

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

MARIEL AMPARO FERNANDEZ ARAMAYO

**Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão  
em solução salina**

**São Paulo**

**2023**

MARIEL AMPARO FERNANDEZ ARAMAYO

**Versão Corrigida**

**Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão  
em solução salina**

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutora em Ciências

**São Paulo**

**2023**

MARIEL AMPARO FERNANDEZ ARAMAYO

**Versão Corrigida**

**Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão  
em solução salina**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Doutora em  
Ciências

Área de Concentração:  
Engenharia Química

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

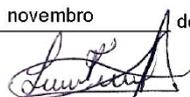
**São Paulo**  
**2023**

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.

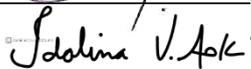
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02 de novembro de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



#### Catálogo-na-publicação

Aramayo, Mariel Amparo Fernandez

Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão em solução salina / M. A. F. Aramayo -- versão corr. -- São Paulo, 2023. 171 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Corrosão 2. Autorreparação 3. Microcápsulas poliméricas 4. Sistema bicomponente epóxi 5. Revestimentos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Nome: ARAMAYO, Mariel Amparo Fernandez

Título: Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão em solução salina.

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Aprovada em: 21/09/2023

#### Banca Examinadora

Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

Instituição: PQI - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Jean Vicente Ferrari

Instituição: PMI - USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Instituição: UFRGS

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Instituição: UFRJ

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Zebhour Panossian

Instituição: IPT

Julgamento: Aprovada

Dedico este trabalho ao meu vovô, Rubén e à minha mãe, Janneth, por serem exemplo de constância e dedicação na minha vida.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por ter guiado e protegido meus passos em este período.

Agradeço a todas as pessoas que de forma direta ou indireta me ajudaram para chegar ao final do meu doutorado. Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina Vieira Aoki, por depositar sua confiança em mim e permitir-me realizar a minha pesquisa da melhor forma possível, além de discutir meus resultados e apoiar as minhas ideias. Estes anos foram um período de muitas experiências e aprendizado.

Ao meu vovô, Dr. Rubén Aramayo Uribe, quem me amou e apoio incessantemente. Lastimosamente, não esteve para ver me finalizar uma etapa mais na minha carreira. A minha eterna gratidão será refletida seguindo seus passos.

Aos meus pais, pelo suporte moral e financeiro durante estes anos. À minha mãe, Dra. Janneth Aramayo por sempre me dar amor e apoio incondicional em cada passo da minha vida. O seu exemplo ilumina e comanda a minha vida. Ao meu pai, Dr. Benigno Fernandez por sempre me apoiar e cuidar.

Ao meu irmão e pessoa favorita, Erick, a quem admiro e amo profundamente. Obrigada por estar sempre para me orientar em tudo. A sua palavra significa tudo para mim.

Aos meus colegas e amigos de laboratório: Felipe, Fernando, Daniel, Jivago, Brunela e Suelen. Obrigada pelo companheirismo e aprendizado.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, pela amizade, atenção e suporte durante estes anos. Obrigada Elisete Alves de Monteiro, Antônio Carlos Monteiro, Priscila Carvalho, Tadeu Frutuoso, Walter Martins de Paula, Denilson de Araújo Azarias, Iván, Graça e Alexandre.

Ao Rehan pelo apoio e pelos momentos de descontração. Ao Aras pela amizade e bons momentos durante a etapa final no meu doutorado.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por fornecerem a infraestrutura e o curso de pós-graduação, criando um ambiente idôneo para o desenvolvimento de ideias e conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - 88887.507764/2020-00.

## RESUMO

ARAMAYO, M. A. F. **Desenvolvimento de tintas com propriedades de autorreparação sob imersão em solução salina.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

A proteção de substratos metálicos mediante a aplicação de sistemas de pintura é o método mais comum e eficaz para protegê-los da corrosão. Porém, durante a vida útil desse sistema de pintura, pela ocorrência de um dano mecânico, a tinta pode ser destacada do metal e como já não pode atuar como uma barreira física entre as espécies agressivas do ambiente e o metal, inicia-se um ataque corrosivo inesperado. Em instalações offshore, a manutenção dos sistemas de pintura é um problema recorrente que envolve custos associados elevados e muitas vezes implica em dificuldades na sua execução. O desenvolvimento de sistemas autorreparadores é uma alternativa para aplicar pinturas que prescindam da intervenção humana e que sejam capazes de se autorreparar, aumentando os intervalos entre manutenções e, em consequência, diminuindo custos operacionais. Uma tinta autorreparadora aplicada sobre o substrato, o protege em toda sua extensão e ante um eventual dano mecânico, o sistema de cápsulas libera o seu conteúdo e se forma um novo filme polimérico que impede o contato do metal com o meio, no local do defeito. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de microcápsulas contendo um sistema epóxi bicomponente autorreparador, que incorporado em uma tinta comercial a torna uma tinta com propriedades autorreparadoras, visando a aplicação dessa tinta em estruturas de aço-carbono em offshore, sob imersão. Dois tipos de microcápsulas, que compõem o sistema bicomponente, foram sintetizadas. Uma cápsula com paredes de poli(ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi com um diluente reativo e a outra de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina epóxi que é uma amina de ação rápida. Ambas as microcápsulas foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura em sua morfologia, por difração a laser para a distribuição de tamanhos e espectroscopia na região de infravermelho para sua caracterização química. A percentagem mássica de encapsulamento dos agentes reparadores e a determinação da massa das paredes das microcápsulas foi avaliada por extração por solvente e por análise termogravimétrica. Essa última técnica também foi utilizada para analisar a resistência térmica das microcápsulas.

A vida de prateleira das cápsulas foi monitorada por microscopia eletrônica de varredura durante oito meses e, por 2D Raman Confocal Imaging, determinou-se a distribuição química dos componentes da casca-núcleo em ambas as cápsulas após dez meses de armazenamento à temperatura ambiente. A avaliação do efeito autorreparador da tinta foi realizada sob imersão, pelas técnicas de varredura de eletrodo vibratório (SVET), espectroscopia de impedância eletroquímica e pelo ensaio de corrosão sob imersão em corpos de prova pintados e com defeito provocado. Os últimos dois ensaios foram efetuados em solução de NaCl 3,5 %. Nos mapas de densidades de correntes iônicas por meio da técnica de varredura de eletrodo vibratório, observou-se que menores densidades de corrente iônica foram obtidas nos corpos de prova pintados e contendo microcápsulas durante 24 horas de imersão. Nos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica pôde-se evidenciar a autorreparação no local do defeito até 12 horas de imersão. Após esse tempo, a proteção contra a corrosão foi diminuindo à medida que aumentava o tempo de imersão na solução salina. Ainda assim o sistema de pintura com microcápsulas contendo o sistema bicomponente apresentou uma diminuição no processo de corrosão comparado com o sistema de pintura sem microcápsulas. Resultado que foi coerente e complementar com os resultados dos ensaios de imersão (por 360 horas e 1056 horas). Tais ensaios revelaram que os corpos de prova revestidos e sem as microcápsulas, apresentaram o dobro de áreas corroídas em torno do defeito comparado com os corpos de prova revestidos e contendo as microcápsulas, o que permite concluir que o sistema epóxi bicomponente autorreparador foi encapsulado com sucesso para posteriormente ser caracterizado por várias técnicas. Além disso, não somente foi conseguida uma redução no tamanho das microcápsulas e na espessura de parede delas, mas também foi aprimorada a percentagem mássica de encapsulamento dos agentes reparadores dentro das microcápsulas em comparação com estudos anteriores, da literatura. Por fim, ambas as cápsulas foram incorporadas numa tinta epóxi comercial, produzindo assim, uma tinta com poder de autorreparação para imersão em solução salina.

Palavras-chave: Corrosão, Revestimento autorreparador, Sistema bicomponente, Microcápsulas poliméricas, Resina epóxi, Endurecedor à base de amina, Confocal Raman Imaging, Monitoramento da vida de prateleira das cápsulas

## ABSTRACT

ARAMAYO, M. A. F. **Development of paints with self-healing properties under immersion in saline solution.** 2023. Thesis (Doctorate in Chemical Engineering) - Department of Chemical Engineering at the Polytechnic School of the University of São Paulo, São Paulo, 2023.

Paint systems are the most popular and effective method of protecting metal substrates against corrosion. However, during the lifetime of this paint system, due to mechanical damage, the paint can be detached from the metal and since it can no longer act as a physical barrier between aggressive species in the environment and the metal, it triggers in an unexpected corrosive attack. In offshore installations, the maintenance of painting systems is a recurring problem that involves high associated costs and often implies challenges in execution. The development of self-repairing systems is an alternative for applying paints that do not require human intervention and that are capable of self-repairing, increasing maintenance intervals and, consequently, reducing operating costs. A self-repairing paint applied to the substrate protects it throughout its length and, in the event of mechanical damage, the capsule system releases its contents and forms a polymeric film that prevents contact between the metal and the environment at the site of the defect. The objective of this work is the creation of microcapsules containing an epoxy dual-component system which incorporated into a commercial epoxy paint produces a paint with self-healing properties, aiming the application of this paint on carbon steel structures in offshore under immersion in saline solutions. Two types of microcapsules, which compose the bicomponent system, were synthesized. One capsule with walls of poly (urea-formaldehyde-melamine) containing the epoxy resin with a reactive diluent and the other one, of polymethylmethacrylate containing the epoxy resin hardener which is a fast-acting amine. Both microcapsules were characterized by optical and scanning electron microscopy in their morphology. Laser diffraction was used for studying size distribution and spectroscopy in the infrared region for chemical identification of the capsules. The core content of repairing agents and the mass loss of the microcapsules was calculated by solvent extraction and thermogravimetric analysis. This last technique was also used to analyze the thermal resistance of the microcapsules. The shelf-life of the capsules was monitored by scanning electron microscopy during eight months and, by Confocal 2D Raman Imaging was possible to determine the

components distribution of shell-core of capsules after ten months of storage at room temperature. The evaluation of the self-healing effect of the paint was carried out under immersion using scanning vibrating electrode technique, electrochemical impedance spectroscopy and the corrosion test under immersion on painted samples with intentionally damaged sites. The last two tests were carried out in 3.5% NaCl solution. Lower ionic current densities were observed by scanning vibrating electrode technique, in coated samples containing microcapsules during 24 hours of immersion. The results of the electrochemical impedance spectroscopy showed self-repair at the defect site for up to 12 hours of immersion. After this time, the corrosion protection decreased as the immersion time increased in the saline solution. Even considering that, the paint system with the microcapsules exhibit decrease in the corrosion process compared to the paint system without the microcapsules. This result was coherent and complementary with the results of the immersion tests (for 360 hours and 1056 hours). Those tests revealed that the coated samples without the microcapsules had the double of corroded areas around the defect compared to the coated samples containing the microcapsules. Therefore, the epoxy dual-component system was successfully encapsulated to be further characterized by various techniques. In addition, not only was achieved a reduction in microcapsules size and shell wall thickness, but also similar % core content of the healing agents within the microcapsules compared to previous studies in the literature. Finally, both capsules were successfully incorporated into a commercial epoxy paint to produce a paint with self-healing properties for immersion in saline solution.

**Keywords:** Corrosion, Self-healing coating, Dual-component system, Polymer microcapsules, Epoxy resin, Amine-based hardener, Confocal Raman Imaging, Microcapsules shelf-life monitoring.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Custo anual estimado de corrosão em cinco categorias da indústria nos Estados Unidos .....	6
Figura 2 - Zonas de corrosão na água do mar em função da profundidade .....	9
Figura 3 - Reação química da obtenção de uma resina epóxi a partir da Epícloridrina e do Bisfenol A.....	14
Figura 4. Reação química da obtenção de uma resina epóxi curada a partir da resina epóxi e uma amina como endurecedor .....	15
Figura 5 – Esquema de pintura de três camadas sobre um substrato metálico.....	17
Figura 6 - Etapas de autorreparação de um revestimento aditivado com microcápsulas poliméricas contendo um formador de filme.....	23
Figura 7 - Cinco tipos de sistemas de autorreparação baseados em microcápsulas do tipo formadores de filme.....	24
Figura 8 – Desenho esquemático do processo de encapsulamento de um agente de reparação pelo método de polimerização <i>in situ</i> .....	26
Figura 9 – Desenho esquemático do processo de encapsulamento de um agente de reparação pelo método de evaporação de solvente.....	27
Figura 10 – Imagens do MEV do local do defeito no revestimento sem cápsulas a) após a realização do corte e b) após 48 horas de imersão; imagens do MEV do defeito provocado no revestimento contendo cápsulas c) após a realização do corte e d) após 48 horas de imersão, tudo em solução de NaCl 10 %.....	33
Figura 11 - Liberação relativa do núcleo de diisocianato de hexametileno (HDI) das microcápsulas de poliureia em diferentes solventes durante um período de 24 horas .....	34
Figura 12 - Imagens fotográficas dos corpos de prova com defeito sem cápsulas a) em 0 horas de imersão e b) após 48 horas de imersão; imagens fotográficas dos corpos de prova com defeito e com cápsulas c) em 0 horas de imersão e d) após 48 horas de imersão, tudo em água do mar sintética .....	43
Figura 13 – Diagramas de circuitos equivalentes para um substrato metálico revestido a) sem defeito mecânico, b) com defeito mecânico.....	45
Figura 14 - Diagrama de $\log  Z  \times \log f$ para amostras de aço-carbono revestidas com tinta epóxi sem microcápsulas e sem defeito, e tinta epóxi aditivada com cápsulas em	

diferentes concentrações mássicas; todas as amostras foram imersas em solução de NaCl 12%.....	47
Figura 15 -Diagramas de log  Z  x log f para revestimentos epóxi danificados mecanicamente, imersos em solução de NaCl 3,5 % por 120 horas, a) sem e b) com sistema bicomponente aditivado na concentração de 15 % em massa.....	48
Figura 16 - Diagramas de Bode para sistemas de pinturas sem aditivos e com a incorporação do aditivo bicomponente autorreparador em concentrações mássicas de 10 % e 15 %, imersos em NaCl 0,1 mol/L após 48 horas e 7 dias .....	49
Figura 17 - Representação esquemática do fenômeno eletroquímico ocorrido durante a corrosão um metal revestido pela técnica de SVET .....	51
Figura 18 – Micrografias ópticas e seus respectivos mapas de SVET para corpos de prova danificados e revestidos em uma tinta epóxi com e sem microcápsulas poliméricas, para até 13 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L .....	53
Figura 19 – Imagem esquemática dos tipos de falhas em revestimentos aplicados sobre substratos sólidos em função dos tipos de arrancamentos observados .....	55
Figura 20 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura de uma microcápsula de poli (ureia-formaldeído) contendo resina epóxi.....	57
Figura 21 – Esquema dos tipos de varredura para poder obter imagens composicionais mediante espectroscopia Raman a partir de espectros pelo método de (a) mapeamento por ponto em profundidade, (b) mapeamento por varredura de uma linha em profundidade e (c) obtenção de imagem no plano NM .....	59
Figura 22 - Distribuição de tamanho das a) microcápsulas de PUF e b) microcápsulas de PUF modificadas com melamina.....	61
Figura 23 - Curvas de TGA do endurecedor e resina epóxi puros, da casca de PMMA e das cápsulas intactas contendo o endurecedor e contendo a resina epóxi .....	62
Figura 24 – Fluxograma de etapas do presente trabalho .....	64
Figura 25 – Imagem fotográfica do microscópio óptico OlympusBX60M.....	67
Figura 26 – Imagem fotográfica do microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 da marca Tescan .....	68
Figura 27 – Imagem fotográfica do analisador de distribuição de tamanho de partícula modelo Mastersizer 3000E da marca Malvern Analyticals .....	69
Figura 28 – Imagem fotográfica do espectrômetro de infravermelho, modelo Alpha II da marca Bruker .....	70

Figura 29 - Imagem fotográfica do espectrômetro Raman modelo Alpha 300R, marca Witec.....	70
Figura 30 – Imagem fotográfica do equipamento de análise termogravimétrica modelo STA 449 F3 da marca Netzsch .....	72
Figura 31 - Máscara para a realização das medidas de espessura seca nas chapas de aço-carbono pintadas.....	75
Figura 32 – Imagens fotográficas dos medidores de a) espessura de camada úmida da marca MEDTED e b) espessura de camada de seca da marca Fisher .....	76
Figura 33 - Ferramenta de punção manual utilizada para realização dos defeitos nas chapas pintadas.....	77
Figura 34 – Imagem fotográfica da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas de EIE, modelo PTC1 da Gamry.....	78
Figura 35 - Imagem fotográfica do equipamento utilizado nas medidas de SVET, marca Applicable Electronics Inc .....	79
Figura 36 – Corpos de prova pintados submetidos ao ensaio de corrosão sob imersão em solução de NaCl 3,5 % em um tanque com capacidade de 80 L, à temperatura ambiente .....	80
Figura 37 - Comparação do tempo de secagem ao toque, sob imersão, das lâminas imersas em solução de NaCl 3,5% .....	83
Figura 38 - Imagens das lâminas de vidro contendo os filmes de sistemas bicomponentes após serem imersos em solução de NaCl 3,5% .....	84
Figura 39 – Imagens fotográficas das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina), a) após serem filtradas a vácuo; b) armazenadas no diluente da tinta...	86
Figura 40 – Imagem fotográfica das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina após a lavagem com água deionizada e posterior filtração..	87
Figura 41 – Imagens do microscópio óptico das microcápsulas contendo a resina epóxi, a) antes de serem pressionadas; b) logo após serem pressionadas com uma espátula .....	88
Figura 42 - Imagens do microscópio óptico das microcápsulas contendo o endurecedor da resina, a) antes de serem pressionadas contra a lamínula de vidro; b) logo após serem pressionadas .....	89
Figura 43 - Imagens por MEV das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi a) antes de serem quebradas; b) após serem quebradas.....	90

Figura 44 - Imagens por MEV das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina epóxi a) antes de serem quebradas; b) após serem quebradas .....	90
Figura 45 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de volume acumulado das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.....	92
Figura 46 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de volume acumulado das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor.....	93
Figura 47 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para a) microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi; b) a resina epóxi; c) parede de poli (ureia- formaldeído-melamina) .....	95
Figura 48 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para a) microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor, b) endurecedor, c) casca de polimetilmetacrilato .....	97
Figura 49 – Curvas de TGA de perda de massa de a) resina epóxi (preto), casca de poli (ureia-formaldeído-melamina) (laranja), MC_RES (rosa); b) TGA análise e correspondente primeira derivada (DTG) das microcápsulas contendo resina epóxi; curvas de perda de massa TGA/DTG da c) resina epóxi pura, d) n-butyl glicidil éter, e) mistura de resina epóxi e DBE, e f) casca de PUFM.....	101
Figura 50 - Curvas de TGA de perda de massa do a) endurecedor à base de poliamina (verde), casca de polimetilmetacrilato (lilá), MC_END (azul); b) TGA análise e correspondente à primeira derivada (DTG) das microcápsulas contendo o endurecedor; curvas de perda de massa TGA/DTG do c) endurecedor à base de poliamina e, d) casca de PMMA.....	103
Figura 51 – Imagens de MEV com diferentes aumentos e medidas do tamanho das microcápsulas de PUFM contendo a resina epóxi (a0) após serem fabricadas, e armazenadas à temperatura ambiente após (a1-a2) 1 mês, e após seu armazenamento no diluente da tinta à temperatura ambiente após (b1-b2) 2 meses, (c1-c2) 4 meses e (d1-d2) 8 meses.....	106
Figura 52 - Imagens de MEV com diferentes aumentos e medidas do tamanho das microcápsulas de PMMA contendo o endurecedor à base de poliamina após (a1) serem fabricadas, e após (a2-a3) 8 meses de armazenamento em um frasco de vidro fechado e à temperatura ambiente.....	107
Figura 53 - a) Imagem de microscópio confocal da microcápsula contendo resina epóxi com a linha de seção de análise; (b) Mapa 2D de composição de uma microcápsula	

contendo resina epóxi com a distribuição química da casca de PUFM (cor cinza claro) e do núcleo (resina epóxi-cor vermelha); c) espectros Raman da resina epóxi diluída (vermelho), da casca de PUFM (cinza claro) e do diluente da tinta epóxi comercial (azul).....	108
Figura 54 - a) Imagem obtida, com microscópio confocal Raman, das microcápsulas contendo o endurecedor e com a imagem sobreposta do mapeamento composicional 2D de uma microcápsula de PMMA contendo o endurecedor; b) mapeamento 2D de uma microcápsula com paredes de PMMA (cor laranja) contendo o endurecedor à base de poliamina (cor verde); c) espectros da casca de PMMA (laranja) e do núcleo do endurecedor de poliamina (verde).....	109
Figura 55 – a) imagem obtida por MEV da superfície do aço-carbono empregado para os diferentes ensaios; b) micrografia da superfície do aço-carbono com medidas do perfil de rugosidade criado por jateamento abrasivo .....	110
Figura 56 - Defeito mecânico realizado com o auxílio de uma ferramenta de punção manual sobre os corpos de prova pintados. a) imagem fotográfica do defeito; b) imagem do defeito no microscópio óptico .....	112
Figura 57 – Diagramas de Bode de módulo de Z e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do Sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico provocado após 6 horas e 12 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	113
Figura 58 - Diagramas de Bode $\log  Z $ e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico provocado após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	115
Figura 59 - Diagramas de Bode e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico induzido após 168 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %.....	116
Figura 60 – Imagem de microscopia óptica do corpo de prova com o defeito provocado após 1 hora de imersão e mapas de densidade de corrente iônica ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ) para o mesmo corpo de prova revestido e sem microcápsulas após 1 h, 6 h, 12 h, 16 h, 20h e 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L .....	117
Figura 61 -Imagem de microscopia óptica do corpo de prova com o defeito provocado após 1 hora de imersão e mapas de densidade de corrente iônica ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ) para o	

mesmo corpo de prova revestido e com microcápsulas após 1 h, 6 h, 12 h, 16 h, 20h e 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L .....	118
Figura 62 - Imagens fotográficas de ferramentas utilizadas para a realização de defeitos provocados com suas respectivas imagens obtidas por microscopia óptica das pontas e a medida das suas larguras para a) o estilete e b) buril .....	119
Figura 63 - Imagens fotográficas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador, após 360 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % à temperatura ambiente .....	121
Figura 64 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador após o destacamento da tinta a partir da região do defeito e suas respectivas regiões do defeito tratadas com software Image J para análise quantitativa da área corroída na região em torno do defeito, após 360 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	122
Figura 65 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador, após lavagem com água destilada, e 1056 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % à temperatura ambiente .....	123
Figura 66 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador após o destacamento da tinta a partir da região do defeito e imagens obtidas por software, para análise quantitativa da área corroída na região de destacamento em torno do defeito provocado, após 1056 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	125
Figura 67 - Resultados do ensaio de aderência por <i>pull-off</i> para três amostras revestidas, umas contendo microcápsulas e outras não, sem terem sido submetidas ao ensaio de imersão .....	127
Figura 68 – Resultados do ensaio de aderência por <i>pull-off</i> para três amostras revestidas, umas contendo microcápsulas e outras não, após do ensaio de imersão de 360 horas em solução de NaCl 3,5 % .....	128

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Principais íons presentes na composição típica da água do mar .....	7
Tabela 2- Ingredientes ativos dos produtos testados com suas respectivas siglas do sistema bicomponente. ....	65
Tabela 3 - Sistemas de pinturas aplicados sobre as chapas de aço-carbono para o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	80
Tabela 4 - Esquema dos testes realizados para determinar o sistema bicomponente adequado a encapsular.....	82
Tabela 5 - Diâmetros volumétricos Dv10, Dv50, Dv90 obtidos para as microcápsulas de (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi e para as microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor .....	91
Tabela 6 - Picos de absorção característicos dos grupos funcionais presentes nas estruturas das MC_RES, da resina epóxi e da parede de PUFM.....	95
Tabela 7 - Picos de absorção característicos dos grupos funcionais nas estruturas das MC_END, do endurecedor à base de poliamina e da parede de PMMA .....	97
Tabela 8 - Reunião de resultados de trabalhos sobre microencapsulamento de endurecedor à base de amina em microcápsulas com parede de polimetilmetacrilato .....	99
Tabela 9 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para espécies liberadas ou degradadas de microcápsulas contendo a resina epóxi (Figura 47 b).....	102
Tabela 10 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para espécies liberadas ou degradadas de microcápsulas contendo o endurecedor (Figura 48 b) .....	104
Tabela 11 - Valores médios e desvio padrão de espessura de camada seca da tinta aplicados nos corpos de prova empregados para os diferentes ensaios .....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ASTM	American Society of Techniques and Materials
DCPD	Diciclopentadieno
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
ECS	Espessura de camada seca
ECU	Espessura de camada úmida
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HDI	Hexametileno diisocianato
HMDI	4,40-bis-metileno-ciclo-hexano diisocianato
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer
MC_END	Microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina epóxi
MC_RES	Microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi
MDI	Metileno difenil diisocianato
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscopia óptica
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NaCl	Cloreto de sodio
PMMA	Polimetilmetacrilato
PU	Poliureia
PUF	Poli (ureia-formaldeído)
PUFM	Poli (ureia-formaldeído-melamina)
SVET	Técnica varredura de eletrodo vibratório
TEPA	Tetraetileno pentamina

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	OBJETIVOS .....	3
2.1	Objetivo geral .....	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3.	REVISÃO DE LITERATURA .....	5
3.1	Custos envolvidos na corrosão.....	5
3.2	Corrosão em água do mar.....	7
3.3	Proteção por barreira do aço-carbono revestido e imerso na água do mar.....	8
3.3.1	Mecanismos de proteção contra a corrosão de revestimentos orgânicos.....	10
3.3.2	Componentes de um revestimento orgânico anticorrosivo .....	12
3.3.2.1	Pigmentos, diluentes e aditivos.....	12
3.3.2.2	Resina.....	13
3.3.2.2.1	Resinas epóxi.....	14
3.3.3	Propriedade de adesão de revestimentos quando imersos em água .....	17
3.3.4	Revestimentos orgânicos para condição de imersão.....	19
3.4	Desenvolvimento de revestimentos orgânicos com propriedades autorreparadoras .....	21
3.4.1	Obtenção de microcápsulas poliméricas .....	25
3.4.1.1	Sistema monocomponente autorreparador em condição de exposição sob imersão.....	32
3.4.1.2	Sistema bicomponente autorreparador.....	37
3.4.1.2.1	Sistema bicomponente autorreparador em condição de exposição atmosférica.....	38
3.4.1.2.2	Sistema bicomponente autorreparador em condição de exposição sob imersão.....	41
3.5	Ensaio por técnicas eletroquímicas para a avaliação do efeito de autorreparação no revestimento.....	44

3.5.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	44
3.5.2	Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).....	50
3.6	Ensaio de desempenho de revestimentos.....	54
3.7	Ensaio de aderência do revestimento ao substrato metálico por <i>pull-off</i> .....	55
3.8	Técnicas de caracterização das microcápsulas sintetizadas.....	56
3.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
3.8.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	57
3.8.3	Espectroscopia Raman .....	58
3.8.4	Tamanho de partículas por difração a laser.....	60
3.8.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	61
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1	Materiais.....	63
4.2	Métodos .....	63
4.2.1	Escolha do sistema bicomponente a ser encapsulado mediante testes de imersão.....	64
4.2.2	Síntese das microcápsulas poliméricas que compõem o sistema bicomponente autorreparador .....	65
4.2.2.1	Obtenção das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi .....	65
4.2.2.2	Obtenção das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor.....	66
4.2.3	Caracterização de ambas as microcápsulas que compõem o sistema bicomponente.....	67
4.2.3.1	Verificação da liberação do agente reparador por microscopia óptica (MO).....	67
4.2.3.2	Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	68
4.2.3.3	Determinação da distribuição do tamanho das microcápsulas por difração a laser .....	68

4.2.3.4	Caracterização por espectroscopia de infravermelho e transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	69
4.2.3.5	Caracterização por espectroscopia Raman .....	70
4.2.3.6	Determinação da quantidade de resina e endurecedor encapsulado, análise térmica e vida de prateleira das microcápsulas.....	71
4.3	Preparação superficial dos corpos de prova de aço-carbono .....	72
4.4	Teste de imersão dos corpos de prova pintados em solução de NaCl 3,5 % .....	73
4.5	Estudo do sistema autorreparador incorporado na tinta .....	74
4.5.1	Incorporação das microcápsulas na tinta epóxi comercial .....	74
4.5.2	Aplicação da tinta epóxi comercial com as microcápsulas incorporadas sobre chapas de aço-carbono e medida de espessura de camada seca da tinta .....	75
4.5.3	Realização dos defeitos nas chapas pintadas para as medidas de EIE .....	76
4.5.4	Avaliação do efeito autorreparador (“self-healing”) por espectroscopia de impedância eletroquímica .....	77
4.5.4.1	Avaliação do efeito autorreparador (“self-healing”) pela técnica de eletrodo vibratório de varredura (SVET) .....	78
4.5.4.2	Avaliação do efeito autorreparador por ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % .....	79
4.5.5	Teste de aderência por tensão de arrancamento (teste pull-off) realizado nas chapas de aço-carbono pintadas .....	81
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
5.1	Seleção do sistema bicomponente autorreparador a ser encapsulado .....	82
5.2.1	Caracterização das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi (MC_RES).....	86
5.2.2	Caracterização das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor (MC_END) .....	87
5.2.3	Caracterização e verificação da liberação do conteúdo de ambas as microcápsulas por microscopia óptica .....	88
5.2.4	Caracterização morfológica das microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	89

5.2.5	Determinação da distribuição do tamanho das microcápsulas por difração a laser .....	91
5.2.6	Caracterização química por espectroscopia na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das microcápsulas .....	93
5.2.7	Determinação da porcentagem de agente reparador encapsulado e avaliação da resistência térmica das microcápsulas .....	98
5.2.8	Avaliação da vida de prateleira de ambas as microcápsulas por MEV.....	104
5.2.9	Avaliação da vida de prateleira de ambas as microcápsulas por análise em 2D Raman Imaging.....	107
5.3	Caracterização da superfície das chapas de aço-carbono utilizadas para todos os ensaios.....	109
5.4	Medidas de espessura de camada seca da tinta nos corpos de prova pintados .....	110
5.5	Avaliação do efeito autorreparador por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	111
5.6	Avaliação do efeito autorreparador por técnica de varredura por eletrodo vibratório.....	116
5.7	Avaliação do efeito autorreparador por ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % por 360 horas e 1056 horas .....	119
6.	CONCLUSÕES .....	129
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	132
	REFERÊNCIAS .....	133
	ANEXOS.....	149

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais e as estruturas metálicas sofrem corrosão, implicando enormes perdas econômicas e industriais. Um dos fatores que influencia na velocidade de corrosão dos metais é o meio ao qual estão expostos (DE LA FUENTE et al., 2011; ZAKI, 2006). Sendo consideradas as atmosferas marinha ou marinha/industrial como as atmosferas onde as estruturas apresentam corrosividade extrema, conforme a categoria CX da norma ISO 9223:2012 (ISO, 2012).

Um dos métodos mais comuns de proteção dos materiais metálicos é mediante a aplicação de camadas de revestimentos ou tintas para assim criar uma barreira física entre as espécies agressivas do meio e o substrato metálico. Em instalações e estruturas offshore submersas, na norma ISO 12944-5:2017 (ISO, 2017), se recomenda a aplicação de camadas de revestimento epóxi, isso devido a seu excelente desempenho na proteção contra a corrosão para diferentes metais. Porém, durante a vida útil da tinta, essa pode sofrer impactos, arranhões ou algum tipo de dano mecânico e onde a tinta foi removida se desencadeará o processo corrosivo. Como o objetivo é não deixar exposto o metal ao meio, técnicas de manutenção periódicas são aplicadas.

Como uma alternativa para fazer frente contra esse problema, em nível mundial, diversos grupos de pesquisa estão desenvolvendo sistemas capazes de se autorreparar mediante a formação de um filme polimérico no local do dano, onde foi retirada a tinta. Esses sistemas autorreparadores são formados por microcápsulas poliméricas que armazenam agentes de reparação. Os sistemas monocomponentes autorreparadores tem sido os mais explorados até agora, porque além de apenas encapsular-se um único agente reparador líquido, as reações de polimerização podem ser induzidas pelo oxigênio do ar, umidade, luz ou calor (LIU *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2016, 2018; THANAWALA *et al.*, 2014; YANG; HUANG, 2011).

Os sistemas bicomponentes autorreparadores por outro lado, têm sido pouco explorados devido à complexidade que implica a reparação autônoma na região do defeito e a dificuldade para o encapsulamento tanto da resina epóxi quanto do seu endurecedor. No entanto, após serem superadas essas limitações, os sistemas

bicomponentes seriam muito vantajosos, porque além de possuírem a mesma natureza química que a tinta aplicada (no caso de tinta epóxi e microcápsulas contendo resina epóxi), se autorreparariam na região do defeito mecânico localizado (ZHANG *et al.*, 2018).

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um revestimento autorreparador com a incorporação de um sistema bicomponente epóxi encapsulado numa tinta epóxi comercial para imersão, com vistas à aplicação sobre qualquer estrutura de aço-carbono que seja pintada e utilizada sob imersão em solução salina. Para tanto, antes de incorporar as microcápsulas poliméricas, que compõem o sistema bicomponente, caracterizações visuais, químicas e morfológicas foram realizadas em ambas as cápsulas. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, técnica de varredura de eletrodo vibratório e ensaios de corrosão sob imersão em chapas de aço-carbono pintadas, com e sem microcápsulas, com diferentes tempos de imersão e defeitos provocados, permitiram avaliar o efeito autorreparador do sistema bicomponente encapsulado para a minimização da propagação da corrosão.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema bicomponente epóxi de autorreparação formado por dois tipos de microcápsulas poliméricas para serem incorporadas em uma tinta epóxi comercial, cuja aplicação é proteger da corrosão as estruturas e/ou equipamentos de aço-carbono que se encontram sob total imersão em solução de NaCl 3,5 %, referindo-se à salinidade da água do mar.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- Selecionar o sistema bicomponente, isto é, uma resina epóxi e um endurecedor da resina epóxi, que permita a formação de um filme polimérico em condição de imersão em solução de NaCl 3,5 %.
- Desenvolver um sistema bicomponente epóxi de autorreparação, pelo microencapsulamento da resina epóxi e do endurecedor da resina epóxi, previamente selecionados, para sua posterior incorporação na primeira camada do sistema de pintura aplicado.
- Estudar e caracterizar ambas as microcápsulas por diferentes técnicas com relação à morfologia delas, à fração mássica de armazenamento do agente reparador, à estrutura química de composição, à resistência térmica, à vida de prateleira, à distribuição química dos componentes da estrutura núcleo-casca e à distribuição de tamanho delas.
- Aplicar duas camadas de tinta epóxi sobre chapas de aço-carbono (com preparação superficial adequada). A primeira camada de tinta podendo ter incorporado o sistema bicomponente epóxi encapsulado, ou não. A segunda camada aplicada somente com tinta epóxi e medir as espessuras de camada seca de todos os corpos de prova pintados.

- Avaliar a aderência da tinta epóxi ao aço-carbono pelo teste de *pull-off*, em corpos de prova (contendo ou não as microcápsulas) que foram submetidos ao ensaio de corrosão sob imersão em solução de NaCl 3,5 %, ou não.
- Estudar sob imersão, pelas técnicas de varredura de eletrodo vibratório (SVET), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por ensaio de imersão, (os últimos dois em solução de NaCl 3,5 %), o efeito e eficiência do efeito autorreparador do sistema bicomponente epóxi incorporado na tinta epóxi comercial, e compará-los com o sistema pintado somente com a tinta epóxi comercial não aditivada, simulando estruturas de aço-carbono pintadas utilizadas em offshore imersas em água de mar.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

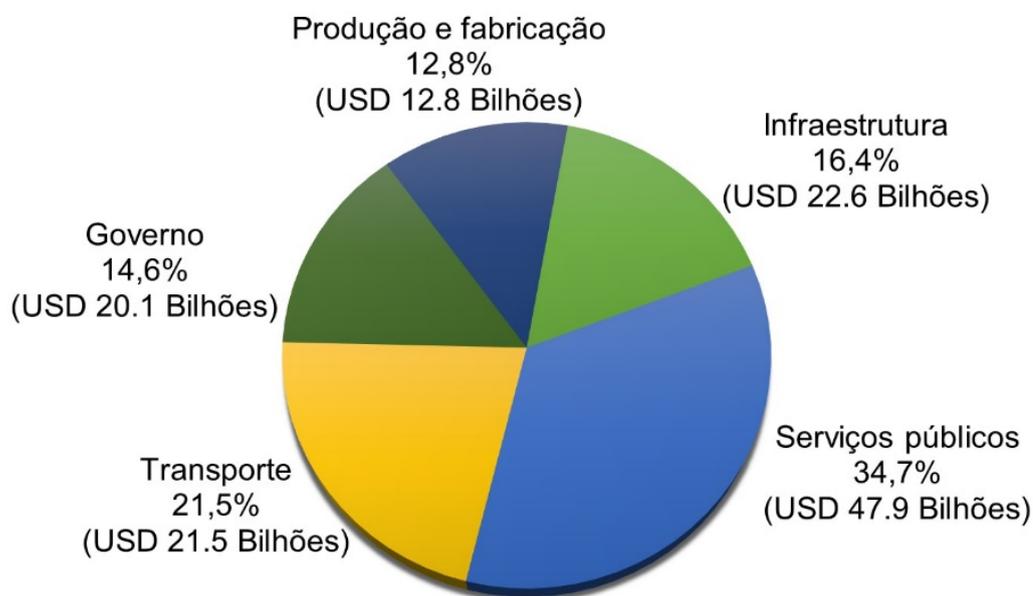
#### 3.1 Custos envolvidos na corrosão

A corrosão é um dos maiores problemas que a indústria enfrenta diariamente, já que causa inúmeras perdas econômicas, pois deteriora de tal forma os metais que compromete a sua função e, em consequência, seu uso (LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MARCUS *et al.*, 2012; ZAKI, 2006; ZHANG *et al.*, 2018). Os custos que geram essas perdas econômicas são repassados aos consumidores na medida em que os produtores ou fornecedores dos bens ou serviços sofrem com os mencionados custos de corrosão (FONTANA, 1987; KOCH, 2017; NAZEER; MADKOUR, 2018).

A corrosão pode gerar custos tanto de forma direta como indireta. Por exemplo, quando ocorre um caso grave de corrosão que pode causar danos pessoais ou ambientais, a solução é substituir o equipamento corroído, o que representa um custo direto. No entanto, essa substituição requer a paralisação da linha de processo que utiliza esse equipamento, resultando frequentemente na interrupção da produção e, conseqüentemente na geração de custos indiretos. Como os custos diretos de corrosão são mais fáceis de quantificar, vários estudos foram reportados nos últimos anos (KOCH, 2017; NACE INTERNATIONAL, 2002, 2016).

No ano 2002, divulgou-se um estudo de dois anos sobre os custos diretos associados à corrosão em metais em quase todos os setores industriais dos Estados Unidos. Os resultados do estudo mostraram que o custo total anual estimado extrapolado de corrosão nos EUA foi de US\$ 276 bilhões, o que era aproximadamente o 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) do país. A economia dos Estados Unidos foi dividida em cinco categorias principais, cuja somatória foi de USD 137,9 bilhões por ano, como pode ser observado na Figura 1. Essas categorias, a sua vez, foram subdivididas em outras vinte e seis categorias (NACE INTERNATIONAL, 2002). Porém, nesse estudo não foi contemplada uma classificação explícita destinada aos custos de corrosão no setor marítimo, que é justamente o ambiente onde ocorrem os processos corrosivos estudados neste trabalho.

Figura 1 – Custo anual estimado de corrosão em cinco categorias da indústria nos Estados Unidos



Fonte: Adaptado de Nace International (2002).

Um outro estudo foi divulgado no ano de 2016 pela *NACE International* denominado *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT)*. Os autores concluíram que o custo total direto estimado da corrosão em nível mundial era de US\$ 2,5 trilhões por ano, que era equivalente ao 3,4 % do produto interno bruto global do planeta em 2013. Também afirmaram que esse custo total direto poderia ser economizado em até 35 %, se procedimentos corretos fossem sempre adotados (NACE INTERNATIONAL, 2016).

Ante a falta de informação sobre os custos relacionados ao setor marítimo, no ano 2018, foi divulgado o custo total estimado da corrosão marítima em todo o mundo. Reportaram que dito custo estava entre US\$ 50 bilhões e US\$ 80 bilhões por ano (NACE INTERNATIONAL, 2018). Portanto, o uso de produtos com um elevado desempenho e qualidade são indispensáveis para a proteção da corrosão em estruturas metálicas em ambiente marinho, e consequente minimização dos custos totais diretos e indiretos (FONTANA, 1987; NACE INTERNATIONAL, 2016).

### 3.2 Corrosão em água do mar

A água do mar é uma mistura complexa que contém diferentes sais, gases dissolvidos, oligoelementos (compostos químicos presentes em concentrações infinitesimais como ferro, manganês, fósforo, entre outros), sólidos em suspensão, matéria orgânica decomposta e organismos vivos (POWELL, 2012). Na sua composição, estão presentes praticamente quase todos os elementos químicos da crosta terrestre. No entanto, onze dos constituintes representam 99,99 % do total de solutos, sendo os íons cloretos, o maior constituinte, como pode-se observar na Tabela 1 (MILLERO *et al.*, 2008; ZAKI, 2006).

Tabela 1- Principais íons presentes na composição típica da água do mar

Íons	Componentes	Concentração (mg/L)	Porcentagem total (%)
Ânions	Cl <sup>-</sup>	18980	55,04
	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2649	7,68
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	0,41
	Br <sup>-</sup>	65	0,19
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	26	0,07
	F <sup>-</sup>	1	0,00
Cátions	Na <sup>+</sup>	10556	30,61
	Mg <sup>+</sup>	1272	3,69
	Ca <sup>++</sup>	400	1,16
	K <sup>+</sup>	380	1,10
	Sr <sup>++</sup>	13	0,04
	Total	34482	99,99

Fonte: Adaptado de Zaki (2006).

Vários autores consideram que a água do mar pode ser classificada como tal, quando contém aproximadamente 3,5 % de cloreto de sódio (NaCl) (FONTANA, 1987; LÓPEZ-ORTEGA; BAYÓN; ARANA, 2018; MILLERO *et al.*, 2008; POWELL, 2012). Assim também, na norma ASTM D1129 (ASTM, 2020) foi estabelecido que o termo água do mar faz referência à água que possui uma concentração aproximada de sólidos totais dissolvidos variando de 30000 mg/L a 60000 mg/L.

O teor de íons cloretos é frequentemente associado ao grau de agressividade que a água do mar tem sobre os metais, já que é capaz de acelerar ainda mais o processo de corrosão. Além disso, a sua elevada condutividade elétrica e o poder de penetração do íon cloreto através de caminhos preferenciais nos filmes protetores formados sobre a superfície de um metal, fazem com que seja considerada usualmente mais corrosiva do que a água doce (DE LA FUENTE *et al.*, 2011; LÓPEZ-ORTEGA; BAYÓN; ARANA, 2018; MELCHERS, 2013; MORCILLO *et al.*, 2017).

A determinação do tipo de material metálico mais adequado para ser utilizado em serviço em imersão na água do mar leva em conta o fator econômico, as propriedades mecânicas e físicas requeridas para seu uso e também, a resistência contra a corrosão que o metal possui. Dita resistência varia em função da profundidade em que o metal se encontrará exposto durante a sua vida útil de projeto. Dessa forma, as ligas e metais mais utilizados na água do mar são: o aço-carbono, os aços inoxidáveis (AISI 304, AISI 316) além de ligas de alumínio, ligas de cupro-níquel, monel, ligas de titânio, Hastelloy C (liga de níquel-cromo-molibdênio), entre outros (SCHUMACHER, 1977; ZAKI, 2006).

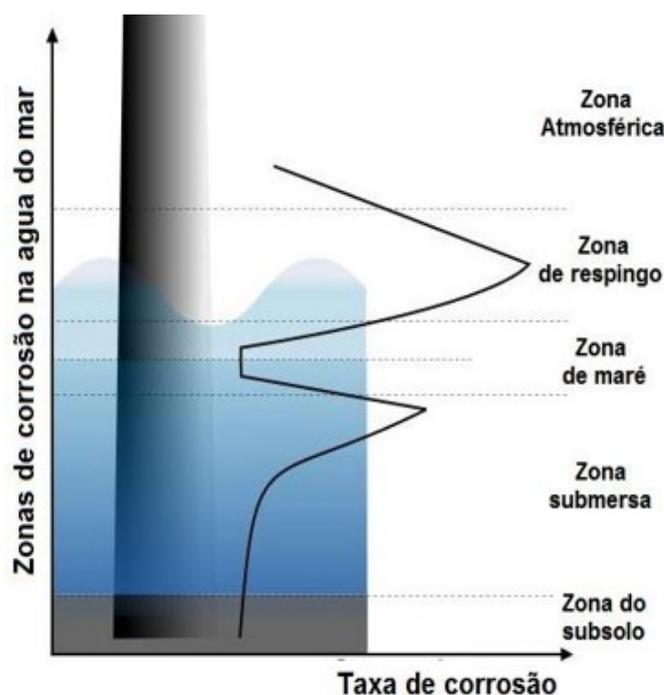
### **3.3 Proteção por barreira do aço-carbono revestido e imerso na água do mar**

O aço-carbono é um material metálico amplamente utilizado em serviços marítimos, principalmente devido à sua relação custo-benefício. Seu comportamento de resistência à corrosão na água do mar tem sido estudado especialmente na zona atmosférica marinha e na zona de respingo, que é onde o ataque corrosivo tem maior intensidade (DE LA FUENTE *et al.*, 2011; MELCHERS, 2013; MOMBER; PLAGEMANN; STENZEL, 2015; MORCILLO *et al.*, 2017). No entanto, em zonas submersas, Figura 2, a corrosão pode ser inclusive mais agressiva do que na zona da atmosfera marinha porque além de encontrar-se o oxigênio dissolvido saturado, tem-se a presença da bioincrustação marinha. Para maiores profundezas, a velocidade de corrosão diminui pela ausência de oxigênio dissolvido no meio (SCHUMACHER, 1977).

Devido à heterogeneidade microestrutural do aço-carbono, quando esse entra em contato com o eletrólito (água do mar), diferentes áreas heterogêneas mostram

uma variação no potencial. Estas desenvolvem uma força eletromotriz (fem) e formam pequenas células de corrosão sobre o substrato. Desencadeando, assim, as reações eletroquímicas de oxidação (reação anódica) e de redução (reação catódica) (SCHUMACHER, 1977). Na reação anódica, o ferro passa para sua forma oxidada ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e interage com a hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) resultante da redução do oxigênio, obtendo-se produtos de  $\text{Fe}^{+2}$  que são oxidados a produtos de  $\text{Fe}^{+3}$  que é conhecido como ferrugem, apresentando uma coloração ocre avermelhada (FONTANA, 1987). Alguns trabalhos publicaram que a velocidade de corrosão generalizada do aço-carbono em água do mar, expressa em perda de espessura, é de aproximadamente 0,025 mm/ano (LÓPEZ-ORTEGA; BAYÓN; ARANA, 2018; MOMBER; PLAGEMANN; STENZEL, 2015).

Figura 2 - Zonas de corrosão na água do mar em função da profundidade



Fonte: Adaptado de López-Ortega, Bayón e Arana (2019).

Quando o aço está imerso na água do mar, para evitar falhas prematuras devido à corrosão, os principais métodos de proteção contra a corrosão são o uso de revestimentos e proteção catódica. No caso dos revestimentos, esses geralmente consistem na aplicação de múltiplas camadas de diferentes tintas com diferentes propriedades e finalidades. As tintas são amplamente empregadas devido a sua relação entre custo-benefício e, a que protegem maior massa de metais, do que

qualquer outro método de proteção contra a corrosão (LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; SORENSEN *et al.*, 2009).

### 3.3.1 Mecanismos de proteção contra a corrosão de revestimentos orgânicos

Os revestimentos anticorrosivos são classificados em função do mecanismo de proteção, isto é, proteção anódica, catódica e por barreira, podendo-se ter mais de um mecanismo presente no revestimento. A aplicação de tintas sobre o substrato metálico melhora o desempenho e a durabilidade dele, já que cria uma **barreira física** entre o metal e as espécies agressivas do seu entorno (FAZENDA, 2009; FONTANA, 1987; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; SORENSEN *et al.*, 2009).

O **mecanismo de proteção catódica** se baseia na aplicação de um revestimento contendo material particulado de um metal ou liga mais eletronegativo do que o substrato metálico a proteger. Essas partículas metálicas atuam como anodo de sacrifício, ou seja, as reações anódicas ocorrem nessas partículas e as reações catódicas ocorrem por redução de espécies do meio na superfície do substrato. Esses revestimentos são aplicados como primeira camada, conhecida como tinta de fundo ou *primer* do esquema de pintura, garantindo o contato elétrico entre o substrato metálico e as partículas do metal de sacrifício. As tintas ricas em zinco são amplamente utilizadas, onde suas partículas de zinco atuam como anodos de sacrifício, polarizando o substrato e oxidando-se antes que ele (NAZEER; MADKOUR, 2018; SORENSEN *et al.*, 2009).

O **mecanismo de proteção anódica** se baseia em revestimentos que contêm pigmentos ou compostos químicos anticorrosivos ligeiramente solúveis que permitem a passivação do substrato uma vez que esses inibidores criam uma camada protetora. Essa camada atua como uma barreira entre o meio contendo as espécies agressivas e o substrato. Quando o revestimento é exposto à umidade, os constituintes dos pigmentos são parcialmente dissolvidos e transportados para a superfície do substrato, onde os íons dissolvidos reagem com o substrato e formam um produto de reação que passiva a superfície do substrato. A tinta contendo esses inibidores de corrosão é aplicada como *primer* ou primeira camada do esquema de pintura. Fosfatos, molibdatos, cromatos, nitratos, boratos e silicatos são frequentemente

utilizados como inibidores em tintas (DEFLORIAN, 2016; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; NAZEER; MADKOUR, 2018).

O **mecanismo de proteção por barreira**, se baseia na aplicação de camadas de tintas sobre o substrato metálico, para criar uma barreira física entre o metal e as espécies agressivas do seu entorno, melhorando assim, o rendimento e a durabilidade do substrato. Essas tintas podem ser aplicadas como *primer*, camada intermediária ou *topcoat* (camada de acabamento). A eficiência dessa proteção varia em função da espessura da camada de tinta aplicada e das propriedades físico-químicas da resina da própria tinta (DEFLORIAN, 2016; FAZENDA, 2009; FONTANA, 1987; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; SORENSEN *et al.*, 2009).

Ao aplicar um sistema de pintura apropriado, o metal base, com boas propriedades mecânicas, pode ser utilizado enquanto seu sistema de pintura lhe fornece proteção anticorrosiva (DEFLORIAN, 2016; NAZEER; MADKOUR, 2018). Para selecionar um sistema adequado, é necessário determinar as condições ambientais ao redor da estrutura a ser pintada. A norma ISO 12944-2:2017 (ISO, 2017) classifica o ambiente atmosférico em seis categorias de corrosividade e o ambiente de imersão em outras quatro categorias. Sendo a subcategoria Im2 a que faz referência a estruturas imersas em água do mar ou salobra, sem proteção catódica. Na mesma norma, para a categoria Im2, recomenda-se a aplicação de múltiplas camadas de revestimentos com uma espessura entre 320  $\mu\text{m}$  e 600  $\mu\text{m}$ , mas sempre considerando as condições da aplicação.

A durabilidade e desempenho dos revestimentos anticorrosivos dependem de diferentes parâmetros, como o preparo superficial adequado do substrato metálico, o emprego de uma adequada técnica de aplicação, a espessura do sistema de pintura aplicado, além de uma seleção apropriada da tinta, esta última está ligada à resina componente da própria tinta (FAZENDA, 2009; SORENSEN *et al.*, 2009; ZAKI, 2006). Embora as fórmulas para a fabricação de tintas sejam guardadas em sigilo pelos fabricantes, na seguinte seção, serão apresentados os principais componentes das tintas anticorrosivas e suas respectivas funções na elaboração de uma tinta anticorrosiva.

### 3.3.2 Componentes de um revestimento orgânico anticorrosivo

Uma tinta é uma composição líquida que após passar por um processo de cura, quando estendida em forma de uma película, forma um filme aderente ao substrato. A tinta é constituída por resina, pigmentos, solventes e aditivos. A combinação correta dos componentes do revestimento e as etapas do processo de aplicação da pintura sobre a estrutura metálica podem fornecer proteção contra as espécies agressivas do ambiente e, ao mesmo tempo, preservar sua aparência estética (DEFLORIAN, 2016; FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; SORENSEN *et al.*, 2009). Nos próximos parágrafos, primeiro se abordará o papel dos pigmentos, diluentes e aditivos na formulação da tinta, para depois discutir sobre o componente mais importante dela, a resina.

#### 3.3.2.1 Pigmentos, diluentes e aditivos

Os **pigmentos** são substâncias sólidas finamente divididas e insolúveis no veículo utilizado, que está composto pela resina e os solventes. Os pigmentos fornecem a propriedade de cor, poder de cobertura à tinta e complementam à resina para outorgar-lhe maior resistência à corrosão. Os pigmentos contribuem para a ação protetiva do revestimento, dissolvendo-se lentamente no revestimento atuando como anodos de sacrifício ou também reduzindo a permeabilidade através do filme mediante a adição de partículas que dificultam o acesso das espécies agressivas ao substrato metálico, como é o caso dos pigmentos com formas de flocos ou lâminas (FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MARCUS *et al.*, 2012; SORENSEN *et al.*, 2009).

Os **diluentes** ajudam a dissolver a resina e melhorar a consistência e aplicabilidade da tinta. A escolha dos solventes é importante na formulação da tinta porque caso contrário poderia se favorecer a coagulação ou precipitação da resina, perda de brilho, diminuição da resistência à água, prejudicando assim, as propriedades da tinta e em consequência sua aplicação. Na atualidade, revestimentos com solventes a base água são estimulados, devido à sua não ingerência na contaminação ambiental e efeitos nocivos à saúde (FAZENDA, 2009; MARCUS *et al.*, 2012; SORENSEN *et al.*, 2009).

Os **aditivos** permitem o aprimoramento da qualidade da tinta mediante a adição de agentes com propriedades específicas. Geralmente esses são adicionados em pequenas quantidades. Aditivos de dispersão, fungicidas, redutores do tempo de secagem, entre outros, são empregados nas formulações de tintas (FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MARCUS *et al.*, 2012).

### 3.3.2.2 Resina

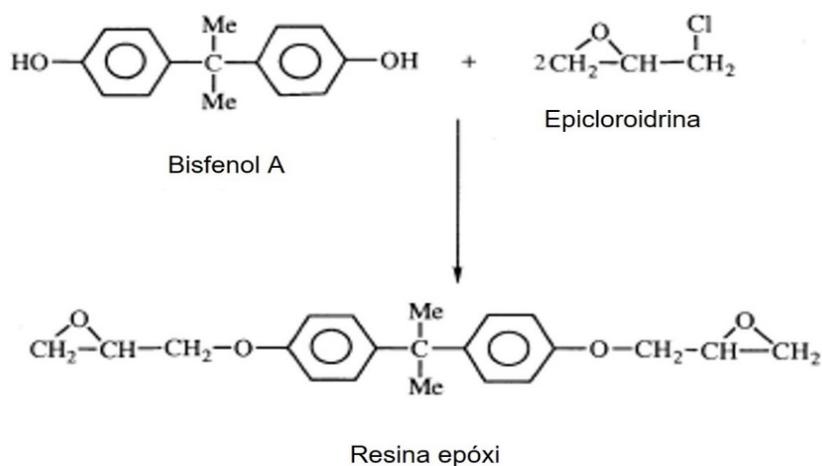
Os revestimentos são definidos pelo tipo genérico de veículo ou resina e são agrupados de acordo com o mecanismo de cura ou endurecimento do filme formado. A resina utilizada na formulação da tinta é a principal responsável pelas propriedades do filme formado e esse último é obtido mediante reações de polimerização que as resinas sofrem. Ao término das reações, o filme estará reticulado e aderido ao substrato metálico para protegê-lo (ELLIS, 1993; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MARCUS *et al.*, 2012).

Existem dois grandes grupos de resinas, as termoplásticas e as termoendurecíveis (termorrígidas) que são utilizadas na formulação de revestimentos. As primeiras, uma vez aplicadas, não sofrem alterações químicas até que o filme protetor esteja seco, como consequência da evaporação do solvente. As resinas vinílicas, acrílicas e de borracha clorada são alguns exemplos. Por outro lado, as resinas termoendurecíveis após sua aplicação e posterior evaporação do solvente, sofrem alterações químicas que permitem a reticulação ou formação do filme protetor, que ao serem expostas a elevadas temperaturas ou solventes, não perdem as suas propriedades mecânicas. As resinas epóxi, de poliuretano, éster de epóxi, entre outras, são as mais utilizadas na formulação de revestimentos anticorrosivos orgânicos (FONTANA, 1987; MARCUS *et al.*, 2012; MUZZY; KAYS, 1984; SORENSEN *et al.*, 2009). Este trabalho irá abordar com mais detalhes as resinas epóxi.

### 3.3.2.2.1 Resinas epóxi

As resinas epóxi são produto da reação de condensação da epícloridrina, que é uma molécula que possui grupos glicídil, e do bisfenol A, que é um diol de elevado peso molecular. Essa reação é apresentada na Figura 3 (ELLIS, 1993; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018; PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014). As resinas epóxi sozinhas não são adequadas para revestimentos de proteção, porque quando pigmentadas e aplicadas, essas demoram para formar filmes, com uma resistência química muito baixa. No entanto, quando polimerizadas adequadamente com agentes de reticulação, como as aminas, são capazes de formar um revestimento protetor durável (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; ELLIS, 1993; JIN; LI; PARK, 2015; MUZZY; KAYS, 1984; PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014).

Figura 3 - Reação química da obtenção de uma resina epóxi a partir da Epícloridrina e do Bisfenol A



Fonte: Adaptado de Ellis (1993).

Portanto, para desenvolver as propriedades desejadas, as resinas epóxi devem ser curadas com agentes de reticulação, denominados endurecedores ou catalisadores, um exemplo são os grupos amina que reagem com os grupos oxirano da resina epóxi para formar um composto intermediário (Figura 4) que é capaz de reagir com ou outro grupo epóxi ou grupo amina para formar um reticulado tridimensional, que é um filme protetor (JIN; LI; PARK, 2015; MOHAN, 2013; MUZZY; KAYS, 1984; PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014). As resinas epóxi curadas possuem boas propriedades mecânicas, boa resistência química, além de baixa

absorção de água, o que as torna adequadas para serem utilizadas como revestimentos em estruturas expostas ao meio marítimo (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; ELLIS, 1993; FAZENDA, 2009; FONTANA, 1987; JIN; LI; PARK, 2015; SORENSEN *et al.*, 2009). Nos seguintes parágrafos se detalharão as características físicas e químicas da resina e dos endurecedores mais utilizados na fabricação de revestimentos epóxi.

Figura 4. Reação química da obtenção de uma resina epóxi curada a partir da resina epóxi e uma amina como endurecedor



Fonte: Autoria própria.

A **resina epóxi** diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é amplamente utilizada e comercializada. Essa resina é conhecida como um padrão a partir da qual se tem desenvolvido outras resinas. A DGEBA apresenta uma excelente resistência a meios alcalinos, boa resistência a ácidos e razoável resistência a solventes, além de uma boa compatibilidade com uma grande variedade de endurecedores. A viscosidade dessa resina é elevada, portanto, se a aplicação demanda, a resina é combinada com diluentes reativos para assim reduzir a viscosidade e facilitar seu manuseio, tudo sem afetar a reatividade quando misturada com o endurecedor (ELLIS, 1993; JIN; LI; PARK, 2015; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018; PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014; ZAKI, 2006).

Com relação aos endurecedores ou agentes de cura, existem muitos comercialmente disponíveis. O tipo de endurecedor que se utilizará, determinará as propriedades finais da resina epóxi curada, incluindo a temperatura de cura, o tempo de secagem, vida de prateleira, adesão, aparência do filme formado, flexibilidade ou dureza, resistência a solventes e à água. Portanto, cada aplicação visa obter propriedades finais específicas e o endurecedor deve ser o adequado para polimerizar com a resina e atender esses requisitos. Os endurecedores mais utilizados para curar as resinas epóxi são as aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas, aminas aromáticas e poliamidas, entre outras (ELLIS, 1993; FONTANA, 1987; JIN; LI; PARK, 2015; OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018).

As **aminas alifáticas** são conhecidas pela sua elevada reatividade em comparação com os outros tipos de aminas, já que possuem a capacidade de curar rapidamente à temperatura ambiente ou temperaturas baixas. Essas aminas também fornecem à resina curada excelente resistência química, principalmente a solventes e boa resistência à água. As aminas alifáticas conferem ao filme formado boa adesão, baixa flexibilidade e requerem cuidado no manuseio por serem agentes irritantes das vias respiratórias (ELLIS, 1993; FONTANA, 1987; JIN; LI; PARK, 2015; MOHAN, 2013; SORENSEN *et al.*, 2009).

As **aminas cicloalifáticas** têm uma reatividade mais lenta quando comparadas com as aminas alifáticas. Também oferecem um bom desempenho e podem curar a resina epóxi em condições úmidas, à temperatura ambiente ou em baixas temperaturas. Este tipo de endurecedor possui boa adesão, muito boa resistência química e têm um custo baixo, próximo ao das alifáticas (ELLIS, 1993; OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018; SORENSEN *et al.*, 2009).

**As aminas aromáticas**, em sua maioria, são sólidas e requerem elevadas temperaturas para desenvolver ótimas propriedades físicas e químicas e, assim, atingir a cura da resina epóxi. Em temperaturas superiores a 150 °C atingem excelente desempenho (OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018; PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014; SORENSEN *et al.*, 2009).

As **poliamidas** apresentam baixa toxicidade quando comparadas com outros endurecedores. Também conseguem curar à temperatura ambiente. Conferem elevada adesão, excelente resistência à água e boa flexibilidade ao filme formado. Porém, possuem viscosidades elevadas, baixa resistência a solventes e ácidos e tempos de cura mais prolongados do que as aminas alifáticas e cicloalifáticas (ELLIS, 1993; JIN; LI; PARK, 2015; MOHAN, 2013; SORENSEN *et al.*, 2009).

A tecnologia de sistemas epóxi constantemente está procurando o desenvolvimento de soluções que atendam a maior quantidade de aplicações e necessidades. No caso dos sistemas de revestimentos marítimos, esses são necessários para proteger estruturas offshore (embarcações, docas, terminais, instalações de armazenamento, navios, entre outros). A tinta utilizada deve fornecer

alta resistência elétrica entre o metal e a água do mar e suportar condições ligeiramente alcalinas (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; LÓPEZ-ORTEGA; BAYÓN; ARANA, 2019; MOMBER; PLAGEMANN; STENZEL, 2015).

Um sistema de pintura típico comumente utilizado em ambientes marítimos consiste em uma primeira camada, também conhecida como *primer*, que protege o substrato metálico e fornece aderência entre esse e as camadas subsequentes de revestimento. Após a aplicação do *primer*, uma ou mais camadas de revestimento intermediárias são aplicadas para aumentar a espessura do esquema de pintura e fornecer aderência entre a camada inicial e a seguinte. Por fim, é aplicada uma camada de acabamento ou conhecida como *topcoat*, cuja função é selar as camadas aplicadas previamente, fornecer resistência à radiação ultravioleta e melhorar a aparência estética das superfícies pintadas (LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MOMBER; PLAGEMANN; STENZEL, 2015; SORENSEN *et al.*, 2009). O esquema de pintura descrito é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema de pintura de três camadas sobre um substrato metálico



Fonte: Autoria própria.

### 3.3.3 Propriedade de adesão de revestimentos quando imersos em água

A adesão de uma tinta à superfície do metal é um requisito fundamental, já que garante a proteção por barreira do substrato metálico, resultando em um desempenho satisfatório do revestimento (FAZENDA, 2009; SORENSEN *et al.*, 2009). Porém, de acordo com a visão aceita pela indústria, há um conflito entre a adesão e a água. Em situações de imersão, existe impossibilidade física de deslocar a água das interfaces de contato, e além disso, a água possui a capacidade de enfraquecer muitas das ligações químicas. Por conseguinte, adesivos comerciais poliméricos como acrilatos,

epóxis, poliuretanos entre outros, sofrem a diminuição da propriedade de adesão quando submersos em água (WAITE, 1987; WILKER, 2015).

No entanto, contraditoriamente ao mencionado, todos os eventos que envolvem adesão na natureza, ocorrem na presença da água. De fato, a espécie que mais se destaca é o mexilhão marinho, devido que ele é capaz de propiciar uma adesão forte a uma superfície quando mergulhado na água do mar. Uma vez que o mexilhão encontra uma superfície, como uma rocha, esse estende seu apêndice (denominado como pé de mexilhão) sobre a superfície da rocha e molda sobre ela, por injeção, uma mistura líquida de proteínas e outras moléculas. Dentro dessas proteínas, os grupos catecóis foram provados como os principais responsáveis pela adesão subaquática. Em seguida, o pé recua deixando um filamento que endurece em um par de minutos, ancorando-se fortemente à dita superfície. Por fim, embora o filamento formado seja resistente, ele também é flexível, permitindo sua adesão a rochas em ambientes submersos e turbulentos, como é o caso da zona de respingo na água do mar (WAITE, 1987; ZHANG *et al.*, 2017).

Inspirados no comportamento de sobrevivência desse molusco em ambientes salinos, pesquisadores introduziram a adição de catecol no desenvolvimento de revestimentos com boa adesão. O grupo de Zhang *et al.* (2020) divulgou o trabalho no qual sintetizaram um copolímero para a preparação de escovas de poli (glicidil metacrilato) (PGMA). As unidades de catecol serviram como grupos de ancoragem e os grupos epóxi permitiram uma reação de epóxi-amina para melhorar a interação entre a superfície do metal e o adesivo. Após a síntese do copolímero, uma camada dele mais outra resina epóxi foram aplicadas sobre juntas sobrepostas tanto de alumínio quanto de aço inoxidável 304. Os autores reportaram uma forte interação entre o catecol e o metal, e que a rede reticulada entre os grupos epóxi e amina aumentou a resistência ao cisalhamento das juntas do metal. Como resultado, a força de adesão do epóxi foi aumentada, quando o adesivo foi exposto à imersão em água (ZHANG *et al.*, 2020). Pelo exposto, pode-se evidenciar que na atualidade se está procurando formas de conseguir uma adesão com excelente desempenho. No caso dos revestimentos, conseguir e manter a adesão ao substrato metálico sob completa imersão, ainda é um desafio (OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018; ZHANG *et al.*, 2020).

### 3.3.4 Revestimentos orgânicos para condição de imersão

Os revestimentos de epóxi, de poliuretano, de vinil e de borracha clorada são conhecidos por sua excelente resistência contra a corrosão para superfícies ferrosas expostas à água do mar (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; MOMBER; PLAGEMANN; STENZEL, 2015). Todos esses revestimentos têm sido modificados com alcatrão de hulha para reduzir custos e sua permeabilidade à água. Os revestimentos à base de epóxi e alcatrão de hulha foram frequentemente utilizados como solução anticorrosiva sob imersão e atualmente, apenas os revestimentos base epóxi são os mais indicados para essa finalidade (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; SORENSEN *et al.*, 2009).

Os revestimentos modificados com alcatrão de hulha, hoje, são considerados cancerígenos de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), inclusive seu uso está proibido em Estados Unidos, Europa, Japão, entre outros países (JAGTAP *et al.*, 2014; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999). Na procura de substitutos ecológicos ao alcatrão de hulha, mas que mantivessem as suas propriedades mecânicas e de barreira, foi encontrado o trabalho do grupo de Jagtap *et al.* (2014). Eles desenvolveram um revestimento ecológico que mantém as propriedades mecânicas e de barreira fornecidas pelo alcatrão de hulha, mas prescindindo dele. Os autores estudaram cinco formulações, das quais, uma possuía alcatrão de hulha e as outras quatro, estavam livres de alcatrão de hulha (*coal tar free*). Todas as formulações foram aplicadas separadamente sobre amostras de aço-carbono e esses corpos de prova foram submetidos a testes de resistência mecânica e de corrosão. A formulação que continha resina epóxi (DGEBA), resina de hidrocarboneto modificada (HV-55), flexibilizador e agentes de cura como poliamida e poliamina apresentou propriedades mecânicas e de proteção contra corrosão comparáveis ao alcatrão de hulha tradicional, mas isento dele (JAGTAP *et al.*, 2014). Na atualidade, várias empresas fabricantes de revestimentos têm desenvolvido revestimentos de epóxi livres de alcatrão de hulha (*coal tar free epoxy*). Esses têm propriedades próximas de impermeabilidade do tradicional epóxi modificado com alcatrão de hulha e não são categorizados como cancerígenos.

Os **revestimentos epóxi** desempenham um papel vital nas indústrias de revestimentos marítimos uma vez que apresentam boa adesão a metais, alta resistência ao calor, à água e a produtos químicos (ALAM; SHERIF; AL-ZAHRANI, 2013; FAZENDA, 2009; JIN; LI; PARK, 2015; ZHANG *et al.*, 2020). Contudo, quando expostos à radiação ultravioleta degradam-se rapidamente perdendo brilho e chegando a sofrer gizamento, portanto são mais utilizados como *primer* ou como camada intermediária (FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999). Como foi mencionado, as resinas epóxi formam um revestimento protetor e de elevada durabilidade quando reagem com um agente de cura como uma amina, poliamida, poliamina alifática, entre outras. Esses dois componentes (a resina e seu endurecedor), nas proporções corretas, são distribuídos em embalagens separadas para serem misturados no momento do uso. Comercialmente, têm a denominação de pinturas bicomponentes, sendo o componente A (resina) e componente B (endurecedor) (MARCUS *et al.*, 2012; SORENSEN *et al.*, 2009).

Uma vez que os sistemas de revestimentos convencionais são aplicados sobre o substrato a proteger, espera-se que esses tenham alto desempenho e seus procedimentos operacionais sejam economicamente viáveis. Também se requer que os revestimentos permaneçam íntegros por longos períodos de tempo e que suportem longos intervalos de tempo para sofrerem manutenção (FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; ZAKI, 2006). Inclusive, tendo diferentes cuidados pré e pós aplicação do revestimento, o revestimento pode sofrer algum risco, impacto ou um outro tipo de dano mecânico durante a sua vida útil. Naqueles locais onde o revestimento protetor foi removido, como este já não está mais presente para proteger o substrato, dá-se lugar ao início do processo corrosivo (SAMADZADEH *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

Portanto, como o objetivo é não deixar exposto o metal ao meio, diversas técnicas de manutenção são realizadas. Essa manutenção visa a reparação através da repintura desses locais, ou, se for necessário, de toda a estrutura metálica, a fim de prolongar a vida útil dela. Se essas manutenções não forem feitas, o processo corrosivo intensificar-se-á e atingirá regiões vizinhas às do defeito, mesmo que ainda estejam protegidas pela tinta. Tal processo corrosivo ocorrerá sob o filme da tinta a partir do local do defeito, induzindo a aparição de produtos de corrosão na interface

tinta/substrato. Conseqüentemente, a tinta perde aderência e é destacada do substrato, comprometendo assim todo o sistema de pintura. Como esses defeitos geralmente são localizados e muito pequenos em relação à área total da estrutura pintada, a identificação e mapeamento destas regiões danificadas é complicada, sobretudo em locais de difícil acesso (PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018; SAMADZADEH *et al.*, 2010; STANKIEWICZ; SZCZYGIEŁ; SZCZYGIEŁ, 2013; ZHANG *et al.*, 2018).

O problema da manutenção é particularmente importante e comum nas instalações offshore, devido à dificuldade para sua execução que está associada a custos operacionais elevados, já que, não só se deve levar em conta o custo que implica o tempo de reparo, mas também o custo associado à mão de obra, aos custos da compra de materiais, entre outros. Ante esse problema e devido à alta demanda da prevenção contra a corrosão em instalações offshore, em nível mundial, diversos grupos de pesquisa estão desenvolvendo revestimentos que prescindam da intervenção humana e possam-se autorreparar, inibindo assim, o avanço da corrosão até o tempo da manutenção programada. Esses são denominados revestimentos com propriedades autorreparadoras ou também conhecidos como revestimentos inteligentes (BLAISZIK *et al.*, 2010; BROWN *et al.*, 2003; SAMADZADEH *et al.*, 2010; WHITE *et al.*, 2001).

### **3.4 Desenvolvimento de revestimentos orgânicos com propriedades autorreparadoras**

A autorreparação é a propriedade dada para um material para reconstruir-se autonomamente, total ou parcialmente, a partir de danos provocados, sem nenhuma intervenção humana externa (AOKI, 2018; MONTEMOR, 2014; NAZEER; MADKOUR, 2018; PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018; ZHANG *et al.*, 2018). O conceito da autorreparação está baseado e inspirado, tanto no processo natural da coagulação do sangue, quanto no reparo de ossos fraturados. Sua introdução à área dos revestimentos se mostrou necessária, pois permite estudar e desenvolver sistemas de materiais poliméricos com capacidade de reparação autônoma (AN *et al.*, 2018; AOKI, 2018; BLAISZIK *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2015).

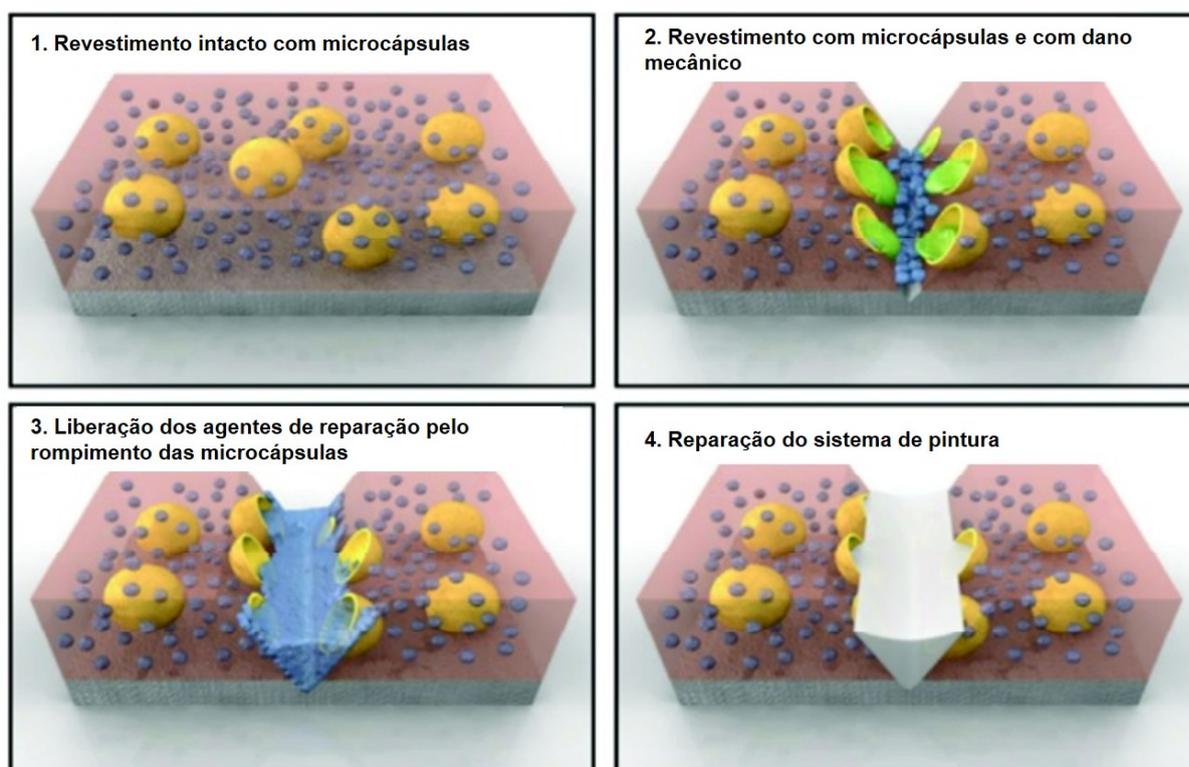
A proteção contra a corrosão mediante o uso de revestimentos com propriedades autorreparadoras, pode ser desencadeada por estímulos causados por fatores intrínsecos ou extrínsecos à matriz polimérica (MONTEMOR, 2014; PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018; STANKIEWICZ; SZCZYGIĘŁ; SZCZYGIĘŁ, 2013). Por um lado, nos revestimentos associados a fatores intrínsecos, a reparação é efetuada pelas ligações químicas intrínsecas à resina da própria matriz polimérica. Alguns exemplos desse tipo de reparação são os polímeros com memória de forma, que frente a um estímulo de calor podem melhorar as propriedades do polímero; luz ultravioleta (UV) e solar também induzem à reparação (BLAISZIK *et al.*, 2010; MELGES, 2022; NAZEER; MADKOUR, 2018; ZHU; RONG; ZHANG, 2015).

Um dos métodos mais diretos para alcançar a reparação autônoma é mediante a incorporação de aditivos, com agentes reparadores polimerizáveis extrínsecos, no revestimento (BLAISZIK *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). Ditos agentes comumente estão contidos dentro de microcápsulas poliméricas ou nanocontainers. No caso dos nanocontainers, inibidores de corrosão como dodecilamina, entre outros, são aprisionados neles, podendo-se citar os containers inorgânicos como os mesoporosos (sílica, titânia e zircônia), argilominerais, e os formados à base de multicamadas de polieletrólitos (AOKI, 2018; COTTING, 2017; FALCÓN; BATISTA; AOKI, 2014; PEREIRA, 2022).

No caso das microcápsulas poliméricas, esses são um dos reservatórios mais utilizados para a liberação controlada de agentes ativos (AN *et al.*, 2018; SAMADZADEH *et al.*, 2010; ZHU; RONG; ZHANG, 2015). Para que aconteça a reparação autônoma no revestimento, é necessário que o agente reparador alcance facilmente o local danificado (PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018; WEI *et al.*, 2015). Portanto, as microcápsulas são incorporadas no revestimento permitindo que esse fique com um estoque de material de reparação espalhado por toda a área recoberta, dessa forma se outorga a propriedade de autorreparação à pintura (SAMADZADEH *et al.*, 2010).

Como é apresentado na Figura 6, uma vez que as microcápsulas são aditivadas no sistema de pintura (1) fazem com que esse fique capaz de proteger na sua integridade. Quando a pintura é danificada (2), as cápsulas se rompem em resposta aos impactos mecânicos e liberam os agentes de cura (3). Esses polimerizam para formar um filme protetor (4), reparando a propriedade de barreira do revestimento e dessa forma retarda-se o processo de corrosão (CHO; WHITE; BRAUN, 2007; SAMADZADEH *et al.*, 2010). Porém, é importante levar em conta que após a liberação do agente de reparação, esse é espalhado no local onde existiu o dano, portanto, a autorreparação é um evento local e singular (BLAISZIK *et al.*, 2010; PULIKKALPARAMBIL; SIENGCHIN; PARAMESWARANPILLAI, 2018).

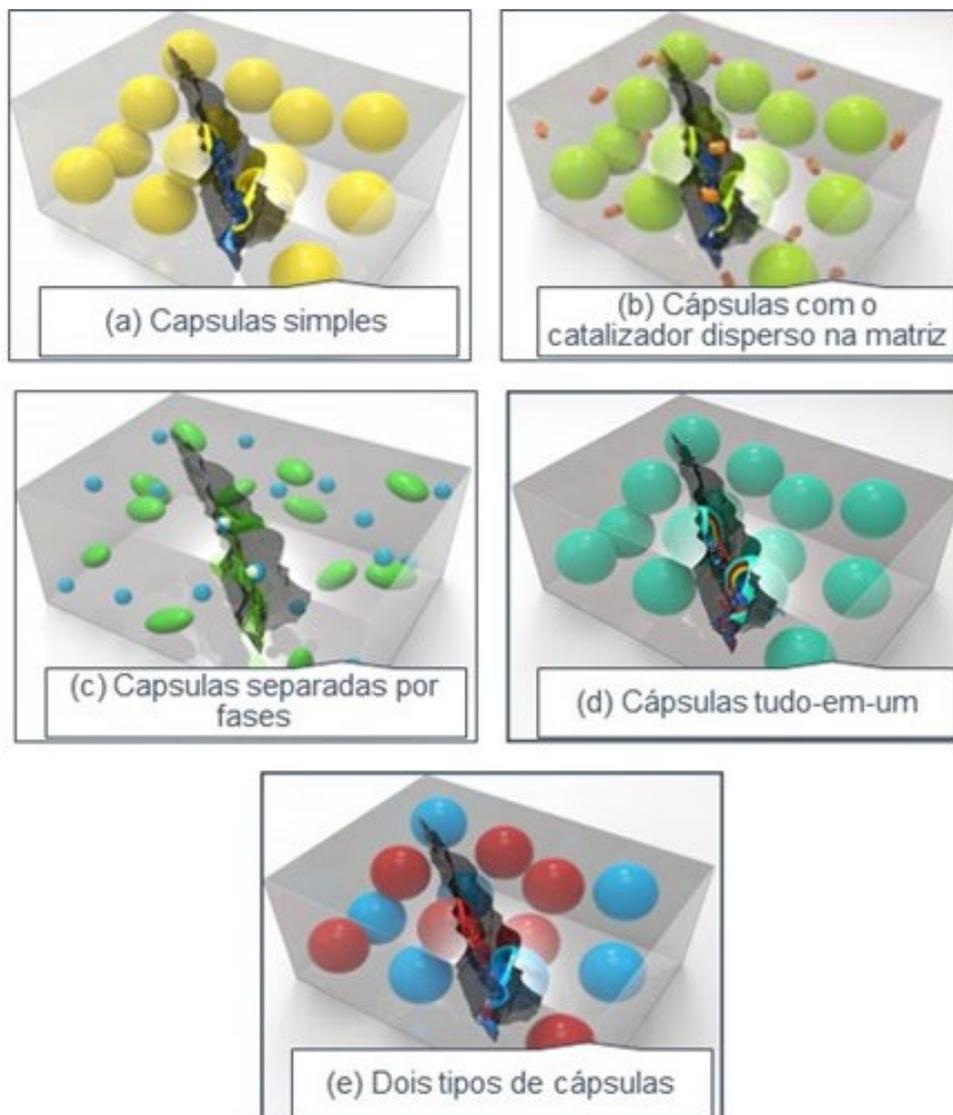
Figura 6 - Etapas de autorreparação de um revestimento aditivado com microcápsulas poliméricas contendo um formador de filme



Fonte: Adaptado de Cho, White e Braun (2009).

De acordo com o trabalho publicado pelo grupo de pesquisadores Zhu *et al.* (2015), os sistemas de autorreparação baseados em cápsulas contendo formadores de filme podem ser classificados em cinco grupos que se têm mostrado eficientes na prática (ZHU; RONG; ZHANG, 2015). Dita classificação pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Cinco tipos de sistemas de autorreparação baseados em microcápsulas do tipo formadores de filme



Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2015).

O sistema de microcápsulas simples (a) consiste em apenas um tipo de agente reparador líquido encapsulado, que pode reagir com os grupos funcionais da matriz. As reações de polimerização relacionadas com essas microcápsulas podem ser induzidas pelo ar, umidade, luz ou calor (LIU *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2015, 2016, 2018; THANAWALA *et al.*, 2014; YANG; HUANG, 2011). No sistema (b) a autorreparação ocorre pela quebra das microcápsulas e posterior liberação do seu conteúdo, que é um monômero que finalmente reage com o catalisador disperso ou dissolvido na matriz dando lugar à reparação do local danificado (WHITE *et al.*, 2001). No sistema (c), pelo menos um dos agentes reparadores sofre separação de fases, ficando como

gotículas na matriz, enquanto o componente restante é encapsulado, assim quando as cápsulas se quebram os dois fluidos reagem. No caso do sistema (d) todos os componentes de reparação estão contidos em uma cápsula (tanto o monômero quanto o catalisador), mas estão isolados um do outro por camadas gerando uma cápsula multicamada ou obtendo cápsulas menores contidas dentro de cápsulas maiores. Quando as cápsulas são rompidas, o agente de cura e seu catalisador entram em contato e polimerizam, sem produtos químicos adicionais. Por último, o tipo (e) faz referência a um sistema bicomponente, que está formado por dois tipos de microcápsulas, uma contendo o monômero que é o agente de reparação e a outra contendo seu catalisador (GUO *et al.*, 2018; KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; LI *et al.*, 2013). Quando liberados, como consequência da quebra das microcápsulas reagem e formam o filme protetor no local do dano (ZHU; RONG; ZHANG, 2015). O sistema bicomponente, será o desenvolvido e estudado no presente trabalho.

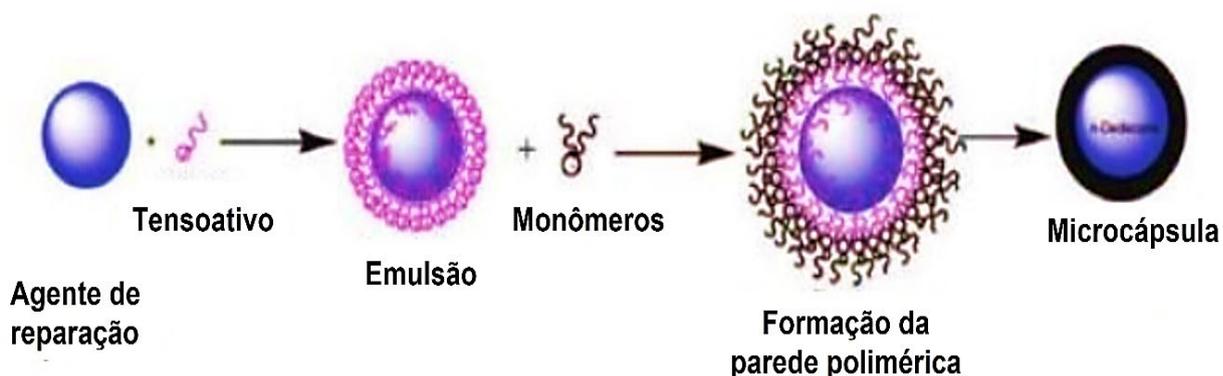
#### **3.4.1 Obtenção de microcápsulas poliméricas**

O microencapsulamento é um processo que inclui: partículas de sólidos, gotículas de líquidos ou gases em uma casca inerte, tudo em tamanho de micrometros. As microcápsulas são partículas esféricas cuja estrutura física têm dois componentes, seu núcleo interno e sua parede ou casca externa. O diâmetro das cápsulas varia amplamente 3  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$  (BURATTINI *et al.*, 2010; COSCO *et al.*, 2006; MONTEMOR, 2014). Para o uso em tintas, se preferem microcápsulas menores, pois as de grande tamanho podem prejudicar as propriedades de barreira da tinta (LUTZ *et al.*, 2015; NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011).

Diferentes métodos de encapsulamento têm sido explorados para aprisionar agentes de cura líquidos, como por exemplo a polimerização *in situ* (GUO *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2009; NI; LIN; DU, 2018; THANAWALA *et al.*, 2014; WHITE *et al.*, 2001), a polimerização interfacial (JAGTAP; MOHAN; SHUKLA, 2016; SHEN, 2023; SUN *et al.*, 2015), uma combinação desses dois métodos (SUN *et al.*, 2016, 2018), e método de evaporação por solvente (NAVARCHIAN; NAJAFIPOOR; AHANGARAN, 2019; UMERSKA *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2012).

No caso do **método de polimerização *in situ***, um polímero é formado em torno de um material de núcleo para criar uma casca. As vantagens desse método incluem espessura controlada da casca, propriedades ajustáveis e compatibilidade com uma variedade de materiais de núcleo. O processo começa com uma fase óleo-água (o-a) onde se têm monômeros e surfactante (fase aquosa) e o núcleo (fase óleo). Gotículas são formadas sob vigorosa agitação. A Figura 8 mostra o processo típico de encapsulamento de um agente de reparação por polimerização *in situ*, onde a reação de polimerização começa com o polímero depositando-se sobre a superfície das gotículas para formar a casca da cápsula (BROWN *et al.*, 2003; VALÉRIO, 2022; ZHU *et al.*, 2012).

Figura 8 – Desenho esquemático do processo de encapsulamento de um agente de reparação pelo método de polimerização *in situ*

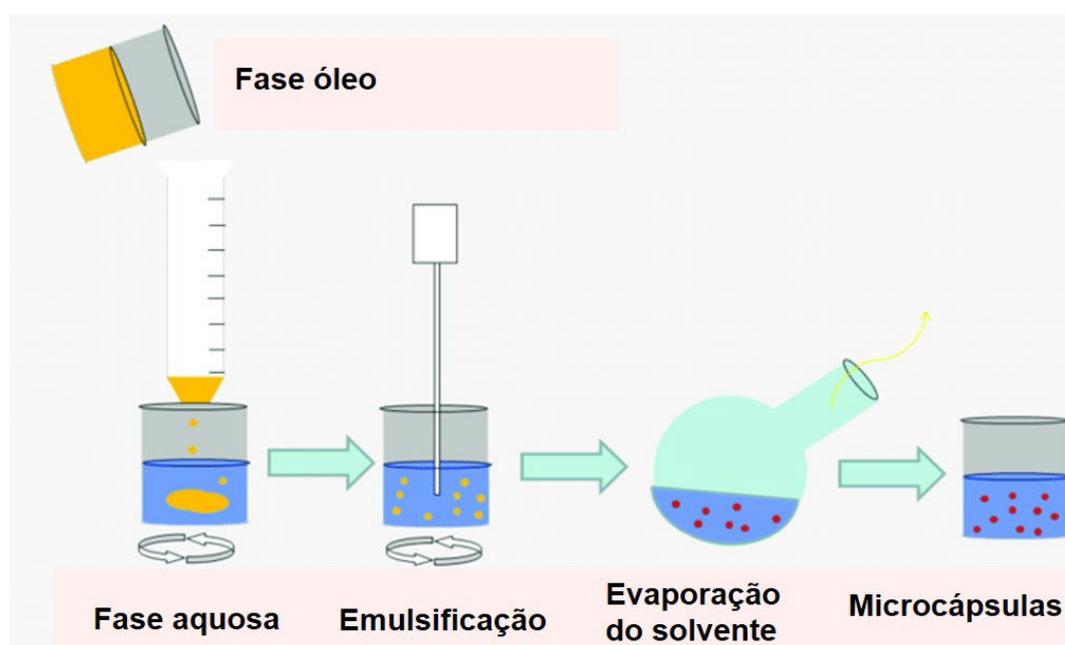


Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2012).

No caso do **método de polimerização interfacial**, a formação do polímero ao redor do núcleo ocorre na interface entre duas fases imiscíveis, geralmente uma fase líquida e outra líquida ou sólida. Dois monômeros são utilizados, um deles solúvel em óleo e o outro solúvel em água. Posteriormente, ambos reagem na interface da fase óleo e a fase aquosa (água). Como na polimerização *in situ*, o processo também começa com a formação de uma emulsão óleo-água para logo após sob uma determinada temperatura dar lugar a uma reação de policondensação na superfície das gotículas de óleo, permitindo a formação de microcápsulas (JAGTAP; MOHAN; SHUKLA, 2016; SHEN, 2023; SUN *et al.*, 2015).

O **método de evaporação por solvente** também é amplamente utilizado porque permite encapsular materiais miscíveis na água e solventes polares. O material que será utilizado como núcleo e o polímero que formará a casca são dispersados em um solvente. O processo envolve a evaporação controlada do solvente, resultando na formação de uma casca polimérica sólida ao redor do material do núcleo. Na Figura 9 podem ser observadas as etapas para o microencapsulamento de um agente de reparação pelo método de evaporação de solvente (NAVARCHIAN; NAJAFIPOOR; AHANGARAN, 2019; UMERSKA *et al.*, 2018; VALÉRIO, 2022).

Figura 9 – Desenho esquemático do processo de encapsulamento de um agente de reparação pelo método de evaporação de solvente



Fonte: Adaptado de Umerska *et al.* (2018).

Os métodos mencionados foram utilizados para sintetizar uma variedade de cascas das cápsulas, como por exemplo poli (ureia-formaldeído) (PUF) (BLAISZIK; SOTTOS; WHITE, 2008; COSCO *et al.*, 2006; NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011; YUAN *et al.*, 2006), poli (ureia-formaldeído-melamina) (PUFM) (CORRÊA, 2017; TONG *et al.*, 2010; VALÉRIO, 2022), polimetilmetacrilato (PMMA) (NAVARCHIAN; NAJAFIPOOR; AHANGARAN, 2019; ZHAO *et al.*, 2012), poliureia (PU) (SUN *et al.*, 2015; TATIYA *et al.*, 2013), entre outros.

Nas últimas duas décadas, uma grande quantidade e variedade de trabalhos reportaram a obtenção de microcápsulas poliméricas contendo formadores de filme. Um dos primeiros trabalhos sobre a obtenção de microcápsulas contendo resinas em seu interior foi publicado pelo grupo de White *et al.* (2001). Nesse trabalho, foram sintetizadas microcápsulas de poli (ureia-formaldeído) contendo dicitlopentadieno (DCPD). As cápsulas foram dispersas em um revestimento de forma separada do catalisador de Grubbs, que foi adicionado para permitir a polimerização com o DCPD. Devido à propagação de fissuras provocadas no revestimento, deu-se lugar à ruptura das microcápsulas e consequente liberação do conteúdo. Dessa forma, as fissuras foram preenchidas pela cura da resina DCPD com o catalisador incorporado. A eficiência de reparação reportada foi de aproximadamente 60 % (WHITE *et al.*, 2001). O catalisador de Grubbs apresenta limitações relacionadas com seu uso, já que além de ser propenso a sofrer falhas por oxidação, após longa exposição à umidade ou ao ar, também tem um custo elevado (ZHU; RONG; ZHANG, 2015). No entanto, o trabalho de White *et al.* (2001) embora tenha sido desenvolvido para dar autorreparação a polímeros, serviu como referência para publicações posteriores sobre revestimentos contendo microcápsulas poliméricas.

Na procura de agentes de cura alternativos para formação de filme em revestimentos, as resinas epóxi foram estudadas como opções viáveis devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades químicas, mecânicas e físicas para aplicações de revestimento industrial (ELLIS, 1993; JIN; LI; PARK, 2015; NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011a). Os sistemas epóxi também funcionam melhor em condições adversas do que outros agentes de reparação e podem atender os requisitos específicos de cada aplicação (JIN; LI; PARK, 2015; OZEREN OZGUL; OZKUL, 2018). Nos parágrafos a seguir, são apresentados trabalhos nos quais a resina epóxi foi encapsulada pelo método de polimerização *in situ*, e são relatadas as melhorias que os autores conseguiram em relação às características morfológicas, resistência mecânica e química das cápsulas.

O grupo de Cosco *et al.* (2006), inspirado na casca das cápsulas formadas no trabalho do grupo White *et al.* (2001), também utilizou casca de poli (ureia-formaldeído) mas para encapsular resina epóxi. Os autores sintetizaram as microcápsulas pela técnica de polimerização *in situ* em uma emulsão óleo em água.

Juntamente, estudaram a influência da temperatura, tempo e velocidade de agitação durante a reação de polimerização. Nas condições de 60 °C, 4 horas de reação e 2000 rpm de velocidade de agitação, durante a emulsão, obtiveram cápsulas com um diâmetro médio na faixa de 5 µm até 15 µm. Os autores reportaram uma eficiência de encapsulamento da resina epóxi de 73,1 % (COSCO *et al.*, 2006). Devido à notável eficiência alcançada, o processo de polimerização apresentado por esse grupo serviu como inspiração para outros trabalhos de pesquisa, incluído o presente trabalho, que busca encapsular resina epóxi.

É importante considerar que as resinas epóxi comerciais possuem elevada viscosidade, a qual precisa ser reduzida para poder realizar seu encapsulamento. Para alcançar essa redução, a incorporação de diluentes reativos é uma solução frequentemente empregada. Um dos primeiros grupos a encapsular resina epóxi diluída por polimerização *in situ*, foi o grupo de Yuan *et al.* (2006). Eles também prepararam microcápsulas de PUF contendo resina epóxi, mas com a adição do diluente reativo 1-butil glicidil éter (BGE). As cápsulas apresentaram espessuras entre 5 µm e 82 µm, com diâmetro médio de 145 µm. A fração mássica de resina diluída armazenada foi aproximadamente 75 %. Nesse estudo também foi reportado que as microcápsulas não podem ser expostas ao calor circundante porque pode se ter grandes perdas de massa do núcleo devido à migração do núcleo através das paredes poliméricas das microcápsulas (YUAN *et al.*, 2006).

Na procura de melhorar a resistência térmica e química da parede de PUF das microcápsulas, o grupo de Tong *et al.* (2010) introduziu melamina como componente na parede polimérica. Os autores sintetizaram uma microcápsula de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi. A técnica que empregaram foi de polimerização *in situ* em uma emulsão óleo em água. Pela técnica de FTIR demonstraram o encapsulamento da resina epóxi. Pela técnica de análise termogravimétrica observaram a influência das diferentes quantidades de melamina no aumento da resistência térmica das microcápsulas. As quantidades entre 6 % e 8 % de melamina apresentaram os melhores resultados para a síntese das microcápsulas. O diâmetro médio das cápsulas foi de 46 µm com uma espessura de parede de aproximadamente 3 µm e com 75 % em massa de resina armazenada. A resistência química também foi aprimorada, e quando as microcápsulas foram

expostas a ácidos, bases e água, apresentaram uma deformação menor (TONG *et al.*, 2010).

Considerando o exposto no trabalho do grupo Tong *et al.* (2010), um novo estudo foi reportado pelo grupo de Li *et al.* (2016), que empregaram o método de polimerização *in situ* para encapsular adesivo de resina epóxi como núcleo em paredes de PUFM. Obtiveram cápsulas com diâmetros médios entre 200 µm e 400 µm. Os autores destacaram a importância da espessura da casca na quebra das cápsulas. Quando essas eram maiores do que 2,4 µm, as microcápsulas não puderam ser rompidas mecanicamente, comprometendo a liberação dos agentes reparadores e conseqüentemente restringindo o processo de autorreparação (LI *et al.*, 2016).

Na literatura, foi reportado que o método de polimerização *in situ* foi ineficaz para encapsular o endurecedor de resina epóxi. Isso devido a que os endurecedores convencionais à base de aminas são altamente reativos em água e solventes polares, reagindo prematuramente com eles antes de possibilitar o seu encapsulamento (JIN *et al.*, 2014; KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; YUAN *et al.*, 2008). Evaporação por solvente foi descoberto como o método alternativo para encapsular aminas, no entanto, também foi reportado que encapsular uma quantidade considerável de endurecedor no núcleo é um desafio (YI; DENG; WANG, 2016; YUAN *et al.*, 2008; ZHANPENG *et al.*, 2019).

Conforme foi discutido, nos parágrafos anteriores, o estudo do encapsulamento da resina epóxi em paredes de PUF e PUFM tem tomado força nos últimos anos, mas, historicamente, os óleos secantes como, óleo de linhaça ou tungue, têm sido amplamente explorados na literatura, isso devido a que formam um filme protetor mediante a oxidação pelo ar, possuem baixo custo e são ambientalmente amigáveis. O óleo é encapsulado em um tipo de cápsula formando assim, um sistema monocomponente autorreparador (BEHZADNASAB *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2018; SAMADZADEH *et al.*, 2011; SZABÓ; TELEGDI; NYIKOS, 2015).

O grupo de Thanawala *et al.* (2014) sintetizou com sucesso microcápsulas de poli (ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça pelo método de polimerização *in situ* a partir de uma emulsão óleo-água. A eficiência de encapsulamento foi 82 %. Para

avaliar o efeito autorreparador, as microcápsulas em concentrações de 1 %, 2 % e 3 % em massa foram aditivadas em uma tinta epóxi e essa foi aplicada sobre chapas de aço. Os autores utilizaram um estilete para realizar defeitos mecânicos nas amostras revestidas e observaram por imagens em microscópio ótico, que aquela amostra que foi aditivada com 3 % em massa de microcápsulas formou o filme em 24 horas no local danificado, quando exposta ao ar. Para avaliar a eficiência da reparação e o tempo da proteção da corrosão oferecida pelo filme formado na região do defeito, mergulharam esse corpo de prova e um outro corpo de prova revestido e com defeito, mas sem cápsulas, em numa solução de NaCl 3,5 % por 500 horas. Os pesquisadores reportaram que a amostra aditivada apresentou menores quantidades de produtos de corrosão na região danificada, do que a amostra sem cápsulas. Também apontaram que a formação de uma parede porosa nas microcápsulas poderia resultar na liberação prematura do óleo de linhaça e sua subsequente reação com o ambiente, tornando inviável seu uso como agente reparador em tintas, ressaltando a necessidade de fabricação de paredes não porosas (THANAWALA *et al.*, 2014).

Não somente os óleos secantes têm sido estudados como sistemas monocomponentes formadores de filme em revestimentos, mas também os isocianatos. Esses apresentam uma elevada reatividade com a água e são candidatos promissores para cura sob imersão porque não requerem a presença de catalisadores (JINGLEI *et al.*, 2008; ZHU; RONG; ZHANG, 2015). Nos seguintes parágrafos primeiramente apresentar-se-ão os sistemas monocomponentes, que são os mais explorados, mas cuja autorreparação ocorreu sob imersão. As técnicas, parâmetros e condições que foram utilizados pelos autores, para atingir a autorreparação, serão observadas. Posteriormente, os trabalhos com sistemas bicomponentes que encapsularam tanto a resina epóxi quanto o endurecedor da resina epóxi e, cujas autoreparações ocorreram em exposição atmosférica e sob imersão, serão analisados. As técnicas de análise que foram empregadas para o encapsulamento e para a avaliação do efeito autorreparador também serão examinadas.

### 3.4.1.1 Sistema monocomponente autorreparador em condição de exposição sob imersão

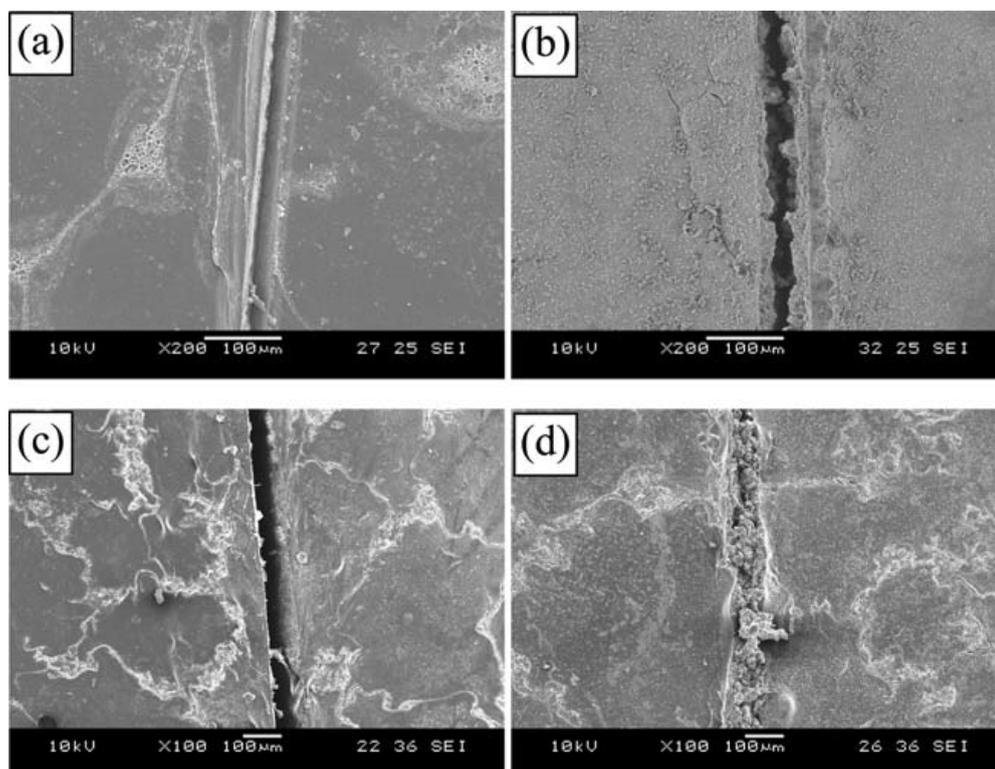
O sistema monocomponente com autorreparação em exposição atmosférica tem sido amplamente estudado na literatura, mas também trabalhos destacados com autorreparação sob imersão foram reportados. Essa autorreparação está baseada na reação química produzida entre o agente de cura e a água para assim poder formar o filme protetor no local do dano (SUN *et al.*, 2016, 2018; YANG; HUANG, 2011).

Yang e Huang (2011) apresentaram no seu trabalho a obtenção de microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato de hexametileno (HDI) mediante polimerização interfacial entre o pré-polímero de metileno difenil diisocianato (MDI) e 1,4-butanodiol a partir de uma emulsão o-a. O diâmetro médio das microcápsulas e sua distribuição de tamanho foram determinados a partir de conjuntos de dados de pelo menos 200 medições de imagens do MEV e analisados no software ImageJ. O tamanho das microcápsulas oscilou entre 5  $\mu\text{m}$  e 350  $\mu\text{m}$  com espessuras de parede de 1  $\mu\text{m}$  até 15  $\mu\text{m}$ . Conseguiram armazenar um total de 60 % em massa do agente reparador. Pela técnica de FTIR comprovaram o microencapsulamento de HDI. As microcápsulas em uma concentração de 10 % em massa foram aditivadas em uma resina epóxi que, após de ser misturada com seu endurecedor, foi aplicada sobre chapas de aço. A espessura de camada seca do revestimento foi de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  a 350  $\mu\text{m}$ . Nas chapas revestidas, com e sem as cápsulas, realizaram-se defeitos mecânicos com auxílio de um estilete. Os corpos de prova foram imersos em uma solução de 10 % de NaCl por 48 horas para avaliar seu desempenho anticorrosivo. Os autores apresentaram os resultados da autorreparação mediante a avaliação de imagens fotográficas e imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). Informaram que a chapa de aço revestida com epóxi, contendo os aditivos, estava praticamente livre de produtos de corrosão, em oposição à que não tinha o sistema autorreparador. Por micrografias de MEV (Figura 10) observaram que no local do defeito existiu autorreparação autônoma após 48 horas de imersão. A Figura 10 (a) e Figura 10 (b) correspondem às imagens do local danificado na chapa de aço revestida sem cápsulas, antes de ser mergulhada e após 48 horas de imersão na solução de NaCl 10 %, respectivamente. Enquanto, a Figura 10 (c) e Figura 10 (d), são imagens do local danificado na chapa de aço

revestida, contendo cápsulas, antes e após imersão de 48 horas, respectivamente (YANG; HUANG, 2011).

Os autores explicaram, que uma vez que as microcápsulas foram quebradas, como consequência do dano mecânico, liberou-se o HDI que reagiu com a água e formou o filme protetor. Porém, também informaram que após 48 horas, o conteúdo das cápsulas se esgotou, possivelmente devido à difusão do agente reparador através da parede de poliuretano e posterior reação prematura com o núcleo. O que denota o grande problema relacionado com a permeabilidade das microcápsulas quando mergulhadas na água. Já que, em comparação com microcápsulas que foram expostas ao ar a temperatura ambiente durante um mês, o conteúdo de HDI diminuiu em 15 %. Por isso, os autores sinalizaram a importância de otimizar o processo de obtenção das microcápsulas de tal forma que seja minimizada a permeabilidade delas e, em consequência, proteger-se-iam melhor os materiais encapsulados no núcleo (YANG; HUANG, 2011).

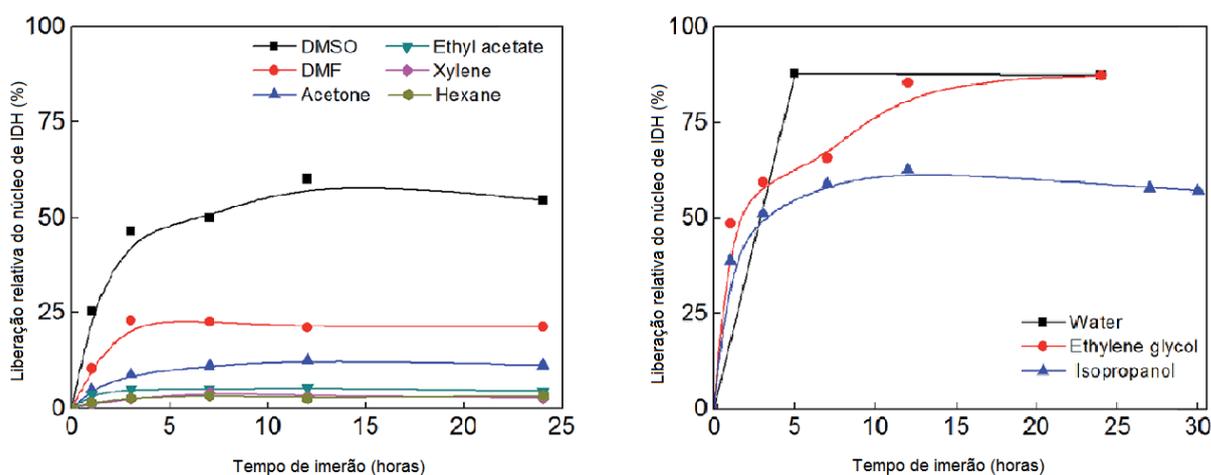
Figura 10 – Imagens do MEV do local do defeito no revestimento sem cápsulas a) após a realização do corte e b) após 48 horas de imersão; imagens do MEV do defeito provocado no revestimento contendo cápsulas c) após a realização do corte e d) após 48 horas de imersão, tudo em solução de NaCl 10 %



Fonte: Adaptado de Yang e Huang (2011).

Uma alternativa frente ao problema da permeabilidade das microcápsulas foi proposta no trabalho do grupo Sun *et al.* (2015), no qual também encapsularam HDI como no estudo de Yuan e Huang (2011), mas o diferencial desse trabalho está em que as microcápsulas possuíam dupla parede de poliureia. Essas foram obtidas mediante polimerização interfacial através de uma emulsão óleo em água. O encapsulamento foi comprovado por meio da análise por FTIR. O diâmetro das microcápsulas foi de  $88 \pm 22 \mu\text{m}$ . Reportaram a formação das duas paredes nas cápsulas que comprovaram por imagens de MEV. Para avaliar a permeabilidade da casca das microcápsulas, essas foram mergulhadas em diferentes solventes durante 24 horas. As cápsulas foram aditivadas em cada solvente numa concentração de 10 % em massa (SUN *et al.*, 2015).

Figura 11 - Liberação relativa do núcleo de diisocianato de hexametileno (HDI) das microcápsulas de poliureia em diferentes solventes durante um período de 24 horas



Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2015).

As cápsulas liberaram mais material do núcleo, conforme o tempo de imersão nos solventes aumentou, como pode ser observado nos gráficos da Figura 11. Após 12 horas de imersão, os pesquisadores reportaram que as cápsulas imersas nos solventes não polares, como hexano ou xileno, liberaram o material do núcleo nas frações mássicas de 2,6 % e 3,2 %, respectivamente. No caso das microcápsulas expostas à água, a fração do agente reparador (HDI) que foi liberada em relação ao conteúdo inicial, foi de 87 % nas primeiras 5 horas. De fato, a água foi o meio no qual houve a maior quantidade de liberação do agente reparador. Os autores informaram que, embora o poliuretano seja dificilmente inchado pela sua incompatibilidade com a

água, as moléculas de água ainda podem se difundir através da casca e interagir com as ligações de hidrogênio do núcleo de HDI, resultando na diminuição dele. Para a avaliação do desempenho anticorrosivo, em uma resina epóxi diluída (com 5 % em massa de hexano), as cápsulas foram incorporadas em 10 % em massa. A resina foi aplicada sobre chapas de aço e após a cura de 24 horas, a espessura formada pela camada do revestimento foi de 600  $\mu\text{m}$ . Com auxílio de um estilete, defeitos mecânicos foram realizados sobre os corpos de prova e mergulhados em uma solução de NaCl 10 % por 24 horas. Por imagens de MEV, observaram a formação do filme autorreparador, e consideraram que o HDI liberado das microcápsulas quebradas reagiu com a água do seu entorno, conseguindo com sucesso a reparação autônoma (SUN *et al.*, 2015).

Na procura de melhorar a resistência à água das microcápsulas, o grupo Sun *et al.* (2016) apresentaram novas microcápsulas, mas com dupla parede. As cápsulas continham diisocianato de 4,40-bis-metileno-ciclo-hexano (HMDI) e foram obtidas mediante uma combinação de duas reações em uma emulsão óleo-água. A primeira, uma reação de polimerização interfacial do tetraetileno pentamina (TEPA) com os isocianatos, que deu lugar à formação da microcápsula com seu núcleo e sua parede. A segunda, uma polimerização *in situ*, que permitiu a formação da segunda parede que envolvia a cápsula já formada, essa parede era de PUF que é justamente a parede mais externa e a que tem contato físico com a matriz polimérica do revestimento utilizado. As cápsulas obtidas possuíam forma esférica e apresentaram um diâmetro médio de 74,2  $\mu\text{m}$ . A espessura resultante das duas paredes foi de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ , com uma porcentagem em massa encapsulada do agente reparador de aproximadamente 70 %. Para avaliar o desempenho anticorrosivo, se testaram 2 tipos de microcápsulas, denominadas como as tratadas e as frescas. As tratadas foram primeiro mergulhadas em água à temperatura ambiente, por 24 dias, para logo após serem aditivadas na resina epóxi e as frescas foram aditivadas diretamente na resina. Os dois tipos de microcápsulas foram dispersos separadamente em resina epóxi, com uma concentração de 10 % em massa de cada uma delas. A mistura foi aplicada sobre chapas de aço e a espessura de camada seca foi de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . Com auxílio de um estilete, defeitos provocados foram realizados nos revestimentos, e os corpos de prova danificados ficaram mergulhados em uma solução de NaCl 1 mol/L durante 24 horas. Através da técnica

de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mostraram que no revestimento contendo as cápsulas frescas, a resistência de autorreparação aumentou de 965  $\Omega$  para 5251  $\Omega$ , em um tempo de 4 horas para 24 horas de imersão, respectivamente. Também reportaram que ambas as cápsulas tiveram um bom desempenho após o dano mecânico e posterior imersão na solução salina, o que evidenciou a boa resistência das microcápsulas à água (SUN *et al.*, 2016). Isto é, a casca externa de poli (ureia-formaldeído) melhorou a impermeabilidade das cápsulas, minimizando a saída do agente reparador do núcleo.

O grupo Sun *et al.* (2018) sintetizou microcápsulas de dupla parede com o objetivo que essas possuíssem boa estabilidade química e térmica. As cápsulas foram obtidas por uma combinação de polimerização interfacial e *in situ*, em uma emulsão óleo-água. A casca interna das microcápsulas estava formada por poliureia e como no trabalho de Sun *et al.* (2016), os autores observaram um bom desempenho das microcápsulas quando a parede externa delas era de poli (ureia-formaldeído), o grupo de Sun *et al.* (2018) também utilizou a PUF como casca externa. O conteúdo foi 4,40-bis-metileno-ciclo-hexano (HMDI), do qual conseguiram armazenar aproximadamente 74 % em massa. O diâmetro médio foi de 80  $\mu\text{m}$  e a espessura total da casca de 3,8  $\mu\text{m}$ . Para avaliar o efeito autorreparador, foram incorporadas as microcápsulas em 10 % em massa em uma resina epóxi que foi previamente misturada com seu catalisador. A mistura foi aplicada sobre chapas de aço com uma espessura de camada seca de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$ . Os autores mencionaram que, no futuro, a resistência da casca das microcápsulas precisa ser melhorada e fabricar microcápsulas menores com boas propriedades, para atingir uma melhor compatibilidade com a matriz. Para a realização do ensaio eletroquímico, as amostras revestidas aditivadas foram armazenadas em uma solução de NaCl 1 mol/L durante 20 dias. Após esse período, o defeito mecânico foi realizado e exposto também a uma solução de NaCl 1 mol/L. Os autores informaram que houve um aumento significativo no valor da resistência do revestimento, quando o tempo de imersão foi estendido de 1 para 24 horas (SUN *et al.*, 2018). Esse aumento pode ser devido à formação de produtos de corrosão na região do defeito que impediu o acesso imediato da solução salina ou devido à formação de bolhas na região do defeito.

Nos trabalhos referidos, além de se obter a autorreparação sob imersão mediante a reação do agente reparador com a água, também a resistência química e impermeabilidade das microcápsulas foi melhorada mediante a incorporação de poli (ureia-formaldeído) como parede externa. Esse aprimoramento influi diretamente nos desempenhos anticorrosivos dos revestimentos autorreparadores, uma vez que se a parede da cápsula é porosa e, portanto, permeável, pode ocorrer a perda antecipada do agente reparador contido e, em consequência o efeito autorreparador é freado.

Por outro lado, os tamanhos das microcápsulas em todos os trabalhos citados estavam na faixa de 5  $\mu\text{m}$  até 350  $\mu\text{m}$ , com espessuras de paredes aproximadas entre 1  $\mu\text{m}$  e 3,5  $\mu\text{m}$ . As porcentagens em massa dos agentes reparadores encapsulados estavam entre um 60 % e 74 %. Os ensaios de corrosão sob imersão que realizaram os grupos de Yang e Huang (2011), Sun *et al.* (2015), (2016) e (2018), foi em solução de NaCl 10 %, pelos tempos de exposição de 24 horas (no caso dos dois primeiros grupos) e 48 horas (no caso dos dois últimos grupos). Por imagens de MEV mostraram de forma visual que o reparo tinha sido atingido após seus respectivos tempos de imersão. Apenas os grupos Sun *et al.* (2016) e (2018) realizaram ensaios eletroquímicos. Ambos reportaram um aumento no valor da resistência, porém as razões desses aumentos não foram justificadas pelos autores. Esses resultados foram obtidos após 24 horas que as amostras aditivadas e com defeito provocado tinham sido expostas em uma solução de NaCl 1 mol/L. O procedimento para a realização dos defeitos de forma reprodutível, para o ensaio eletroquímico, também não foi descrito pelos autores.

#### **3.4.1.2 Sistema bicomponente autorreparador**

Os sistemas monocomponentes têm sido amplamente estudados, como candidatos promissores para aplicações práticas, no entanto, os sistemas de dois componentes não foram muito explorados. Isso devido à complexidade que representa a reparação autônoma, já que para que exista um desempenho satisfatório de autorreparação, é necessária uma relação estequiométrica no momento da liberação dos dois agentes reparadores, no local do dano. Ao se superar essa dificuldade, este tipo de sistema é vantajoso por ser compatível com as tintas epóxi

de dois componentes já que possuem a mesma natureza química e se aderem bem em vários metais. Além disso, podem promover a autorreparação e melhorar a morfologia da interface na região do defeito (LI *et al.*, 2013; ZHANPENG *et al.*, 2019; ZHU; RONG; ZHANG, 2015).

Esta seção será dividida em duas subseções, primeiro serão apresentados os trabalhos relacionados aos sistemas bicomponentes cuja reparação foi realizada em exposição atmosférica (COTTING, 2017; GUO *et al.*, 2018; KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; LI *et al.*, 2013), e na segunda subseção, será abordado aquele trabalho cuja autorreparação ocorreu sob imersão (ZHANPENG *et al.*, 2019). Esse é de especial interesse, porque no presente trabalho de investigação se desenvolverá um sistema bicomponente para autorreparação sob imersão em solução de NaCl 3,5 %, que faz referência à salinidade da água do mar.

#### **3.4.1.2.1 Sistema bicomponente autorreparador em condição de exposição atmosférica**

Um dos grupos de investigadores precursores neste tipo de sistemas foram os pesquisadores Li *et al.* (2013). No seu trabalho, reportaram a obtenção de um sistema bicomponente incorporado em uma matriz epóxi. Dois tipos de microcápsulas de polimetilmetacrilato (PMMA) foram sintetizadas, o primeiro contendo resina epóxi e o segundo contendo um catalisador de cura à base de poliamina. As cápsulas foram obtidas pela técnica de evaporação por solvente a partir de uma emulsão dupla de água-óleo-água (a-o-a). A porcentagem da resina epóxi nas microcápsulas de PMMA que determinaram foi de 50 % em massa e de 20 % em massa, no caso do endurecedor. Os respectivos diâmetros médios das cápsulas foram de 52,1  $\mu\text{m}$  e de 50,1  $\mu\text{m}$ . O encapsulamento foi comprovado pelo uso da técnica de FTIR, em ambas as cápsulas. Os autores estudaram a influência da concentração dos aditivos incorporados nas propriedades da resina epóxi, além de determinar a eficiência de reparação, na resina, por testes de fratura. As concentrações empregadas foram de 5 %, 10 %, 15 % e 20 %, mas evidenciaram o melhor resultado quando a aditivação foi de 15 % em massa das microcápsulas, na proporção 1:1 em massa (entre resina e o endurecedor) e na temperatura de reparação de 25 °C. Nessas condições, a

eficiência de reparação que alcançaram foi de 81 % e sem afetar de forma significativa o desempenho mecânico da resina (Li *et al.*, 2013).

O grupo de Khan, Halder e Goyat (2016) também preparou dois tipos de microcápsulas. Tanto a parede, quanto os conteúdos das cápsulas foram iguais aos do trabalho de Li *et al.* (2013). O diferencial foi que no estudo de Khan *et al.* (2016) advertiram que a adição de uma alta concentração de dodecil sulfato de sódio (SDS) reduziu a espessura da parede da casca das microcápsulas de polimetilmetacrilato. Por imagens de MEV estabeleceram o diâmetro médio das cápsulas, sendo 43,1  $\mu\text{m}$  das cápsulas contendo a resina, e de 37,3  $\mu\text{m}$  das microcápsulas contendo o endurecedor. Ambas as microcápsulas (na fração mássica de 10 %) foram adicionadas em um adesivo epóxi, que posteriormente foi aplicado em juntas sobrepostas de alumínio. Para determinar a eficiência de autorreparação, os autores realizaram o teste de resistência ao cisalhamento de juntas sobrepostas e reportaram ter atingido a eficiência de aproximadamente 90 % no adesivo epóxi. Porém, a incorporação dos aditivos no adesivo epóxi resultou na redução da resistência ao cisalhamento das juntas sobrepostas, os autores mencionaram que poderia dever-se à geração de sítios de concentração de tensão devido ao tamanho das cápsulas (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016).

Cotting (2017) desenvolveu microcápsulas de poli (ureia formaldeído-melamina) contendo resina epóxi e microcápsulas de poliestireno contendo o endurecedor a base de poliamida. As cápsulas de PUFM foram obtidas pelo método polimerização *in situ* a partir de uma emulsão o-a e as de poliestireno pelo método de extração de solvente a partir de uma emulsão o-a. A eficiência de encapsulamento da resina e do endurecedor foram 78 % e 18 % em fração mássica, respectivamente. Para avaliar o desempenho anticorrosivo do sistema, os dois tipos de cápsulas foram incorporados em uma tinta epóxi, nas concentrações de 10 % e 15 % em massa seca de microcápsulas, para posteriormente essa tinta ser aplicada sobre chapas de aço-carbono. Com um estilete foram realizados defeitos mecânicos e essas chapas foram expostas a ensaios acelerados em câmara de névoa salina por 720 horas, ao término desse tempo, observou-se que o revestimento aditivado não apresentou produtos de corrosão na região danificada. Por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o

autor reportou que a presença das microcápsulas incorporadas na tinta, não perturbou a sua propriedade de barreira. Assim também, concluiu que o sistema bicomponente forneceu boas propriedades de aderência, impermeabilidade, anticorrosivas e de autorreparação à tinta aditivada. Porém, nesse trabalho também se reportou que a incorporação dos aditivos prejudicou o aspecto visual do sistema de pintura, havendo a formação de aglomerados (COTTING, 2017).

O grupo de Guo *et al.* (2018) manifestou obter uma rápida autorreparação no local danificado em um revestimento epóxi, mediante a adição de um sistema bicomponente nele. Empregando o método de polimerização *in situ* sintetizaram dois tipos de microcápsulas, cujas paredes eram de melamina-formaldeído, mas um dos núcleos era diisocianato de isoforona (IPDI) e o outro, éster de ácido poliaspártico (PAE). Os diâmetros médios eram 2  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As microcápsulas, na fração mássica de 20 %, foram dispersadas no revestimento e esse foi aplicado sobre chapas de metal. O tipo de metal utilizado não foi especificado pelos autores. A espessura de camada seca do revestimento foi de 200  $\mu\text{m}$ . Com auxílio de um estilete realizaram danos mecânicos nos corpos de prova e posteriormente foram expostos ao ar por 12 horas. Ao término desse período, os pesquisadores reportaram que a autorreparação foi realizada com sucesso, mas que a adição de 20 % em massa das microcápsulas no revestimento, prejudicou a aparência dele (GUO *et al.*, 2018), tal como foi reportado nos trabalhos de Cotting (2017) e de Liu *et al.* (2012) (último apresentado e discutido na secção 3.5.1). Isso pode ser atribuído à concentração elevada de microcápsulas, à inadequada dispersão delas na tinta e sua posterior acumulação a longo do corpo de prova pintado, podendo levar ao compromisso da compacidade de adesão dessa tinta ao substrato que protege. Além da criação involuntária de caminhos preferencias no próprio revestimento, produzindo falhas de pintura, que é por onde o eletrólito pode permear até atingir o substrato metálico iniciando precocemente o processo corrosivo.

Os autores do grupo Guo *et al.* (2018) compararam o desempenho autorreparador de um sistema bicomponente com um sistema monocomponente (microcápsulas de PUF contendo IPDI) (GUO *et al.*, 2018). As cápsulas do sistema monocomponente foram aditivadas na tinta em 15 % em massa e as condições de temperatura e tempo de exposição atmosférica para a autorreparação foram as

mesmas às do sistema bicomponente avaliado anteriormente (GUO *et al.*, 2018). Os autores descobriram que, em comparação com os sistemas bicomponentes, o tempo de autorreparação do sistema monocomponente foi significativamente maior. Isso mostra que, quando diferentes cuidados são levados em consideração, como o encapsulamento, incorporação, assim como a boa dispersão das microcápsulas na tinta, o sistema bicomponente apresenta um diferencial positivo em reparação.

Embora esses trabalhos tenham sido desenvolvidos para reparação em condição atmosférica, eles permitem observar que o sistema bicomponente à base de resina epóxi e um endurecedor da resina epóxi são potenciais agentes de cura para conseguir a autorreparação de revestimentos. Além disso, os sistemas que contemplam dois tipos de microcápsulas estão ganhando força pelos esforços em seu estudo, devido a se terem registrado resultados promissores. No entanto, ainda têm vários fatores a serem otimizados. Fatores concernentes à resistência e morfologia das microcápsulas, à boa compatibilidade das cápsulas com a matriz polimérica, entre outros. Esses fatores permitem segurar a prevalência das propriedades mecânicas do revestimento. Assim também, uma vez que as cápsulas são aditivadas na tinta e após o dano mecânico, é difícil prever tanto o número de cápsulas que serão rompidas, quanto a liberação dos agentes reparadores, e se esta liberação obedecerá a razão estequiométrica entre eles, permitindo assim a formação autônoma do novo filme protetor.

#### **3.4.1.2.2 Sistema bicomponente autorreparador em condição de exposição sob imersão**

De acordo com a literatura pesquisada, até o momento encontrou-se um trabalho publicado que estuda um sistema bicomponente para cura em condição de imersão. Nesse trabalho, dois tipos de microcápsulas foram sintetizados pelo grupo de pesquisadores Zhanpeng *et al.* (2019). A primeira cápsula foi obtida pelo método de polimerização *in situ*, a casca era de poli (ureia-formaldeído) contendo resina epóxi mais o diluente n-butil glicidil éter. A segunda cápsula foi sintetizada pelo método de evaporação de solvente a partir de uma emulsão água-óleo-água, a casca era polimetilmetacrilato contendo o endurecedor 810 para condição de imersão, à base

de amina modificada. Os autores não mencionaram o tipo de amina, e com o código 810, não foi possível encontrar o tipo de amina utilizada nesse trabalho.

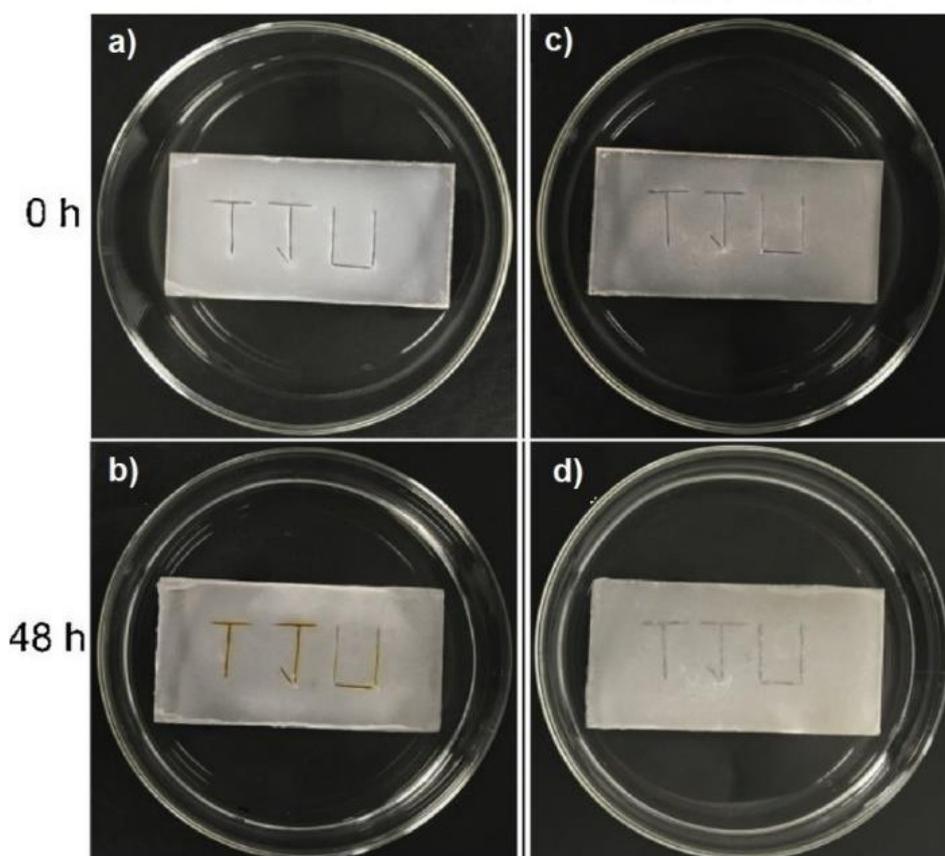
Mediante imagens de MEV, os autores reportaram que o diâmetro médio das cápsulas contendo a resina epóxi foi de 200  $\mu\text{m}$  com uma espessura de parede de 5,5  $\mu\text{m}$  e as cápsulas contendo o endurecedor tinham um diâmetro médio de 70  $\mu\text{m}$  com uma espessura de parede de 2,5  $\mu\text{m}$ . A porcentagem em massa de resina epóxi e endurecedor encapsulados foi de 90 % e de 77 %, respectivamente (ZHANPENG *et al.*, 2019). Os tamanhos de microcápsulas, reportados pelos autores, possuíam grandes diâmetros e como foi mencionado na seção 3.4.1, para uso em revestimentos, se preferem microcápsulas pequenas. As microcápsulas devem ter um equilíbrio quando se refere ao seu tamanho. Essas devem ser suficientemente grandes para armazenar maior quantidade em massa do agente reparador líquido, e ao mesmo tempo devem ter um tamanho menor, pois caso contrário, podem prejudicar as propriedades de barreira da tinta. Isso devido a que, microcápsulas com diâmetros maiores podem favorecer o surgimento de caminhos preferenciais no revestimento e permitir a infiltração do eletrólito por esse canal, até atingir o substrato metálico e dar início ao processo de corrosão.

O grupo de Zhanpeng *et al.* (2019) também obteve uma solução de polímero zwitteriônico (PSG) que incorporaram no revestimento para lhe outorgar dupla funcionalidade, isto é, a tinta teria propriedades autorreparadoras e de antiincrustação. Para esse propósito, ambas as microcápsulas foram incorporadas num revestimento epóxi, que foi aplicado sobre corpos de prova de aço. A camada aplicada após uma cura incompleta de 3 horas foi obtida na solução de PSG pelo método de revestimento por imersão (*dip-coating*). O sistema de pintura reagiu a 60 °C por 2 horas, e finalmente, foi completamente curado a vácuo por 4 horas. Para a avaliação do efeito autorreparador, dois testes em condições de exposição diferentes foram realizados. Na primeira condição, os corpos de prova foram mergulhados em água do mar sintética e sob imersão, com um estilete danos provocados foram realizados. Na segunda condição, os danos provocados também foram efetuados, mas os corpos de prova primeiro foram expostos ao ar por um tempo de 10 minutos para depois serem submersos. Nos dois casos, o tempo de avaliação do efeito de autorreparação sob

imersão na solução salina foi de 48 horas. Ao término desse período, mediante imagens fotográficas registraram os resultados.

Na Figura 12 a) e Figura 12 c) são apresentadas as imagens das amostras após a realização do corte, sem e com microcápsulas, respectivamente. Enquanto as imagens Figura 12 b) e Figura 12 d) mostram as mesmas amostras após 48 horas de imersão. Os autores reportaram que, após 48 horas de imersão, a amostra com o sistema bicomponente autorreparador não apresentou produtos de corrosão no local do dano em comparação com a amostra sem o sistema autorreparador. Por imagens de MEV, informaram que a cura ocorreu nas duas condições de imersão, como consequência da reação entre os dois agentes liberados após a quebra das microcápsulas. Os dois agentes oportunamente penetraram por ação capilar nos locais danificados e permitiram a autorreparação (ZHANPENG *et al.*, 2019).

Figura 12 - Imagens fotográficas dos corpos de prova com defeito sem cápsulas a) em 0 horas de imersão e b) após 48 horas de imersão; imagens fotográficas dos corpos de prova com defeito e com cápsulas c) em 0 horas de imersão e d) após 48 horas de imersão, tudo em água do mar sintética



Fonte: Adaptado de Zhanpeng *et al.* (2019).

Os resultados desse estudo mostraram-se promissores para sua aplicação em instalações offshore. Porém, não se apresentaram resultados fundamentados em técnicas eletroquímicas de avaliação de desempenho de sistemas de pintura, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ou técnica de varredura de eletrodo vibratório (SVET), além de maiores tempos de imersão. Isso poderia corroborar e sustentar a informação que apresentaram no estudo. De fato, nos trabalhos de Liu *et al.* (2013), Khan *et al.* (2016) e Guo *et al.* (2019), focados no sistema bicomponente exposto à atmosfera, tampouco apresentaram técnicas de avaliação eletroquímica, o que representa um vazio no estudo.

### **3.5 Ensaios por técnicas eletroquímicas para a avaliação do efeito de autorreparação no revestimento**

As técnicas eletroquímicas permitem avaliar se a incorporação de sistemas autorreparadores em revestimentos, como método de proteção da corrosão, são eficientes. As técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e técnica de varredura de eletrodo vibratório (SVET) são as mais aplicadas para esse propósito, já que são consideradas técnicas não destrutivas (BEKAS *et al.*, 2016; JADHAV; JOHNSTON, 2019; KELLY *et al.*, 2002).

#### **3.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

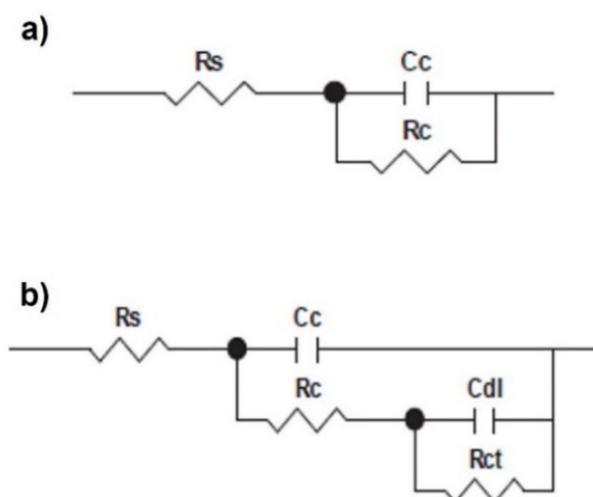
EIE tem sido utilizada amplamente para investigar a degradação dos revestimentos orgânicos já que permite deduzir o comportamento da interface metal/revestimento mediante a aplicação de uma perturbação de potencial muito pequena ou de baixa amplitude no eletrodo de trabalho revestido (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; LIU *et al.*, 2017; STANKIEWICZ; SZCZYGIEŁ; SZCZYGIEŁ, 2013). Justamente essa é a sua vantagem em relação a outras técnicas, já que tal sinal não altera significativamente as propriedades que se medem (BEKAS *et al.*, 2016; KELLY *et al.*, 2002).

Na técnica EIE, o metal revestido é imerso em um eletrólito e após o sistema eletroquímico atingir o estado estacionário, uma perturbação (sinal senoidal) é aplicada com uma fonte de corrente ou potencial alternado. A resposta é também um

sinal senoidal com uma defasagem em função da perturbação, que é denominada ângulo de fase ( $\phi$ ). Pela relação entre o sinal perturbador e a corrente de resposta pode-se estabelecer o valor da impedância eletroquímica ( $Z$ ). Os resultados gerados são melhor visualizados através de representações gráficas como o diagrama de Nyquist ou Bode. No primeiro, são plotados os valores de impedância imaginária ( $Z_{\text{imaginária}}$ ) versus a real ( $Z_{\text{real}}$ ) para diferentes valores de frequências. Enquanto, no diagrama de Bode, plota-se o logaritmo do módulo da impedância ( $\log |Z|$ ) ou o ângulo de fase ( $-\phi$  ângulo de fase) versus a frequência do sinal ( $\log f$ ) (AMIRUDIN; THIERRY, 1995; WOLYNEC, 2013).

Para poder interpretar os resultados das medições de EIE geralmente se ajustam os dados de impedância a um circuito elétrico equivalente (CEE), que deve ser representativo dos processos físicos que ocorrem no sistema em estudo (AMIRUDIN; THIERRY, 1995). Dependendo do modelo de circuito escolhido, há diferentes parâmetros para serem avaliados, como por exemplo a resistência efetiva do revestimento. Caso o modelo escolhido seja inadequado, provavelmente isso derivará em resultados incorretos relacionados a tal resistência (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; FAYYAD *et al.*, 2014; KELLY *et al.*, 2002). Para sistemas revestidos com filmes poliméricos, o CEE pode ser simulado pelos diagramas apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Diagramas de circuitos equivalentes para um substrato metálico revestido a) sem defeito mecânico, b) com defeito mecânico



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2017).

A Figura 13 a) representa o metal com sistema de pintura e sem defeito, enquanto o com defeito é apresentado na Figura 13 b). Nesses diagramas, o  $R_s$  denota a resistência da solução ou eletrólito, o capacitor  $C_c$  e a resistência  $R_c$  são referentes à capacitância do revestimento e a resistência do revestimento, respectivamente.  $C_{dl}$  representa a capacitância da dupla camada elétrica e  $R_{ct}$ , a resistência à transferência de cargas na interface metal/eletrólito (BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996; LIU *et al.*, 2017).

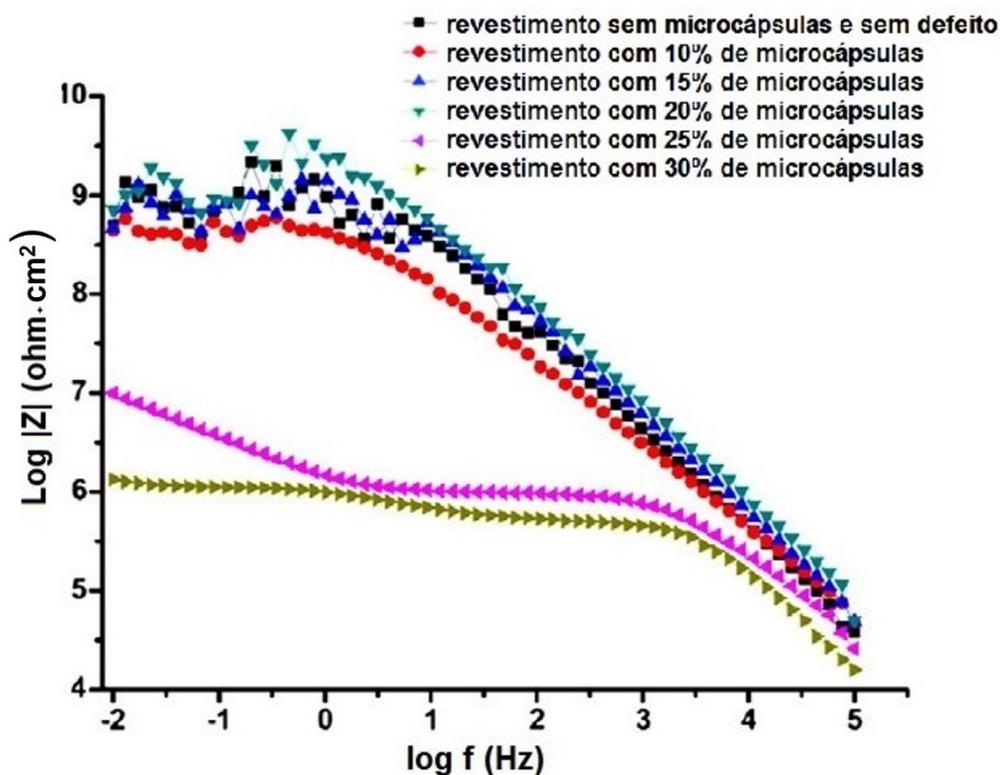
Nos próximos parágrafos serão mencionados três trabalhos que contemplam o uso da técnica de EIE para a avaliação da propriedade de proteção por barreira da tinta. O primeiro trabalho aborda a incorporação de microcápsulas contendo resina epóxi (LIU *et al.*, 2012) e o segundo e o terceiro trabalho abordam sistemas bicomponentes de autorreparação (COTTING, 2017; GUO *et al.*, 2019).

O grupo de Liu *et al.* (2012) utilizou a técnica de EIE para avaliar o efeito da incorporação de microcápsulas poliméricas (contendo resina epóxi) em uma tinta epóxi. Para determinar a concentração ótima de microcápsulas a serem incorporadas na tinta, concentrações mássicas de 10 %, 15 %, 20 %, 25 % e 30 % foram dispersadas uniformemente na tinta e essa foi aplicada sobre chapas de aço-carbono, cuja espessura de camada seca foi de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ . Defeitos mecânicos foram realizados nos corpos de prova pintados e, após 24 horas de exposição atmosférica, foram imersos em uma solução de NaCl 12 % por 24 horas. Os resultados de EIE apontaram que, quando o revestimento foi aditivado com 20 % em massa de microcápsulas, apresentou maior valor de módulo de  $Z$  em baixas frequências (Figura 14), denotando a formação de um filme polimérico na região do defeito. Porém, os autores apontaram a presença de defeitos e a formação de aglomerados na tinta aplicada (LIU *et al.*, 2012). As amostras contendo 10 %, 15 % e 20 % em massa de microcápsulas, mostraram perturbações manifestadas como dispersões dos seus valores de impedância em baixas frequências (BF). Nas observações de Cotting (2017), sugeriu-se que dita dispersão poderia estar relacionada com a inadequada aplicação da tinta sobre o substrato, o que produziu defeitos localizados. Nesses locais podem ter acontecido reações na interface metal/eletrólito, afetando o desempenho do revestimento. Inclusive a amostra sem defeito e sem microcápsulas já apresentava esse comportamento ruidoso em BF, o que pode confirmar que a tinta

não foi aplicada da melhor forma, e a incorporação das cápsulas no revestimento, pode ter levado a esse desempenho protetor inferior.

Os valores de módulo de  $Z$  em baixas frequências das concentrações de 25 % e 30 %, são menores, sinalizando que para não interferir com as propriedades de barreira da tinta, não se deve incorporar mais de 20 % em massa de microcápsulas. De fato, os grupos de pesquisadores de Li *et al.* (2013) e de Guo *et al.* (2018) apontados na seção 3.4.1.2.1, também mencionaram que quando a aditivação de microcápsulas no revestimento foi maior do que 20 % em massa, pode se esperar diminuição da adesão da tinta ao substrato metálico. No entanto, vale ressaltar que nenhum dos dois grupos de pesquisadores utilizou o teste de *pull-off* de aderência ou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar o impacto da incorporação das cápsulas no revestimento.

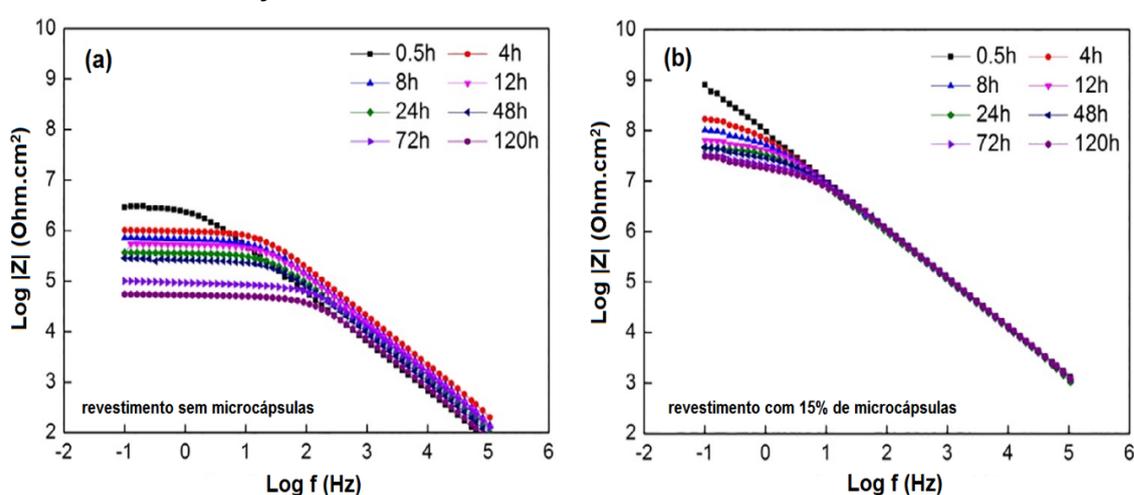
Figura 14 - Diagrama de  $\log |Z| \times \log f$  para amostras de aço-carbono revestidas com tinta epóxi sem microcápsulas e sem defeito, e tinta epóxi aditivada com cápsulas em diferentes concentrações mássicas; todas as amostras foram imersas em solução de NaCl 12%



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2012).

Baseado na síntese dos dois tipos de microcápsulas apresentados por Guo *et al.* (2018), mencionado na seção 3.4.1.2.1, o mesmo grupo Guo *et al.* (2019) apresentou um novo trabalho onde obtiveram as mesmas microcápsulas, mas essas foram aditivadas em diferentes concentrações em uma tinta epóxi. A tinta foi aplicada sobre chapas de aço e para avaliar o desempenho da autorreparação do revestimento foi utilizada a técnica EIE em uma solução de NaCl 3,5 %. Pelos diagramas de Bode (Figura 15), os autores estabeleceram que o revestimento epóxi, que não tinha incorporado o sistema bicomponente (Figura 15 a), apresentou módulos de impedância menores do que aqueles do revestimento que continha o sistema autorreparador (Figura 15 b). Além disso, observaram uma queda significativa do  $|Z|$  conforme transcorreu o tempo de imersão no meio agressivo, isso devido a que a água e os íons penetraram na camada de revestimento na região danificada. Na Figura 15 b), correspondente à tinta epóxi aditivada com defeito, observaram a mesma situação, o módulo de impedância diminuiu com o aumento do tempo de imersão. Porém, a queda não foi significativa como na tinta não aditivada. Concluíram que o filme protetor formado, como consequência da reação dos dois agentes liberados, pode retardar a corrosão e preservar o substrato metálico. A tinta aditivada com 15 % em massa de microcápsulas foi a que apresentou maior eficiência de autorreparação, atingindo 93 %. Esse valor foi calculado, com auxílio do software *ImageJ*, com base na imagem da área residual do defeito provocado, após a autorreparação (GUO *et al.*, 2019).

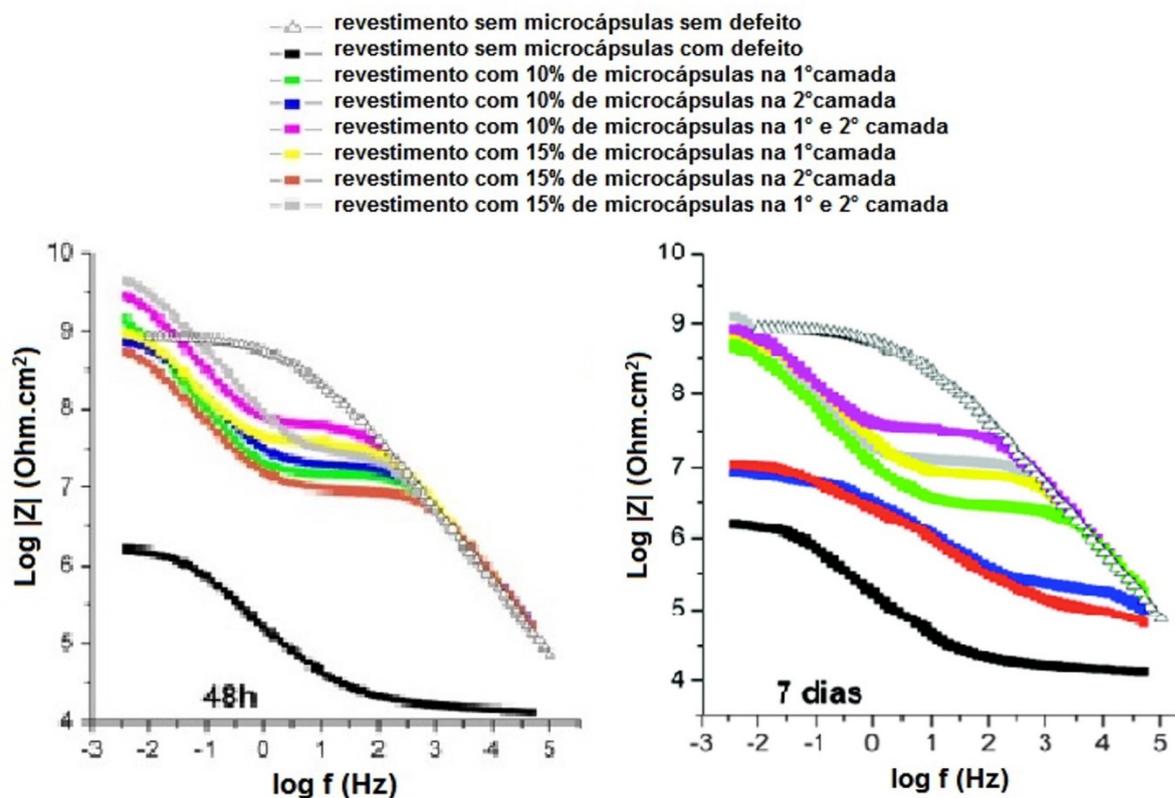
Figura 15 -Diagramas de  $\log |Z| \times \log f$  para revestimentos epóxi danificados mecanicamente, imersos em solução de NaCl 3,5 % por 120 horas, a) sem e b) com sistema bicomponente aditivado na concentração de 15 % em massa



Fonte: Adaptado de Guo *et al.* (2019).

Entre os estudos avaliados na seção 3.4.1.2.1, no trabalho de Cotting (2017) foram apresentadas várias condições ao empregar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 16 podem ser observados os diagramas de Bode para as condições avaliadas, após 48 horas e 7 dias de imersão em uma solução salina de NaCl 0,1 mol/L. Nos sistemas de pinturas, as microcápsulas que compõem o sistema bicomponente autorreparador foram incorporadas em concentrações de 10 % e 15 % em massa, nas primeiras e segundas camadas ou ambas. Uma vez que as cápsulas foram incorporadas no revestimento, esse foi aplicado sobre chapas de aço-carbono. Defeitos mecânicos foram provocados com auxílio de um durômetro e ficaram expostos ao ar atmosférico por 7 dias para permitir a formação do novo filme protetor. Após esse tempo os ensaios de EIE foram realizados no meio salino.

Figura 16 - Diagramas de Bode para sistemas de pinturas sem aditivos e com a incorporação do aditivo bicomponente autorreparador em concentrações mássicas de 10 % e 15 %, imersos em NaCl 0,1 mol/L após 48 horas e 7 dias



Fonte: Adaptado de Cotting (2017).

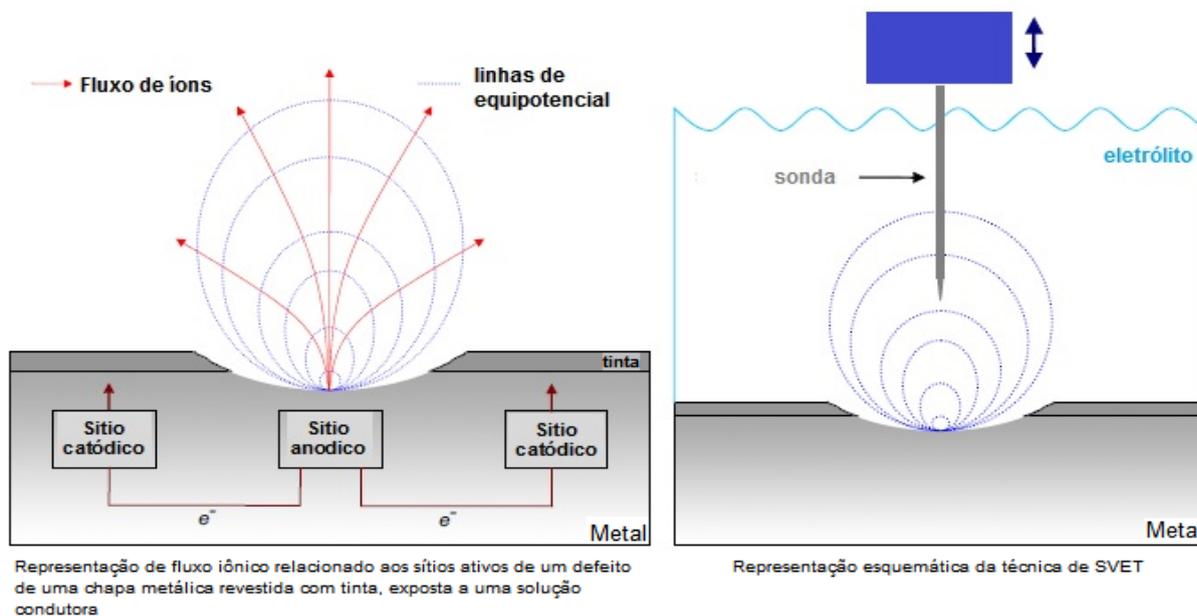
Na Figura 16 pode ser observado que após 48 horas de imersão, na região de baixas frequências, os valores dos módulos de impedância referentes aos sistemas de pinturas sem cápsulas e com defeito, são muito menores do que do sistema com cápsulas e com defeito. Isso está associado à formação do filme protetor devido à liberação e reação dos agentes reparadores na região do defeito. O grau de autorreparação foi associado à concentração de microcápsulas e em que camada do sistema de pintura foram incorporadas. Após 7 dias de imersão, os dois sistemas de pintura contendo microcápsulas apenas na segunda camada, apresentaram uma diminuição nos valores de  $|Z|$ , que se aproximam ao valor de  $|Z|$  da amostra com defeito e sem cápsulas. Isso indica que a água penetrou no revestimento porque o filme protetor formado não foi resistente comparado com os sistemas de pintura contendo cápsulas na primeira camada. Colocando em evidência a importância de incorporar cápsulas na primeira camada de pintura (COTTING, 2017).

### 3.5.2 Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

Esta técnica localizada *in situ* é amplamente utilizada para estudar o processo de corrosão de metais com ou sem revestimento. As propriedades de autorreparação nas tintas também podem ser estudadas, já que podem se obter mapas das regiões catódicas e anódicas das amostras, além da evolução das densidades de correntes iônicas associadas a essas regiões em função do tempo (ATTAEI *et al.*, 2020; BEKAS *et al.*, 2016; FAYYAD *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013; STANKIEWICZ; SZCZYGIEŁ; SZCZYGIEŁ, 2013).

Na técnica de SVET utiliza-se uma sonda vibratória, Figura 17, que posicionada a uma distância fixa e em direção perpendicular à superfície de estudo, determina a diferença de potencial da sonda em duas posições em que vibra perpendicularmente ao metal imerso em um eletrólito. Esse gradiente de potencial gerado na solução é consequência do balanço entre o fluxo de elétrons (que é produzido pelas reações eletroquímicas entre o metal e o eletrólito) e o fluxo de corrente iônica no eletrólito (FAYYAD *et al.*, 2014; JADHAV; JOHNSTON, 2019).

Figura 17 - Representação esquemática do fenômeno eletroquímico ocorrido durante a corrosão um metal revestido pela técnica de SVET



Fonte: Adaptado de Rossi *et al.* (2008).

Determinada a diferença de potencial e conhecendo tanto a amplitude de vibração quanto a resistividade da solução, a densidade de corrente nessa região é determinada através da Eq. (1) (JADHAV; JOHNSTON, 2019).

$$I = - \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{\Delta E}{2d} \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

$I$  = Densidade de corrente iônica;

$\rho$  = Resistividade do eletrólito;

$E$  = Diferença de potencial no local medido;

$d$  = Amplitude de vibração (distância entre o eletrodo vibratório entre duas posições verticais).

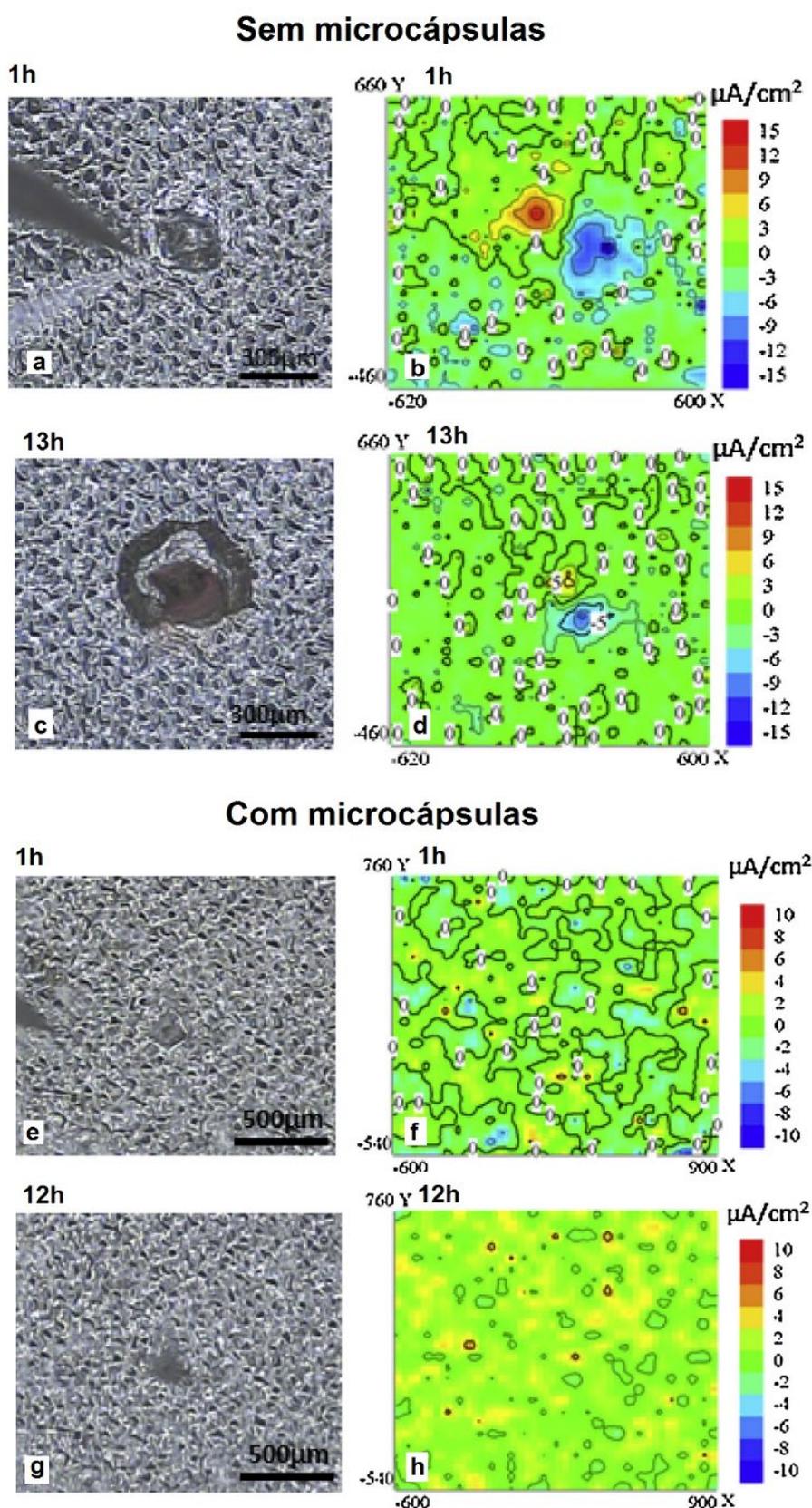
O processo de obtenção dos valores da densidade de corrente é repetido em uma grade predeterminada para obter um gráfico de densidades de correntes em uma superfície ou área selecionada da amostra. Portanto, como resultado do emprego desta técnica eletroquímica, mapas de atividade de corrosão são obtidos (BEKAS *et al.*, 2016; JADHAV; JOHNSTON, 2019). A seguir, se considera um

trabalho sobre um sistema monocomponente, no qual após a quebra das cápsulas, o material encapsulado reagiu com a água e formou um filme protetor que protegeu o substrato metálico da corrosão. Como a formação desse filme ocorreu em condição de imersão, é interessante discutir esse trabalho para exemplificar a aplicação da técnica de SVET.

O grupo de Attaei *et al.* (2020) sintetizou microcápsulas poliméricas contendo diisocianato de isoforona, pelo método de polimerização interfacial através de uma emulsão óleo-água. As microcápsulas foram aditivadas em uma tinta epóxi em concentrações de 2 % e 3 % em massa. Chapas de aço-carbono foram imersas três vezes na tinta epóxi por 4 segundos e após uma cura de 7 dias a 40°C, a espessura de camada seca estava na faixa de 40 µm a 50 µm. Sobre os corpos de prova foram realizados defeitos mecânicos com forma de pontos com diâmetros aproximados de 200 µm. Os corpos de prova foram mergulhados em uma solução de NaCl 0,05 mol/L para avaliar seu efeito autorreparador pela técnica de SVET e podem ser comparados com corpos de prova revestidos sem cápsulas (ATTAEI *et al.*, 2020). Os autores detectaram a formação do filme de autorreparação no local danificado, que pode ser observado na Figura 18.

Na Figura 18, as imagens da coluna esquerda mostram as micrografias ópticas do aço-carbono revestido e com defeito em diferentes tempos de imersão; a coluna da direita mostra os mapas de SVET para os mesmos tempos de imersão. Os revestimentos que não continham as microcápsulas, ou seja (b) e (d), desde a primeira hora de imersão observaram atividade catódica e anódica, que são representadas pelas cores azul e vermelha, respectivamente. Enquanto a cor verde, faz referência às regiões onde praticamente não há fluxo de corrente. Durante as 12 horas seguintes, os autores informaram que houve um incremento lento da atividade iônica. Por outro lado, após 1 hora de imersão, nos revestimentos que continham as microcápsulas (f), foi observada a diminuição das densidades de correntes iônicas locais, isto é, o filme protetor formado foi capaz de restringir as reações eletroquímicas que ocorreram na interface. Comportamento observado para até 12 horas de imersão (h) (ATTAEI *et al.*, 2020).

Figura 18 – Micrografias ópticas e seus respectivos mapas de SVET para corpos de prova danificados e revestidos em uma tinta epóxi com e sem microcápsulas poliméricas, para até 13 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L



Fonte: Adaptado de Attaei *et al.* (2020).

### 3.6 Ensaios de desempenho de revestimentos

Na atualidade, existe uma grande expectativa para conhecer o desempenho de revestimentos durante o tempo de serviço deles. Os ensaios acelerados de corrosão fornecem informações, em diversas condições de exposição, que são úteis em avaliações comparativas sobre degradação de sistemas de pintura. Os resultados sinalizam qual sistema de pintura apresenta o melhor desempenho anticorrosivo em função da condição de exposição, podendo-se assim, garantir o cumprimento de requisitos técnicos. No entanto, os resultados de ensaios de corrosão acelerados não permitem a realização de predições a longo prazo, devido principalmente à complexidade das condições reais de exposição (SORENSEN *et al.*, 2009).

Os ensaios acelerados tradicionais são o de exposição em câmara de névoa salina, de exposição a ensaios cíclicos e o de imersão. No caso do ensaio em **câmara de névoa salina**, dentro de uma câmara fechada, aerossóis de solução de NaCl (simulando água do mar) são continuamente pulverizados sobre corpos de prova revestidos que são posicionados com um ângulo de 15° a 30° em relação à vertical. Esse processo é realizado a uma determinada temperatura e umidade, seguindo a norma ASTM B117-18 (ASTM, 2018) ou ABNT NBR 17088 (ABNT, 2023).

Nos **ensaios cíclicos**, se simula a chuva e o ciclo do sol que experimentam os revestimentos em exposição atmosférica. De acordo com a norma ASTM D5894-16 (ASTM, 2016), os corpos de prova revestidos são expostos a condições alternadas em termos de eletrólitos e intempéries, como névoa salina, condição de imersão, umidade elevada, umidade baixa, radiação ultravioleta e gradientes de temperatura. Portanto, esses ensaios permitem a identificação de falhas similares às observadas em exposições naturais, tanto em relação à morfologia, quanto a sua estrutura (SORENSEN *et al.*, 2009).

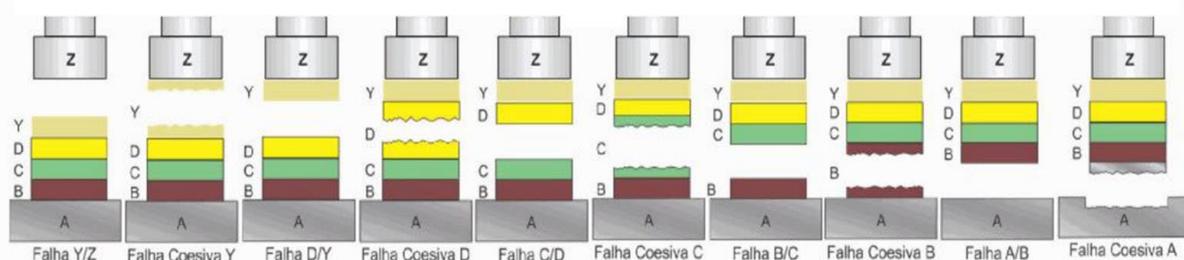
No caso do **ensaio de imersão**, esse é geralmente realizado mediante a exposição de amostras revestidas em solução de NaCl 3,5 %, água mineralizada ou destilada, a temperatura ambiente ou elevadas temperaturas e sob imersão total ou parcial, seguindo a norma ASTM D870-15 (ASTM, 2020) Em corpos de prova revestidos e com defeito, expostos a ensaios de imersão, pode-se esperar a presença

de empolamento na tinta e a formação de produtos de corrosão, pois a água está em contato direto com o defeito no revestimento. A permeação da água pode resultar no acúmulo de alta pressão osmótica, responsável pela formação de bolhas e destacamento da tinta, que é avaliada seguindo a norma ASTM 714-02 (ASTM, 2017). Como consequência dessas falhas no revestimento, esse último perde aderência ao substrato, prejudicando o mecanismo de proteção por barreira do substrato metálico (FAZENDA, 2009; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; ZAKI, 2006).

### 3.7 Ensaio de aderência do revestimento ao substrato metálico por *pull-off*

As tintas são complexas misturas que estão constituídas por resina, pigmentos, solventes e aditivos, como foi descrito na seção 3.3.2. Portanto é imprescindível conhecer o efeito da incorporação das microcápsulas na aderência da tinta ao substrato. Para determinar a aderência, o método mais utilizado é o ensaio de resistência à tração ou *pull-off* devido à reprodutibilidade dos resultados obtidos. As normas que regem esse ensaio são a ABNT NBR 15877:2020 (ABNT, 2020) e a ASTM D4541-22 (ASTM, 2022). Para a realização do teste, um *dolly* ou pino metálico é colado na superfície do revestimento, após a cura completa dessa cola, um disco é acoplado ao pino para aplicar uma força de puxamento ou tração perpendicular à superfície do revestimento. A força é aplicada até que o *dolly* seja desprendido da superfície do revestimento. Os resultados são avaliados em termos do valor de força atingido até o desprendimento do *dolly* e do tipo de falha observado. Essa falha pode ser de natureza coesiva ou adesiva, como apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Imagem esquemática dos tipos de falhas em revestimentos aplicados sobre substratos sólidos em função dos tipos de arrancamentos observados



Fonte: Norma ABNT NBR 15877 (2020).

A falha coesiva é identificada quando as falhas ocorrem entre as camadas da própria tinta ou na cola. A falha adesiva ocorre na interface entre a tinta e o substrato. Na Figura 19, a letra Y é atribuída à cola adesiva, D à camada de acabamento do sistema de pintura, C à camada intermediária, B à primeira camada, Z ao *dolly* e A ao metal.

### **3.8 Técnicas de caracterização das microcápsulas sintetizadas**

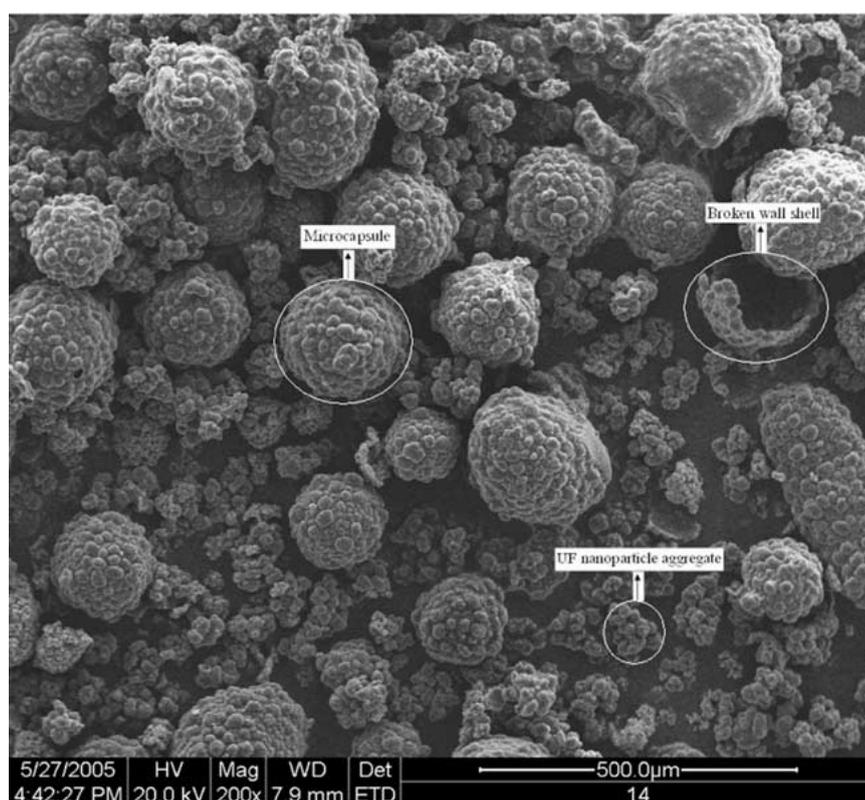
Uma vez sintetizadas as microcápsulas, é necessário analisar suas características para sua posterior incorporação na tinta. As caracterizações vão desde o estudo da morfologia da cápsula, a liberação do conteúdo, a identificação da composição química, a distribuição do tamanho, a confirmação do encapsulamento, a determinação da fração mássica do agente reparador encapsulado, a distribuição da estrutura núcleo-casca, além da resistência térmica das cápsulas. Nos próximos parágrafos serão abordadas algumas das técnicas utilizadas para a caracterização das microcápsulas desenvolvidas no presente trabalho.

#### **3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Esta técnica de microscopia é amplamente utilizada em vários campos científicos e industriais, para análise detalhada e caracterização de materiais, pois permite observar, em elevadas magnificações, a superfície e morfologia de uma variedade de materiais. Para esse propósito, dentro de uma coluna em vácuo, um feixe de elétrons é direcionado até uma amostra. Os elétrons interagem com os átomos dessa amostra, gerando elétrons secundários e retroespalhados (BOGNER *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2018). Esses elétrons são posteriormente captados por detetores. No caso do detetor de elétrons secundários, se obtêm imagens com uma elevada resolução, e no caso dos elétrons retroespalhados, se obtêm imagens de composição da topografia da superfície. Além disso, pode-se identificar e mapear a composição elementar de uma amostra pelo emprego da espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) em combinação com MEV (BOGNER *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2018; TORRES; RAMÍREZ, 2011). Na Figura 20 é apresentada a micrografia obtida pelo grupo Yuan *et al.* (2006), onde podem ser observadas as microcápsulas de PUF contendo resina epóxi que prepararam através de

polimerização *in situ*. Elas possuem um formato esférico e na superfície delas se observam partículas aderidas, tal como é esperado pelo método de polimerização *in situ*.

Figura 20 – Micrografia por microscopia eletrônica de varredura de uma microcápsula de poli (ureia-formaldeído) contendo resina epóxi



Fonte: Adaptado de Yuan *et al.* (2006).

### 3.8.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Esta técnica analítica é utilizada para identificar quimicamente os grupos funcionais de um material na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Cada grupo funcional e ligação química absorve frequências específicas de luz infravermelha. A medição da intensidade da luz transmitida ou refletida em função do comprimento de onda dá como resultado a construção de um espectro de FTIR revelando os picos característicos associados a essas interações. Cada espectro fornece uma impressão digital exclusiva da composição e estrutura molecular do material analisado (BELLAMY, 2010; LOPES; FASCIO, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Para análise por radiação no infravermelho, a técnica de reflexão total atenuada (ATR) é bastante utilizada devido à boa resolução dos espectros resultantes, além da simplicidade para obtê-los, independentemente do estado físico das amostras. A amostra é posicionada sobre um cristal refletivo interno, como diamante ou seleneto de zinco, que atua como um guia de onda para a radiação infravermelha. O cristal ATR permite que uma porção da luz penetre na superfície da amostra e interaja com as moléculas presentes. Essa interação resulta na absorção de frequências específicas de luz, gerando o espectro ATR-FTIR (BELLAMY, 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Pelo fato de ser uma técnica, rápida, não destrutiva e precisa, tem sido amplamente empregada para caracterização de microcápsulas poliméricas. As análises em compostos orgânicos são realizadas na região de infravermelho de  $4000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ . A identificação dos materiais em função dos grupos funcionais presentes neles, a confirmação de encapsulamento, a confirmação de reparação no local do defeito, além do monitoramento da autorreparação, são alguns dos usos que se tem dado a essa poderosa técnica (BEKAS *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2012; LOPES; FASCIO, 2004; TONG *et al.*, 2010).

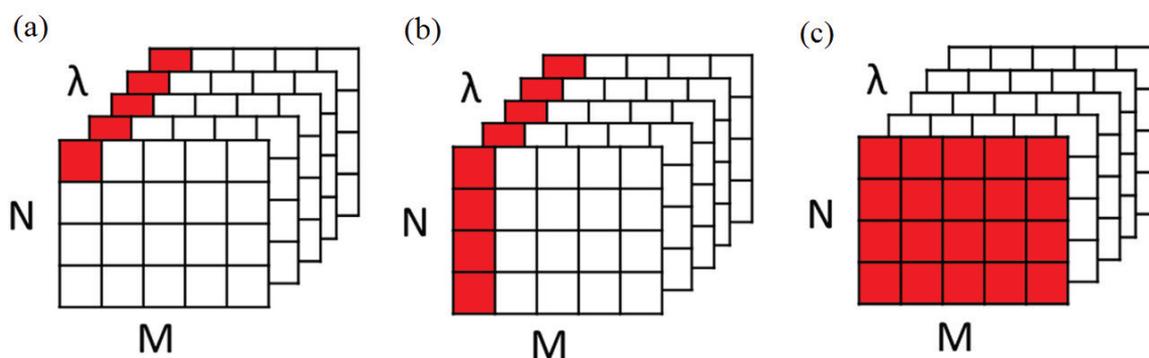
### 3.8.3 Espectroscopia Raman

Assim como a espectroscopia por infravermelho, a espectroscopia Raman também possibilita obter informações sobre a composição química e estrutura molecular dos compostos. Quando uma amostra é iluminada com uma fonte de luz monocromática (normalmente um laser), a maioria dos fótons incidentes são espalhados de forma elástica (espalhamento de Rayleigh), mas uma pequena fração sofre espalhamento inelástico, resultando em uma mudança na energia. Essa mudança de energia corresponde às transições vibracionais e rotacionais dentro das moléculas da amostra. Os fótons espalhados inelásticamente são coletados e direcionados através de um sistema de lentes e filtros para separar a luz em diferentes comprimentos de onda. Essa luz dispersa é direcionada para um detetor que mede a intensidade da luz em cada comprimento de onda, resultando na construção de um espectro Raman, que é um gráfico da intensidade da luz espalhada em função de sua

energia (dada na unidade denominada número de onda expressa em  $\text{cm}^{-1}$ ) (BEKAS *et al.*, 2016; MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019; ZHANG; HONG; CAI, 2010).

Existem dois tipos principais de espectroscopia Raman: confocal e não confocal. A espectroscopia Raman confocal fornece informações resolvidas espacialmente, permitindo a análise de regiões específicas dentro de uma amostra. A espectroscopia Raman não confocal fornece um espectro médio de toda a amostra, tornando-a adequada para análise em massa (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019; ZHANG; HONG; CAI, 2010). Pela obtenção de espectros, a espectroscopia Raman também permite conhecer a distribuição espacial dos componentes moleculares de uma amostra. Para esse propósito, duas técnicas podem ser utilizadas, denominadas como mapeamento e imagem, como observado na Figura 21.

Figura 21 – Esquema dos tipos de varredura para poder obter imagens composicionais mediante espectroscopia Raman a partir de espectros pelo método de (a) mapeamento por ponto em profundidade, (b) mapeamento por varredura de uma linha em profundidade e (c) obtenção de imagem no plano NM



Fonte: Adaptado de Mitsutake, Poppi e Breitreitz (2019).

O mapeamento consiste na obtenção do espectro a partir do movimento da amostra com relação ao laser, seja por varredura em profundidade (Figura 21 a) por ponto ou (Figura 21 b) por linha. Enquanto a imagem no plano NM (Figura 21 c) é formada mediante a obtenção de espectros, mas a amostra não apresenta movimento. Os mapas formados fornecem informações visuais qualitativas valiosas, mas quando se tem amostras que não estão no mesmo plano focal, o laser pode estar

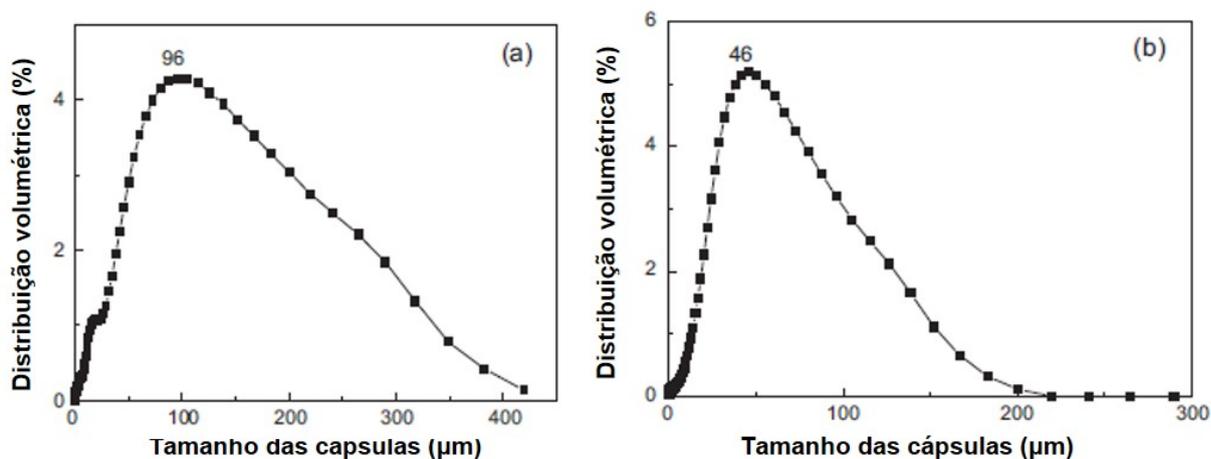
desfocado e o sinal Raman coletado é baixo, o que pode aumentar a probabilidade de fluorescência e diminuir a resolução dos mapas formados (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019).

### 3.8.4 Tamanho de partículas por difração a laser

A técnica de difração a laser permite determinar tanto o diâmetro médio quanto a distribuição de tamanho das partículas. Ambos os parâmetros são imprescindíveis para a caracterização de cápsulas. Esta técnica permite medir partículas com diâmetros entre 1  $\mu\text{m}$  até 1000  $\mu\text{m}$ . Para isso, um feixe de luz laser é direcionado através de lentes até atingir uma amostra. A luz é espalhada e coletada em diferentes ângulos para posteriormente ser medida e esses dados são utilizados pelo próprio equipamento para calcular a distribuição do tamanho das partículas usando algoritmos e teorias matemáticas. Amostras sólidas dispersas em líquidos podem ser analisadas de forma precisa. A distribuição de tamanho de partícula resultante é normalmente apresentada como um histograma de distribuição cumulativa, mostrando a porcentagem de partículas em diferentes intervalos de tamanho (BLOTT *et al.*, 2004; CABRERA; YAÑEZ; BUCALÁ, 2014; CHERNIAIEVA *et al.*, 2021).

Na Figura 22 são exibidos os histogramas de distribuição de tamanho de partícula reportados pelo grupo Tong *et al.* (2010) para microcápsulas contendo resina epóxi, sem e com a modificação com melamina na casca de poli (ureia-formaldeído). Nessa figura pode ser observado que as microcápsulas sem melamina na parede da casca apresentaram diâmetros entre 1  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$ , enquanto nas cápsulas com melamina, a faixa de distribuição de tamanho foi reduzida até 200  $\mu\text{m}$ . Para essa modificação, os autores reportaram um tamanho médio de 46  $\mu\text{m}$  (TONG *et al.*, 2010). Portanto, a incorporação de melamina na casca, não apenas melhorou a resistência térmica das cápsulas (como discutido na seção 3.4.1), como também promoveu a redução do diâmetro médio.

Figura 22 - Distribuição de tamanho das a) microcápsulas de PUF e b) microcápsulas de PUF modificadas com melamina



Fonte: Adaptado de Tong *et al.* (2010).

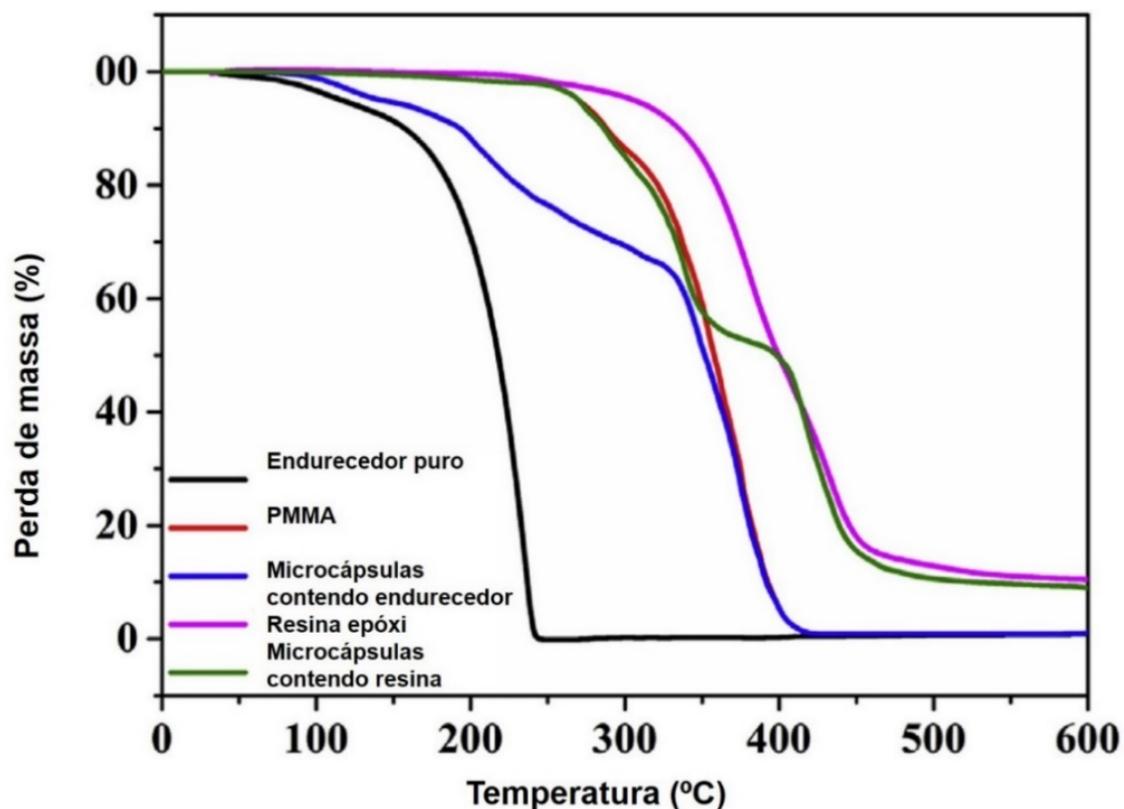
### 3.8.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é amplamente utilizada em polímeros já que permite avaliar a resistência térmica desses materiais e medir as mudanças de massa em relação à temperatura ou ao tempo, sob condições de aquecimento controladas (AHAMAD; ALSHEHRI, 2014; HEMMINGER, 1995). Os dados obtidos são representados por meio de uma curva termogravimétrica, que mostra a variação percentual de massa em função da temperatura ou do tempo. Essa curva frequentemente é acompanhada pela sua primeira derivada, também conhecida como curva termogravimétrica diferencial (DTG). À medida que a temperatura aumenta, a amostra passa por diversas transformações térmicas, tais como decomposição, dessorção, oxidação ou redução, todas associadas a mudanças de massa. Essas variações de massa são evidenciadas como inclinações na curva de TGA ou como picos na curva de DTG (CHRISSAFIS, 2009; HEMMINGER, 1995; MADORSKY; STRAUS, 1959; PIELICHOWSKI; NJUGUNA; MAJKA, 2023).

Na Figura 23 é apresentado o termograma reportado pelo grupo Khan *et al.* (2016), onde podem ser observadas as curvas associadas as amostras do endurecedor à base de amina pura, da resina epóxi, da casca de PMMA, das microcápsulas contendo o endurecedor e das microcápsulas contendo a resina epóxi. Ambas as cápsulas foram obtidas pelo método de evaporação de solvente. Os autores

reportaram que conseguiram encapsular 50 % em massa de resina epóxi e 20 % em massa do endurecedor (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016). Demonstrando o apontado na seção 3.4.1, que é o grande desafio para encapsular grandes quantidades de endurecedor à base de amina em paredes poliméricas.

Figura 23 - Curvas de TGA do endurecedor e resina epóxi puros, da casca de PMMA e das cápsulas intactas contendo o endurecedor e contendo a resina epóxi



Fonte: Adaptado de Khan *et al.* (2016).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

A resina epóxi D.E.R 331 foi doada pela empresa Olin. Os endurecedores foram doados pelas empresas Olin e Evonik. Os diluentes reativos foram doados pela empresa Evonik.

No processo de encapsulamento, utilizaram-se reagentes com o grau de pureza analítico (P.A.), esses foram: ureia, formaldeído, melamina, cloreto de amônio, cloreto de sódio, resorcinol, goma arábica, álcool polivinílico, polimetilmetacrilato e diclorometano.

A tinta escolhida foi uma tinta epóxi isenta de alcatrão de hulha de alta espessura, da marca Sherwin Williams. Essa tinta atende a norma PETROBRAS N-2851. Sendo a porcentagem de sólidos por volume da mistura, especificada pelo fabricante da tinta, de 82 %  $\pm$  2.

Foram usadas chapas de aço-carbono AISI 1015, nas dimensões de 100 mm x 150 mm x 4,25 mm.

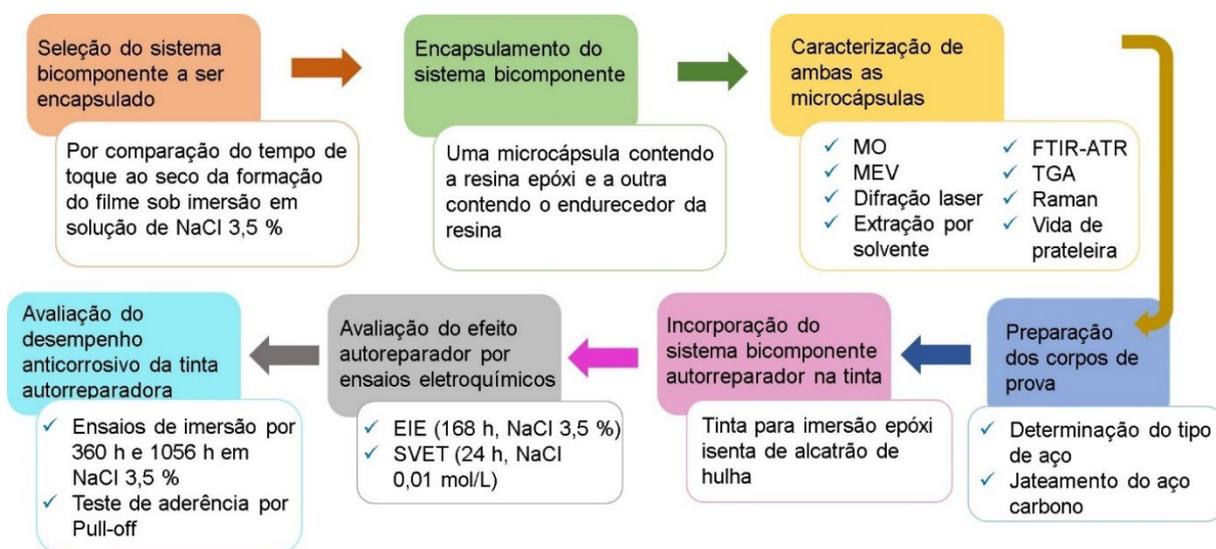
O eletrólito usado nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e nos ensaios de corrosão sob imersão foi uma solução de NaCl 3,5 %.

### **4.2 Métodos**

Nesta seção serão apresentadas as etapas concernentes ao desenvolvimento do presente trabalho conforme observado no fluxograma da Figura 24, onde pode-se observar o início do trabalho com a seleção criteriosa do sistema bicomponente epóxi a ser encapsulado, seguido da obtenção das microcápsulas e posterior caracterização delas. Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração laser, extração por solvente, análise termogravimétrica, análise química por FTIR-ATR, análise por espectroscopia Raman e a avaliação de vida de prateleira das cápsulas foram estudadas. Posteriormente, a preparação superficial foi realizada nas chapas de aço-carbono. A incorporação de ambas as microcápsulas na tinta foi realizada como seguinte etapa. A avaliação do efeito autorreparador foi realizada por ensaios eletroquímicos como espectroscopia de impedância eletroquímica e por técnica de varredura por eletrodo vibratório. Por fim, a avaliação do desempenho anticorrosivo

da tinta autorreparadora foi efetuado por ensaios de imersão e por teste de aderência por *pull-off*.

Figura 24 – Fluxograma de etapas do presente trabalho



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.1 Escolha do sistema bicomponente a ser encapsulado mediante testes de imersão

A escolha do sistema epóxi bicomponente para ser encapsulado começou com a mistura, nas proporções estequiométricas, de uma resina epóxi com seis diferentes endurecedores, também se testaram diluentes reativos para a resina e um acelerador da reação de polimerização. Os ingredientes ativos mencionados pelos fabricantes foram reunidos na Tabela 2, assim como uma sigla designada para cada produto utilizado nos ensaios. Correspondendo a letra R à resina, H a hardener ou endurecedor, DR ao diluente reativo e CAT ao catalisador. As misturas foram expostas a uma solução de NaCl 3,5 % para observar, caso existisse, a formação de uma película polimérica. Os testes foram realizados à temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C).

Cada sistema bicomponente, formado pela resina e o respectivo endurecedor testado, foi misturado com uma baqueta de vidro. A mistura foi aplicada separadamente sobre duas lâminas de vidro. Com o objetivo de ter controle da espessura de camada úmida (ECU) aplicada, utilizou-se um extensor, dessa forma a ECU foi de 100  $\mu\text{m}$  para todos os filmes aplicados. Imediatamente, uma das lâminas

foi imersa em um recipiente contendo a solução de NaCl 3,5 %. A partir desse momento iniciou-se a cronometragem do tempo para estabelecer o *tempo de secagem ao toque*. A determinação desse tempo foi uma adaptação baseada no “método A” da norma ASTM D1640/D1640M-22 (ASTM, 2022). Em intervalos de quinze minutos, se retirava a lamínula de imersão e com o dedo indicador se tocava o filme. Se colocando o dedo e esfregando levemente o filme, não existisse aderência nenhuma do filme no dedo e tampouco o filme ficasse esfregado (marcado), o tempo de secagem ao toque teria sido atingido. Cada teste de imersão dos sistemas bicomponentes testados foi realizado em duplicata. Em adição, após o teste para o estabelecimento do tempo de secagem ao toque, registraram-se imagens fotográficas de cada filme resultante.

Tabela 2- Ingredientes ativos dos produtos testados com suas respectivas siglas do sistema bicomponente

<b>Siglas</b>	<b>Ingrediente ativo do produto</b>
R1	Resina epóxi (diglicidil éter de bisfenol A)
H1	Poliamida modificada
H2	Poliamina alifática modificada
H3	Poliamina alifática modificada
H4	Poliamina cicloalifática modificada
H5	Poliamina cicloalifática modificada
H6	Poliamina cicloalifática modificada
DR1	Butil glicidil éter
DR2	Alquil C12-C14 glicidil éter
CAT1	Amina terciária

Fonte: Autoria própria.

## **4.2.2 Síntese das microcápsulas poliméricas que compõem o sistema bicomponente autorreparador**

### **4.2.2.1 Obtenção das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi**

As microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina), PUFM, contendo a resina epóxi diluída foram obtidas pela técnica de polimerização *in situ*

(COSCO *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2012; NESTEROVA; DAM-JOHANSEN; KIIL, 2011; TONG *et al.*, 2010), segundo mostrado na Figura 8. Em um béquer de 250 ml, 2,5 g de ureia, 0,25 g de resorcinol, 0,3 g de melamina, 1 g de goma arábica, 0,25 g de cloreto de amônio e 5 g de cloreto de sódio foram dissolvidos em 150 g de água (fase água). A resina epóxi mais 15 % do diluente reativo foi adicionada à mistura anterior (fase óleo), para formar a emulsão óleo em água (o-a) utilizando um instrumento de dispersão (Ultraturrax) a 5000 rpm durante 30 minutos. O pH da emulsão foi ajustado para um valor de 3,5 com ácido clorídrico 0,1 mol/L. Posteriormente, 6,4 g de formaldeído foram adicionados à emulsão e sob agitação mecânica a 250 rpm, a 55 °C por 4 horas, as microcápsulas foram obtidas. Essas foram lavadas com água deionizada e com uma mistura de isobutanol e xilol para depois serem filtradas e secas à temperatura ambiente por 24 horas. As microcápsulas sintetizadas foram armazenadas no diluente da tinta na proporção 1:1 em massa, para logo após serem incorporadas na tinta comercial epóxi apropriada para condição de imersão, isenta de alcatrão de hulha, da marca Sherwin Williams. Ao longo do texto, as microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi diluída serão denominadas por MC\_RES.

#### **4.2.2.2 Obtenção das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor**

Para a obtenção das microcápsulas de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo o endurecedor foi utilizada a técnica de evaporação de solvente a partir de uma dupla emulsão, como mostrado na Figura 9. Em um béquer de 50 ml foram dissolvidos 3 g de polimetilmetacrilato e 3 g do endurecedor (poliamina) em 30 ml de diclorometano. A solução formada (fase óleo) foi adicionada em um outro béquer contendo uma solução aquosa de álcool polivinílico, PVA, 1 % em massa (fase água 1) e o sistema ficou sob agitação mecânica a 800 rpm por 60 minutos. Após esse tempo, a mistura foi adicionada em uma solução de PVA 1 % em massa (fase água 2) e permaneceu sob agitação mecânica a 40 °C até a evaporação total do solvente, por cinco horas. As microcápsulas obtidas foram lavadas com água deionizada e filtradas à vácuo para separá-las da solução, e posteriormente foram secas à temperatura ambiente por 48 horas e armazenadas em um frasco de vidro fechado para logo após incorporá-las na tinta comercial, juntamente com as MC\_RES. As microcápsulas de

polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina epóxi serão denominadas como MC\_END.

### **4.2.3 Caracterização de ambas as microcápsulas que compõem o sistema bicomponente**

#### **4.2.3.1 Verificação da liberação do agente reparador por microscopia óptica (MO)**

Para avaliar a morfologia e verificar a liberação dos agentes de reparação encapsulados, de forma visual e qualitativa, se utilizou o microscópio OlympusBX60M, ver Figura 25, provido com uma câmera digital Moticam 1000, controlada pelo software Motion Plus 2.0. Para tal propósito, uma pequena quantidade de amostra de cada microcápsula foi colocada sobre uma lamínula de vidro. As microcápsulas foram pressionadas com uma espátula e capturaram-se imagens antes e logo após esse processo. A presença de fase líquida prova o encapsulamento do agente reparador.

Figura 25 – Imagem fotográfica do microscópio óptico OlympusBX60M



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ambas as microcápsulas que compõem o sistema bicomponente, também foram caracterizadas com o microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 LMU da marca Tescan, ver Figura 26. Tanto a superfície externa quanto a morfologia das cápsulas foram observadas. Cada amostra foi preparada sobre um *stub* de alumínio e recoberta com uma fina camada de ouro obtida por *sputtering* (aproximadamente de 10 nm de espessura). A espessura das paredes e o interior das cápsulas também foram observados no MEV, portanto, em ambas as microcápsulas intactas, realizaram-se, previamente, cortes com auxílio de um estilete com o objetivo de quebrá-las.

Figura 26 – Imagem fotográfica do microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 da marca Tescan



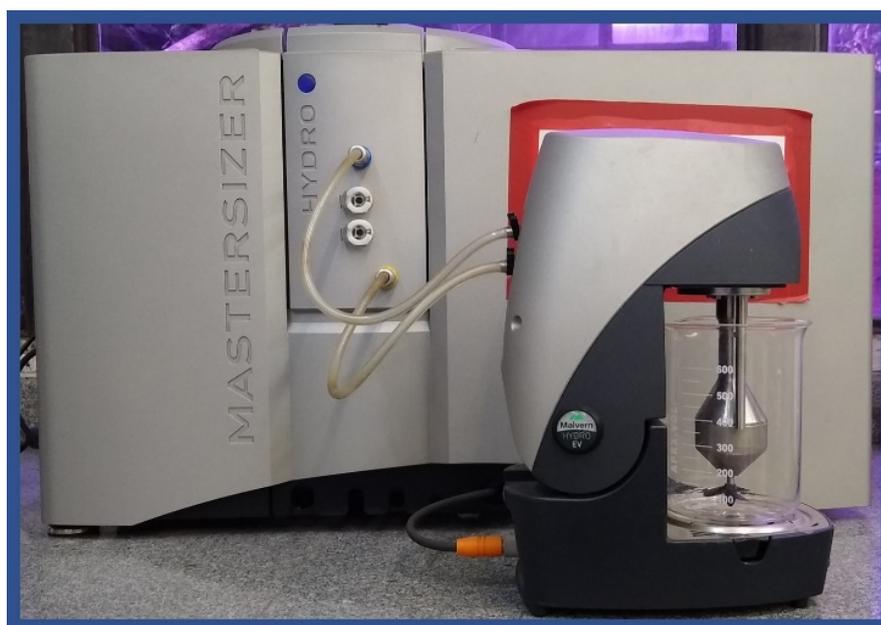
Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3.3 Determinação da distribuição do tamanho das microcápsulas por difração a laser

A distribuição e tamanho de partícula das microcápsulas contendo a resina epóxi e das microcápsulas contendo o endurecedor da resina foi determinada com a

técnica de difração a laser, no equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 3000E, Figura 27. A quantidade de amostra utilizada foi determinada pelo índice de obscuração no valor aproximado de 15 %. Uma vez atingida essa porcentagem de obscuração, a análise foi realizada. As medidas foram realizadas em triplicata para cada tipo de cápsula.

Figura 27 – Imagem fotográfica do analisador de distribuição de tamanho de partícula modelo Mastersizer 3000E da marca Malvern Analyticals

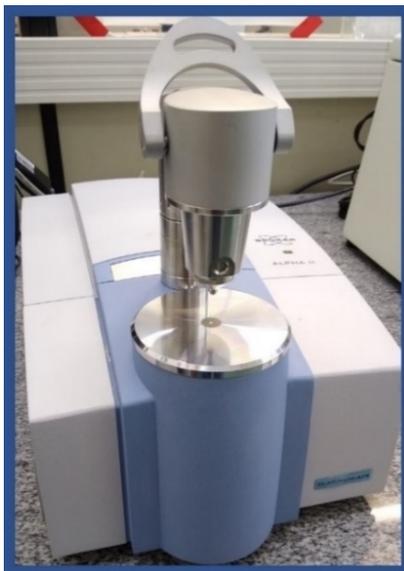


Fonte: Autoria própria.

#### **4.2.3.4 Caracterização por espectroscopia de infravermelho e transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Ambas as microcápsulas foram caracterizadas pela técnica de FTIR por reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo Alpha II, Figura 28. Os espectros foram obtidos na região de infravermelho médio de  $600\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para os dois tipos de microcápsulas, foram analisadas amostras das microcápsulas intactas (parede de cápsula mais agente reparador encapsulado), das microcápsulas sem o agente de reparação, isto é, apenas as paredes e, do agente de reparação sem encapsular, tudo com o objetivo de demonstrar que o encapsulamento foi realizado com êxito.

Figura 28 – Imagem fotográfica do espectrômetro de infravermelho, modelo Alpha II da marca Bruker

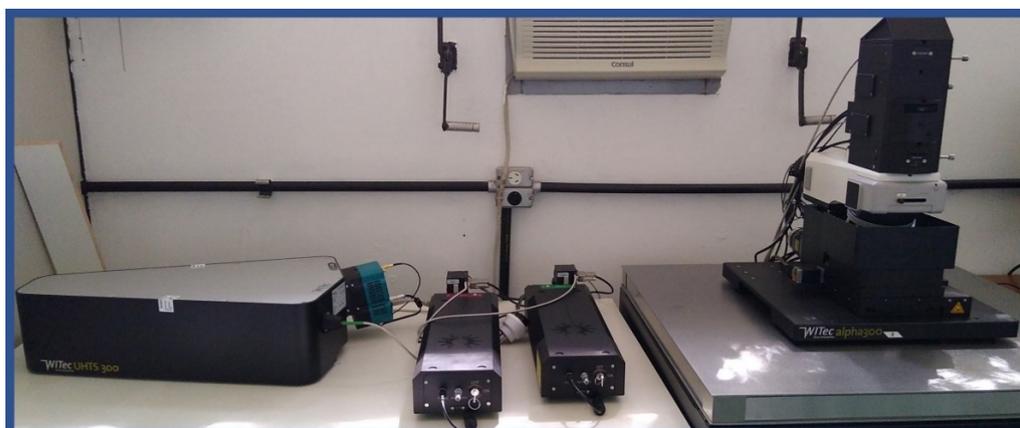


Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3.5 Caracterização por espectroscopia Raman

Os mapas composicionais baseados na estrutura química das microcápsulas armazenadas por dez meses foram identificados empregando imagens 2D. O equipamento utilizado foi o modelo Alpha 300 R da marca Witec, Figura 29. O laser de 532 nm foi usado em combinação com uma lente objetiva de 100× (com tamanho do feixe de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ ). A potência do laser utilizado estava na faixa de 5 mW até 30 mW para todas as medidas. O tratamento dos espectros obtidos e a formação dos mapas 2D foi realizado no software Control FIVE.

Figura 29 - Imagem fotográfica do espectrômetro Raman modelo Alpha 300R, marca Witec



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3.6 Determinação da quantidade de resina e endurecedor encapsulado, análise térmica e vida de prateleira das microcápsulas

A técnica de FTIR permite estabelecer se foi conseguido o encapsulamento dos agentes reparadores, de forma qualitativa. Para quantificar o agente reparador encapsulado em cada tipo de casca ou parede, utilizou-se a técnica de extração por solvente. Em um almofariz foi colocado 1,0 grama de microcápsulas em análise e posteriormente foi macerado na presença de um solvente à temperatura ambiente. Usou-se diclorometano como solvente para as microcápsulas que armazenam a resina epóxi e etanol para as microcápsulas contendo o endurecedor.

Uma vez maceradas as microcápsulas, elas foram filtradas a vácuo, lavadas com o solvente, secas e pesadas em uma balança analítica. Este processo foi repetido quantas vezes fosse necessário até que a massa do material estivesse estável para garantir a completa extração do agente reparador das amostras. Para cada tipo de microcápsula analisada, o procedimento foi repetido três vezes. A porcentagem média do agente reparador encapsulado presente na amostra foi determinada pela Eq. (2).

$$\% \text{ de conteúdo de agente reparador encapsulado} = \frac{m_{\text{microcápsulas}} - m_{\text{casca}}}{m_{\text{microcápsulas}}} \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde:

$m_{\text{microcápsulas}}$  = massa inicial das microcápsulas

$m_{\text{casca}}$  = massa de material residual da parede das microcápsulas

As propriedades térmicas e a fração percentual do conteúdo no núcleo das microcápsulas foram avaliadas usando um analisador termogravimétrico. O equipamento utilizado foi o modelo STA 449 F3 Júpiter da marca Netzsch (Figura 30). Ambas as microcápsulas intactas, a casca das microcápsulas e os agentes de reparação foram analisados. As MC\_RES foram aquecidas de 25 °C a 850 °C, enquanto as MC\_END foram aquecidas de 25 °C a 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. A curva de perda de massa com a temperatura foi utilizada para calcular a porcentagem do material do núcleo nas microcápsulas.

A estabilidade térmica das microcápsulas foi determinada monitorando a perda de massa à medida que a temperatura aumentava.

Figura 30 – Imagem fotográfica do equipamento de análise termogravimétrica modelo STA 449 F3 da marca Netzsch



Fonte: Autoria própria.

É importante investigar a estabilidade das paredes de poli (ureia-formaldeído-melamina) e polimetilmetacrilato antes de incorporar as microcápsulas na tinta líquida. Durante oito meses, as MC\_RES foram armazenadas no diluente da tinta onde seriam incorporadas, enquanto as MC\_END foram armazenadas em um frasco de vidro à temperatura ambiente. A morfologia e dispersão de ambas as cápsulas foram observadas usando imagens obtidas por MEV.

#### 4.3 Preparação superficial dos corpos de prova de aço-carbono

No presente projeto compreende-se a significância de identificar o tipo de aço-carbono que será protegido contra a corrosão mediante a aplicação de tinta e contendo microcápsulas. Isso é crucial devido à possibilidade de que a resistência à corrosão do próprio aço-carbono empregado possa influenciar ou disfarçar o papel da tinta contendo as microcápsulas. Com base nisso, no Anexo A pode ser encontrada a composição química do aço-carbono, sendo classificado como AISI 1015. As chapas

possuíam as dimensões de 100 mm x 150 mm x 4,25 mm. A preparação superficial dessas chapas foi realizada mediante jateamento abrasivo com granalha de aço angular G40. A rugosidade média, Rz, de cada corpo de prova foi medida em seis pontos com o rugosímetro digital da Mitutoyo modelo Sj-310. A média de perfil de rugosidade para todas as chapas foi de aproximadamente de  $58 \pm 5 \mu\text{m}$ .

#### **4.4 Teste de imersão dos corpos de prova pintados em solução de NaCl 3,5 %**

Um tanque de polipropileno, nas medidas 500 mm x 400 mm x 400 mm com capacidade útil de 80 L, foi desenhado para a realização dos ensaios de corrosão sob imersão. Esses ensaios foram efetivados conforme os protocolos da Norma ASTM D870-15 (ASTM, 2020). Com o objetivo de que o reparo acontecesse em condição de completa imersão, todos os corpos de prova pintados foram submersos em solução de NaCl 3,5 % e em cada um deles realizou-se, apenas uma incisão ou cinco incisões, com auxílio de um buril, até conseguir enxergar o brilho do metal do substrato.

No primeiro ensaio de imersão (360 horas), uma incisão de aproximadamente 7 cm de comprimento, foi realizada no centro de cada corpo de prova pintado. Os resultados desse ensaio motivaram realizar um outro ensaio, com um maior tempo de imersão (1056 horas) e com maior quantidade de defeitos provocados. Como as microcápsulas incorporadas nos sistemas de pintura encontram-se dispersas por toda a extensão da chapa de aço-carbono, realizando mais cortes ao longo desta, se permite observar melhor o comportamento do sistema bicomponente autorreparador devido a mais oportunidades ou probabilidades de mostrar a autorreparação. Portanto, no segundo ensaio de imersão (1056 horas), em cada corpo de prova pintado, cinco incisões foram realizadas, cada uma delas de aproximadamente 5 cm de comprimento, sendo 3 verticais com referência à maior dimensão do corpo de prova e 2 horizontais. Criando-se um total de trinta defeitos, ou trinta oportunidades.

## **4.5 Estudo do sistema autorreparador incorporado na tinta**

### **4.5.1 Incorporação das microcápsulas na tinta epóxi comercial**

Os dois tipos de microcápsulas, após serem sintetizadas e caracterizadas, separadamente, foram adicionados em uma tinta epóxi comercial adequada para trabalhar sob imersão. De acordo com a revisão de literatura, escolheu-se uma tinta epóxi da marca Sherwin Williams, isenta de alcatrão de hulha, que é frequentemente utilizada em sistemas de pintura como solução anticorrosiva em exposição marítima devido às suas diferenciadas propriedades em comparação com outro tipo de tinta.

A incorporação das microcápsulas, que compõem o sistema bicomponente autorreparador, na tinta, foi realizada em relação à massa de sólidos totais da própria tinta (com base na massa seca da tinta). A fração mássica da resina epóxi encapsulada em 1 grama de produto foi de  $66,3 \pm 1,1$  %, isto é, em 1 g de microcápsulas, 0,66 g correspondem à massa de resina epóxi microencapsulada. No caso das cápsulas contendo o endurecedor, conseguiu-se encapsular  $40,4 \pm 1,3$  % de endurecedor, isto é, em 1 g de produto, 0,40 g correspondem ao endurecedor. Portanto, como se conseguiu encapsular maior quantidade de resina do que de endurecedor, para respeitar a relação estequiométrica de 1:1, em massa, entre resina e endurecedor (informação fornecida pelo fabricante), adicionou-se maior quantidade das microcápsulas contendo o endurecedor do que das microcápsulas contendo a resina epóxi. Para cada 1 g de cápsulas contendo a resina epóxi incorporadas à tinta, foram incorporados 1,65 g de microcápsulas contendo o endurecedor.

Em um béquer, sob agitação manual por 5 minutos com uma baqueta de vidro, foram misturadas, nas proporções volumétricas recomendadas pelo fabricante, o componente A e componente B da tinta, mais 15 % em massa seca do sistema bicomponente. Posteriormente, uma quantidade de 20 % em massa do diluente da tinta foi adicionada no mesmo béquer e se agitou por 5 minutos. A tinta aditivada permaneceu em repouso por 5 minutos, antes da sua aplicação no aço-carbono.

#### 4.5.2 Aplicação da tinta epóxi comercial com as microcápsulas incorporadas sobre chapas de aço-carbono e medida de espessura de camada seca da tinta

Dois sistemas de pintura diferentes, cada um com duas camadas de tinta, foram aplicados nos corpos de prova cujo preparo superficial havia sido realizado previamente. Uns corpos de prova foram pintados, usando trincha, na primeira camada com a tinta contendo as microcápsulas do sistema bicomponente e em outros corpos de prova, na primeira camada aplicou-se apenas a tinta, isto é, sem microcápsulas. Na segunda camada de tinta para todos os corpos de prova somente foi aplicada a tinta não aditivada. O valor de espessura de camada úmida aplicada para cada camada foi calculado conforme a Eq. (3) e estava e na faixa de 200 µm a 210 µm.

$$ECU = \frac{ECU(100+\%D)}{\%SV} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

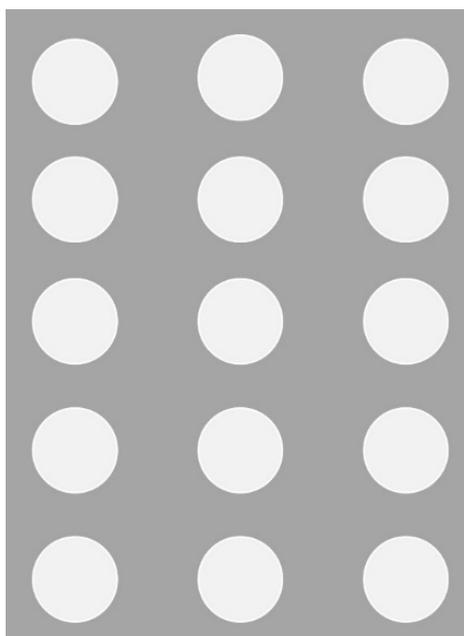
ECU = Espessura de camada úmida

ECS = Espessura de camada seca (135 µm)

D = Diluente adicionado à mistura (20 %)

SV = Sólidos por volume da tinta (82 %)

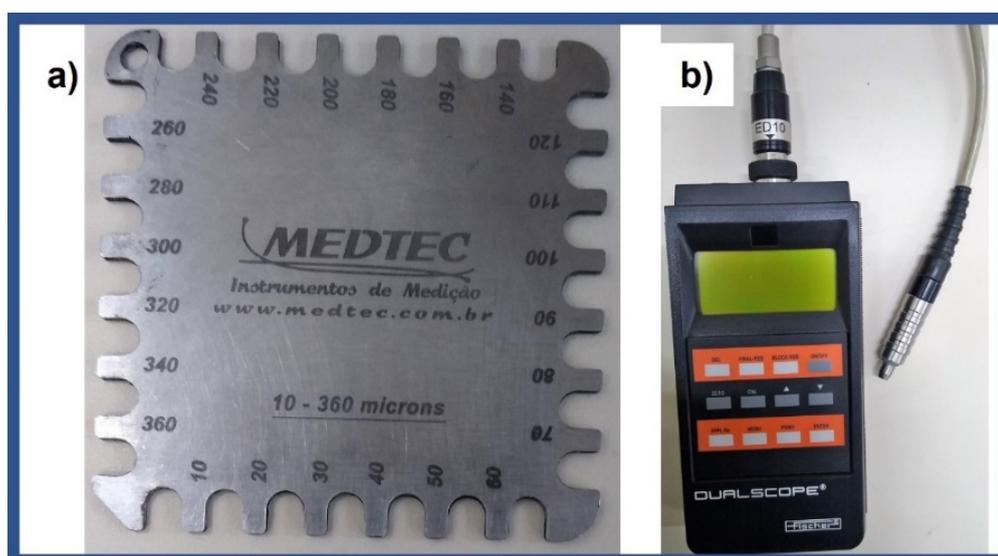
Figura 31 - Máscara para a realização das medidas de espessura seca nas chapas de aço-carbono pintadas



Fonte: Autoria própria.

As medidas de espessura de camada úmida para as duas camadas foram controladas com o medidor de espessura de camada úmida, tipo pente, da marca MEDTED, o modelo BND Figura 32 a). A cura completa dos sistemas de pintura aplicados sobre as chapas de aço-carbono foi por exposição ao ar, à temperatura ambiente, por 15 dias. Finalizado esse tempo, procedeu-se a medida da espessura de camada seca (ECS) com o medidor da marca Fisher, modelo Dual Scope, com sonda para substrato ferroso, Figura 32 b). Usando uma máscara (Figura 31), quinze medidas de ECS foram realizadas em cada corpo de prova e foram registrados o valor médio e o desvio padrão correspondente. Sendo o valor de ECS desejado para as duas camadas do sistema de pintura de 270  $\mu\text{m}$ .

Figura 32 – Imagens fotográficas dos medidores de a) espessura de camada úmida da marca MEDTED e b) espessura de camada de seca da marca Fisher



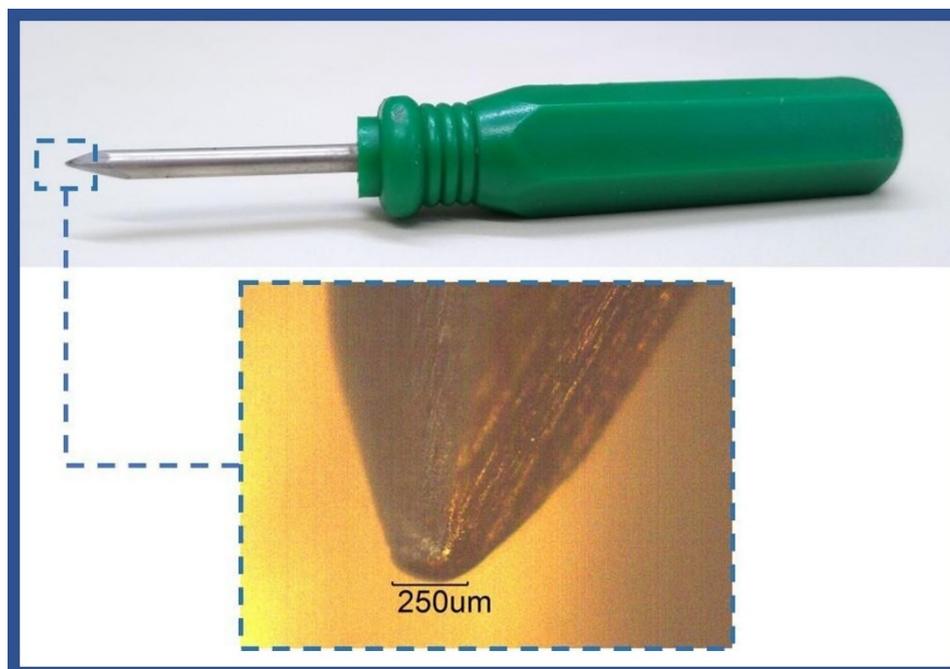
Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.3 Realização dos defeitos nas chapas pintadas para as medidas de EIE

Nos corpos de prova pintados, para a realização das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, defeitos provocados foram realizados com auxílio de uma ferramenta para punção, com diâmetro de 250  $\mu\text{m}$ , Figura 33. Como o objetivo é que o reparo ocorra em condição de imersão, logo após o defeito ser realizado, por visualização do defeito em microscópio óptico, confirmou-se ter perfurado o revestimento até atingir o metal. Imediatamente, a célula eletroquímica foi

montada e 40 ml de solução de NaCl 3,5 % foram colocados em contato com o defeito. Esse procedimento não demorou mais de 4 minutos.

Figura 33 - Ferramenta de punção manual utilizada para realização dos defeitos nas chapas pintadas



Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.4 Avaliação do efeito autorreparador (“self-healing”) por espectroscopia de impedância eletroquímica

Mediante medidas de EIE, realizou-se a avaliação do efeito autorreparador do sistema bicomponente incorporado na tinta epóxi comercial e foi comparado com a pintura comercial sem a incorporação do aditivo autorreparador. Uma célula eletroquímica de três eletrodos, própria para corpos de prova pintados, modelo PTC1 da Gamry, foi utilizada, onde os eletrodos de trabalho foram os corpos de prova com uma área exposta de 14,6 cm<sup>2</sup>. Um espiral de platina e um eletrodo de Ag/AgCl/KCl(saturado) foram utilizados como contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. A imagem fotográfica da célula eletroquímica pode ser observada na Figura 34, onde se pode observar uma borracha cor creme, que foi adaptada com o propósito de que tanto o eletrodo de referência quanto o contraeletrodo estivessem na mesma altura do eletrodo de trabalho, para todas as medidas realizadas. O potenciostato utilizado nos ensaios foi o Gamry Reference 600. Os ensaios de

EIE foram realizados em duplicata, com medições de 6 horas, 12 horas, 24 horas e 168 horas após a realização dos defeitos mecânicos sob imersão em solução de NaCl 3,5 %, à temperatura ambiente.

Figura 34 – Imagem fotográfica da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas de EIE, modelo PTC1 da Gamry



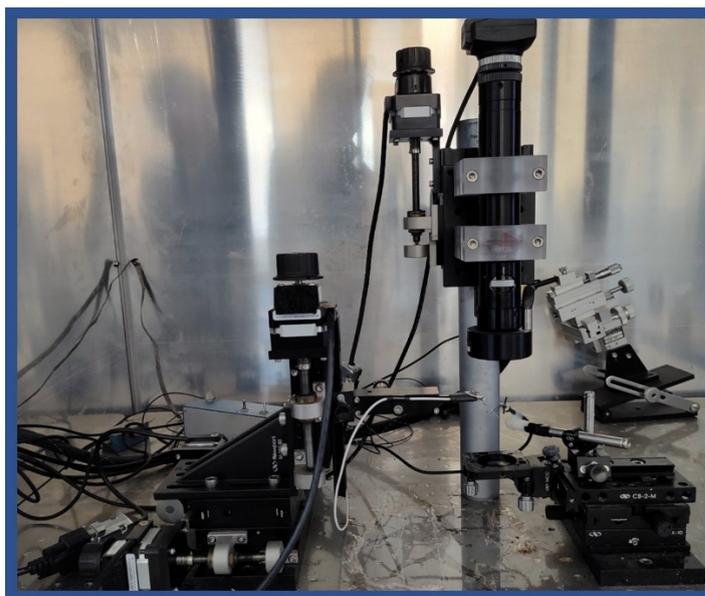
Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.4.1 Avaliação do efeito autorreparador (“self-healing”) pela técnica de eletrodo vibratório de varredura (SVET)

Os ensaios de SVET foram realizados utilizando o equipamento da marca Applicable Electronics controlado pelo software ASET-Sciencewares, como observado na Figura 35. Um microeletrodo de platina e irídio da marca Microprobes foi utilizado como eletrodo vibratório. Uma solução de 0,01 mol/L de NaCl foi utilizada como eletrólito. Os corpos de prova analisados possuíam as dimensões de

15 mm x 15 mm x 4,5 mm. Esses foram revestidos com cera de abelha nas arestas e contornos da amostra para garantir que apenas a superfície central do corpo de prova pintada fosse a área a analisar. Nessa parte central, um defeito foi realizado com um comprimento aproximado de 3 mm usando um estilete. Imediatamente a amostra foi imersa em solução de 0,01 mol/L de NaCl e a sonda foi posicionada aproximadamente a 100  $\mu\text{m}$  da superfície pintada. A frequência de vibração da sonda no eixo Y (posição vertical sobre a superfície do corpo de prova) foi de 124 Hz e 324 Hz no eixo X (varredura na superfície do corpo de prova). O ensaio foi monitorado por 24 horas e as medidas realizadas a cada hora. A partir das medidas de diferença de potencial entre duas posições verticais durante a vibração, mapas de densidades de correntes iônicas foram construídos utilizando o software Quikgrid, versão 5.3.

Figura 35 - Imagem fotográfica do equipamento utilizado nas medidas de SVET, marca Applicable Electronics Inc



Fonte: Autoria própria.

#### **4.5.4.2 Avaliação do efeito autorreparador por ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 %**

Para os ensaios de imersão, duas condições foram avaliadas, considerando-se para cada condição, a realização dos ensaios em triplicata. Foram utilizados seis corpos de prova, cujos sistemas de pintura são descritos Tabela 3. Em todos os corpos de prova se realizaram defeitos sob imersão (como descritos na seção 4.4) e ficaram

inclinados com um ângulo de 30 graus, dentro de um tanque contendo solução de NaCl 3,5 %, como apresentado na Figura 36. Dos corpos de prova pintados, três não possuíam o sistema bicomponente autorreparador incorporado (SSB) e os outros três possuíam o sistema bicomponente autorreparador (CSB).

Tabela 3 - Sistemas de pinturas aplicados sobre as chapas de aço-carbono para o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 %

Nome do corpo de prova	1° Camada de tinta	2° Camada de tinta	Descrição do corpo de prova
EP00MC1	SSB	SSB	Duas camadas de tinta sem sistema bicomponente autorreparador
EP00MC2	SSB	SSB	
EP00MC3	SSB	SSB	
EP15MC1	CSB	SSB	Primeira camada com 15 % em massa do sistema bicomponente autorreparador e segunda camada de apenas tinta
EP15MC2	CSB	SSB	
EP15MC3	CSB	SSB	

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Corpos de prova pintados submetidos ao ensaio de corrosão sob imersão em solução de NaCl 3,5 % em um tanque com capacidade de 80 L, à temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria.

O ensaio de imersão foi acompanhado mediante imagens fotográficas ao longo do tempo, a primeira semana todos os dias, dia sim e dia não na segunda semana e, dois dias na semana, no restante tempo de imersão. Ao término do ensaio, um exame visual comparativo do grau de empolamento foi realizado seguindo a norma ASTM D714 (ASTM, 2017). Por fim, logo após de se destacar a tinta (com auxílio de um formão), avaliou-se qualitativamente o grau do avanço da corrosão embaixo da

camada de revestimento, a partir do defeito provocado, conforme a norma ISO 4628-8 (ISO, 2012).

#### 4.5.5 Teste de aderência por tensão de arrancamento (teste pull-off) realizado nas chapas de aço-carbono pintadas

As medidas de aderência foram realizadas utilizando o equipamento da marca PATTI, modelo Quantum Digital (tipo IV). Um pistão F-8 e pinos metálicos com diâmetro aproximado de 1,27 cm foram utilizados. Uma cola adesiva epóxi da marca J-B Weld foi empregada. As chapas de aço-carbono pintadas com tinta epóxi aditivadas e não aditivadas, antes e após o ensaio de 360 horas de imersão foram avaliadas. A superfície dos corpos de prova, onde os pinos seriam colados, foram lixadas com uma lixa 320 para assim promover uma rugosidade adequada e consequente adesão entre a cola e a tinta. Os pinos foram fixados perpendicularmente à superfície pintada e após um dia de secagem da cola, realizou-se o teste de aderência. O pistão F-8 foi acoplado ao pino e a pressão era aumentada gradualmente até que ocorresse o desprendimento do pino do corpo de prova. Um cartucho de CO<sub>2</sub> foi o responsável pela pressurização do sistema. As medidas obtidas foram utilizadas posteriormente para calcular a tensão de arrancamento conforme a Eq. (4).

$$POTS = \left( \frac{(BP \times Ag) - C}{Aps} \right) \times \frac{1}{145,038} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

POTS = Tensão de arrancamento em Mpa

BP = Medida registrada no equipamento,

Ag = Área de contato da junta onde a pressão é exercida (7,91 in<sup>2</sup> para pistão F-8)

C = Constante do pistão (0,510 lbs ± 1,5 % para pistão F-8)

Aps = Área do stub (0,1963 in<sup>2</sup>)

145,038 = Fator de conversão de psi para Mpa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Seleção do sistema bicomponente autorreparador a ser encapsulado

Uma vez que os sistemas bicomponentes foram misturados e posteriormente aplicados na forma de filmes líquidos sobre as lamínas de vidro, após um tempo, esperava-se a transformação desse filme em um sólido. Conforme o procedimento descrito na seção 4.2.1, se determinou o *tempo de secagem ao toque* para todos os sistemas bicomponentes imersos em solução de NaCl 3,5 %. A Tabela 4 apresenta o nome designado para cada teste efetuado e seu correspondente sistema bicomponente, note-se que na primeira coluna da Tabela 4, a letra “I” não foi utilizada, isso com o propósito de evitar confusão com números.

Tabela 4 - Esquema dos testes realizados para determinar o sistema bicomponente adequado a encapsular

Nome do sistema bicomponente testado	Resina	Endurecedor	Diluyente reativo	Catalisador
A	R1	H1	-	-
B		H2	-	-
C		H3	-	-
D		H4	-	-
E		H5	-	-
F		H6	-	-
G		H2	5 % DR1	-
H		H2	5 % DR2	-
J		H2	-	5 % CAT1
K		H2	5 % DR1	5 % CAT1
L		H2	15 % DR1	5 % CAT1
M		H2	15 % DR1	

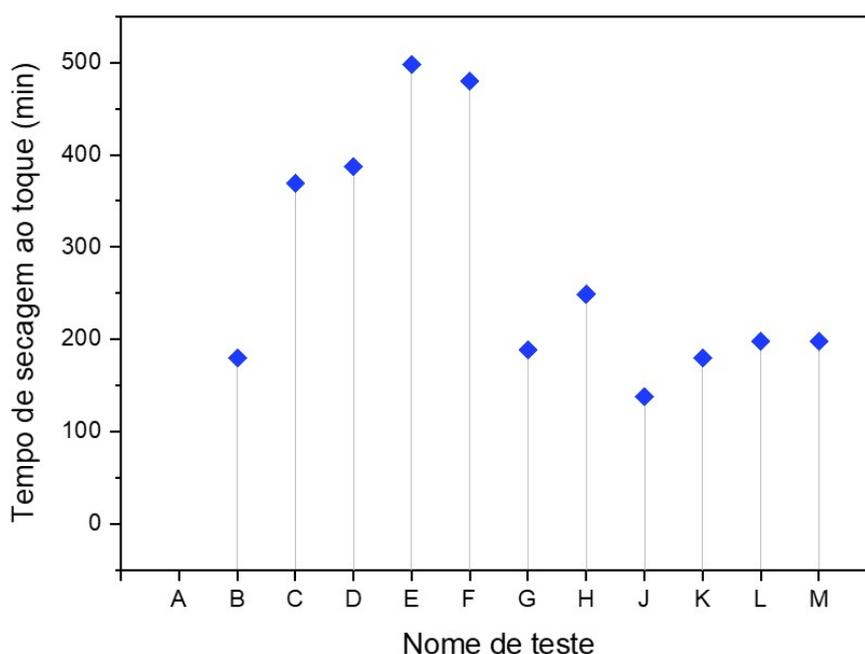
Fonte: Autoria própria.

Como é mostrado na Tabela 4, cada sistema bicomponente testado, estava composto pela resina epóxi e um endurecedor diferente. Caso estivesse prevista, no teste, a utilização de um diluyente reativo ou de um catalisador, as porcentagens em massa deles também são especificadas. Vale ressaltar que os ingredientes ativos dos produtos testados, com suas respectivas siglas, foram apresentados na Tabela 2 da seção 4.2.1. Na Figura 37, os resultados dos tempos de secagem ao toque de todos os sistemas bicomponentes imersos em solução de NaCl 3,5 % são apresentados. Para correlacionar esta informação com imagens fotográficas, na Figura 38 pode-se

observar o respectivo nome de teste com as imagens resultantes dos filmes formados após a imersão em solução de NaCl 3,5 %.

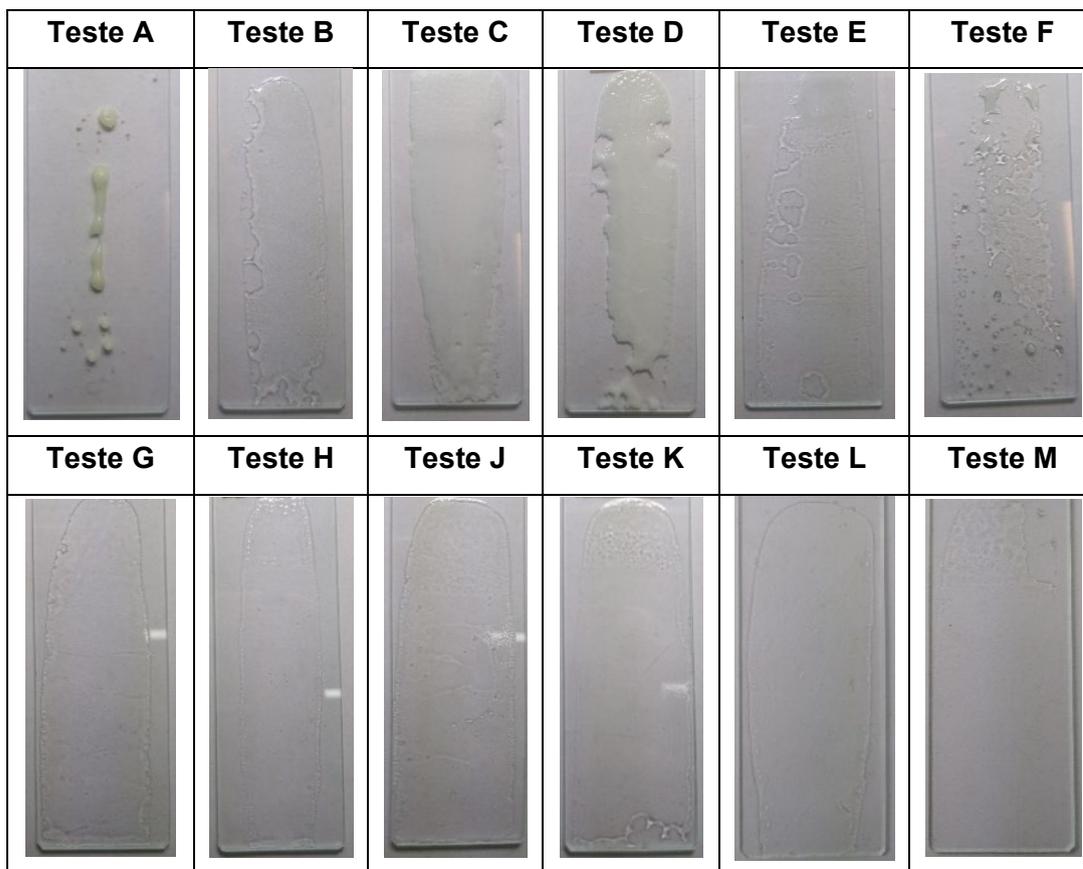
A formação do filme, dos sistemas epóxi bicomponente, pode ser acelerada ou desacelerada em função das condições de secagem ou se são utilizados outros aditivos na mistura como diluentes e/ou catalisadores. Quando a temperatura de secagem é baixa, pode diminuir significativamente a taxa de secagem, de modo que agentes de cura de baixa temperatura e/ou catalisadores são utilizados frequentemente para auxiliar na formação do filme em baixas temperaturas. Pelo contrário, quando existem condições de temperaturas elevadas, a formação do filme pode ser acelerada (ABDELKADER; WHITE, 2005; ELLIS, 1993). Considerando o exposto, e como o objetivo é a formação de um filme sob imersão à temperatura ambiente, os endurecedores escolhidos para os testes de imersão subsequentes, demonstraram capacidade de cura nesse cenário, conforme descrito na seção 3.3.2.2.1. Nos próximos parágrafos serão detalhadas as etapas e testes executados à temperatura ambiente, sem uso de calor para acelerar a reação, devido a se querer simular uma situação de formação de filme em offshore em condição de imersão. Todas as avaliações para a seleção do sistema bicomponente a ser encapsulado foram realizadas a  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

Figura 37 - Comparação do tempo de secagem ao toque, sob imersão, das lâminas imersas em solução de NaCl 3,5%



Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - Imagens das lâminas de vidro contendo os filmes de sistemas bicomponentes após serem imersos em solução de NaCl 3,5%



Fonte: Autoria própria.

**Em uma primeira etapa**, foram testados os sistemas bicomponentes formados pela mistura entre a resina e o respectivo endurecedor (A, B, C, D, E, F), isso com o objetivo de encontrar o sistema bicomponente cuja formação de filme tivesse o menor tempo de secagem ao toque. O sistema bicomponente A, imerso na solução salina, não conseguiu formar o filme polimérico, como pode ser observado na imagem da Figura 38. Imediatamente essa lâmina de vidro, com o filme, foi imersa na solução salina, e observou-se um retraimento do filme, concentrando-se no centro da lâmina, formando aglomerados.

Por outro lado, entre os testes B, C, D, E e F, os sistemas que apresentaram um menor tempo de secagem ao toque foram os sistemas B e C, correspondentes à mistura da resina epóxi com endurecedores à base de poliaminas alifáticas modificadas. Sendo o sistema B, o que conseguiu formar o filme polimérico sob imersão na solução salina e no tempo diferenciado de 3 horas, quando comparado com as aminas cicloalifáticas (D, E, F) que precisaram de tempos maiores que 6 horas.

Portanto, o teste B foi o escolhido da primeira etapa. Esse foi formado pela resina epóxi (R1) e o endurecedor à base de poliamina alifática modificada (H2).

**Na segunda etapa,** foram realizados os testes G e H. Neles, dois tipos de diluentes reativos foram utilizados com o objetivo de diminuir a viscosidade da resina. Como pode ser observado na Figura 37, entre esses dois sistemas bicomponentes, o sistema G apresentou o menor tempo de secagem ao toque. O teste G estava formado pela mistura da resina epóxi (R1), o endurecedor à base de poliamina alifática (H2) e 5 % em massa do diluente reativo butil glidicil éter (DR1). A adição de 5 % em massa do diluente reativo, não mudou significativamente o tempo de secagem obtido com a mistura apenas da resina e o endurecedor (teste B).

**Na terceira etapa,** com a previa seleção do diluente reativo, tentou-se acelerar mais a reação de polimerização e em consequência diminuir o tempo de secagem ao toque. Para esse propósito, nos testes J e K, se adicionou 5 % em massa do catalisador (CAT1), mas no teste J não se colocou o diluente DR1, isso para poder observar o papel do catalisador na diminuição do tempo de secagem ao toque e, efetivamente este foi diminuído em 23 %. Por outro lado, o teste K permitiu evidenciar que quando se usa o catalisador, se acelera a formação do filme e, quando se utiliza ao mesmo tempo o catalisador e o diluente reativo DR1, o tempo se mantém igual devido que o diluente influi na reatividade do sistema.

**Na quarta etapa,** nos testes L e M, para facilitar o manuseio da resina, se diminuiu a viscosidade dela aumentando de 5 % em massa do diluente reativo BGE (DR1), para 15 % em massa. Com esse aumento de diluente reativo, o valor da viscosidade da resina caiu para aproximadamente 1000 cP. No teste L, observou-se um comportamento parecido ao teste K, o catalisador acelerou a reação, mas o diluente reativo influiu na reatividade. Já no teste M, com o aumento de 15 % em massa de DR1 à mistura, aumentou-se o tempo de secagem ao toque de 3,25 horas (G) para 3,5 horas (M).

A condição de maior interesse consistiu em encontrar o sistema onde fosse possível incorporar a máxima quantidade de diluente reativo. Isso visava reduzir a viscosidade da resina de forma substancial. No entanto, essa adição de diluente

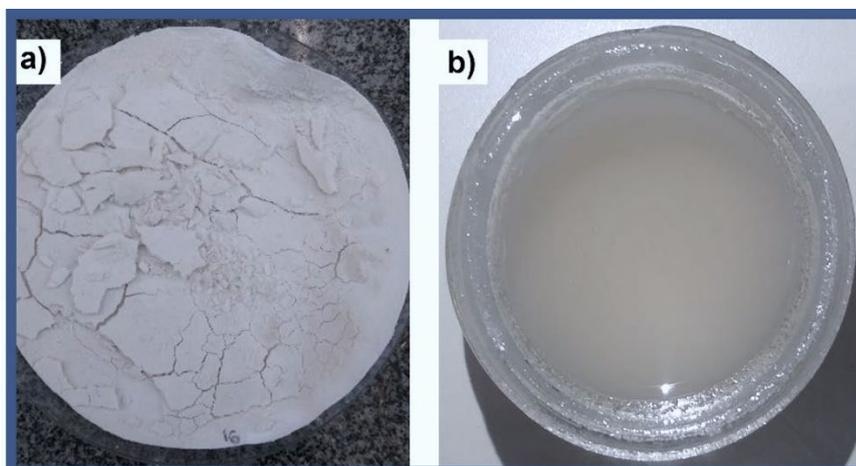
reativo precisava ser cuidadosamente ajustada para não impactar negativamente na reatividade do sistema bicomponente em teste, garantindo ainda um tempo mínimo de secagem ao toque. Portanto, após a realização dos doze testes em réplica, concluiu-se que o melhor sistema bicomponente para ser encapsulado é o sistema M, composto pela resina epóxi, 15 % em massa do diluente butil glidicil éter e o endurecedor à base de poliamina alifática modificada. Na Figura 37, teste M, pode-se observar a formação dos filmes poliméricos após as 3,5 horas em solução de NaCl 3,5 %.

## 5.2 Caracterização visual, química e morfológica do sistema bicomponente autorreparador

### 5.2.1 Caracterização das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi (MC\_RES)

Na Figura 39 a) pode-se observar a imagem das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi diluída após serem lavadas e filtradas a vácuo. Estas microcápsulas apresentam características de um pó fino com coloração creme claro, sem aglomeração. Uma vez que as microcápsulas foram armazenadas no diluente da tinta, na proporção 1:1 em massa, apresentaram uma distribuição homogênea sem aglomerações formando uma pasta, como pode ser observado na Figura 39 b).

Figura 39 – Imagens fotográficas das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina), a) após serem filtradas a vácuo; b) armazenadas no diluente da tinta



Fonte: Autoria própria.

### 5.2.2 Caracterização das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor (MC\_END)

As microcápsulas contendo o endurecedor foram filtradas lavando-as com água deionizada. O endurecedor possui coloração amarelada, conseqüentemente estas cápsulas apresentam uma coloração mais amarelada. Também foi observado um pó fino sem aglomerações, ver Figura 40. Estas foram armazenadas em um frasco de vidro fechado à temperatura ambiente, para depois serem incorporadas na tinta epóxi comercial.

Figura 40 – Imagem fotográfica das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina após a lavagem com água deionizada e posterior filtração



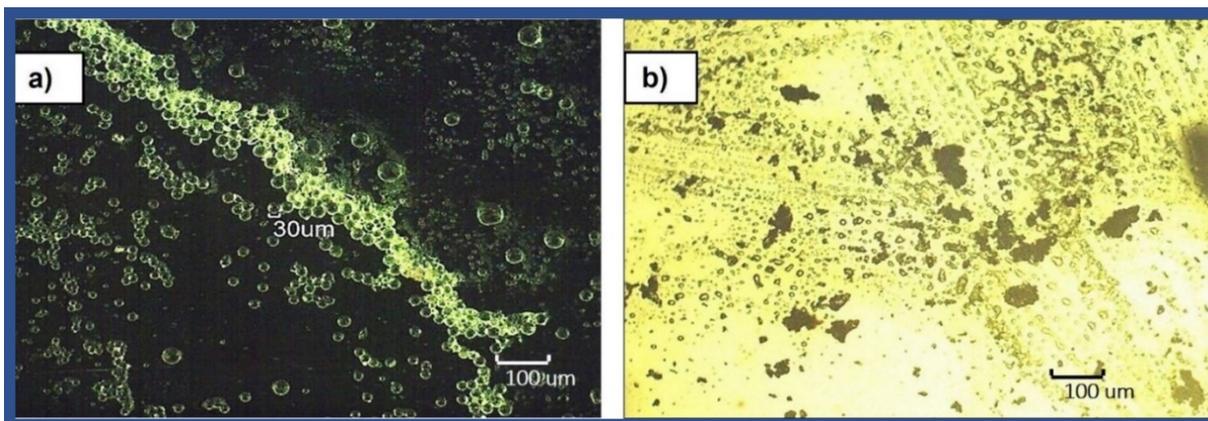
Fonte: Autoria própria.

Nos parágrafos seguintes serão apresentados, em função da técnica de análise, os resultados das diferentes caracterizações realizadas em ambas as microcápsulas que compõem o sistema bicomponente autorreparador. O objetivo desses subitens é avaliar as características das microcápsulas antes de incorporá-las em uma tinta comercial e discutir os avanços conseguidos em relação a trabalhos similares que foram reportados na literatura.

### 5.2.3 Caracterização e verificação da liberação do conteúdo de ambas as microcápsulas por microscopia óptica

Por microscopia óptica pôde-se avaliar a liberação da resina diluída encapsulada. Na Figura 41 a) pode-se observar a imagem óptica, com campo escuro, das microcápsulas antes de serem pressionadas com uma espátula. O tamanho das MC\_RES aproximado é de 30  $\mu\text{m}$  e possuem um formato esférico. Na Figura 41 b) aprecia-se a liberação da resina epóxi como consequência da pressão exercida com a espátula. Nessa imagem podem-se ver fragmentos escuros que são os pedaços da parede das microcápsulas e gotículas de líquido, amorfas, cuja viscosidade é semelhante à resina epóxi. Portanto, a Figura 41 b) mostra que há um forte indício de que o encapsulamento da resina epóxi foi alcançado com êxito.

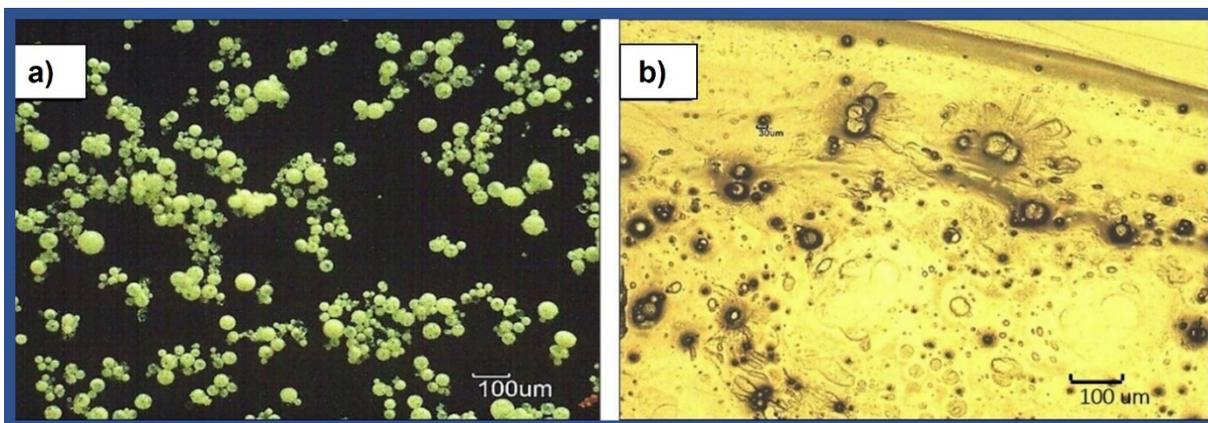
Figura 41 – Imagens do microscópio óptico das microcápsulas contendo a resina epóxi, a) antes de serem pressionadas; b) logo após serem pressionadas com uma espátula



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, na Figura 42 a), podem-se observar as microcápsulas contendo o endurecedor, estas também são esféricas e com um tamanho aproximado de 30  $\mu\text{m}$ , tal como foi observado nas microcápsulas contendo a resina epóxi. Na Figura 42 b), pode-se apreciar a liberação do endurecedor, depois de pressionar as microcápsulas de PMMA contra a lamínula de vidro. O que permite afirmar, de forma visual qualitativa, que o endurecedor foi encapsulado, mas para ter certeza utilizou-se a técnica de análise por FTIR-ATR, que é apresentada na seção 5.2.6

Figura 42 - Imagens do microscópio óptico das microcápsulas contendo o endurecedor da resina, a) antes de serem pressionadas contra a lamínula de vidro; b) logo após serem pressionadas

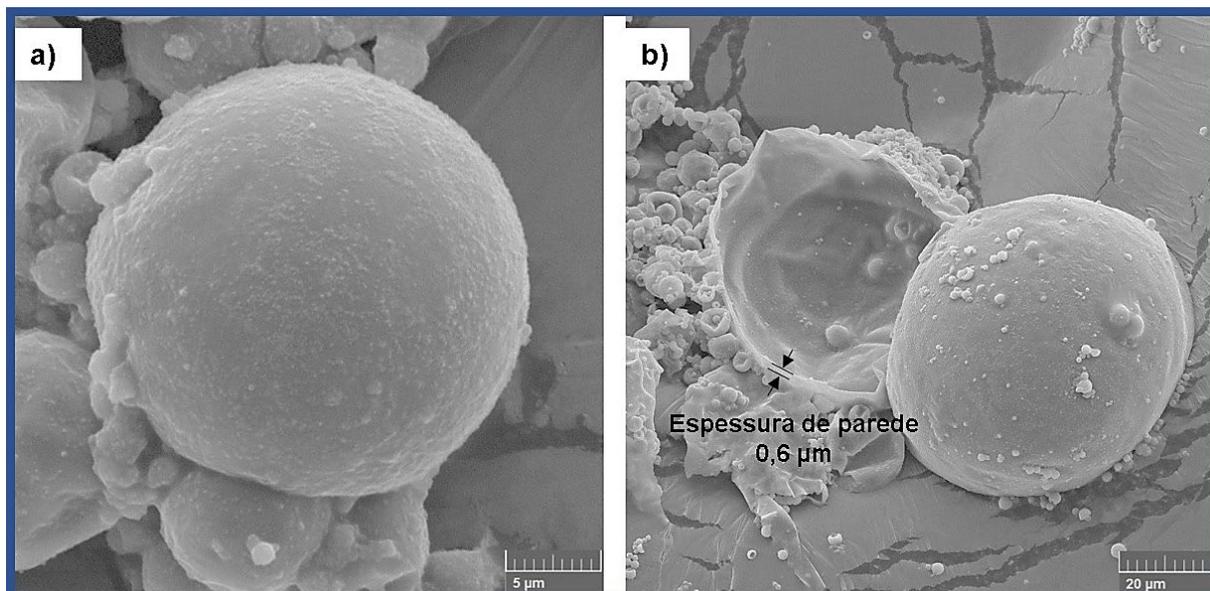


Fonte: Autoria própria.

#### 5.2.4 Caracterização morfológica das microcápsulas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

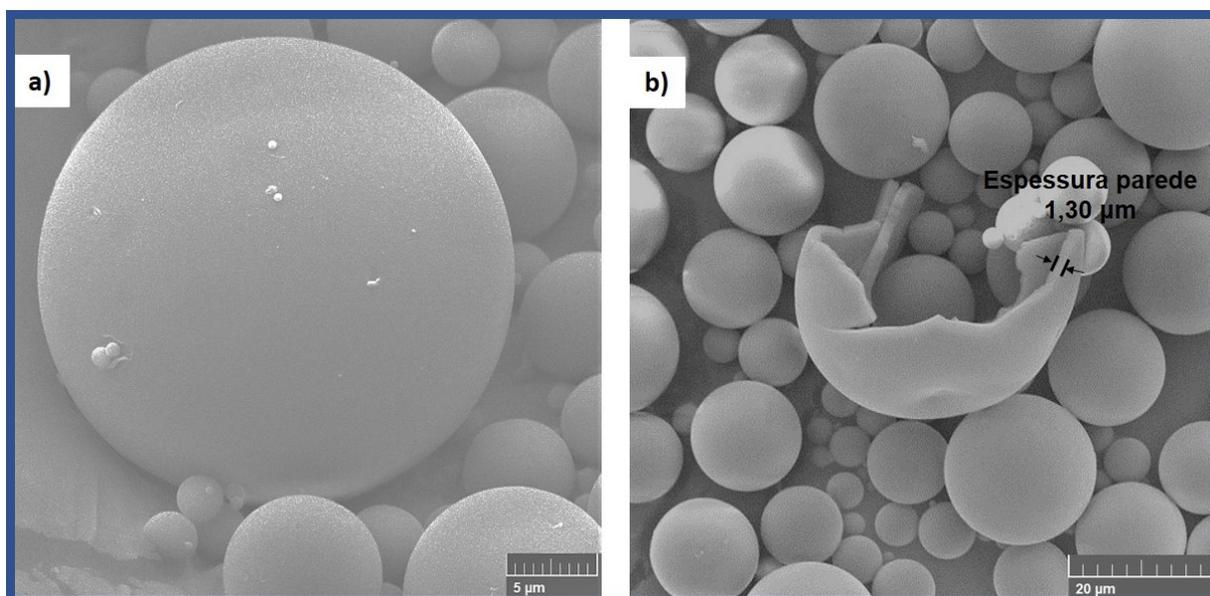
Mediante o uso do microscópio eletrônico de varredura, foi possível observar tanto as microcápsulas contendo a resina epóxi diluída, quanto as microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor. Na Figura 43 a), pode-se apreciar o formato esférico que possuem as microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi diluída e a ausência de poros na superfície externa. Características físicas que também são observadas nas microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor à base de poliamina alifática modificada, Figura 44 a). Na Figura 43 b), observa-se uma microcápsula de poli (ureia-formaldeído-melamina) rompida, onde se verificou a espessura da parede, que é de aproximadamente  $0,6 \mu\text{m}$ . As cápsulas de polimetilmetacrilato também foram rompidas e pela micrografia apresentada na Figura 44 b), é possível constatar que a espessura de parede dessas cápsulas é de aproximadamente  $1,30 \mu\text{m}$ .

Figura 43 - Imagens por MEV das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi a) antes de serem quebradas; b) após serem quebradas



Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Imagens por MEV das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor da resina epóxi a) antes de serem quebradas; b) após serem quebradas



Fonte: Autoria própria.

Assim como no presente trabalho, pelo método de polimerização *in situ*, os grupos de Cosco *et al.* (2006) e de Tong *et al.* (2010) desenvolveram microcápsulas contendo resina epóxi, com parede de poli (ureia-formaldeído-melamina) ou de poli (ureia-formaldeído), respectivamente. Esses trabalhos, ao serem similares em método de síntese, agente reparador encapsulado e parede da cápsula, permitem a

comparação com as características morfológicas das microcápsulas obtidas no presente trabalho. As cápsulas contendo a resina epóxi, tanto as apresentadas na literatura como as sintetizadas neste trabalho, possuem formato esférico. A parede externa apresenta um aspecto rugoso, composto por partículas aderidas na superfície.

Por outro lado, as microcápsulas, de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor, desenvolvidas pelo método de evaporação por solvente pelos grupos Li *et al.* (2013), Khan *et al.* (2016) e Zhanpeng *et al.* (2019), também possuem características muito similares às microcápsulas obtidas no presente trabalho. As cápsulas apresentam morfologia esférica, com uma parede externa lisa e sem partículas aderidas à superfície. A parede de polimetilmetacrilato é mais espessa do que a parede de poli (ureia-formaldeído- melamina).

### 5.2.5 Determinação da distribuição do tamanho das microcápsulas por difração a laser

As duas técnicas de microscopia apontam que o tamanho aproximado de ambas as microcápsulas é de 30  $\mu\text{m}$ . Para conhecer quantitativamente o diâmetro médio e a distribuição do tamanho dessas micropartículas, utilizou-se a técnica de difração a laser. Por esta técnica podem-se encontrar o diâmetro médio volumétrico,  $D [3,4]$ , e os diâmetros volumétricos  $Dv_{10}$ ,  $Dv_{50}$  e  $Dv_{90}$ , estes últimos são apresentados na Tabela 5, tanto para as MC\_RES quanto para as MC\_END.

Tabela 5 - Diâmetros volumétricos  $Dv_{10}$ ,  $Dv_{50}$ ,  $Dv_{90}$  obtidos para as microcápsulas de (ureia-formaldeído-melamina) contendo resina epóxi e para as microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor

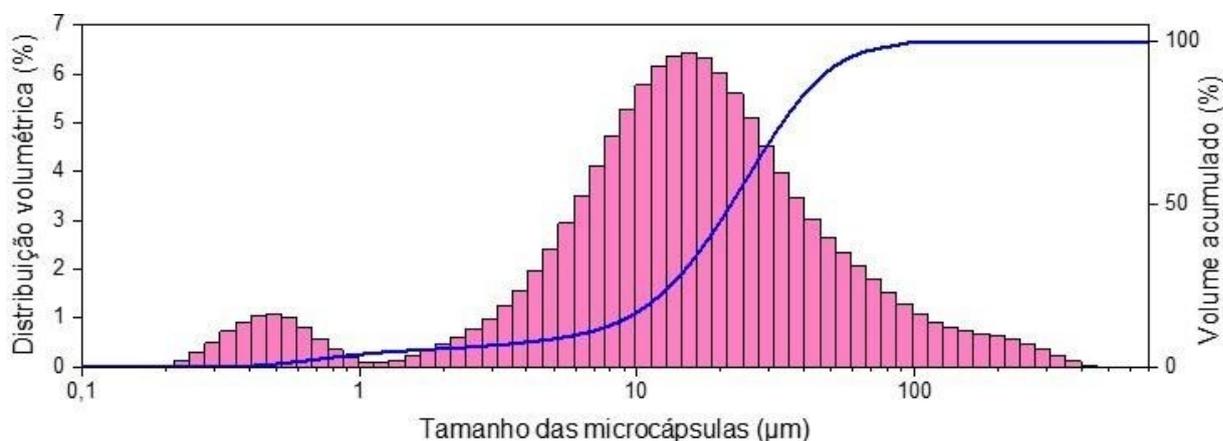
Parâmetro	Diâmetro de MC_RES ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro de MC_END ( $\mu\text{m}$ )
$Dv_{10}$	$3,6 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$
$Dv_{50}$	$15,8 \pm 0,4$	$22,1 \pm 0,2$
$Dv_{90}$	$66,4 \pm 1,3$	$48,1 \pm 0,8$

Fonte: Autoria própria.

Para as microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) que contêm a resina epóxi diluída, o valor de  $Dv_{10}$  indica que 10 % do volume da amostra total possui um tamanho de partícula inferior a  $3,6 \mu\text{m}$ . O  $Dv_{50}$ , que também é conhecido como a mediana da distribuição, denota que 50 % do volume da amostra possui um tamanho inferior a  $15,8 \mu\text{m}$  e o outro 50 % da amostra possui diâmetros acima de  $15,8 \mu\text{m}$ . Enquanto,  $Dv_{90}$  indica que 90 % do volume da amostra possui diâmetros de até a  $66,4 \mu\text{m}$ . A partir desta técnica, o diâmetro volumétrico médio  $D [3,4]$ , encontrado para as MC\_RES foi igual a  $30,7 \pm 0,7 \mu\text{m}$ .

Nas Figura 45 e Figura 46 são apresentados os histogramas de distribuição volumétrica e a curva de volume acumulado para as MC\_RES e para as MC\_END, respectivamente. No histograma das MC\_RES podem ser verificadas duas populações de microcápsulas (distribuição bimodal), uma de baixa intensidade volumétrica e outra de alta intensidade. A de baixa intensidade apresenta microcápsulas com tamanhos entre  $0,2 \mu\text{m}$  e  $1 \mu\text{m}$ , e a de alta intensidade apresenta tamanhos entre  $1 \mu\text{m}$  e  $400 \mu\text{m}$ . No entanto, pelas imagens de MEV (Figura 43) pode se observar que as microcápsulas apresentam partículas aderidas à sua superfície, o que pode ter sido interpretado, pelo equipamento de espalhamento da luz laser, como uma única partícula de maior tamanho, aparecendo no histograma da Figura 45, tamanhos de até  $400 \mu\text{m}$ . Esta distribuição é assimétrica à direita, portanto o valor da média,  $D [4,3]$  é maior do que o valor da mediana ( $Dv_{50}$ ).

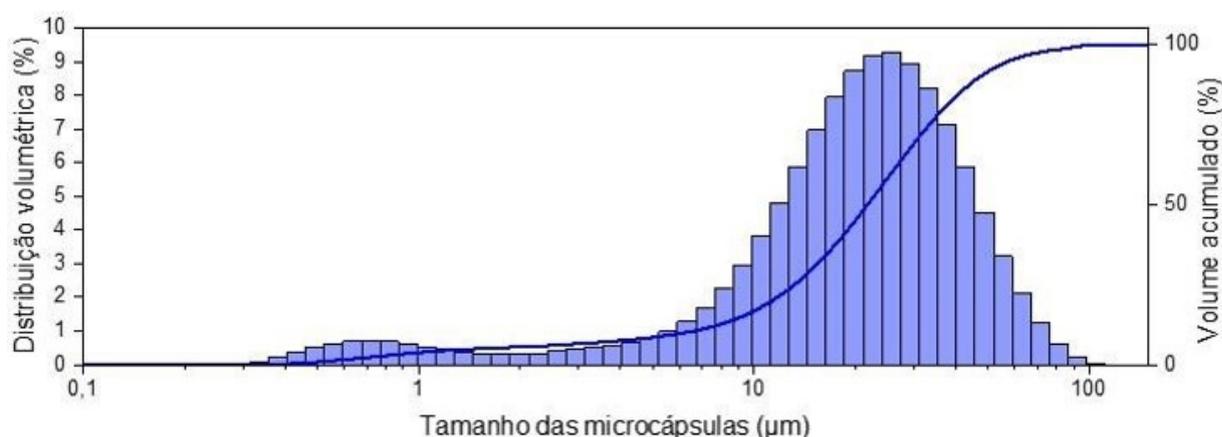
Figura 45 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de volume acumulado das microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi



Fonte: Autoria própria.

Seguindo o mesmo critério de avaliação, no caso das microcápsulas de polimetilmetacrilato que armazenam o endurecedor da resina epóxi, 10 % do volume da amostra total possui um tamanho de partícula de até 6,3  $\mu\text{m}$ , enquanto 50 % do volume da amostra possui um tamanho de até 22,1  $\mu\text{m}$  e 90 % do volume da amostra possui diâmetros de até 48,1  $\mu\text{m}$ . O diâmetro volumétrico médio  $D [4,3]$  para as MC\_END foi igual a  $30 \pm 3 \mu\text{m}$ . No caso do histograma das MC\_END, Figura 46, duas populações também são evidenciadas. A primeira população de baixa intensidade volumétrica, cujos diâmetros oscilam entre 0,3  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ , e a segunda população, de maior intensidade volumétrica, com tamanhos de microcápsulas entre 2  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 46 - Histograma da distribuição volumétrica e curva de volume acumulado das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor



Fonte: Autoria própria.

### 5.2.6 Caracterização química por espectroscopia na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das microcápsulas

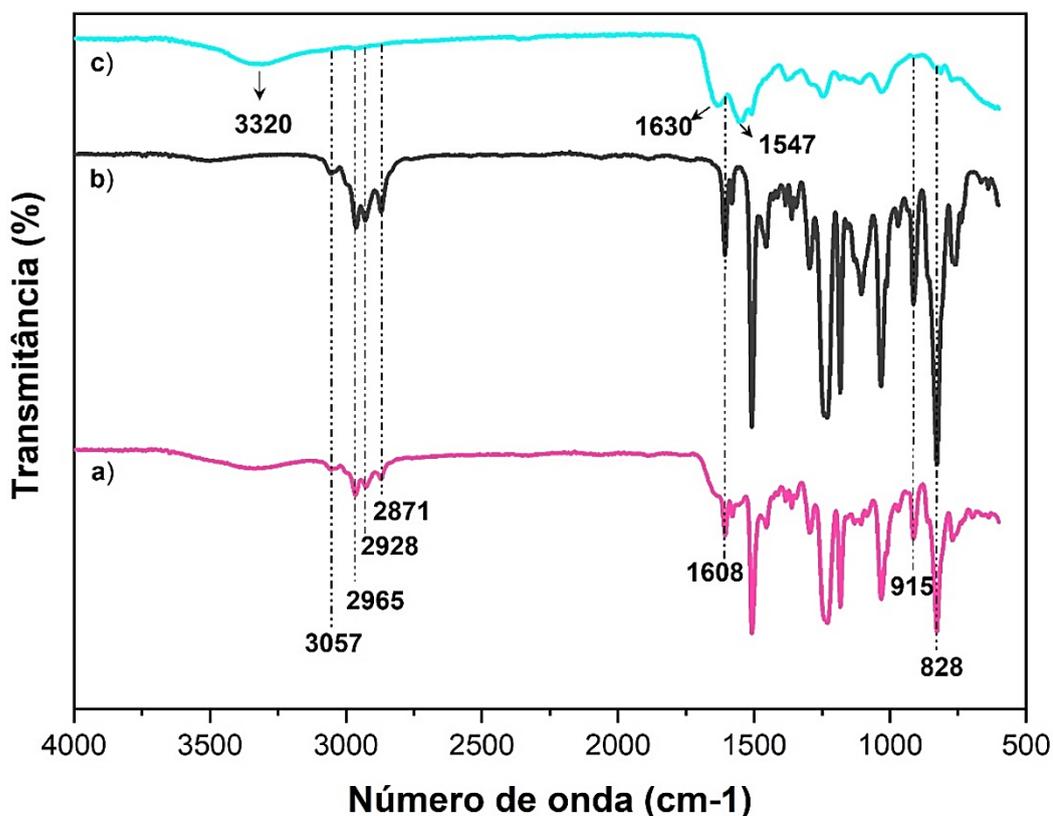
Após a visualização da liberação da resina epóxi e do endurecedor por imagens de MO, as MC\_RES e as MC\_END foram caracterizadas quimicamente, pela técnica de FTIR-ATR, com o objetivo de verificar se o material liberado era de fato a resina epóxi ou o endurecedor, respectivamente. Na Tabela 6 são listados os picos de absorção característicos dos grupos funcionais presentes nos espectros da Figura 47. Nessa Figura, se apresentam os espectros obtidos para a) microcápsulas contendo a resina epóxi, b) a resina epóxi e c) apenas a parede das microcápsulas, isto é, poli (ureia-formaldeído-melamina) (PUFM).

Nos seguintes parágrafos, os espectros da Figura 47 serão analisados. No espectro **c)** serão identificados os picos de absorção característicos da parede de PUFM das microcápsulas e no espectro **b)**, os picos de absorção característicos da resina epóxi. Todos os picos identificados de ambos os espectros c) e b), estão presentes no espectro **a)**, referente à microcápsula intacta de poli (ureia-formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi.

Analisando o espectro **c)** da Figura 47, se observa uma banda na região de  $3320\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à formação do polímero de ureia-formaldeído pela sobreposição dos estiramentos das ligações O-H e N-H. Também se observam duas bandas representativas da formação da parede, uma na região de  $1547\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento da ligação C-N presente nos compostos derivados da ureia e uma outra banda na região de  $1630\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao estiramento da ligação C=O (TONG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2009).

No espectro **b)**, os picos de  $828\text{ cm}^{-1}$  e  $915\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H do anel aromático epóxi e ao estiramento da ligação C-O-C do anel epóxi, respectivamente (LI *et al.*, 2013; TONG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2009; ZHANPENG *et al.*, 2019). A banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao estiramento simétrico das ligações C=C características do anel aromático e na faixa de  $2871\text{ cm}^{-1}$  a  $3057\text{ cm}^{-1}$  observam-se as bandas que correspondem aos estiramentos das ligações C-H do anel epóxi e de qualquer cadeia polimérica longa (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 47 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para a) microcápsulas de poli (ureia- formaldeído-melamina) contendo a resina epóxi; b) a resina epóxi; c) parede de poli (ureia- formaldeído-melamina)



Fonte - Autoria própria.

Tabela 6 - Picos de absorção característicos dos grupos funcionais presentes nas estruturas das MC\_RES, da resina epóxi e da parede de PUFM

Grupos funcionais	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Referência
Estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H do anel aromático epóxi	~ 828	[64], [109], [141],
Estiramento da ligação C-O-C da resina epóxi	~ 915	[64], [109], [119], [126], [141],
Estiramento da ligação C-N presente nos compostos derivados da ureia	~ 1547	[126]
Estiramento simétrico das ligações C=C característica do anel aromático	~ 1608	[119], [126]
Estiramento da ligação C=O do polímero ureia- formaldeído	~ 1630	[119], [126]
Estiramentos das ligações de C-H da resina	2871 - 3057	[64], [109], [119], [126]
Estiramentos ligações O-H e N-H do polímero ureia-formaldeído	~ 3320	[119], [126]

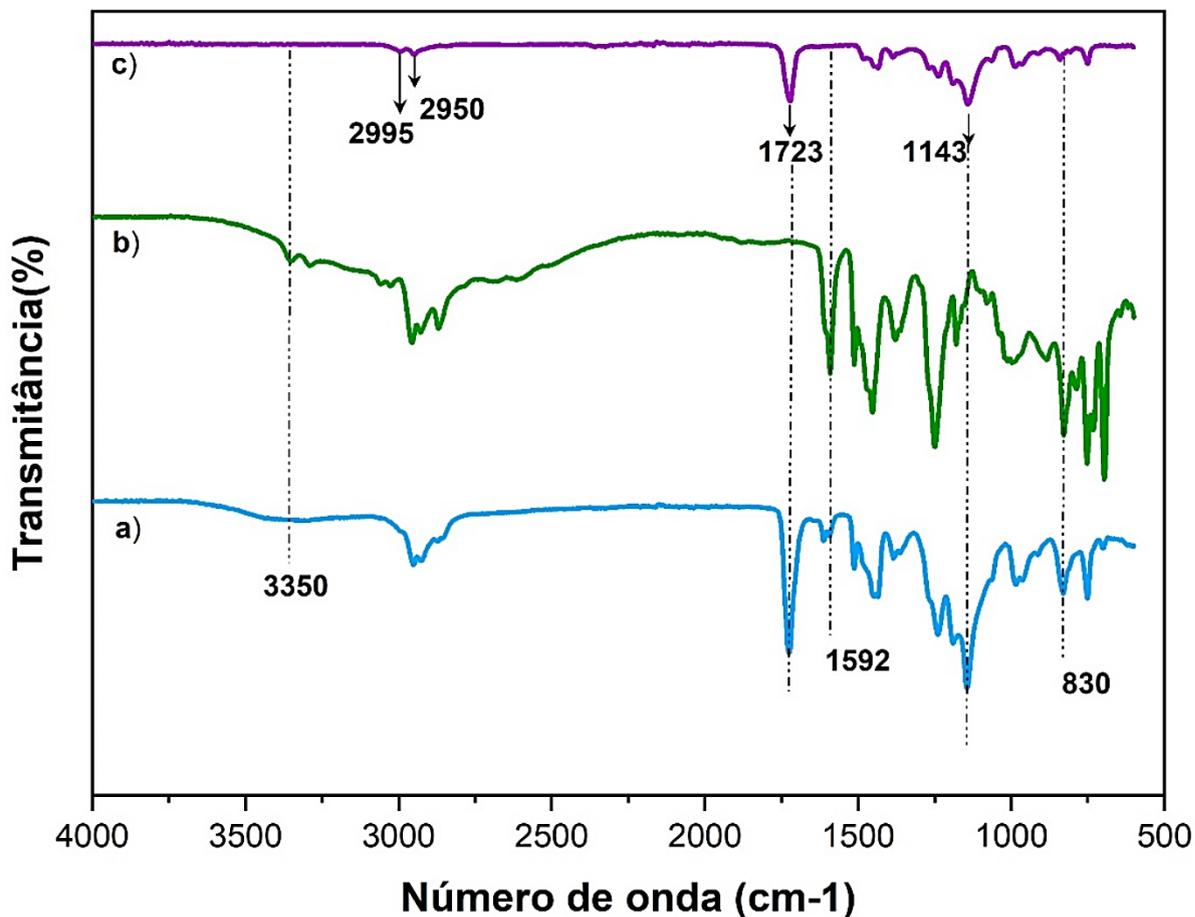
Fonte: Autoria própria.

A mesma técnica FTIR foi empregada para verificar o microencapsulamento do endurecedor da resina epóxi. Na Tabela 7, são apresentadas as bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes nos espectros da Figura 48. O mesmo critério da análise dos espectros para as MC\_RES, será realizado para as MC\_END. Primeiro, serão identificados os picos de absorção característicos presentes no espectro **c)** correspondente à parede de PMMA, seguido dos picos de absorção característicos do endurecedor à base de amina presentes no espectro **b)**. Para finalizar, o espectro **a)** da microcápsula de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor, apresenta todos os picos característicos, tanto da parede de PMMA (espectro c) quanto do endurecedor (espectro b).

Na Figura 48 **c)** podem-se observar as bandas de absorção características que indicam que o material da parede da microcápsula é polimetilmetacrilato (PMMA). Em  $1723\text{ cm}^{-1}$  se exhibe a banda de estiramento da ligação C=O, junto com as bandas de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H, em  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $2995\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; LI *et al.*, 2013; ZHANPENG *et al.*, 2019).

No espectro **b)** se apresentam os estiramentos da ligação N-H do grupo amina do endurecedor nas regiões de  $830\text{ cm}^{-1}$ ,  $1592\text{ cm}^{-1}$  e  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Tanto as bandas do espectro c), referente à parede de PMMA, quanto as bandas do espectro b) referente ao endurecedor, estão presentes na Figura 48 **a)**, que corresponde ao espectro da microcápsula de PMMA contendo o endurecedor à base de amina, o que permite afirmar que o encapsulamento do endurecedor foi realizado com sucesso (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; LI *et al.*, 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ZHANPENG *et al.*, 2019).

Figura 48 - Espectros de FTIR-ATR obtidos para a) microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor, b) endurecedor, c) casca de polimetilmetacrilato



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Picos de absorção característicos dos grupos funcionais nas estruturas das MC\_END, do endurecedor à base de poliamina e da parede de PMMA

Grupos funcionais	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Referência
Estiramento da ligação O-CH <sub>3</sub> do PMMA	~ 1143	[55], [64], [141]
Estiramento da ligação C=O do PMMA	~ 1723	
Estiramento assimétrico da ligação C-H do PMMA	~ 2950	
Estiramento simétrico da ligação C-H do PMMA	~ 2995	
Estiramentos das ligações N-H do grupo amina do endurecedor	~ 830, 1592, 3350	[55], [64], [109], [141]

Fonte: Autoria própria.

### 5.2.7 Determinação da porcentagem de agente reparador encapsulado e avaliação da resistência térmica das microcápsulas

Pelo método de extração por solvente e de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.3.6, determinou-se que a fração mássica de resina epóxi diluída encapsulada foi de  $66,3 \pm 1,1$  %. Na seção 3.4.1 se expuseram os trabalhos de Cosco *et al.* (2006) e Tong *et al.* (2010), os quais sintetizaram também pelo método de polimerização *in situ*, microcápsulas cuja parede era de PUF ou de PUFM, sendo esta última igual à do presente trabalho. Além disso, nesses dois trabalhos, a resina epóxi foi o agente reparador encapsulado. As porcentagens de resina encapsulada que foram reportadas, em função dos diferentes testes, estavam na faixa de 12 % – 73 % em massa (COSCO *et al.*, 2006; TONG *et al.*, 2010). Portanto, a quantidade de resina encapsulada está dentro do intervalo que foi reportado na literatura. O trabalho de Tong *et al.* (2010) informou, tanto o diâmetro médio quanto a espessura de parede obtidos, sendo estes, 46  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. No presente trabalho, o tamanho das cápsulas foi reduzido para 31  $\mu\text{m}$  e a espessura da parede delas também, ficando com uma espessura de 0,58  $\mu\text{m}$ , conseguindo, em tese, encapsular mais resina epóxi dentro de PUFM.

No caso das microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor, conseguiu-se determinar a fração mássica de endurecedor que foi de  $40,4 \pm 1,3$  %. De acordo com a literatura e em ordem cronológica, na Tabela 8 se concentram os trabalhos nos quais realizaram o encapsulamento de endurecedor a base de amina dentro de paredes polimetilmetacrilato e pelo método de evaporação de solvente, como é o caso do presente trabalho. As porcentagens de endurecedor encapsulado que foram reportadas estavam na faixa de 20 % – 77 % em massa (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; LI *et al.*, 2013; ZHANPENG *et al.*, 2019). Portanto, a quantidade de endurecedor encapsulado está dentro da faixa do que foi informado por esses trabalhos. De fato, como foi mencionado na seção 3.4.1, vários autores concordam na dificuldade que implica o encapsulamento do endurecedor da resina epóxi, devido à facilidade da amina para reagir com a água presente na emulsão o-a, representando um grande desafio, o encapsulamento de grandes quantidades.

Juntamente, na Tabela 8, se apresentam os diâmetros médios e as espessuras de parede das cápsulas. Embora no trabalho de Zhanpeng *et al.* (2019) reportaram

uma porcentagem de endurecedor encapsulado de 77 % em massa, essas cápsulas possuem o dobro do diâmetro e da espessura da parede das microcápsulas deste trabalho de pesquisa. Portanto, se conseguiu reduzir o tamanho da microcápsula, como também se encapsulou o endurecedor no núcleo em porcentagens dentro da faixa encontrada em relação a trabalhos prévios da literatura.

Tabela 8 - Reunião de resultados de trabalhos sobre microencapsulamento de endurecedor à base de amina em microcápsulas com parede de polimetilmetacrilato

Parâmetros resultantes	Trabalhos focados no encapsulamento de endurecedor a base de amina			Presente trabalho (2022)
	Li <i>et al.</i> (2013)	Khan <i>et al.</i> (2016)	Zhanpeng <i>et al.</i> (2019)	
Técnica de obtenção das microcápsulas	Emulsão com evaporação de solvente	Emulsão com evaporação de solvente	Emulsão com evaporação de solvente	Emulsão com evaporação de solvente
Parede da microcápsula	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
Diâmetro médio	50,1 $\mu\text{m}$	41,3 $\pm$ 3 $\mu\text{m}$	70 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
Espessura da parede	não reportado	0,95 $\mu\text{m}$	~ 2,5 $\mu\text{m}$	~ 1,3 $\mu\text{m}$
Conteúdo núcleo (relação de massa)	~ 20 wt. %	~ 20 wt. %	~ 77 wt. %	~ 40 wt. %

Fonte: Autoria própria.

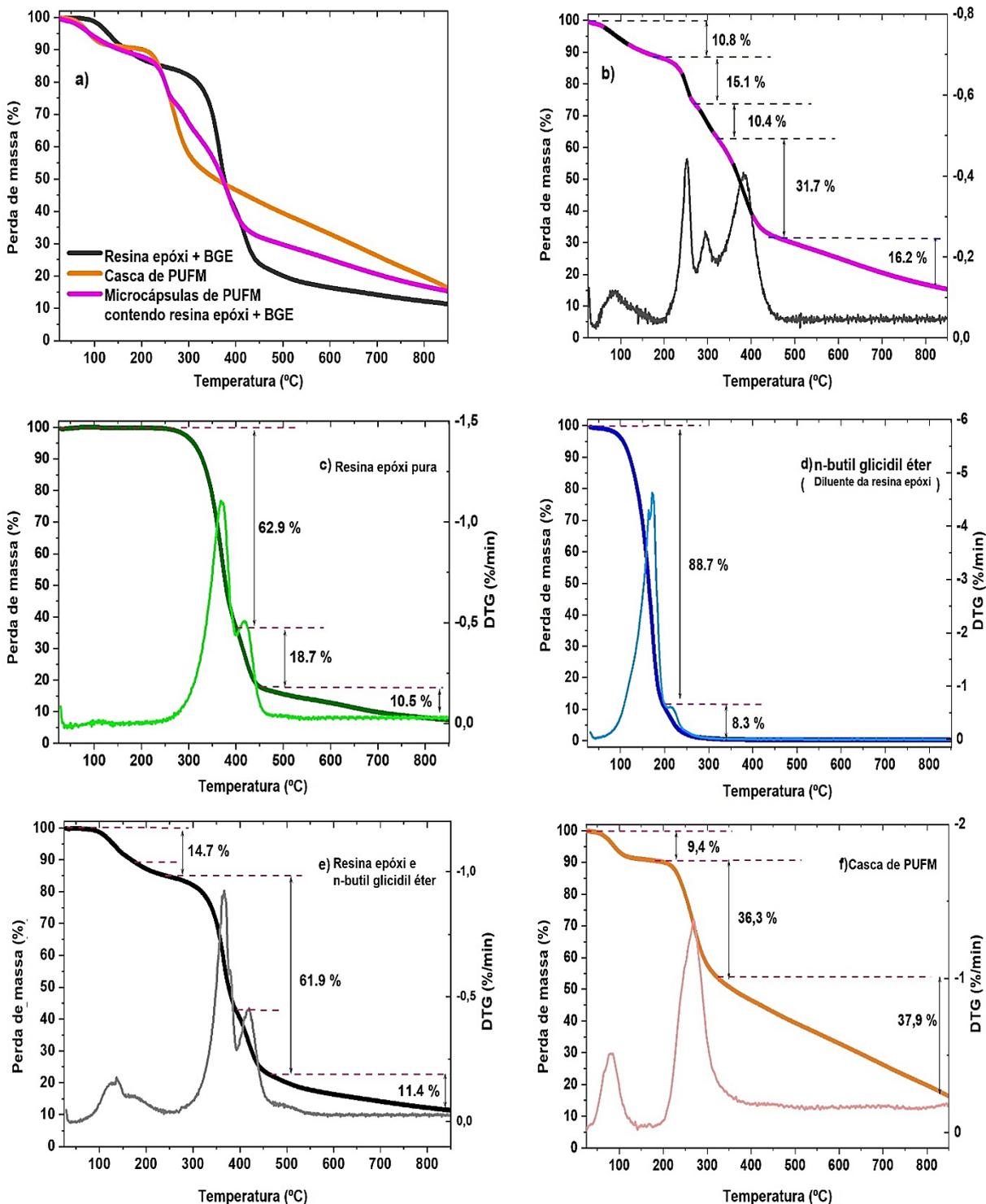
As frações mássicas dos agentes reparadores encapsulados foram confirmadas por análise termogravimétrica. Na Figura 49 a) é apresentada a curva de perda de massa em função da temperatura para a casca de PUFM, resina epóxi diluída e às microcápsulas contendo resina epóxi. A Figura 49 b) mostra a derivada primeira (DTG) da curva de perda de massa (TGA) para as microcápsulas contendo a resina epóxi, revelando cinco etapas distintas. Note-se que para auxiliar na interpretação do comportamento da perda de massa, cada componente foi analisado individualmente e plotado com sua correspondente curva da primeira derivada. A Figura 49 c), d), e), e f) mostram as curvas de perda de massa e as curvas de análise

da primeira derivada para a resina epóxi pura, n-butil glicidil éter, uma mistura de resina epóxi pura e n-butil glicidil éter, e a casca de PUFM, respectivamente.

Na Figura 49 b) pode ser observada uma primeira perda de massa de 10,8 %, que ocorre na faixa da temperatura ambiente até 180 °C. Tal perda pode ser atribuída à evaporação tanto da água absorvida da umidade do ambiente quanto do solvente do processo de lavagem e, como pode ser observado na Figura 49 d), à liberação inicial do diluente reativo (BGE) através da parede de PUFM (JIN *et al.*, 2012). A subsequente perda de massa de 25,5 %, de 180 °C para 320 °C pode ser devido à: completa evaporação do BGE (15 % em massa da mistura resina + BGE) como observado na Figura 49 e), e à decomposição térmica da casca do PUFM, Figura 49 f), que ocorre devido à eliminação de formaldeído livre não polimerizado (GUO *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2004) depositado na superfície durante a polimerização *in situ* e consequente degradação da casca.

A resina epóxi pura apresenta a primeira perda de massa (10,4 %) desde 270 °C até 320 °C, Figura 49 c), que é atribuída principalmente à decomposição de grupos funcionais epóxi e à dessorção térmica de moléculas orgânicas como o éter alifático. Os compostos liberados acima da temperatura de 320 °C são principalmente bisfenol (FERDOSIAN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2023; MEN *et al.*, 2015; NETMAN *et al.*, 1962; TORRES-HERRADOR *et al.*, 2022) e representam 47,9 % de perda de massa como observado na Figura 49 b). O valor de 47,9 % é obtido pela somatória das últimas duas decomposições da resina epóxi (na faixa de temperaturas de 320 °C até 850 °C) observadas na Figura 49 b), correspondentes a 31,7 % e 16,2 %. A análise de TGA indica que as cápsulas apresentam excelente estabilidade térmica, ultrapassando 180 °C antes que haja perda de massa por decomposição da casca ou do conteúdo do núcleo das microcápsulas (SÁNCHEZ-SILVA *et al.*, 2012). A Tabela 9 mostra a análise termogravimétrica das espécies liberadas ou degradadas em função da temperatura e a perda de massa (%) correspondente. Isso confirma uma vez mais o encapsulamento bem-sucedido de resina epóxi diluída em paredes de PUFM com o conteúdo de núcleo aproximado de 58,3% em massa, obtida pela soma das perdas de massa de 10,4 % + 31,7 % + 16,2 % (ver Figura 49 b). Este valor encontrado está coerente com aquele obtido pela técnica de extração com solvente, onde se obteve  $66,3 \pm 1,1$  % de encapsulamento da resina epóxi diluída.

Figura 49 – Curvas de TGA de perda de massa de a) resina epóxi (preto), casca de poli (ureia-formaldeído-melamina) (laranja), MC\_RES (rosa); b) TGA análise e correspondente primeira derivada (DTG) das microcápsulas contendo resina epóxi; curvas de perda de massa TGA/DTG da c) resina epóxi pura, d) n-butil glicidil éter, e) mistura de resina epóxi e DBE, e f) casca de PUFM



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para espécies liberadas ou degradadas de microcápsulas contendo a resina epóxi (Figura 47 b)

Faixa de temperatura (°C)	Espécies liberadas ou degradadas	Perda de massa (%)
25 - 180	Umidade absorvida do ambiente Resíduo do solvente do processo de lavagem	10,8
180 - 270	Degradação da casca de PUFM Evaporação do diluente BGE Decomposição inicial da resina epóxi	15,1
270 - 320	Degradação da casca de PUFM Decomposição da resina epóxi	10,4
320 - 850	Somatória das duas decomposições da resina epóxi	31,7 + 16,2 = 47,9

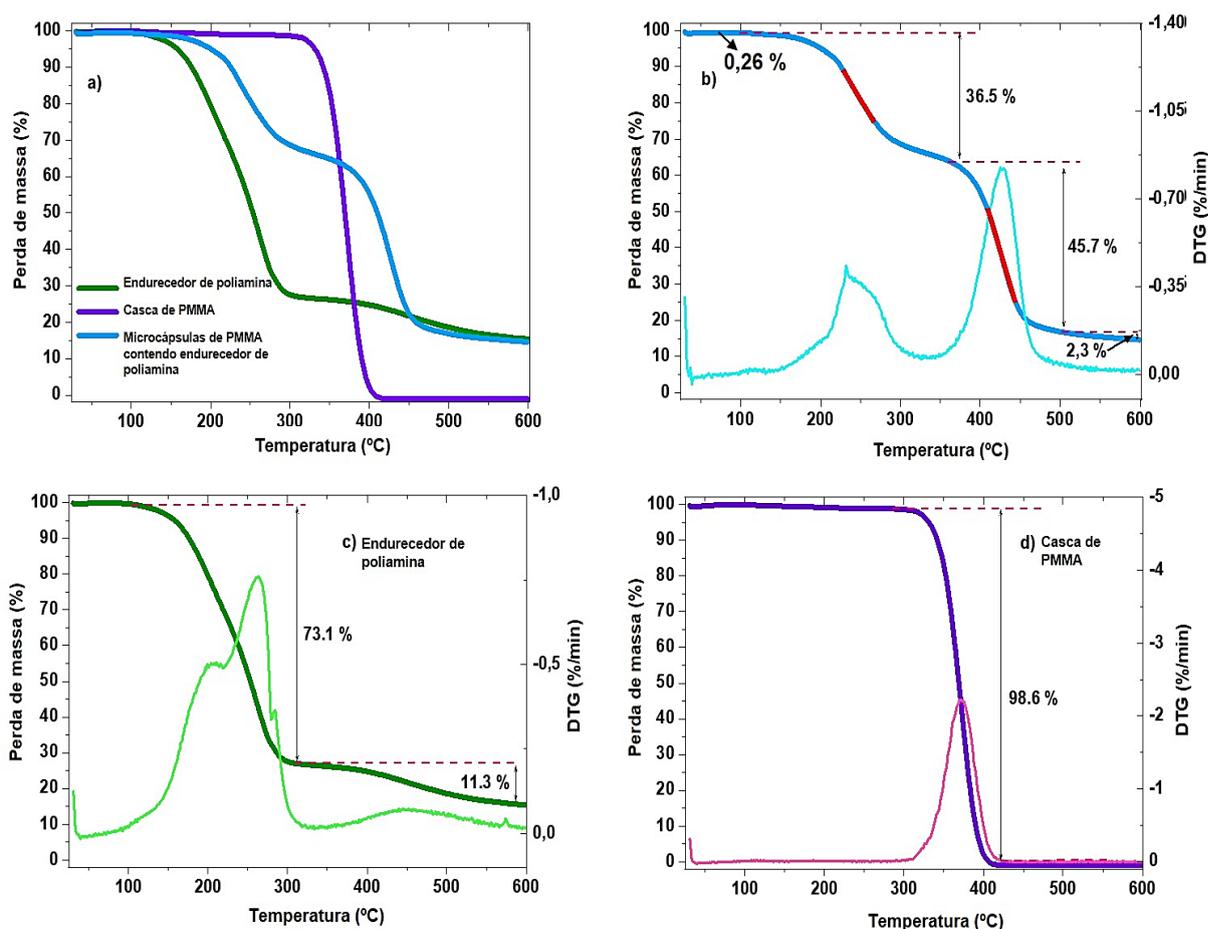
Fonte: Autoria própria.

A mesma análise foi realizada para as microcápsulas contendo o endurecedor da resina. Na Figura 50 podem se observar todos os termogramas correspondentes aos materiais das MC\_END. Considerando a curva da análise termogravimétrica das microcápsulas contendo a poliamina, Figura 50 b), observam-se três etapas de perda de massa. A primeira perda de massa na faixa de temperaturas de 100 °C a 320 °C, a segunda perda de 320 °C a 420 °C e a última perda de 420 °C a 600 °C. Essas faixas com suas respectivas análises termogravimétricas descrevendo as espécies liberadas ou degradadas em função da temperatura e perda de massa (%), são apresentadas na Tabela 10.

Na Figura 50 b), na faixa de temperatura de 25 °C a 100 °C, existe uma perda de massa de 0,26 %, que pode ser atribuída à evaporação da água absorvida da umidade do ambiente. Na Figura 50 c) é observada apenas a degradação do endurecedor à base de poliamina que acontece em duas etapas na faixa de temperatura de 100 °C a 320 °C e de 320 °C a 600 °C. Na primeira etapa do termograma da Fig 48 b), ocorre uma significativa perda de massa de 36,5 %, que pode ser atribuída à perda do endurecedor (poliamina) contido nas microcápsulas, mas iniciando a sua decomposição em cerca de 150 °C contra o início e 100 °C na Figura 48 c) (KHAN; HALDER; GOYAT, 2016; ZHANPENG *et al.*, 2019). A presença da casca de PMMA permite a absorção significativa do calor de fusão, retardando a

decomposição do material do núcleo e indicando que a casca da cápsula fornece estabilidade térmica adicional ao endurecedor. Na segunda etapa, a degradação que ocorre na faixa de 370 °C e 500 °C, é associada principalmente à decomposição completa da casca do PMMA e a continuidade da decomposição do endurecedor (segunda etapa). A terceira etapa envolve a degradação a 500 °C, que é causada apenas pelo endurecedor restante (2,3 %). Isso confirma o sucesso no microencapsulamento do endurecedor, atingindo a fração mássica aproximada de 38,8 % (somatória da perda de massa de 36,5 % e 2,3 %). Este valor está coerente com aquele encontrado pela técnica de extração com solvente, onde se calculou  $40,4 \pm 1,3$  % em massa de endurecedor encapsulado.

Figura 50 - Curvas de TGA de perda de massa do a) endurecedor à base de poliamina (verde), casca de polimetilmetacrilato (lilá), MC\_END (azul); b) TGA análise e correspondente à primeira derivada (DTG) das microcápsulas contendo o endurecedor; curvas de perda de massa TGA/DTG do c) endurecedor à base de poliamina e, d) casca de PMMA



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Dados da análise termogravimétrica (TGA/DTG) para espécies liberadas ou degradadas de microcápsulas contendo o endurecedor (Figura 48 b)

Faixa de temperatura (°C)	Espécies liberadas ou degradadas	Perda de massa (%)
25 - 100	Água absorvida da umidade do ambiente	0,26
100 – 320	Degradação do endurecedor à base de poliamina	36,5
320 - 420	Degradação da casca de PMMA	45,7
420 - 600	Endurecedor residual	2,3

Fonte: Autoria própria.

### 5.2.8 Avaliação da vida de prateleira de ambas as microcápsulas por MEV

Na Figura 51 a0, podem ser observadas as microcápsulas de PUFM contendo a resina epóxi uma vez que foram obtidas. Já as imagens do MEV, Figura 51 a1) e Figura 51 a2), concernentes às mesmas microcápsulas após 1 mês de armazenamento à temperatura ambiente, colocaram em evidência que as cápsulas sofreram aglomeração e deformação, levando à perda de sua morfologia esférica original, como consequência da perda do conteúdo do material do núcleo. Num estudo relacionado apresentado pelo grupo de Sun *et al.* (2018), microcápsulas de PUF foram armazenadas em solventes polares durante 5 dias à temperatura ambiente. Os autores enfatizaram a contribuição do invólucro PUF na preservação da forma esférica das cápsulas e na excelente estabilidade em solventes orgânicos. Eles também relataram que microcápsulas maiores sobreviveram por mais tempo em solventes orgânicos com polaridades mais baixas (SUN *et al.*, 2018b). Quando o polímero PUF é exposto ao calor ou umidade, pode ser despolimerizado, resultando em emissão contínua de formaldeído (AHAMAD; ALSHEHRI, 2014; GÜRÜ; TEKELI; BILICI, 2006).

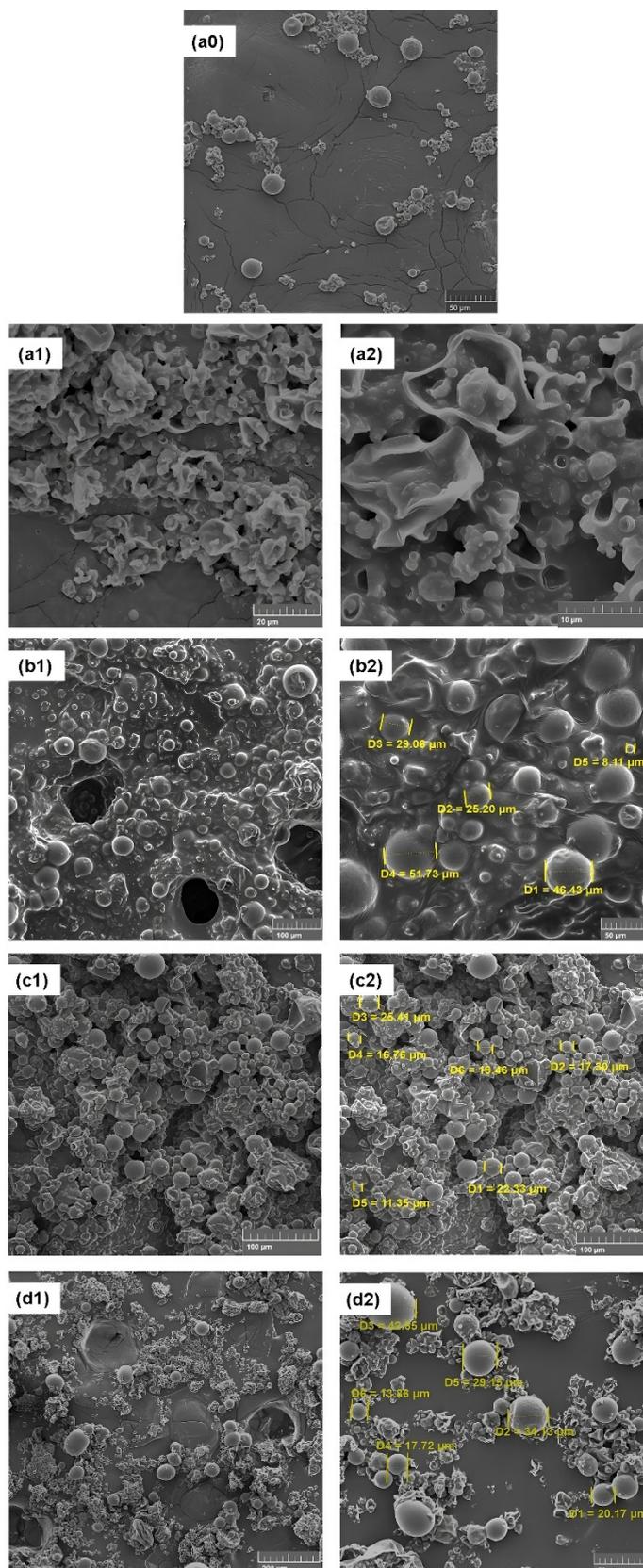
Portanto, no presente trabalho, as microcápsulas contendo a resina epóxi foram armazenadas no diluente de tinta epóxi comercial na proporção de 1:1 antes de serem incorporadas no revestimento, a fim de criar uma barreira física entre o ar e a parede da cápsula (efeito osmótico) evitando a saída do material do núcleo. A Figura 51 b1) e Figura 51 b2) mostram imagens do MEV com diferentes ampliações e com medidas de diâmetro das microcápsulas após um mês de armazenamento.

Da mesma forma, a Figura 51 c1) e Figura 51 c2) exibem as microcápsulas após quatro meses de armazenamento, destacando sua morfologia esférica preservada e confirmando a integridade do núcleo dentro da casca de PUFM. O fato de manter a forma esférica das microcápsulas é importante, pois garante sua efetiva dispersão e incorporação bem-sucedida no revestimento, contribuindo tanto para sua funcionalidade quanto para sua durabilidade (Bl *et al.*, 2022; FADIL; CHAUHAN; QURAIISHI, 2018; PRIYANKA; NALINI, 2022).

Após o longo período de armazenamento de oito meses, Figura 51 d1) e Figura 51 d2), notou-se que as microcápsulas experimentaram uma leve deformação à medida que o diluente da tinta evaporava gradualmente. Essa deformação pode ter sido causada pela interação da casca da cápsula com o ambiente, semelhante ao observado nas cápsulas armazenadas em temperatura ambiente Figura 51 a1). Apesar disso, mesmo após oito meses, as cápsulas ainda mantinham a estrutura casca-núcleo indicando a robustez das microcápsulas PUFM. Isso destaca a importância da reposição do diluente da tinta evaporado para preservar a proporção de 1:1 e garantir a proteção e integridade das microcápsulas PUFM.

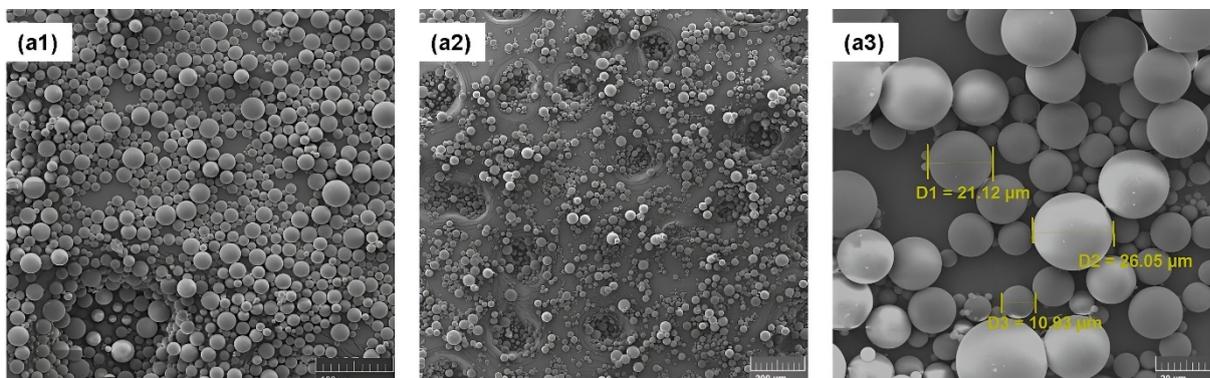
As microcápsulas contendo o endurecedor também foram analisadas por imagens do MEV após um período de armazenamento de oito meses à temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 52. Nessa figura podem ser visualizadas as cápsulas após a sua fabricação (Figura 52 a1) e após 8 meses de armazenamento (Figura 52 a2-a3). Estas cápsulas permaneceram dispersas e a estrutura da parede da casca não mostrou alterações perceptíveis durante o armazenamento de oito meses, sugerindo que as cápsulas ainda podem conter a mesma fração do conteúdo em seu centro. Vale ressaltar que tanto as MC\_RES quando as MC\_END foram capazes de permanecer íntegras durante o período de armazenamento. Para aprofundar essa análise, espectroscopia Raman Imaging foi empregada.

Figura 51 – Imagens de MEV com diferentes aumentos e medidas do tamanho das microcápsulas de PUFM contendo a resina epóxi (a0) após serem fabricadas, e armazenadas à temperatura ambiente após (a1-a2) 1 mês, e após seu armazenamento no diluente da tinta à temperatura ambiente após (b1-b2) 2 meses, (c1-c2) 4 meses e (d1-d2) 8 meses



Fonte: Autoria própria.

Figura 52 - Imagens de MEV com diferentes aumentos e medidas do tamanho das microcápsulas de PMMA contendo o endurecedor à base de poliamina após (a1) serem fabricadas, e após (a2-a3) 8 meses de armazenamento em um frasco de vidro fechado e à temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria.

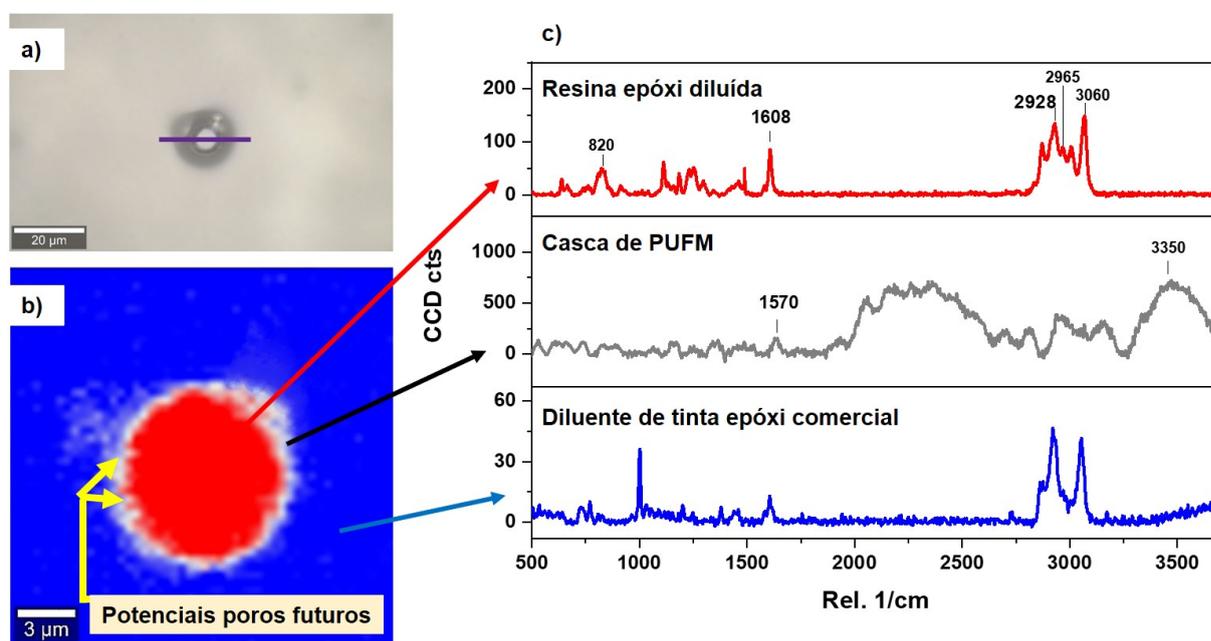
### 5.2.9 Avaliação da vida de prateleira de ambas as microcápsulas por análise em 2D Raman Imaging

A análise por Raman Imaging foi realizada em cada tipo de microcápsula para completar a caracterização química delas. Este estudo verificou o encapsulamento de agentes de cura e investigou a distribuição composicional química do material do núcleo e da parede da casca usando um mapa 2D de composição após dez meses de armazenamento. Uma gota das MC\_RES armazenadas no diluente de tinta epóxi foi analisada com o microscópio/espectrômetro Raman Confocal. Uma micrografia foi capturada quando o laser foi focalizado no ponto mais alto da cápsula, Figura 53 a). Uma linha foi escaneada ao longo da seção da cápsula (linha roxa) para criar uma varredura em profundidade. Três componentes foram revelados no mapa 2D, como observado na Figura 53 b), e seus espectros correspondentes são mostrados na Figura 53 c), onde a parede da casca (PUFM) é representada em cor cinza claro, o núcleo (resina epóxi) em vermelho e o diluente de tinta na cor azul. Os picos em  $830\text{ cm}^{-1}$  e  $1608\text{ cm}^{-1}$  são os picos de alongamento característicos do anel aromático na resina epóxi (CHIKE *et al.*, 1993; MERAD *et al.*, 2009), e os estiramentos das ligações O-H e N-H da ureia formaldeído em  $3350\text{ cm}^{-1}$ , conforme exibido na espectros FTIR.

As paredes ainda estão integras com a presença de poucos potenciais poros futuros na parede da casca, mas conforme observado na Figura 53 b), a resina epóxi

ainda está encapsulada, o que prova que ela permaneceu dentro das cápsulas mesmo após dez meses de armazenamento. Este método de análise está sendo aplicado pela primeira vez (não encontramos artigo publicado que tenha usado essa técnica para avaliar a vida útil das microcápsulas durante armazenamento) para caracterizar e monitorar a integridade de microcápsulas.

Figura 53 - a) Imagem de microscópio confocal da microcápsula contendo resina epóxi com a linha de seção de análise; (b) Mapa 2D de composição de uma microcápsula contendo resina epóxi com a distribuição química da casca de PUFM (cor cinza claro) e do núcleo (resina epóxi-cor vermelha); c) espectros Raman da resina epóxi diluída (vermelho), da casca de PUFM (cinza claro) e do diluente da tinta epóxi comercial (azul)

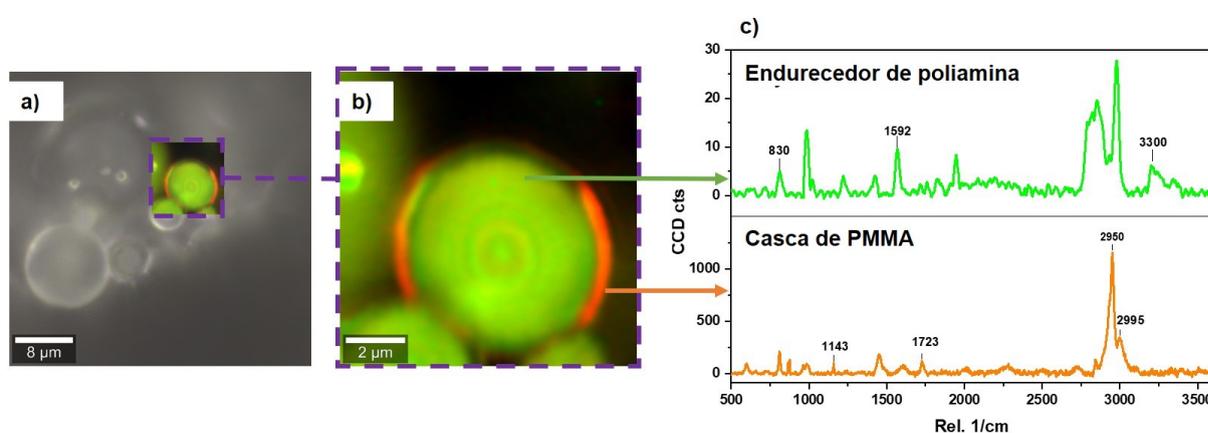


Fonte: Autoria própria.

Adicionalmente, na Figura 54 a) apresenta-se a imagem microscópica de microcápsulas de polimetilmetacrilato contendo o endurecedor após dez meses de armazenamento em frasco de vidro fechado. A Figura 54 b) revela o mapeamento de cores para uma microcápsula de endurecedor à base de poliamina, onde as cores laranja e verde são as cores atribuídas à parede da casca e ao núcleo, respectivamente. Comparando a imagem de microscopia das cápsulas com o mapa Raman, percebe-se que a imagem permite a fácil diferenciação entre os componentes da casca e do núcleo. Os espectros da Figura 54 c) mostram os picos característicos dos grupos amina do endurecedor ( $830\text{ cm}^{-1}$ ,  $1592\text{ cm}^{-1}$ ,  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), e as bandas características em  $1723\text{ cm}^{-1}$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$ , associadas à casca de polimetilmetacrilato.

Esta análise confirma uma vez mais o encapsulamento bem-sucedido do endurecedor à base de poliamina dentro das paredes de polimetilmetacrilato e mostra os diferentes espectros Raman tanto do endurecedor quanto da casca de PMMA. Os espectros Raman fornecem informações valiosas sobre a composição e distribuição dos componentes do núcleo e da casca, corroborando a integridade e estabilidade das microcápsulas mesmo após um período de armazenamento de dez meses.

Figura 54 - a) Imagem obtida, com microscópio confocal Raman, das microcápsulas contendo o endurecedor e com a imagem sobreposta do mapeamento composicional 2D de uma microcápsula de PMMA contendo o endurecedor; b) mapeamento 2D de uma microcápsula com paredes de PMMA (cor laranja) contendo o endurecedor à base de poliamina (cor verde); c) espectros da casca de PMMA (laranja) e do núcleo do endurecedor de poliamina (verde)



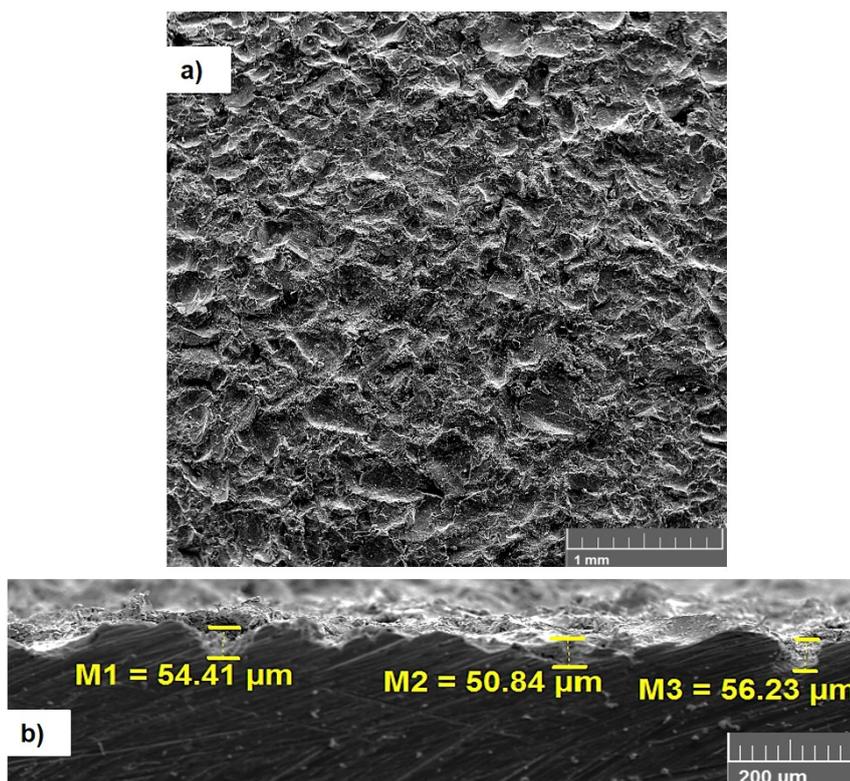
Fonte: Autoria própria.

### 5.3 Caracterização da superfície das chapas de aço-carbono utilizadas para todos os ensaios

Após as chapas de aço-carbono AISI 1015 terem sido jateadas, foi medido perfil de rugosidade da superfície de todas as chapas, conforme descrito na seção 4.3. A média de perfil de rugosidade para todas as chapas foi de aproximadamente de  $58 \pm 5 \mu\text{m}$  (Rz). Esse perfil de rugosidade é coerente com a espessura seca total de tinta das duas camadas, que foi de  $270 \mu\text{m}$  (cerca de quatro vezes a altura do perfil de rugosidade). Na Figura 55 a) pode se observar uma imagem obtida por MEV, da superfície de uma chapa de aço-carbono após a preparação superficial realizada por jateamento abrasivo. Já na Figura 55 b) é apresentada a imagem obtida por MEV com um corte transversal na chapa que permite visualizar o perfil de rugosidade criado nela, além da diferença de altura entre picos e vales. Tais valores confirmam o que foi

medido com o rugosímetro. A criação desse perfil de rugosidade tem por objetivo promover a adesão ao substrato, por ancoragem mecânica da tinta que será aplicada sobre a chapa de aço.

Figura 55 – a) imagem obtida por MEV da superfície do aço-carbono empregado para os diferentes ensaios; b) micrografia da superfície do aço-carbono com medidas do perfil de rugosidade criado por jateamento abrasivo



Fonte: Autoria própria.

#### 5.4 Medidas de espessura de camada seca da tinta nos corpos de prova pintados

A Tabela 11 apresenta os resultados das espessuras das camadas secas (ECS) de tinta aplicadas para cada ensaio, expressos em valores médios e desvios padrão correspondentes. Tais resultados foram obtidos através da medição em quinze pontos em cada corpo de prova pintado, usando uma máscara. Os valores permitem apontar que a presença das microcápsulas, que compõem o sistema bicomponente, não alterou significativamente a espessura da camada seca de tinta, após a cura desta. Da mesma forma, os valores de desvio padrão apresentados revelam que a ECS não possui uma variação, em percentagem, superior a 14 %,

demonstrando que aplicação das camadas de tinta contendo, ou não, o sistema bicomponente, foi realizada de forma adequada.

Tabela 11 - Valores médios e desvio padrão de espessura de camada seca da tinta aplicadas nos corpos de prova empregados para os diferentes ensaios

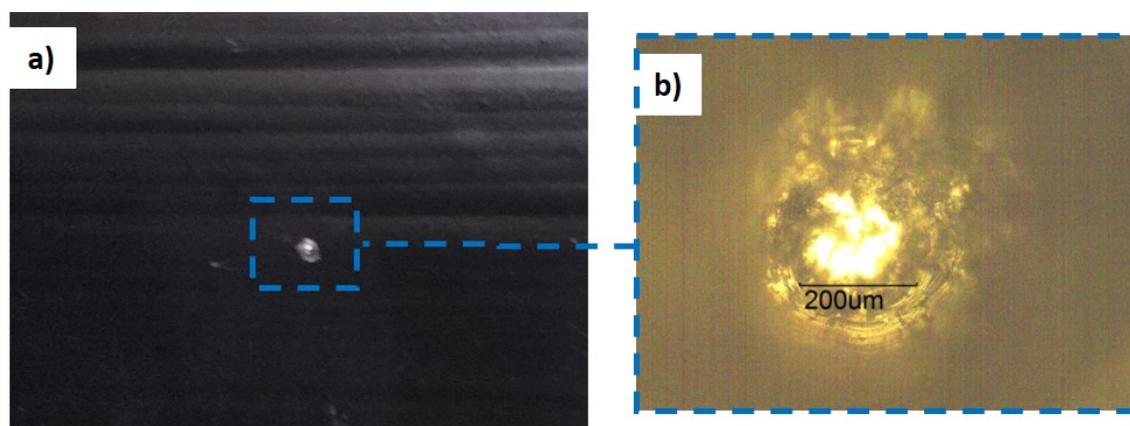
<b>Tipo de ensaio</b>	<b>Amostra</b>	<b>Espessura de camada seca média <math>\pm</math> desvio padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Espectroscopia de impedância eletroquímica	Sistema de duas camadas sem sistema bicomponente	264 $\pm$ 34
	Sistema de duas camadas com sistema bicomponente	260 $\pm$ 30
Imersão 1 em solução de NaCl 3,5 %	Sistema de duas camadas sem sistema bicomponente	292 $\pm$ 27
	Sistema de duas camadas com sistema bicomponente	275 $\pm$ 26
Aderência por Pull-off	Sistema de duas camadas sem sistema bicomponente	283 $\pm$ 24
	Sistema de duas camadas com sistema bicomponente	263 $\pm$ 36
Imersão 2 em solução de NaCl 3,5 %	Sistema de duas camadas sem sistema bicomponente	255 $\pm$ 29
	Sistema de duas camadas com sistema bicomponente	250 $\pm$ 33

Fonte: Autoria própria.

### **5.5 Avaliação do efeito autorreparador por espectroscopia de impedância eletroquímica**

A Figura 56 apresenta a imagem do defeito mecânico realizado por punção sobre as chapas de aço-carbono pintadas para a realização dos ensaios EIE. Para todas as condições, a célula eletroquímica foi montada de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5.3. Como a área exposta do metal ao eletrólito é significativa para os resultados do EIE, é muito importante realizar defeitos com reprodutibilidade para obter resultados confiáveis. Portanto, usando a ferramenta de punção da Figura 33, os defeitos tiveram um diâmetro aproximado de 200  $\mu\text{m}$  e foram realizados sem maiores problemas até atingir o metal, fato que foi verificado por fotografia em microscópio óptico, ver Figura 56 b).

Figura 56 - Defeito mecânico realizado com o auxílio de uma ferramenta de punção manual sobre os corpos de prova pintados. a) imagem fotográfica do defeito; b) imagem do defeito no microscópio óptico



Fonte: Autoria própria.

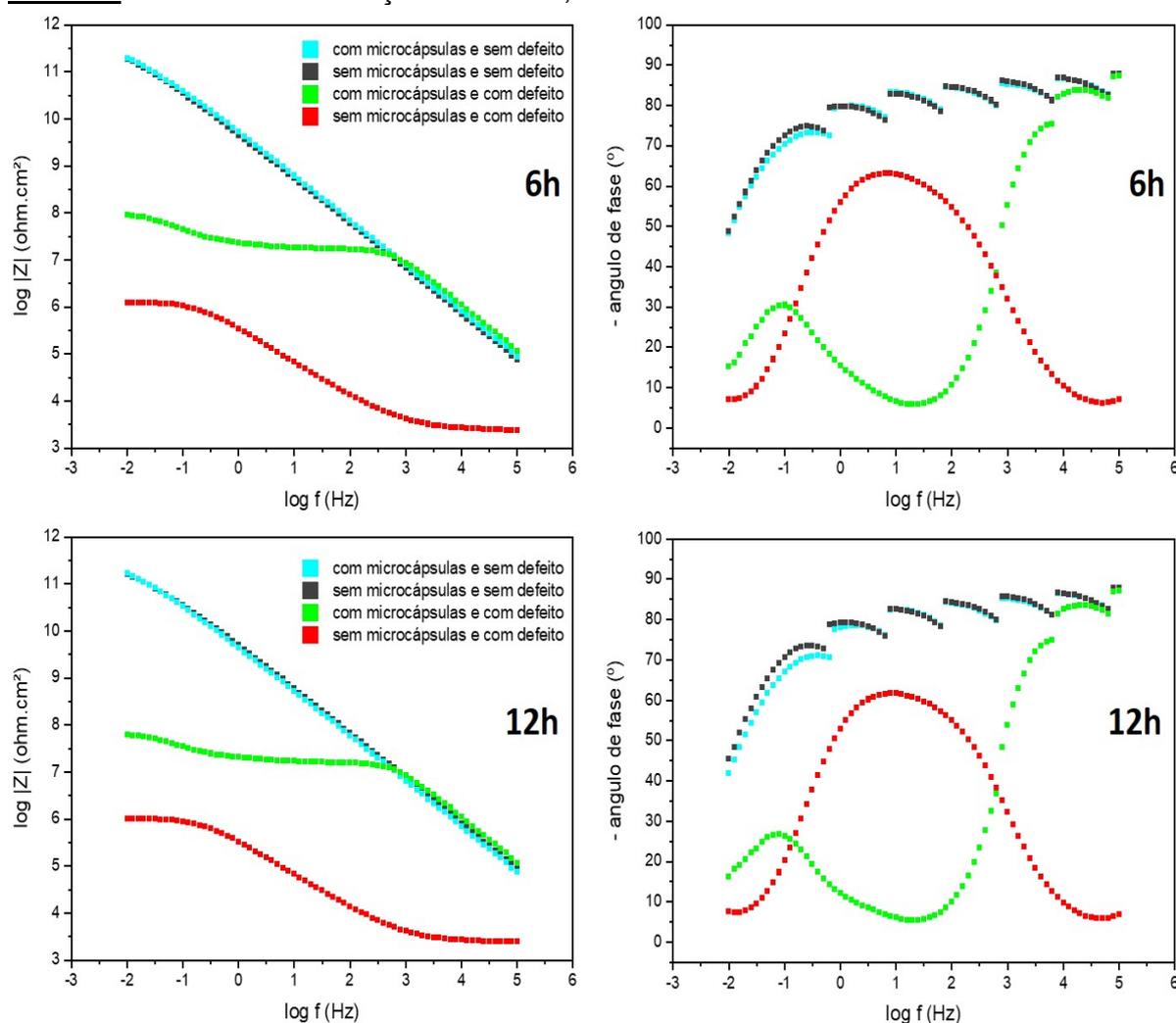
Como foi mencionado na seção 3.4.1.1, nos trabalhos referentes a sistemas cuja autorreparação foi avaliada sob imersão, os autores dos grupos de Sun *et al.* (2016) e (2018) avaliaram o efeito autorreparador pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Porém, nenhum dos dois estudos fizeram ênfase na importância da realização de defeitos reproduzíveis, ou do tamanho desses defeitos.

Quatro condições foram estudadas: duas amostras sem defeito mecânico, uma delas com tinta e sem sistema bicomponente autorreparador e outra amostra com tinta contendo o sistema bicomponente autorreparador. Por fim, duas amostras pintadas com defeito mecânico provocado, onde uma delas continha o sistema bicomponente autorreparador e a outra não. As medidas de EIE foram realizadas após 6 horas, 12 horas, 24 horas e 168 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %.

A Figura 57 apresenta os diagramas de EIE para as condições estudadas após 6 horas e 12 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Nos diagramas de Bode ( $\log |Z| \times \log f$ ), pode-se observar que o sistema de pintura que contém as microcápsulas e o sistema de pintura sem as microcápsulas, ambos sem defeito, expõem valores do módulo de impedância ( $|Z|$ ) muito próximos em baixas frequências. Portanto, a presença das microcápsulas não perturbou a proteção por barreira fornecida pela tinta em ambos os tempos de imersão. No caso dos sistemas de pintura que possuíam um defeito provocado, pode-se observar no diagrama de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$

que a tinta que tem incorporado o sistema bicomponente autorreparador apresentou um maior valor de  $|Z|$  comparado com o valor de apenas a tinta e com defeito. Isso revela a liberação dos agentes de reparação e posterior formação de um filme polimérico que protege o aço na região do defeito contra o ataque corrosivo (COTTING, 2017; GHOSH, 2010). Esta proteção é temporária e protege o substrato metálico pintado até que a manutenção seja realizada.

Figura 57 – Diagramas de Bode de módulo de  $Z$  e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do Sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico provocado após 6 horas e 12 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %



Fonte: Autoria própria.

Nos diagramas de ângulo de fase x  $\log f$  para 6 horas e 12 horas de imersão na solução salina da Figura 57, observam-se, dois tipos de comportamento eletroquímico para as amostras sem e com microcápsulas, mas que possuem um

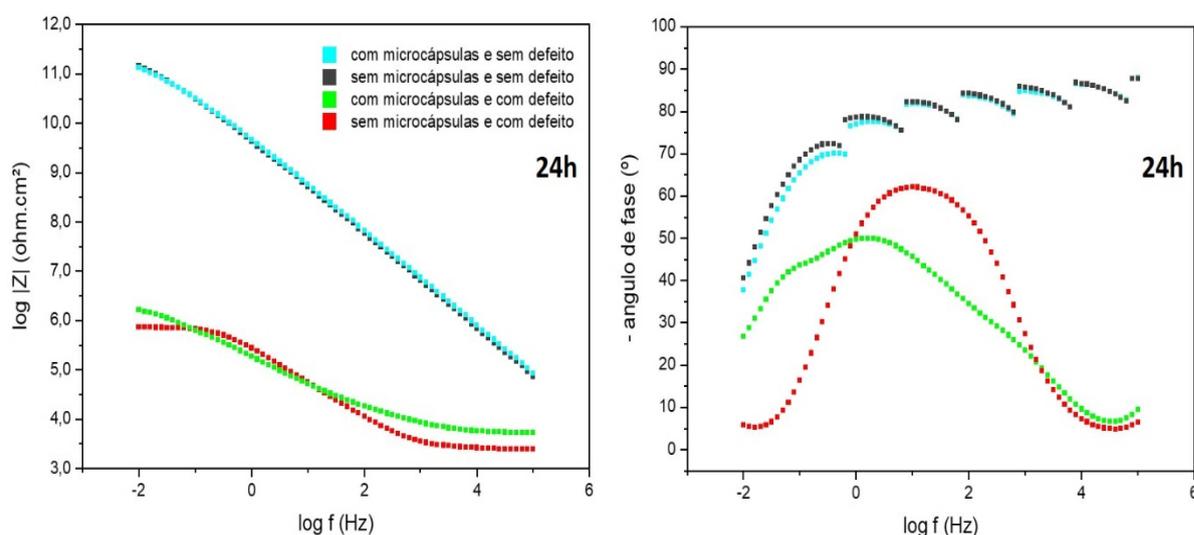
defeito mecânico provocado. Isto é, o sistema de pintura com as cápsulas incorporadas, em frequências elevadas, apresenta uma primeira constante de tempo que é associada à formação de uma película protetora (tinta), no caso do sistema sem microcápsulas, os altos valores de ângulo de fase se espalham por larga faixa de frequências. No mesmo diagrama, para o sistema de pintura que contém o sistema bicomponente autorreparador, observa-se uma segunda constante de tempo em baixas frequências. Tal constante é associada a processos de fenômenos de interface, mas por apresentar valor de ângulo de fase maior, e encontrar-se em baixas frequências, indica que as reações de interface apresentam uma cinética mais lenta quando comparado com o sistema de pintura sem cápsulas. Isso pode estar relacionado à presença do filme polimérico formado pelo agente reparador no local do defeito.

Nos trabalhos dos grupos de Li *et al.* (2013) e Guo *et al.* (2019), realizaram defeitos nos revestimentos e aguardaram 12 horas, em exposição atmosférica, a formação de um novo filme polimérico na região do defeito antes de submetê-los em imersão para efetuar as medidas de EIE. Ambos os grupos reportaram o aumento do valor de  $|Z|$  para aproximadamente  $10^8$  após 6 horas de imersão. Esse valor de  $|Z|$  é semelhante ao do presente trabalho, mas não apenas para 6 horas de imersão, também para 12 horas de imersão. Importante ressaltar que o filme foi formado em completa imersão. Portanto, em concordância com o reportado na literatura, a formação do novo filme polimérico na região do defeito leva a um aumento significativo no valor do módulo de impedância.

Já na Figura 58, correspondente ao ensaio de EIE após 24 horas de imersão, observa-se uma queda do módulo de impedância para o sistema de pintura contendo as microcápsulas. Isso pode ser atribuível a que na hora da formação do filme, na região do defeito, já se tinha a solução de NaCl 3,5 % e além disso através do filme polimérico, houve permeação do eletrólito até atingir o metal. O que coincide com o diagrama de ângulo de fase  $\times \log f$ , no qual se observa a presença de duas constantes de tempo, mas que ainda se mantêm em frequências mais baixas do que o sistema que não tem as microcápsulas, permitindo sinalizar que as reações de interface ainda possuem uma cinética mais lenta.

Na seção 3.3.2.2.1, foi mencionado para que um filme polimérico epóxi seja formado deve haver a reação de polimerização entre o grupo oxirano da resina e o grupo amina do endurecedor. O filme polimérico é um reticulado tridimensional que possui diferentes características tanto físicas quanto químicas (ELLIS, 1993; SCHWEITZER, 2006). Quando um filme polimérico é exposto à água, a absorção dela é relacionada à densidade de reticulação e a afinidade do polímero com a água. Afinidade que é influenciada pela presença de grupos polares da cadeia polimérica (ABDELKADER; WHITE, 2005). Como consequência da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares do polímero e as moléculas da água, se produz a quebra das ligações cruzadas no polímero, produzindo mudança no estado de tensão do reticulado e posterior inchamento do polímero, o que provoca a diminuição da resistência mecânica do filme formado (ABDELKADER; WHITE, 2005; RUDAWSKA, 2020; VANLANDINGHAM; EDULJEE; GILLESPIE, 1999). No presente trabalho, a formação do filme polimérico ocorreu sob imersão. Portanto, o reticulado teve que ser formado na presença da solução de NaCl 3,5 % e provavelmente não atingiu uma elevada densidade de reticulação. Assim, passadas 12 horas de imersão, a resistência mecânica do filme polimérico começou a diminuir, como foi evidenciado pela queda do módulo de impedância em baixas frequências para 24 horas de imersão, Figura 58.

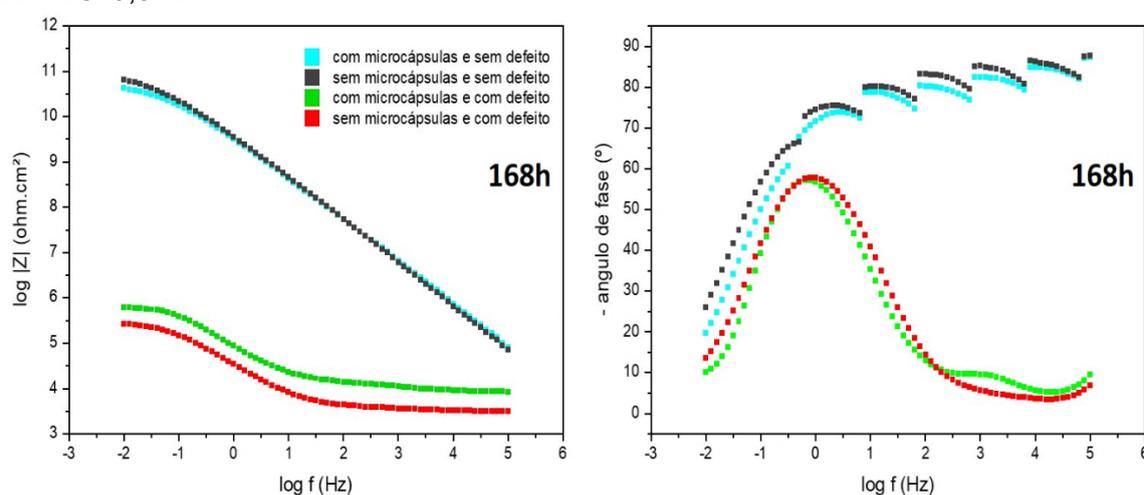
Figura 58 - Diagramas de Bode  $\log |Z|$  e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico provocado após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 59, se apresentam os sistemas de pintura estudados após 168 horas de imersão. O sistema de pintura contendo as microcápsulas e com defeito provocado possui ainda um maior valor de módulo de  $|Z|$  em baixas frequências, comparado com o sistema de pintura sem as microcápsulas. Isso prova que a proteção se estendeu por até 168 horas de imersão. No diagrama de ângulo de fase x  $\log f$ , o sistema que possui as microcápsulas mostra em frequências intermediárias, os fenômenos de interface que acontecem com uma cinética muito parecida ao sistema de pintura sem microcápsulas, justamente pela permeação do eletrólito através do filme polimérico. Em altas frequências, pode-se observar no sistema com microcápsulas, uma outra constante de tempo associada à proteção residual conferida pelo filme polimérico e produtos de corrosão formados na região do defeito. Assim também, após 168 horas de imersão, pode-se observar no sistema de pintura sem defeito e com microcápsulas uma leve diminuição no ângulo de fase, porém o comportamento persiste similar ao sistema de pintura sem microcápsulas.

Figura 59 - Diagramas de Bode e ângulo de fase para corpos de prova de aço-carbono pintados com tinta epóxi, com e sem 15 % em massa seca do sistema bicomponente autorreparador; sem e com defeito mecânico induzido após 168 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %



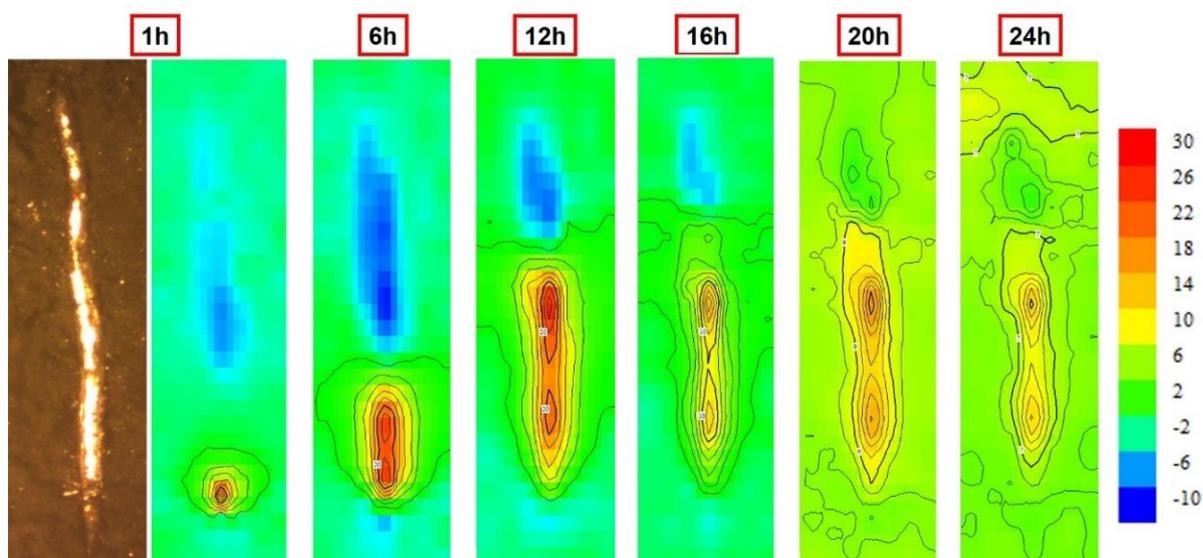
Fonte: Autoria própria.

## 5.6 Avaliação do efeito autorreparador por técnica de varredura por eletrodo vibratório

Para a realização do ensaio por SVET, corpos de prova pintados com uma camada de tinta, com ou sem microcápsulas foram utilizados. Apenas uma camada

de tinta foi aplicada para garantir que a sonda não ficasse muito distante da superfície do metal dentro defeito, com espessura de camada seca de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . O propósito de uma camada de revestimento uniforme é importante para o ensaio por SVET, já que o eletrodo vibratório deve percorrer toda a superfície analisada na mesma distância e diferentes espessuras de tinta devem influir na medida das densidades de corrente iônica. Os resultados obtidos foram graficados na Figura 60 e Figura 61, onde se pode observar as imagens de microscópio óptico da região do corte, após 1 hora de imersão, (com o metal brilhando no fundo) e com seus respectivos mapas de densidade de corrente iônica, na mesma escala, em função de diferentes tempos de imersão (1 h, 6 h, 12 h, 16 h, 20 h e 24 h) para corpos de prova revestidos sem cápsulas e com cápsulas, respectivamente.

Figura 60 – Imagem de microscopia óptica do corpo de prova com o defeito provocado após 1 hora de imersão e mapas de densidade de corrente iônica ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ) para o mesmo corpo de prova revestido e sem microcápsulas após 1 h, 6 h, 12 h, 16 h, 20h e 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L



Fonte: Autoria própria.

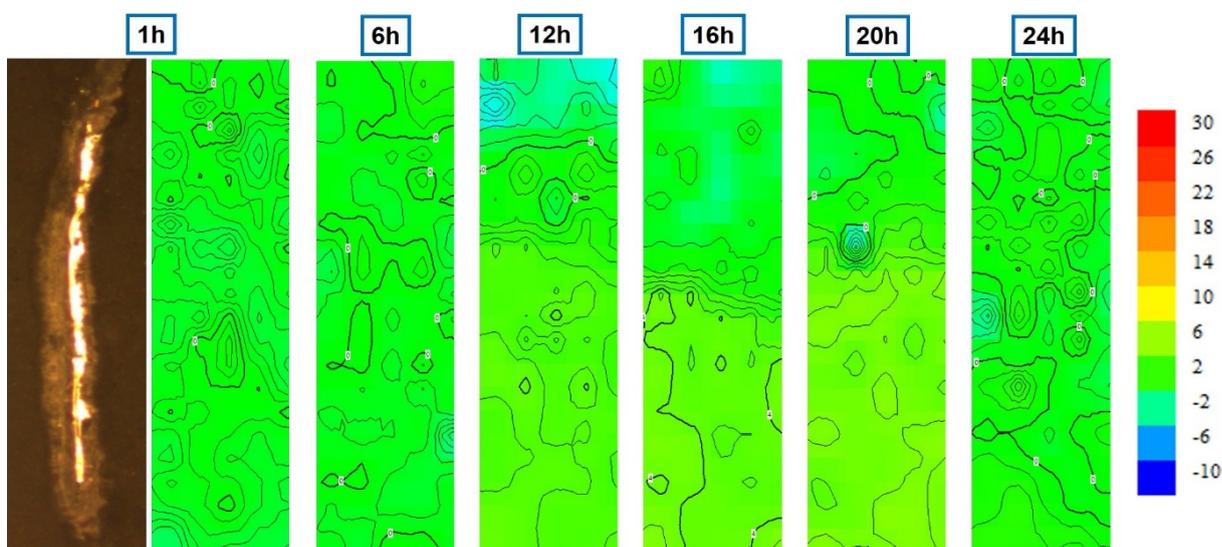
As amostras revestidas e sem microcápsulas apresentadas na Figura 60, mostraram maiores densidades de corrente iônica na região do defeito provocado, representando a atividade anódica em cor vermelha e em cor azul, a atividade catódica. Após a realização do corte, a amostra foi imersa em solução de NaCl 0,01 mol/L, e pôde-se observar que conforme o tempo de imersão foi aumentando, também aumentou a formação de produtos de corrosão. A partir das 16 horas de imersão foi observada uma variação na densidade de corrente iônica na

região do defeito, que pode ser atribuída à formação de produtos de corrosão que agem como uma barreira física fraca entre o substrato metálico e a solução salina.

Já no revestimento contendo as microcápsulas (Figura 61), as densidades de corrente iônica são notadamente menores em comparação com o revestimento sem microcápsulas, indicando a formação de um novo filme polimérico na região do defeito que atua como barreira física entre o aço-carbono e a solução salina. Após 16 horas de imersão, surge um aumento na atividade anódica (mostrada por um tom verde-amarelado no mapa). Para 20 horas de imersão se intensificam levemente as densidades de corrente iônica e para 24 horas, diminui, possivelmente devido à formação de produtos de corrosão na região do defeito provocado.

Nos trabalhos de Corrêa (2017), Cotting (2017) e Attaei *et al.* (2020) também foi observado que quando o revestimento possuía microcápsulas, os mapas de densidades de corrente iônica apresentaram menor atividade anódica comparados com os mapas correspondentes ao revestimento sem microcápsulas. Os autores atribuíram esse comportamento como consequência da liberação dos agentes encapsulados na região do defeito e sua posterior reação, um novo filme que protege o metal é formado, resultando em pouca atividade anódica.

Figura 61 -Imagem de microscopia óptica do corpo de prova com o defeito provocado após 1 hora de imersão e mapas de densidade de corrente iônica ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ) para o mesmo corpo de prova revestido e com microcápsulas após 1 h, 6 h, 12 h, 16 h, 20h e 24 h de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L



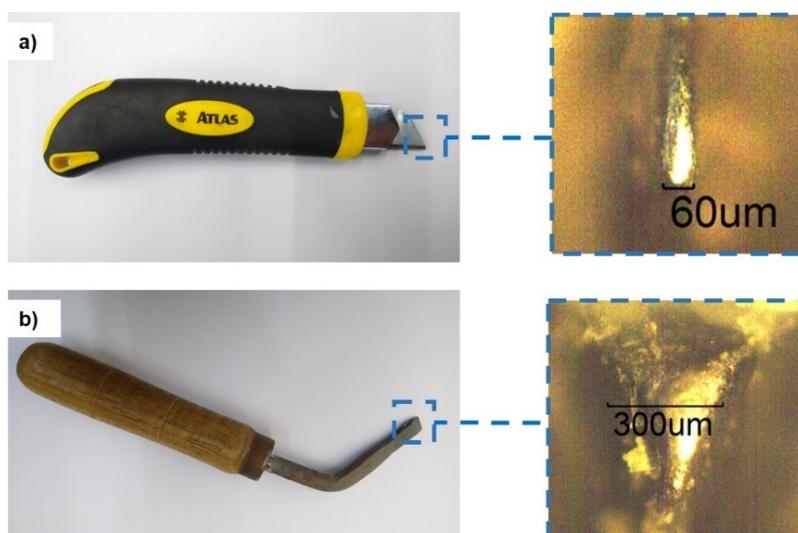
Fonte: Autoria própria.

## 5.7 Avaliação do efeito autorreparador por ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5 % por 360 horas e 1056 horas

O ensaio de imersão é de suma importância para conhecer o desempenho de um revestimento autorreparador em situação de uso ou aplicação em um ambiente marítimo. Os resultados permitem esclarecer o que se espera de um revestimento com propriedades autorreparadoras sob imersão, quando aplicado em condições reais comparáveis às de campo.

Nos trabalhos apresentados na seção da revisão de literatura, em todos aqueles que realizaram ensaios de corrosão, tanto em exposição atmosférica quanto por imersão, os defeitos provocados foram realizados com auxílio de um estilete, e como pode ser observado na Figura 62, a espessura de uma lâmina de estilete comum é de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . No entanto, quando consideramos estruturas offshore pintadas, muitas vezes os defeitos que acontecem não são superficiais e muito menos finos, dessa forma, no presente trabalho, todos os defeitos mecânicos realizados para os ensaios de imersão foram realizados com auxílio de um buril. Esses defeitos realizados com o buril possuem uma espessura aproximada de 300  $\mu\text{m}$ , portanto, os defeitos provocados foram cinco vezes mais largos do que os defeitos realizados com um estilete, desafiando mais a formação do filme polimérico na região do defeito.

Figura 62 - Imagens fotográficas de ferramentas utilizadas para a realização de defeitos provocados com suas respectivas imagens obtidas por microscopia óptica das pontas e a medida das suas larguras para a) o estilete e b) buril



Fonte: Autoria própria.

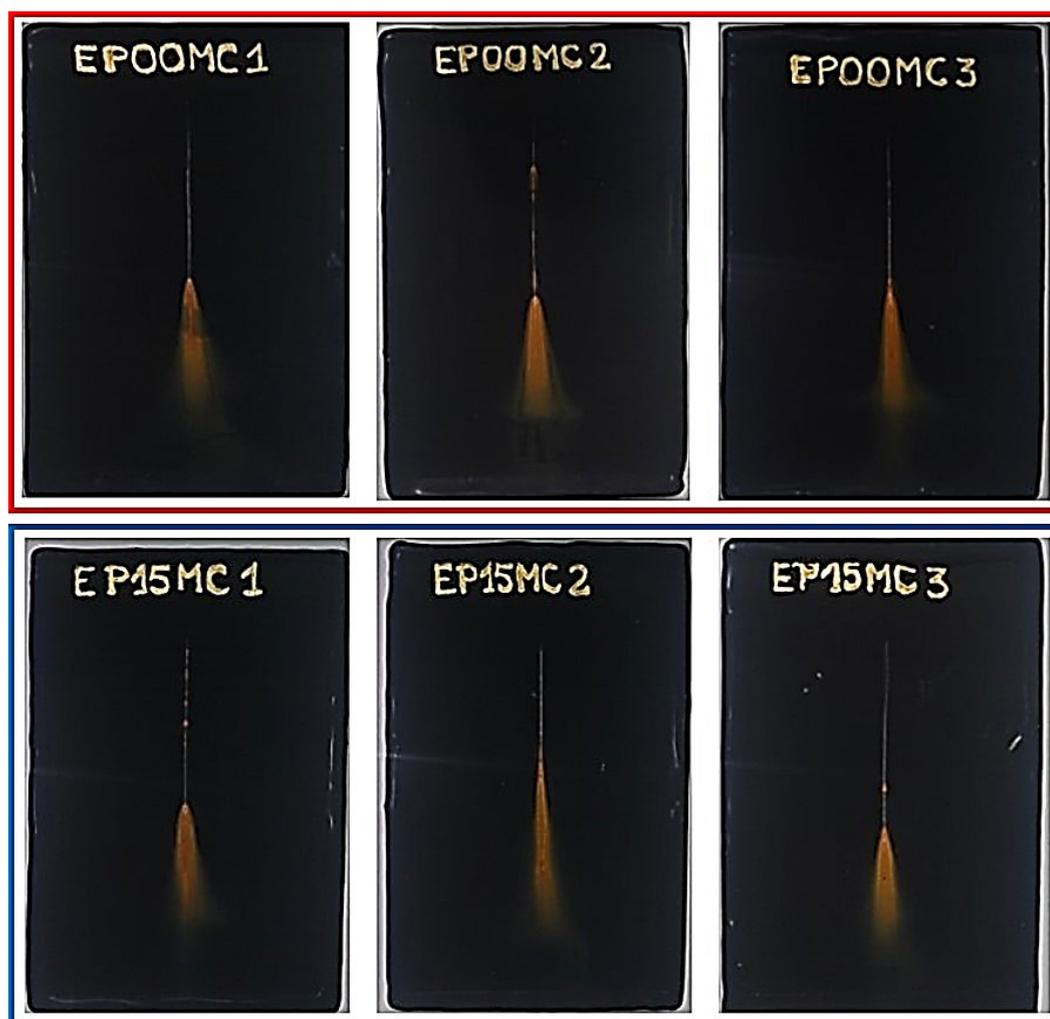
Assim também, em nenhum dos trabalhos citados, Yang e Huang (2011), Sun *et al.* (2016) e (2018) e Zhanpeng *et al.* (2019), cuja autorreparação ocorreu sob imersão, foi esclarecido sob que condições realizaram os defeitos provocados. No presente trabalho, se queria simular uma situação real, na qual a estrutura metálica pintada encontra-se sob imersão e durante a sua vida útil pode sofrer um tipo de dano mecânico. Considerando isso, todos os defeitos provocados, nos dois ensaios de corrosão, foram realizados sob completa imersão em solução de NaCl 3,5 %.

Conforme foi detalhado na seção 4.5.4.2, um primeiro ensaio de imersão foi realizado. Os corpos de prova possuíam um único defeito provocado com um buril e cujo comprimento era de aproximadamente 7 cm. Os resultados deste ensaio são apresentados na Figura 63, que exibe as imagens fotográficas dos corpos de prova após 360 horas de imersão (equivalente a 15 dias) em solução de NaCl 3,5 %. Nessa figura, dentro do retângulo vermelho, os corpos de prova EP00MC1, EP00MC2 e EP00MC3 podem ser observados. Estes possuem duas camadas de tinta e não contêm o sistema bicomponente autorreparador. Por outro lado, dentro do retângulo azul, podem ser visualizados os corpos de prova EP15MC1, EP15MC2 e EP15MC3, neles também foram aplicadas duas camadas de tinta, mas apenas na primeira camada (*primer*) houve a incorporação do sistema bicomponente autorreparador em 15 % em massa seca. A espessura de camada seca total média dos corpos de prova, sem e com o sistema bicomponente foi de  $292 \pm 27 \mu\text{m}$  e  $275 \pm 26 \mu\text{m}$ , respectivamente. Uma avaliação visual foi realizada nos corpos de prova da Figura 63, esses tiveram um desempenho satisfatório após 15 dias de imersão, pois não apresentaram empolamento, nem delaminação da tinta.

A Figura 64, apresenta as imagens dos corpos de prova digitalizados após 360 horas de imersão e posterior destacamento do revestimento em torno da incisão. Conforme a norma ISO 4628-8, em nenhuma das chapas pintadas se observou o avanço da corrosão embaixo do filme polimérico, ver Figura 64. No entanto, naqueles sistemas de pintura sem microcápsulas pôde-se observar na região do defeito provocado uma quantidade maior de produtos de corrosão do que no caso do sistema de pintura contendo as microcápsulas.

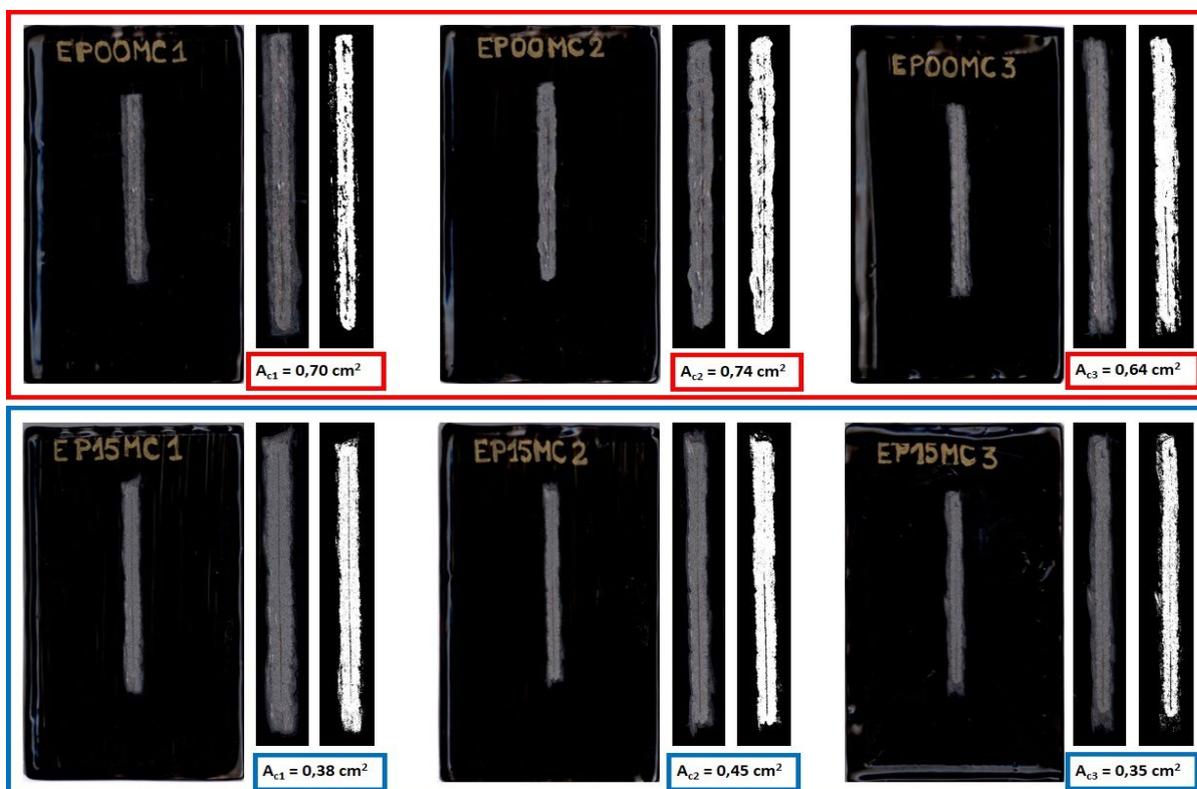
Para ter uma noção quantitativa dos produtos de corrosão formados, os corpos de prova foram digitalizados e com o auxílio do software *ImageJ*, as imagens obtidas foram tratadas para calcular a área referente aos produtos de corrosão formados para todos os defeitos provocados. Na mesma Figura 64, os mesmos defeitos provocados são visualizados, mas estes já foram tratados com o software *ImageJ* (imagens em branco e preto) e se calculou a área de corrosão de cada um deles. Na parte inferior de cada corte, os valores da área corroída são apresentados. Sendo a área média corroída para as chapas de aço-carbono revestidas e sem microcápsulas de  $0,69 \pm 0,05 \text{ cm}^2$  e para as chapas de aço-carbono revestidas e com microcápsulas de  $0,38 \pm 0,05 \text{ cm}^2$ , isto é, os sistemas de pintura sem microcápsulas apresentaram o dobro de área corroída comparada com os sistemas de pintura contendo as microcápsulas.

Figura 63 - Imagens fotográficas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador, após 360 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % à temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria.

Figura 64 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador após o destacamento da tinta a partir da região do defeito e suas respectivas regiões do defeito tratadas com software Image J para análise quantitativa da área corroída na região em torno do defeito, após 360 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %



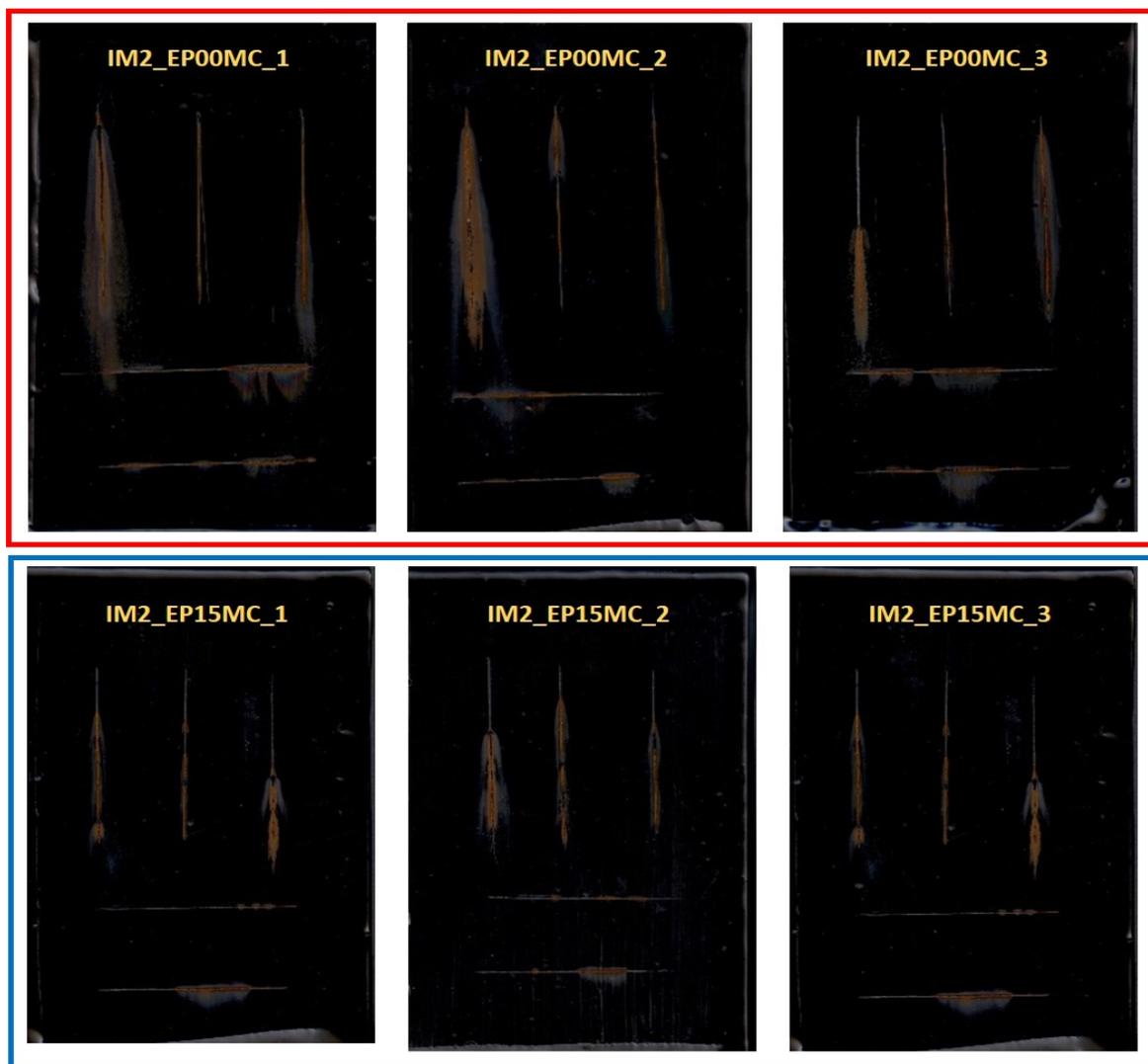
Fonte: Autoria própria.

Estes resultados apresentados motivaram realizar um outro ensaio de imersão, com um maior tempo de imersão (1056 horas) e com maior quantidade de defeitos provocados. Como as microcápsulas incorporadas nos sistemas de pintura encontram-se dispersas por toda a extensão da chapa de aço-carbono, realizando mais cortes ao longo desta, se permite observar melhor o comportamento do sistema bicomponente autorreparador devido às mais oportunidades ou probabilidades de mostrar a autorreparação. Cinco defeitos provocados foram realizados em cada chapa, sendo um total de trinta defeitos, ou trinta oportunidades.

Na Figura 65 pode se observar as imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados, contendo o sistema bicomponente autorreparador (retângulo azul) ou não (retângulo vermelho), após serem lavados com água destilada. Como no caso do primeiro ensaio, tampouco foi evidenciada delaminação, nem empolamento da tinta.

Isso ratifica, o apropriado preparo superficial das chapas de aço-carbono, a eleição correta da tinta utilizada e a sua adequada aplicação.

Figura 65 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador, após lavagem com água destilada, e 1056 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 % à temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria.

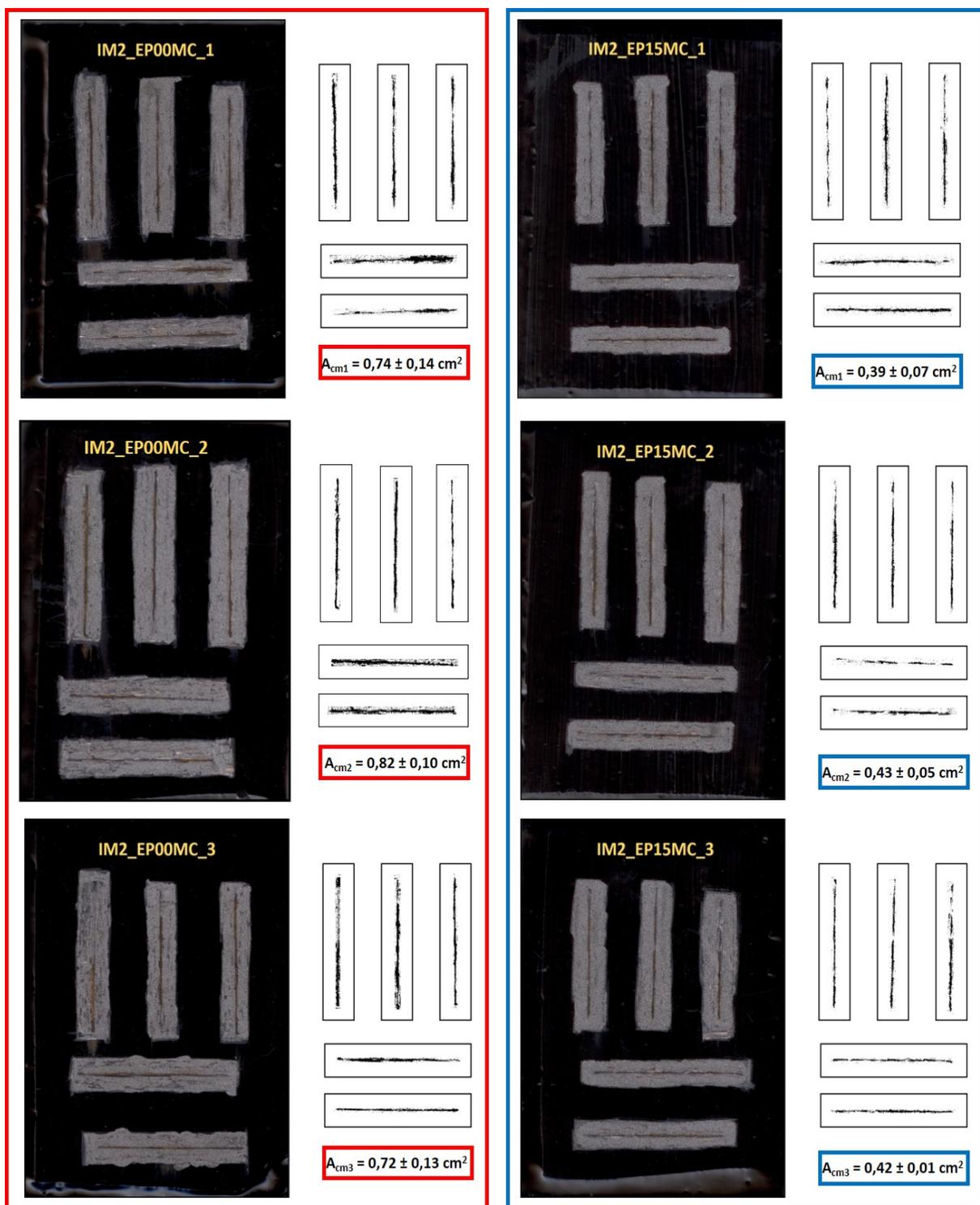
Na Figura 66 pode-se visualizar o destacamento da tinta a partir da região do defeito, após 1056 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %. Este novo maior tempo de exposição à solução salina permitiu evidenciar, de forma visual e qualitativa, maior quantidade de produtos de corrosão nas chapas de aço pintadas sem as microcápsulas do que as chapas pintadas com a incorporação das microcápsulas. Da mesma forma que no primeiro ensaio de imersão, neste segundo ensaio de imersão, as regiões em torno dos defeitos foram digitalizadas e também foram tratadas com o

auxílio do software *ImageJ*. A área referente aos produtos de corrosão formados foi calculada, para os trinta defeitos provocados. Na parte inferior de cada um dos cinco defeitos os valores da média e do desvio padrão são apresentados.

Como pode ser observado na Figura 66, as áreas de corrosão médias calculadas para as chapas de aço-carbono pintadas e sem microcápsulas foram:  $0,74 \pm 0,14 \text{ cm}^2$ ,  $0,82 \pm 0,10 \text{ cm}^2$  e  $0,72 \pm 0,13 \text{ cm}^2$ , indicando boa reprodutibilidade nas triplicatas que foram imersas na solução salina. Como também é o caso das amostras de aço-carbono pintadas e com microcápsulas, cujas áreas de corrosão foram:  $0,39 \pm 0,07 \text{ cm}^2$ ,  $0,43 \pm 0,05 \text{ cm}^2$  e  $0,42 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ . Por fim, é importante mencionar que após 1056 horas de imersão dos corpos de prova na solução de NaCl 3,5 %, as áreas médias corroídas dos corpos de prova pintados e sem microcápsulas apresentaram o dobro do valor que as áreas médias corroídas dos corpos de prova pintados e com microcápsulas.

Embora a tendência de diminuir o avanço de corrosão tenha sido verificada nas várias abordagens experimentais, avanços de corrosão inferiores a 1 cm em torno de risco são pouco utilizados na diferenciação conclusiva de sistemas protetivos. No entanto, para fins de avaliação preliminar se adotou um critério que não é normalizado, mas possibilitou análise de tendência. O critério consistiu em quantificar com análise de imagem a área em torno do risco que foi corroída. Conforme foi descrito em parágrafos anteriores, essa avaliação foi efetuada em todas as áreas riscadas dos corpos de prova pintados contendo, ou não, as microcápsulas.

Figura 66 - Imagens digitalizadas dos corpos de prova pintados contendo ou não o sistema bicomponente autorreparador após o destacamento da tinta a partir da região do defeito e imagens obtidas por software, para análise quantitativa da área corroída na região de destacamento em torno do defeito provocado, após 1056 horas de imersão em solução de NaCl 3,5 %



Fonte: Autoria própria.

## 5.8 Avaliação da aderência (teste *pull-off*) nas chapas de aço-carbono com e sem microcápsulas, antes e após o ensaio de imersão

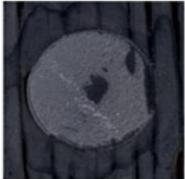
Os resultados do ensaio de aderência por *pull-off* permitem avaliar se a incorporação das microcápsulas modifica ou não as propriedades de aderência e coesão do sistema de pintura aplicado sobre o aço-carbono. Conforme o método descrito na seção 4.5.5, os ensaios de aderência foram realizados tanto em corpos de prova que não foram expostos ao ensaio de imersão quanto em corpos de prova que foram expostos ao ensaio de imersão por 360 horas. Os resultados podem ser apreciados na Figura 67 e Figura 68. Em cada figura é observada a região da superfície do revestimento onde o teste foi realizado (denominado como chapa), do lado a imagem do seu respectivo pino arrancado e a tensão, em MPa, aplicada para o arrancamento do pino. No final de cada grupo de sistemas de pintura avaliado, os valores médios e o desvio padrão da tensão de arrancamento são apresentados.

Como foi assinalado, o esquema de pintura esteve composto por duas camadas da mesma tinta. Seguindo a Figura 19, foi possível identificar que em todos os casos (Figura 67 e Figura 68), o tipo de falha apresentado foi coesiva na tinta, porém como as duas camadas possuíam a mesma cor, não pôde-se afirmar se falha aconteceu na primeira ou na segunda camada de tinta. Os resultados também foram avaliados com base ao critério do maior valor de tensão de arrancamento. De fato, de acordo com a norma Petrobrás N-2851 para tinta epóxi modificada isenta de alcatrão de hulha, como é o caso da tinta escolhida neste trabalho, espera-se a tensão mínima de arrancamento de 12 MPa. Esse valor é considerado quando o ensaio de *pull-off* é realizado seguindo a norma ASTM D4541-22 (ASTM, 2022) e utilizando o mesmo equipamento (tipo IV) que foi utilizado no presente trabalho.

As espessuras de camada seca para os sistemas de pintura com e sem microcápsulas, sem exposição sob imersão, foram de  $263 \pm 36 \mu\text{m}$  e  $283 \pm 24 \mu\text{m}$ , respectivamente. Enquanto as ECS para os corpos de prova submetidos ao ensaio de imersão, com e sem microcápsulas foram de  $275 \pm 26 \mu\text{m}$  e  $292 \pm 27 \mu\text{m}$ , respectivamente. Como o desvio padrão é inferior a 14 % para todos os sistemas de pintura, pode-se concluir que a ECS aplicada foi uniforme, o que repercutiu positivamente na reprodutibilidade dos ensaios de aderência.

Na Figura 67, podem se observar as áreas com falha coesiva na tinta e também na cola (cinza), nos sistemas sem e com microcápsulas que não foram submetidos ao ensaio de imersão. Os valores médios de tensão de arrancamento são muito similares, o que leva concluir que a incorporação das microcápsulas não atrapalhou na propriedade de aderência da tinta comercial. No caso dos corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de imersão por 360 horas (Figura 68), se evidenciou o mesmo comportamento exibido pelos corpos de prova que não foram expostos ao ensaio de imersão. Como os valores de tensão de arrancamento foram similares, também se pode concluir que as cápsulas não prejudicaram a aderência da tinta. É importante destacar que nos quatro casos (Figura 67 e Figura 68), os valores de desvio padrão não foram alterados significativamente, porque justamente a tensão de arrancamento não mudou, isso coloca em evidência que a incorporação das microcápsulas em uma tinta comercial na fração mássica de 15 %, não altera a propriedade de aderência da própria tinta comercial.

Figura 67 - Resultados do ensaio de aderência por *pull-off* para três amostras revestidas, umas contendo microcápsulas e outras não, sem terem sido submetidas ao ensaio de imersão

Sistemas sem microcápsulas			Sistemas com microcápsulas		
Chapa	Pino	Tensão (MPa)	Chapa	Pino	Tensão (MPa)
		17,4		 Cola-Falha coesiva	17,5
		17,9		 Tinta-Falha coesiva	18,3
		16,0			18,8
<b>17,1 ± 0,9 MPa</b>			<b>18,2 ± 0,7 MPa</b>		

Fonte: Autoria própria.

Figura 68 – Resultados do ensaio de aderência por *pull-off* para três amostras revestidas, umas contendo microcápsulas e outras não, após do ensaio de imersão de 360 horas em solução de NaCl 3,5 %

Sistemas sem microcápsulas			Sistemas com microcápsulas		
Chapa	Pino	Tensão (MPa)	Chapa	Pino	Tensão (MPa)
		17,8			17,8
		17,5			19,7
		16,1			18,8
<b>17,1 ± 0,9 MPa</b>			<b>18,8 ± 0,9 MPa</b>		

Fonte: Autoria própria.

## 6. CONCLUSÕES

A proposta deste trabalho mostra o potencial uso de um sistema bicomponente para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores capazes de formar filmes poliméricos na região do defeito, ainda em completa imersão em solução de NaCl 3,5 %, que faz referência à salinidade da água do mar, estimulando novas pesquisas neste campo.

A resina epóxi diluída e o seu endurecedor foram encapsulados, com sucesso, em microcápsulas de poli (ureia-formaldeído-melamina) e polimetilmetacrilato, respectivamente.

A microscopia óptica permitiu visualizar a liberação da resina e do endurecedor mediante pressão exercida nas cápsulas, enquanto a técnica de espectroscopia de infravermelho confirmou o encapsulamento bem-sucedido da resina e do endurecedor ao analisar sua estrutura química.

O uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi fundamental para permitir a caracterização morfológica das microcápsulas, determinando o tamanho delas, as suas espessuras de parede e como essas paredes não possuem poros.

A técnica de dispersão da luz laser permitiu determinar a distribuição de tamanho e diâmetro médio das microcápsulas, parâmetros que tinham sido evidenciados pelas imagens obtidas por ambas as microscopias.

O método de extração de solvente permitiu determinar as percentagens de encapsulamento da resina epóxi e do endurecedor nos núcleos de ambas as microcápsulas, que se mostraram consistentes com o reportado na literatura.

Pela análise termogravimétrica, confirmou-se, uma vez mais, o encapsulamento exitoso da resina e do endurecedor, com valores de fração mássica semelhantes aos obtidos pelo método de extração com solvente. Ambas as cápsulas também exibiram excelente estabilidade térmica abaixo de 200 °C.

O diâmetro médio volumétrico e a espessura das paredes de ambas as microcápsulas foram reduzidos em comparação com estudos anteriores da literatura que empregaram técnicas de encapsulamento e materiais semelhantes.

Ambas as microcápsulas preservaram sua morfologia esférica à temperatura ambiente durante oito meses de armazenamento. No entanto, foi descoberta a importância da reposição do diluente da tinta nas cápsulas que continham a resina epóxi, para preservar seu formato esférico.

Por análise de Raman Imaging confirmou-se que os dois tipos de microcápsulas mantiveram seus respectivos materiais de núcleo mesmo após dez meses de armazenamento. É importante destacar que este método foi aplicado de forma inédita para monitorar e caracterizar quimicamente a integridade das microcápsulas.

Os resultados de EIE evidenciam que os sistemas de pintura contendo o sistema bicomponente autorreparador apresentaram um melhor desempenho na proteção contra a corrosão em comparação com os sistemas de pintura sem as microcápsulas, por até 168 horas em imersão em solução de NaCl 3,5 %.

A incorporação de 15 % em massa seca das microcápsulas não perturbou a propriedade de proteção por barreira inicial que a tinta já possui, devido aos valores de módulo de impedância, em baixas frequências, que foram muito similares entre os sistemas de pinturas com e sem as cápsulas e sem defeito provocado.

Pelos resultados de SVET, se evidenciou que os sistemas de pintura sem microcápsulas apresentaram densidades de corrente iônica muito maiores do que os sistemas de pintura contendo as microcápsulas. Isso confirma o que foi observado no ensaio de EIE, um novo filme polimérico foi formado na região do defeito, e esse impediu o contato do aço-carbono com a solução salina.

No primeiro ensaio de imersão (duração de 360 horas), os sistemas de pintura contendo as microcápsulas apresentaram menos produtos de corrosão na região do defeito, inspirando a um segundo ensaio (duração de 1056 horas). Nele, ficou claro

que os corpos de prova pintados e sem microcápsulas apresentaram valores de áreas médias corroídas duas vezes maiores que os corpos de prova pintados e com microcápsulas. Isso evidencia que a incorporação do sistema bicomponente na tinta, diminuiu a propagação da corrosão sob o filme da tinta.

Os valores médios calculados no ensaio de aderência, para todos os sistemas estavam entre 17 MPa e 18 MPa e, como os desvios padrão foram muito similares, pode-se confirmar que a incorporação das microcápsulas na tinta epóxi comercial, não prejudicou as propriedades de aderência da tinta ao substrato.

Como conclusão geral, os revestimentos autorreparadores são uma alternativa para os problemas de corrosão, já que têm a capacidade de fornecer uma resposta adequada contra danos mecânicos, isto é, a formação de um novo filme polimérico na região do defeito. No presente trabalho, conseguiu-se criar um sistema bicomponente autorreparador epóxi e avaliar a seu efeito na tinta, para proteger e retardar o processo da corrosão sob imersão. Consequentemente, foi colocado em evidência, o potencial uso de um sistema bicomponente epóxi como sistema autorreparador e sua implementação poderia preservar mais as estruturas e/ou equipamentos até a época das manutenções de pintura programadas em instalações offshore.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Conseguir armazenar ainda mais quantidade de agentes reparadores, explorando outras técnicas de encapsulamento;
- Avaliar a formação do filme reparador formado sob imersão por espectroscopia Raman no local do defeito;
- Realizar ensaios de imersão a diferentes temperaturas, avaliando se a temperatura permite acelerar a reação de polimerização sob imersão ou se a velocidade com a que se formam produtos de corrosão na região do defeito, seria mais rápida do que a reação de polimerização;
- Estudar o desempenho e comportamento eletroquímico utilizando EIE, com e sem defeito, por maiores tempos de imersão, de corpos de prova pintados contendo microcápsulas e compará-los com corpos de prova pintados sem microcápsulas.
- Realizar estudo do desempenho da tinta aditivada sob imposição de proteção catódica, usando o teste de descolamento catódico.

## REFERÊNCIAS

- [1] ABDELKADER, A. F.; WHITE, J. R. Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 6, p. 2544–2549, 2005.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR15877:2020 Pintura industrial - Determinação da resistência à tração em sistemas de pintura e outros revestimentos anticorrosivos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas e Técnicas. 2020.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 17088: Corrosão por exposição à névoa salina - Métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas e Técnicas. 2023.
- [4] AHAMAD, T.; ALSHEHRI, S. M. Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1140–1147, 2014.
- [5] ALAM, M. A.; SHERIF, E. S. M.; AL-ZAHRANI, S. M. Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 3121–3131, 2013.
- [6] 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.
- [7] 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 core-shell vascular networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 206–220, 2018.
- [8] AOKI, I. V. **Revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação**. 2018. Tese (Livre Docência) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

- [9] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5894-16 - Standard Practice for Cyclic Salt Fog / UV Exposure of Painted Metal, (Alternating Exposures in a Fog / Dry Cabinet and a UV / Condensation Cabinet)** West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials. 2016.
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D714-02 (2017): Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints** West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials. 2017.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117-18 - Standard Practice for Operating Salt Spray (FOG) Apparatus.** West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials. 2018.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1129-13(2020): Standard Terminology Relating to Water** West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials. 2020a.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D870-15 Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion** West Conshohocken: American Society for Techniques and Materials, 2020.
- [14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4541-22: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.** 2022.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1640/D1640M-14 (Reapproved 2022) Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic.** 2022.
- [16] ATTAEI, M.; CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; MOROZOV, Y.; SHAKOOR, R. A.; KAHRAMAN, R.; MARQUES, A. C.; MONTEMOR, M. F. Autonomous self-healing in epoxy coatings provided by high efficiency isophorone diisocyanate (IPDI) microcapsules for protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, p. 11, 2020.

- [17] BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M.; FARNOOD, R. R. Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 212–224, 2017.
- [18] 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**, v. 87, p. 92–119, 2016.
- [19] BELLAMY, M. K. Using FTIR-ATR spectroscopy to teach the internal standard method. **Journal of Chemical Education**, v. 87, n. 12, p. 1399–1401, 2010.
- [20] BI, Z.; GAO, F.; LIU, M.; ZHANG, R.; LIU, R.; CUI, G.; XU, J. Multifunctional self-healing coatings with orderly distributed microcapsules aligned by magnetic field. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, p. 1–14, 2022.
- [21] BLAISZIK, B. J.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Nanocapsules for self-healing materials. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 978–986, 2008.
- [22] BLAISZIK, B.; KRAMER, S. L. B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-Healing Polymers and Composites. **The Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 179–211, 2010.
- [23] BLOTT, S. J.; CROFT, D. J.; PYE, K.; SAYE, S. E.; WILSON, H. E. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society Special Publication**, v. 232, p. 63–73, 2004.
- [24] BOGNER, A.; JOUNEAU, P. H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, n. 4, p. 390–401, 2007.
- [25] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073–1082, 1996.
- [26] BROWN, E. N.; KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, n. 6, p. 719–730, 2003.

- [27] BURATTINI, S.; GREENLAND, B. W.; CHAPPELL, D.; COLQUHOUN, H. M.; HAYES, W. Healable polymeric materials: A tutorial review. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 1973–1985, 2010.
- [28] CABRERA, F.; YAÑEZ, M. J.; BUCALÁ, V. Particle size characterization: Comparison of laser diffraction (LD) and scanning electron microscopy (SEM). **Acta Microscopica**, v. 23, n. 1, p. 11–17, 2014.
- [29] CHERNIAIEVA, O. I.; NIKISHYNA, L. Ye.; KRAVCHENKO, S. V.; GRITSENKO, I. S. Determination of the particle size of the catiazine substance by laser diffraction. **News of Pharmacy**, v. 2, n. 102, p. 36–40, 2021.
- [30] CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-healing Polymer Coatings. **Advanced Materials**, v. 21, p. 645–649, 2007.
- [31] CRISSAFIS, K. Kinetics of thermal degradation of polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 1, 2009.
- [32] CORRÊA, B. B. de M. **Estudo da emulsão precursora no encapsulamento de óleo de linhaça e adição das microcápsulas em uma tinta a fim de torná-la autorreparadora**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [33] COSCO, S.; AMBROGI, V.; MUSTO, P.; CARFAGNA, C. Urea-formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: Influence of reaction parameters on the encapsulation yield. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 184–192, 2006.
- [34] COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**. 2017. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [35] DE LA FUENTE, D.; DÍAZ, I.; SIMANCAS, J.; CHICO, B.; MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 604–617, 2011.

- [36] DEFLORIAN, F. Mechanisms of Corrosion Protection with Organic Coatings. *Em: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2016.
- [37] ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. 1st. ed. Sheffield: Springer Science Business Media Dordrecht, 1993.
- [38] FADIL, M.; CHAUHAN, D. S.; QURAIISHI, M. A. Smart Coating Based on Urea-Formaldehyde Microcapsules Loaded with Benzotriazole for Corrosion Protection of Mild Steel in 3.5 % NaCl. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 91, n. 10, p. 1721–1728, 2018.
- [39] 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.
- [40] FAYYAD, E. M.; ALMAADEED, M. A.; JONES, A.; ABDULLAH, A. M. Evaluation Techniques for the Corrosion Resistance of Self-Healing Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 4989–5011, 2014.
- [41] FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 4. ed. São Paulo: ABRAFATI, 2009. 1146 p.
- [42] FERDOSIAN, F.; YUAN, Z.; ANDERSON, M.; XU, C. C. Thermal performance and thermal decomposition kinetics of lignin-based epoxy resins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 124–132, 2016.
- [43] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering, 1987.
- [44] GHOSH, S. K. **Self-healing Materials Fundamentals, Design Strategies, and Applications**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 291 p.
- [45] GUO, M.; HE, Y.; WANG, J.; ZHANG, X.; LI, W. Microencapsulation of oil soluble polyaspartic acid ester and isophorone diisocyanate and their application in self-healing anticorrosive epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1–14, 2019.

- [46] GUO, M.; LI, W.; HAN, N.; WANG, J.; SU, J.; LI, J.; ZHANG, X. Novel dual-component microencapsulated hydrophobic amine and microencapsulated isocyanate used for self-healing anti-corrosion coating. **Polymers**, v. 10, p. 1-16, 2018.
- [47] GÜRÜ, M.; TEKELI, S.; BILICI, I. Manufacturing of urea-formaldehyde-based composite particleboard from almond shell. **Materials and Design**, v. 27, n. 10, p. 1148–1151, 2006.
- [48] HEMMINGER, W. Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 485–487, 1995.
- [49] INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9223:2012 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation**. 2012.
- [50] INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4628-8 Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe or Other**. 2012.
- [51] INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12944-5:2017 Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems**. 2017.
- [52] JADHAV, N.; JOHNSTON, V. Review — The Use of Localized Electrochemical Techniques for Corrosion Studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 11, p. 1–17, 2019.
- [53] JAGTAP, S. B.; MOHAN, M. S.; SHUKLA, P. G. Improved performance of microcapsules with polymer nanocomposite wall: Preparation and characterization. **Polymer**, v. 83, p. 27–33, 2016.
- [54] JAGTAP, S. D.; TAMBE, S. P.; CHOUDHARI, R. N.; MALLIK, B. P. Mechanical and anticorrosive properties of non-toxic coal-tar epoxy alternative coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 395–402, 2014.

- [55] JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015.
- [56] JIN, H.; MANGUN, C. L.; GRIFFIN, A. S.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Thermally stable autonomic healing in epoxy using a dual-microcapsule system. **Advanced Materials**, v. 26, n. 2, p. 282–287, 2014.
- [57] JIN, H.; MANGUN, C. L.; STRADLEY, D. S.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 581–587, 2012.
- [58] JINGLEI, Y.; KELLER, M. W.; MOORE, J. S.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. **Macromolecules**, v. 41, p. 9650–9655, 2008.
- [59] KELLY, R. G.; SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [60] KHAN, N. I.; HALDER, S.; GOYAT, M. S. Effect of epoxy resin and hardener containing microcapsules on healing efficiency of epoxy adhesive-based metal joints. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 267–275, 2016.
- [61] KIM, D.-M.; SONG, I.-H.; CHOI, J.-Y.; JIN, S.-W.; NAM, K.-N.; CHUNG, C.-M. Self-Healing Coatings Based on Linseed-Oil-Loaded Microcapsules for Protection of Cementitious Materials. **Coatings**, v. 8, n. 11, p. 1–12, 2018.
- [62] KOCH, G. Cost of corrosion. *Em: Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*. Elsevier Ltd, 2017. p. 3–30.
- [63] LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. **Paint and Surface Coatings Theory and Practice**. Cambridge:Woodhead Publishing Limited, 1999. 784 p.
- [64] LI, Q.; SIDDARAMAIAH; KIM, N. H.; HUI, D.; LEE, J. H. Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 55, p. 79–85, 2013.

- [65] LI, W.; ZHU, X.; ZHAO, N.; JIANG, Z. Preparation and properties of melamine urea-formaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials. **Materials**, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2016.
- [66] LI, Y.; BAI, Y.; CHEN, H.; LIANG, J.; YU, K.; LIANG, C. Fabrication and evaluation of epoxy resin film adhesive with excellent heat resistance and potential flame retardance. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 121, p. 1–8, 2023.
- [67] LIU, J.; ZHANG, L.; MU, X.; ZHANG, P. Studies of electrochemical corrosion of low alloy steel under epoxy coating exposed to natural seawater using the WBE and EIS techniques. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 315-321, 2017.
- [68] LIU, X.; SHENG, X.; LEE, J. K.; KESSLER, M. R. Synthesis and characterization of melamine- urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 6–7, p. 389–395, 2009.
- [69] LIU, X.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, Z.; WANG, S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 4976–4980, 2012.
- [70] LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.
- [71] LÓPEZ-ORTEGA, A.; BAYÓN, R.; ARANA, J. L. Evaluation of protective coatings for offshore applications. Corrosion and tribocorrosion behavior in synthetic seawater. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 1083-1097, 2018.
- [72] LÓPEZ-ORTEGA, A.; BAYÓN, R.; ARANA, J. L. Evaluation of protective coatings for high-corrosivity category atmospheres in offshore applications. **Materials**, v. 12, p. 1–21, 2019.

- [73] LUTZ, A.; VAN DEN BERG, O.; VAN DAMME, J.; VERHEYEN, K.; BAUTERS, E.; DE GRAEVE, I.; DU PREZ, F. E.; TERRY, 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.
- [74] MADORSKY, S. L.; STRAUS, S. Thermal degradation of polymers at high temperatures. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 63A, n. 3, p. 261, 1959.
- [75] MARCUS, P. J.; WANG, J.; ZHANG, D.; HUANG, Y.; WANG, P.; QIAN, H.; LI, X.; TERRY, H. A.; MOL, J. C. A. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [76] MELCHERS, R. E. Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments. **Corrosion Science**, v. 68, p. 186–194, 2013.
- [77] 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) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
- [78] MEN, X.; CHENG, Y.; CHEN, G.; BAO, J.; YANG, J. Curing behavior and thermal properties of epoxy resin cured by aromatic diamine with carborane. **High Performance Polymers**, v. 27, n. 4, p. 497–509, 2015.
- [79] MILLERO, F. J.; FEISTEL, R.; WRIGHT, D. G.; MCDUGALL, T. J. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 55, n. 1, p. 50–72, 2008.
- [80] 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.
- [81] MOHAN, P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 2, p. 107–125, 2013.

- [82] MOMBER, A. W.; PLAGEMANN, P.; STENZEL, V. Performance and integrity of protective coating systems for offshore wind power structures after three years under offshore site conditions. **Renewable Energy**, v. 74, p. 606–617, 2015.
- [83] 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.
- [84] MORCILLO, M.; ALCÁNTARA, J.; DE LA FUENTE, D.; CHICO, B.; SIMANCAS, J.; DÍAZ, I. Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review. **Materials**, v. 10, p. 1–65, 2017.
- [85] MUZZY, J. D.; KAYS, A. O. Thermoplastic vs. Thermosetting Structural Composites. **Polymer Composites**, v. 5, n. 3, p. 169–172, 1984.
- [86] NACE INTERNATIONAL. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. Houston, Texas: NACE International, 2002. 1–12 p.
- [87] NACE INTERNATIONAL. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston, Texas: NACE International, 2016.
- [88] NACE INTERNATIONAL. **Maritime News**. Disponível em: <<http://www.mirabelsmagazinecentral.com/DigitalEdition/index.html?id=ebe49547-6a5d-4aa2-94bc-ef51766bcddb>>. Acesso em: 29 mar. 2020.
- [89] NAVARCHIAN, A. H.; NAJAFIPOOR, N.; AHANGARAN, F. Surface-modified poly (methylmethacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 132, p. 288–297, 2019.
- [90] NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 11–22, 2018.
- [91] NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342–352, 2011.

- [92] NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342–352, 2011.
- [93] NETMAN, M. B.; KOVARSKAYA, B. M.; GOLUBENKOVA, L. I.; STRIZHKOVA, A. S.; LEVANTOVSKAYA, I. I.; AKUTIN, M. S. The Thermal Degradation of Some Epoxy Resins. **Journal of Polymer Science**, v. 56, p. 383–389, 1962.
- [94] NI, Z.; LIN, Y.; DU, X. Effect of MUF/Epoxy Microcapsules on Mechanical Properties and Fractography of Epoxy Materials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 275, n. 1, 2018.
- [95] OZEREN OZGUL, E.; OZKUL, M. H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the hardened state properties of epoxy mortars. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 360–370, 2018.
- [96] PALUVAI, N. R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 53, n. 16, p. 1723–1758, 2014.
- [97] PEREIRA, da S. B. **Síntese e caracterização de nanocontainers mesoporosos de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, e encapsulamento de inibidor de corrosão neles para uso em revestimentos com poder de autorreparação**. 2022. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
- [98] PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J.; MAJKA, T. M. **Thermal degradation of polymeric materials**. 2. ed. Amsterdam, Netherlands: Matthew Deans, 2023.
- [99] POWELL, C. The corrosion performance of metals for the marine environment: a basic guide. *Em: The corrosion performance of metals for the marine environment: a basic guide*. New York, USA: CRC Press, 2012. p. 8.
- [100] PRIYANKA, D.; NALINI, D. Designing a corrosion resistance system using modified graphene oxide-epoxy microcapsules for enhancing the adhesion strength of the epoxy coatings. **Applied Surface Science Advances**, v. 10, p. 1–15, 2022.

- [101] PULIKKALPARAMBIL, H.; SIENGCHIN, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 16, p. 381–395, 2018.
- [102] RUDAWSKA, A. The effect of the salt water aging on the mechanical properties of epoxy adhesives compounds. **Polymers**, v. 12, n. 4, 2020.
- [103] SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; ASHRAFI, A.; KASIRIHA, M. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 383–387, 2011.
- [104] SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M.; ASHRAFI, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159–164, 2010.
- [105] SÁNCHEZ-SILVA, L.; GUTIÉRREZ, N.; SÁNCHEZ, P.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L. Smart microcapsules containing nonpolar chemical compounds and carbon nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 813–822, 2012.
- [106] SCHUMACHER, M. **CORROSION OF METALS IN MARINE ENVIRONMENTS AN OVERVIEW**. 1. ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1977.
- [107] SCHWEITZER, P. A. (ed.). **Paint and Coatings Applications and Corrosion Resistance**. 2005. 648 p.
- [108] SHEN, Q. Advances in unusual interfacial polymerization techniques. **Polymer**, v. 270, p. 1–13, 2023.
- [109] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8. ed. Wiley, 2005. 501 p.
- [110] SORENSEN, 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.

- [111] STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEL, I.; SZCZYGIEL, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 23, p. 8041–8051, 2013.
- [112] SUN, C.; MÜLLER, E.; MEFFERT, M.; GERTHSEN, D. On the Progress of Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) Imaging in a Scanning Electron Microscope. **Microscopy and Microanalysis**, v. 24, n. 2, p. 99–106, 2018.
- [113] SUN, D.; AN, J.; WU, G.; YANG, J. Double-layered reactive microcapsules with excellent thermal and non-polar solvent resistance for self-healing coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 8, p. 4435–4444, 2015.
- [114] SUN, D.; CHONG, Y. B.; CHEN, K.; YANG, J. Chemically and thermally stable isocyanate microcapsules having good self-healing and self-lubricating performances. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 289–297, 2018.
- [115] SUN, D.; ZHANG, H.; TANG, X. Z.; YANG, J. Water resistant reactive microcapsules for self-healing coatings in harsh environments. **Polymer**, v. 91, p. 33–40, 2016.
- [116] SZABÓ, T.; TELEGDI, J.; NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor - Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 136–142, 2015.
- [117] TATIYA, P. D.; HEDAOO, R. K.; MAHULIKAR, P. P.; GITE, V. V. Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: Synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1562–1570, 2013.
- [118] THANAWALA, K.; MUTNEJA, N.; KHANNA, A. S.; SINGH RAMAN, R. K. Development of self-healing coatings based on linseed oil as autonomous repairing agent for corrosion resistance. **Materials**, v. 7, p. 7324–7338, 2014.
- [119] TONG, X. M.; ZHANG, T.; YANG, M. Z.; ZHANG, Q. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1–3, p. 91–97, 2010.

- [120] TORRES, E. A.; RAMÍREZ, A. J. In situ scanning electron microscopy. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 16, n. 1, p. 68–78, 2011.
- [121] TORRES-HERRADOR, F.; ESCHENBACHER, A.; BLONDEAU, J.; MAGIN, T. E.; VAN GEEM, K. M. Study of the degradation of epoxy resins used in spacecraft components by thermogravimetry and fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 1–9, 2022.
- [122] UMERSKA, A.; GAUCHER, C.; OYARZUN-AMPUERO, F.; FRIES-RAETH, I.; COLIN, F.; VILLAMIZAR-SARMIENTO, M. G.; MAINCENT, P.; SAPIN-MINET, A. Polymeric nanoparticles for increasing oral bioavailability of Curcumin. **Antioxidants**, v. 7, n. 4, 2018.
- [123] VALÉRIO, D. **Microencapsulamento de metilmetacrilato para aditivar concreto armado conferindo-lhe propriedades de autorreparação**. 2022. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
- [124] VANLANDINGHAM, M. R.; EDULJEE, R. F.; GILLESPIE, J. W. Moisture Diffusion in Epoxy Systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 5, p. 787–798, 1999.
- [125] WAITE, J. H. Nature's underwater adhesive specialist. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 7, n. 1, p. 9–14, 1987.
- [126] WANG, R.; LI, H.; HU, H.; HE, X.; LIU, W. Preparation and Characterization of Self-Healing Microcapsules with Poly(urea-formaldehyde) Grafted Epoxy Functional Group Shell. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 1501–1506, 2009.
- [127] WEI, H.; WANG, Y.; GUO, J.; SHEN, N. Z.; JIANG, D.; ZHANG, X.; YAN, X.; ZHU, J.; WANG, Q.; SHAO, L.; LIN, H.; WEI, S.; GUO, Z. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 469–480, 2015.
- [128] WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRIRAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, p. 794–797, 2001.

- [129] WILKER, J. J. Positive charges and underwater adhesion. **Science**, v. 349, n. 6248, p. 582–583, 2015.
- [130] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo: Edusp Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 166 p.
- [131] YANG, J.; HUANG, M. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 1–9, 2011.
- [132] YI, H.; DENG, Y.; WANG, C. Pickering emulsion-based fabrication of epoxy and amine microcapsules for dual core self-healing coating. **Composites Science and Technology**, v. 133, p. 51–59, 2016.
- [133] YUAN, L.; LIANG, G.; XIE, J. Q.; LI, L.; GUO, J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 47, n. 15, p. 5338–5349, 2006.
- [134] YUAN, Y. C.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; JIAN, C.; YANG, G. C.; LI, X. M. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. **Macromolecules**, v. 41, n. 14, p. 5197–5202, 2008.
- [135] ZAKI, A. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. 1st. ed. Oxford, UK: Elsevier Ltd., 2006. 655 p.
- [136] 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, p. 74–88, 2018.
- [137] ZHANG, K.; ZHANG, F.; SONG, Y.; FAN, J. B.; WANG, S. Recent Progress of Mussel-Inspired Underwater Adhesives. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 811–820, 2017.
- [138] ZHANG, X. X.; TAO, X. M.; YICK, K. L.; WANG, X. C. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials. **Colloid and Polymer Science**, v. 282, n. 4, p. 330–336, 2004.
- [139] ZHANG, Y.; HASEGAWA, K.; KAMO, S.; TAKAGI, K.; MA, W.; TAKAHARA, A. Enhanced Adhesion Effect of Epoxy Resin on Metal Surfaces Using Polymer with Catechol and Epoxy Groups. **Applied Polymer Materials**, v. 2, p. 1500–1507, 2020.

- [140] ZHANG, Y.; HONG, H.; CAI, W. Imaging with Raman Spectroscopy. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 11, p. 654–661, 2010.
- [141] ZHANPENG, Y.; PENGSHENG, Z.; JIANHUA JINWEI, Z.; LIANDONG, D.; JIANHUA JINWEI, Z.; CUNGUO, L.; RUIWEI, G.; ANJIE, D. Novel dual-functional coating with underwater self-healing and anti-protein-fouling properties by combining two kinds of microcapsules and a zwitterionic copolymer. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, p. 211–221, 2019.
- [142] ZHAO, Y.; FICKERT, J.; LANDFESTER, K.; CRESPIY, D. Encapsulation of self-healing agents in polymer nanocapsules. **Small**, v. 8, n. 19, p. 2954–2958, 2012.
- [143] ZHU, D. Y.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49, p. 175–220, 2015.
- [144] ZHU, K.; QI, H.; WANG, S.; ZHOU, J.; ZHAO, Y.; SU, J.; YUAN, X. Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin micro- and nanocapsules filled with n -dodecane. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 51, n. 10, p. 1976–1990, 2012.

## ANEXOS

**Anexo A.** Certificado de qualidade das chapas de aço-carbono utilizadas no presente trabalho, onde a composição química é reportada.

CERTIFICADO DE QUALIDADE/MILL TEST / QUALITY CERTIFICATE												
 BR-MI-CORO BRANCO-ACO ROD MG 443 EM 7 FAZENDA DO CADETE CORO BRANCO MG 36420-000 BRASIL		CLIENTE/CUSTOMER LAFEFER COMERCIO E INDUSTRIA DE LAM S LTDA			ORDEN VENDA/SALES ORDER 9202244-10			DIMENSÕES/DIMENSIONS 0,25mm x 1500mm			PÁG/PAGE 1 / 1	
		PRODUTO/PRODUCT Bobina a Quente / Hot Rolled Coil			PEDIDO CLIENTE/CUSTOMER ORDER 4543/00000/ 4543 29208			TOL. ESPESURA/THICKNESS TOL. 0,150mm 0,150mm			MOM.CO/OC.MOM 8124866429	
		NORMA TÉCNICA DO AÇO/SPECIFICATION ASTM A1011 S235 T2:2018			TIPO DE BORDA/EDGE TYPE Natural / Mill edge			TOL. LARGURA/WIDTH TOL. 0mm 38mm			DATA/DATE 08.10.2020	
					COND. FORNECIMENTO/DELIVERY COND. Como Laminado / As rolled			TIPO SUPERFÍCIE/SURFACE TYPE 82 / 82			NF/INVOICE 051692941	
ID	VOLUME/VOLUME ID	BOBINA MÃE/MOTHER COIL MÊ/NO		PESO/WEIGHT ( T )		CORRIDA/HEAT		AMOSTRA/SAMPLE				
	200911174460			20,340		28115989		28115989002				
COMPOSIÇÃO QUÍMICA/CHEMICAL COMPOSITION												
CORRIDA/HEAT	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Al T (%)	Cr (%)	Cu (%)	Ti (%)	Mo (%)	Nb (%)	Ni (%)
28115989	0,18	0,45	0,02	0,019	0,009	0,033	0,01	0,00	0,001	0,00	0,000	0,01
	V (%)	B (%)	Ca (%)	N (%)	CR02 (%)							
28115989	0,002	0,0000	0,0001	0,0026	0,24							
TRAÇÃO/TENSILE TEST												
AMOSTRA/SAMPLE	DIREÇÃO/DIRECTION		POSIÇÃO/POSITION		LR/YS 0,2% (MPa)		LR/TS (MPa)		ALONG/ELONG (%)			
28115989002	Longitudinal		1/4 Larg / Width 288		441		441		34,0			
28115989002	Transversal		1/4 Larg / Width 281		439		439		34,0			
BASE DE MEDIDA/GADGE LENGTH : L0: 50 mm												
OBSERVAÇÕES/REMARKS												
<p>A Gerdau S/A garante que os resultados de propriedades mecânicas e composição química deste produto também atendem as especificações das normas ASTM A36 ASTM A131A e ASTM A283C.</p> <p>Todas as fontes de radiação são monitoradas e controladas. Toda sucata utilizada no processo de fabricação do aço na usina de Ouro Branco é gerada internamente. Certificamos que este material é isento de contaminação por radiação.</p> <p>All radiation sources are verified and controlled.</p> <p>All scrap used at Gerdau Ouro Branco is internally generated.</p> <p>We certify that this material is free of contamination by radiation.</p>												
<p>A Gerdau S.A. certifica que o material aqui descrito está de acordo com as especificações técnicas aplicáveis. Como proteção mútua para cliente e fornecedor, este certificado é considerado como confidencial e não pode ser transcrito ou reproduzido sem a autorização por escrito da Gerdau S.A.</p> <p>Gerdau S.A. certifies that the material herein described is in accordance with the applicable technical specifications. As mutual protection for customer and supplier, this certificate is considered as confidential and can not be transcribed or reproduced without the written authorization of Gerdau S.A.</p>							VISTOR/INSPECTOR		GERENTE DE QUALIDADE/QUALITY MANAGER			
									 THAYENE OLIVEIRA SILOTTI CREA 249773			