



REVESTIMENTOS INTELIGENTES DE AUTORREPARO COM MICROCÁPSULAS DE PAREDE DE UREIA-FORMALDEÍDO E NÚCLEO ATIVO DE EPÓXI E IMIDAZOL AVALIADAS COM TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

Cecatto, D.M¹.; Zattera¹, A.J.; Beltrami, L.V.R¹;

1 – Programa de pós-graduação em Engenharia de processos e tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS, Brasil

Todos os anos inúmeras peças metálicas são descartadas devido a ação da corrosão, gerando prejuízos enormes. Uma alternativa de controle a essas ações do ambiente sobre o substrato metálico é a utilização de revestimentos, especialmente revestimentos inteligentes de autorreparo com microcápsulas, uma vez que sua estrutura micrométrica permite a adição de núcleos ativos de forma que a entrega de material ao ocorrer sob a demanda para restaurar a cobertura. Diante disso, nesse trabalho desenvolveu-se um revestimento de autorreparo, com microcápsulas possuindo parede de ureia-formaldeído e diferentes núcleos ativos (resina epóxi, imidazol), dispersas em resina epóxi. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas produzidas revelaram que elas apresentaram um diâmetro médio $3,1 \mu\text{m}$ ($\pm 0,35 \mu\text{m}$). Dados obtidos através de análise eletroquímica de envelhecimento acelerado demonstram que revestimentos contendo microcápsulas de epóxi com imidazol apresentaram redução de densidade de corrente ao longo dos ciclos, indicando regeneração dos revestimentos.

Palavras-chave: Revestimentos, autorreparo, microcápsulas, corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Corrosão pode ser definida como uma degradação química ou eletroquímica das propriedades do metal devido a suas interações com o ambiente. Esse processo envolve o deslocamento dos íons do metal para o eletrólito do ânodo, assim sendo, essas reações necessitam de um elemento receptor de elétrons, como oxigênio ou íons de hidrogênio (Ouakki; Galai; Cherkaoui, 2022; Gentil, 2022). Quando uma ação externa do ambiente afeta a integridade do material é necessário isolá-lo do meio prejudicial. Revestimento superficiais projetados para a proteção contra a corrosão devem ser barreiras físicas efetivas, impedindo o ataque de substâncias agressivas ao substrato metálico (Montemor, 2014). Uma forma de tornar revestimentos ainda mais efetivos é o uso de camadas protetoras inteligentes.

Nazeer; Madkour (2018) define o conceito de revestimentos inteligentes como revestimentos capazes de sentir as condições do ambiente e iniciar respostas adequadas ao estímulo recebido. Ainda de acordo com os autores, ao se pensar em revestimento inteligentes associa-se a formação de uma camada passiva superficial que não possui capacidade de alterar as condições do sistema onde está inserido.

Revestimentos inteligentes de autorreparo se caracterizam por camadas protetivas capazes de regenerar ou reparar automaticamente, completa ou parcialmente, sua superfície sem a ação de uma forma externa, podendo ser pela natureza intrínseca ao material utilizado no revestimento ou pela incorporação de agentes extrínsecos, como nanomateriais, inibidores de corrosão e encapsulados (Huang *et al.*, 2022; Huangfu *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023).

A utilização de materiais encapsulados garante maior eficiência ao revestimento de autorreparo, uma vez que a parede da cápsula garante que as reações entre o revestimento e o agente ativo de reparo não ocorram antes da demanda, podendo assim até mesmo resultar na degradação do material (Chen *et al.*, 2023). Microcápsulas orgânicas de autorreparo são usualmente recheadas com núcleos ativos de agentes polimerizáveis, como dicitlopentadieno, epóxi ou inibidores de corrosão, como o grupo azol, aminas e amino ácidos, podendo conter ainda cargas e agentes ativos adicionados, para então serem dispersos em matrizes poliméricas (Chen *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2015; Zheludkevich; Tedim; Ferreira, 2012).

Imidazol (IM) são compostos orgânicos heterocíclicos que possuem o grupo funcional característico cianeto ($-C=N-$), com estrutura de anel aromático (Di *et al.*, 2023). Inibidores, como o imidazol, atuam no mecanismo de autorreparo através das dissoluções anódicas e reações catódicas no substrato exposto no defeito do revestimento. Os inibidores aumentam a passividade proporcionada pela camada de óxido e hidróxido nos sítios catódicos do metal (Chen *et al.*, 2023).

As microcápsulas podem ser sintetizadas através de diversas rotas, Huang; Zhang; Yang, (2012) utilizou polimerização *in situ* em sistema de emulsão para o preparo de suas microcápsulas, gerando microcápsulas com parede de ureia formaldeído e núcleo ativo de precursor alcóxido de silício. Tao *et al.*, (2021) utilizou o método de evaporação de solventes, para desenvolver microcápsulas com capacidade de autorreparo e autoreporte, onde a parede das microcápsulas foi

desenvolvida com polímero de metil metacrilato (PMMA) encapsulando fenil acetato e lactona cristal violeta.

Ma et al., (2022) encapsulou um precursor alcóxido de silício em parede de ureia formaldeído, preparando a solução com os componentes do núcleo ativo e ureia, além dos aditivos necessários e aplicando gota a gota formaldeído, formando as microcápsulas. Han et al. (2022) desenvolveu microcápsulas com parede de ureia-formaldeído com núcleo ativo de epóxi e polianilina em um revestimento de autorreparo. O encapsulamento ocorreu preparando o polímero de ureia formaldeído, em seguida dissolvendo o mesmo na emulsão de epóxi e água, após horas de agitação a temperatura de 60 °C obteve-se as microcápsulas.

D'Elia et al., (2022) avaliou a autocura dos seus revestimentos de polifenileno-metileno com auxílio da técnica cíclica de envelhecimento acelerado ACET, os autores submeterem o revestimento a uma imersão por cerca de 3 h em uma solução de NaCl 3,5% m/v, onde houve uma estabilização do potencial, em seguida aplicaram um risco circular na superfície do revestimento, iniciando o ciclo de avaliação, com uma espectroscopia de impedância eletroquímica, uma polarização catódica seguida de um período de relaxamento de 3 h, reiniciando o ciclo após o fim do período, consecutivamente por oito vezes. Os autores consideraram o principal indício de falha e regeneração do revestimento a alteração da capacitância ao longo dos ciclos.

Com base no mencionado o presente trabalho investiga a capacidade de autorreparo de revestimentos de autorreparo com microcápsulas de epóxi e imidazol possuindo paredes de ureia-formaldeído, dispersas em resina epóxi, aplicando técnica eletroquímica de envelhecimento acelerado com auxílio de um corte na superfície do revestimento, ativando o mecanismo de regeneração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais deste trabalho são aço carbono como substrato metálico, preparado com auxílio de lixas de 1000, 600 e 100 grãos e solução de acetona para limpeza 99% em volume (C₃H₆O), adquirido de Simoquímica produtos químicos do Brasil. Os

revestimentos foram preparados com resina epóxi bisfenol A Aral YD 260 e endurecedor ARAL 2963 comprados de COREL comércio de resinas. Na síntese das microcápsulas os materiais utilizados foram Ureia PA ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, ≥ 99.0 % em massa) adquirida de Neon, Brasil, formaldeído (HCHO, 37.0–40.0 % em massa) polissorbato 80 ($\text{C}_6\text{H}_{124}\text{O}_{26}$, ≥ 99.0 % em massa) e resorcina Pa ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, ≥ 99.5 % em massa) foram comprados de Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil.

Ainda se utilizou álcool etílico PA ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95 %) adquirido de Química Moderna Indústria e Comércio, do Brasil. Para ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio em micropérolas PA (NaOH) adquirido de Vetec Química Fina do Brasil e o ácido clorídrico (HCl) que foram adquiridos de Química Moderna Indústria e Comércio. Para o preparo do eletrólito utilizados nas análises eletroquímicas utilizou-se cloreto de sódio PA (NaCl) adquirido de Cinética Reagentes e Soluções do Brasil.

2.2. Método de fabricação de microcápsulas

A fabricação das microcápsulas se iniciou pelo preparo do pré polímero que irá compor a parede. Para isso, dissolveu-se em um béquer 5 g de ureia em 10 ml formaldeído, em banho de temperatura controlada de 25 °C. Ajustou-se o pH da mistura para 9, com auxílio de solução de NaOH. Após o ajuste, ainda sob agitação subiu-se a temperatura para 80 °C, onde a mistura foi mantida por 1 h.

Em seguida, em um balão de fundo achatado com três bocas, adicionou-se 8 g de resina epóxi juntamente a 0,2 g de polisorbato 80 e 100 ml de água. A mistura foi colocada em agitação continuamente por 30 min até a emulsão completa. Após a emulsão adicionou-se o pré polímero de ureia-formaldeído, 0,5 g de resorcinol e 0,5 g de cloreto de amônio a mistura. O pH então foi ajustado para 2,5 com auxílio de solução de HCl e a temperatura foi elevada até 60°C e manteve-se em agitação por 3 h. Para as amostras contendo imidazol adicionou-se 0,02 g de imidazol após emulsão antes da adição do pré- polímero. As microcápsulas geradas foram nomeadas de MEplm.

2.3. Preparo do substrato metálico e aplicação dos revestimentos

O substrato metálico de aço carbono foi inicialmente lixado e em seguida fosfatizado. O processo de fosfatização utilizou os reagentes da marca Klintex, iniciando pelo desengraxe químico a 90 °C por 10 min, uma decapagem ácida a 40 °C por 2 min, imersão em solução coloidal Salocoloid 513 ZL e imersão em solução de fosfato Salofos 108-z por 10 min ambas a 25 °C.

Após o preparo aplicou-se os revestimentos de resina epóxi, onde adicionou-se 15% de microcápsulas a resina e em seguida o agente de cura foi inserido a mistura, gerando assim duas amostras EpMEplm15, sendo este o revestimento de resina epóxi contendo 15% de microcápsulas com núcleo ativo de epóxi e imidazol e Ep0, sendo este o revestimento contendo apenas resina epóxi.

2.4. Método de fabricação de microcápsulas Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), foi realizada com o intuito de avaliar a morfologia superficial das microcápsulas bem como do revestimento final. O equipamento utilizado é um microscópio modelo MIRA 3 da marca Tescan, para identificação da morfologia superficial, através da vista do topo. Este equipamento está alocado na Universidade de Caxias do Sul (UCS), no laboratório central de microscopia (LCMIC). A análise de Espectrometria de raios-x por Dispersão de Energia (EDS) será realizada para a análise química de diferentes regiões da superfície.

2.5. Microscopia ótica

As análises de microscopia ótica ocorrerão no Laboratório de Corrosão de pesquisa (LCOR pesquisa) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) em um microscópio ótico da marca OLEN modelo Basic Olen, com câmera de 5 Mp acoplada, utilizando lente com aproximação de 40X.

2.6. Análises eletroquímicas

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de corrosão (LCOR pesquisa), com auxílio de 3 eletrodos, um de referência sendo este de calomelano (Hg_2Cl_2), um eletrodo auxiliar de platina e o de trabalho (amostra), em célula eletroquímica, o potenciostato utilizado é do modelo IviumStat A11701. O eletrólito utilizado é NaCl 3,5% m/v, e as análises eletroquímicas foram utilizadas tanto na escolha do pré-tratamentos quanto na avaliação dos revestimentos completos com microcápsulas.

A análise eletroquímica cíclica acelerada (Accelerated Cyclic Electrochemical Technique - ACET) consiste em uma análise cíclica de 3 etapas, corrente contínua, corrente alternada e corrente contínua. O passo zero é uma análise de potencial de circuito aberto até a estabilização para verificar a integridade do revestimento e estabilizar o sistema. Então um corte padronizado de 1 cm é feito com auxílio de um bisturi, e a amostra é novamente acoplada a célula eletrolítica, seguido de uma análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), o ciclo então iniciará com uma análise de polarização catódica que ocorrerá de forma constante a -2V por 20 min.

Na análise Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) serão realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão. Os dados dos ciclos serão utilizados para avaliar a capacidade de autorreparo dos revestimentos.

2.7. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

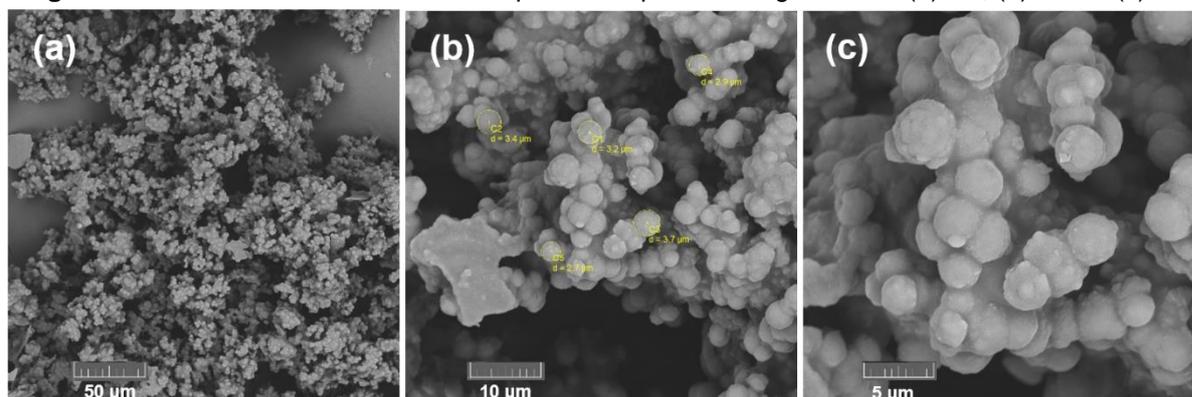
A análise de FTIR ocorrerá em um equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, onde cada espectro será obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR), com o intuito de avaliar a composição das microcápsulas desenvolvidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das microcápsulas

Na Figura 1 estão apresentadas as microscopias das amostras MEpIM em três magnitudes. É possível observar as esferas formadas nas amostras e a dimensão média dos diâmetros das capsulas produzidas, sendo o diâmetro médio das amostras foi de 3,18 μm para MEpIM. De acordo com Chen *et al.*, (2023) microcápsulas podem variar seu diâmetro de 1-1000 μm a depender do método de síntese utilizada, encapsulados para autorreparo devem ter tamanho para facilitação da ruptura e que comporte agente de reparo suficiente para a reestruturação da falha superficial, além disso, o autor sugere que ao se tratar de encapsulamento de inibidores de corrosão a escala ideal seria nanométrica a fim de otimizar sua entrega ao revestimento.

Figura 1 - MEV das amostras de microcápsulas MEpIM em magnitude de (a) 1kx, (b) 5 kx e (c) 10 kx

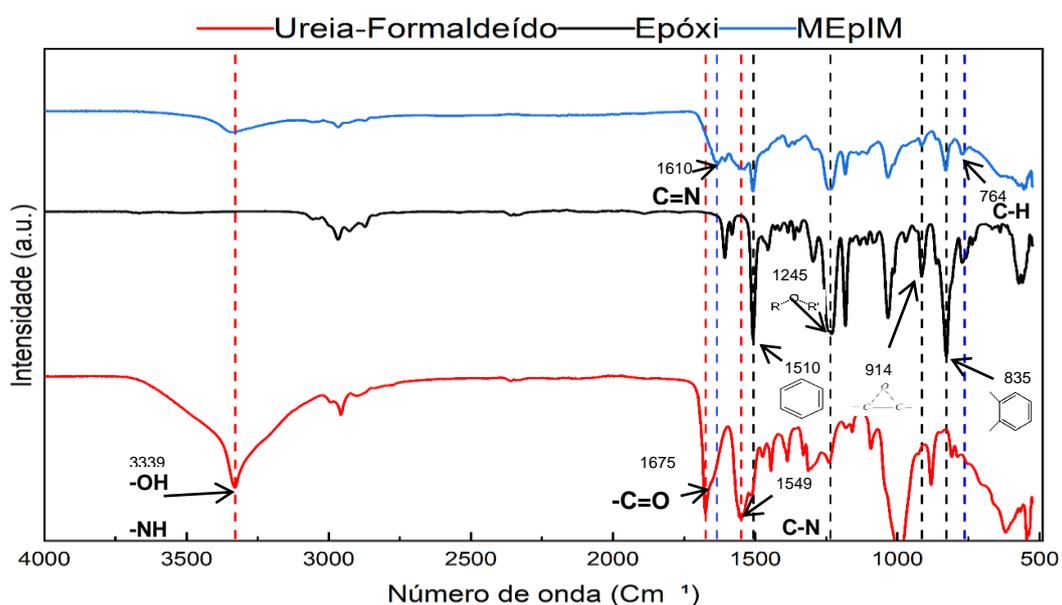


Revestimentos poliméricos sobre substratos metálicos possuem comumente escala micrométrica, portanto para que haja uma ação eficiente do encapsulado durante sua ruptura, liberando seu núcleo ativo para regeneração das fissuras, é necessário que ele possua escala micrométrica (Chen *et al.*, 2023). Portanto, ao se tratar da junção de imidazol com alguma resina como epóxi ou com precursores alcóxidos de silício, o ideal é que a escala do encapsulado se mantenha como micrométrico.

Na Figura 2 estão dispostos os espectros de FTIR das amostras de resina epóxi pura, utilizada no núcleo ativo das amostras, ureia-formaldeído que é o componente

da parede das microcápsulas além da amostra MEpIM, sendo esta uma microcápsula com núcleo ativo de epóxi e imidazol. No espectro do epóxi e de MEpIM foi possível identificar a ligação aromática de éter (1245 cm^{-1}), anel de benzeno (1510 cm^{-1}), fenil p-substituído (835 cm^{-1}) e epóxi em (914 cm^{-1}). Esta combinação é característica da resina epóxi de acordo com a literatura (Han *et al.*, 2022; Yang; Zhang, 2017). É possível observar uma larga e forte absorção (3331 cm^{-1}), uma vibração de alongamento (1670 cm^{-1}), e uma vibração de ligação (1549 cm^{-1}), estes picos comumente estão associados a sobreposição de -OH e N-H, -C=O e C-N, respectivamente, sobreposição esta que é característica da ureia-formaldeído, componente das paredes da microcápsulas, que tem seus picos em menor intensidade repetidos nas amostras de microcápsulas (Han *et al.*, 2022; Yan; Wang, 2020). As amostras de microcápsulas apresentam um pico de vibração de ligação C-H (764 cm^{-1}) além de um alongamento de C=N (1610 cm^{-1}) característicos de imidazol (Kousar *et al.*, 2020; Ullah *et al.*, 2021).

Figura 2 - FTIR das amostras de epóxi, ureia-formaldeído e MEpIM



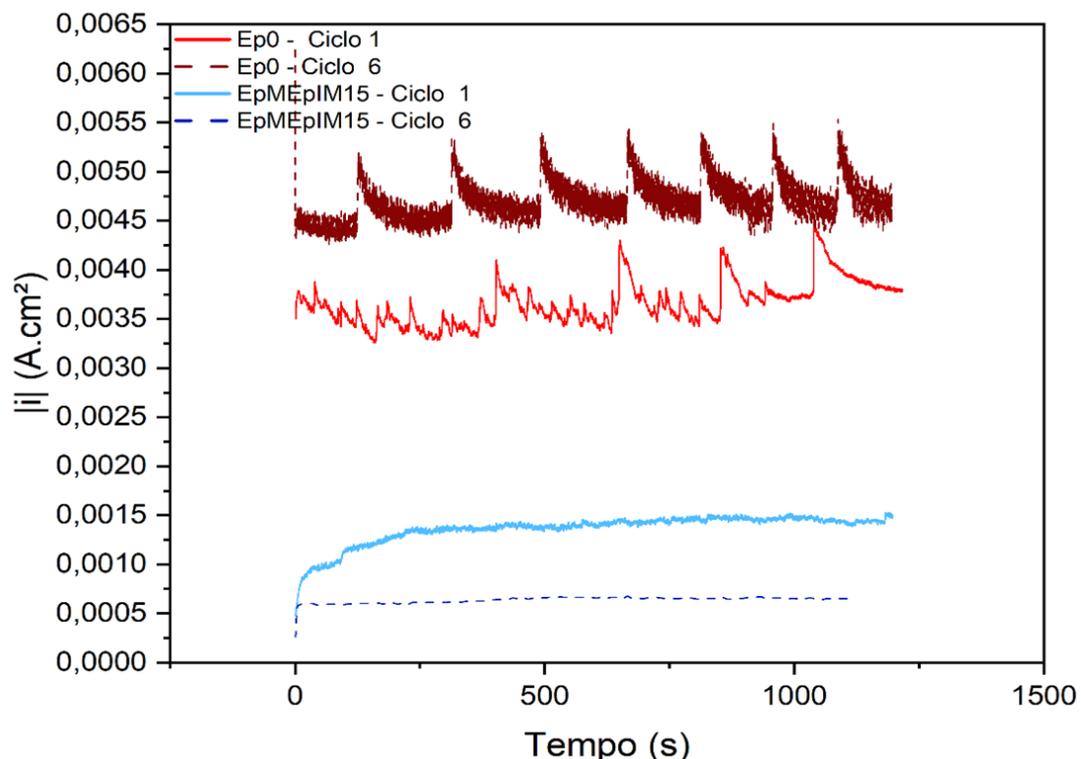
3.2. Análises eletroquímicas

Os revestimentos Ep0, sendo este um revestimento apenas de epóxi e aço fosfatizado e EpMEpIM15 com 15 % m/m de microcápsulas EpMEpIM. A amostra Ep0 apresentou formação de bolhas durante a análise enquanto a amostra EpMEpIM15 não apresentou formação de bolhas. A formação de bolhas indica a

deterioração do revestimento e a formação de poros, indicando um processo de degradação do revestimento devido ao avanço da produção de hidrogênio e hidroxilas, devido a reação catódica (polarização potenciodinâmica a -2 V), que levam a saponificação da interface metal-revestimento bem como ao aumento das pressões superficiais. Como esse processo é dependente das propriedades do revestimento, como sua adesão, permeabilidade e a presença de poros e defeitos a ausência de bolhas indica um revestimento com baixa permeabilidade boa adesão e ausência de defeitos de fabricação (Abdolah Zadeh; Van Der Zwaag; García, 2016; Montano *et al.*, 2021).

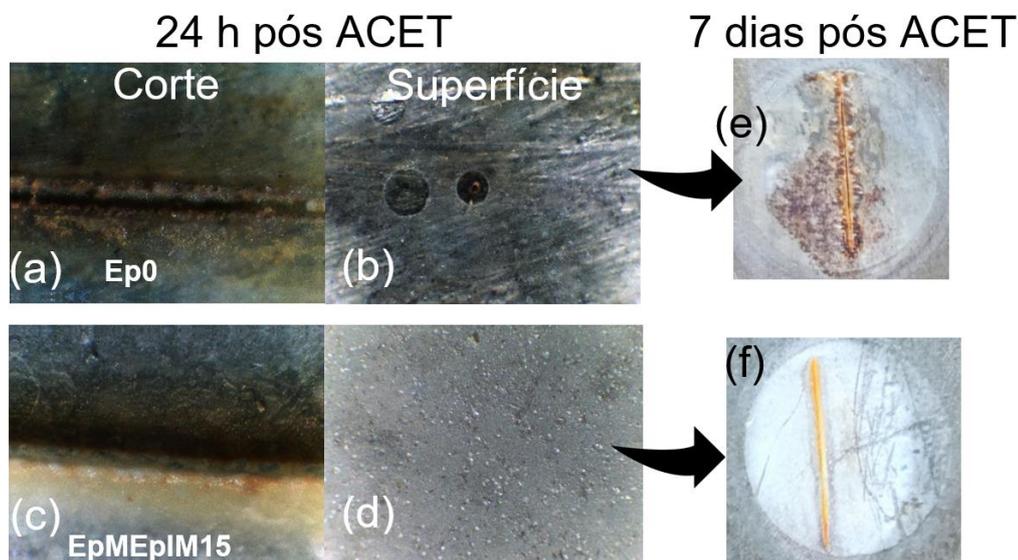
Um fator que indica uma possível capacidade de autorreparo do revestimento EpMEpIM15 é a densidade de corrente no Ciclo 1, primeiro ciclo após o corte, e no Ciclo 6, último ciclo da análise, durante a polarização catódica das amostras, apresentada na Figura 3. EpMEpIM15 apresenta queda da densidade da corrente no ciclo 6, indicando maior integridade da barreira protetiva, pois quanto menor a passagem de corrente mais dificultada a corrosão nesse material, além de que a amostra Ep0 apresentar maior densidade de corrente em comparação a amostra EpMEpIM15, que aumenta durante o Ciclo 6.

Figura 3 - Densidade das correntes entre os ciclos durante a análise de polarização catódica realizada no ACET



Realizando uma microscopia ótica da superfície dos metais imediatamente após a análise de ACET, confirma-se o observado, a amostra Ep0 apresenta corrosão evidente na área do corte (Figura 4 (a)) além de pontos de corrosão ao longo da análise (Figura 4 (b)). A amostra Ep0 apresenta estado avançado de corrosão tanto na região do corte quanto nas demais regiões da análise, onde ocorre deslocamento do revestimento, gerando poros mais facilmente atingidos pela polarização catódica aumentando a velocidade da corrosão. Quanto amostra EpMEpIM15 apresentou integridade ao longo de toda superfície, apesar de apresentar produto de corrosão nas bordas do corte pode-se observar a presença de uma fina camada esbranquiçada na região profunda da fissura, sendo está muito provavelmente proveniente da ruptura e distribuição do núcleo ativo das microcápsulas. Esses fatores combinados podem aferir ao revestimento uma regeneração até mesmo visual.

Figura 1. Microscopia da superfície das amostras utilizando objetiva com aproximação de 40X logo após análise de ACET, Ep0 (a) e (b), EpMEpIM15 (c) na região do corte e demais regiões da superfície do material, e foto da região superficial após sete dias de análise ACET das amostras (e) Ep0, (f) EpMEpIM15.



4. CONCLUSÃO

As análises de FTIR, EDS e MEV realizadas nas microcápsulas produzidas demonstraram que elas foram sintetizadas com sucesso, apresentando todos os picos dos materiais esperados, além de morfologia característica esférica, com

diâmetro médio das amostras de 3,18 µm para MEpIM. Os revestimentos com presença de microcápsulas se demonstram promissores no quesito de regeneração superficial e proteção a corrosão, visto que a amostra EpMEpIM15 apresentou redução na densidade de corrente entre o Ciclo 1 e o Ciclo 6 na análise de ACET. Ainda são necessários mais testes com demais variações de concentração e composições de microcápsulas para confirmar os efeitos encontrados de autorreparo encontrados na amostra EpMEpIM15, além de comparar a eficácia do imidazol.

REFERÊNCIAS

ABDOLAH ZADEH, M.; VAN DER ZWAAG, S.; GARCÍA, S. J. Assessment of healed scratches in intrinsic healing coatings by AC/DC/AC accelerated electrochemical procedure. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 303, p. 396–405, 2016.

CHEN, Z. *et al.* Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: Synthesis, performance and applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 451, p. 138582, 2023a.

CHEN, Z. *et al.* Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: Synthesis, performance and applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 451, p. 138582, 2023b.

HAN, R. *et al.* Anti-corrosion and self-healing coatings with polyaniline/epoxy copolymer-urea-formaldehyde microcapsules for rusty steel sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 616, p. 605–617, 2022.

KOUSAR, K. *et al.* An Exemplar Imidazoline Surfactant for Corrosion Inhibitor Studies: Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties. **Journal of Surfactants and Detergents**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 225–234, 2020.

MONTANO, V. *et al.* From Scratch Closure to Electrolyte Barrier Restoration in Self-Healing Polyurethane Coatings. **ACS Applied Polymer Materials**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 2802–2812, 2021.

NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 253, p. 11–22, 2018.

ULLAH, H. *et al.* Self-healing epoxy coating synthesis by embedment of metal 2-methyl imidazole and acetylacetonate complexes with microcapsules. **Chemosphere**, [s. l.], v. 285, p. 131492, 2021.

YAN, X.; WANG, L. Preparation of Shellac Resin Microcapsules Coated with Urea Formaldehyde Resin and Properties of Waterborne Paint Films for *Tilia amurensis* Rupr. **Membranes**, Switzerland, v. 10, n. 10, 2020.

YANG, Z.; ZHANG, L. The novel adaptive weight algorithms for phase array radar. *In:* , 2017. **2017 International Conference on Wavelet Analysis and Pattern Recognition (ICWAPR)**. [S. l.: s. n.], 2017. p. 28–32.

SMART SELF-HEALING COATINGS WITH MICROCAPSULES WITH UREA-FORMALDEHYDE WALLS AND ACTIVE EPOXY AND IMIDAZOLE CORE EVALUATED WITH ACCELERATED CYCLIC ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE

Cecatto, D.M¹.; Zattera¹, A.J.; Beltrami, L.V.R¹;

1 – Postgraduate program in process and technologies engineering (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS, Brazil.

Every year, countless metal parts are discarded due to corrosion, causing enormous losses. An alternative to control these environmental actions on the metallic substrate is the use of coatings, especially intelligent self-healing coatings with microcapsules, since their micrometric structure allows the addition of active cores so that the delivery of material when occurring under the demand to restore coverage. Therefore, in this work a self-repairing coating was developed, with microcapsules having a urea-formaldehyde wall and different active cores (epoxy resin, imidazole), dispersed in epoxy resin. Scanning electron microscopy results of the microcapsules produced revealed that they had an average diameter of 3.1 μm ($\pm 0.35 \mu\text{m}$). Data obtained through electrochemical analysis of accelerated aging demonstrate that coatings containing epoxy microcapsules with imidazole showed a reduction in current density throughout the cycles, indicating regeneration of the coatings

Keywords: Coatings, self-healing, microcapsules, corrosion.