



AVALIAÇÃO DO EFEITO DE AUTORREPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS ADITIVADOS COM MICRO/NANOCÁPSULAS DE POLI(UREIA-FORMALDEÍDO) CONTENDO ÓLEO DE LINHAÇA

Ana Carolina M. Silva¹, Mercês C. da Silva^{1*}, Andreza de S. Andrada¹, Afsaneh D. Moghadam², Pradeep K. Rohatgi²

*1 – Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira 35903-087 Itabira/Minas Gerais
mercesc@gmail.com*

2- College of Engineering & Applied Science, University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin 53211, United States

Resumo: A corrosão é um processo de degradação progressivo e persistente que afeta materiais metálicos causando perdas econômicas e de recursos. Atualmente, existem soluções como tintas e vernizes que atuam como uma barreira física protegendo a superfície contra agentes corrosivos. Entretanto, essa barreira está sujeita a falhas, como microtrincas e fissuras, que podem expor a superfície do material recoberto. Estudos recentes desenvolveram um revestimento “inteligentes” compostos de micro e/ou nanocápsulas poliméricas contendo um agente capaz de reconstituir a superfície danificada do revestimento. Neste trabalho, óleo de linhaça (OL) foi encapsulado via polimerização *in situ* em emulsão água/óleo em micro/nanocápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) por duas rotas diferentes. As cápsulas foram então dispersadas em resina epóxi e esse revestimento aditivado recobriu placas de aço ASTM A36. Para caracterização das micro/nanocápsulas foram utilizadas técnicas de Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Distribuição de Tamanho de Partículas (Dynamic Light Scattering – DLS). O desempenho da autorreparação do revestimento foi acompanhado por Microscopia Óptica (MO).

Palavras-chave: *Corrosão, Revestimento, Autorreparação, Poli(ureia-formaldeído), Óleo de linhaça.*

Self-Healing Effect Evaluation of Anticorrosive Coatings Based on Micro- Nanocapsules of Poly(Urea Formaldehyde) Containing Linseed Oil

Abstract: Corrosion is a gradual and persistent problem that affects metallic materials causing huge economic and resources loses. Currently, there are some solutions like paints and varnishes acting as a physical barrier protecting surfaces against corrosive agents. However, those barriers are prone to failures like microcracks and fissures, which may expose the coated material surface. Recent researches have developed a “smart” coating comprised of polymeric micro-nanocapsules loaded with a healing agent capable of recovering damaged coating surface. In this work, linseed oil (LO) was encapsulated via *in situ* polymerization in oil-in-water emulsion inside of a urea-formaldehyde container by two different routes. Capsules were dispersed into an epoxy resin and that coating created coated some samples of ASTM A36 steel. Micro- and/or nanocapsules characterization, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Particle Size Distribution (Dynamic Light Scattering – DSL) were applied. Self-healing performance was evaluated using an Optical Microscopy (OM).

Keywords: *Corrosion, Coating, Self-healing, Poly(Urea Formaldehyde), Linseed Oil.*

Introdução

Materiais metálicos possuem propriedades mecânicas especiais, como rigidez, ductilidade, dureza, tenacidade e outras que os tornam atrativos para diversos serviços. Por outro lado, são materiais susceptíveis a desgaste e falhas mecânicas que podem desencadear a corrosão como um processo gradativo de deterioração química da matéria pela ação do ambiente [1,2]. A aplicação de revestimentos orgânicos, como tintas e vernizes é a alternativa mais comum e efetiva contra corrosão. Entretanto, esses revestimentos estão frequentemente sujeitos às solicitações mecânicas que causam micro defeitos, expondo a superfície metálica à ação de agentes corrosivos. Revestimentos avançados

têm sido propostos para o recobrimento de superfícies metálicas, classificados como revestimentos “inteligentes” ou revestimentos de autorreparação [2,3]. Esses revestimentos são constituídos de resinas poliméricas aditivadas com micro e/ou nanocápsulas carregadas com um agente autorreparador. O agente autorreparador escoou na região do defeito (trincas ou ranhuras) quando as cápsulas se romperam devido à propagação da falha mecânica. Em contato com oxigênio, o agente autorreparador se polimeriza, formando uma película fina que reconstituiu a superfície do revestimento [1-4]. Neste trabalho, um revestimento constituído de resina epóxi foi aditivado com micro/nanocápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) contendo óleo de linhaça (OL) como agente autorreparador. O revestimento aditivado foi aplicado sobre a superfície de placas de aço ASTM A36. Após a simulação de ranhuras sobre a superfície do metal revestido, a autorreparação do revestimento foi avaliada a partir de imagens microscópicas. O efeito da autorreparação na proteção da superfície do aço também foi acompanhado.

Experimental

Materials

Álcool Polivinílico puro Impex. Dodecil Sulfato de Sódio e Resorcinol Neon. Ureia comercial. Cloreto de Amônio Alphatec. Óleo de Linhaça extra virgem CIBRA LTDA. Ácido Clorídrico e Xileno Synth. Formaldeído Sigma-Aldrich. Álcool Etílico Dinâmica Química Contemporânea LTDA. Placas de aço ASTM A36. Resina epóxi Advanced Vacuum ES260 e endurecedor compatível E25.

Síntese das Micro/nanocápsulas

Micro/nanocápsulas de PUF foram sintetizadas por polimerização *in situ* e em emulsão adaptando-se o procedimento descrito por [3] e apresentado pela Fig. 1. As adaptações são referentes à aplicação de agitação mecânica a alta rotação associada ou não com o uso de ultrassom pulsado na formação da emulsão.

PUFSU
 75 mL H₂O destilada
 PVA(aq.) (5%)
 NaDS(aq.) (1%)
 1,5 g de ureia
 0,15 g de NH₄Cl
 0,15 g de resorcinol
 16 g de óleo de linhaça
1000 rpm/60 minutos
 -
Ajuste pH para 3,5
 Formaldeído(aq.) 37%
1000 rpm/55°C/4h

PUF90
 75 mL H₂O destilada
 PVA(aq.) (5%)
 NaDS(aq.) (1%)
 1,5 g de ureia
 0,15 g de NH₄Cl
 0,15 g de resorcinol
 16 g de óleo de linhaça
1000 rpm/60 minutos
ULTRASSOM 90%
Ajuste pH para 3,5
 Formaldeído(aq.) 37%
1000 rpm/55°C/4h

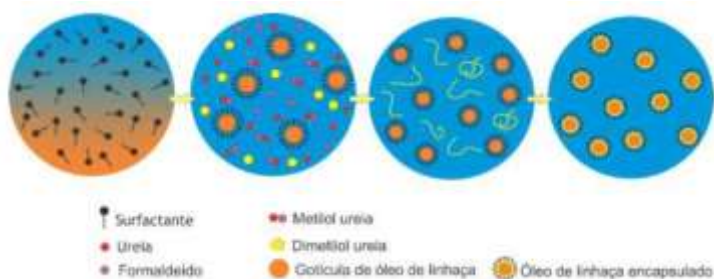


Figura 1 - Representação esquemática da micro/nanoemulsão água/óleo para formação de Poli(ureia-formaldeído)

Caracterização das Micro/nanocápsulas

A caracterização estrutural das cápsulas de PUF foi realizada por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) usando o espectrômetro PerkinElmer Frontier na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com amostras em pastilha de KBr. A caracterização morfológica contou com o perfil da distribuição do tamanho das micro/nanopartículas que foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DLS) usando o equipamento Malvern Zeta Sizer ZS.

Avaliação do Efeito de Autorreparação

Para avaliar o efeito de autorreparação do revestimento, as micro/nanocápsulas foram adicionadas, em uma proporção de 10% em massa, à resina epóxi. A mistura de resina aditivada com as micro/nanocápsulas foi então espalhada sobre as placas de aço ASTM A36, previamente polidas, com o auxílio de um pincel. Após a cura da resina, simulou-se um defeito na superfície do aço revestido utilizando-se uma lâmina de fio fino. A observação do efeito de autorreparação da superfície do recobrimento foi acompanhada por microscopia óptica (MO) em duas direções diferentes, vista lateral e superior, utilizando o microscópio óptico Opton equipado com câmera Moticam 2300, 3MPixel com ampliação de 100x.

Resultados e Discussão

Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite identificar um composto, por meio de modos vibracionais específicos, característicos de ligações químicas presentes na estrutura de cada material. Na Fig. 2 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do óleo de linhaça, das cápsulas da amostra PUF90 contendo o óleo encapsulado e uma amostra das cápsulas de PUF90 após a extração do óleo por soxhlet. O óleo de linhaça pode ser identificado pelas absorções características de modos vibracionais de estiramento simétricos e assimétricos de ligações CH_2 em 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , e de estiramento assimétrico de ligações C-H de grupo metila CH_3 em 2952 cm^{-1} . A banda de absorção na região do infravermelho de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e estiramento de ligações $\text{C}=\text{C}$ características de ácidos graxos são observadas em 1744 cm^{-1} e 1659 cm^{-1} , respectivamente. Os grupos metilas, terminais dos ácidos graxos, também apresentam uma banda de absorção em 1374 cm^{-1} [5,6]. O espectro de FTIR da amostra PUF90, além de apresentar as bandas de absorções oriundas do óleo de linhaça encapsulado, mostra as principais bandas características do polímero PUF observadas em 3280 cm^{-1} como banda característica de estiramento de ligações OH, e em 1633 cm^{-1} e 1535 cm^{-1} , bandas das ligações de $\text{C}=\text{O}$ e $\text{N}-\text{H}$, respectivamente [7]. O FTIR da amostra PUF90 após a extração do óleo apresenta bandas características do polímero PUF e bandas que evidenciam óleo residual, no entanto a redução da intensidade das bandas de absorção características do óleo de linhaça são indicativos do sucesso do encapsulamento desse material como núcleo das micro/nanocápsulas de parede de PUF. A amostra PUF90 apresenta as mesmas bandas de absorção observadas para a PUF90.

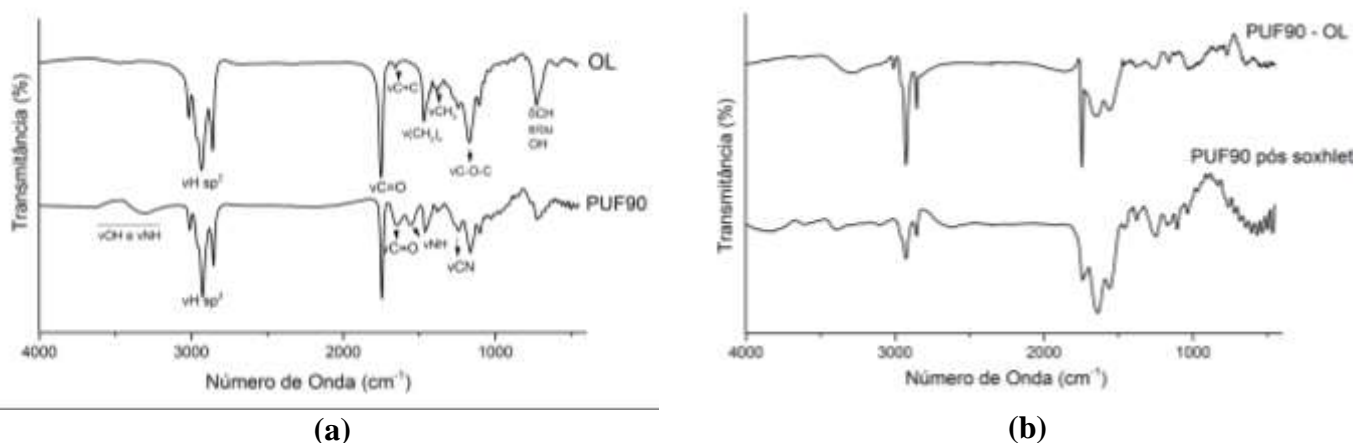


Figura 2 - FTIR da amostra de PUF90 e do OL (a) e FTIR da subtração do espectro da amostra de PUF90 e OL e FTIR da amostra de PUF90 após a extração de óleo por soxhlet

Distribuição do Tamanho de Partículas

A análise DSL das amostras de PUFSU e PUF90 é apresentada na Fig. 3. A amostra PUFSU apresentou uma faixa de distribuição de tamanho variando de 531 nm a 1106, Fig. 3(a). A combinação de agitação mecânica e ultrassônicas pulsado a uma intensidade de 90% resultou em cápsulas com faixa de distribuição de tamanho de 255 nm a 366 nm, Fig. 3(b), para a amostra PUF90. O tamanho médio das amostras de PUFSU e PUF 90 são de 1461 e 407 nm, respectivamente.

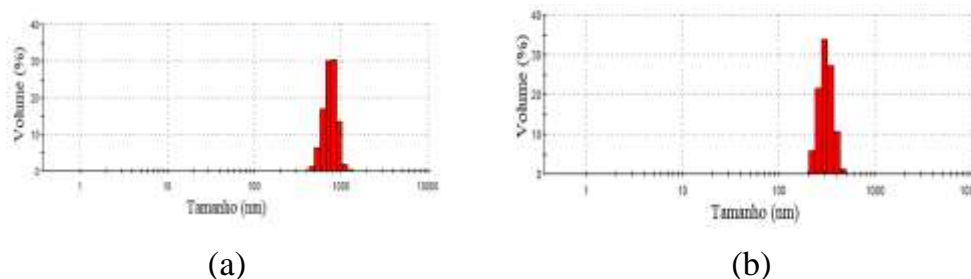


Figura 3 - Curva de distribuição de tamanho de partículas em função da sua intensidade em porcentagem das amostras de PUFSU (a) e PUF90 (b)

As adaptações realizadas no procedimento de sínteses das micro/nano cápsulas têm efeito principalmente sobre o seu tamanho final. A grande maioria dos trabalhos realizados na área não contam com agitação mecânica ou magnética vigorosa antes da inserção do formaldeído na mistura emulsificada. Na Tabela 1 estão contidos alguns tamanhos de cápsulas encontrados na literatura em comparação com os tamanhos obtidos neste trabalho.

Tabela 1 – Tamanhos de cápsulas

Preparo da Emulsão	Tamanho Médio das Cápsulas	Referência
a.m. 1100 rpm	69.2 μm	[8]
a.m. 1800 rpm	15 μm	[3]
a.m. 550 rpm	183 μm	[9]
a.m. 800 rpm /ultrassom	1,56 μm	
a.m.1000 rpm/a.m. 1000 rpm	1461 nm	Este Trabalho
a.m.1000 rpm /ultrassom/a.m 1000 rpm	407 nm	

Observação: a.m. = agitação mecânica

Avaliação do Efeito de Autorreparação

Imagens de MO do substrato revestido com a resina epóxi contendo 10% de PUF90 na posição vertical e horizontal em relação à lente de observação no momento em que o rasgo foi provocado são apresentadas nas Fig. 4(a) e (c) e 24 horas após a cura do revestimento nas Fig. 4(b) e (d). É possível observar o crescimento de uma massa sobre a superfície do próprio revestimento devido à oxidação do agente autorreparador. A amostra PUFSU também se mostrou eficaz na recuperação da superfície do revestimento. Embora de tamanhos diferentes, o teor de óleo em ambas as amostras foi capaz de se polimerizar e autorreparar o revestimento.

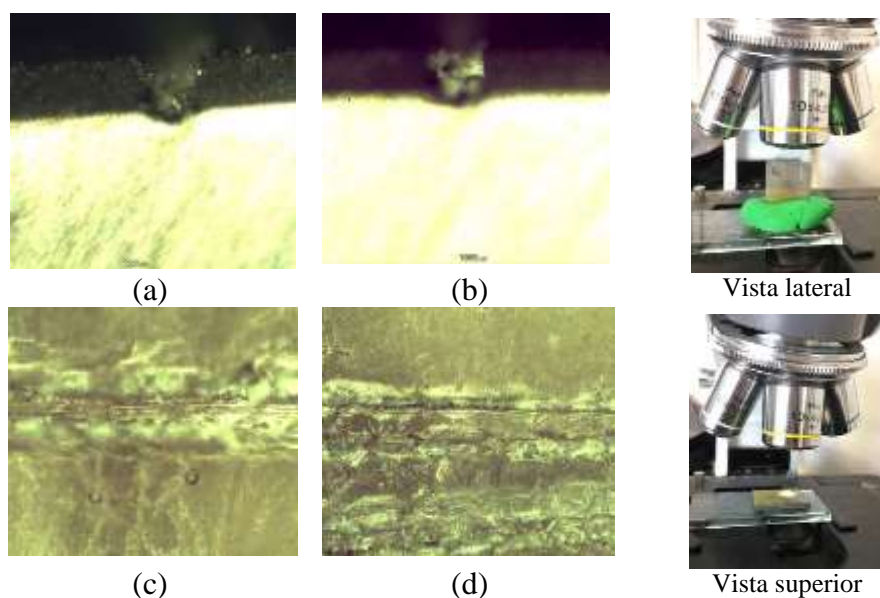


Figura 4 – Imagens MO, com ampliação de 100x, do revestimento aditivado com PUF90 no momento do rasgo com visualização lateral (a) e superior (c) e 24h após a confecção do rasgo com visualização lateral (c) e superior (d).

Conclusões

O sucesso do encapsulamento do óleo de linhaça pôde ser observado pelo espectro FTIR do óleo e do polímero PUF comparado ao das micro/nanocápsulas. Além disso, foi possível reduzir consideravelmente o tamanho das partículas acrescentando uma etapa de agitação antes da inserção do formaldeído à emulsão. A inserção do ultrassom pulsado aprimora ainda mais a síntese produzindo partículas na escala manométrica, segundo a análise DSL. Por fim, a incorporação das micro/nanocápsulas de ambos os lotes em uma matriz epóxi se mostrou efetiva na recuperação da superfície do revestimento que recobriu as placas de aço ASTM A36.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UWM – Milwaukee e à UNIFEI – Campus Itabira pela disponibilização da infraestrutura e ao Departamento de Química da UFMG pelas análises realizadas.

Referências Bibliográficas

1. P. Marcus in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. 3^a Ed. CRC Press, 2012.
2. M. B. Restrepo, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.
3. E. N. Brown; M. R. Kessler; N. R. Sottos; S. R. White. *Journal of microencapsulation*, v. 20, n. 6, p. 719-730, 2003.
4. B. J. Blaiszik; S. L. B. Kramer; S. C. Olugebefola; J. S. Moore; N. R. Sottos; S. R. White. *Annual Review of Materials Research*, v. 40, p. 179-211, 2010.
5. M. de la Paz; R. Ollier; V. Alvarez. *Progress in Organic Coatings*, v. 97, p. 194-202, 2016.
6. M. M. da Fonseca; M. I. Yoshida *Vértices*, v. 11, n. 1, p. 61-76, 2009.
7. R. P. Ollier; M. E. Penoff; V. A. Alvarez. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 511, p. 27-38, 2016.
8. M. Behzadnasab; M. Esfandeha; S. M. Mirabedini; M. J. Zohuriaan-Mehra; R. R. Farnoodb. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 457, p. 16-26, 2014.
9. B. J. Blaiszik; N. R. Sottos; S. R. White. *Composites Science and Technology*, v. 68, n. 3, p. 978-986, 2008.