

**FERNANDO BRISOLA GUERRA
MATILDE AIRES**

Avaliação da resistência e reparação ao estresse térmico das tintas alquídica e epóxi aditivadas com microesferas de poli ϵ -caprolactona

São Paulo

2014

**FERNANDO BRISOLA GUERRA
MATILDE AIRES**

Avaliação da resistência e reparação ao estresse térmico das tintas alquídica e epóxi aditivadas com microesferas de poli ϵ -caprolactona

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de diploma de engenharia química

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof^a. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao apoio da Prof^a. Dra. Idalina Vieira Aoki, nossa orientadora, que nos apoiou na elaboração deste trabalho.

Aos nossos colegas de laboratório de corrosão do departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, que sempre se dispuseram a nos ajudar na utilização de equipamentos e em quaisquer dúvidas.

Aos nossos parceiros na Universidade Federal do Rio de Janeiro, que nos ajudaram com a elaboração de testes.

Ainda, às nossas famílias e amigos, que nos apoiaram durante todo o curso de graduação.

Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.

Charles Chaplin

RESUMO

Este presente trabalho consiste na avaliação dos revestimentos de tinta aditivados com microesferas de poli ϵ -caprolactona (PCL), que podem atuar como protetores dos efeitos da corrosão dos metais. Testou-se a autorreparação a danos provocados mecanicamente e por estresse térmico, assim como a resistência dessas camadas a variações bruscas de temperatura. As variações bruscas de temperatura podem provocar trincas nas tintas que atuam como revestimentos dos metais, o que pode deixar o substrato exposto ao ambiente e passível de sofrer ataques corrosivos. Avalia-se também o grau de empoamento das tintas e a sua aderência ao metal. Por fim, são avaliadas as resistências dos substratos aditivados de microesferas por meio de técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, e também é analisada a dispersão das microesferas por meio da adição de tensoativo Silwet.

Palavras-Chave: corrosão, autorreparação, revestimentos inteligentes, microesferas, Poli ϵ -caprolactona, estresse térmico.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Rompimento das micro/nanoesferas e liberação do agente ativo.....	11
Figura 2. Esquema do processo de autorreparação conferido por microcápsulas contendo agente formador de filme numa tinta aplicada sobre substrato metálico. [Monica Baptiste, 2012].....	14
Figura 3. Reação e retroreação de Diels-Alder termicamente reversíveis entre trimaleimida e trifurano.....	17
Figura 4. Gráfico de repartição do consumo de tinta no Brasil em 2009 [32].....	18
Figura 5. Esquema do monômero, ϵ -caprolactona, e do poli (ϵ -caprolactona)	20
Figura 6. Classificação do grau de empolamento 4 para diferentes frequências segundo a norma ASTM	22
Figura 7. Classificação da aderência das tintas segundo a norma NBR 11003.....	23
Figura 8. Exemplo de diagrama de Nyquist.....	24
Figura 9. Exemplo de diagrama de Bode	24
Figura 10. Esquema de um sistema de EIE	25
Figura 11. Circuito de Randles	26
Figura 12. Exemplo de um diagrama de Nyquist para um revestimento com dano ..	26
Figura 13. Solução de PVA após o gotejamento de solução com PCL	29
Figura 14. Papel filtro seco contendo as microesferas de PCL obtida por emulsão .	30
Figura 15. Placa de aço carbono jateada sem revestimento	34
Figura 16. Placas de aço carbono revestidas de uma camada de tinta alquídica aditivada a 20% em massa seca de tinta com microesferas de PCL.....	35
Figura 17. Placa de aço carbono revestida de tinta epóxi aditivada com microesferas de PCL.....	37
Figura 18. Sistema de choque térmico, composto por: (a) cuba em acrílico (sistema frio), (b) cuba em polipropileno (sistema quente), (c) banho termostático de circulação externa e (d) controlador	39
Figura 19. Cubas recobertas com esferas isolantes: (a) cuba de resfriamento b) cuba de aquecimento	40
Figura 20. Suporte dos corpos de prova para o ensaio de choque térmico	40
Figura 21. Suporte com as amostras em imersão na cuba de resfriamento	40
Figura 22. Metodologia da norma ABNT NBR 11003.....	41
Figura 23. Teste de aderência nas amostras "A" e "B" depois da retirada da fita adesiva	42
Figura 24. Dano mecânico em placa com revestimento de tinta alquídica	43
Figura 25. Dano mecânico em placa com revestimento de tinta epóxi	43
Figura 26. Sólido recuperado após sublimação da água.....	46
Figura 27. Dispersão das microesferas de PCL analisadas após liofilização em microscópio ótico	47
Figura 28. Amostra alquídica "A" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	49
Figura 29. Amostra alquídica "B" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	50
Figura 30. Amostra alquídica "D" sem microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	51
Figura 31. Amostra alquídica "E" sem microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	52
Figura 32. Amostra epóxi "X" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	53

Figura 33. Amostra epóxi "W" sem microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos	54
Figura 34. Dano mecânico antes de choque térmico em placa com revestimento de tinta alquídica	58
Figura 35. Dano mecânico após choque térmico em placa com revestimento de tinta alquídica	58
Figura 36. Dano mecânico antes de choque térmico em placa com revestimento de tinta epóxi	58
Figura 37. Dano mecânico após choque térmico em placa com revestimento de tinta epóxi	58
Figura 38. Análise do dano provocado em tinta alquídica antes do ciclo térmico (microscópio 10x).....	59
Figura 39. Dano na tinta alquídica após 4 horas em estufa (microscópio 10x)	60
Figura 40. Análise do dano provocado em tinta epóxi com microesferas antes do ciclo térmico (microscópio 5x)	60
Figura 41. Análise do dano provocado em tinta epóxi com microesferas depois de 6 horas na estufa (microscópio 10X).....	61
Figura 42. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SS – sem microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	62
Figura 43. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CS – com microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	63
Figura 44. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SC – sem microesferas de PCL e com choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	64
Figura 45. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CC - com microesferas de PCL e com choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	65
Figura 46. Medida do potencial da placa com tinta alquídica CC com o tempo, indicando estabilização após 1 hora de ensaio	66
Figura 47. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta epoxi SS – sem microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	68
Figura 48. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta epóxi CS – com microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	69
Figura 49. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SC – sem microesferas de PCL e com choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	70
Figura 50. Medida do potencial da placa com tinta epóxi SC com o tempo, indicando estabilização após 1 hora de ensaio	71
Figura 51. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CC – com microesferas de PCL e com choque térmico em meio de solução 0,1 molL ⁻¹ NaCl.	72
Figura 52. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta alquídica aditivada com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x).....	74
Figura 53. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta alquídica aditivada com Silwet e com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x).....	74
Figura 54. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta epóxi aditivada com Silwet com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Espessura das camadas de tinta alquídica das placas teste enviadas à UFRJ.....	38
Tabela 2. Espessura das camadas de tinta epóxi das placas teste enviadas à UFRJ	38
Tabela 3. Condições das placas alquídicas para teste de impedância	44
Tabela 4. Condições das placas epoxídicas para teste de impedância	44
Tabela 5. Distribuição das amostras nos ensaios	48
Tabela 6. Grau de empolamento dos corpos de prova envelhecidos	55
Tabela 7. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL. Ambos os corpos sem passar por choque térmico	55
Tabela 8. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL. Ambos os corpos sem passar por choque térmico	56
Tabela 9. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL, após o ensaio de choque térmico.....	56
Tabela 10. Resultado de aderência da tinta epóxi com e sem aditivação de microesferas de PCL, após o ensaio de choque térmico.....	57

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1. CORROSÃO DOS MATERIAIS METÁLICOS	10
2.2. EFEITO SELF-HEALING OU DE AUTORREPARAÇÃO	10
2.3. CAMADAS COM INIBIDORES DE CORROSÃO	11
2.4. INIBIDORES APRISIONADOS EM MICROESFERAS	12
2.5. REVESTIMENTOS AUTORREPARADORES COM USO DE MICROCÁPSULAS CONTENDO AGENTES FORMADORES DE FILME	13
2.6. CAMADAS SENSÍVEIS AO ESTRESSE TÉRMICO	15
2.7. TINTAS PARA METAIS: TINTAS ALQUÍDICAS E EPOXÍDICAS	17
2.7.1. Tintas alquídicas	19
2.7.2. Tintas epoxídicas	19
2.8. POLÍMERO POLI (ϵ -CAPROLACTONA) – PCL	20
2.9. AVALIAÇÃO DO GRAU DE EMPOLAMENTO DA TINTA AO SUBSTRATO: NORMA ASTM D714 (2009)	21
2.10. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DA TINTA AO SUBSTRATO: NORMA NBR 11003	22
2.11. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MICROESFERAS	28
3.1.1. Método preliminar de obtenção de esferas	28
3.1.2. Método de obtenção de microesferas em larga escala	30
3.2. TESTE DE SOLVENTES ALTERNATIVOS AO DICLORETO DE METILENO ..	31
3.3. TESTES DOS TENSOATIVOS	32
3.4. ADIÇÃO DAS MICROESFERAS NAS TINTAS ALQUIDÍCA E EPÓXI PARA REALIZAÇÃO DE TESTES QUANTITATIVOS	33
3.4.1. Adição das microesferas na tinta alquídica	33
3.4.2. Adição das microesferas na tinta epóxi	36
3.5. TESTES REALIZADOS PARA AVALIAÇÃO DO DESEMEPNHO DOS CORPOS DE PROVA PINTADOS	37
3.5.1. Testes realizados na UFRJ	37
3.5.2. Testes realizados na USP	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. FORMAÇÃO DE MICROESFERAS DE PCL	46
4.2. ANÁLISE DAS PLACAS ENVIADAS À UFRJ	48
4.2.1. Ensaio de Choque térmico	48
4.3. ANÁLISE DAS PLACAS QUE SOFRERAM TESTE DE CHOQUE TÉRMICO NA USP	58
4.3.1. Choque térmico na tinta alquídica	59
4.3.2. Choque térmico na tinta epóxi	60
4.4. ANÁLISE DOS TESTES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	61
4.4.1. EIE das placas com tinta alquídica	61
4.4.2. EIE das placas com tinta epóxi	67
4.5. ANÁLISE DOS TESTES DE DISPERSÃO COM SILWET	73
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
6. REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

A corrosão dos metais é um problema grave nas indústrias, já que provoca danos aos materiais e demanda um custo de reparação substancial. A fim de evitar a corrosão, revestir os metais com uma camada de tinta polimérica protetora tornou-se hoje em dia uma prática muito comum. Porém, essas camadas poliméricas estão suscetíveis a danos provocados por principalmente estresses mecânicos e térmicos, que podem comprometer a resistência à corrosão dessas camadas. A solução atualmente está no investimento nas camadas com poder de autorreparação. Um exemplo de estudo da autorreparação das trincas causadas por defeitos mecânicos, como riscos, desenvolveu-se na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo nos últimos anos, onde cápsulas adicionadas à tinta liberam um monômero capaz de preencher as trincas após serem danificadas por uma ação mecânica.

O professor H. Terryn e outros pesquisadores de seu grupo, na Bélgica, também possuem uma linha de pesquisa ligada a autorreparação das trincas provocadas por estresse ou defeito mecânicos nos revestimentos e, por isso, as suas pesquisas [1] e [2] constituíram um ponto de partida para a elaboração deste estudo. O conceito central dos estudos realizados consiste em aproveitar a queda de viscosidade dos polímeros termoplásticos com a temperatura para curar termicamente os defeitos provocados por defeitos mecânicos.

Esse mesmo grupo de pesquisadores teve a ideia de aproveitar a reversibilidade da reação de Diels-Alder para autorreparar as camadas poliméricas [5]. Foi provado que, numa faixa de temperatura entre 80 e 150°C, ocorre uma retroreação de Diels-Alder do termoplástico que constitui o revestimento, o que resulta numa queda de viscosidade e, assim, um aumento de mobilidade e um rearranjo do polímero no revestimento. A camada aquecida recupera as suas propriedades protetoras contra a corrosão após ser resfriada.

Além disso, o professor H. Terryn participou do estudo [2] da propriedade autorreparadora das camadas de revestimento feitas de um copolímero constituído de PCL e poliuretano para proteger as ligas de alumínio. O poliuretano representa a parte termofixa da camada e o PCL, covalentemente ligado ao poliuretano, a parte termoflexível. O princípio da cura consiste no aquecimento da camada acima de

80°C, temperatura de fusão do PCL, o que permite que o PCL penetre nas trincas provocadas por choques mecânicos e que ocorra a autorreparação da camada de revestimento protetor contra corrosão.

Contudo, busca-se neste trabalho o estudo da autorreparação dos danos provocados pelo estresse térmico nas camadas poliméricas e, assim, este trabalho foi baseado principalmente nos resultados apresentados por Xiaofan Luo e Patrick T.Mather [3]. Esse trabalho teve como objetivo produzir e adicionar fibras de PCL nas tintas epóxi para autorreparar os defeitos mecânicos provocados, através de aquecimento do metal recoberto. De forma semelhante, neste trabalho, desenvolveu-se a ideia de adicionar o polímero PCL na forma de micro ou nanoesferas nas tintas epóxi, ao invés de adicioná-lo na forma de fibras, como foi feito na pesquisa [3]. Aproveita-se então a propriedade termoplástica acentuada do PCL para adicioná-lo às tintas na forma de microesferas, uma tecnologia já conhecida pelo grupo de pesquisa da Profa. Idalina Vieira Aoki, que tem característica mais aplicável à indústria de tintas do que as fibras da pesquisa do trabalho de Xiaofan Luo[3]. .

O PCL é um polímero termoplástico sintético, de cadeia linear, pertencente aos poliésteres alifáticos, cuja temperatura de transição vítrea varia entre -60 e -70°C e se funde a 60°C[4]. Como estas temperaturas são mais baixas em relação às temperaturas em que os choques térmicos ocorrem (geralmente entre 80-120°C), o PCL conferiria maior flexibilidade aos revestimentos, impedindo ou dificultando a nucleação de trincas nas camadas de tintas. Pretende-se colocar as esferas numa concentração baixa, até 20% em massa, camadas de tinta sem modificar as suas propriedades protetoras contra a corrosão do substrato metálico onde são aplicadas. Além disso, o PCL é classificado como polímero biodegradável, que pode ser degradado com adição de enzima lipase por fungos filamentosos [4]. Tal característica está de acordo com a atual preocupação ambiental das indústrias.

O objetivo do trabalho de conclusão de curso consiste na avaliação das camadas de tintas de revestimento de metais aditivadas com microesferas de poli ϵ -caprolactona (PCL), no sentido de verificar a reparação a danos provocados por estresse térmico e a resistência dessas camadas a variações bruscas de temperatura. As variações bruscas de temperatura podem provocar trincas nas tintas que atuam como

revestimentos dos metais, o que pode deixar o substrato exposto ao ambiente e passível de sofrer ataques corrosivos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CORROSÃO DOS MATERIAIS METÁLICOS

A corrosão pode ser descrita como a deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ao qual está inserido, podendo ou não ser associada a esforços mecânicos. Esta deterioração causa alterações indesejáveis ao material, tornando-o impróprio para uso [7].

A aplicação das camadas de revestimento orgânicas é a técnica mais comum e economicamente viável que visa melhorar a proteção contra a corrosão e, em consequência, a durabilidade das estruturas metálicas. O principal objetivo dessas camadas é formar uma densa barreira bloqueadora das reações que favorecem a degradação do metal exposto. A corrosão ocorre quando as camadas protetoras sofrem danos ou deterioram-se com o tempo.

2.2. EFEITO SELF-HEALING OU DE AUTORREPARAÇÃO

O efeito de autorreparação, mais comumente conhecido como “self-healing”, pode ser definido como a habilidade de um material de recuperar-se de danos automaticamente e de maneira autônoma, sem intervenção externa [8]. Porém, muitas vezes um estímulo externo é necessário para iniciar ou permitir a ação autorreparatória.

Existem três enfoques principais para classificar os tipos de autorreparação, correspondentes ao uso de:

- Inibidores de corrosão;
- Formadores de filme;
- Polímeros termoplásticos que conferem alta elasticidade às tintas de modo a protegê-las dos estresses térmicos.

Há diferentes tipos de estratégias para desenvolver um material com o efeito autorreparador. Para sistemas de pintura, um dos métodos mais utilizados é o aprisionamento de agentes reparadores em cápsulas poliméricas. Para o sistema deste trabalho, o polímero não será encapsulado, mas será adicionado na forma de

micro ou nanoesferas nas tintas epóxi. Quando rompidas por estímulos externos, as esferas liberam o polímero no local desejado, conforme ilustra a figura 1:

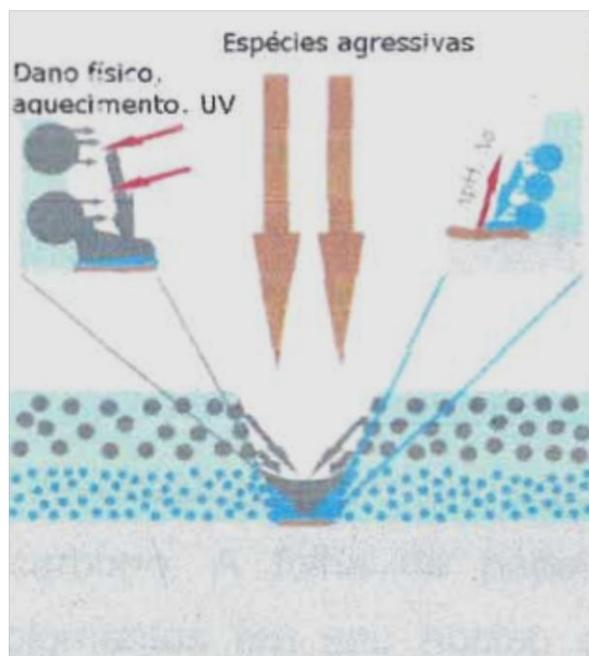


Figura 1. Rompimento das micro/nanoesferas e liberação do agente ativo

Outra grande estratégia de efeito autorreparador consiste na aditivção da tinta colocando os agentes de proteção diretamente na matriz. O agente pode fazer parte integrante da rede da tinta ou somente ser independente. Este processo pode trazer consequências danosas às tintas por conta de possíveis reações entre os agentes de reparação e a matriz polimérica da tinta.

2.3. CAMADAS COM INIBIDORES DE CORROSÃO

A eficiência de um inibidor de corrosão irá depender do substrato a ser protegido, do meio ao qual está inserido e da faixa de concentração de inibidor utilizada. Contudo, é comum aparecerem defeitos nas estruturas das camadas orgânicas durante a sua aplicação nos substratos, o que facilita o acesso dos agentes corrosivos na superfície metálica. Além disso, a exposição dessas camadas a soluções eletrolíticas aquosas pode abrir caminhos condutivos, facilitando a corrosão. O processo de corrosão ocorre mais rapidamente após a destruição da camada protetora [8].

A necessidade de inibidores de corrosão mais eficientes levou ao desenvolvimento de produtos mais complexos, que por sua vez, são muito mais tóxicos, como por exemplo, os cromatos e os sais de arsênio. Por isso, inibidores menos agressivos ao meio ambiente e à saúde humana precisam ser estudados e desenvolvidos [7]. Uma alternativa na substituição destes sistemas tóxicos é o uso de sistemas de pintura com o poder de autorreparação. Nesse sentido, um efeito autorreparador de defeitos nas camadas mostra-se necessário para prover uma proteção duradoura contra a corrosão. Os inibidores de corrosão podem ser adicionados às camadas através de diferentes técnicas. Limita-se aqui o detalhamento das técnicas de aditivação dos polímeros na matriz das tintas assim como o aprisionamento em microesferas.

2.4. INIBIDORES APRISIONADOS EM MICROESFERAS

Ao invés de colocar diretamente o inibidor na tinta, novas técnicas usando receptáculos foram estudadas a fim de incorporá-los de maneira que eles sejam isolados do resto da matriz polimérica das camadas de tinta. Existem dois principais tipos de receptáculos: os suportes e as cápsulas. No caso do uso de suportes, o inibidor de corrosão pode estar dentro do suporte, aprisionado, por exemplo, devido a interações de complexação, ou absorvido ou adsorvido na superfície de nanopartículas inorgânicas como nanopartículas de sílica ou argilominerais como a haloisita. A outra estratégia consiste na encapsulação dos inibidores dentro de uma camada polimérica. OK

O efeito da **aditivação de microcápsulas contendo inibidores de corrosão** em sistemas de pintura foi estudado em diferentes tipos de substratos. A avaliação da liberação destes agentes é realizada através de técnicas como: técnicas eletroquímicas, espectroscopia na região do infravermelho, medidas de ângulo de contato e ensaios em câmara de névoa salina [14, 16,18-21].

Kumar et al. estudaram o efeito da aditivação de microcápsulas de ureia-formaldeído contendo inibidores de corrosão e agentes reparadores em um sistema de pintura epóxi sobre o aço carbono. Os autores fizeram danos mecânicos sobre a tinta aditivada com as cápsulas à liberação do material ativo, e também avaliaram o rompimento natural das cápsulas, devido ao envelhecimento do revestimento. Através deste estudo foi observado que houve a liberação do agente ativo em

ambos os casos e que as cápsulas devem ser aditivadas no momento da aplicação do filme evitando a degradação da parede polimérica [15].

Zheludkevich et al. estudaram o uso de nanorreservatórios de óxido de zircônio contendo íons de cério (III) como inibidores de corrosão, aditivados em um filme híbrido de GPTMS e TEOS, na proteção da liga de alumínio AA2024. Os autores utilizaram as técnicas de EIE, microscopia de força atômica e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e puderam observar através deste trabalho que houve uma liberação controlada do inibidor de corrosão através do efeito difusivo, aumentando a vida útil do filme híbrido na proteção contra a corrosão do substrato estudado [20].

Num trabalho de mestrado, Cotting avaliou o efeito autorreparador no revestimento de resina epóxi de uma mistura contendo dois inibidores de corrosão, octilsilanol e íons de Ce(III), encapsulados em microcápsulas de poliestireno, sobre o aço carbono 1020 em NaCl 0,1 mol.L⁻¹. O princípio baseia-se na formação de um filme protetor na superfície do substrato danificado após um estresse mecânico. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e ensaios acelerados de corrosão em camada de nevoa salina mostraram que a adição de 30% dessas microcápsulas conduziu até uma eficiência de aproximadamente 98% [7].

2.5. REVESTIMENTOS AUTORREPARADORES COM USO DE MICROCÁPSULAS CONTENDO AGENTES FORMADORES DE FILME

O corpo humano consegue fazer coisas incríveis para a sua autorreparação quando ocorre alguma contusão. Tal analogia pode ser associada à tecnologia dos materiais inteligentes ou de autorreparação. Assim como o corpo diante de uma agressão reage liberando uma substância de autorreparação que liga novamente os tecidos danificados, os materiais de autorreparação conhecidos também como 'self-healing' são aqueles que têm a capacidade de responder diante de estímulos físicos, químicos e mecânicos, corrigindo a estrutura danificada para proteger o substrato que está sendo exposto ao meio corrosivo. Revestimentos com efeito de self-healing possuem pequenas cápsulas (micro/nano) que no seu interior contêm o agente de autorreparação e que só é liberado quando são quebradas as cápsulas seja por

algum dano físico ou mecânico, diferença de temperatura, pH e até por efeito dos raios de UV.

O uso de microcápsulas se aplica em vários setores como alimentos e fármacos e também na área de revestimentos protetores contra corrosão (Rule, Sottos *et al.*, 2007 [23]; Zheludkevich, Shchukin *et al.*, 2007 [20]; Blaiszik, Caruso *et al.*, 2009 [27]).

A figura 2 representa a ação das microcápsulas quando um risco é provocado na superfície revestida. O estímulo (dano mecânico provocado pelo risco) faz com que as microcápsulas se rompam despejando o agente de autorreparação dentro da fissura e este se polimeriza criando um filme protetor do substrato, evitando ou pelo menos retardando o ataque corrosivo pelo meio [22].

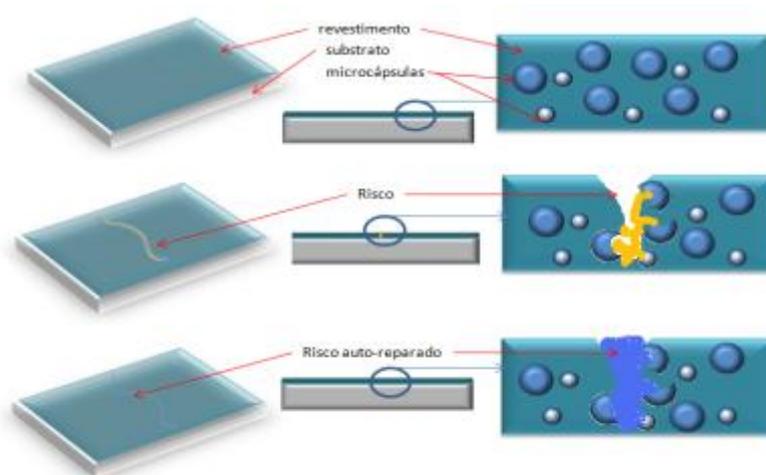


Figura 2. Esquema do processo de autorreparação conferido por microcápsulas contendo agente formador de filme numa tinta aplicada sobre substrato metálico. [Monica Baptiste, 2012]

Samadzadeh, *et al* (2011) [24] e Dhirendra *et al* (2008) também na busca de proteger os substratos utilizaram outro mecanismo para a autorreparação do filme que revestia o metal (aço carbono e latão) em estudo. Aditivando uma resina epóxi com cápsulas contendo óleos secantes (óleo de tung -árvore chinesa- e óleo de linhaça, respectivamente), posteriormente aplicando-se a resina sobre os substratos e após

a cura, um defeito foi executado para que as microcápsulas quebrassem e liberassem o óleo formador de película autorreparadora. A vantagem de usar este tipo de óleo, é que estes se polimerizam ao interagir com o oxigênio do ar, reparando o dano sofrido no revestimento e criando uma barreira contra o meio corrosivo.

García et al. estudaram o efeito autorreparador de um sistema de pintura sobre a liga de alumínio AA2024-T3 aditivando-o com microcápsulas de uréia-formaldeído contendo um silil éster, que é capaz de reagir com a água e formar um filme protetor. Através das técnicas de: espectroscopia de impedância eletroquímica, técnica de varredura por eletrodo vibracional "*Scanning Vibrating Electrode Technique*" (SVET), medidas de ângulo de contato e espectroscopia no infravermelho. Através deste estudo foi possível observar que as técnicas utilizadas foram eficazes na identificação da liberação do material encapsulado, pois foi observada a formação de um filme hidrofóbico sobre a superfície do substrato que foi capaz de impedir o contato de espécies agressivas com o mesmo [13].

2.6. CAMADAS SENSÍVEIS AO ESTRESSE TÉRMICO

A ideia geral das técnicas estudadas consiste na melhoria do comportamento mecânico das camadas de tinta conferindo maior elasticidade com o aumento da temperatura.

Incorporar dentro da tinta monômeros, cuja polimerização seja reversível termicamente, é uma maneira de conferir maior elasticidade às tintas muito estudada ultimamente. Grande parte dos polímeros reversíveis termicamente é produzida por meio das reações de Diels-Alder. A retroreação de Diels-Alder do termoplástico resulta numa queda de viscosidade com o aumento da temperatura e rearranjo do polímero no revestimento, de modo a curar o defeito. As retroreações ocorrem em elevadas temperaturas e quebram as ligações covalentes das redes de polímero, aumentando a sua mobilidade. Após o resfriamento, as reações de Diels-Alder religam as cadeias poliméricas e a estrutura retorna à sua estrutura original. Um trabalho que mostrou os efeitos da termo-reversibilidade dos polímeros através de reações e retroreações de Diels-Alder foi realizado por Lu et al [9]. O trabalho utilizou poliamidas modificadas com grupos de maleimidas e furanos para obtenção

de capacidade autorreparadora (Figura 3). Contudo, a solução não mostrou reparação total das rupturas devido à baixa mobilidade das cadeias de poliamida na matriz da camada protetora.

Outra maneira de conferir elasticidade às camadas é colocar nas tintas um polímero cuja temperatura de transição vítrea seja baixa. Terry interessou-se especialmente nas propriedades de flexibilidade da ϵ -caprolactona e estudou a resistência aos estresses mecânicos das camadas de tinta em que esse polímero era ligado quimicamente com o poliuretano constituindo a tinta [2].

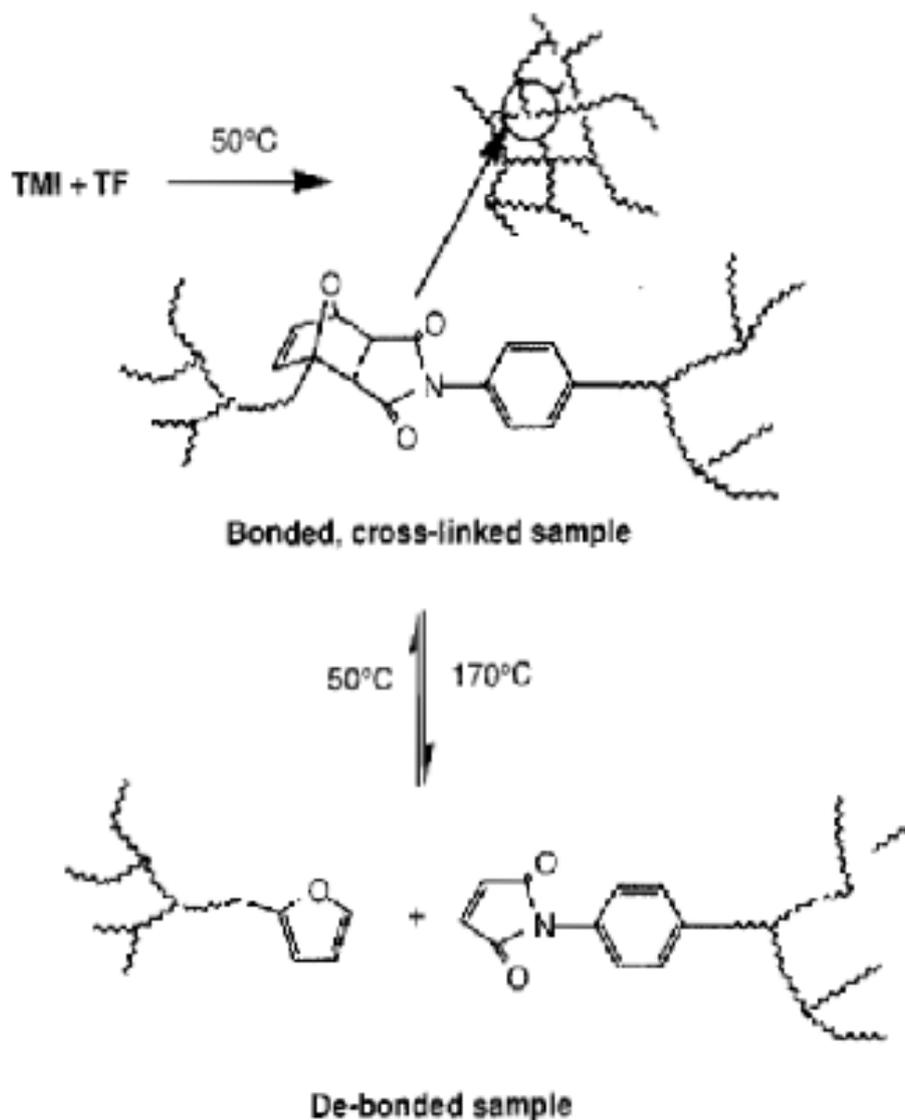


Figura 3. Reação e retroreação de Diels-Alder termicamente reversíveis entre trimaleimida e trifurano

2.7. TINTAS PARA METAIS: TINTAS ALQUÍDICAS E EPOXÍDICAS

Ao longo do tempo, por razões de uso, de estresses térmicos ou de outros fatores externos, os metais ferrosos e não ferrosos tendem a se desgastar. Os metais ferrosos estão muito sujeitos a reagir quimicamente com agentes ambientais, como a água, e, portanto, são sensíveis à corrosão. O revestimento dos metais com tinta oferece uma das melhores soluções para limitar os desgastes, já que permite proteger os metais da corrosão assim como conferir resistência ou impermeabilização e prover acabamentos (estética, textura). O filme pode ser formado após secagem natural ou cura.

O mercado de tintas no Brasil foi de 3,03 bilhões de dólares estadunidenses para aproximadamente 1,232 bilhões de litros de tintas produzidos no ano 2009, o que classificou o Brasil na quinta posição nesta área. A repartição do consumo brasileiro de tinta, apresentada na figura 4, mostra que o uso principal de tintas ocorre na construção civil [32]. Uma parcela importante vai para o uso industrial onde as tintas são as chamadas anticorrosivas.

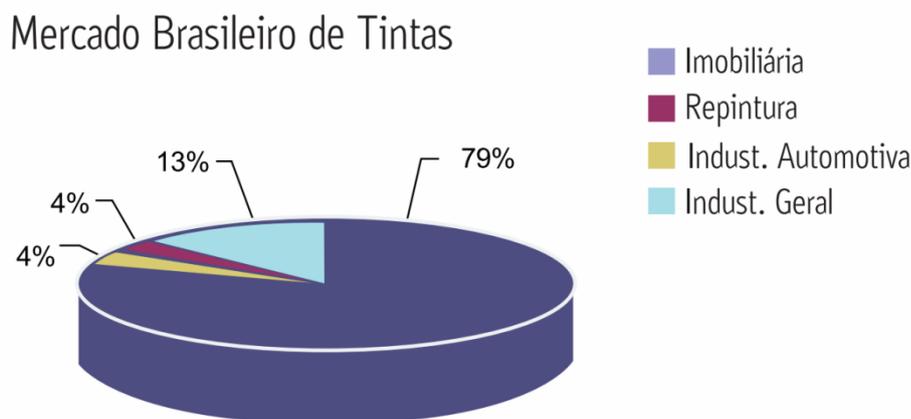


Figura 4. Gráfico de repartição do consumo de tinta no Brasil em 2009 [32]

Uma tinta compõe-se principalmente das seguintes partes:

- A resina que constitui a parte não volátil da tinta que aglomera os pigmentos. A natureza química da cadeia polimérica da resina que forma o revestimento define o tipo de tinta (acrílica, alquídica, epoxídica...) e, assim, as principais propriedades da mesma em termos de aplicabilidade, secagem e cura, durabilidade, adesão, resistências químicas, resistências à abrasão e flexibilidade. Existem duas grandes classes de tintas: as termoplásticas que se amolecem com o aumento de temperatura e, em oposição, as termofixas.
- O pigmento, ou seja, um sólido orgânico ou inorgânico, incorporado em partículas finas não solúveis na tinta, que confere ao filme seco tanto a cor desejada como opacidade, consistência, estabilidade à luz e ao calor. Ele pode ser classificado como sólido colorido, sólido não colorido ou sólido anticorrosivo.
- O aditivo que confere à tinta propriedades específicas a aplicações, tais como um poder secante ou um poder dispersante. Portanto, ele melhora as características das tintas.

- O solvente líquido volátil, que dissolve a resina, facilita a aplicação da tinta, reduzindo a viscosidade e homogeneizando a película. Ele se evapora no processo de secagem da camada. Os solventes mais comuns são a água, hidrocarbonetos (alifáticos, aromáticos, naftalênicos), solventes oxigenados (álcoois, cetonas éter, ésteres), solventes clorados (cloreto de metileno, tetracloreto...) e thinner [34].

Para revestimento sobre metais, usam-se comumente as tintas alquídicas e epoxídicas, apresentadas a seguir.

2.7.1. Tintas alquídicas

As tintas alquídicas, denominadas comumente esmaltes sintéticos, são constituídas de uma resina de tipo poliéster modificado com ácidos graxos. Elas são obtidas por reação de álcoois poliídricos com poliácidos ou seus anidridos [33]. O filme de tinta se forma por reação química da resina com oxigênio presente no ar, simultaneamente com a evaporação dos solventes.

A resistência dessas tintas é superior à resistência das tintas à base de óleo secativo. Elas são aconselhadas para uso rural, urbano e industrial leve. Porém, elas tendem a saponificar-se em condições alcalinas, o que limita o uso das tintas alquídicas na indústria. Além disso, existem tintas muito mais resistentes no mercado, como as tintas epoxídicas.

2.7.2. Tintas epoxídicas

Em comparação às tintas alquídicas, as tintas epoxídicas apresentam melhores performances com uma alta resistência química, forte dureza e boa resistência à abrasão e ao impacto. No entanto, elas se caracterizam por uma baixa resistência à radiação solar, especialmente aos raios ultravioletas. Elas são constituídas de resina epóxi, produzida por reação entre a epicloridrina e o bisfenol [33].

As tintas epoxídicas oferecem principalmente uma proteção por barreira. Porém, algumas permitem uma proteção por passivação ou inibição anódica ou uma proteção catódica. No mercado, encontra-se uma ampla variedade de tintas epóxis, com características específicas, dentro delas existe a tinta epóxi poliamida, que apresenta uma alta resistência à água e flexibilidade, ou a tinta epóxi mastic, que

possui uma grande capacidade de aderência. Elas são frequentemente vendidas em duas partes: o componente A contendo o pré-polímero e a segunda, o componente B contendo o endurecedor, ou seja, o agente de cura. Elas são frequentemente usadas em ambientes quimicamente agressivos como, por exemplo, na vida cotidiana e na proteção de tanques e tubulações nas indústrias.

2.8. POLÍMERO POLI (ϵ -CAPROLACTONA) – PCL

O PCL é um polimérico termoplástico sintético, que faz parte dos poliésteres alifáticos, de fórmula química $(C_6H_{10}O_2)_n$. Ele é obtido por polimerização de abertura de ciclo do monômero ϵ -caprolactona, por via química (catiônico, aniônico e coordenação-inserção), por via enzimática, a qual é aconselhada para aplicações biomédicas do PCL, ou por via eletroquímica.

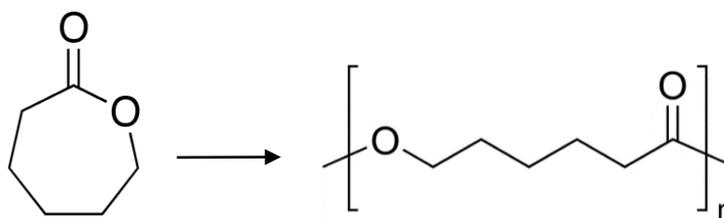


Figura 5. Esquema do monômero, ϵ -caprolactona, e do poli (ϵ -caprolactona)

Em geral, o PCL tem uma massa molar entre 20 000 e 100 000 g/mol em função do método de obtenção por um grau de polimerização de 500. Este polímero possui Uma das propriedades físico-químicas e mecânicas interessantes para este estudo, como a sua baixa temperatura de fusão, que se situa entre 55 e 65°C, sua alta temperatura de decomposição, que está entre 300 e 350°C e seu alto grau de alongamento até a ruptura, que vale entre 800 e 1100%, características que o tornam, portanto, um composto maleável em temperaturas moderadas. Porém, de modo a reduzir a alta cristalinidade do PCL de aproximadamente 67%, a ϵ -caprolactona pode ser copolimerizada com D,L lactide para conferir uma melhor flexibilidade ao material.

O PCL pode ser decomposto por organismos biológicos (ex: fungos, algas ou bactérias) de ocorrência natural, o que o classifica como composto biodegradável. Esta característica de biodegradabilidade oferece ao PCL um valor agregado num contexto mundial de preocupação ambiental. De fato, atualmente, o uso intensivo e

em expansão de polímero em uma ampla variedade de produtos, tais como as embalagens ou fibras têxteis, gera a necessidade de controle dos descartes de resíduos plásticos e a preocupação do acúmulo excessivo no ambiente. Isto faz que com que os polímeros biodegradáveis despertem grande interesse no mercado.

O PCL é utilizado em diversas áreas industriais, entre elas, na indústria química, onde ele serve, entres outros, como aditivo para resinas ou como material plastificante no setor da embalagem e nas indústrias biomédicas, farmacêuticas e cosméticas, pois permite a liberação gradual controlada de componentes ativos. Essa liberação controlada com o tempo de componentes ativos é desejável, por exemplo, em remédios que precisam de difusão lenta de componentes.

2.9. AVALIAÇÃO DO GRAU DE EMPOLAMENTO DA TINTA AO SUBSTRATO: NORMA ASTM D714 (2009)

A Norma ASTM D714 (2009) emprega o uso de padrões de referência fotográfica para avaliar o grau de empolamento que pode se desenvolver nas tintas quando sujeitas a condições que causam empolamento. O uso principal deste método aplica-se para metais e outras superfícies não porosas [38]. Os graus de tamanho de empolamentos são nomeados em 10, 8, 6, 4 ou 2, onde 10 representa nenhum empolamento, 8 o menor grau de empolamento visto a olho nu, e graus de números 6, 4 e 2 representam progressivamente tamanhos maiores de empolamento. Em relação à frequência, os padrões de empolamento são: Denso (D), Médio Denso (MD), Médio (M) e Pouco (F – few). Um exemplo de empolamento de grau número 4 e para diferentes frequências pode ser visto na figura 6 abaixo:

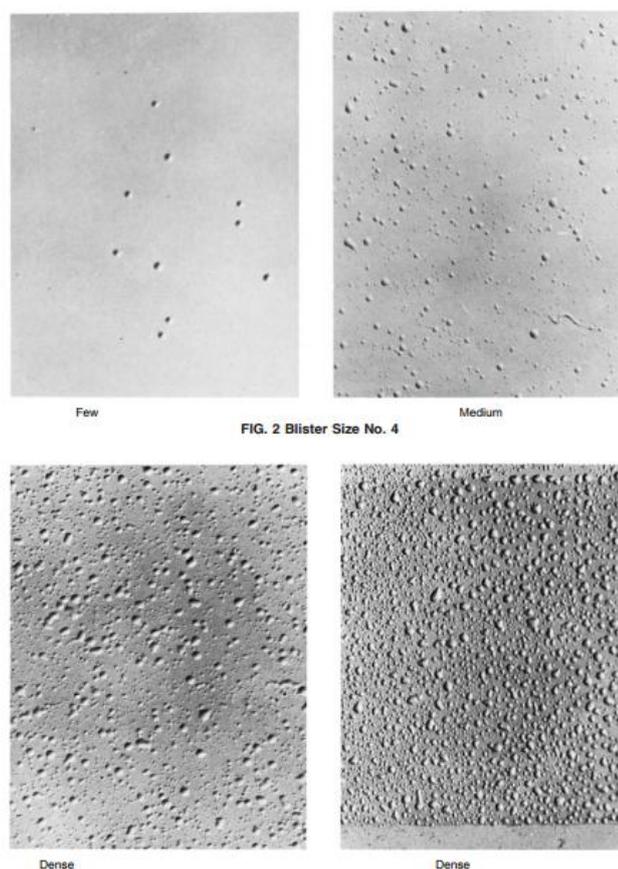


Figura 6. Classificação do grau de empolamento 4 para diferentes frequências segundo a norma ASTM

2.10. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DA TINTA AO SUBSTRATO: NORMA NBR 11003

A Norma NBR 11003 apresenta um método de medida de aderência da tinta ao substrato. A aderência entre a tinta e o metal a ser protegido é fundamental para uma boa proteção contra a corrosão. Nesse método, um corte em X é feito na tinta atingindo o substrato e uma fita adesiva é aplicada no cruzamento do corte. A avaliação da aderência é feita baseada no tipo de falha obtida e quantidade de filme removido pela fita adesiva. Os critérios visuais para classificação da aderência variam na escala de 0 a 5 (de Y_0 a Y_4). Esse método é recomendado para espessura de tinta acima de $125 \mu\text{m}$ [37].

A figura 7 ilustra o procedimento para classificação da aderência das tintas segundo a norma NBR 11003.

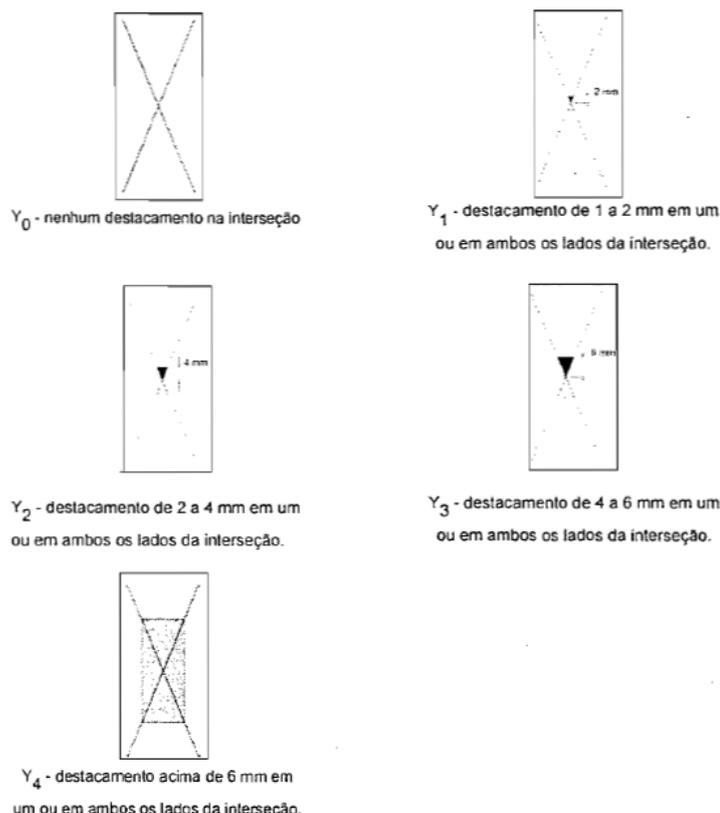


Figura 7. Classificação da aderência das tintas segundo a norma NBR 11003

2.11. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A EIE é uma técnica de estudo de casos de corrosão de metais, caracterizando os mecanismos e a evolução do sistema com o tempo sem retirar o sistema do estado estacionário durante a medida. Trata-se de um método não destrutivo, rápido e sensível para avaliar tratamentos de superfície sobre substratos metálicos. [31]

A impedância implica numa obstrução ao fluxo de elétrons ou corrente elétrica, semelhante a um resistor. A medida de impedância envolve a aplicação de uma perturbação com frequência de alternância de potencial, $\Delta E(\omega)$, superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Em uma ampla faixa de frequência, o eletrodo irá responder à perturbação com sinal de corrente $\Delta I(\omega)$, também alternada e na mesma frequência de perturbação, mas com defasagem e com diferença de amplitude. A impedância, então, é calculada pela relação: $Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$ onde $\omega = 2 \pi f$. A representação da impedância em número imaginários ajuda na interpretação dos dados de potencial alternado, e pode ser calculada pela expressão: $Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} (\cos \varphi + j \cdot \text{sen} \varphi)$, onde ΔE_0 e ΔI_0

correspondem à amplitude dos sinais de perturbação e de resposta, e φ à defasagem entre o sinal de corrente e o potencial.

Para certo número de frequências, a impedância é colocada em um gráfico com eixos cartesianos, denominado diagrama de Nyquist. Já o gráfico de Bode caracteriza os três parâmetros de impedância no mesmo gráfico. Os dois tipos de diagrama estão representados nas figuras abaixo:

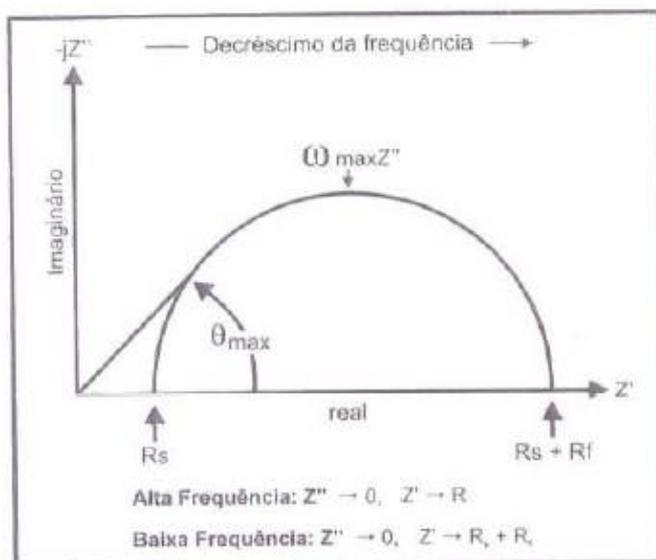


Figura 8. Exemplo de diagrama de Nyquist

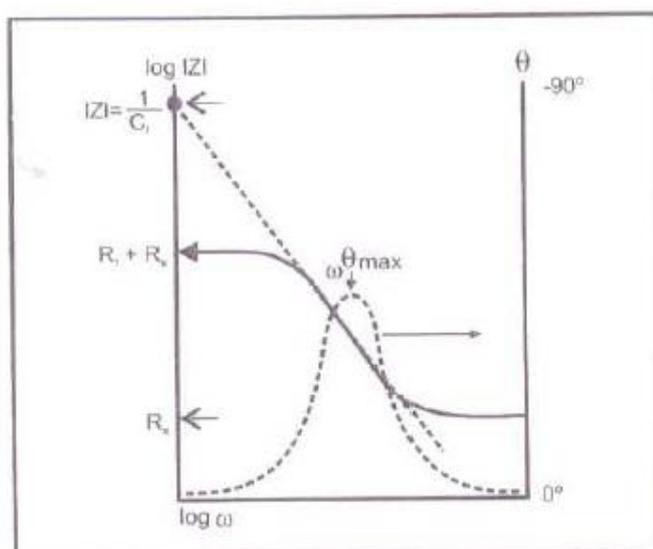


Figura 9. Exemplo de diagrama de Bode

O equipamento é composto por um analisador de resposta de frequência que gera e recebe sinais alternados de potencial acoplado a um potenciostato, ambos interfaceados a um computador que registra o experimento. O gerador produz um sinal $\Delta E \cdot \sin(\omega t)$ e a resposta do eletrodo ao sinal de estímulo retorna ao analisador como $\Delta I \cdot \sin(\omega t + \theta)$. Utiliza-se uma cela eletroquímica de três eletrodos composta do eletrodo de trabalho (metal sob investigação), eletrodo de referência (de potencial conhecido e constante) e o contra eletrodo, onde ocorrem as reações contrárias àquelas impostas ao eletrodo de trabalho e é entre ele e o eletrodo de trabalho que se mede a resposta do sistema. A figura abaixo representa o esquema de montagem da célula eletroquímica.

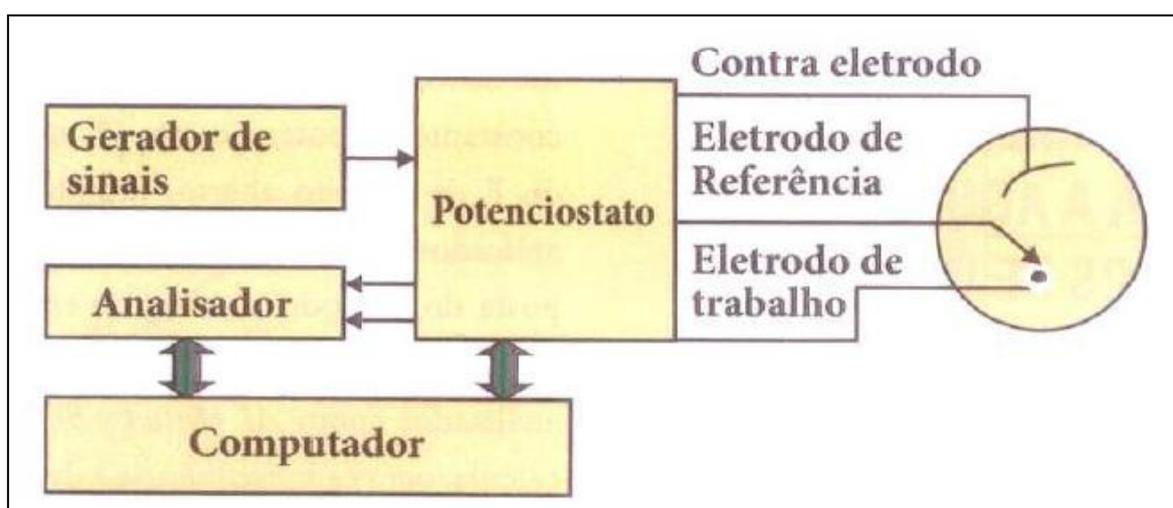


Figura 10. Esquema de um sistema de EIE

O circuito elétrico equivalente para uma célula eletroquímica simples é um em que se combinam dois resistores e um capacitor, chamado de circuito da célula de Randles (figura 11). Este circuito pode representar um metal em processo de corrosão ou um metal revestido, ambos em um eletrólito. Quando o circuito de Randles é aplicado a um metal revestido com uma camada polimérica de alto desempenho contra a corrosão e imerso num eletrólito, R_1 representa a resistência do eletrólito entre a ponta do eletrodo de referência e a superfície do revestimento. O capacitor C_{dl} representa o revestimento e pode ser caracterizado pela sua espessura e constante dielétrica do material. A resistência R_2 refere-se à resistência associada aos poros do revestimento (defeitos) e varia com a espessura e composição.

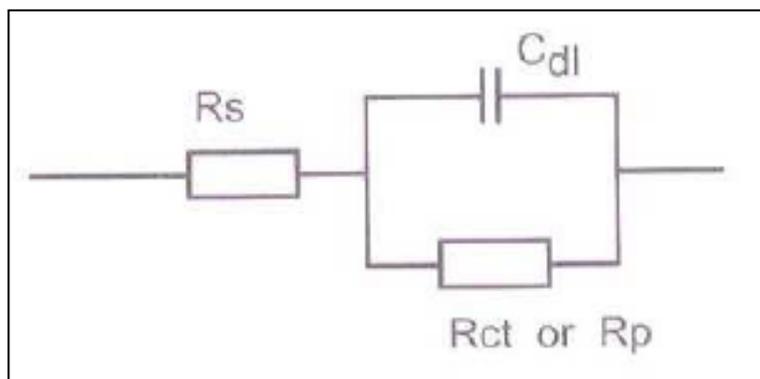


Figura 11. Circuito de Randles

Os testes de medida de EIE proporcionam resultados que indicam se o revestimento do metal é um bom protetor contra a corrosão. Ao se comportar como um capacitor (praticamente uma linha vertical no diagrama e Nyquist), o revestimento possui melhor proteção contra a corrosão. Com o passar do tempo, o revestimento pode mostrar um comportamento resistivo e passa a apresentar arcos no diagrama de Nyquist, o que indica que o revestimento apresenta dano e poros que atingem a superfície do substrato. Tem-se abaixo um exemplo de um diagrama de Nyquist de uma liga de alumínio revestida com pintura em pó, em meio de HAc 3% + 1% de NaCl após dias de imersão.

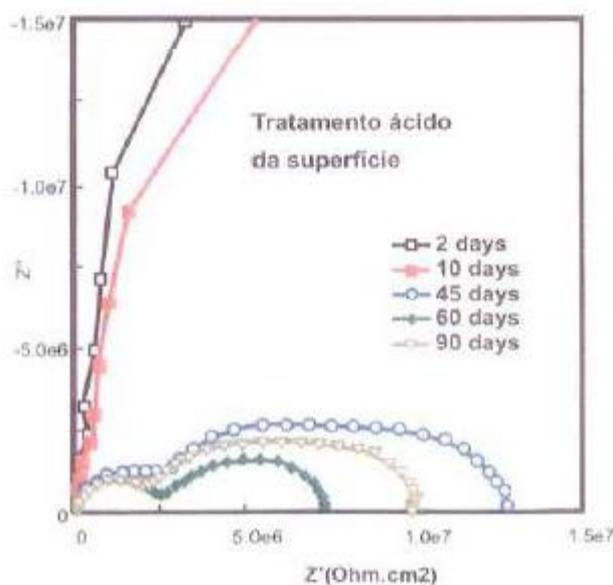


Figura 12. Exemplo de um diagrama de Nyquist para um revestimento com dano

Por fim, os resultados permitem obter os valores da resistência dos poros do filme e da resistência à transferência de carga com o tempo de imersão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Essa pesquisa será dividida em duas grandes etapas. A primeira etapa consistirá na produção das micro ou nanoesferas de Poli (ϵ -caprolactona) a partir de grãos deste mesmo polímero.

Na segunda etapa, essas esferas produzidas serão adicionadas às tintas epóxi e alquídicas para que em seguida realizem-se ensaios de estresse térmico, de modo a comparar a resistência a esses estresses térmicos destes dois tipos de tintas com e sem esferas de PLC.

3.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MICROESFERAS

As microesferas de Poli (ϵ -caprolactona) – PCL são sintetizadas pela emulsão seguida de evaporação do solvente, onde a fase dispersa contendo o PCL é orgânica e a fase contínua aquosa.

3.1.1. Método preliminar de obtenção de esferas

Numa primeira fase de produção de microesferas, realizaram-se emulsões de pequena escala de modo a montar, melhorar e comprovar um método que fornecesse resultados desejados. Os parâmetros estudados foram a velocidade de rotação do impelidor, o tipo de agitação, a natureza e proporção do solvente de dissolução do PCL, o tipo e concentração de tensoativo e as dimensões do béquer onde ocorre a emulsão. O roteiro de obtenção de microesferas que gerou os melhores resultados em termos de rendimento e distribuição de tamanho das esferas pode ser detalhado abaixo.

O PCL é dissolvido em dicloreto de metileno num béquer sob agitação magnética tampado para evitar a evaporação, já que o solvente é altamente volátil (temperatura de ebulição de 39,8-40°C à pressão atmosférica). Em outro béquer de 250 mL de 8 cm de altura por 6 cm de diâmetro (relação L/D que torna a agitação mais eficiente), prepara-se uma solução aquosa de 10% em massa de álcool polivinílico (PVA) que é colocada sob agitação mecânica por um dispersor com rotação de 1200 rpm, que corresponde a maior velocidade de rotação a ser aplicada com o material à disposição. Goteja-se a solução preparada de PCL na solução de PVA por meio de uma pipeta Pasteur durante aproximadamente 10 minutos. Ao fim do gotejamento, o

béquer, a pipeta Pasteur e a barra magnética são colocados para secagem numa estufa de modo a evaporar o solvente restante e pesar o polímero que sobrou para o cálculo do rendimento do processo. A solução sob agitação deve apresentar um aspecto branco leitoso. Após essa etapa, coloca-se a emulsão no aparelho de ultrassom com 40% de amplitude de energia máxima da sonda durante 3 minutos a fim de diminuir o tamanho das esferas de PCL. Em seguida, a emulsão é colocada novamente sob agitação mecânica com rotação de 1200 rpm durante 30 minutos. A partir deste ponto, coleta-se uma amostra para ser analisada no microscópio ótico para conferir se houve formação de micelas. Após a confirmação, a emulsão é aquecida a aproximadamente 38°C durante 4 horas para a evaporação lenta do solvente contido nas microesferas. Por fim, a solução é filtrada a vácuo, secada e obtêm-se as microesferas.



Figura 13. Solução de PVA após o gotejamento de solução com PCL



Figura 14. Papel filtro seco contendo as microsferas de PCL obtida por emulsão

3.1.2. Método de obtenção de microsferas em larga escala

Para obtenção de microsferas em larga escala, inicialmente foi realizado o método preliminar de produção descrito acima, para a quantidade de oito gramas de PCL. Devido à maior quantidade de polímero, foi necessário utilizar um béquer de 1000 mL, além de que foi possível aumentar o tempo de agitação por ultrassom da emulsão para 7,5 minutos para diminuir o tamanho das microsferas, com os mesmos “40%” de amplitude de energia máxima da sonda, sem a emulsão sofrer aquecimento. O tempo de gotejamento do PCL dissolvido na solução de PVA passou a durar 25-30 minutos ao invés dos 10 minutos, já que a massa de PCL e o volume de dicloreto de metileno usados foram multiplicados por 4. Contudo, estava disponível no laboratório somente o impelidor usado para a pequena escala de produção, o qual podia prejudicar a agitação do sistema e operar com menor eficiência.

Quando a escala de produção de microsferas foi aumentada, constatou-se um problema com a agitação da emulsão. De fato, ao longo do gotejamento do polímero dissolvido na solução de PVA ocorre a formação excessiva de espuma no béquer, que provoca problema de transbordamento e reduz a eficiência da agitação da emulsão. Nesse sentido, foi utilizado um aditivo antiespumante, álcool n-octílico em forma de poucas gotas, na emulsão para evitar esse problema. Incorporou-se

aproximadamente 2% em massa de álcool n-octílico em relação à solução inicial de PVA.

Outro problema constatado foi observado na etapa de filtração da solução. Havia perda das esferas menores, que passavam pelo papel filtro, além de que uma grande proporção de esferas ficava retida nos poros do papel filtro, reduzindo a recuperação das esferas em aproximadamente 40%. Portanto, um novo método de recuperação das microesferas da emulsão foi estudado de modo a evitar os problemas da filtração.

Optou-se então pelo método de centrifugação seguida de liofilização para a recuperação das microesferas. Para a etapa de centrifugação, a solução deve ser dividida em pequenos tubos de modo que fiquem com o mesmo peso, em números pares, para não desequilibrar a centrífuga. O modo de operação foi de 4000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, elimina-se o líquido dos tubos e o material sólido é colocado em um tubo que passa para a etapa de liofilização. A liofilização é dividida em congelamento do material seguido de sublimação a vácuo. O tubo com o material fica no freezer a -80°C durante 12 horas, e permanece no vácuo por 24 horas. Após esse período, o tubo é recolhido para a coleta das esferas. Constatou-se ainda um problema de formação de uma pequena camada superior no material coletado contendo aglomeração de polímero. Esta camada é eliminada, pois contém excesso de material aglomerado que não interessa para as próximas etapas.

Esse método foi aplicado até que fossem obtidos 30 gramas de microesferas para serem adicionados às tintas alquídica e epóxi. Foram produzidos por duas vezes 30 gramas, uma primeira vez para pintar as placas a serem testadas de maneira quantitativa no laboratório de Corrosão da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e uma segunda vez para realizar testes qualitativos no laboratório de corrosão da Universidade de São Paulo.

3.2. TESTE DE SOLVENTES ALTERNATIVOS AO DICLORETO DE METILENO

Foram feitos outros experimentos a fim de conhecer o melhor solvente para dissolução do PCL. De fato, o dicloreto de metileno é um composto que, em exposições prolongadas, pode apresentar riscos à saúde e que é altamente

inflamável. Portanto, tentou-se substituir o dicloreto de metileno por um solvente menos tóxico e de manuseio e armazenamento que apresentem menor risco.

Um método de referência [4] indicava o uso de uma mistura de etanol e acetona 50%. Contudo, por meio desse método constatou-se que não foi possível dissolver o PCL. Tentou-se também utilizar acetona pura para a dissolução e, analogamente, não foi obtido nenhum resultado efetivo. Nesse sentido, foi mantido o dicloreto de metileno para dissolução do PCL, mesmo este apresentando grau de toxicidade moderado.

3.3. TESTES DOS TENSOATIVOS

Primeiramente, baseando-se no artigo [35], foi usado o álcool polivinílico como tensoativo para emulsão. O PVA, presente sobre a forma de um pó sem cor, é um polímero sintético, cuja fórmula é $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$, produzido através da hidrólise parcial ou completa do acetato de vinil de modo a remover os grupos acetatos. Quanto mais completa for a hidrólise, quanto maior é a solubilidade do PVA na água, devido à presença dos grupos funcionais hidroxilas na cadeia, e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos [7]. Ele pode assim ser usado como tensoativo. Além disso, sua alta resistência química, solubilidade na água e biodegradabilidade faz que ele é comumente usado na indústria, especialmente agroalimentar e médica [36].

Outros experimentos foram realizados para a substituição do álcool polivinílico como tensoativo em busca de melhores resultados de dispersão do polímero. Foi preparada uma solução de 1 % em massa de Renex 95, mas o resultado obtido foi uma solução de cor azulada, com formação de aglomerados de polímero, o que não era desejado, ocasionando o descarte dessa opção. Outros testes de tensoativo foram feitos com uma solução de goma arábica e com uma solução de silwet L-60, mas os resultados foram os mesmos que os encontrados para o Renex 95, o que levou ao descarte desses materiais também. Nesse sentido, os testes realizados indicam que apenas com o PVA foi conseguida a emulsão desejada.

3.4. ADIÇÃO DAS MICROESFERAS NAS TINTAS ALQUÍDICA E EPÓXI PARA REALIZAÇÃO DE TESTES QUANTITATIVOS

Decidiu-se aditivar com microesferas de PCL dois tipos de tintas, uma tinta alquídica e outra tinta epóxi.

3.4.1. Adição das microesferas na tinta alquídica

A tinta alquídica utilizada no experimento foi do fabricante “SHERWIN WILLIANS” (marca: Metalatex). O solvente Aguarrás foi adicionado numa proporção de 10% em massa a essa tinta e onde as microesferas foram adicionadas. Foi pré-definido entre os autores deste trabalho e a professora orientadora que a porcentagem mássica de microesferas na composição da tinta seria de 20% sobre a massa seca da tinta. Contudo, houve um problema para identificar a quantidade de solvente presente na composição da tinta do fabricante, pois não havia essa indicação no rótulo do produto. Estimou-se então que havia no produto uma quantidade de 50% de solvente, baseado na composição média de outras tintas alquídicas do mercado.

Foi colocada uma pequena quantidade de microesferas dentro de aguarrás para testar a dissolução do PCL neste solvente. Foi observado a olho nu e por meio do microscópio eletrônico que a aguarrás não dissolve o PCL.

Para a adição das microesferas, 20% em massa seca de tinta de microesferas de PCL foram colocadas em 10% em massa úmida de tinta de aguarrás. Em seguida, o solvente contendo as microesferas foi incorporado e misturado na tinta. Para os experimentos realizados, devido à quantidade, ao tamanho dos corpos de prova e à espessura da camada de tinta desejada, preparou-se por duas vezes 50 gramas de tinta, o que corresponde, para cada vez, a 50g de tinta alquídica, 7,5g de Aguarrás e 5g de microesferas de policaprolactona. De modo a melhorar a dispersão das microesferas dentro da tinta, a mistura foi colocada em ultrassom com 40% de amplitude durante 20-30 segundos.

Usaram-se placas jateadas de aço carbono de 15 cm de comprimento, 10 cm de largura e 1 mm de espessura. O jateamento é a projeção de microesferas de fibra de vidro sobre a superfície do metal, propelidas pela ação de ar comprimido, para a remoção de impurezas ou carepas de laminação.

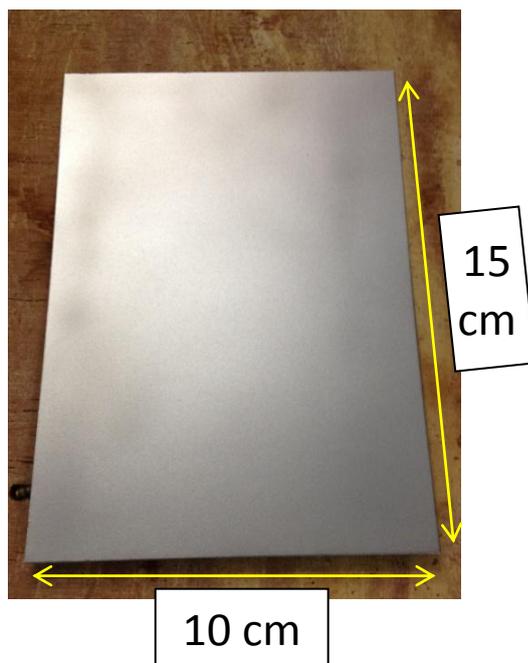


Figura 15. Placa de aço carbono jateada sem revestimento

Foram pintados, por meio de um pincel, os dois lados de seis placas: três placas foram revestidas com tinta alquídica aditivada com microesferas de PCL, e três outras com a mesma tinta não aditivada para servir de base de referência para as comparações de desempenho. Recomenda-se utilizar um pincel com cerdas longas e, sempre que possível, deverão ser aplicadas pinceladas verticais. Além disso, deve ser observado se as cerdas do pincel estão se desprendendo durante a aplicação, pois cerdas deixadas na película de tinta são possíveis pontos futuros de corrosão.

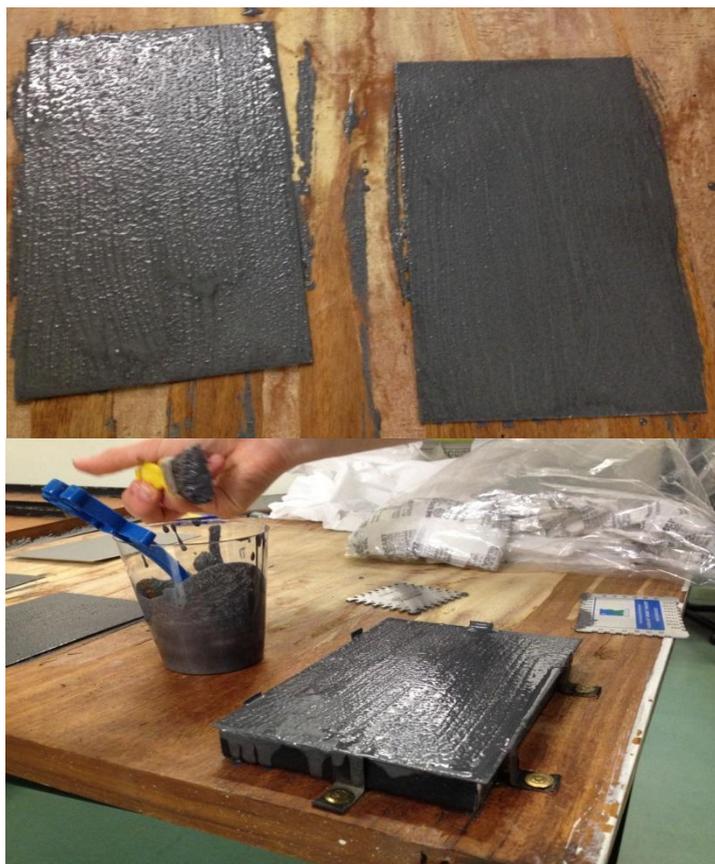


Figura 16. Placas de aço carbono revestidas de uma camada de tinta alquídica aditivada a 20% em massa seca de tinta com microesferas de PCL

A espessura média desejada da camada de tinta com microesferas era da ordem de 250 μm , de modo a cobrir as microesferas de maior tamanho (aproximadamente 100 μm). A fim de controlar a espessura, um medidor de espessura de camadas úmidas de tipo pente foi utilizado ao pintar as placas. Após a secagem parcial da tinta, um aparelho de medição de camada de espessura de tinta seca por ultrassom permitiu verificar a espessura média das camadas, usando a placa jateada sem revestimento como referência. Foi constatado que a espessura média das camadas era inferior ao valor desejado, devido à evaporação do solvente. Portanto, foi decidido aplicar uma segunda camada de tinta sem microesferas sobre o conjunto de placas pintadas. Uma vez obtida a espessura esperada, as bordas de cada placa foram mergulhadas numa tinta epóxi de cor vermelha bem espessa de modo a evitar corrosão das bordas das chapas que não receberam a tinta teste.

3.4.2. Adição das microesferas na tinta epóxi

A tinta epóxi utilizada nos corpos de prova foi também da fabricante “AKZO NOBEL” (marca: Coral – Wandepoxy epóxi catalisável). Essa tinta é composta por dois produtos que devem ser misturados para aplicação da tinta. A parte “A” da tinta compõe a composição das tintas epóxi sem o endurecedor, enquanto que a parte “B” contém o material endurecedor. A proporção dos dois componentes na tinta utilizada foi de 4 em massa de “A” para 1 em massa de “B”.

Primeiramente, foi testada a dissolução das microesferas de PCL numa solução de xileno 80% e álcool iso-butílico 20%, solvente típico utilizado nas tintas epóxi. Verificou-se que o PCL dissolvia-se totalmente neste solvente, mas mesmo não estando mais na forma de microesferas, o teste foi feito misturando 20% da solução de PCL dissolvido em relação à massa de “A” e de “B” da tinta epóxi na parte “A” da tinta epóxi. Em seguida, colocou-se o endurecedor (parte “B”). Nesta fase de manipulação, parecia que a mistura era homogênea e estável e, portanto, resolveu-se pintar dois corpos de prova num único lado. No entanto, notou-se rapidamente que o PCL se separou da tinta epóxi e gerou aglomeração na tinta. Mesmo assim, foi decidido continuar o teste com essas placas para analisar o comportamento da tinta com o estresse térmico. Dois demais corpos de prova foram revestidos de tinta epóxi sem adição de microesferas para servir de base de referência para os testes. De maneira semelhante ao que foi feito com as placas revestidas de tinta alquídica, as bordas das placas revestidas de tinta epóxi foram mergulhadas na mesma tinta epóxi espessa de cor vermelha.

Em seguida, foi substituindo o solvente da tinta epóxi por um diluente EP 50N-2680 composto de componentes aromáticos do fabricante “RESINAR”, também compatível com a tinta epóxi usada, e testada a dissolução das microesferas de PCL dentro desse novo solvente. Ao contrário do teste com a solução de xileno 80% e álcool iso-butílico 20%, as microesferas não se dissolveram neste diluente. 20% em massa de microesferas de PCL foram colocadas em 20% em massa de solvente em relação à massa de “A” e “B” da tinta epóxi e, em seguida, esta mistura (correspondendo a 20% em massa das partes A e B) foi incorporada na parte “A”. Conforme ao que foi realizado para a tinta alquídica, preparou-se duas vezes 50g de tinta, ou seja, usaram-se 40g da parte A, 10g da parte B, 10g de solvente e 10g de

microesferas de policaprolactona. De modo a dispersar de maneira uniforme as microesferas dentro da tinta, a mistura da parte “A” e do solvente contendo as microesferas foi colocada no ultrassom, com 40% de amplitude, durante 20s. Após ultrassom, foi acrescentado o endurecedor (parte “B”). No momento de pintar os corpos de prova, podia-se notar que a tinta era muito viscosa e uma polimerização estava acontecendo. As microesferas ficaram aglomeradas, como o mostra a figura 17.



Figura 17. Placa de aço carbono revestida de tinta epóxi aditivada com microesferas de PCL

3.5. TESTES REALIZADOS PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CORPOS DE PROVA PINTADOS

Os testes quantitativos foram divididos em duas etapas que ocorreram em paralelo, tanto no laboratório de corrosão do departamento de Engenharia Química da USP quanto na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.5.1. Testes realizados na UFRJ

Os corpos de prova que foram enviados para o laboratório de Corrosão da universidade do Rio de Janeiro são:

- Seis placas revestidas com tinta alquídica, sendo três delas aditivadas com microesferas de PCL (Placas A, B, C) e outras três sem microesferas para controle (Placas D,E,F);
- Quatro placas revestidas com tinta epóxi, sendo duas delas aditivadas com microesferas de PCL (Placas X e Y) e outras duas sem microesferas para controle (Placas W e Z);
- Uma amostra de microesferas de PCL para análise.

As espessuras das placas estão detalhadas nas tabelas 1 e 2 abaixo.

Tabela 1. Espessura das camadas de tinta alquídica das placas teste enviadas à UFRJ

Placas	Lado mais espesso		Lado mais fino	
	Média (μm)	Desvio (μm)	Média (μm)	Desvio (μm)
A c/PCL	332	10.64	284	24
B c/ PCL	330	12.08	261	15
C c/ PCL	351	38.16	246	16
D s/ PCL	334	14	146	12
E s/ PCL	269	25.2	194	19
F s/ PCL	255	21.6	152	14

Tabela 2. Espessura das camadas de tinta epóxi das placas teste enviadas à UFRJ

Placas	Espessura	
	Média (μm)	Desvio (μm)
X c/ PCL	231	36
Y c/ PCL	217	31
Z s/ PCL	210	30
W s/ PCL	221	24

As amostras foram submetidas a variações bruscas de temperatura. Foram utilizadas duas cubas operando em temperaturas de 15°C e 85°C preenchidas com solução de NaCl 3,5%. As amostras permaneceram 24h em cada temperatura, contabilizando assim 1 ciclo.

A cuba de aquecimento possui resistências instaladas no fundo e a temperatura foi mantida constante com o auxílio de um termostato e controlador de temperatura. A cuba de resfriamento foi construída em acrílico e encamisada, o resfriamento foi promovido por um banho termostático de circulação externa, conforme é mostrado na Figura 18. As cubas foram recobertas com esferas isolantes para diminuir a perda de calor para o ambiente e promover melhor controle da temperatura, como pode ser observado na Figura 19. A troca das amostras foi realizada removendo manualmente o suporte onde elas estavam (Figura 20). Na Figura 21 pode-se observar o suporte em imersão na cuba.

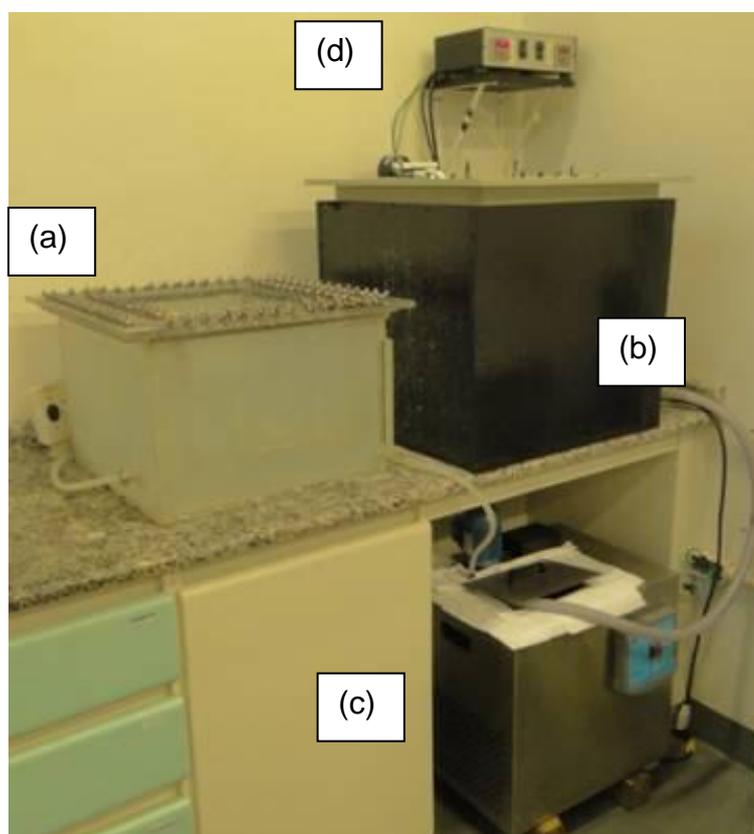


Figura 18. Sistema de choque térmico, composto por: (a) cuba em acrílico (sistema frio), (b) cuba em polipropileno (sistema quente), (c) banho termostático de circulação externa e (d) controlador



Figura 19. Cubas recobertas com esferas isolantes: (a) cuba de resfriamento b) cuba de aquecimento

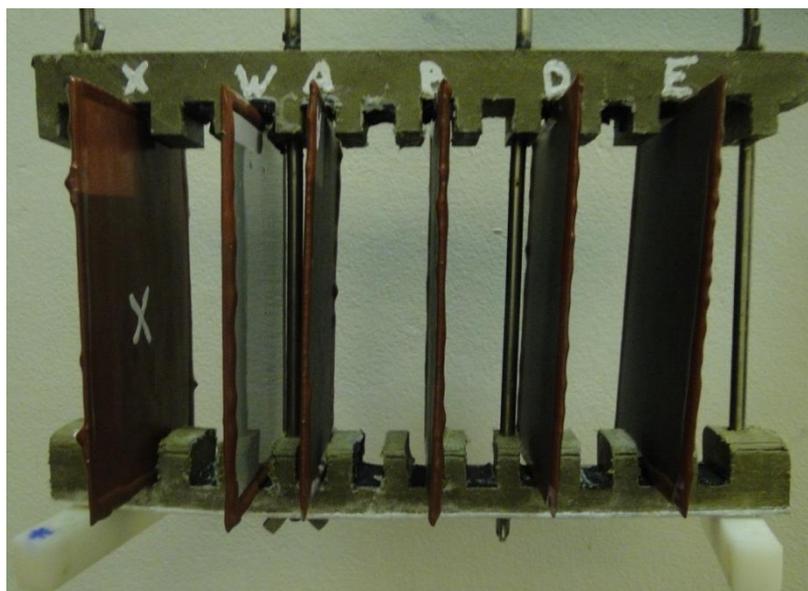


Figura 20. Suporte dos corpos de prova para o ensaio de choque térmico

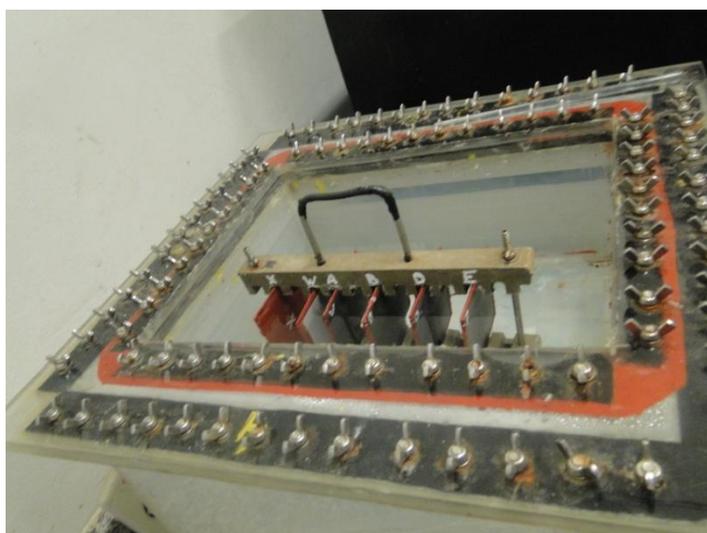


Figura 21. Suporte com as amostras em imersão na cuba de resfriamento

O grau de empolamento foi utilizado para caracterizar o desempenho das amostras envelhecidas no ensaio de choque térmico. O grau de empolamento foi classificado de acordo com a norma ASTM D714 (2009).

A aderência da tinta ao substrato foi medida segundo a Norma ABNT NBR 11003 (2009), antes e depois do ensaio de choque térmico. Sumariamente, o procedimento consistiu em fazer dois cortes em "X", com 40 mm de comprimento, com um estilete de lâmina de 17 mm até chegar ao substrato, com um ângulo de corte de 19°. O menor ângulo formado pelo "X" não deve ser menor que 35° e o ângulo maior não deve ultrapassar 45°. Em seguida, uma fita adesiva de 25mm, com adesão mínima de 55 kgf/mm, foi colada sobre o "X", a fita foi alisada com uma borracha e removida após 3 minutos com um único movimento de arrancamento a 180°. O corte em "X" e a fita colada podem ser observados na Figura 22. Na Figura 23 observa-se o empolamento e o resultado do teste de aderência nas amostras "A" e "B" depois da retirada da fita adesiva.



Figura 22. Metodologia da norma ABNT NBR 11003



Figura 23. Teste de aderência nas amostras "A" e "B" depois da retirada da fita adesiva

3.5.2. Testes realizados na USP

3.5.2.1. Teste qualitativo de choque térmico para recuperação de danos ao revestimento

Os testes de choque térmico tiveram como objetivo observar a recuperação a danos provocados mecanicamente no revestimento de tinta aditivada com as microesferas de PCL. Foram preparadas duas placas de aço carbono com 1 mm de espessura, comprimento 7,5 cm e largura 5 cm. Uma das placas foi revestida com a tinta epóxi já utilizada nos outros testes e a outra placa com a mesma tinta alquídica já especificada. Em ambas as tintas, a adição de 20% de microesferas em base seca também foi considerada. As placas sofreram o mesmo tipo de dano mecânico, conforme as figuras 24 e 25 abaixo.



Figura 24. Dano mecânico em placa com revestimento de tinta alquídica



Figura 25. Dano mecânico em placa com revestimento de tinta epóxi

As placas foram colocadas em uma estufa à temperatura de 85°C e passaram por um ciclo de choque térmico, composto por duas horas na estufa e uma hora em temperatura ambiente. Esse ciclo foi repetido três vezes, de modo que ao fim de cada ciclo os danos foram observados em microscópio ótico para verificação da autorreparação.

3.5.2.2. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Para análise dos testes de impedância, foram preparadas 8 placas de aço carbono com 1 mm de espessura, comprimento 7,5 cm e largura 5 cm, que foram divididas em classificações conforme as tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Condições das placas alquídicas para teste de impedância

Pintura alquídica		
Placa	Condição	
SS	Sem microesferas	Sem choque térmico
SC	Sem microesferas	Com choque térmico
CS	Com microesferas	Sem choque térmico
CC	Com microesferas	Com choque térmico

Tabela 4. Condições das placas epoxídicas para teste de impedância

Pintura epóxi		
Placa	Condição	
SS	Sem microesferas	Sem choque térmico
SC	Sem microesferas	Com choque térmico
CS	Com microesferas	Sem choque térmico
CC	Com microesferas	Com choque térmico

As placas que sofreram choque térmico passaram por um tempo de 6 horas em estufa a 85°C, conforme o teste qualitativo de choque térmico para recuperação de danos ao revestimento indicou que este é um tempo em que já ocorrem mudanças nos danos do revestimento.

3.5.2.3. Teste de dispersão das microesferas em tinta alquídica e epóxi com adição de Silwet

Observando a superfície do revestimento das placas pintadas, as microesferas aglomeraram, já que aparecia uma alta rugosidade. De fato, visto o diâmetro máximo das microesferas de 100 µm, essas não deveriam estar visíveis ao olho nu numa camada de tinta da ordem de 200 µm de espessura, se elas estavam uniformemente distribuídas.

De modo a melhorar a dispersão das microesferas na tinta e, assim, obter uma distribuição mais uniforme das microesferas, testou-se adicionar um “superdispersante”, o Silwet. Ao preparar as tintas, colocaram-se duas gotas de Silwet no solvente junto com as microesferas antes de incorporá-las na tinta. Realizaram-se os testes para a tinta alquídica e epóxi. Para a tinta epóxi, tentou-se o mais rapidamente possível realizar a mistura das microesferas nas partes A e B e aplicar a tinta nos corpos de prova para evitar a dissolução do polímero.

Além disso, outro fator provável na origem da aglomeração das microesferas era a alta proporção de microesferas na tinta. Por conseguinte, diminui-se a porcentagem mássica de microesferas, usando sempre duas gotas silwet, para ver uma diferença de rugosidade e de dispersão das microesferas na superfície dos revestimentos. Para a tinta alquídica, realizaram-se dois revestimentos contendo respectivamente 5% e 10% em massa em base seca de microesferas e para a tinta epóxi, um revestimento contendo 10% em base.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. FORMAÇÃO DE MICROESFERAS DE PCL

O método de recuperação das microesferas de PCL que forneceu o melhor rendimento foi o método de centrifugação seguida de sublimação da água por liofilização. De fato, com este procedimento, obteve-se um rendimento de 90% em média, contra 30-40% em média realizando uma filtração com papel filtro.

No entanto, com o método de centrifugação seguida de liofilização, recupera-se um bloco de microesferas, cuja parte superior tem a textura de espuma, como apresentado na figura 26.



Figura 26. Sólido recuperado após sublimação da água

Notou-se que quanto mais tempo a amostra ficava no equipamento de liofilização, maior era a espessura da espuma. A causa da formação dessa espuma ainda não foi explicada.

Para recuperar um pó uniforme de microesferas, foi preciso desagregar a parte inferior. Porém, mesmo que microesferas possam ser recuperadas com a parte da espuma,

havia sempre pedaços que ficavam grudados. Portanto, é melhor minimizar a quantidade de espuma formada.

Uma amostra do material formado nesse processo visto em microscópio ótico pode ser representada na figura 27 abaixo, onde a dispersão das microesferas de PCL indica que grande parte delas possui diâmetro médio de 20 μm e uma pequena parcela possui diâmetro de 50 μm .



Figura 27. Dispersão das microesferas de PCL analisadas após liofilização em microscópio ótico

O resultado visto no microscópio está de acordo com o desejado, pois a camada de tinta que será aplicada nos corpos de prova terá uma espessura média de aproximadamente 200 μm e, com o tamanho de microesferas obtido, a estrutura da tinta não deverá apresentar alterações ou rugosidade perceptível quando as microesferas forem adicionadas.

4.2. ANÁLISE DAS PLACAS ENVIADAS À UFRJ

4.2.1. Ensaio de Choque térmico

Os ensaios realizados em cada corpo de prova estão resumidos na tabela 5 abaixo.

Tabela 5. Distribuição das amostras nos ensaios

Mapa das amostras		Ensaio
A	Alquídica com esferas	Choque térmico
B		
C		Impedância inicial e aderência
D	Alquídica sem esferas	Choque térmico
E		
F		Impedância inicial e aderência
X	Epóxi com esferas	Choque térmico
Y		Impedância inicial e aderência
W	Epóxi sem esferas	Choque térmico
Z		Impedância inicial e aderência

As fotos dos corpos de prova que foram para o ensaio de choque térmico se encontram nas figuras 28 a 33. O ensaio de choque térmico foi encerrado após 3 ciclos visto que o processo de deterioração já era evidente.

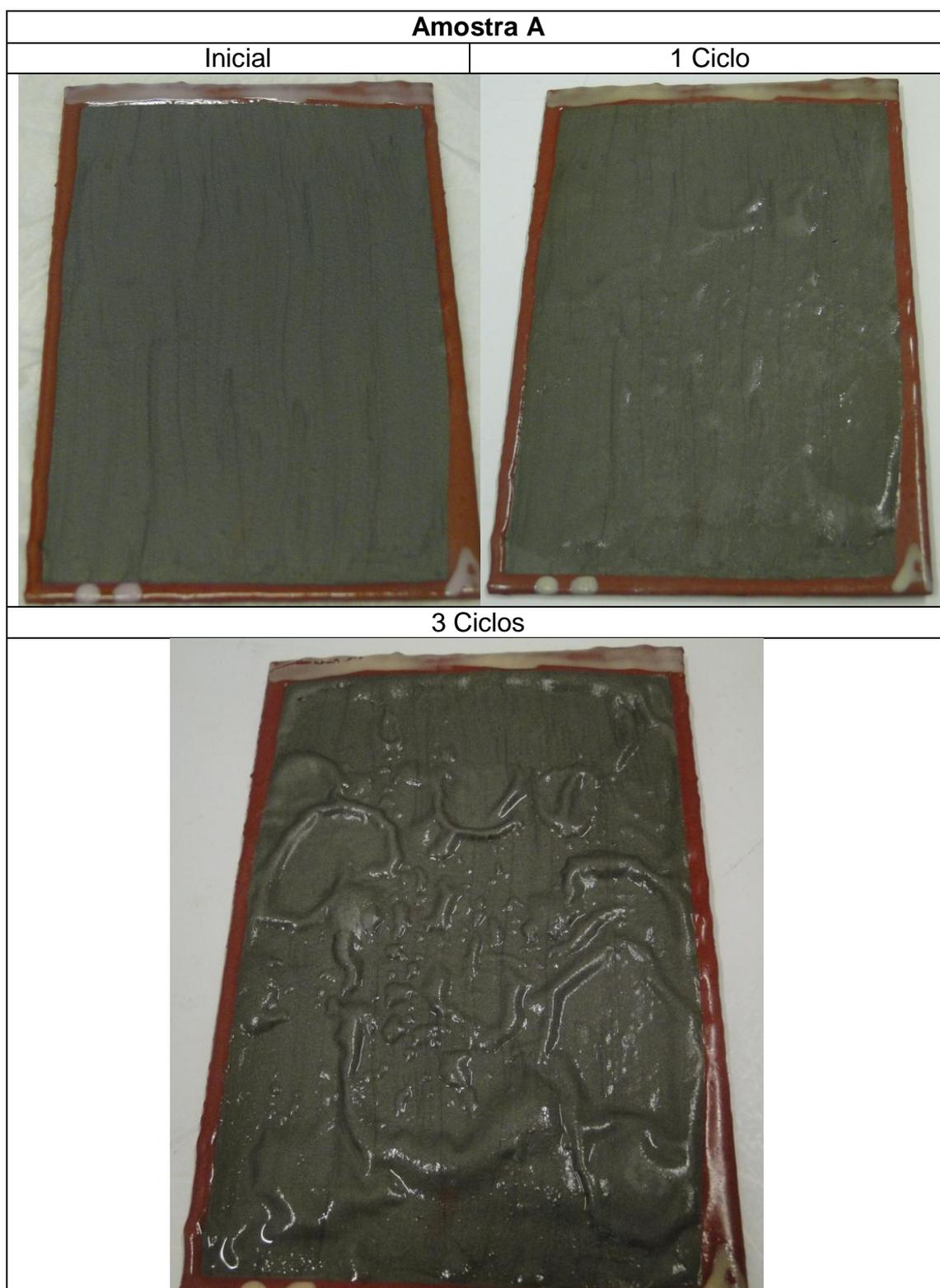


Figura 28. Amostra alquídica "A" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos

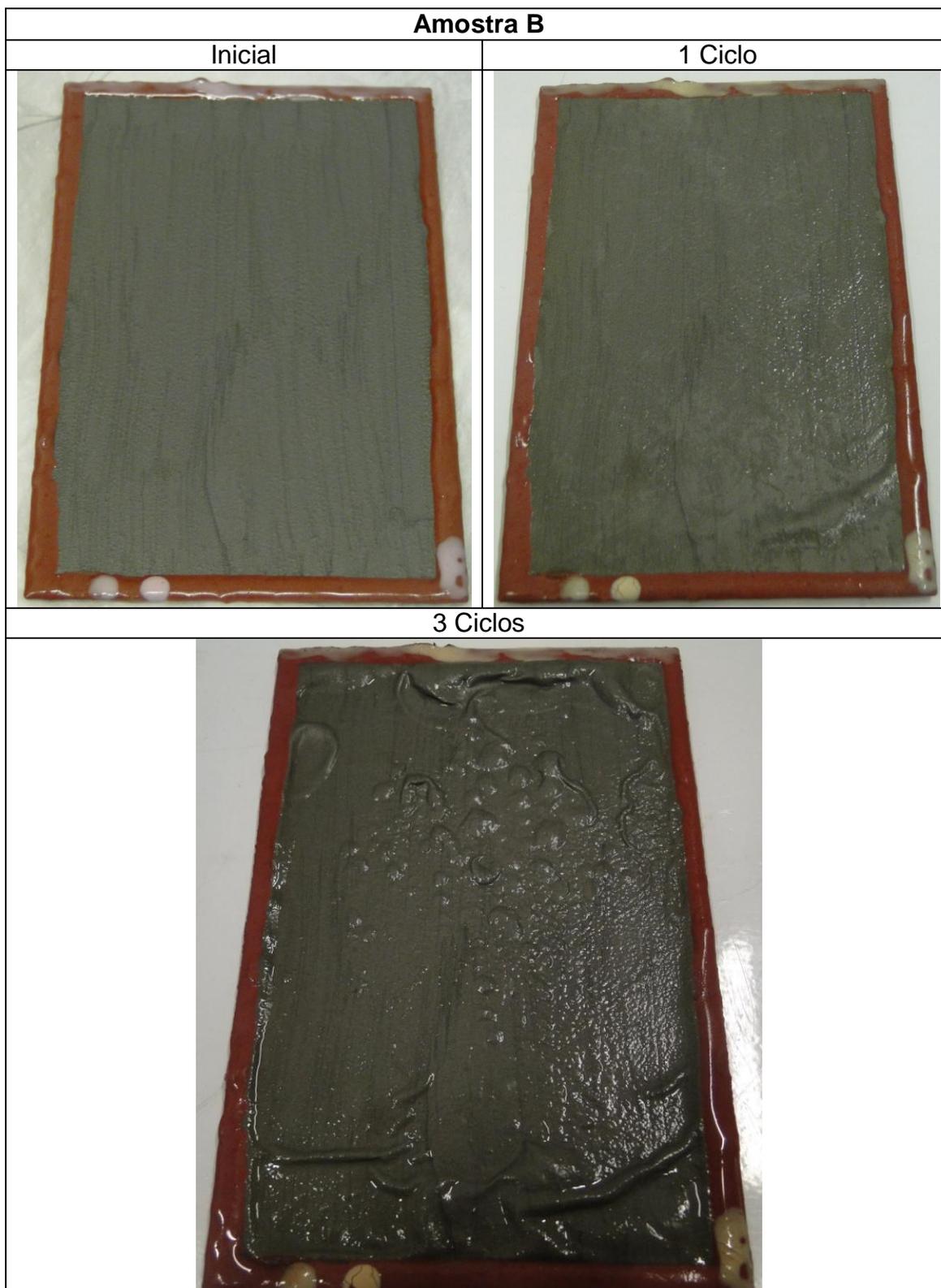


Figura 29. Amostra alquídic "B" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos

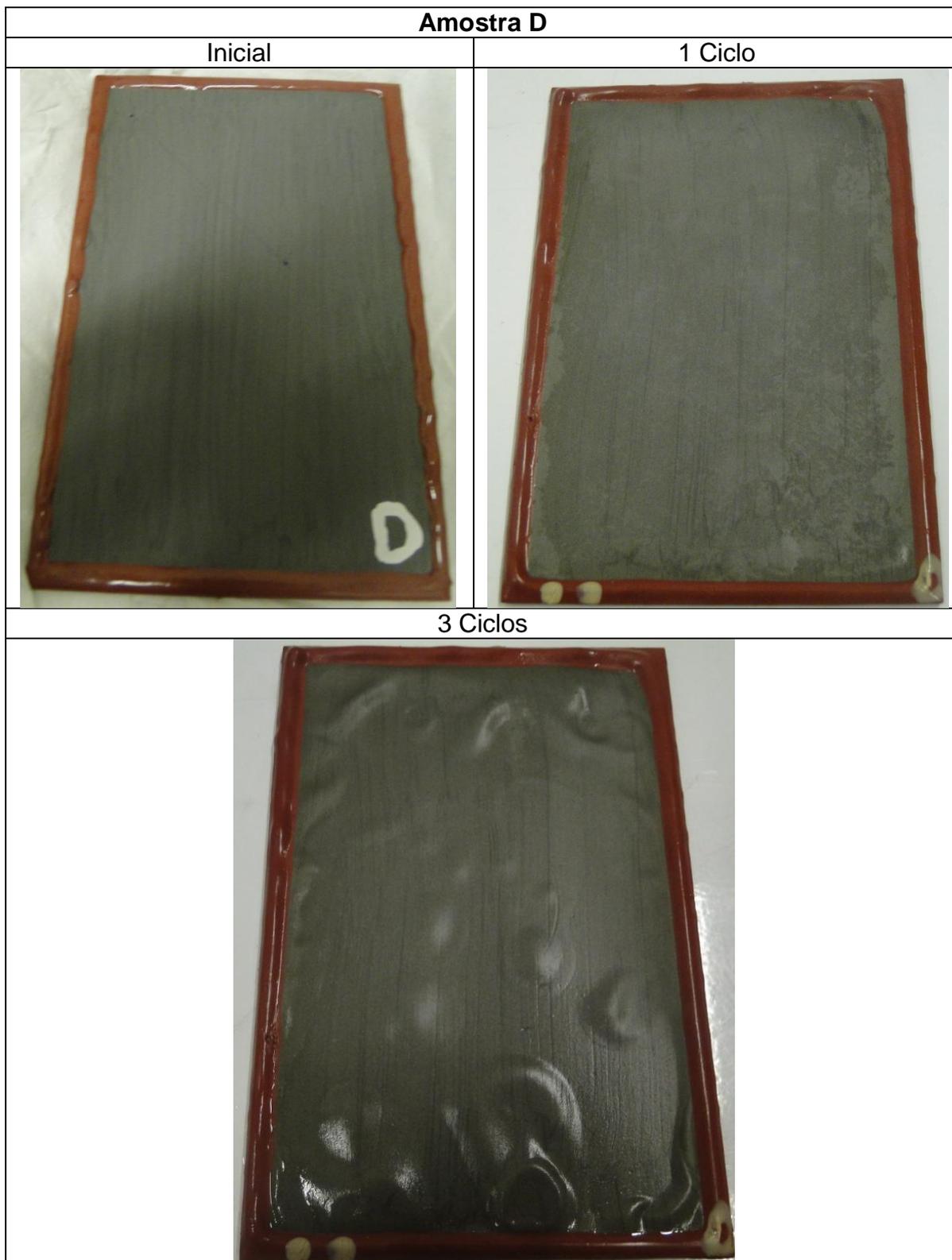


Figura 30. Amostra alquídica "D" sem microesferas de PCLantes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos



Figura 31. Amostra alquídica "E" sem microesferas de PCLantes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos

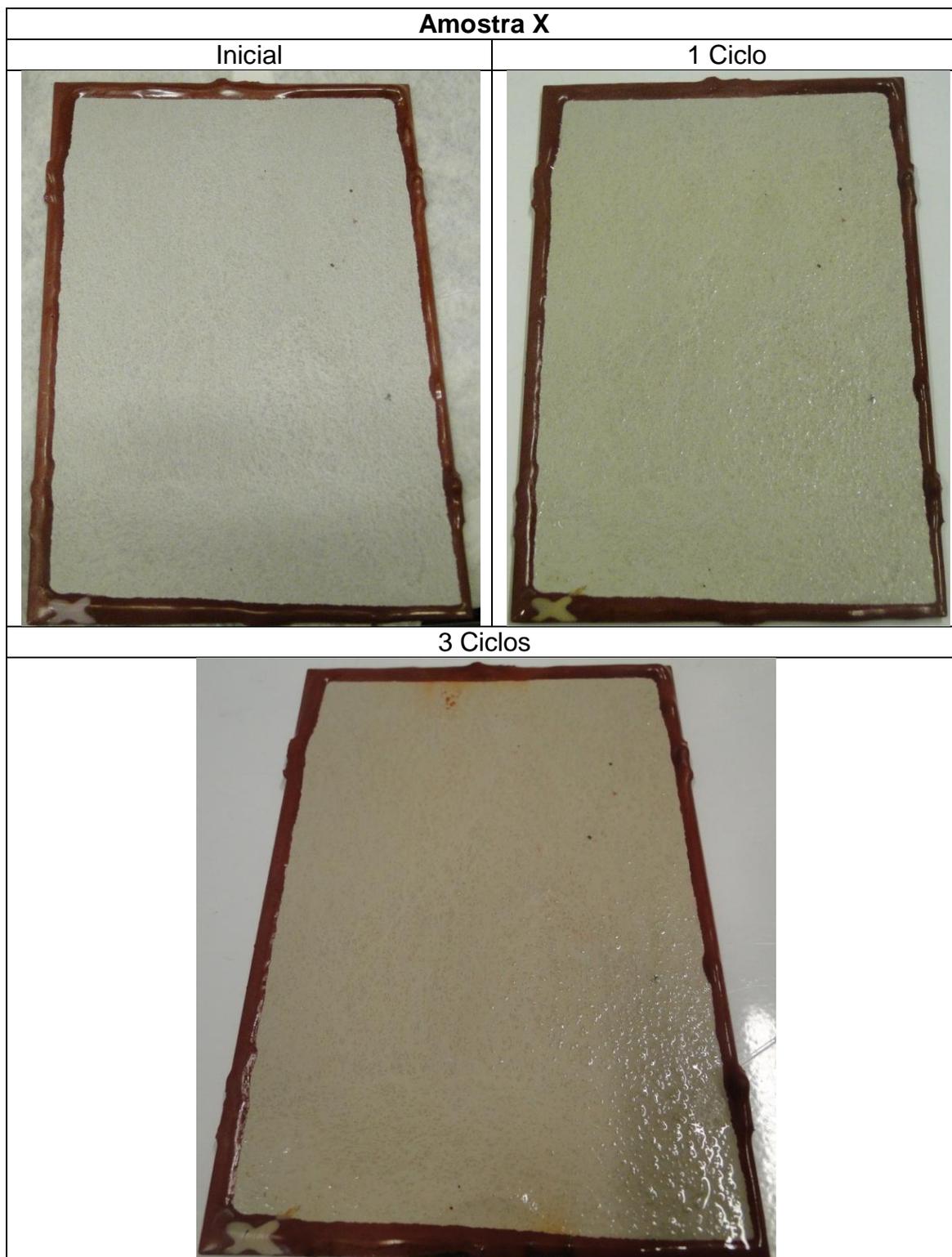


Figura 32. Amostra epóxi "X" com microesferas de PCL antes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos

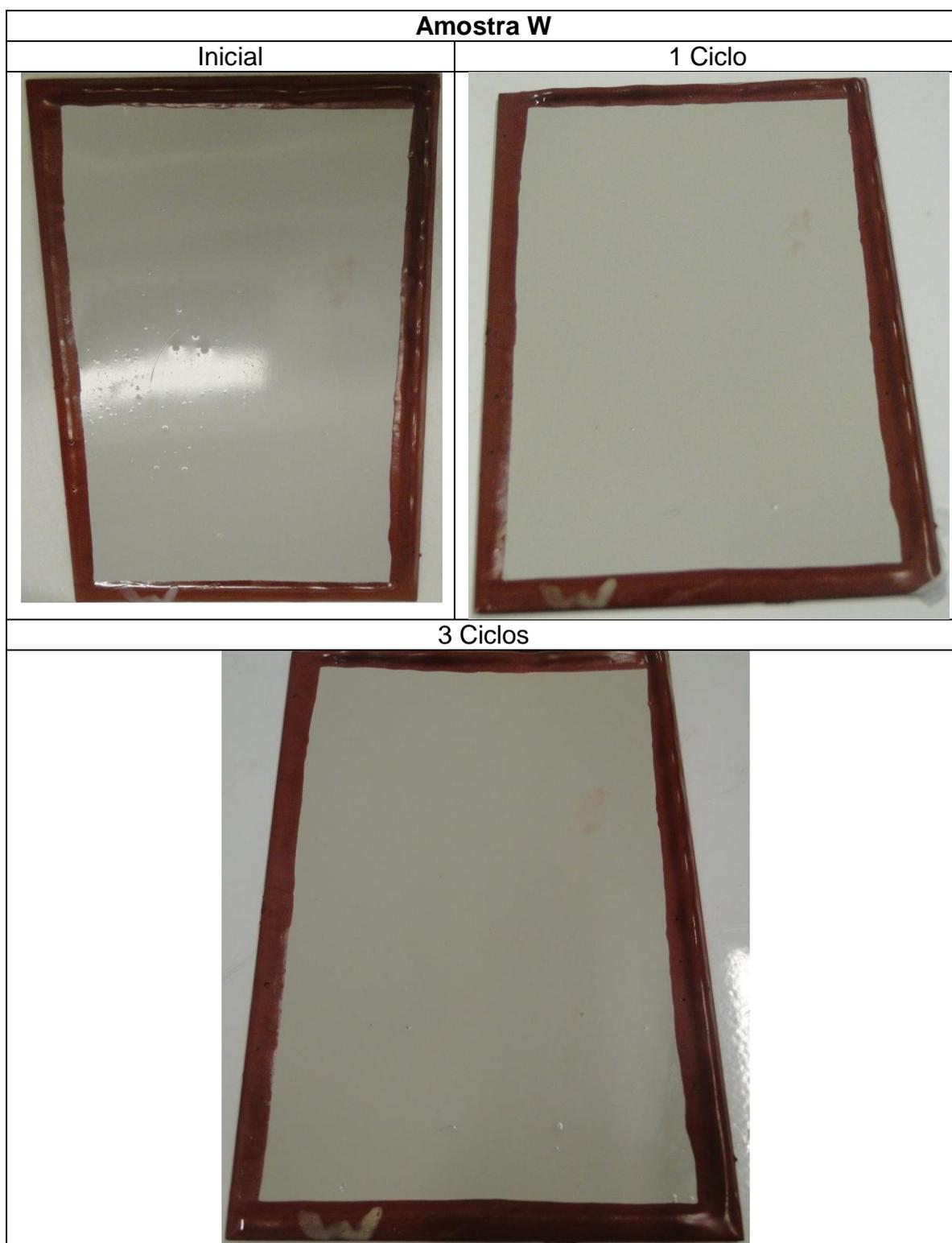


Figura 33. Amostra epóxi "W" sem microesferas de PCLantes do choque térmico (inicial), após 1 e 3 ciclos

O grau de empolamento dos corpos de prova envelhecidos no choque térmico encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. Grau de empolamento dos corpos de prova envelhecidos

Amostras submetidas ao ensaio de choque térmico	
Corpo de prova	Grau de empolamento
A alquídica com esferas PCL	No.2D
B alquídica com esferas PCL	No.2D
D alquídica sem esferas PCL	No.2F
E alquídica sem esferas PCL	No.2F
W epóxi sem esferas PCL	Sem empolamento
X epóxi com esferas PCL	No.8D

Segundo a norma ASTM D714, após os testes de choque térmico, conclui-se que o revestimento com tinta alquídica apresenta maior tamanho e densidade de empolamento que as pinturas epóxi, pois grau de empolamento número 2 indica tamanhos maiores de empolamento. Confirma-se aqui a resistência maior ao empolamento das tintas epóxi.

Em relação à aderência das tintas, a tabela 7 mostra o comportamento da aderência da tinta alquídica sem passar por choque térmico. Percebe-se que a aditivação das microesferas não alterou o resultado de aderência. A classificação Y_0 da norma NBR 11003 é o grau mais alto de aderência da tinta.

Tabela 7. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL. Ambos os corpos sem passar por choque térmico

Corpo de prova	Aderência
C Alquídica com PCL	Y_0
F Alquídica sem PCL	Y_0

A tabela 8 abaixo mostra que, após o choque térmico, as placas que sofreram aditivação de microesferas de PCL piorou o desempenho da aderência da tinta epóxi. Houve destacamento acima de 6 mm em um lado ou em ambos os lados da interseção.

Tabela 8. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL. Ambos os corpos sem passar por choque térmico

Corpo de prova	Aderência
Y Epóxi com PCL	Y ₄
Z Epóxi sem PCL	Y ₀

Os resultados após o choque térmico para os revestimentos de tinta alquídica e epóxi estão indicados nas tabelas 7 e 8.

Tabela 9. Resultados de aderência da tinta alquídica com e sem aditivação de microesferas de PCL, após o ensaio de choque térmico

Corpo de prova	Aderência
A Alquídica com PCL	Y ₄
B Alquídica. com PCL	Y ₄
D Alquídica sem PCL	Y ₄
E Alquídica sem PCL	Y ₄

Conclui-se que, após o choque térmico, as placas aditivadas com microesferas na tinta alquídica têm o mesmo resultado de aderência que as placas sem as microesferas. Após o choque térmico, a aderência da tinta alquídica é sempre baixa para a tinta alquídica, o que confirma a sua baixa resistência a ambientes corrosivos.

Tabela 10. Resultado de aderência da tinta epóxi com e sem aditivação de microesferas de PCL, após o ensaio de choque térmico

Corpo de prova	Aderência
X Epóxi com PCL	Y4
W Epóxi sem PCL	Y ₀

A tabela 10 acima mostra que a aditivação das microesferas de PCL piorou o resultado de aderência da tinta epóxi após o choque térmico. Sem a aditivação, a tinta epóxi continua com alta aderência. Comparando o desempenho das tintas alquídica e epóxi, segundo a norma NBR 11003, a tinta epóxi apresenta melhores resultados e possui maior aderência à tinta. Contudo, a aditivação das microesferas de PCL não interfere no desempenho da tinta alquídica e piora o desempenho da tinta epóxi.

4.3. ANÁLISE DAS PLACAS QUE SOFRERAM TESTE DE CHOQUE TÉRMICO NA USP



Figura 34. Dano mecânico antes de choque térmico em placa com revestimento de tinta alquídica

Choque
térmico
em estufa
na USP

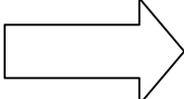


Figura 35. Dano mecânico após choque térmico em placa com revestimento de tinta alquídica



Figura 36. Dano mecânico antes de choque térmico em placa com revestimento de tinta epóxi

Choque
térmico
em estufa
na USP

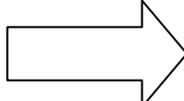


Figura 37. Dano mecânico após choque térmico em placa com revestimento de tinta epóxi

As figuras 34 e 35 mostram o resultado dos revestimentos de tinta alquídica aditivada com microesferas de PCL com dano mecânico antes e após o teste de choque térmico, respectivamente. As figuras 36 e 37 mostram para a tinta epóxi a mesma análise.

Observa-se nas figuras 34 a 37 o resultado após o choque térmico nos corpos de prova. A tinta alquídica sofre escurecimento no revestimento, mas a recuperação ao dano não se mostra evidente. O resultado é similar para a tinta epóxi. Aparentemente, em escala macroscópica não há resultado de cura do dano mecânico realizado. No entanto, a análise em microscópio ótico revela algumas mudanças na estrutura do dano, que estão detalhadas a seguir.

4.3.1. Choque térmico na tinta alquídica

Ao sofrer o dano mecânico, o revestimento de tinta alquídica passou por um ciclo térmico descrito na metodologia para estimular a autorreparação. Nota-se em análise no microscópio ótico antes do ciclo que o dano é profundo e que as esferas estão dispersas na camada de tinta, conforme a figura 38 abaixo.

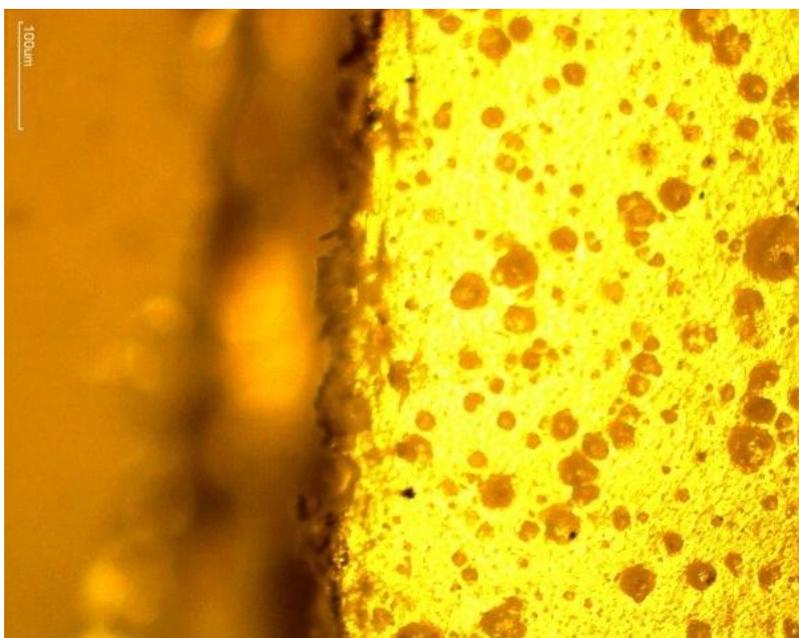


Figura 38. Análise do dano provocado em tinta alquídica antes do ciclo térmico (microscópio 10x)

A análise no microscópio após os dois primeiros ciclos térmicos não apresentou resultados significativos em relação à reparação ao dano. Os primeiros sinais de reparação começam a aparecer após o segundo ciclo, quando a placa já passou por 4 horas de estufa. Na figura 39, pode-se observar que o dano já está menos profundo, comprovando a atuação do polímero na recuperação da tinta ao dano.

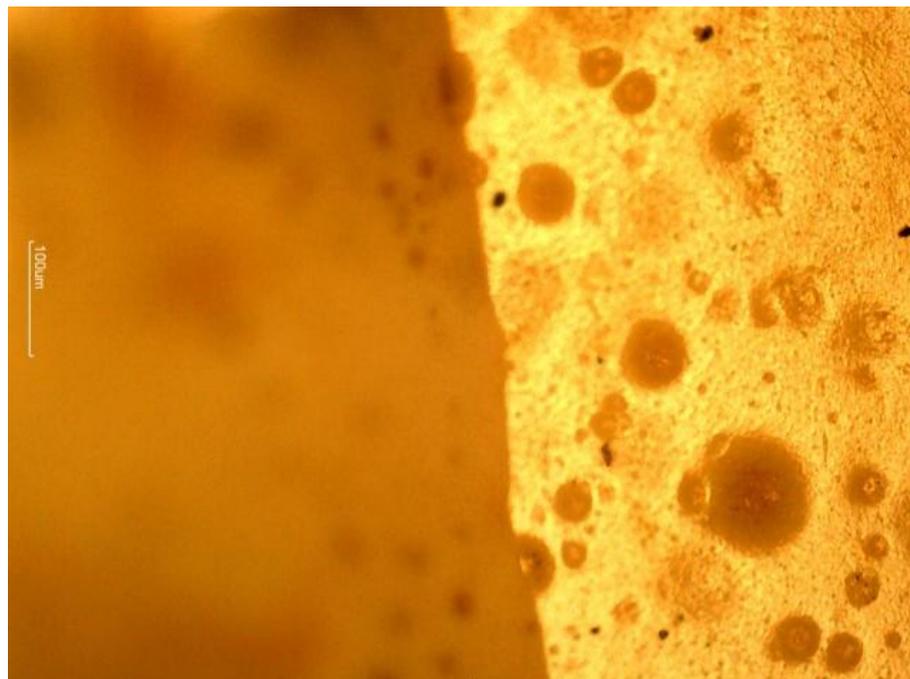


Figura 39. Dano na tinta alquídica após 4 horas em estufa (microscópio 10x)

4.3.2. Choque térmico na tinta epóxi

Os resultados do estresse térmico sobre a tinta epóxi com microesferas são apresentados na figuras 40 e 41 abaixo.

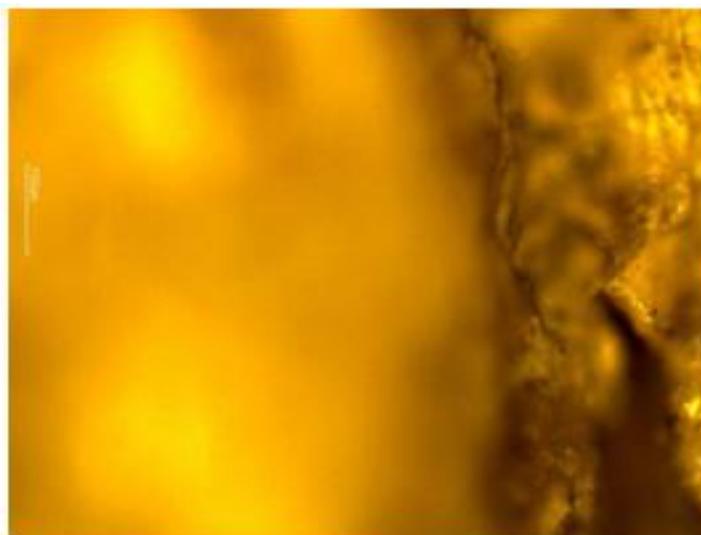


Figura 40. Análise do dano provocado em tinta epóxi com microesferas antes do ciclo térmico (microscópio 5x)

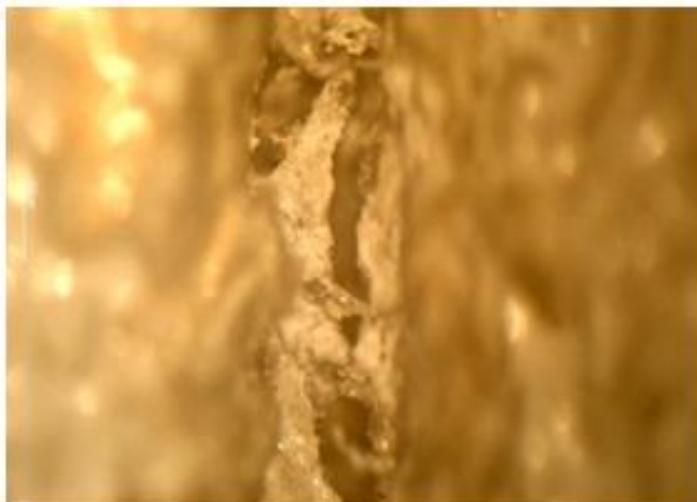


Figura 41. Análise do dano provocado em tinta epóxi com microesferas depois de 6 horas na estufa (microscópio 10X)

Nas imagens 40 e 41 do dano, observa-se que, antes do tratamento térmico, a trinca é evidente e atingiu o aço, pois são vistos brilhos no fundo do defeito. Após 6 horas na estufa, percebe-se que a trinca tem a sua superfície parcialmente preenchida devido ao comportamento termoplástico do polímero. Portanto, tem-se a impressão de que a ação de autorreparação ocorreu de maneira parcial. Esta recuperação parcial pode ser explicada pela severidade do dano realizado, e que, provavelmente em um dano menos profundo poderia ser mais evidente a autorreparação do substrato.

4.4. ANÁLISE DOS TESTES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

4.4.1. EIE das placas com tinta alquídica

Os resultados dos testes de impedância para a tinta alquídica podem ser observados nas figuras 42 a 46 abaixo:

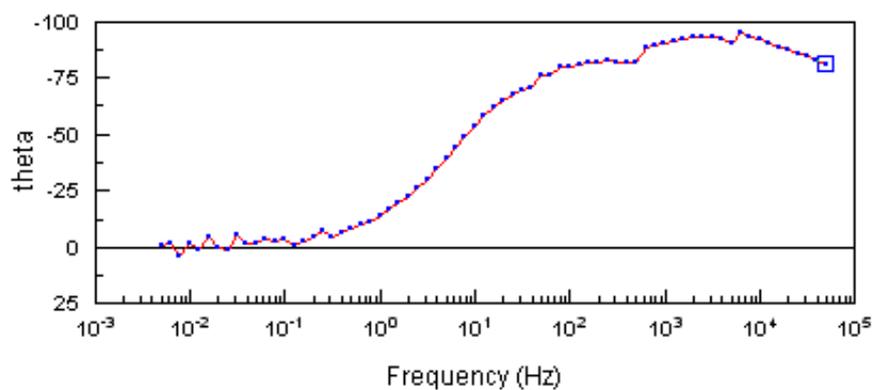
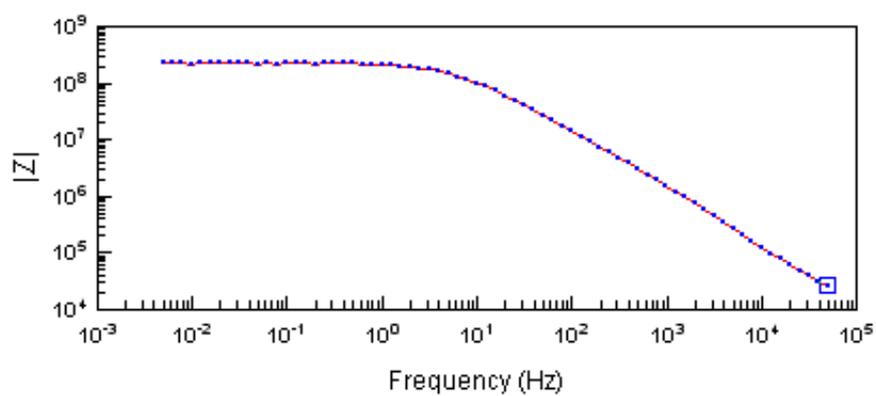
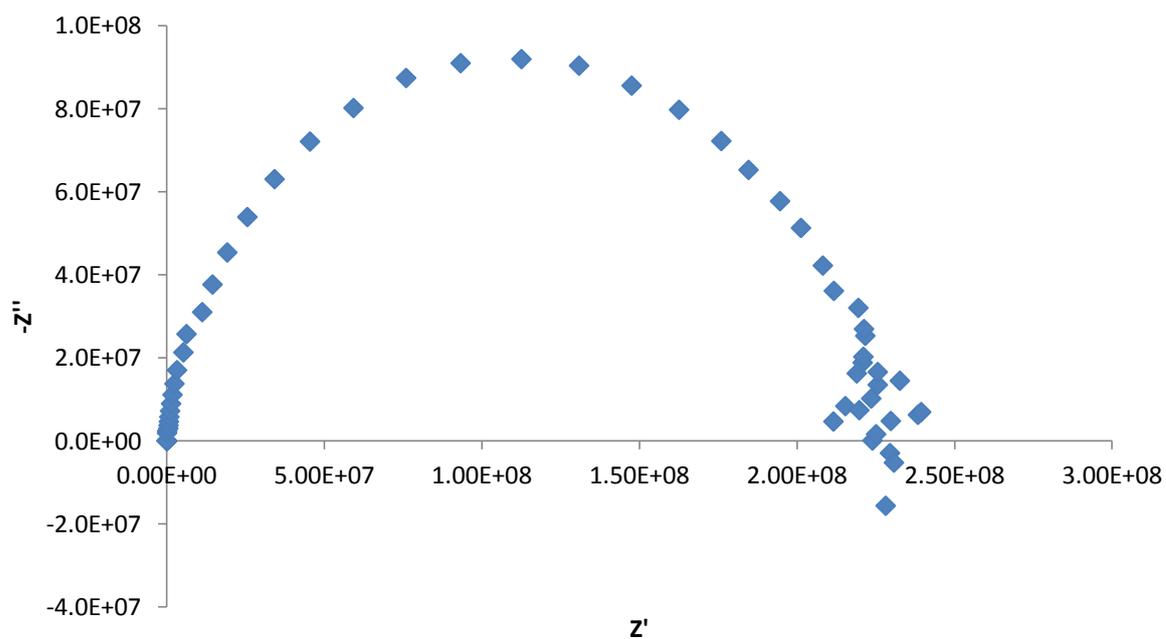


Figura 42. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SS – sem microesferetas de PCL e sem choque térmico em meio de solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ NaCl

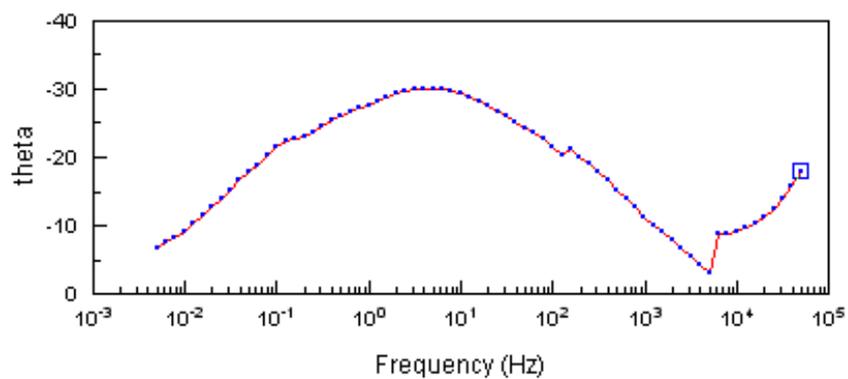
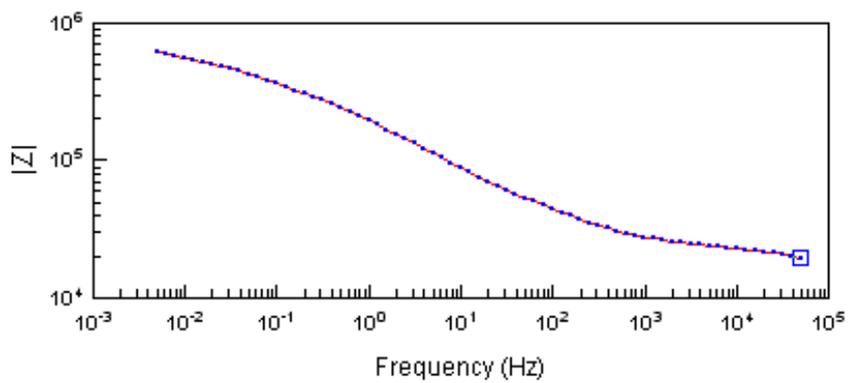
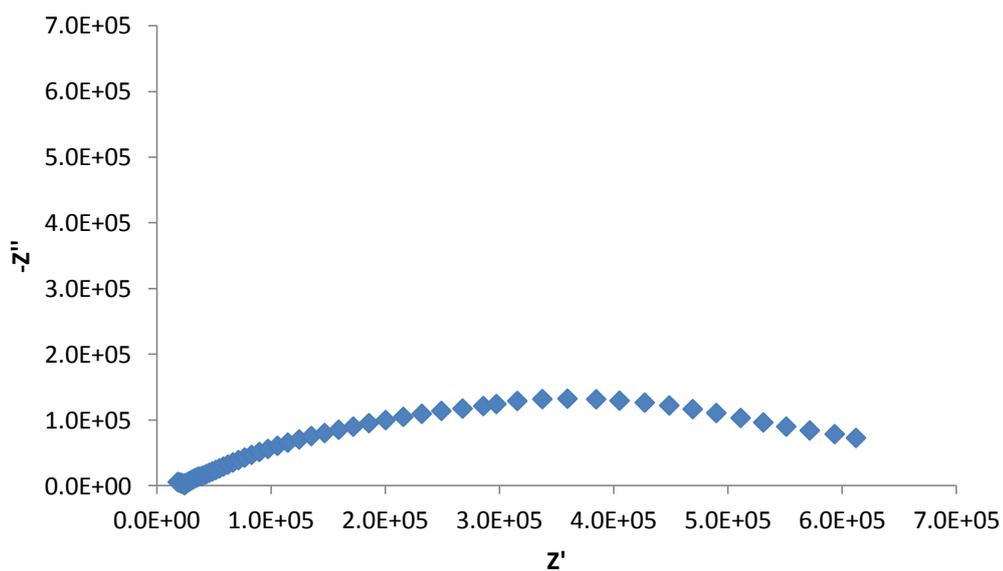


Figura 43. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CS – com microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

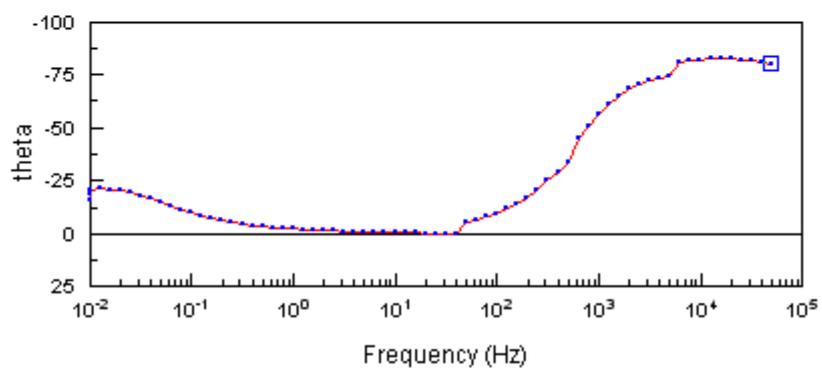
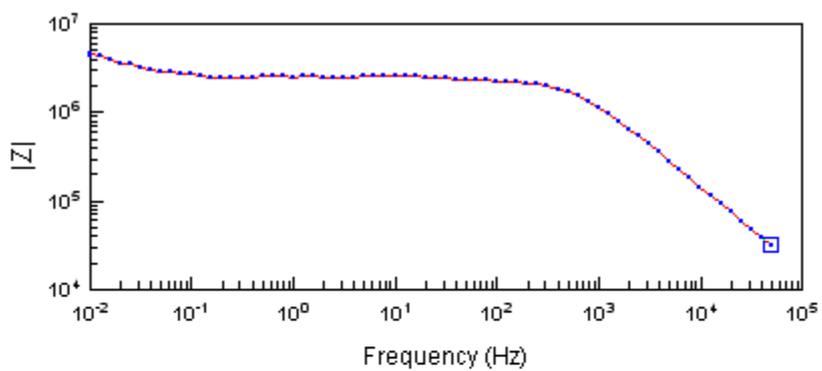
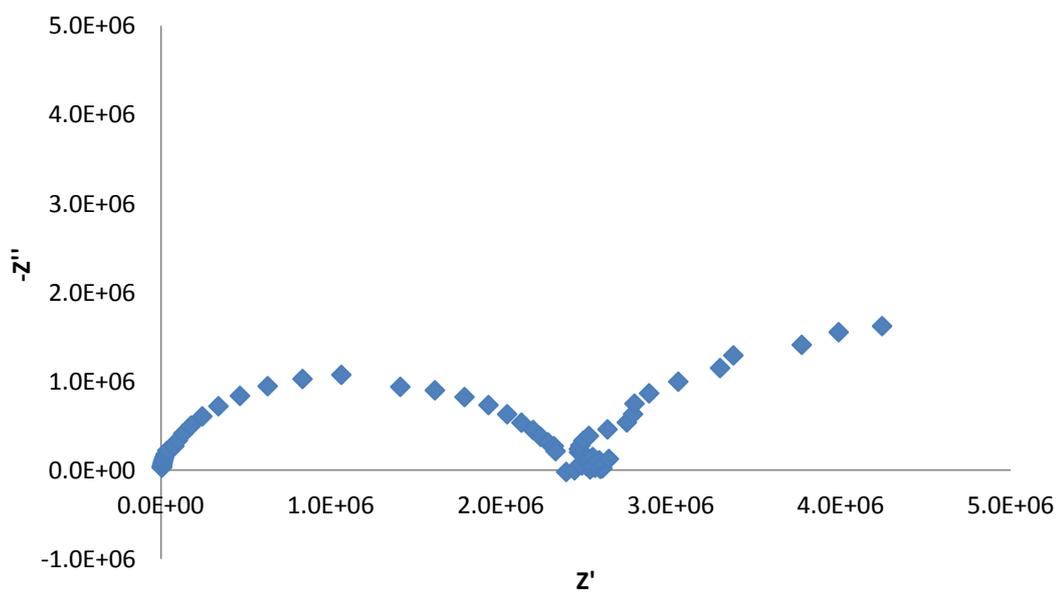


Figura 44. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SC – sem microsferas de PCL e com choque térmico em meio de solução $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

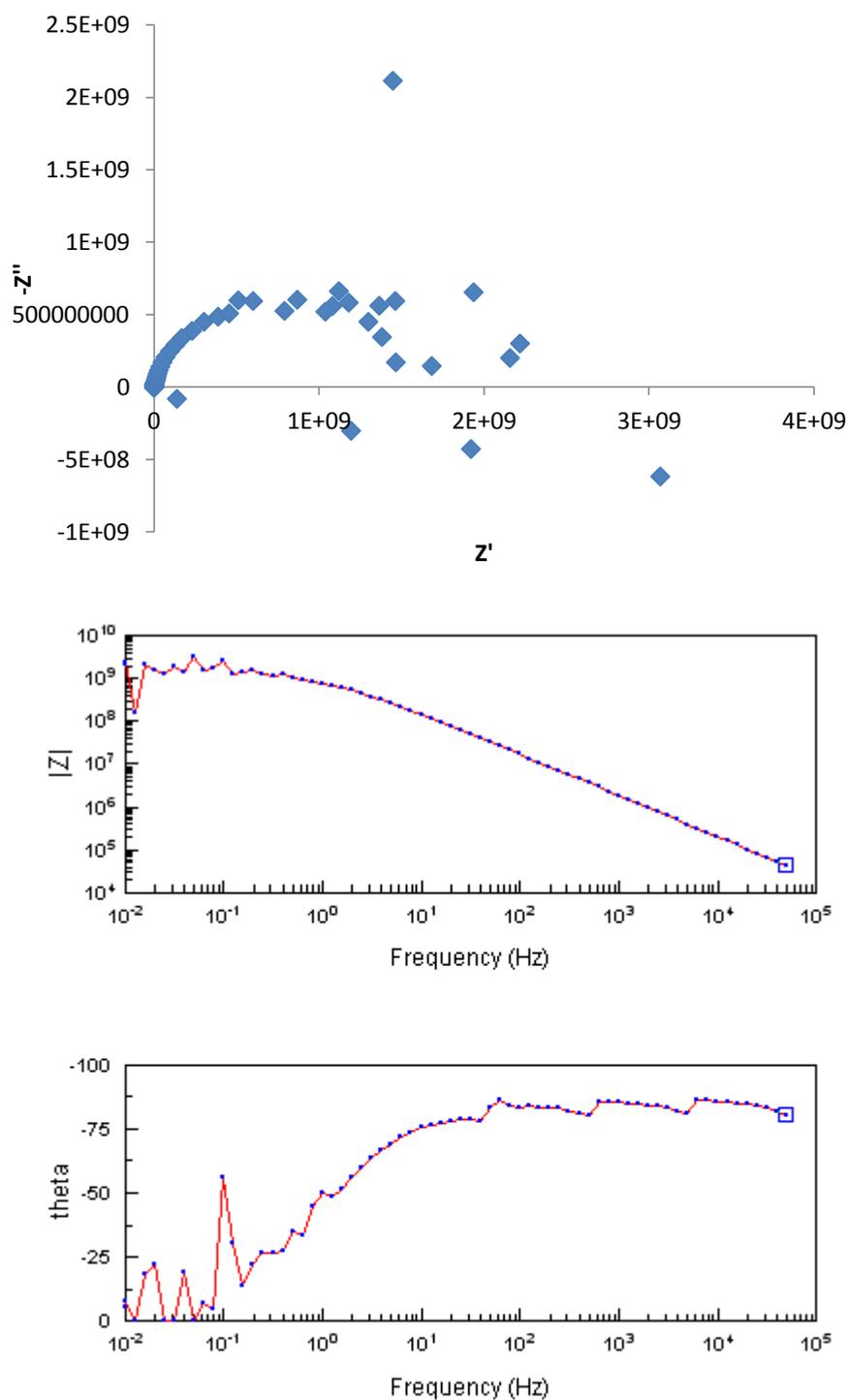


Figura 45. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CC - com microesferas de PCL e com choque térmico em meio de solução $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

Observa-se que os pontos finais no diagrama de Nyquist para a placa com tinta CC apresentam muita dispersão. Provavelmente houve um problema de leitura com o

potenciostato, já que o sistema estava em regime estacionário, conforme a figura abaixo.

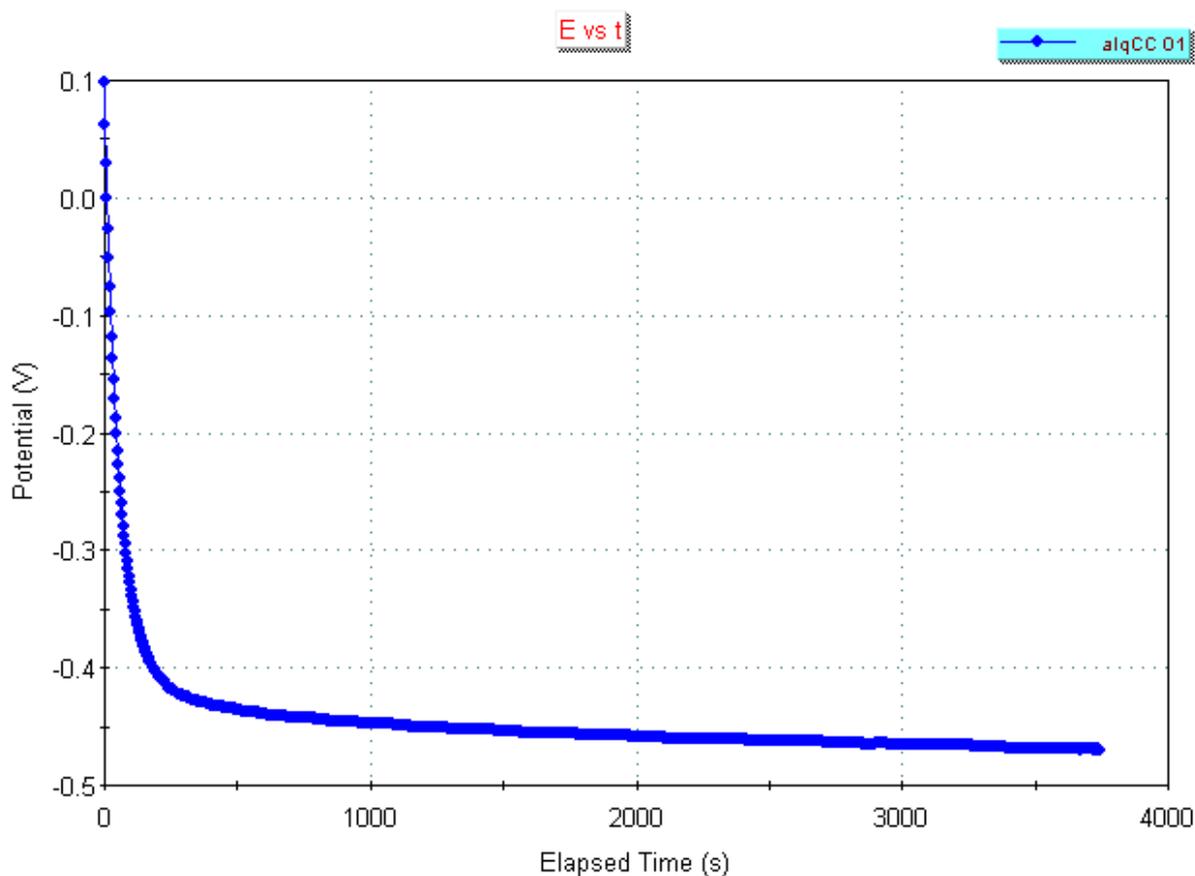


Figura 46. Medida do potencial da placa com tinta alquílica CC com o tempo, indicando estabilização após 1 hora de ensaio

O teste de EIE nas placas que não sofreram choque térmico (figuras 42 e 43) mostra que não houve melhora nos valores de impedância na placa com aditivação de microesferas de (CS). Pelo contrário, quando não há choque térmico a impedância da tinta sem microesferas tem ordem de 10^8 , enquanto que com a aditivação de microesferas esse valor passa para 10^5 . Conclui-se assim que sem sofrer choque térmico, a aditivação das microesferas diminui a resistência da tinta alquílica à corrosão. Isso ocorre porque as microesferas serão pontos a enfraquecer a resistência global da tinta.

Entretanto, comparando-se os valores de impedância nas placas que sofreram o choque térmico (figuras 44 e 45), a figura da placa com tinta alquílica aditivada com microesferas (CC) mostra valores de impedância da ordem de 10^9 , enquanto que a

placa com tinta alquídica sem microesferas (SC) é da ordem de 10^6 . Pode-se concluir, portanto, que houve melhora da resistência à corrosão com a aditivação das microesferas na tinta alquídica quando houve choque térmico. De fato, o choque térmico provoca aumento da viscosidade do polímero, o que torna possível que ocorra reparação ao dano provocado, o que irá aumentar a resistência à corrosão das tintas aditivadas com microesferas de polímero, conforme indicado pelos diagramas de EIE.

4.4.2. EIE das placas com tinta epóxi

Os resultados dos testes de impedância para a tinta alquídica podem ser observados nas figuras 47 a 51 abaixo:

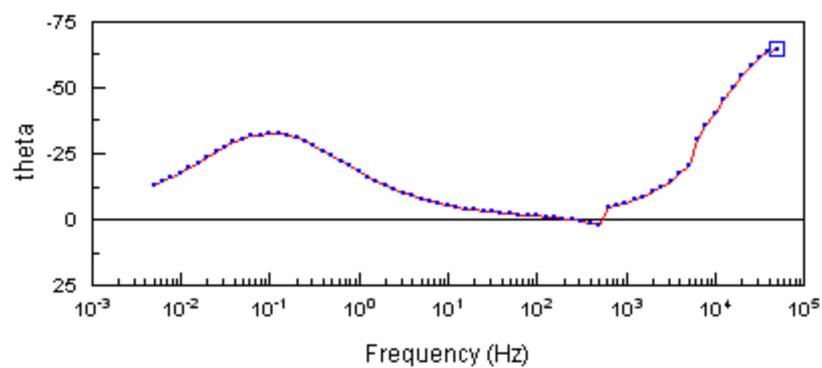
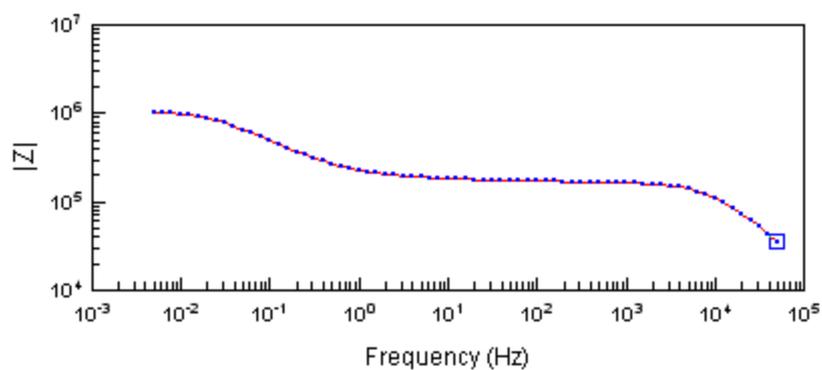
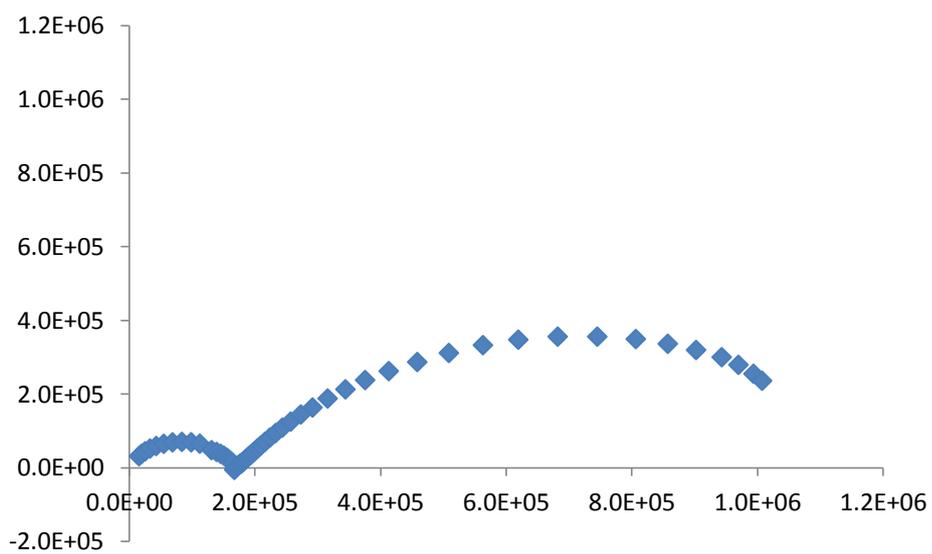


Figura 47. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta epoxi SS – sem microesferas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1molL⁻¹ NaCl

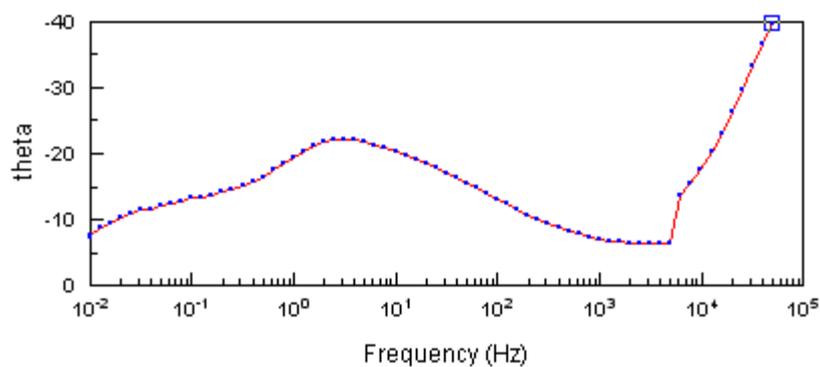
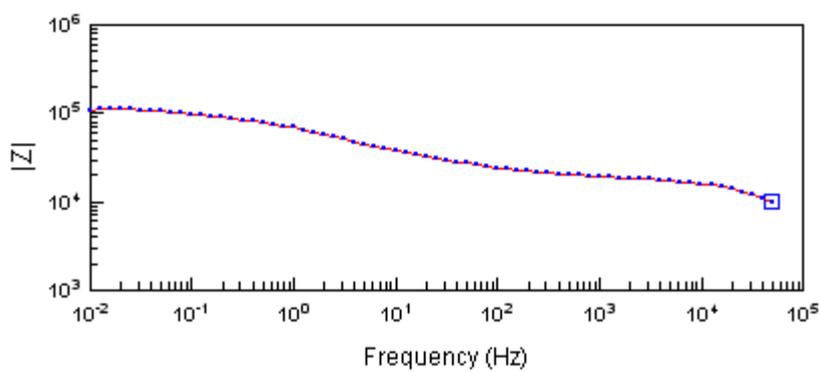
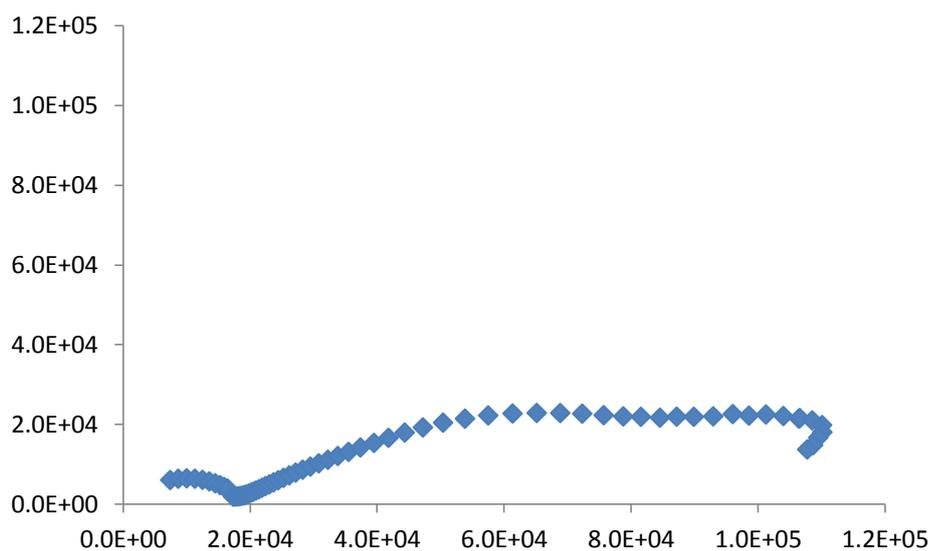


Figura 48. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta epóxi CS – com microesferetas de PCL e sem choque térmico em meio de solução 0,1molL⁻¹ NaCl

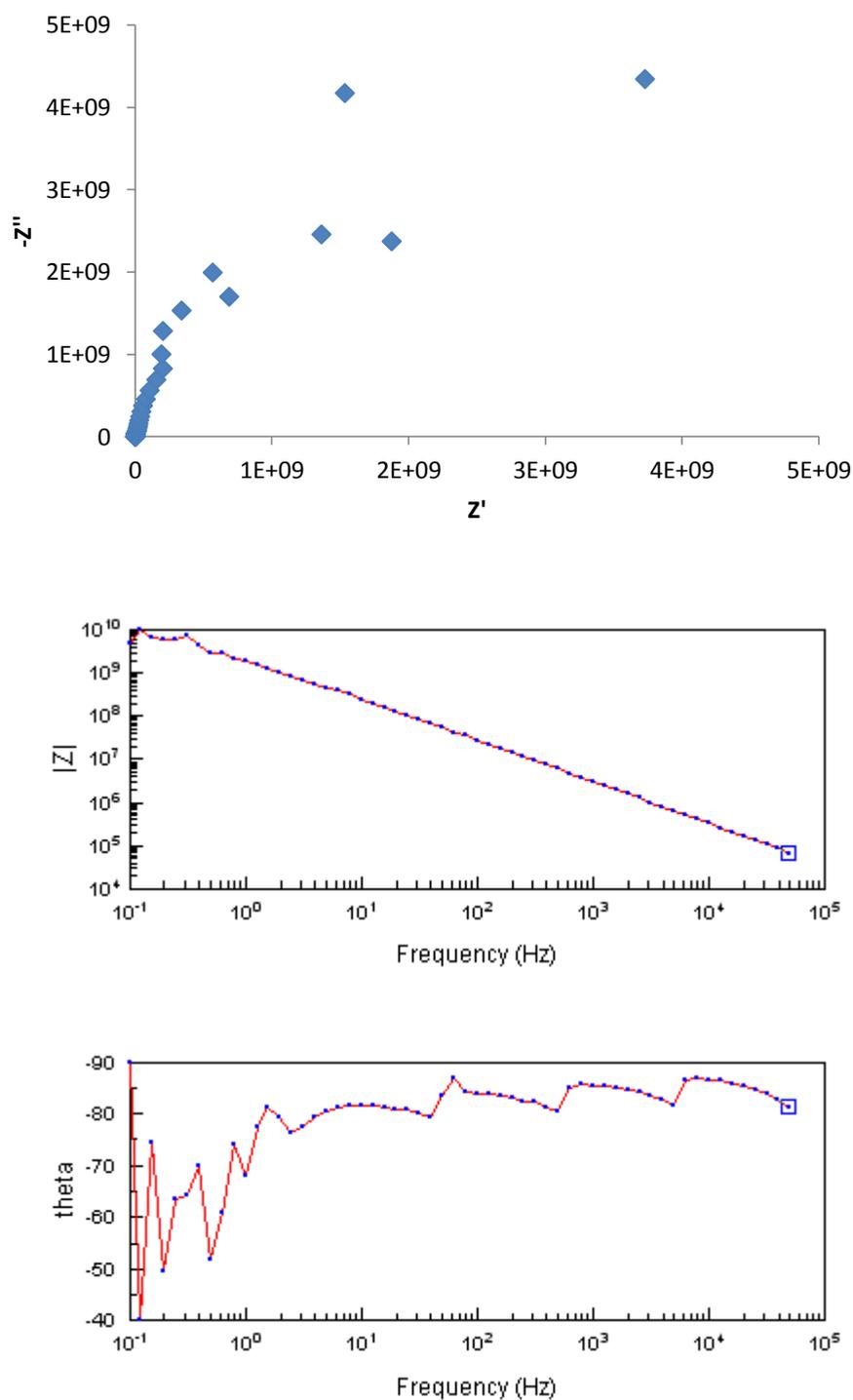


Figura 49. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica SC – sem microesferetas de PCL e com choque térmico em meio de solução $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

Observa-se que houve problemas na medida dos pontos finais no diagrama de Nyquist para a placa com tinta epóxi SC. Provavelmente ocorreu instabilidade do sistema de medida, pois a figura 50 abaixo mostra que o potencial já estava estável.

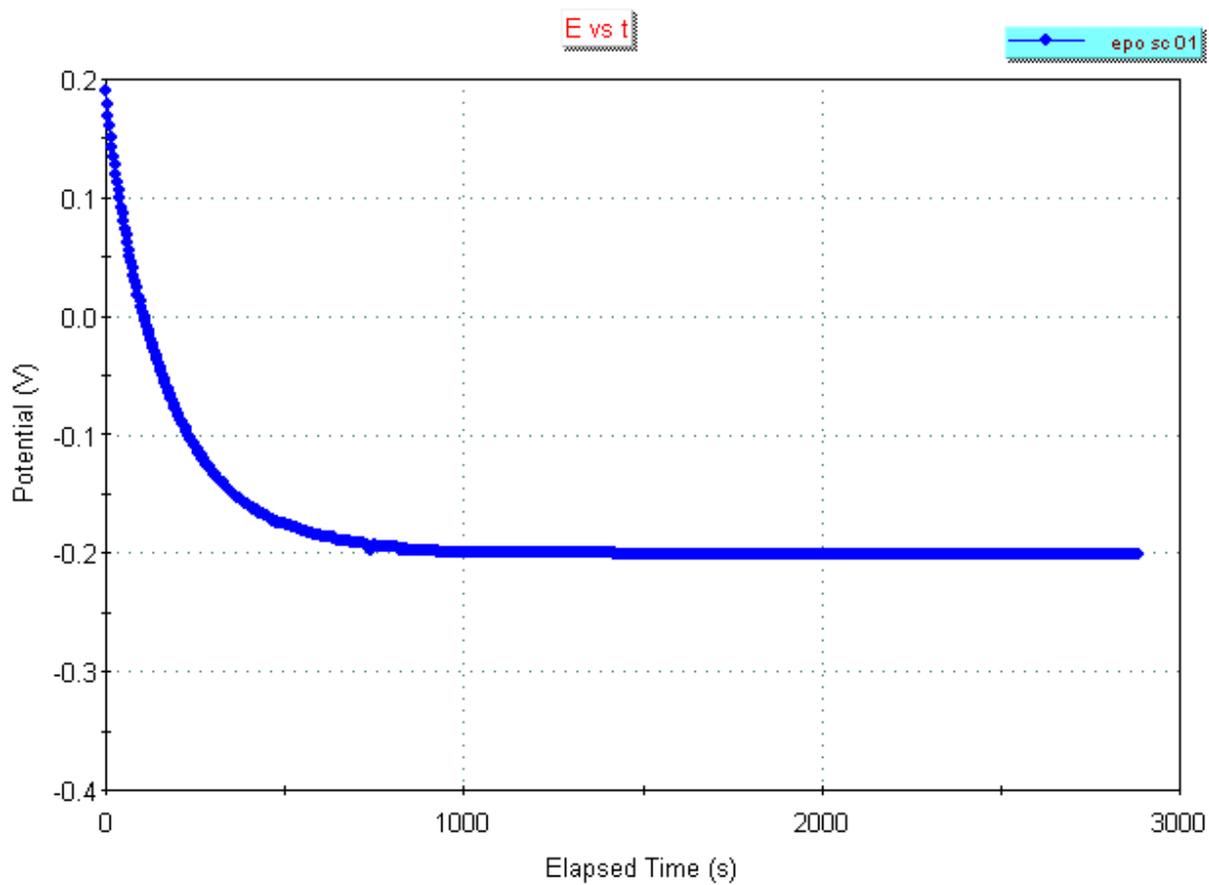


Figura 50. Medida do potencial da placa com tinta epóxi SC com o tempo, indicando estabilização após 1 hora de ensaio

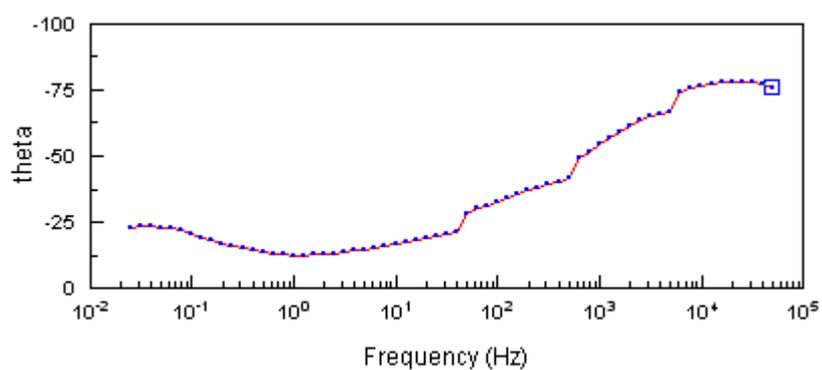
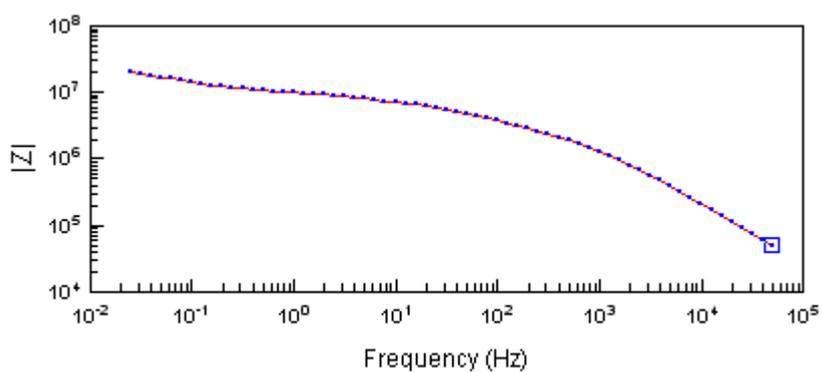
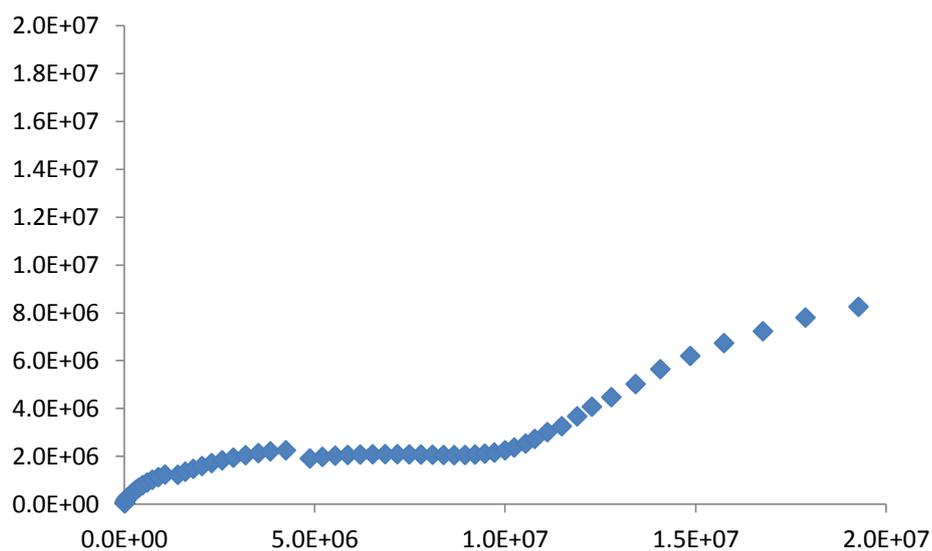


Figura 51. Diagramas de EIE para aço revestido com tinta alquídica CC – com microesferetas de PCL e com choque térmico em meio de solução $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

O resultado sem a realização de choque térmico da tinta epóxi é similar ao realizado com a tinta alquídica. O teste de EIE nas placas que não sofreram choque térmico (figuras 47 e 48) mostra que não houve melhora nos valores de impedância na placa com aditivação de microesferas de (CS). Pelo contrário, quando não há choque térmico (placa SS) a impedância da tinta sem microesferas tem ordem de 10^6 , enquanto que com a aditivação de microesferas (placa CS) esse valor passa para 10^5 . Conclui-se assim que sem sofrer choque térmico, a aditivação das microesferas diminui a resistência da tinta epóxi à corrosão. Isso ocorre porque as microesferas serão pontos a enfraquecer a resistência global da tinta.

Por outro lado, analisando as placas com tinta epóxi que foram aditivadas com as microesferas de polímero (CS e CC), nota-se que os valores de impedância para a placa que sofreu o choque térmico (CC) são da ordem de 10^7 , enquanto que sem sofrer o choque térmico (CS) os valores são da ordem de 10^5 . Conclui-se, portanto, que quando as placas passam por choque térmico, a viscosidade do polímero aumenta e começa a ocorrer a reparação do dano, melhorando a resistência à corrosão da tinta epóxi.

Finalmente, pode-se concluir que a aditivação das microesferas de PCL somente é vantajosa contra a corrosão na tinta quando ocorre o choque térmico. Sem realizar o choque térmico, a tinta apresenta maior resistência à corrosão sem a aditivação das microesferas de PCL. Isso ocorre porque as microesferas serão pontos estranhos a enfraquecer a resistência global da tinta porque defeitos podem ser gerados em torno de cada microesfera. Quanto maior o diâmetro delas, maior o dano à tinta.

4.5. ANÁLISE DOS TESTES DE DISPERSÃO COM SILWET

Os resultados de dispersão das microesferas de PCL por meio da adição de Silwet podem ser observados nas figuras 52 e 53, obtidas por microscópio ótico.

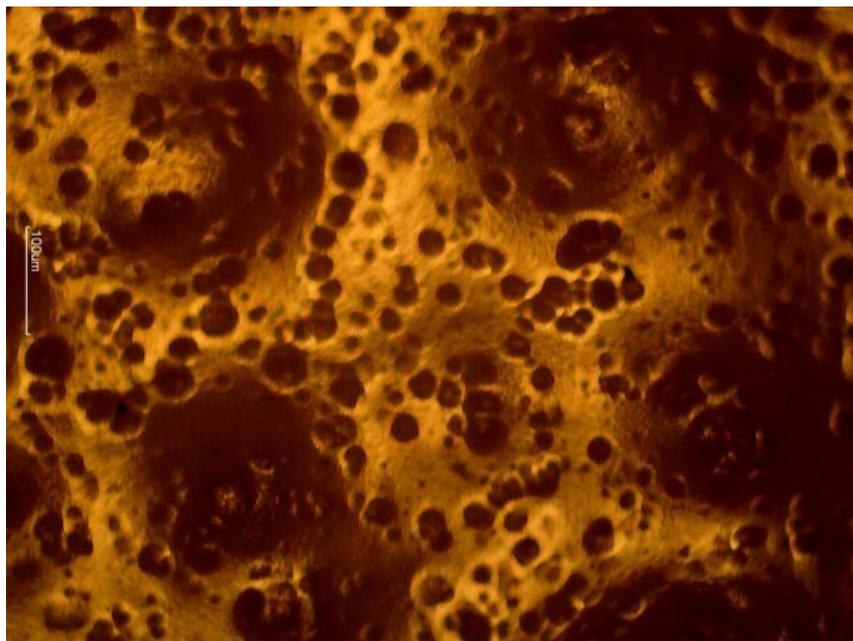


Figura 52. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta alquídica aditivada com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x)

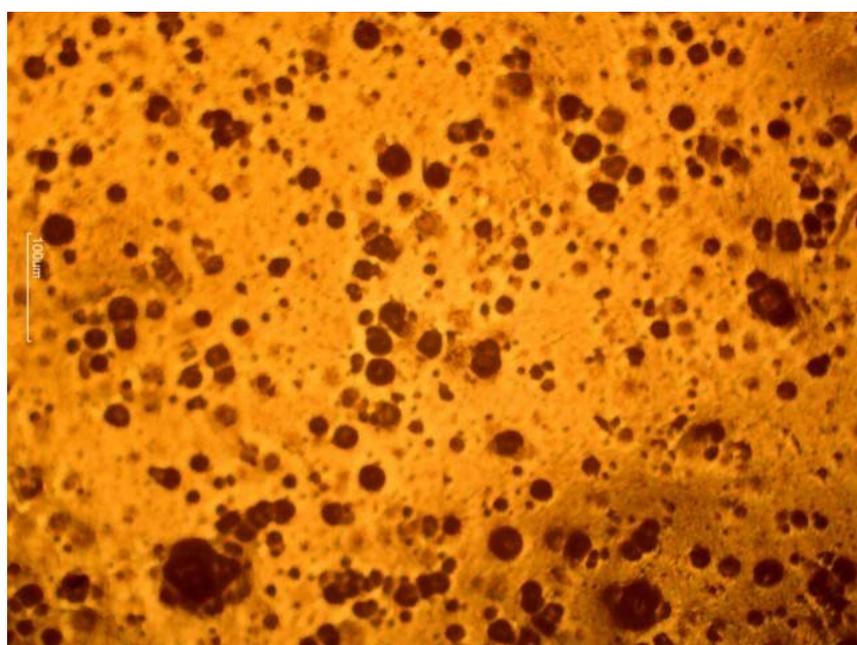


Figura 53. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta alquídica aditivada com Silwet e com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x)

Analisando os resultados obtidos sem e com adição de Silwet na tinta alquídica com microesferas, pode-se concluir que a adição do Silwet permitiu uma melhor dispersão das microesferas. De fato, sem adição do dispersante, nota-se, na fotografia tirada no microscópio ótico (figura 52), muitas zonas sombreadas

mostrando a aglomeração das microesferas, zonas que aparecem em menor quantidade quando se adiciona silwet.

A figura 54 obtida em microscópio ótico mostra a tinta epóxi aditivada com Silwet e com as microesferas de PCL.

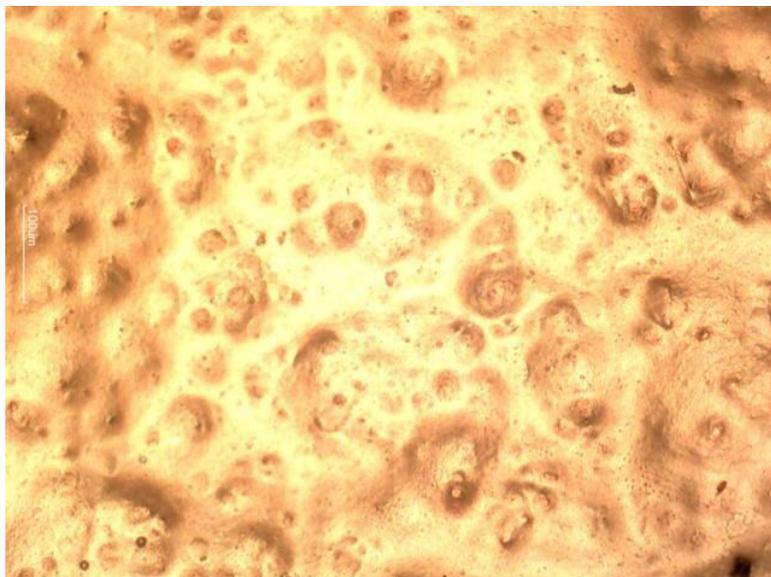


Figura 54. Fotografia da superfície de um revestimento de tinta epóxi aditivada com Silwet com 20% em massa de microesferas (microscópio 10x)

Na fotografia tirada no microscópio ótico (figura 54) da camada de tinta epóxi com microesferas, pode-se notar a presença de microesferas. Portanto, parece que a adição do Silwet limitou a destruição do polímero. No entanto, é preciso relativizar o resultado, pois a destruição do polímero depende também da rapidez de incorporação das microesferas ao preparar a tinta e da aplicação da camada de tinta no corpo de prova, rapidez que é diferente para cada ensaio. Além disso, observa-se que as microesferas na camada possuem uma distribuição de tamanhos menores que as microesferas da amostra original colocada na tinta e que, em volta das microesferas restantes, o revestimento se levantou. Estas observações implicam certamente que ocorreram reações entre componentes da tinta epóxi e a policaprolactona.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação das camadas de tinta aditivadas com microesferas de poli ϵ -caprolactona ainda é um estudo recente no campo da autorreparação dos revestimentos e ainda necessita de mais pesquisa para sua consolidação na indústria de tintas anticorrosivas.

O presente trabalho teve como objetivo produzir as microesferas de PCL e então avaliar nas camadas aditivadas com as microesferas a reparação a danos provocados por estresse térmico e a resistência dessas camadas a variações bruscas de temperatura. Um dos méritos deste trabalho foi a obtenção das microesferas de poli ϵ -caprolactona a partir de grãos do polímero por meio de uma emulsão seguida de evaporação do solvente. Por este método, as microesferas obtidas têm diâmetro médio de 20 μm , um tamanho pequeno em relação à espessura de grande parte dos revestimentos aplicados nas superfícies dos metais, o que facilita a dispersão das microesferas na tinta.

Outro resultado importante foi a avaliação por microscópio ótico da recuperação após choque térmico do dano provocado mecanicamente nas tintas alquídica e epóxi. Na interface entre o dano e a tinta aditivada com as microesferas, foi observado que houve, após seis horas dentro da estufa, uma diminuição da profundidade do dano, provocada provavelmente pela flexibilidade do polímero em alta temperatura, o que o possibilita cobrir o dano. Essa análise ainda precisa de mais testes e comprovação, mas este relatório pode ajudar como referência para futuras pesquisas. Conclui-se ainda que nas tintas termofixas, como a epóxi, a atuação do polímero poli ϵ -caprolactona é mais eficaz do que nas tintas termoplásticas, como a alquídica, já que o polímero confere maior elasticidade aos revestimentos termofixos, podendo conferir a autorreparação a danos. Além disso, os testes de aderência e empolamento mostram que as tintas alquídicas são menos resistentes do que as tintas epóxi, sendo mais interessante, portanto, o estudo nas tintas epóxi.

Observou-se também, por meio dos testes de espectroscopia por impedância eletroquímica, que a resistência dos revestimentos aditivados com microesferas de

poli ϵ -caprolactona que passaram por choque térmico é maior do que sem a aditivação das microesferas.

Falta ainda melhorar a dispersão das microesferas na estrutura dos revestimentos de tinta, pois nos corpos de prova foram observados aglomerados de polímero. Uma análise deste relatório teve como conclusão que a adição do tensoativo Silwet na tinta diminui a formação de aglomerados de polímero na tinta.

Por fim, a autorreparação que o polímero poli ϵ -caprolactona em forma de microesferas pode proporcionar nos revestimentos de tinta ainda precisa de mais estudos antes de poder ser aplicada industrialmente. Contudo, os resultados gerados neste relatório são promissores para continuação da pesquisa e, enfim, podem ajudar no avanço da consolidação de processos de autorreparação em tintas de uso industrial.

6. REFERÊNCIAS

- [1] TERRY, H.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J.M.C; MUSELLE, T.; DE GRAEVE, I.; VAN ASSHE, G.; SCHELTJENS, G.; VAN MELE, B. **SECM. Study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals**, Elsevier B.V, December 2010, p 169-173.
- [2] TERRY, H.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J.M.C; MUSELLE, T.; DE GRAEVE, I.; VAN ASSHE, G.; SCHELTJENS, G.; VAN MELE, B. **A combined mechanical, microscopic and local electrochemical evaluation of self-healing properties of shape-memory polyurethane coatings**, Elsevier Ltd., April 2011.
- [3] LUO, X.; MATHER, P. **Shape Memory Assisted Self-Healing Coating**, ACS Macro Letters, 2013, p 152-156.
- [4] TARGINO AMORIM NETO. **Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de Poli-Hidroxibutirato (PHB), Poli ϵ -Caprolactona (PCL) e pó de madeira**, dissertação de mestrado, 2011.
- [5] TERRY, H.; SCHELTJENS, G.; BRANCART, J.; DE GRAEVE, I.; VAN ASSHE, G.; VAN MELE, B. **Self-healing property characterization of reversible thermoset coatings**, Springer, J Therm. Anal. Calorim., 2011, p 805-809.
- [6] YING-LING, L.; TSAI-WEI, C. **Self-healing polymers based on thermally reversible Diels-Alder chemistry**, Polym. Chem., 2013, 4, 2194.
- [7] COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão e aditivação em uma resina epóxi** – Dissertação de Mestrado EPUSP São Paulo, 2012. 112 p.
- [8] GHOSH, K.; **Self-healing materials Fundamentals, Design Strategies and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [9] LIU, Y.-L.; CHEN, YI.-W. (2006) **Polymer**, 47, 2581-86.
- [10] GHOSH, S. K. **Functional Coatings**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [11] GHOSH, S.K. **Self-Healing Materials. Fundamentals, Design Strategies and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [12] WANG, H.; AKID, R. **Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel**. Corrosion Science, v. 50, 2008, p. 1142-1148.
- [13] GARCÍA, S.J.; FISCHER, H.R.; WHITE, P.A.; MAREDL, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J.M.C, HUGHES, A.E. **Self-Healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept**. Progress in Organic Coatings, v. 70, 2011. P. 142-149.

- [14] SHCHUKIN, D.G.; ZHELUDKEVICH, M.; YASAKAU, K.; LAMAKA, S.; FERREIRA, M.G.S.; MÖHWALD, H. **Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection**. *Advanced Materials*, v. 18, 2006. P. 1672-1678.
- [15] KUMAR, A.; STEPHENSON, L.D.; MURRAY, J.N. **Self-Healing coatings for steel**. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, 2006, p. 244-253.
- [16] CHO, S.H.; WHITE, S.R.; BRAUN, P.V. **Self-Healing Polymer Coatings**. *Advanced Materials*, v. 21, 2009, p. 645-649.
- [17] CHOI, H.; SONG, Y.K.; KIM, K.Y.; PARK, J.M. **Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets**. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, 2012, p. 2354-2362.
- [18] MEHTA, N.K.; BOGERE, M.N. **Environmental studies of smart/ self-healing coating system for steel**. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, 2009, p. 419-428.
- [19] LAMAKA, S.V.; ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; SERRA, R.; POZNYAK, S.K.; FERREIRA, M.G.S. **Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability**. *Progress in Organic Coatings*, v. 58, 2007, p. 127-135.
- [20] ZHELUDKEVICH, M.L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. **Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors**. *Electrochemistry Communications*, v. 7, 2005, p. 836–840.
- [21] KUANG, F.; SHI, T.; WANG, J.; JIA, F. **Microencapsulation technology for thiourea corrosion inhibitor**. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.13, 2009 p. 1729- 1735.
- [22] BAPTISTE, Mónica. **Estudo do efeito de autorreparação nos revestimentos aditivados com microcápsulas contendo óleo de linhaça**. 2012. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [23] RULE, J. D.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. **Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers**. *Polymer*, v. 48, n. 12, p. 3520-3529, Jun 4 2007. ISSN 0032-3861.
- [24] SAMADZADEH, M. et al. **Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings**. *Progress in Organic Coatings*, v. 70, n. 4, p. 383-387, Apr 2011. ISSN 0300-9440.
- [25] SHCHUKIN, D. G.; MOEHWALD, H. **Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs**. *Small*, v. 3, n. 6, p. 926-943, Jun 2007. ISSN 1613-6810.
- [26] BEIERMANN, B. A; KELLER, M. W.; SOTTOS, N. R. **Self-healing flexible laminates for resealing of puncture damage**. *Smart Materials and Structures*, v. 18, n. 8, p. 085001, 1 ago. 2009.

- [27]BLAISZIK, B. J. et al. **Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials**. *Polymer*, v. 50, n. 4, p. 990-997, 9 fev. 2009.
- [28] BLAISZIK, B. J. et al. **Self-Healing Polymers and Composites**. *Annual Review of Materials Research*, v. 40, n. 1, p. 179-211, jun. 2010.
- [29] BROWN, E. N. et al. **In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene**. *Journal of Microencapsulation*, v. 20, n. 6, p. 719-730, Nov-Dec 2003. ISSN 0265-2048.
- [30] COSCO, S. et al. **Properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing an epoxy resin**. *Journal of Applied Polymer Science*, Ago. 2007, v. 105, n. 3, p. 1400-1411.
- [31] AOKI, I.V.; DE MELO, H,G. **Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**. *Metalurgia & Materiais*, v. 66, mai/jun 2009, p. 201-206.
- [32] ANTONIO, P. em colaboração com a associação brasileira dos fabricantes de tintas (ABRAFATI). **Manual básico sobre tintas**. *Água Química*, v. 66, jan 2011.
- [33]<http://www.tintasanticorrosivas.com.br/informacoes-tecnicas/tintas-anticorrosivas/> (consultado 02/08/14).
- [34] DA CUNHA, E.H. **Pinturas**. Powerpoint de aula.
- [35] **Polyvinyl alcohol (PVA)**. *Encyclopaedia Britannica* (2014).
- [36] BAKER, M.I.; WALSH, S.P.; SCHWERTZ, Z.; BOYAN, B.D. **Areview of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications**. *Society for biomaterials – Wiley periodicals*, jan 2012.
- [37] **Material do curso de Química Tecnológica PQI-3120**, 2014.
- [38] ASTM International, **Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints**, D714-02 (Reapproved 2009).