



# Avanços obtidos com revestimentos inteligentes com poder de autorreparação

Organização:



# Avanços obtidos com revestimentos inteligentes com poder de autorreparação

Idalina Vieira Aoki

Escola Politécnica da USP  
Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

# O que são revestimentos autorreparadores?

- São aqueles revestimentos **que contêm pigmentos ou aditivos** que proporcionam que o filme polimérico seja refeito ou reparado no local do defeito de forma autônoma, ou que haja a liberação de um inibidor, após um estímulo externo.
- **Promovem proteção ativa ao substrato**

## Vantagens em se utilizar os revestimentos inteligentes aditivados com micro/nanocápsulas

- Detecção de corrosão em estruturas pintadas
- Evita as interações deletérias entre os inibidores de corrosão e a matriz polimérica;
- Esta inovação melhora o desempenho de todos os sistemas de pinturas anticorrosivas incluindo aqueles de alta performance
- Permite o uso de revestimentos de baixo custo em situações onde apenas os sistemas de pintura de elevado desempenho deveriam ser especificados;
- Previne a saída não controlada dos inibidores por estes estarem encapsulados;
- Inibidores encapsulados são protegidos da degradação em elevadas T e P
- Menor impacto ambiental ao usar inibidores com algum grau de toxicidade

## Vantagens do uso de revestimentos com propriedades de autorreparação

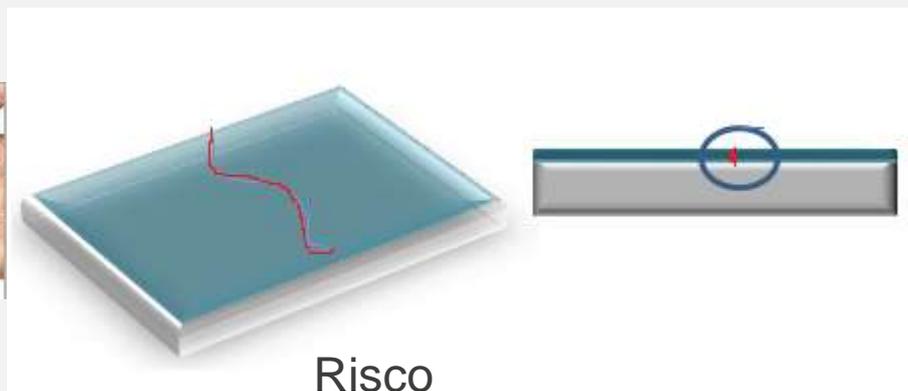
Um revestimento que pode intrinsecamente reparar um dano provocado de forma intencional ou pelo seu uso normal, ao longo do tempo, traz as seguintes vantagens:

- Diminuição dos custos de produção pelo aumento da vida útil de estruturas metálicas protegidas
- Redução da ineficiência com o tempo causada pela degradação
- Redução dos custos de manutenção pela diminuição da incidência de falhas e frequência de reparos.

## Self-Healing: Autorreparação



Ferida



Risco

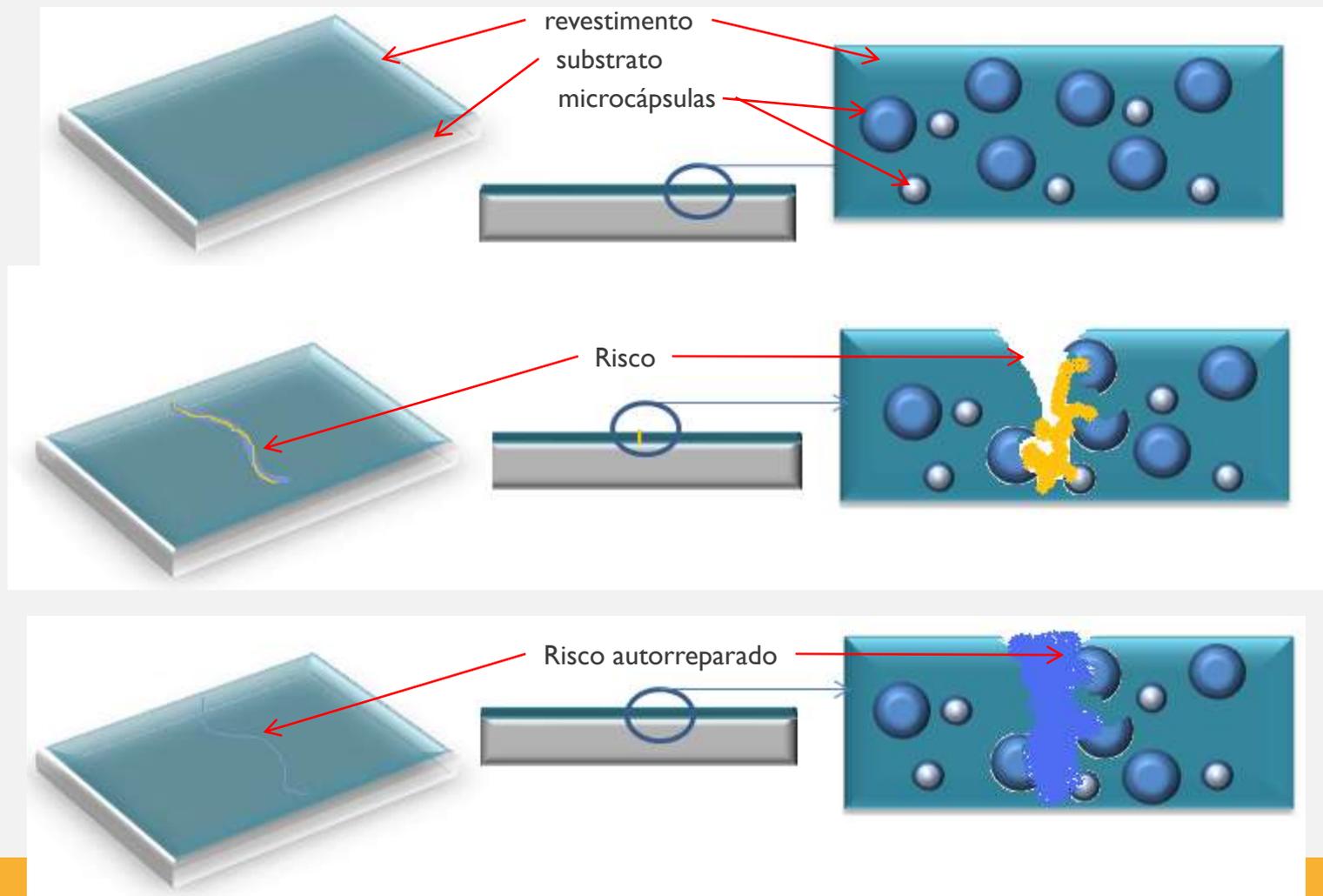


Risco autorreparado

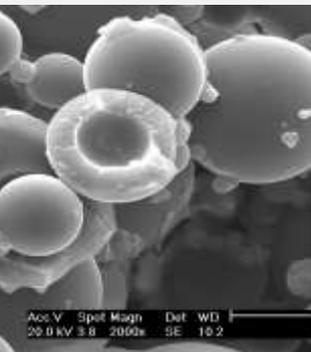


Ferida cicatrizada

## Esquema do processo de autorreparação



# Pigmentos que levam à obtenção de revestimentos inteligentes autorreparadores



- **microcápsulas poliméricas** contendo parede e interior (core-shell) onde são encapsulados agentes como
  - monômeros, biocidas, inibidores de corrosão e corantes
- **nanocápsulas inorgânicas** (sílica, titânia ou zircônia mesoporosas) **ou naturais** (algumas argilas como a **haloisita**, hidrotalcita, montmorilonita e bentonita) contendo inibidores de corrosão, biocidas, etc.



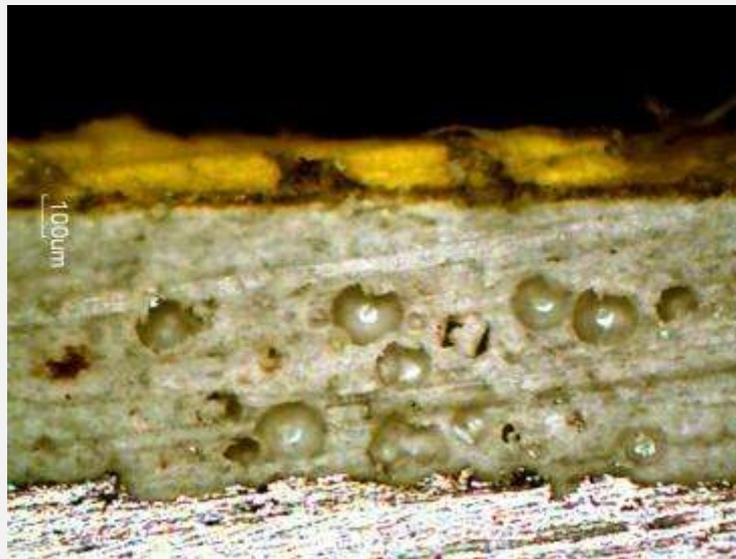
## Aplicação

As nano/microcápsulas são incorporadas no revestimento durante sua formulação ou aplicação e permitirão a saída controlada dos agentes ativos de acordo com o estímulo externo para sua saída;

- ❖ variação de pH,
- ❖ variação de temperatura,
- ❖ impacto
- ❖ riscos
- ❖ radiação UV e solar
- ❖ umidade

As microcápsulas resistem à aplicação com **pistola airless** ou mesmo com jato de ar comprimido

## Detalhe da tinta aditivada com as microcápsulas de uréia-formaldeído-melamina contendo óleo de linhaça



Resina de embutimento

Pintura aditivada com as microcápsulas na primeira e segunda camadas

substrato

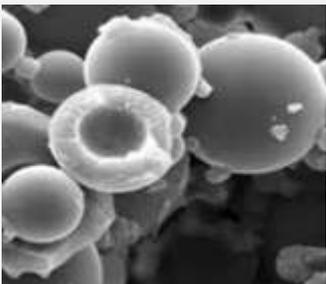
Micrografias obtidas por microscopia ótica da secção transversal do aço carbono revestido contendo 11,1% de cápsulas em base seca .

**Aplicação com pistola airless**

## Quais são os avanços no tocante aos revestimentos autorreparadores?

Microcápsulas  
poliméricas

O que se tem  
encapsulado:

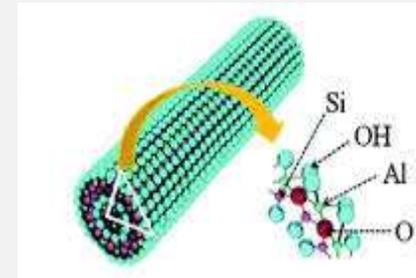


- Óleo de linhaça e de Tung – polimerização oxidativa natural com  $O_2$
- Éster de epóxi
- Polidimetilsiloxano
- Ciclopentadieno
- Resina epóxi e catalisador colocado direto na tinta
- Resina epóxi bicomponente colocando a resina e o catalisador em microcápsulas diferentes
- Metacrilóxissilano – UV
- Inibidores de corrosão

## Nanocontainers or nanorreservatórios

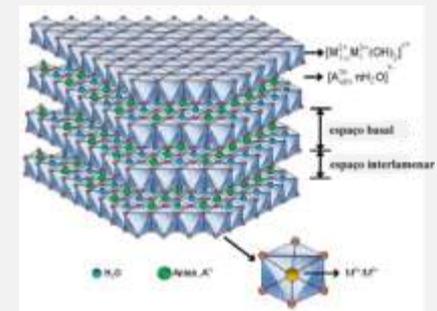
### ■ Nanocontainers carregados com inibidores de corrosão

- Nanopartículas de sílica – método LBL
- Argilominerais: haloisita, bentonita e hidrotalcita
- Materiais mesoporosos: sílica, titânia, zircônia e céria
- Dendrímeros ou nanotubos de carbono



### ■ Inibidores de corrosão encapsulados:

- Hidroxiquinolina para Al
- Benzotriazol e mercaptobenzotiazol para aço
- Dodecilamina para aço
- Imidazolina quaternária para aço
- Imidazol para aço
- Silanóis e sais de cério para aço
- Tiouréia para aço



## Técnicas de avaliação

Técnicas  
eletroquímicas

- EIS com e sem defeito provocado
- SVET – com defeito provocado – um só camada contendo os pigmentos

Testes acelerados de  
corrosão

- Câmara de névoa salina – *alguns poucos trabalhos*
- **Ensaio cíclicos - USP**

Testes de campo

- Exposição em estações de corrosão atmosférica
  - **Universidade de São Paulo USP – São Paulo**
  - **Refinaria RPBC - Cubatão**

## Técnicas de avaliação

Aderência



Pelo método de *pull off* com medida de resistência à tração



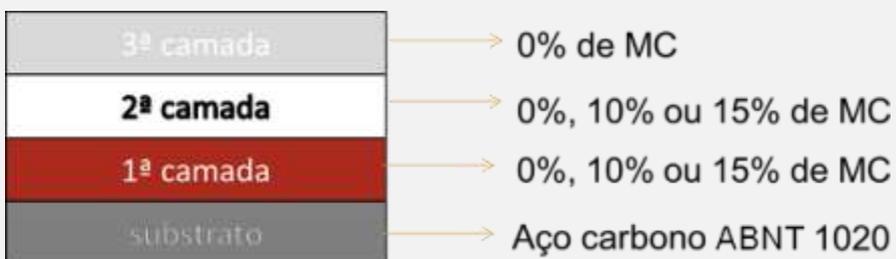
Sempre questionado

Resultados inéditos mostrando as novidades

## Aplicação de tinta aditivada com microcápsulas PUFM contendo óleo de linhaça

A composição do aditivo utilizada foi de 50% em massa de microcápsulas, 50% em massa de diluente para a tinta epóxi surface tolerant N-2680

Figura 2 - Esquema de pintura utilizado nos corpos de prova de aço carbono ABNT 1020

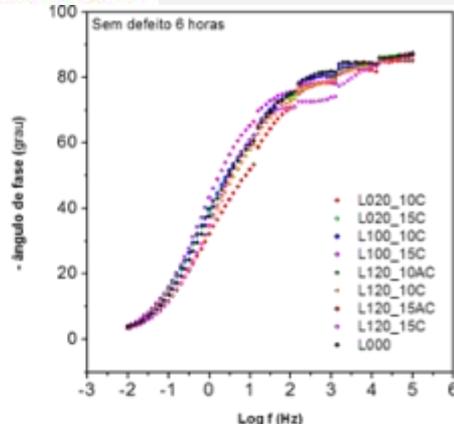
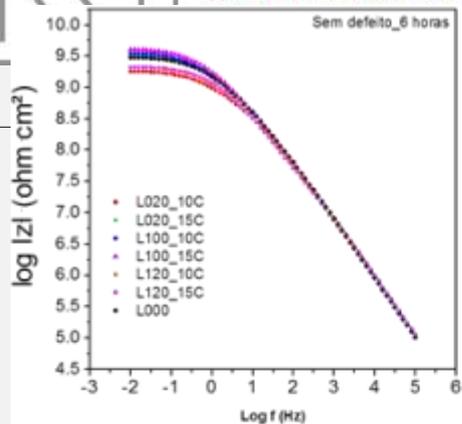


Defeito provocado após cura total da tinta

Corpos de prova deixados ao ar por 48h após defeito ser provocado - reticulação

Composição das diferentes camadas de tinta aplicadas sobre o aço carbono ABNT 1020

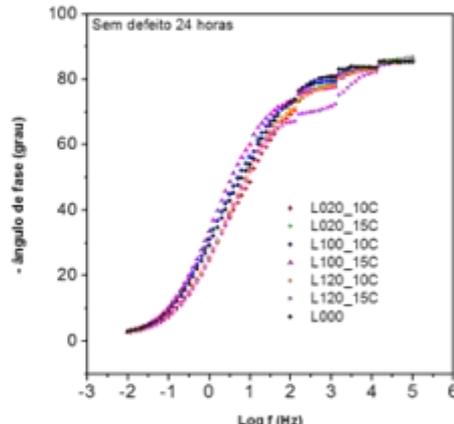
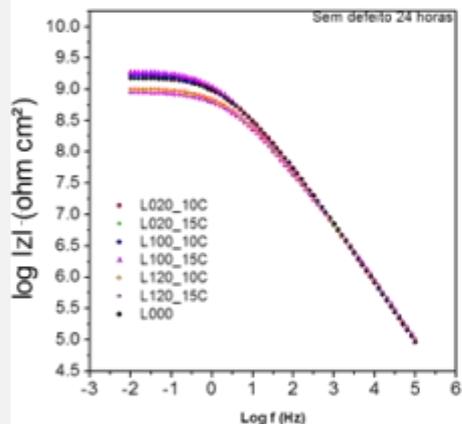
Numeração dos suportes	1ª	2ª	3ª	Siglas
	Camada	Camada	Camada	
	a	a	a	
1	SC	SC	SC	L000
2	SC	10 C	SC	L020/10C
3	SC	15 C	SC	L020/15C
4	10 C	SC	SC	L100/10C
5	10 C	10 C	SC	L120/10C
6	15 C	SC	SC	L100/15C
7	15 C	15 C	SC	L120/15C



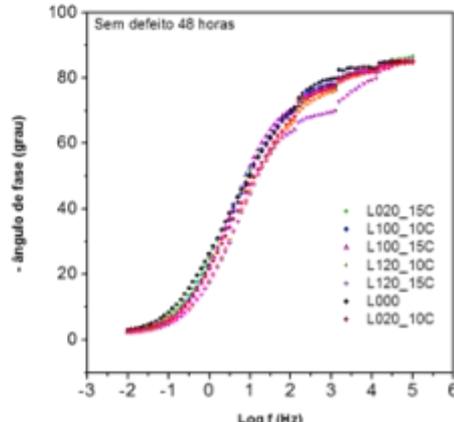
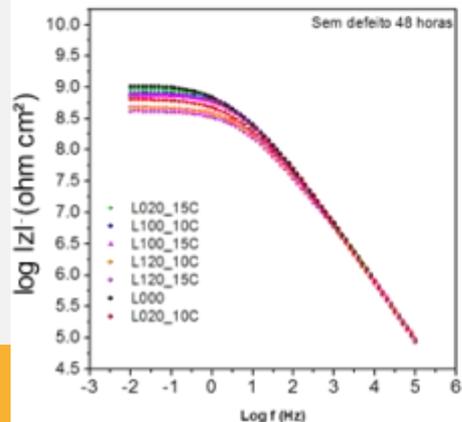
6 h

## Resultados de EIS

cps pintados e **sem defeito** imersos em solução 0,1 mol/L de NaCl

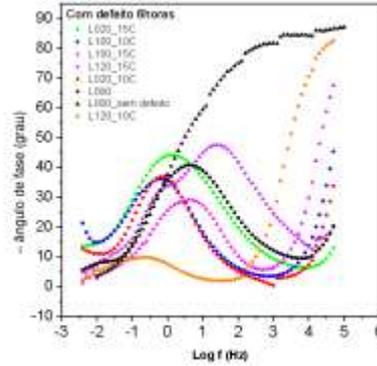
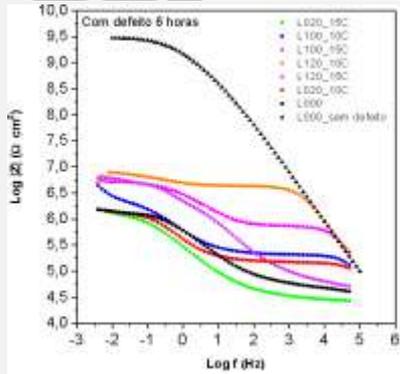


24 h



48 h

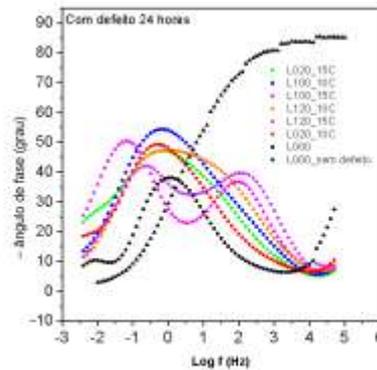
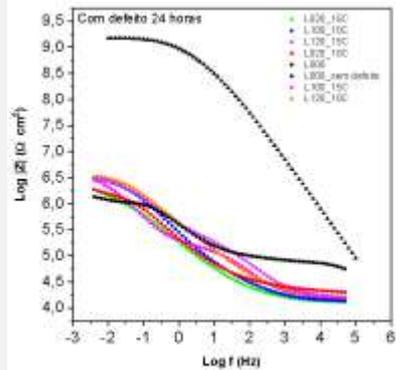
Diagramas de EIS para as amostras de aço carbono pintadas com uma tinta epóxi alto teor de sólidos, com diferentes adituações de microcápsulas, sem defeito, após a imersão em uma solução de NaCl 0,1 mol/L por 6, 24 e 48 h.



6 h

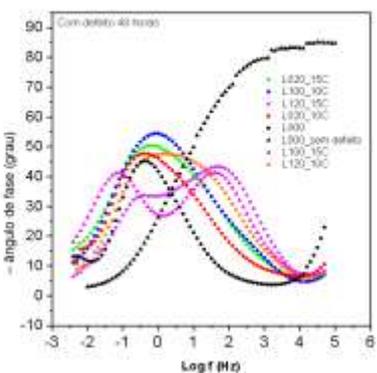
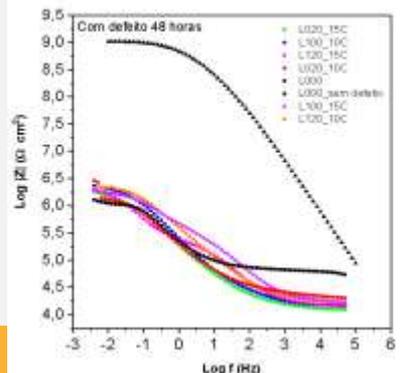
## Resultados de EIS

cps pintados e **com defeito**  
imersos em solução 0,1 mol/L de NaCl

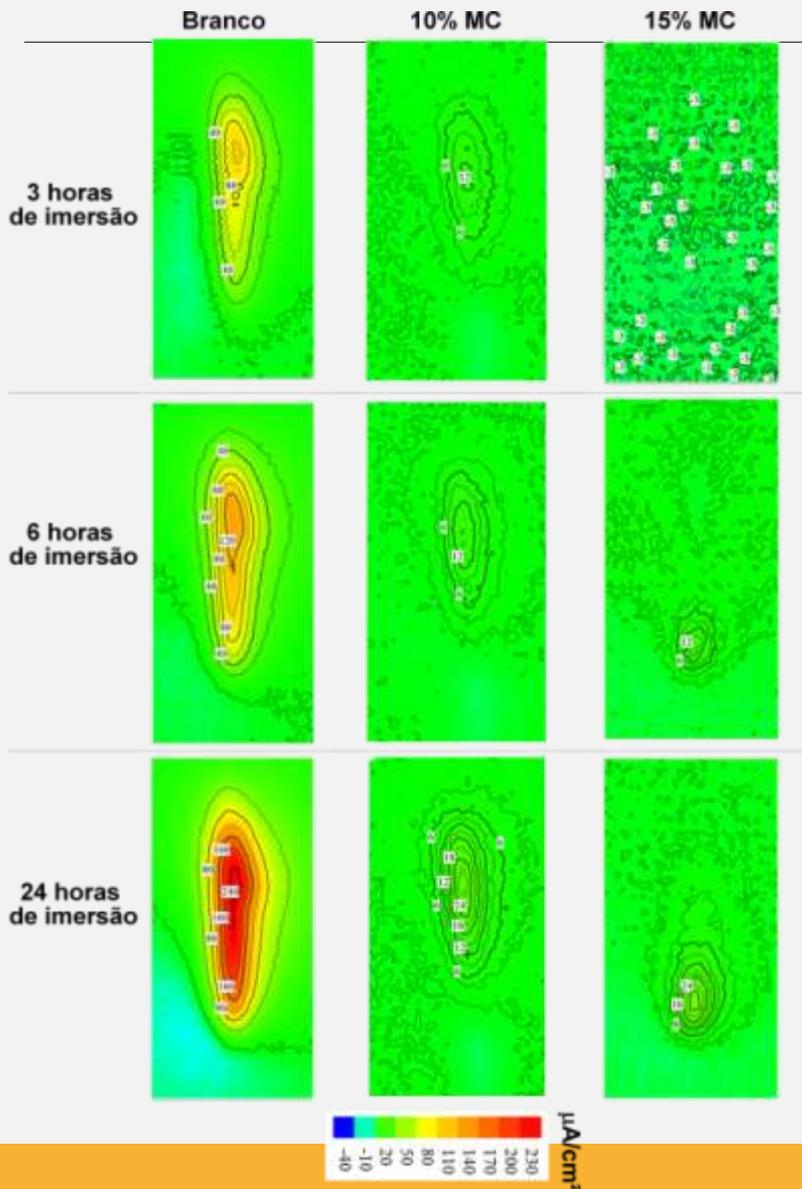


24 h

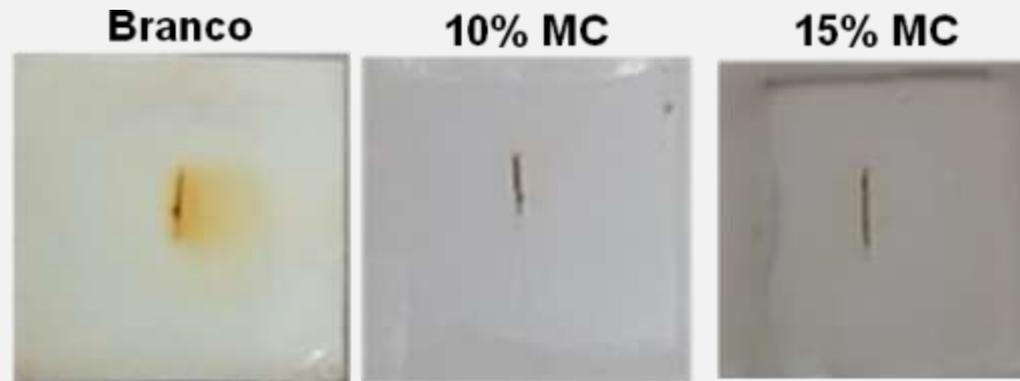
Diagramas de EIS para as amostras de aço carbono pintadas com uma tinta epóxi alto teor de sólidos, com diferentes adituações de microcápsulas, com defeito, após a imersão em uma solução de NaCl 0,1 mol/L por 6, 24 e 48 h.



48 h



SVET para ver efeito self-healing ou autorreparação



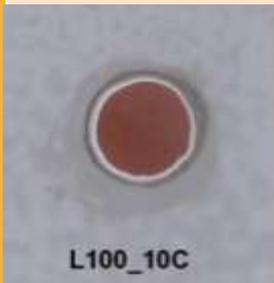
Aspecto dos corpos de prova após os ensaios de SVET.

## Medidas de adesão pelo método *pull off*

Resultados de aderência pelo método pull-off representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado.

Amostra	Valor médio da tensão de arrancamento (MPa)	Desvio padrão	Tipo de falha
L000	6,5	0,7	Adesiva B/C
L100_10C	9,6	1,2	90% Adesiva B/C ; 10% Coesiva B
L020_10C	8,9	1,0	87% Adesiva B/C; 13% Coesiva C
L120_10C	10,5	1,5	50% Adesiva B/C; 50% Coesiva B
L020_15C	10,1	1,3	30% Adesiva B/C; 70% Coesiva C
L100_15C	11,6	1,4	95% Adesiva B/C; 5% Coesiva B
L120_15C	11,1	2,1	90% Adesiva B/C; 5% Coesiva B; 5% Coesiva C

## Medidas de adesão pelo método *pull off*



Aspecto dos corpos de prova pintados após a realização dos ensaios de aderência na posição central destes e aspecto dos respectivos dollies usados na medida.

## Ensaio Cíclicos

### Sequência de etapas utilizadas durante os ensaios acelerados de corrosão cíclicos



Início: sexta-feira 06/04 na câmara de UV

segunda-feira: sai da câmara de UV e vai para névoa salina

quinta-feira: sai da câmara de névoa salina e vai para o congelador - **LAVAR AS CHAPAS COM ÁGUA DESTILADA NESTA ETAPA!!!**

sexta-feira: retorna para a câmara de UV, completando o ciclo.

Duração total dos ensaios: 25 ciclos - 175 dias

Os ensaios acelerados de corrosão cíclicos, seguindo a norma ISO 20340, foram **iniciados em 06/04/2018 às 10:30** com a etapa de exposição dos corpos de prova à luz ultra violeta intercalando com uma etapa de condensação durante 72 horas.

A próxima etapa dos ensaios acelerados de corrosão cíclicos, após 72 horas de exposição a luz ultra violeta e condensação, foi a exposição dos corpos de prova à nevoa salina com uma concentração de 5% m/m de NaCl à uma temperatura de 35° C durante 72 horas em uma câmara de salt-spray. Por último, após a exposição a um ambiente agressivo de NaCl 5% m/m à 35° C , os corpos de prova foram submetidos a uma temperatura de - 20° C em um freezer durante 24 horas, retornando à primeira etapa após termino desta etapa à exposição aos raios UV e condensação, dando início a um novo cíclico. **Após 25 ciclos ou 4200 h**

**Sistema sem aditivação**

**Data: após 11 ciclos (2 meses)**

**123\_SC (sem defeito)**



**123\_SC (com defeito)**



**Observação**

**Data: após 25 ciclos (5 meses)**



**Sistema com aditivação de 15 % de microcápsulas contendo éster de epóxi na primeira camada**

Data: 18/06/2018

E100 15C (sem defeito)	(com defeito)	Observação
		

Data: 17/09/2018

		Desempenho regular
--	--	--------------------



Sistema com aditivação de 15 % de microcápsulas contendo óleo de linhaça na primeira camada

Data: 18/06/2018

L100 15C (sem defeito)



L100 15C (com defeito)



Data: 17/09/2018



Excelente desempenho

Sistema com aditivação de 10 % de microcápsulas contendo o sistema bi componente na primeira camada

Data: 18/06/2018

EP100\_10C (sem defeito)

EP 100\_10C (com defeito)



Data: 17/09/2018



Bom desempenho!

## Conclusões

- ✓ Revestimentos inteligentes são uma inovação real no mercado global de revestimentos
- ✓ Não importa o desempenho inicial da tinta, quando aditivada com os nanorreservatórios contendo inibidores ou microcápsulas contendo formadores de filmes, seu desempenho final é sempre melhor.
- ✓ A frequência de manutenção das estruturas pintadas será diminuída usando tintas autorreparadoras.
- ✓ Tintas de alto ou baixo custo mostrarão desempenho muito melhor quando aditivadas com nanorreservatórios ou microcápsulas contendo inibidores de corrosão ou formadores de filme.

## **Demandas do setor elétrico**

- **Pinturas de alto desempenho e de longa duração**
  - Microcápsulas com formadores de filme e outras com inibidores
    - Microcápsulas com indicador de corrosão
- **Menos interferências de manutenção**
  - Microcápsulas com formadores de filme e outras com inibidores
    - Microcápsulas com indicador de corrosão
- **Situação de exposição climática em diferentes microclimas**
  - microcápsulas contendo óleo de linhaça, éster de epóxi
- **Situação de imersão contínua que exige boa eficiência dos sistemas de pintura**
  - microcápsulas contendo resina epóxi
  - microcápsulas contendo endurecedor (amina ou amida)
- **Tintas anti-incrustantes com biocidas e com menor impacto ambiental**
  - nanocontainers contendo biocidas
- **Tintas com sensores para detectar corrosão**
  - Microcápsulas/nanocontainers contendo indicador de pH

**Obrigada pela  
atenção!**

## Agradecimentos a



Idalina Vieira Aoki

[idavaoki@usp.br](mailto:idavaoki@usp.br)

11 3091-2274

Organização:

