

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Síntese e caracterização de microcápsulas estímulo-responsivas contendo óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em revestimentos inteligentes

Débora Abrantes Leal^a, Cláudia Eliana Bruno Marino^b, Izabel Cristina Riegel Vidotti^c, Mário Guerreiro Silva Ferreira^d, Bruno Campos da Silva^e

Abstract

The incorporation of stimuli-responsive microcapsules, containing film formers and/or corrosion inhibitors, in paints, for the development of self-healing coatings or smart coatings, is an efficient alternative to increase the corrosion protection and prolong the lifetime of coatings. In the present work, poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil were prepared by *in situ* polymerization. Furthermore, the capsules were decorated with oppositely charged polyelectrolyte layers using the Layer-by-Layer assembly technique in order to entrap the corrosion inhibitor benzotriazole. It was observed by scanning electron microscopy that the synthesized microcapsules have spherical shape and mean diameter of about 5 μm . Fourier transform infrared analysis confirmed the presence of linseed oil in the microcapsules core. The synthesized microcapsules have double functionality and can respond to external stimuli, thus, these microcapsules are promising for being incorporated into corrosion protection coatings of carbon-steel, providing both the self-healing of the coatings and the release of the corrosion inhibitor in corrosive environments, therefore increasing the corrosion protection.

Keywords: smart coatings, microencapsulation, benzotriazole, linseed oil.

Resumo

A incorporação de microcápsulas estímulo-responsivas, contendo agentes formadores de filme e/ou inibidores de corrosão, em tintas, para o desenvolvimento de revestimentos auto-regenerativos ou revestimentos inteligentes, é uma alternativa eficiente para aumentar a proteção contra a corrosão e prolongar o tempo de vida-útil dos revestimentos. Neste trabalho, foram sintetizadas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça, pelo método de polimerização *in situ*. Além disso, as cápsulas foram revestidas com camadas de polieletrólitos de cargas opostas, usando a técnica *Layer-by-Layer*, com o objetivo de armazenar o inibidor de corrosão benzotriazol entre as camadas. Através de microscopia eletrônica de varredura, foi observado que as microcápsulas sintetizadas possuem forma esférica e diâmetro médio de aproximadamente 5 μm . A confirmação da presença do óleo de linhaça no núcleo das microcápsulas foi obtida por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. As microcápsulas sintetizadas possuem dupla funcionalidade e

^a Engenheira de Materiais – Pesquisadora de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Paraná

^b Dra., Professora adjunta da UFPR – Universidade Federal do Paraná

^c Dra., Professora adjunta da UFPR – Universidade Federal do Paraná

^d PhD, Professor catedrático da UA – Universidade de Aveiro – Portugal

^e Me., Doutorando em Química – Universidade Federal do Paraná

podem responder a estímulos externos, portanto, são promissoras para a incorporação em revestimentos para proteção contra a corrosão de aços-carbono, podendo fornecer às tintas tanto propriedades de auto-regeneração, quanto liberação do inibidor de corrosão em meios agressivos, aumentando a proteção contra a corrosão.

Palavras-chave: revestimentos inteligentes, microencapsulação, benzotriazol, óleo de linhaça.

Introdução

A aplicação de revestimentos sobre as superfícies metálicas é o método mais utilizado para prevenir a corrosão, onde se cria uma “barreira” que impede o contato do metal com o meio agressivo (1,2). Entretanto, esse tipo de proteção anticorrosiva se torna pouco eficiente quando alguns processos físico-químicos, como radiação ultravioleta e temperatura, começam a alterar as propriedades do revestimento, deixando-o mais frágil e susceptível a defeitos mecânicos, como trincas e microfissuras (1). Através das trincas e microfissuras, a água e os sais do meio agressivo se difundem até atingirem a superfície do metal, dando início ao processo de corrosão (1,3).

Uma alternativa para aumentar a durabilidade da proteção anticorrosiva e que tem atraído bastante o interesse da comunidade científica e das indústrias, é a utilização de revestimentos regenerativos ou revestimentos “inteligentes”, os quais agem como uma “proteção ativa” ao substrato metálico, ou seja, o revestimento é aditivado com nano ou micro partículas que respondem a estímulos externos, como temperatura, força iônica, pH e/ou defeitos mecânicos, liberando espécies ativas que irão regenerar os defeitos do revestimento, ou inibir as reações eletroquímicas que provocam a corrosão, sem a necessidade de detecção, monitoramento ou qualquer intervenção humana (1,3).

Diferentes tipos de partículas estímulo-responsivas que fornecem propriedades regenerativas aos revestimentos têm sido desenvolvidos pelos pesquisadores, tais como nanopartículas inorgânicas (sílica, argilominerais) carregadas com inibidores de corrosão (1,4), ou ainda microcápsulas poliméricas contendo agentes formadores de filme ou inibidores de corrosão (1,5,6,7).

Neste trabalho foram sintetizadas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça (agente formador de filme). Adicionalmente, as microcápsulas obtidas foram recobertas por camadas de polieletrólitos de cargas opostas, polietilenoimina (PEI) e poliestireno sulfonato de sódio (PSS), e inibidor de corrosão benzotriazol (BZT), através do método *Layer by Layer* (8). O objetivo foi obter microcápsulas com dupla funcionalidade para aplicação em revestimentos inteligentes. Assim, o óleo de linhaça pode ser liberado quando houver defeito no revestimento e rompimento das cápsulas, agindo na regeneração do filme, enquanto o benzotriazol pode ser liberado de forma controlada e pontual quando há variações do pH do meio, agindo na inibição de reações catódicas e anódicas que provocam a corrosão.

Metodologia

Materiais

Os reagentes utilizados para sintetizar as microcápsulas foram os seguintes: Ureia (NH_2CONH_2), solução de formaldeído (HCHO - 37 % p/p), cloreto de amônio (NH_4Cl), solução de ácido clorídrico (HCl - 0,1 mol/L), resorcinol (C_6H_4 -1,3-(OH) $_2$), solução aquosa de 5% m/v de álcool polivinílico [PVA - $M_w = 40.000$ g/mol - ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) $_n$], óleo de linhaça, octanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$) e Span 60.

Os reagentes utilizados para recobrir as microcápsulas com multicamadas foram: PSS ($M_w = 70.000$ g/mol), PEI ($M_w = 75.000$ g/mol), e benzotriazol. Todos os reagentes foram obtidos da marca Sigma-Aldrich.

Síntese das Microcápsulas

As microcápsulas foram sintetizadas através da técnica de polimerização *in situ* em uma emulsão de óleo em água (5). Em um béquer foram adicionados 290 ml de água destilada juntamente com 10 ml de solução de PVA 5% (m/v). Em seguida, 5 g de ureia, 0,5 g de cloreto de amônio e 0,5 g de resorcinol foram dissolvidos na solução sob agitação magnética e à temperatura ambiente. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 3,5 com uma solução de ácido clorídrico (HCl - 0,1 mol/L). Para prevenir a formação de espuma, foram adicionadas duas gotas de octanol. Posteriormente, adicionaram-se gota-a-gota 30 ml de óleo de linhaça contendo o surfactante Span 60 para a formação de uma emulsão de óleo em água. A emulsão foi estabilizada com agitação mecânica durante dois minutos, seguida de ultrasonicação por mais dois minutos. Após isso, adicionaram-se 11,6 ml de solução aquosa de formaldeído (37% p/p).

A emulsão foi aquecida lentamente até 55 °C e mantida nessa temperatura durante 4 h, e também, sob agitação magnética de aproximadamente 400 rpm. O produto da reação foi resfriado até a temperatura ambiente, e as microcápsulas foram separadas por filtração a vácuo. Em seguida, foram enxaguadas com água destilada, e lavadas com xileno para remover o óleo da suspensão. Por fim, as microcápsulas foram secas à temperatura ambiente e armazenadas para a realização da próxima etapa, ou seja, o recobrimento das paredes das microcápsulas com multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI.

Para fins de comparação, as cápsulas foram sintetizadas sem a adição de óleo de linhaça, seguindo os mesmos procedimentos de síntese.

Preparação das multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI

Os polieletrólitos PEI e PSS, e o inibidor de corrosão benzotriazol foram utilizados para recobrir as microcápsulas com multicamadas através da técnica *Layer by Layer* (1,8). Assim, para obter a primeira camada de PEI, a suspensão de microcápsulas foi adicionada a uma solução de PEI (2 mg/ml) em um béquer, e, em seguida, a mistura foi agitada para que houvesse adsorção do PEI sobre a superfície das microcápsulas. O excesso de PEI foi removido por procedimentos de centrifugação, lavagem e redispersão.

A segunda camada adicionada foi de PSS. Assim, a suspensão de microcápsulas obtida na primeira etapa, ou seja, com uma camada de PEI, foi adicionada numa solução de PSS (2 mg/ml) em um béquer. A mistura foi agitada e o excesso de PSS foi removido por procedimentos repetidos de centrifugação, lavagem e redispersão.

A terceira camada adsorvida foi de benzotriazol, e o procedimento de adsorção foi semelhante aos realizados para as camadas de PEI e PSS, exceto que a solução de benzotriazol foi preparada em meio ácido (pH = 3) e com concentração de 10 mg/ml. O benzotriazol desprotona em solução aquosa com pH acima de 8, protona em solução aquosa com pH abaixo de 2, e predomina na forma neutra em solução aquosa com pH entre 2 e 8 (9). A solução de benzotriazol foi preparada em pH 3 para que o benzotriazol não se tornasse carregado, prevendo que sua ação como inibidor de corrosão será na forma neutra.

Foram adicionadas ainda duas camadas de polieletrólitos PEI e PSS seguindo os mesmos procedimentos descritos para as primeiras camadas, até atingir a seguinte estrutura: microcápsulas com óleo/PEI/PSS/BZT/PSS/PEI.

Caracterização das Microcápsulas

A morfologia e o diâmetro das microcápsulas foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV, modelos S-4100 e TM-3000, HITACHI). Para realizar análises no MEV, as amostras de microcápsulas foram colocadas sobre porta-amostras metálicos e recobertas por uma camada condutora de ouro-paládio.

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, BOMEM MB-Series, Hartmann & Braun Michelson) das microcápsulas com óleo de linhaça, das microcápsulas vazias e do óleo de linhaça puro, com o objetivo de confirmar a encapsulação do óleo de linhaça nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído). Antes de realizar as análises, as amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr, numa proporção de 1 mg de microcápsulas para 100 mg de KBr, sendo que as microcápsulas contendo óleo de linhaça foram esmagadas com pistilo e almofariz, fazendo com que o óleo de linhaça saísse de dentro das cápsulas. O óleo de linhaça puro foi analisado no estado líquido, portanto, foi colocado entre dois cristais de CaF₂.

Resultados e discussão

A síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) foi realizada por polimerização *in situ*, partindo-se de uma emulsão de óleo em água. A encapsulação do óleo de linhaça ocorre durante a formação do polímero poli(ureia-formaldeído), segundo um mecanismo já descrito na literatura (5). Os monômeros ureia e formaldeído são solúveis em água. Em meio ácido e à temperatura de 55 °C, os monômeros reagem, formando metilol-ureias (Figura 1) (5,10). As moléculas de metilol-ureia, formadas no estágio inicial da polimerização, ainda possuem muitos grupos polares (hidroxilas, carbonilas) e interagem com água. No entanto, quando começam a ocorrer ligações cruzadas para formar o polímero poli(ureia-formaldeído), este se torna gradualmente mais hidrofóbico à medida que aumenta sua massa molar. Dessa forma, as cadeias poliméricas tendem a se depositar preferencialmente na interface óleo-água (Figura 2) (5,11). Assim, ocorre a formação da parede das microcápsulas e aprisionamento do agente ativo, neste caso, o óleo de linhaça.

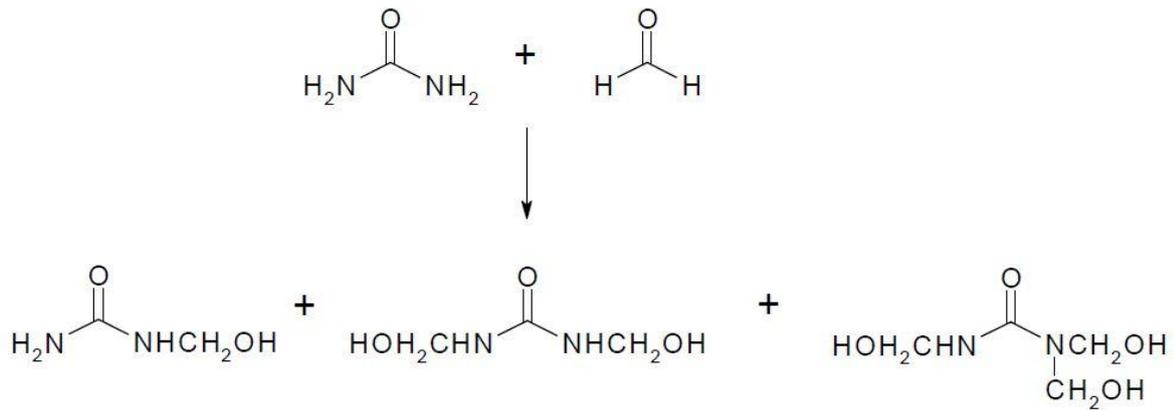


Figura 1 - Esquema de reação para a formação de metilol-ureias.
 Fonte: GHOSH & BHATKHANDI, 2012 (10).

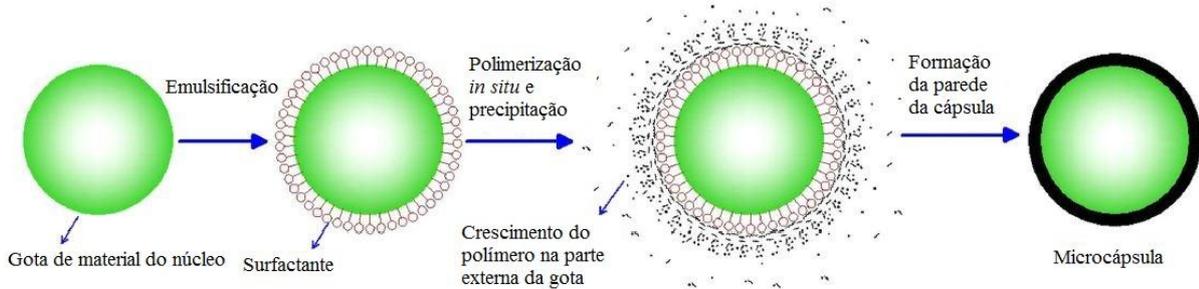


Figura 2 - Desenho esquemático da formação da microcápsulas por polimerização *in situ*.
 Fonte: Adaptado de ZHU *et al*, 2015 (11).

Para confirmar a encapsulação do óleo de linhaça nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) foram realizadas análises de FTIR. Assim, obtiveram-se os espectros das microcápsulas com óleo de linhaça, de microcápsulas sem óleo de linhaça (parede das microcápsulas) e do óleo de linhaça puro (Figura 3).

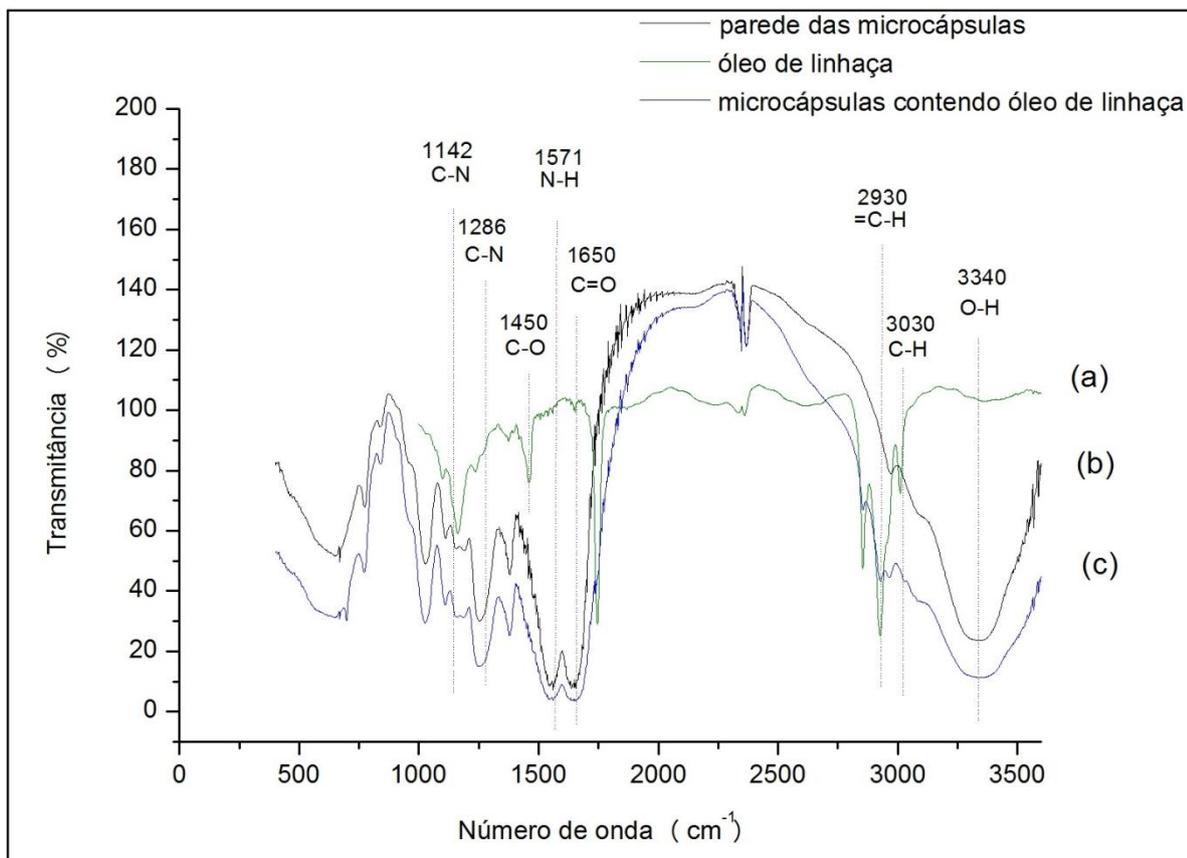


Figura 3 - Espectro de FTIR: (a) óleo de linhaça; (b) microcápsulas sem óleo; e (c) microcápsulas contendo óleo de linhaça.

É possível verificar que houve formação do polímero poli(ureia-formaldeído) na síntese sem óleo de linhaça, pois o espectro (b) apresenta picos característicos desse polímero, como vibrações de estiramento da ligação N-H em 1571 cm^{-1} e C=O a 1650 cm^{-1} . Em 1286 cm^{-1} e em 1142 cm^{-1} é possível verificar as vibrações de estiramento da ligação C-N. A banda de absorção entre 3100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} caracteriza a vibração da ligação O-H (5). Observando o espectro das microcápsulas contendo óleo de linhaça (c) é possível verificar as bandas de absorção referentes às vibrações das ligações presentes no polímero poli(ureia-formaldeído), e constata-se muita semelhança com o espectro (b), com exceção de alguns picos característicos do óleo de linhaça encapsulado no interior dessas microcápsulas. A semelhança entre os espectros (b) e (c) indica que o óleo de linhaça foi encapsulado com sucesso e se encontra no núcleo das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído). Comparando o espectro do óleo de linhaça (a) com o espectro das microcápsulas contendo óleo de linhaça (c) é possível identificar que este segundo possui picos característicos do óleo de linhaça, como os picos de absorção em 2930 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento das ligações =C-H e C-H. Dessa forma, foi confirmado que o óleo de linhaça foi encapsulado nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído).

Após a etapa de síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo de linhaça, prosseguiu-se com a etapa de montagem das multicamadas de polieletrólitos e benzotriazol sobre a superfície das microcápsulas. O objetivo foi obter uma estrutura do tipo: microcápsulas com óleo/PEI/PSS/BZT/PSS/PEI. Dessa forma, o inibidor de corrosão ficaria

aprisionado entre as camadas de polieletrólitos de cargas opostas. Como esses polieletrólitos alteram a conformação de suas cadeias de acordo com o pH do meio, o inibidor de corrosão pode ser potencialmente liberado quando houver variações do pH ambiente.

Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a morfologia da superfície das microcápsulas preenchidas com óleo de linhaça e também dessas microcápsulas após o recobrimento com multicamadas de polieletrólitos e benzotriazol. Na Figura 4 está apresentada uma imagem das microcápsulas apenas com óleo de linhaça. É possível verificar que as microcápsulas obtidas são esféricas e mononucleares, e possuem superfície lisa. Pode-se estimar através da imagem de microscopia (Figura 4) que o diâmetro das microcápsulas varia entre 1,0 μm e 2,5 μm , aproximadamente.

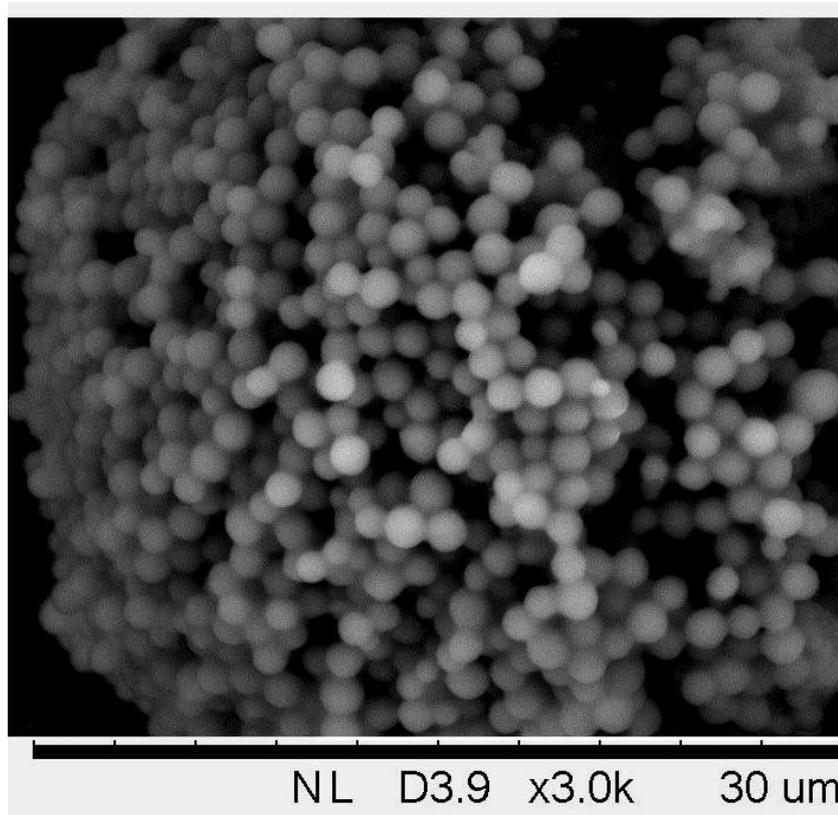


Figura 4 - Imagem obtida por MEV das microcápsulas contendo óleo de linhaça.

Já na Figura 5, está apresentada uma imagem de MEV obtida após o recobrimento das microcápsulas com multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI. Como se pode verificar, a superfície das microcápsulas se tornou mais rugosa e irregular, devido à presença das camadas de polieletrólitos que foram adicionadas. Nesta imagem, estima-se que a microcápsula com multicamadas apresenta diâmetro de aproximadamente 5,2 μm . Isso indica que após a adição das multicamadas, o diâmetro médio das microcápsulas aumentou, corroborando que as camadas de polieletrólitos e benzotriazol foram efetivamente adicionadas.

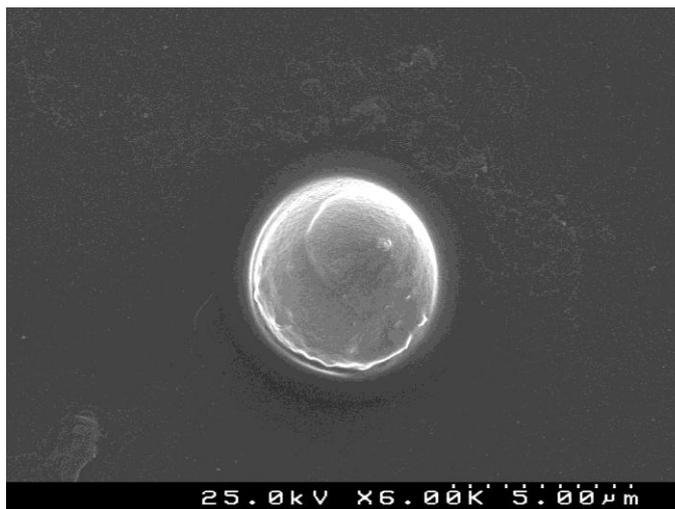


Figura 5 - Imagem obtida por MEV de microcápsula contendo óleo de linhaça e recoberta com multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI.

As microcápsulas obtidas possuem dupla funcionalidade e conferiram diâmetro médio de aproximadamente 5 μm , o que é bastante satisfatório para a aplicação em tintas e revestimentos, já que, normalmente, a espessura das camadas de tintas aplicadas na indústria é maior que 100 μm .

Conclusões

Microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) preenchidas com óleo de linhaça e recobertas por multicamadas de PEI/PSS/BZT/PSS/PEI foram preparadas em duas etapas: Polimerização *in situ* numa emulsão de óleo em água e recobrimento com multicamadas de polieletrólitos e benzotriazol na parte externa das microcápsulas utilizando a técnica *Layer-by-Layer*.

Através de espectroscopia de FTIR foi possível confirmar que o agente formador de filme, óleo de linhaça, foi efetivamente encapsulado nas microcápsulas de poli(ureia-formaldeído). Imagens de MEV revelaram que as microcápsulas obtidas apresentam forma esférica. Além disso, as microcápsulas apenas preenchidas com óleo de linhaça possuem superfície lisa, enquanto as microcápsulas recobertas por multicamadas apresentam superfície ligeiramente rugosa, devido à adsorção dos polieletrólitos. Após a adição das multicamadas, o diâmetro médio das microcápsulas aumentou de aproximadamente 2 μm para cerca de 5 μm . As microcápsulas obtidas possuem diâmetro adequado para aplicação em tintas e revestimentos para proteção contra a corrosão, e, além disso, podem potencialmente fornecer propriedades inteligentes aos revestimentos, como habilidade de auto-regeneração e liberação estímulo-responsiva do inibidor de corrosão benzotriazol.

Referências bibliográficas

- (1) ZHELUDKEVICH, M.L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314-323, 2012.

-
- (2) TIWARI, A.; HIHARA, L.H.; RAWLINS, J.W. **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. 1. ed. Elsevier, 2015.
 - (3) SAMADZADEH, M. *et al.* A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159-164, 2010.
 - (4) FALCÓN, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 109-118, 2014.
 - (5) SURYANARAYANA, C.; RAO, K.C.; KUMAR, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 72-78, 2008.
 - (6) HUANG, M.; ZHANG, H.; YANG, J. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 65, p. 56-566, 2012.
 - (7) SZABÓ, T.; TELEGDI, J.; NYIKOS, L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor – Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 136-142, 2015.
 - (8) DECHER, G. *et al.* Layer-by-layer assembled multicomposite films. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 3, p. 32-39, 1998.
 - (9) CUSTÓDIO, J.V. **Estudos de interfaces eletroquímicas envolvendo aço-carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol**. 2010. 198 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
 - (10) GHOSH, S.; BHATKHANDI, P. Encapsulation of PCM for thermo-regulating fabric application. **International Journal of Organic Chemistry**, v. 2, p. 366-370, 2012.
 - (11) ZHU, D.Y.; RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49-50, p. 175-220, 2015.