar em um valor de |Z| próximo de  $4^{\circ}10^{8}$   $\Omega^{\circ}$ cm² após 3 dias de imersão (72 h).

Figura 48 – Diagramas de Bode para o revestimento SMEP nas condições SDF, CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



Comparando os diagramas de EIS do SMEP e do EP, percebe-se que os resultados apresentados pelo SMEP\_SDF, apesar de notavelmente menores, se aproximam muito aos resultados obtidos pelo sistema EP\_SDF, indicando que a adição de NGDE não altera de maneira significativa as propriedades de barreira do revestimento. Este resultado sugere que é possível ajustar a temperatura de transição vítrea do revestimento pelo método proposto por Xie e Rousseau (2009), sem prejudicar a proteção fornecida pelo sistema, porém, outros ensaios

e testes de desempenho, como testes em câmara de névoa salina ou câmara UV, são necessários para confirmar este prognóstico.

Os revestimentos EP e SMEP exibiram comportamentos muito similares nas condições CDF. Nessa condição, o valor de |Z| é reduzido em três ordens de grandeza, para valores entre 2·10<sup>6</sup> Ω·cm² e 6·10<sup>6</sup> Ω·cm², e, conforme o tempo de imersão aumenta, os valores de |Z| diminuem, simultâneo à degradação do revestimento e a evolução dos processos corrosivos do metal. Ainda assim, no sistema SMEP-CDF houve um aumento no valor de |Z| entre 3 dias e 5 dias de imersão, relativo à formação de produtos de corrosão. Na condição CDF, também é possível observar uma constante de tempo na região de médias frequência, associada aos fenômenos de interface do metal, além da constante de tempo em altas frequências, relativa ao revestimento íntegro, que também está sendo exposto.

Uma análise da Figura 48 mostra que a condição CDF-REP apresentou o mesmo comportamento descrito acima para a condição CDF, apontando que o substrato metálico estava exposto ao eletrólito. Apesar disso, nos tempos de imersão iniciais, valores de |Z| cerca de uma ordem de grandeza maiores foram observados para a condição CDF-REP, em comparação com a condição CDF, comprovando o efeito reparador da plasticidade reversa. Atribui-se esse aumento no valor do módulo de impedância à uma reparação parcial da propriedade de barreira por conta da redução no tamanho do defeito, como já demonstrado por MEV, promovendo uma barreira inicial maior e diminuindo a área de substrato metálico exposta ao meio agressivo. Os diagramas de Bode mostram, porém, que à medida que o tempo passa, essa diferença diminui, e, após 120 horas de imersão, não se pode fazer distinção entre os módulos de impedância dos revestimentos CDF ou CDF-REP. Isso se deve ao fato de que em tempos de imersão maiores o eletrólito já penetrou por entre a barreira formada pela reparação por memória de forma, pois esse mecanismo de reparação não é capaz de preencher toda a área exposta do defeito.

Resultados similares foram encontrados na literatura. Wang et al. (2016) desenvolveram um revestimento epóxi com plasticidade reversa de composição idêntica ao estudado neste trabalho (mistura equimolar entre BADGE, NGDE e D230) e a reparação promovida apenas pelo efeito de memória de forma também resultou em um aumento de uma ordem de grandeza no módulo de impedância a baixas frequências. Esse trabalho, porém, não realizou ensaios EIS em diferentes tempos de imersão, para estudar a degradação da barreira promovida pela reparação. No trabalho de Huang et al. (2018), os valores de |Z| para o revestimento reparado por plasticidade reversa, após 6 horas de imersão em solução de NaCl

3,5 % em massa, também foram cerca de uma ordem de grandeza maiores quando comparados aos valores dos revestimentos com defeito não reparados, e, assim como neste trabalho, após 75 horas de imersão não se via diferença significativa entre os valores de |Z| dos revestimentos com defeito reparado ou não, indicando degradação da barreira promovida pelo efeito de memória de forma.

Uma análise crítica dos dados dos ensaios de EIS para o SMEP, apresentados na Figura 48, aponta que a reparação promovida somente por mecanismo de plasticidade reversa não é o suficiente para promover um comportamento autorreparador completo e adequado para sistemas anticorrosivos e se vê necessário complementar a reparação promovida pela memória de forma com algum outro mecanismo de reparação. Estes resultados são condizentes com as imagens observadas por MEV, que revelaram que, apesar da reparação parcial do defeito, o substrato metálico estaria exposto ao contato com o eletrólito e suscetível à corrosão.

#### 4.5.4. Medidas com SVET em corpos de prova revestidos com EP e SMEP

Assim como realizado para os ensaios de EIS, foram realizadas medidas prévias de espessura de camada seca nas amostras que seriam utilizadas nas medidas de SVET, para que a influência da espessura de camada de tinta fosse minimizada nos resultados obtidos. Esta prática é especialmente importante nas análises de SVET, visto que a altura do microeletrodo em relação à amostra é fixada a partir do revestimento, logo, somente as amostras com espessura de camada seca muito uniforme e próxima dos valores médios foram separadas para esses ensaios. Os mapas de densidade de corrente iônica obtidos por SVET estão expostos na Figura 49.

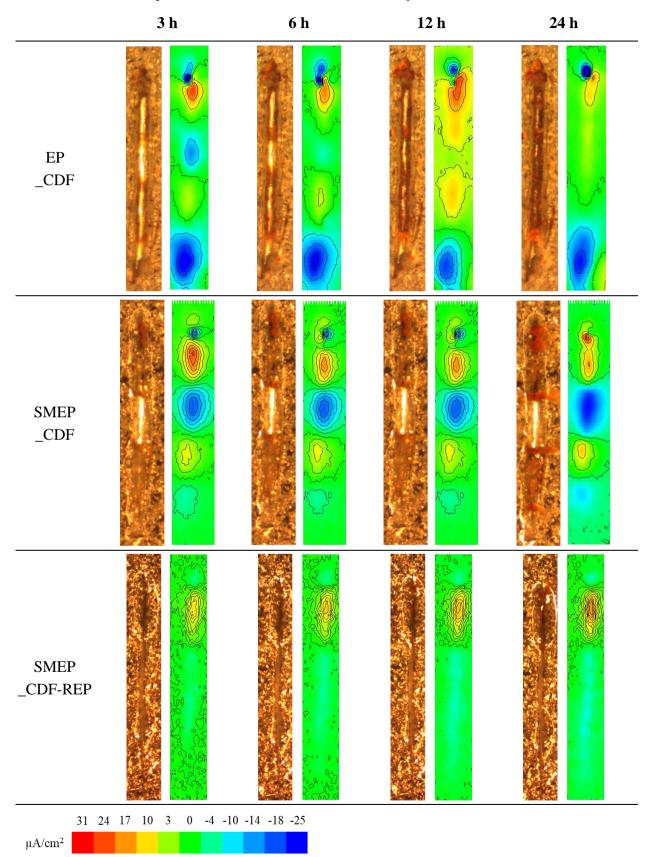
As amostras revestidas com EP apresentaram as maiores densidades de corrente iônica, mostrando atividade sobre a área do defeito, com correntes anódicas (vermelhas) ou catódicas (azuis). Nesse grupo, observa-se uma variação leve da densidade de corrente nas diferentes regiões do corte com o tempo, que foi atribuída à formação de óxidos nas regiões anódicas, que agem como uma barreira fraca entre o substrato metálico e o eletrólito. Ao final do ensaio, houve formação de produtos de corrosão ao longo de toda área de metal exposta pela incisão. Os corpos de prova revestidos com SMEP e não reparados (SMEP\_CDF) apresentaram um comportamento similar ao EP, mas foi observado que houve uma pequena redução da área do corte, especialmente nas extremidades, que parece ter acontecido devido a interação do revestimento com a solução, algo que não ocorreu com o primeiro revestimento. Isso indica que

a adição de NGDE pode ser a causa do ocorrido. É possível que o SMEP tenha entumecido nos momentos iniciais do ensaio e que isso tenha causado uma diminuição na área do corte. Todavia, nota-se que este fenômeno pouco afetou a atuação do revestimento, que também apresentou correntes anódicas e catódicas altas ao longo do ensaio. Nesta amostra pôde-se perceber que houve um espalhamento menor das regiões anódicas e catódicas e a formação de produtos de corrosão ficou mais concentrada em certas regiões da incisão, com o centro se mantendo catódico durante todo o ensaio.

É possível observar bem o fechamento do defeito pelo mecanismo de plasticidade reversa nas amostras revestidas com SMEP e reparadas (SMEP\_CDF-REP). Estas apresentaram as menores densidades de corrente dentre os três grupos, devido à menor área exposta de metal. Até 6 horas de imersão, as densidades de corrente permanecem baixas e pouco produto de corrosão pôde ser observado, concentrado na região superior do corte. Conforme o tempo passa, as densidades de corrente aumentam, presumivelmente devido à penetração de eletrólito pela área fechada pelo mecanismo de plasticidade reversa, e após 24 horas as densidades de corrente registradas foram as mais altas apresentadas por este grupo, porém, ainda menores do que os ensaios com os grupos EP\_CDF e SMEP\_CDF, e a formação de produtos de corrosão foi substancialmente menor.

Os ensaios de SVET demonstraram a mesma tendência observada pelos ensaios de EIS, e o revestimento reparado apresentou menores densidades de corrente, o que é um forte indício de que esse grupo oferece uma maior proteção contra a corrosão.

Figura 49 – Mapas de densidade de corrente iônica para os corpos de prova revestidos com EP e SMEP após 3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L



### 4.6. AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELA AÇÃO DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA

Para avaliar a reparação promovida somente pela ação das microesferas de policaprolactona e o efeito do tamanho das microesferas no revestimento e na reparação, os ensaios foram conduzidos com o verniz aditivado com as microesferas (Verniz-PCL). O Verniz sem as microesferas também foi estudado como referência.

#### 4.6.1. Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com o Verniz e o Verniz-PCL

Os diagramas de Bode obtidos para os revestimentos Verniz e Verniz-PCL (9  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, 9-30  $\mu$ m) estão apresentados na Figura 50, Figura 51, Figura 53 e Figura 54, sob as diferentes condições e tempos de imersão estudados.

Figura 50 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz (*clear coating*) nas condições SDF e CDF após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L

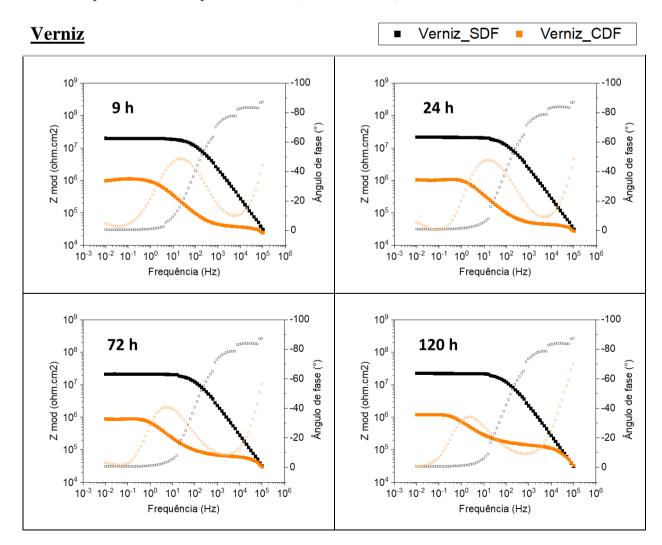
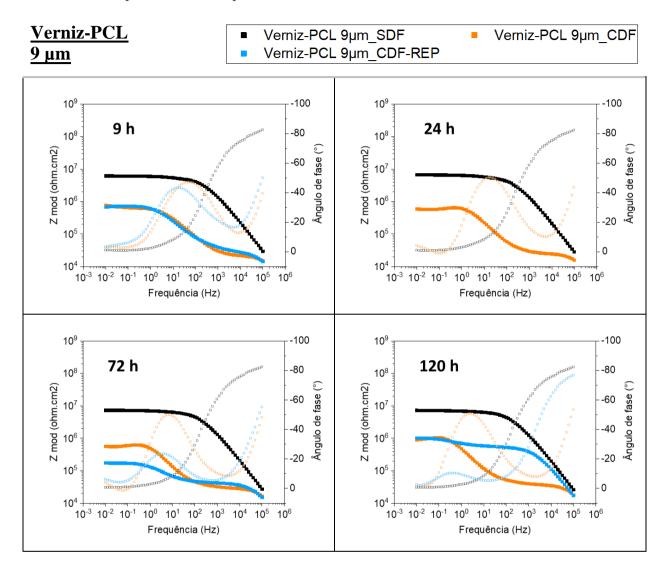


Figura 51 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 9 μm nas condições SDF, CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



Na Figura 50 os resultados obtidos para o Verniz (*clear coating*) sem as microesferas de PCL são apresentados. Os valores |Z| do Verniz\_SDF são substancialmente menores do que os valores registrados para o SMEP e o EP, cerca de 4 ordens de grandeza menores, por isso, os gráficos apresentados nesta seção tem uma escala diferente da seção anterior no eixo y, com o módulo de impedância variando entre 10<sup>4</sup> e 10<sup>9</sup> Ω·cm². O módulo de impedância do Verniz\_SDF apresenta um valor de aproximadamente 2·10<sup>7</sup> Ω·cm², que se mantém estável durante todo o ensaio, indicando que não houve permeação de eletrólito nos poros do revestimento, ou que esse processo ocorreu durante as 9 horas iniciais de imersão, antes da primeira medida, e por isso o valor já havia estabilizado.

Observando a condição SDF nos revestimentos carregados com as microesferas de PCL pode-se verificar se as microesferas com diferentes distribuições de tamanho tiveram

algum efeito nas propriedades de barreira do revestimento. Na Figura 51 e Figura 54 nota-se que a adição das microesferas de PCL 9 µm e 9-30 µm não parecem ter prejudicado muito as propriedades de barreira do revestimento. Embora uma queda no valor de |Z| dos revestimentos tenha sido observada, com ambos apresentando valores de aproximadamente 6·10<sup>6</sup> Ω·cm<sup>2</sup>. Contudo, os dois grupos exibiram o mesmo comportamento observado para o verniz, com os valores de |Z| estáveis durante o período de imersão e somente uma constante de tempo foi observada, associada ao revestimento. O revestimento Verniz-PCL 30 µm, porém, apresentou um comportamento distinto dos demais revestimentos na condição SDF. Desde a primeira medida feita, após 9 h de imersão, verificou-se que este revestimento apresentava mais do que duas constantes de tempo, sinalizando que as microesferas de PCL com diâmetro maior devem ter favorecido o surgimento de caminhos preferenciais no revestimento e que o eletrólito já havia se infiltrado e tido contato com o substrato metálico. Para este revestimento verifica-se um aumento pequeno no valor de |Z| à medida que o tempo de imersão aumenta, porém, o valor não altera significativamente e fica em torno de  $2.10^6 \,\Omega$  cm<sup>2</sup>, uma ordem de grandeza menor do que o valor apresentado pelo Verniz\_SDF. Os valores de |Z| em função do tempo de imersão para os revestimentos na condição SDF são apresentados na Figura 55.

Apesar de somente o Verniz-PCL 30 µm ter apresentado sinais claros de deterioração nos resultados de EIS, durante o ensaio houve formação de blísteres em todos os revestimentos, mesmo nas condições sem defeito, conforme exposto na Figura 52. Percebe-se, porém, que houve mais formação de blísteres e os blísteres formados foram maiores no revestimento contendo as microesferas de PCL 30 µm.

Figura 52 – Imagens fotográficas das regiões delimitadas para ensaio de EIS dos revestimentos Verniz e Verniz na condição SDF, após 5 dias de imersão em solução NaCl 0,1 mol/L

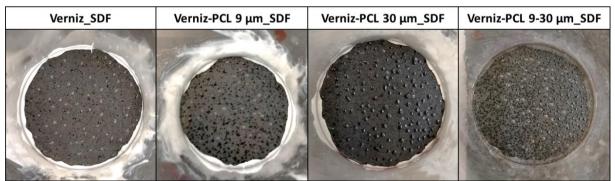
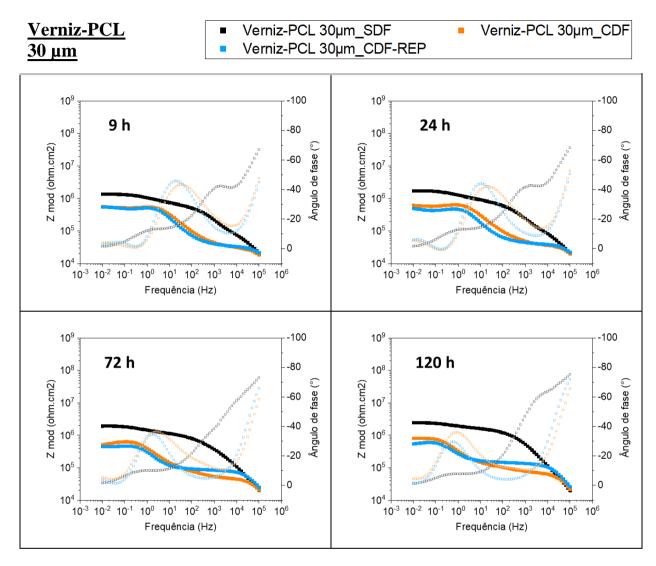
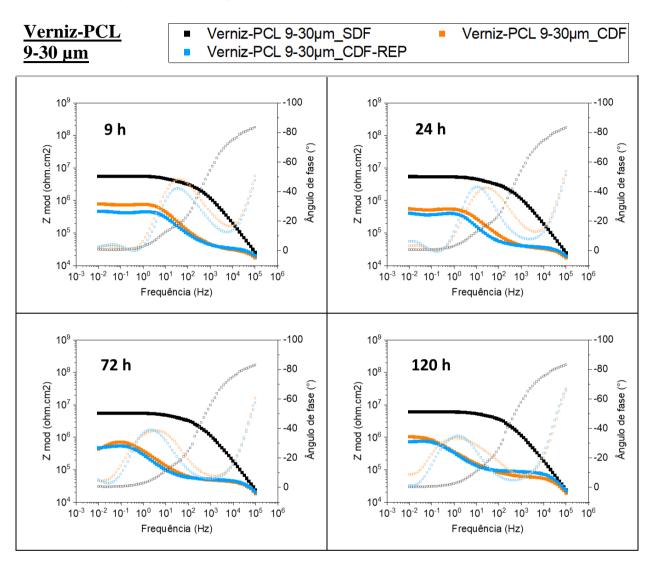


Figura 53 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 30μm nas condições SDF, CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



As curvas obtidas para os revestimentos Verniz e Verniz-PCL na condição CDF foram muito parecidas com aquelas discutidas para os revestimentos SMEP\_CDF. Os revestimentos com defeito apresentaram um valor de |Z| entre 0,5·10<sup>6</sup> Ω·cm² e 1·10<sup>6</sup> Ω·cm² na primeira medida realizada e ocasionalmente este valor aumentava após 3 ou 5 dias, devido à formação de óxidos no metal na região do defeito. Observando os valores de |Z| de todos os revestimentos contendo microesferas de PCL na condição CDF-REP, constata-se que não houve diferença entre os valores obtidos, comparados à condição CDF, revelando que não houve reparação das propriedades de barreira do revestimento pela ação das microesferas de PCL. Os valores de |Z| em função do tempo de imersão para os revestimentos na condição CDF e CDF-REP são apresentados na Figura 55. Assim como apresentado na Figura 52 para os revestimentos sem defeito, foi observado a formação de blísteres, de forma mais intensa, nas condições CDF e CDF-REP.

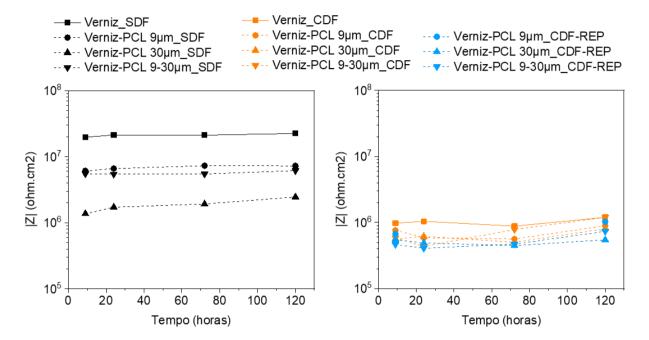
Figura 54 – Diagramas de Bode para o revestimento Verniz-PCL 9-30µm nas condições SDF, CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



De fato, uma análise da Figura 51, Figura 53 e Figura 54, mostra que os valores de |Z| observados para a condição CDF-REP foram na realidade menores do que o observado na condição CDF e a evolução das curvas também parecem apontar que o processo de deterioração do revestimento e corrosão estivessem mais avançados para o CDF-REP. Considerando que em nenhum ensaio o inverso foi observado, CDF com resultados inferiores ao CDF-REP, isso pode ser um indício de que o tratamento térmico necessário para fundir as microesferas de PCL tenha prejudicado o filme do revestimento. No entanto, a diferença nos valores não é muito expressiva e experimentos adicionais, como os ensaios de ciclo térmico conduzidos neste trabalho para o EP e SMEP, discutidos na seção 4.9, seriam necessários para provar esta hipótese. O comportamento apresentado no sistema Verniz-PCL 9 µm\_CDF-REP é o mais divergente da condição CDF, contudo, vale pontuar que este sistema teve uma perturbação experimental (os

tubos não colaram corretamente no revestimento e não selaram o sistema) e foi possível manter somente uma das replicatas, mas os resultados obtidos podem ter sido prejudicados. Este também é o motivo de não haver resultados para a condição CDF-REP em 24 h de imersão.

Figura 55 – Gráficos apresentando valores de |Z| em função do tempo de imersão para os revestimentos Verniz e Verniz-PCL, nas condições SDF, CDF e CDF-REP



Os resultados apresentados nesta seção demonstraram que as propriedades de barreira do revestimento Verniz, adquirido para o estudo, são inadequadas para a proteção do substrato metálico nas condições dos ensaios. Além disso, verificou-se que o mecanismo de reparação originado pela fusão das microesferas de PCL não foi capaz de regenerar as propriedades de barreira do revestimento, indicando que este mecanismo de reparação isolado, sem a ação conjunta da plasticidade reversa, não é satisfatório para a elaboração de um revestimento autorreparador eficaz.

Embora os ensaios de EIS com os revestimentos Verniz-PCL não tenham determinado um tamanho de microesferas ótimo para promover a reparação, não seria viável realizar todos os ensaios com o revestimento SMEP-PCL com as 3 diferentes distribuições de tamanho, por isso, o SMEP-PCL foi preparado apenas com as microesferas de PCL 9-30 μm.

# 4.7. AVALIAÇÃO DA REPARAÇÃO PROMOVIDA PELA AÇÃO CONJUNTA DO MECANISMO DE PLASTICIDADE REVERSA E DAS MICROESFERAS DE POLICAPROLACTONA

Para avaliar a reparação promovida simultaneamente pelo mecanismo de plasticidade reversa e pela ação das microesferas de policaprolactona, os ensaios foram conduzidos com o revestimento SMEP-PCL.

#### 4.7.1. Avaliação da extensão de reparação por MEV e Raman Imaging

A Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60 e Figura 61 mostram as imagens de MEV para os defeitos severo e estreito provocados com estilete e para o defeito provocado com broca de 0,2 mm de diâmetro, antes e depois de reparados.

Primeiramente, uma análise breve da superfície dos revestimentos nas imagens de MEV corroboram os resultados observados na seção 4.2.1, sobre a dispersão das microesferas de PCL no SMEP. As imagens obtidas revelam uma superfície bem uniforme do revestimento, sem grandes irregularidades, indicando que as microesferas com distribuição de tamanho 9-30 µm ficaram bem acomodadas e distribuídas na matriz polimérica do revestimento.

As imagens do corte severo provocado por estilete mostram um comportamento muito similar ao que foi observado na reparação vista na seção 4.5.2. Na imagem do corte inteiro, Figura 56, nota-se uma redução expressiva da extensão na largura do corte. A região inferior do corte parece ter fechado menos após a reparação do revestimento, provavelmente porque o dano provocado, que é não é totalmente uniforme em toda a sua extensão, retirou mais material naquela região, diminuindo a atuação da reparação por plasticidade reversa. A imagem com maior aumento do corte severo, Figura 57, mostra uma região do corte com lacuna de inicialmente 120-140 µm de extensão, que, após a reparação diminuiu para aproximadamente 20-30 µm. A extensão de reparação observada, cerca de 100 µm, foi consideravelmente maior do que a observada para o revestimento SMEP sem as microesferas (de fato, foi maior do que os valores encontrados em todos os artigos revisados neste trabalho), porém, não é possível determinar se o aumento no fechamento do corte foi causado pela presença de microesferas de PCL ou se o defeito foi causado de uma forma que propiciasse um fechamento maior do corte pelo mecanismo de plasticidade reversa, visto que, embora a metodologia fosse sempre a mesma, um corte com estilete, realizado manualmente, não produz sempre os mesmos resultados. Apesar da grande reparação promovida, não foi possível observar nada que se assemelhasse a um deslocamento da policaprolactona para a região do defeito e o aspecto do corte reparado se assemelha ao apresentado para o SMEP na Figura 41, com partes do revestimento aparentemente aprisionadas na região do defeito.

Figura 56 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito severo provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80 °C

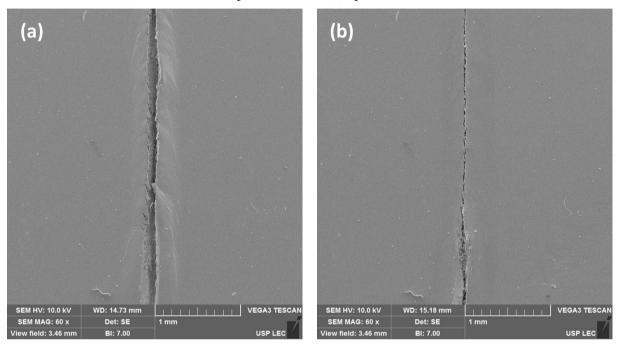
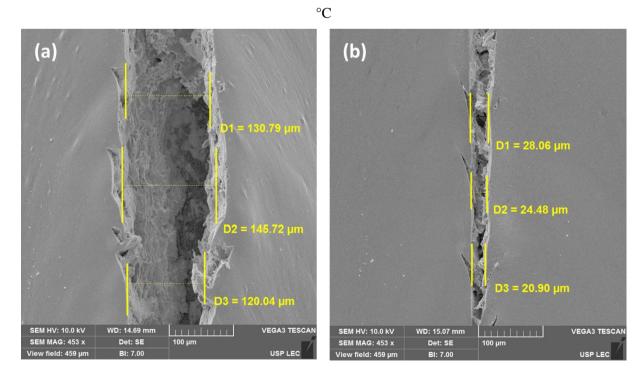
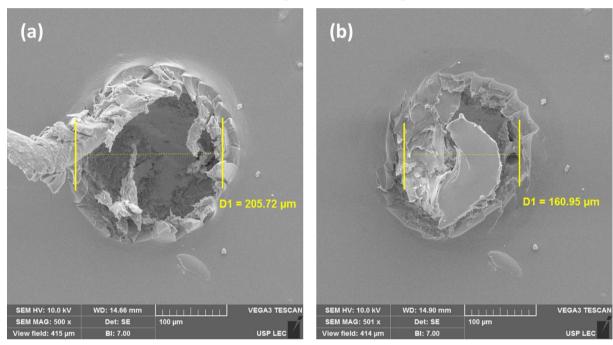


Figura 57 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito severo provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80



A imagem do defeito provocado com a broca, Figura 58, exibe uma extensão de reparação um pouco menor do que a apresentada no SMEP, exibido na Figura 42. De qualquer forma, a extensão do defeito diminuiu significativamente após a reparação. Verifica-se, porém, que mesmo após a reparação, o defeito ainda permanece aberto e desprotegido e parece não ter ocorrido deslocamento da policaprolactona para a região do defeito.

Figura 58 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito provocado por broca: de 0,2 mm de diâmetro: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80 °C



Entretanto, as imagens de MEV do corte estreito provocado por estilete, Figura 59 e Figura 60, apresentaram um cenário diferente. Inicialmente, observou-se uma extensão do corte de aproximadamente 75 μm. Após a reparação do revestimento, o mecanismo de plasticidade reversa reduziu o corte à uma lacuna de cerca de 17 μm de extensão, o SMEP -PCL apresentando novamente uma extensão de reparação maior do que aquela quando se usa apenas o SMEP. Ademais, diferentemente das imagens de MEV apresentadas previamente, foi possível observar a formação de um filme na região do corte estreito após a reparação. Um recorte com uma aproximação maior do revestimento reparado é apresentado na Figura 61 e revela que um filme foi formado na região do corte e que esse filme parece ter selado totalmente a região do defeito. Supõe-se que a menor distância entre as margens do vão, juntamente com menos remoção de material ocasionado pelo defeito estreito, provocado com uma lâmina mais leve e de espessura menor, propiciaram um cenário mais adequado para ação das microesferas de policaprolactona.

Figura 59 – Imagens obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80 °C

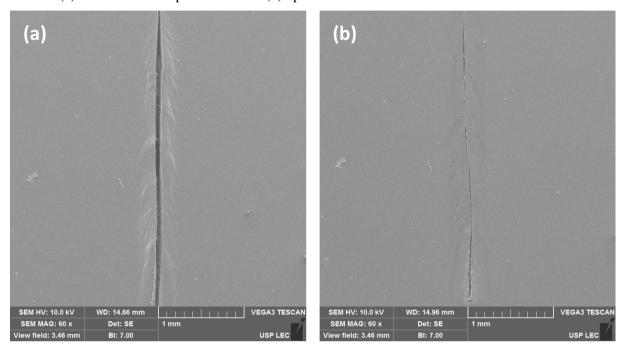
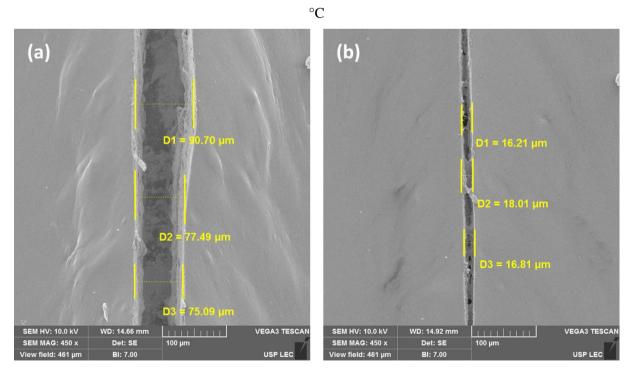


Figura 60 – Imagens com maior aumento obtidas por MEV do revestimento SMEP-PCL com defeito estreito provocado por estilete: (a) imediatamente após o defeito e (b) após 60 minutos na estufa a 80



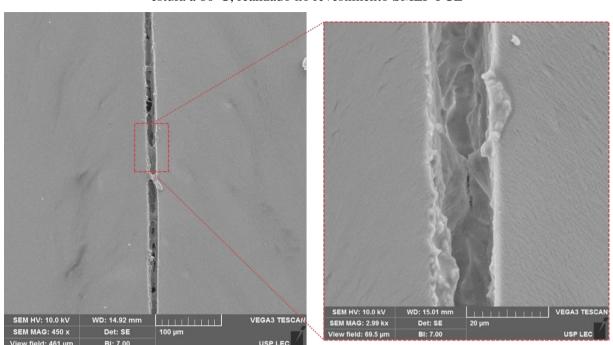


Figura 61 – Recorte com aumento maior na região do defeito estreito reparado, após 60 minutos na estufa a 80°C, realizado no revestimento SMEP-PCL

Para confirmar se o filme observado nas imagens de MEV era efetivamente formado por PCL, foi realizada uma análise com microscopia confocal Raman na região do defeito. Os resultados são mostrados na Figura 62. A análise de Raman Imaging foi realizada em volume, na região indicada no corte. Foram realizadas 80 varreduras na área indicada, variando o valor de profundidade entre 0 e -80 μm, e cada varredura analisava uma área de 40 μm x 40 μm, obtendo 40 espectros por linha e 40 linhas por varredura. Dessa forma, a imagem foi formada com uma resolução de 1 μm entre cada ponto. A análise de todos os espectros obtidos pelo software revelou que dois principais espectros compunham a região estudada, a qual foram atribuídos a cor vermelho e a cor verde. Por meio disso, formou-se uma imagem 3D da região do defeito com estas duas cores, cada uma representando um dos dois componentes encontrados na área do defeito analisada.

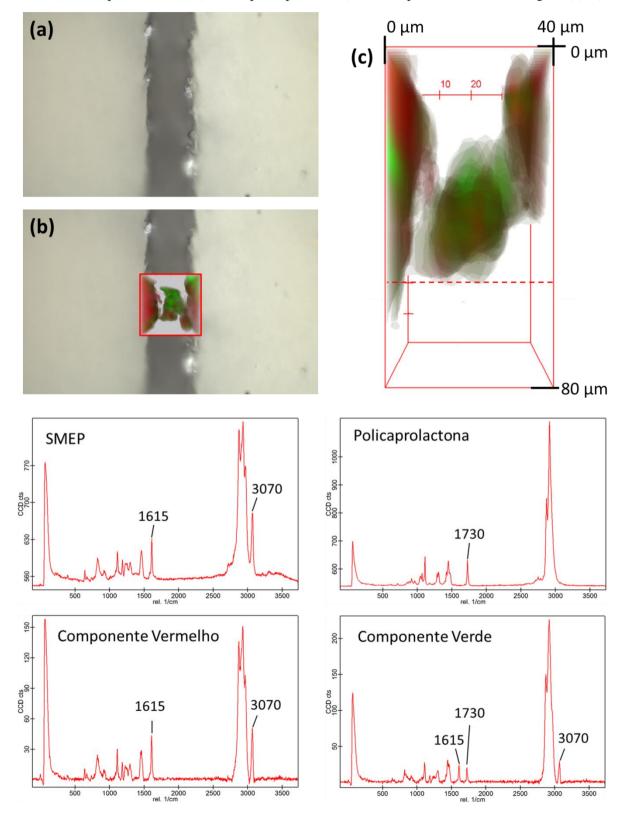
Verifica-se que o componente vermelho possui um espectro médio idêntico ao espectro do SMEP e indica regiões do revestimento que não tem microesferas de PCL. Já o componente verde possui bandas características tanto do SMEP, quanto da policaprolactona em seu espectro médio, o que aponta que é uma mistura dos dois componentes. Comparado ao componente vermelho, observa-se a banda em 1730 cm<sup>-1</sup>, associada ao estiramento da ligação C=O, e também uma diminuição da intensidade das bandas na região de 1615 cm<sup>-1</sup> e

3070 cm<sup>-1</sup>, que estão associadas às vibrações no anel aromático e ao estiramento da ligação C-H no anel aromático, respectivamente, pois estão vinculadas somente ao SMEP.

As imagens (b) e (c) da Figura 62 mostram que o componente verde está presente em toda a região do defeito analisada, em uma profundidade entre 30 e 40 µm, mas também é possível observar alguns pontos vermelhos na região selada, no meio do defeito. Isso pode ser explicado pelas imagens de reparação do corte estreito do revestimento sem as microesferas de PCL, SMEP, Figura 44. Naquela imagem é possível observar partes do revestimento SMEP aprisionados na lacuna ainda existente após a reparação. À vista disso, é coerente assumir que estes fragmentos possam ter auxiliado no preenchimento e selamento do defeito pela fusão das microesferas e isso poderia explicar a presença de alguns pontos do componente vermelho e também o motivo do componente verde, que ocupa a maior parte da região preenchida do defeito, ser uma mistura do SMEP e PCL. O componente verde também é observado nas regiões do revestimento intacto, nas bordas das imagens (b) e (c), e indica regiões do revestimento com microesferas de PCL ou parte da PCL fundida que não migrou para a região do defeito. A partir de cerca de 50 µm de profundidade, indicado na linha tracejada da imagem (c), o sinal começou a ficar muito fraco para se identificar o espectro, por isso se verifica uma região quase sem dados abaixo desse valor de profundidade.

O perfil de composição, mostrado na Figura 62 (c), é de vital importância no estabelecimento da forma e cinética do reparo por cada um dos agentes de reparação. O SMEP é mais rápido e eficaz, e a PCL é mais lenta e capaz de se deslocar para a região do defeito, possivelmente selando o local. Não foi encontrada evidência tão clara de composição e estratificação nos defeitos, em nenhum dos trabalhos publicados, o que mostra o caráter de ineditismo conseguido neste estudo.

Figura 62 – (a) Imagem do microscópio confocal do revestimento SMEP-PCL com defeito estreito provocado por estilete após reparação. (b) Vista de cima da imagem 3D formada por Raman sobreposta na imagem original. e (c) vista de frente da imagem 3D, seção transversal do corte. Os espectros Raman da policaprolactona, do revestimento SMEP e do Componente Vermelho (rico em SMEP) e Componente Verde (rico em policaprolactona) estão dispostos abaixo das imagens (a) - (c).

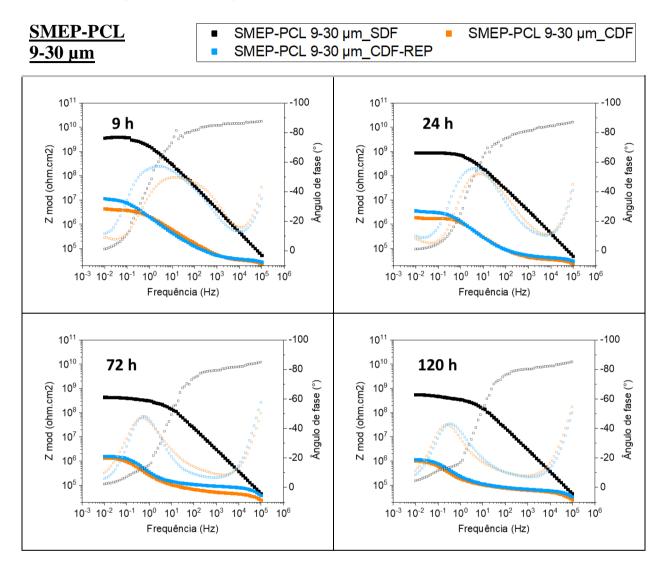


### 4.7.2. Ensaios de EIS nos corpos de prova revestidos com SMEP-PCL

A Figura 63 apresenta os diagramas de Bode obtidos para os ensaios de EIS realizados com o revestimento SMEP-PCL sob as diferentes condições e tempos de imersão estudados. O revestimento SMEP-PCL na condição SDF apresentou um comportamento capacitivo em frequências mais altas e um valor de módulo de impedância em baixa frequência de aproximadamente 5.10° Ω.cm², na primeira medida realizada, após 9 horas de imersão. Após 75 horas de imersão, o valor de |Z| diminuiu cerca de uma ordem de grandeza, queda atribuída à permeação do eletrólito nos poros do revestimento, para um valor de aproximadamente 5.10° Ω.cm², que é mantido até o final do ensaio. O comportamento do revestimento SMEP-PCL\_SDF é muito similar ao comportamento observado para o SMEP\_SDF. Observando os valores de |Z| em função do tempo de imersão, Figura 64, verifica-se que o valor de |Z| do SMEP-PCL\_SDF é ligeiramente menor apenas na primeira medida comparado ao SMEP\_SDF, porém, nos períodos de imersão mais longos os dois revestimentos estabilizam com o mesmo valor de |Z|, o que sugere que a adição das microesferas de PCL não prejudicou as propriedades de barreira do revestimento.

Comparando os resultados das condições CDF e CDF-REP verifica-se que os revestimentos reparados apresentaram um valor de |Z| cerca de uma ordem de grandeza maior do que os revestimentos não reparados, na primeira medida realizada, indicando uma regeneração parcial das propriedades de barreira do revestimento. Porém, após 3 dias de imersão, não se pôde mais fazer distinção entre os valores de |Z| das duas condições. Adicionalmente, nos dois grupos verifica-se uma constante de tempo em médias frequências, associada aos fenômenos de interface, que modificou de maneira similar à medida que o tempo de imersão aumentou, sugerindo que o processo corrosivo das amostras evoluiu de maneira similar nas condições CDF e CDF-REP. Os valores mais altos de |Z| nos tempos iniciais de imersão comprovam o efeito reparador do revestimento, contudo, a constante de tempo associada aos fenômenos de interface sinaliza que não houve selamento do dano por ação das microesferas de PCL e que o substrato metálico continuou exposto ao eletrólito. Além disso, comparando os valores de |Z| obtidos nas condições CDF e CDF-REP do revestimento SMEP-PCL com os valores obtidos para o SMEP, Figura 64, verifica-se que houve reparo semelhante entre os grupos SMEP\_CDF-REP e SMEP-PCL\_CDF-REP, com o grupo SMEP-PCL apresentando uma degradação mais rápida do valor de |Z|, e não foi percebida ação benéfica da adição das microesferas, neste ensaio.

Figura 63 – Diagramas de Bode para o revestimento SMEP-PCL 9-30µm nas condições SDF, CDF e CDF-REP após diferentes tempos de imersão (9, 24, 75 e 126 h) em meio de NaCl 0,1 mol/L



Este resultado é coerente com o que foi observado nas imagens capturadas por MEV, Figura 58, onde também não foi observada a ação da policaprolactona para o defeito realizado com broca. O resultado obtido, porém, parece ser conflitante com outros resultados de EIS encontrados na literatura de revestimentos com memória de forma aditivados com microesferas de policaprolactona ou agentes termoplásticos (HUANG et al., 2018; THIANGPAK; RODCHANAROWAN, 2020; WANG et al., 2016), em que a ação conjunta do mecanismo de plasticidade reversa e do agente termoplástico conseguiam recuperar quase que totalmente a propriedade de barreira do revestimento. Todavia, uma análise mais minuciosa dos resultados obtidos em outros trabalhos na literatura, indica que o resultado do presente trabalho é similar ao resultado deles.

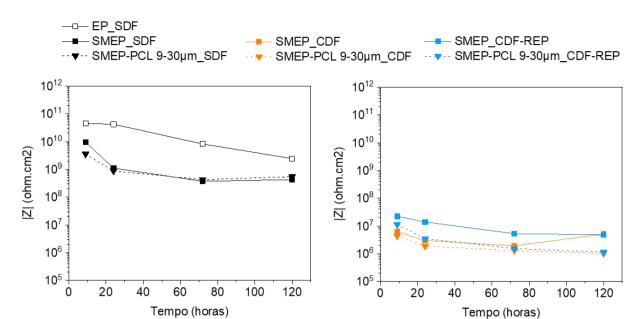


Figura 64 – Gráficos apresentando valores de |Z| em função do tempo de imersão para os revestimentos EP, SMEP e SMEP-PCL, nas condições SDF, CDF e CDF-REP

No estudo de Thiangpak e Rodchanarowan (2020), os resultados de EIS apontam que houve reparação total das propriedades de barreira do revestimento na primeira medida realizada. No entanto, a primeira medida foi realizada com 0 h de ensaio, algo que não foi feito no presente trabalho, entre outros motivos, porque o OCP não estava estável, e as medidas seguintes, realizadas após 1, 3, 5 e 7 dias de imersão apresentaram comportamento similar aos exibidos na Figura 63 e, após 3 dias de imersão, a curva do revestimento reparado não tinha mais diferença da curva do revestimento não reparado. Já no trabalho de Wang et al. (2016), a curva obtida para o revestimento reparado também demonstra uma regeneração completa das propriedades de barreira do revestimento, porém, não foram realizadas medidas após diferentes tempos de imersão, nem mesmo foi especificado o tempo de imersão da medida do revestimento reparado apresentada, logo, fica a dúvida se ocorreu a degradação da barreira como observado no presente trabalho.

Dos trabalhos verificados, apenas o de Huang et al (2018) apresenta um comportamento certamente diferente dos resultados apresentados na Figura 63, pois, além de reparar totalmente as propriedades de barreira no momento inicial do ensaio, em medidas em 0 h e 2 h de ensaio, após 1 dia e 3 dias de ensaio não houve degradação da reparação promovida e a propriedade de barreira permaneceu ordens de grandeza mais alta que o revestimento não reparado. A diferença entre esses resultados de EIS de Huang et al. (2018) e os resultados do presente trabalho possivelmente deve-se a maneira como o defeito foi realizado nos dois casos,

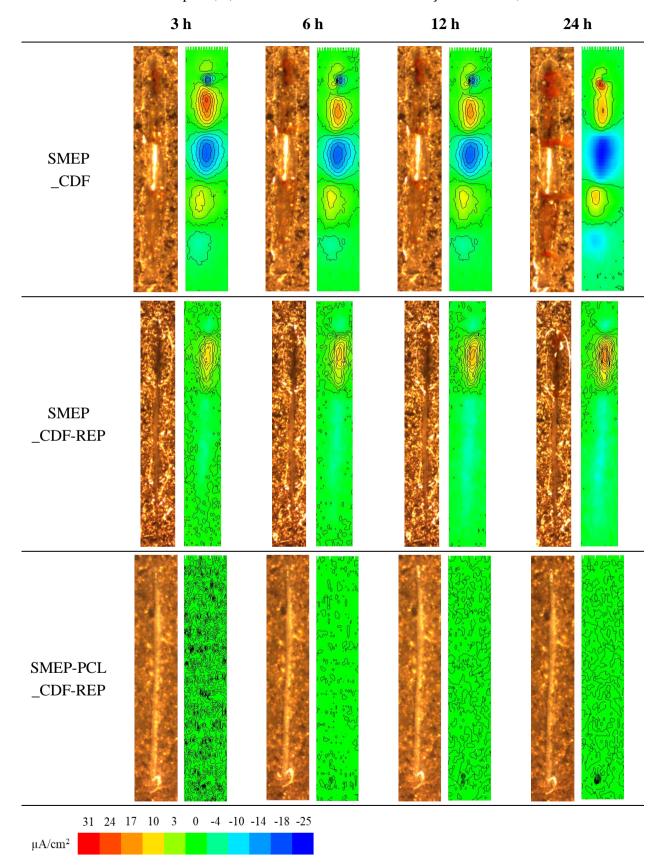
fator muito importante na avaliação da autorreparação. Neste trabalho, foi visto que no defeito provocado com a broca, não foi constatado nenhum indício, na observação por MEV, que o defeito havia reparado de forma tão completa como no defeito estreito provocado por estilete, observado na Figura 61 e estudado por Raman na Figura 62.

### 4.7.3. Medidas com SVET em corpos de prova revestidos com SMEP-PCL

Os mapas de densidade de corrente iônica obtidos por SVET dos revestimentos SMEP-PCL estão exibidos na Figura 65. Os mapas dos grupos SMEP\_CDF e SMEP\_CDF-REP foram novamente apresentados, para que a comparação entre os diferentes grupos fique mais evidente.

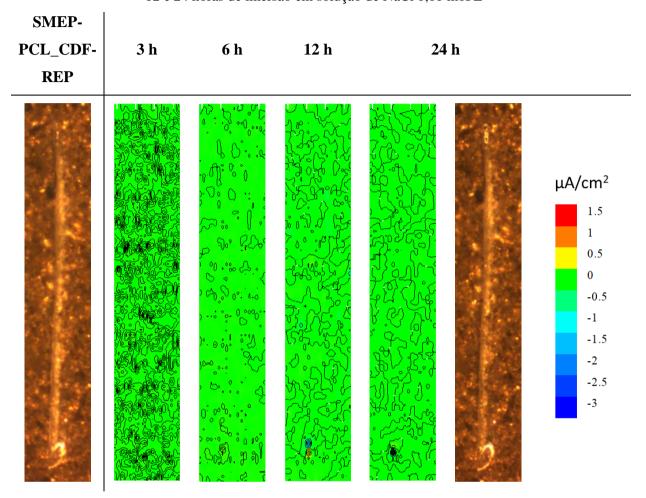
No ensaio de SVET, se pode notar uma diferença muito significativa na efetividade da reparação proporcionada pela ação das microesferas de policaprolactona no revestimento. As amostras revestidas com SMEP-PCL e reparadas (CDF-REP) apresentaram densidade de corrente iônica aparentemente nula durante o ensaio e, mesmo após 24 horas de imersão na solução 0,01 mol/L de NaCl, nenhum produto de corrosão foi observado. Assim como verificado nos ensaios de MEV, e depois caracterizado pelas análises com Raman Imaging, nas amostras com este tipo de defeito, a policaprolactona é capaz de agir e preencher o espaço vazio remanescente após a ação do mecanismo de plasticidade reversa. Os resultados do SVET revelam que, nesta circunstância, o filme formado pela policaprolactona é capaz de selar a região do defeito e bloquear a passagem do eletrólito até o metal, impedindo, dessa forma, que a corrosão ocorra.

Figura 65 - Mapas de densidade de corrente iônica para os corpos de prova revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL após 3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L



Porém, uma análise mais detalhada dos mapas gerados mostra que mesmo a ação conjunta do mecanismo de plasticidade reversa e das microesferas de policaprolactona, não foi capaz de selar totalmente a área do defeito. A Figura 66 mostra os mapas de densidade de corrente somente para as amostras revestidas com SMEP-PCL. As imagens estão maiores e a escala da densidade de corrente foi ajustada para que se possa enxergar melhor as zonas anódicas e catódicas específicas desta amostra, e não para comparação entre amostras, como fizemos na Figura 65 e Figura 49. Examinando a Figura 66 percebe-se que após 12 horas de imersão há um pequeno ponto na região inferior da incisão em que o SVET registrou densidades de corrente anódicas e catódicas, ainda que excepcionalmente baixas, expondo que houve permeação do eletrólito naquela região, onde, dado mais tempo de ensaio, certamente veríamos alguns produtos de corrosão serem formados. A aparição deste ponto após 12 horas de ensaio, sugere que a barreira fornecida pela ação simultânea dos dois mecanismos deve deteriorar com o tempo e que, eventualmente, mais pontos de permeação de eletrólito apareceriam na amostra, como constatado em outros trabalhos na literatura (HUANG et al., 2018; THIANGPAK; RODCHANAROWAN, 2020). Todavia, destaca-se a eficácia de reparação do revestimento nas condições estudadas neste ensaio, em que o defeito, que inicialmente expunha totalmente o metal ao eletrólito, foi integralmente selado por meio de um tratamento térmico, apresentando uma eficiência de reparação de mais de 99 %, mesmo após 24 horas de imersão, comparadas a apenas 35 % do revestimento SMEP CDF-REP, evidenciando a ação sinérgica dos mecanismos de reparação. O valor de eficiência foi calculado a partir da Equação 1: o valor inicial utilizado foi a média do módulo das correntes anódicas e catódicas apresentado no mapa da amostra CDF (sem reparo) e o valor regenerado foi a média do módulo das correntes anódicas e catódicas da amostra CDF subtraído da média do módulo das correntes anódicas e catódicas da amostra CDF-REP (reparada), visto que quanto menores as correntes registradas, maior a eficiência de reparação.

Figura 66 - Mapas de densidade de corrente iônica para a amostra SMEP-PCL\_CDF-REP após 3, 6, 12 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L



Os resultados obtidos pela técnica de SVET novamente enfatizam o que foi discutido anteriormente sobre a diferença dos resultados de reparação estar relacionada ao tipo de defeito provocado. Neste ensaio, o revestimento SMEP-PCL foi capaz de selar quase que totalmente o defeito e apresentou uma eficiência de reparação de mais de 99 %, valor bastante superior ao encontrado por SECM para o mesmo tempo de ensaio no trabalho de Huang et al. (2018), enquanto que nos ensaios de EIS, o mesmo revestimento apresentou valores aquém do esperado e observado naquele trabalho. A diferença nestes resultados em conjunto com as imagens capturadas por MEV neste trabalho formam evidências conclusivas de que o resultado de reparação destes mecanismos é altamente dependente do defeito que é realizado. Com o que foi discutido na seção 2.3, é coerente assumir que a forma como o defeito é realizado, e sua extensão, não tenham um efeito tão grande na regeneração para todos os mecanismos de reparação. Porém, a capacidade de reparação ante diferentes formas e tamanhos de defeito é algo que está relacionado diretamente com a eficácia de um revestimento autorreparador, visto que o revestimento poderá ser danificado de diferentes formas durante sua operação. Apesar

disso, poucos trabalhos, da revisão de literatura realizada nesta dissertação, estudaram o efeito na eficiência de reparação quando o revestimento era submetido a diferentes formas de defeitos.

## 4.8. RESULTADOS DOS ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Os resultados do teste em câmara de névoa salina para os revestimentos EP, SMEP e SMEP-PCL estão apresentados na Figura 67 e Figura 68, que exibem as imagens dos CPs escaneados após 16 dias (384 horas) de exposição na câmara e os mesmos CPs após o destacamento do revestimento em torno da incisão.

Uma análise dos CPs exibidos na Figura 67 revela, primeiramente, que todos os CPs avaliados tiveram um desempenho insatisfatório no teste e após apenas 2 semanas foi constatada deterioração intensa da maioria das amostras, com alta formação de blísteres e delaminação nítida do filme. Por isso, após 16 dias o teste foi interrompido. O relatório produzido pela Huntsman, sobre formulações epóxi utilizando as polieteraminas Jeffamine® (BURTON et al., 2005), aponta que revestimentos epóxi curados com o D230 apresentam baixa resistência à água quando comparados à revestimentos curados com poliamidas ou aminas ciclo alifáticas, por exemplo, o que pode ser uma razão para o desempenho inferior dos revestimentos avaliados. Outro motivo pode estar relacionado à falta de pigmentos e outros aditivos na formulação dos revestimentos preparados neste trabalho, que poderiam melhorar o desempenho nesse teste.

Verifica-se também que os corpos de prova revestidos com EP, embora claramente prejudicados, aparentaram estar, de modo geral, menos deteriorados do que os revestimentos revestidos com SMEP, o que sugere que a adição de NGDE para o ajuste da temperatura de transição do revestimento pode ter prejudicado a durabilidade do revestimento neste tipo de ambiente. Esse resultado é contrastante com o resultado visto nos ensaios de EIS, Figura 64, que indicava que a adição de NGDE não tinha um efeito tão significativo nas propriedades de barreira do revestimento.

Figura 67 – Imagens dos CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, após 16 dias de exposição à névoa salina

EP _CDF	SMEP _CDF	SMEP _CDF-REP	SMEP-PCL _CDF	SMEP-PCL _CDF-REP

10 cm

Figura 68 – Imagens dos CPs revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, após destacamento do revestimento na região da incisão

EP _CDF	SMEP _CDF	SMEP _CDF-REP	SMEP-PCL _CDF	SMEP-PCL _CDF-REP
			TO THE REAL PROPERTY OF THE PERTY OF THE PER	

10 cm

Apesar da delaminação do revestimento e evidências de permeação do eletrólito, notou-se, após o destacamento ao longo da incisão, Figura 68, que a formação de produtos de corrosão foi mais intensa na região do defeito e a observação dos CPs mostra que há uma diferença aparente na quantidade de produtos de corrosão em cada condição.

O grupo EP\_CDF apresentou a maior quantidade de produtos de corrosão na região da incisão. De fato, comparado ao EP\_CDF, os grupos SMEP\_CDF e SMEP-PCL\_CDF exibiram, na média, uma quantidade de produtos de corrosão na área do defeito notavelmente menor. Considerando que nenhum desses grupos foi reparado, a menor quantidade de óxidos na região do defeito para a condição CDF do SMEP e SMEP-PCL deve ter ocorrido devido à permeação do eletrólito sob o revestimento, o que propiciou a formação de regiões anódicas fora da região do defeito. Embora não tenham sido encontradas áreas de corrosão intensa fora da região do defeito em nenhum CP, verifica-se, na Figura 68, que, em algumas amostras, em que permeação do eletrólito foi aparentemente mais intensa, houve a formação de produtos de corrosão longe da incisão, sugerindo que, dado mais tempo, seria verificado uma corrosão mais generalizada nestes CPs.

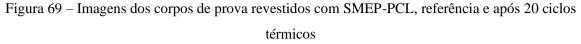
É importante ressaltar que alguns CPs não apresentaram uma deterioração tão intensa e que em todas as condições se observou uma falta de reprodutibilidade no desempenho das replicatas. Isso pode sugerir que houve alguma falha experimental no preparo dos CPs, ou em alguma outra condição experimental, embora se tenha realizado o mesmo procedimento para todas as amostras, ou que algum outro fator não levado em consideração tenha afetado os resultados observados. De qualquer forma, nos corpos de prova da primeira linha do grupo SMEP\_CDF-REP e do grupo SMEP-PCL\_CDF-REP, verifica-se uma deterioração menos intensa do revestimento e mesmo assim a formação de produtos de corrosão nesses dois CPs foi menor do que a observada nos outros grupos, o que pode ser um indício de que a reparação pode ter um efeito benéfico também nas condições estudadas deste teste. Porém, como os CPs foram expostos apenas por 16 dias à névoa salina, a formação de produtos de corrosão foi muito baixa e não foi possível quantificá-la, sendo necessário um teste com mais tempo de exposição e com uma formulação de revestimento com mais durabilidade para se certificar estes resultados.

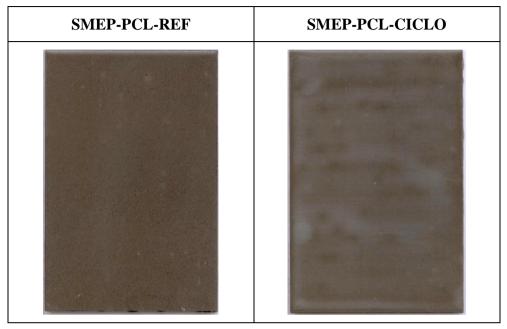
#### 4.9. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CICLO TÉRMICO

Os ensaios de ciclo térmico foram realizados com os corpos de prova revestidos com EP, SMEP e SMEP-PCL, conforme descrito na seção 3.18. Ao final dos 20 ciclos, os CPs foram avaliados segundo as normas ASTM D660-93 e ASTM D661-93 para avaliar a formação de defeitos (fissuras e craquelamento) no revestimento provocados pelo stress térmico do teste. Nenhum dos grupos avaliados apresentou qualquer forma de defeito mencionada nas normas, indicando que todos os revestimentos analisados possuíam ótima resistência ao ciclo térmico imposto. Os CPs ainda foram avaliados segundo a norma ASTM D714-02, para avaliar a formação de defeitos ou blísteres no revestimento.

Dos revestimentos estudados, o único que apresentou uma diferença aparente foi o revestimento SMEP-PCL, que, ao final dos 20 ciclos, ficou com um aspecto esbranquiçado não apresentado nos corpos de prova revestidos com EP ou SMEP. Isso foi atribuído a uma movimentação das microesferas de policaprolactona da primeira camada do revestimento, que ficaram expostas a uma temperatura acima da sua temperatura de fusão, por longos períodos de tempo. A Figura 69 apresenta imagens representativas de um corpo de prova revestido com SMEP-PCL-REF, que foi deixado como referência (nenhum ensaio foi conduzido neste CP) e um corpo de prova SMEP-PCL-CICLO. A aparência esbranquiçada apresentada nos CPs do SMEP-PCL-CICLO começou a ser vista por volta do 5° ciclo e após o 10° ciclo não houve grandes mudanças até o término dos 20 ciclos.

Apesar da mudança na aparência dos CPs, medidas do brilho dos dois grupos constataram que não houve mudanças nessa característica do revestimento. A média das medidas de brilho nos CPs do grupo REF foi de  $80.0 \pm 6.3$ , enquanto que a média dos CPs do grupo CICLO foi de  $83.4 \pm 8.8$ . A equivalência dos valores obtidos nas medidas de brilho provavelmente se deve ao fato de apenas a primeira camada de revestimento conter as microesferas de PCL, logo o brilho do revestimento, que está associado à camada mais externa do sistema de pintura, permaneceu o mesmo.





Para avaliar se esta mudança nos corpos de prova revestidos com SMEP-PCL, originada após os ensaios de ciclo térmico, provocou alguma alteração em sua propriedade de barreira, foram realizadas medidas de EIS nos corpos de prova revestidos, sem defeito, após os 20 ciclos e também em CPs deixados como referência. Também foram realizados ensaios nas amostras revestidas com EP e SMEP. Além disso, ensaios de aderência foram realizados, para que se pudesse avaliar se os ciclos térmicos tiveram alguma influência nessa propriedade dos CPs. Os resultados dos ensaios de aderência estão apresentados na seção 4.10.

A Figura 70 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de EIS. Diferentemente dos outros ensaios de EIS realizados neste trabalho, estes ensaios foram realizados apenas em duplicata, e não triplicata como nos demais. As medidas de EIS realizadas nos CPs revestidos com EP nos mostram que não houve diferença nas propriedades de barreira destes revestimentos ao serem submetidos aos ciclos. O grupo referência e o grupo que passou pelo ciclo térmico apresentaram comportamento capacitivo em quase toda a faixa de frequência e altos valores de módulo de impedância em baixa frequência, |Z|.

REF CICLO 10<sup>12</sup> -100 10<sup>12</sup> -100 10<sup>11</sup> 10<sup>11</sup> -80 10<sup>10</sup> 10<sup>10</sup> Zmod (ohm.cm2) Zmod (ohm.cm2) 10<sup>9</sup> **72h** 10<sup>9</sup> 24h -60 -60 10<sup>8</sup> 10<sup>8</sup> EP -40 10<sup>7</sup> 10<sup>7</sup> 10<sup>6</sup> 10<sup>6</sup> -20 -20 10<sup>5</sup> 10<sup>5</sup> ٥ 0 104 10-3 10-2 10-1 10<sup>3</sup> 10-3 10-2 10-1 100 101 102 10<sup>3</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup>  $10^0 \ 10^1 \ 10^2$ 10<sup>6</sup> Frequência (Hz) Frequência (Hz) 10<sup>12</sup> 10<sup>12</sup> -100 -100 10<sup>11</sup> 10<sup>11</sup> -80 -80 10<sup>10</sup> 10<sup>10</sup> Zmod (ohm.cm2) Zmod (ohm.cm2) 10<sup>9</sup> **72h** 10<sup>9</sup> -60 24h -60 10<sup>8</sup> 10<sup>8</sup> -40 -40 **SMEP** 10<sup>7</sup> 10<sup>7</sup> 10<sup>6</sup> -20 10<sup>6</sup> -20 10<sup>5</sup> 10<sup>5</sup> 0 104  $10^{-3} \ 10^{-2} \ 10^{-1} \ 10^{0} \ 10^{1} \ 10^{2} \ 10^{3} \ 10^{4} \ 10^{5}$  $10^{-3}\ 10^{-2}\ 10^{-1}\ 10^{0}\ 10^{1}\ 10^{2}\ 10^{3}\ 10^{4}\ 10^{5}$ Frequência (Hz) Frequência (Hz) 10<sup>12</sup> -100 10<sup>12</sup> -100 10<sup>11</sup> 10<sup>11</sup> -80 -80 10<sup>10</sup> 10<sup>10</sup> Zmod (ohm.cm2) Zmod (ohm.cm2) 10<sup>9</sup> **72h** -60 10<sup>9</sup> -60 24h 10<sup>8</sup> ab 이 10<sup>8</sup> **SMEP** -40 -40 10<sup>7</sup> 10<sup>7</sup> -PCL 10<sup>6</sup> -20 10<sup>6</sup> -20 10<sup>5</sup> 10<sup>4</sup>  $10^{-3} \ 10^{-2} \ 10^{-1} \ 10^{0} \ 10^{1} \ 10^{2} \ 10^{3} \ 10^{4}$  $10^{-3} \ 10^{-2} \ 10^{-1} \ 10^{0} \ 10^{1} \ 10^{2} \ 10^{3} \ 10^{4}$ Frequência (Hz) Frequência (Hz)

Figura 70 – Diagramas de Bode para os revestimentos EP, SMEP e SMEP-PCL, nas condições referência e pós ciclo térmico, após 24 h e 72 h de imersão em meio NaCl 0,1 mol/L

Os corpos de prova revestidos com SMEP, porém, exibiram uma diferença significativa entre os valores de |Z| dos corpos de prova REF comparados aos de CICLO, os últimos apresentando valores de |Z| até uma ordem de grandeza menor do que os referência, indicando que o ciclo térmico pode ter afetado a propriedade de barreira do revestimento.

Analisando os diagramas de Bode dos revestimentos SMEP-PCL, verifica-se que a queda nos valores de |Z| não foi significativa para este grupo, o que indica que a fusão das

microesferas de PCL na primeira camada do revestimento não teve um efeito expressivo em sua propriedade de barreira. Porém, nota-se que o SMEP-PCL-REF tem valores de |Z| menores que o SMEP-REF, devido à presença das microesferas de PCL no filme. Todavia, após o ciclo térmico, os valores de |Z| do SMEP e SMEP-PCL apresentaram valores muito similares.

Os resultados apontados na Figura 70 e a ausência de defeitos nos CPs após o ciclo térmico são um resultado inicial importante para a viabilidade destes revestimentos autorreparadores, visto que é necessário que eles sejam submetidos a altas temperaturas para promover a reparação e caso uma deterioração muito grande do revestimento fosse observada nestes ensaios, isso dificultaria a sua aplicação. Um próximo passo seria estudar qual seria o comportamento do revestimento caso estivesse sob imersão a uma temperatura alta, acima de sua Tg e da Tm das microesferas de PCL, em ensaios de EIS em temperaturas elevadas ou ensaios de ciclo térmico com o método A, conforme descrito na seção 2.8.1, por exemplo. O revestimento SMEP é capaz de reparar um dano realizado quando aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, porém, em temperaturas mais altas que a Tg, polímeros apresentam aumento no volume livre de sua matriz polimérica. É sabido que a utilização de revestimentos sob imersão em temperaturas acima de sua Tg acarretam em redução acentuada em sua propriedade de barreira (LI et al., 1998). Caso isso seja observado nos revestimentos SMEP preparados pelo mesmo método base utilizado neste trabalho, isso teria importantes implicações sobre futuras aplicações, visto que o aquecimento e reparação do revestimento só poderia ocorrer em situações em que ele não estivesse em contato com o eletrólito.

# 4.10. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA PELO MÉTODO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO OU TESTE *PULL-OFF*

Os ensaios de aderência por teste *pull-off* foram realizados conforme descrito na seção 3.19. Como mencionado, os ensaios foram realizados nos corpos de prova referência, após os ensaios de ciclo térmico e após os ensaios de névoa salina. Os resultados dos ensaios de aderência estão expostos na Figura 71, Figura 72 e Figura 73. Em cada figura é possível observar as imagens da região onde o teste foi feito nos corpos de prova revestidos e do seu lado a imagem do stub após o teste. Em baixo de cada conjunto de imagens está escrito o valor da tensão de arrancamento obtida e a esquerda temos a identificação de qual condição o grupo de imagens daquela linha faz parte junto com o valor médio de tensão de arrancamento.

A identificação do tipo de falha conforme o procedimento padrão, ver Figura 16, se mostrou problemática para estas amostras, pois nenhuma das duas camadas de revestimento possuía pigmentos ou diferentes cores. Por isso, era impossível diferenciar entre falhas adesivas B/C e falhas coesivas da camada B ou camada C. Ademais, a cola utilizada para a fixação dos stubs se assemelhava muito com o revestimento, incolor, que tornava o processo de identificação do local de falha impraticável. Por conta disso, os resultados obtidos foram avaliados principalmente segundo a tensão máxima de arrancamento, se houve falha de aderência do tipo A/B ou Y/Z.

Para todos os revestimentos estudados, as falhas observadas nos corpos de prova REF e CICLO consistem predominantemente em falhas coesivas ou adesivas do revestimento ou da cola epóxi, em algumas replicatas sendo possível observar também pequenas áreas com falhas adesivas tipo A/B, variando aproximadamente entre 5% e 25% da área avaliada. Todos os revestimentos testados nestas duas condições apresentaram um valor médio de tensão de arrancamento próximo ou superior à 14 MPa, que é um valor alto e aponta para uma boa aderência dos CPs nessas condições. Esses resultados são muito relevantes, pois indicam que submeter estes revestimentos a diversos ciclos de temperatura por longos períodos de tempo, o que pode ser necessário para sua aplicação como revestimentos autorreparadores, já que o mecanismo de reparação está atrelado à temperatura, não afeta negativamente a sua aderência. Esses revestimentos poderiam ser utilizados em situações de sofrerem ciclos térmicos em sua condição operacional, levando a bom desempenho.

Nos CPs avaliados após o teste em câmara de névoa salina, notou-se diminuição expressiva nos valores de tensão de arrancamento, quando comparados à condição referência, devido à delaminação do filme e até mesmo à presença de óxidos de ferro, observado em algumas das regiões analisadas. Também foi observado que a falha adesiva entre o substrato metálico e o revestimento foi o tipo de falha predominante, para todos os revestimentos, com a maioria das amostras apresentando 100% de falha tipo A/B. Não foi constatado mudanças significativas no tipo de falha ou valor de tensão de arrancamento entre os CPs reparados (CDF-REP) ou não reparados (CDF), o que sugere que a reparação promovida pelo mecanismo de plasticidade reversa, ou simultânea pela plasticidade reversa e a ação das microesferas de policaprolactona, não teve um efeito notável em impedir a perda de aderência do revestimento durante o teste.

Figura 71 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com EP

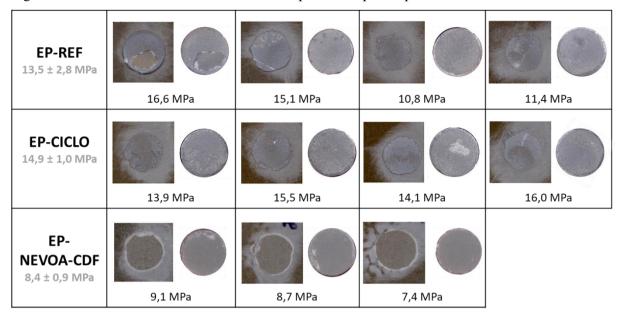
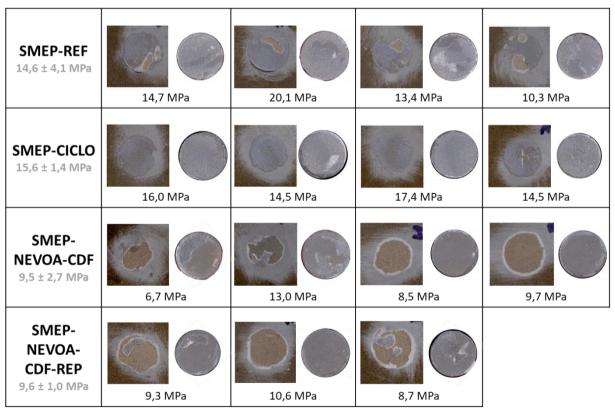


Figura 72 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com SMEP



**SMEP-PCL-REF** 19,6 ± 2,5 MPa 22,7 MPa 17,1 MPa 20,3 MPa 18,2 MPa **SMEP-PCL-CICLO** 19,6 ± 1,9 MPa 20,4 MPa 16,8 MPa 20,8 MPa 20,4 MPa **SMEP-PCL-NEVOA-CDF** 13,0 ± 4,8 MPa 12,1 MPa 7,3 MPa 13,8 MPa 18,8 MPa **SMEP-PCL NEVOA-CDF-REP** 12,3 ± 3,7MPa 10,1 MPa 10,2 MPa 16,6 MPa

Figura 73 – Resultados dos ensaios de aderência para os corpos de prova revestidos com SMEP-PCL

Por fim, foi possível notar uma grande diferença nos valores de tensão de arrancamento apresentados pelos corpos de prova revestidos com SMEP-PCL quando comparados aos corpos de prova revestidos com EP ou SMEP. Os valores mais altos exibidos em todas as condições para os CPs revestidos com SMEP-PCL apontam que a adição de microesferas de PCL teve um efeito muito positivo na aderência do revestimento.

## 5. CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho de elaborar e estudar um revestimento epóxi com plasticidade reversa aditivado com microesferas de policaprolactona, capaz de reparar defeitos no filme mediante um aumento na temperatura, que promove a plasticidade reversa do revestimento e a fusão e mobilidade das microesferas de policaprolactona, que preenchem o sítio do defeito e selam a região, foi bem sucedida.

O método de obtenção das microesferas de policaprolactona, por emulsão simples o/w seguida de evaporação do solvente, elaborado neste trabalho, se mostrou muito reprodutível e o rendimento na obtenção de microesferas foi de aproximadamente 80 %. As microesferas de PCL formadas apresentaram morfologia esférica e homogênea e seu tamanho era facilmente ajustado alterando a velocidade de agitação na formação da emulsão ou a concentração de PCL na fase óleo. Contudo, não foi possível aprisionar dodecilamina nas microesferas de PCL, mesmo com ajustes em vários parâmetros do método base, confirmado pela caracterização química das amostras por FTIR e Raman Imaging.

O revestimento preparado sem microesferas de policaprolactona (SMEP) apresentou propriedades reparadoras pelo mecanismo de plasticidade reversa, com uma cinética de reparação rápida e sendo capaz de reduzir extensivamente os danos provocados no revestimento. As medidas de EIS e SVET comprovaram o efeito reparador, mas revelaram, também, que à medida que o tempo de imersão aumenta, a proteção adicional fornecida pela ação somente do mecanismo de plasticidade reversa se torna pouco significativa.

Na avaliação do revestimento preparado com microesferas de policaprolactona (SMEP-PCL), observou-se, por MEV, que a ação conjunta dos dois mecanismos depende muito da maneira como o defeito é realizado e de sua extensão. Em dois dos defeitos estudados, não houve indícios de migração da policaprolactona para a região do defeito. Contudo, no defeito estreito, provocado com uma lâmina mais fina de estilete, foi possível observar um filme formado no vão do corte e através de análise com microscopia confocal Raman foi possível caracterizar quimicamente o filme e determinar que as microesferas de policaprolactona haviam fluido para a região do defeito.

Os ensaios de EIS e SVET corroboraram as imagens obtidas por MEV. Nos resultados de EIS, não foi possível observar diferença entre a reparação por plasticidade reversa e a reparação conjunta deste mecanismo com a ação das microesferas de policaprolactona. Porém,

nas medidas de SVET, em que se realizou um corte da mesma forma que no ensaio onde foi observada a formação de um filme protetor, a ação conjunta dos dois mecanismos foi capaz de regenerar totalmente a propriedade de barreira do revestimento, selando a área do defeito provocado e o revestimento SMEP-PCL apresentou um valor de eficiência de reparação de 99 %, comparados à somente 35 % do revestimento SMEP, enfatizando a ação sinérgica entre os dois mecanismos de reparação.

Os revestimentos SMEP e SMEP-PCL apresentaram um alto grau de deterioração nos testes em câmara de névoa salina e, por isso, o experimento foi interrompido após apenas 16 dias de exposição. Apesar disso, em uma das replicatas dos CPs dos revestimentos SMEP e SMEP-PCL houve indícios de uma ação benéfica da reparação, visto que menos produtos de corrosão foram observados nestes CPs. Contudo, os ensaios de aderência após os testes em câmara de névoa salina, revelaram que todos os revestimentos, nas condições CDF e CDF-REP, apresentaram diminuição no valor de tensão de arrancamento, indicando que os mecanismos de reparação estudados não tiveram um efeito significativo na aderência dos CPs nas condições desse ensaio.

Todavia, nos ensaios de ciclo térmico, todos os revestimentos apresentaram ótimo desempenho e nenhum deles apresentou fissuras ou craquelamento, mesmo com o ciclo de aquecimento a uma temperatura bem elevada, de 80° C. O ciclo térmico também não afetou negativamente a aderência dos corpos de prova revestidos, indicando que esses revestimentos poderiam ser utilizados em situações de sofrerem ciclos térmicos em sua condição operacional.

Ensaios de aderência revelaram ainda que os revestimentos estudados apresentaram valores médios de tensão de arrancamento adequados para revestimentos epóxi e que a adição das microesferas de policaprolactona teve um efeito muito positivo na aderência do revestimento, visto que o grupo SMEP-PCL apresentou valores médios de tensão de arrancamento significativamente mais altos que os grupos EP e SMEP.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o aprisionamento de dodecilamina nas microesferas de PCL por outro método ou variando parâmetros que não foram variados no método de produção utilizado neste trabalho.

Realizar medidas de EIS para o revestimento SMEP-PCL, nas condições CDF e CDF-REP, com o mesmo defeito realizado para o ensaio de SVET, para corroborar a hipótese de que o defeito foi o fator fundamental na diferença dos resultados obtidos entre os dois ensaios neste trabalho.

Realizar um estudo de formulação do revestimento epóxi com plasticidade reversa com microesferas de PCL (SMEP-PCL), adicionando pigmentos e aditivos, para que a aplicação do revestimento ocorra com menos falhas e para que o revestimento apresente melhor desempenho em ensaios de corrosão acelerados, como o de exposição em névoa salina. Nesse estudo de formulação recomenda-se manter a mesma razão PVC/CPVC entre o revestimento com e sem as microesferas de PCL, para que se possa avaliar a influência da adição de microesferas no revestimento nas propriedades de barreira do revestimento de forma mais acurada.

Realizar testes de intemperismo natural, para avaliar se os revestimentos SMEP e SMEP-PCL são capazes de se regenerar de forma autônoma, quando expostos à luz solar.

Realizar medidas de EIS em temperaturas elevadas, para avaliar como o SMEP ou o SMEP-PCL se comportam quando se encontram em temperaturas acima de sua  $T_{\rm g}$  e da  $T_{\rm m}$  das microesferas de PCL sob imersão.

## REFERÊNCIAS

- ABISHERA, R.; VELMURUGAN, R.; GOPAL, K. V. N. Shape memory behavior of cold-programmed carbon fiber reinforced CNT/epoxy composites. **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, 1 ago. 2018.
- ABNT. **NBR 10443: Tintas e Vernizes Determinação de espessura da película seca sobre superfícies rugosas Método de ensaio**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas e Técnicas, 2008.
- ABNT. **NBR 7348: Pintura industrial Preparação de superfície de aço com jateamento abrasivo ou hidrojateamento**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- ABNT. **NBR 15877: Pintura Industrial Determinação da resitência à tração em sistemas de pintura e outros revestimentos anticorrosivos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020.
- AKID, R.; GARMA, M. Scanning vibrating reference electrode technique: A calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 2871–2879, 2004.
- AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, p. 1–28, 1995.
- AN, S.; LEE, M. W.; YARIN, A. L.; YOON, S. S. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on coreshell vascular networks. **Chemical Engineering Journal**, v.344, p. 206-220, 2018.
- AOKI & MELO. Fundamentals of the spectroscopic technique of electrochemical impedance (EIE); Technique allows evaluation of the efficiency of anti-corrosion methods. **Metalurgia e Materiais**, v. 66, n. January, p. 201–206, 2009.
- AOKI, I. V. **Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação**. São (Livre Docência) Universidade de São Paulo, 2018. 237 p.
- ASTM. **ASTM D6944-15 Standard Practice for Determining the Resistance of Cured Coatings to Thermal Cycling**. 15. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2015.
- ASTM. **ASTM-B117-16: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. 16. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2016a.
- ASTM. ASTM D1654-08: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. 08. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2016b.

- ASTM. **ASTM D714-02: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints**. 2. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2017a.
- ASTM. **ASTM D4541-17 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers**. 17. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2017b.
- ASTM. **ASTM D660-93: Standard Test Method for Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints**. 93. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2019a.
- ASTM. **ASTM D661-93: Standard Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints**. 93. ed. West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2019b.
- BARBATO, F.; LA ROTONDA, M. I.; MAGLIO, G.; PALUMBO, R.; QUAGLIA, F. Biodegradable microspheres of novel segmented poly(ether-ester-amide)s based on poly(ε-caprolactone) for the delivery of bioactive compounds. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1371–1378, 2001.
- BASTOS, A. C.; DIAS, S. A. S.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M. G. S. Uma introdução à técnica SVET. **Corros. Prot. Mater**, v. 32, n. 2, p. 50–57, 2013.
- BEHL, M.; LENDLEIN, A. Shape-memory polymers. **Materials Today**, v. 10, n. 4, p. 20–28, 2007.
- BEKAS, D. G.; TSIRKA, K.; BALTZIS, D.; PAIPETIS A. S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B: Engineering**, v. 87, p. 92–119, 2016.
- BIRJANDI NEJAD, H.; GARRISON, K. L.; MATHER, P. T. Comparative analysis of shape memory-based self-healing coatings. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 14, p. 1415–1426, 2016.
- BLAISZIK, B. J.; KRAMER, S. L. B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing polymers and composites. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 179–211, 2010.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7–8, p. 1073–1082, 1996.
- BORISOVA, D.; AKÇAKAYIRAN, D.; SCHENDERLEIN, M.; MOHWALD, H. SHCHUKIN, D. G. Nanocontainer-based anticorrosive coatings: Effect of the container size on the self-healing performance. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 30, p. 3799–3812, 2013.
- BURTON, B.; ALEXANDER, D.; KLEIN, H.; GARIBAY-VASQUEZ, A; PAKARIK, A.; HENKEE, C. **Epoxy Formulations Using Jeffamine® Polyetheramines**. Huntsman Corporation, 2005.

- CHEN, D. R.; BEI, J. Z.; WANG, S. G. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 3, p. 455–459, 2000.
- CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-healing polymer coatings. **Advanced Materials**, v. 21, n. 6, p. 645–649, 2009.
- CHUO, T. W.; LIU, Y. L. Furan-functionalized aniline trimer based self-healing polymers exhibiting high efficiency of anticorrosion. **Polymer**, v. 125, p. 227–233, 8 set. 2017.
- COTTING, F. Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores. (Doutorado) Universidade de São Paulo, 2017. 222 p.
- 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, p. 310–318, 2016.
- COTTING, F.; KOEBSCH, A.; AOKI, I. V. Epoxy Self-Healing Coating by Encapsulated Epoxy Ester Resin in Poly (Urea-Formaldehyde-Melamine) Microcapsules. **Frontiers in Materials**, v. 6, 5 dez. 2019.
- DE ASSIS, S. L. Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica. (Mestrado) Institudo de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000, 87 p.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletronica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007, 60p.
- FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109–118, 2014.
- FAN, W.; ZHANG, Y.; LI, W.; WANG, W.; ZHAO, X.; SONG, L. Multi-level self-healing ability of shape memory polyurethane coating with microcapsules by induction heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 1033–1044, 15 jul. 2019.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 3ª ed. São Paulo: ABRAFATI, 2005.
- FRAGA, F.; BURGO, S.; RODRIGUEZ NÚÑEZ, E. Curing kinetic of the epoxy system BADGE n = 0/1,2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 13, p. 3366–3372, 20 dez. 2001.
- FREIBERG, S.; ZHU, X. X. Polymer microspheres for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceuticals**, v. 282, p. 1–18, 2004.
  - GENTIL, V. Corrosão. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011.
- GHOSH, S. K. Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications. 1<sup>a</sup> ed. Hoboken, N. J.: Wiley VCH, 2009.

- GOMES, S. DA R. **Revestimentos com propriedades de autorreparação contendo metacriloxipropilmetoxisilano como formador de filme**. (Mestrado) Universidade de São Paulo, 2019. 146 p.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J. M. C.; MUSELLE, T.; DE GRAEVE, I.; VAN ASSCHE, G.; SCHELTJENS, G.; VAN MELE, B.; TERRYN H. A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 26, p. 9619–9626, 2011.
- GRIGORIEV, D.; SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D. G. Nanocontainers for Self-Healing Coatings. **Advanced Materials Interfaces**, v. 4, n. 1, 2017.
- GUERRA, F. B.; AIRES, M. Avaliação da resistência e reparação ao estresse térmico das tintas alquídica e epóxi aditivadas com microesferas de poli ε-caprolactona. São Paulo: (Trabalho de Conclusão de Curso da Graduação) Universidade de São Paulo, 2014. 80 p.
- HERNAN PEREZ DE LA OSSA, D.; LIGRESTI, A.; GIL-ALEGRE, M. E.; ABERTURAS, M. R.; MOLPECERES, J.; DI MARZO, V.; TORRES SUÁREZ, A. I. Poly-ε-caprolactone microspheres as a drug delivery system for cannabinoid administration: Development, characterization and in vitro evaluation of their antitumoral efficacy. **Journal of Controlled Release**, v. 161, n. 3, p. 927–932, 2012.
- HOSSEINI, M.; MAKHLOUF, A. S. H. **Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings**. 1<sup>a</sup> ed. New York: Springer International Publishing, 2016.
- HUANG, Y.; DENG, L.; JU, P.; HUANG, L.; QUIAN, H.; ZHANG, D.; LI, X.; TERRYN, H. A.; MOL, J. C. A. Triple-Action Self-Healing Protective Coatings Based on Shape Memory Polymers Containing Dual-Function Microspheres. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 27, p. 23369–23379, 2018.
- KUMAR, A.; STEPHENSON, L. D.; MURRAY, J. N. Self-healing coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, n. 3, p. 244–253, 2006.
- LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: A review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484–3504, 2009.
- LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. **Paint and Surface Coating: Theory and Practice**. 2<sup>a</sup> ed. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 1999.
- LARKIN, P. J. Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation. First edition ed. Oxford: Elsevier, 2011.
- LEAL, D. A.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; FERREIRA, M. G. S.; MARINO, C. E. B. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 130, p. 56–63, 2018.
- LEAL, L. H. M. **Fundamentos de Microscopia**. 1ª ed. Rio de Janeiro: EDUERJ, 2000.
- LENDLEIN, A; JIANG, H.; JUNGER, O.; LANGER, R. Light-induced shape-memory polymers. **Nature**, v. 434, p. 879–882, 2005.

- LENDLEIN, A.; KELCH, S. Shape-Memory Effect. **Angewandte Chemie** (**International ed. in English**), v. 41, n. 12, p. 2034–2057, 2002.
- LI, J; JEFFCOATE, C. S.; BIERWAGEN, G. P.; MILLS, D. J.; TALLMAN, D. E. Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings. **Corrosion**, v. 54, n. 10, p. 763-771, 1998.
- LIU, C.; QIN, H.; MATHER, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 16, p. 1543–1558, 2007.
- LUCIANI, A.; COCCOLI, V.; ORSI, S.; AMBROSIO, L.; NETTI, P. A. PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles. **Biomaterials**, v. 29, n. 36, p. 4800–4807, 2008.
- LUO, X.; MATHER, P. T. Shape memory assisted self-healing coating. **ACS Macro Letters**, v. 2, n. 2, p. 152–156, 2013a.
- LUO, X.; MATHER, P. T. Design strategies for shape memory polymers. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 103–111, 2013b.
- LUTZ, A.; VAN DER BERG, O.; VAN DAMME, J.; VERHEYEN, K.; BAUTERS, E.; DE GRAEVE, I.; DU PREZ, F. E.; TERRYN. H. A shape-recovery polymer coating for the corrosion protection of metallic surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 175–183, 2015.
- MA, L.; WANG, J.; ZHANG, D.; HUANG, Y.; HUANG, L.; WANG, P.; QIAN, H.; LI, X.; TERRYN, H. A.; MOL, J. M. C. Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, 15 jan. 2021.
- MARCUS, P. WANG, J.; ZHANG, D.; HUANG, Y.; WANG, P.; QIAN, H.; LI, X.; TERRYN, H. A.; MOL, J. C. A. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. 3<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- MARCUS, P.; MANSFELD, F. B. Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering. 1<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- MENG, Q.; HU, J. A review of shape memory polymer composites and blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 11, p. 1661–1672, 2009.
- MITSUTAKE, H.; POPPI, R. J.; BREITKREITZ, M. C. Raman Imaging Spectroscopy: History, fundamentals and current scenario of the technique. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v.30, n. 11, p. 2243-2258, 2019.
- 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.
- NACE INTERNATIONAL. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. NACE International**. Houston, Texas: 2016. Disponível em: <a href="http://impact.nace.org/">http://impact.nace.org/</a>>.

- NAVARCHIAN, A. H.; NAJAFIPOOR, N.; AHANGARAN, F. Surface-modified poly(methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 132, p. 288–297, 2019.
- PÉREZ, M. H.; ZINUTTI, C.; LAMPRECHT, A.; UBRICH, N.; ASTIER, A.; HOFFMAN, M.; BODMEIER, R.; MAINCENT, P. The preparation and evaluation of poly (ecaprolactone) microparticles containing both a lipophilic and a hydrophilic drug. **Journal of Controlled Release**, v. 65, p. 429–438, 2000.
- 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, 10 set. 2014.
- QIAN, H. XU, D.; DU, C.; ZHANG, D.; LI, X.; HUANG, L.; DENG, L.; TU, Y.; MOL, J. M. C.; TERRYN, H. A. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 5, p. 2355–2364, 2017.
- RAMÍREZ, C.; RICO, M.; TORRES, A.; BARRAL, L.; LOPEZ, J.; MONTERO, B. Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 10, p. 3035–3045, out. 2008.
- REIS, J. S. Uso de sais de lítio e nitrato de cério III em tinta epóxi sobre aço galvanizado para melhoria da proteção contra corrosão. (Mestrado) Universidade de São Paulo, 2022, 122 p.
- REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4<sup>a</sup> ed. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, 2008.
- ROBERGE, P. Corrosion Engineering: Principles and Practices. 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2008.
- ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1999.
- RODRIGUEZ, E. D.; LUO, X.; MATHER, P. T. Linear/network poly(ε-caprolactone) blends exhibiting shape memory assisted self-healing (SMASH). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 152–161, 2011.
- SAMADZADEH, M; HATAMI BOURA, S.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M.; ASHRAFI, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 159–164, 2010.
- SAMADZADEH, M; HATAMI BOURA, S.; PEIKARI, M.; ASHRAFI, A; KASIRIHA, M. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 383–387, 2011.
- SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Springer International Publishing, 2016.

- SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Carbon Steel Corrosion: an Everyday Approach for Chemistry Teaching. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293–296, 2014.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Spectrometric Identifications of Organic Compounds**. Eighth edition ed. Wiley, 2015.
- SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; TREHAN, A. Poly-ε-caprolactone microspheres and nanospheres: An overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, n. 1, p. 1–23, 2004.
- SMITH, G. P. S.; MCGOVERIN, C. M.; FRASER, S. J.; GORDON, K. C. Raman imaging of drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 89, p. 21-41, 2015.
- SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: A review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009.
- STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEŁ, I.; SZCZYGIEŁ, B. Self-healing coatings in anticorrosion applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 23, p. 8041–8051, 2013.
- SURYANARAYANA, C.; RAO, K. C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72–78, 2008.
- THIANGPAK, P.; RODCHANAROWAN, A. Self-Healing Abilities of Shape-Memory Epoxy-Contained Polycaprolactone Microspheres Filled with Cerium(III) Nitrate Coated on Aluminum 2024-T3. **ACS Omega**, v. 5, n. 40, p. 25647–25654, 13 out. 2020.
- ULAETO, S. B.; RAJAN, R.; PANCRECIOUS, J. K.; RAJAN, T. P. D.; PAI, B. C. Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 294–314, 2017.
- VIJAYAN, P.; ALMAADEED, M. A. 'Containers' for self-healing epoxy composites and coating: Trends and advances. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 6, p. 506–524, 2016.
- WALTER, G. W. A critical review of the protection of metals by paints. **Corrosion Science**, v. 26, n. I, p. 27–38, 1986.
- WANG, L. DENG, L.; ZHANG, D.; QIAN, H.; DU, C.; LI, X.; MOL, J. M. C.; TERRYN, H. A. Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 261–268, 2016.
- WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRILAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. 6822, p. 794, 2001.
- WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 10, p. 1217–1256, 2010.

- WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.
- XIAO, X.; XIE, T.; CHENG, Y. T. Self-healable graphene polymer composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 17, p. 3508–3514, 2010.
- XIE, T. Recent advances in polymer shape memory. **Polymer**, v. 52, n. 22, p. 4985–5000, 2011.
- XIE, T.; ROUSSEAU, I. A. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers. **Polymer**, v. 50, n. 8, p. 1852–1856, 2009.
- YAN, M.; GELLING, V. J.; HINDERLITER, B. R.; BATTOCCHI, D.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P. SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings. **Corrosion Science**, v. 52, n. 8, p. 2636–2642, 2010.
- YUAN, D.; BONAB, V. S.; PATEL, A.; MANAS- ZLOCZOWER, I. Self-healing epoxy coatings with enhanced properties and facile processability. **Polymer**, v. 147, p. 196–201, 2018.
- ZHANG, F.; JU, P.; PAN, M.; ZHANG, D.; HUANG, Y.; LI, G.; LI, X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, n. July, p. 74–88, 2018.
- ZHELUDKEVICH, M. L.; SHCHUKIN, D. G.; YASAKAU, K. A.; MOHWALD, H.; FERREIRA, M. G. S. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, 2007.