

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE AUTORREPARAÇÃO COM FUNÇÃO ANTICORROSIVA BASEADOS NO ENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PUROS E CATALISADOS: CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS POR FTIR

Viana, Maria Luisa C.; Silva, Hana C. G.; Renzetti, Reny A.; da Silva, Mercês C.

Universidade Federal de Itajubá – campus Itabira- Instituto de Engenharias Integradas. Rua Irmã Ivone Drumond, 200. Distrito Industrial II, Itabira – MG

Palavras-chave: Revestimentos inteligentes. Síntese. Óleo de chia. Corrosão.

Introdução

A indústria, em geral, utiliza como um meio de proteção, para os equipamentos e peças, contra agentes físicos e químicos alguns tipos de revestimentos. Isso, com o objetivo de garantir ao material mais tempo de vida e, além de evitar altos gastos com manutenções (PELLANDA, 2016).

Um dos tipos de revestimentos mais utilizados são as tintas. Porém, estas estão sujeitas a defeitos, como arranhões. Quando um defeito ocorre no revestimento, o material metálico fica exposto ao ambiente e suscetível à corrosão. Algumas tintas contêm aditivos para minimizar a corrosão em caso de defeito. Porém, ainda há certa preocupação quanto aos aditivos tóxicos que podem estar presentes em suas composições (SILVA, 2019).

A partir dessa lacuna, houve a necessidade de desenvolver um revestimento que, após ser danificado, teria a propriedade de autocura. Diante disso, uma alternativa é realizar o estudo de síntese de revestimentos inteligentes ou do inglês *smart coatings*, que contêm ação reparadora, ou seja, que tenham capacidade de autocura (*self healing*), após sofrerem algum dano (SILVA, 2019).

Para esse estudo, o objetivo principal foi sintetizar microcápsulas de poli (ureia-formaldeído) – PUF que, além de ser uma cápsula orgânica, esse polímero foi escolhido por estar entre os materiais para invólucro mais estudados para revestimentos anticorrosivos autoreparadores. O polímero deve garantir resistência à cápsula para que ela não se rompa com facilidade a qualquer ataque, mas deve ser suficientemente frágil para se romper mediante a formação de trincas ou fissuras com o objetivo de liberar o seu conteúdo (WEI *et al.*, 2014).

As cápsulas conterão em seu interior óleo de chia com octoato de cobalto II (catalisador), para auxiliar no processo de secagem. O óleo de chia foi escolhido para

ser o óleo encapsulado por, primeiramente, ser um produto orgânico, não sendo um produto contaminante, e por ser, dentre os óleos secantes, o que apresenta maior eficiência na secagem oxidativa. Vale destacar, que a secagem oxidativa é potencializada pela ação do catalisador (SILVA, 2019).

Na síntese das microcápsulas se espera que ao final o óleo de chia seja encapsulado dentro das microcápsulas e que elas se espalhem por todo o revestimento (tinta) da peça, sem permanecerem aglutinadas umas as outras, para garantir assim uma cobertura maior de recobrimento.

Para verificar a eficiência da síntese das cápsulas será utilizada a técnica de Espectroscopia por Transformada de Fourier – FTIR. Ela possibilitará analisar se o óleo e o catalisador foram realmente armazenados nas cápsulas. Ao ser confirmado, garantirá a eficiência da síntese, entendendo que a utilização dos reagentes culminou na formação das microcápsulas contendo em seu interior o óleo secante.

Metodologia

A síntese do revestimento inteligente de autocura será realizada a partir de uma polimerização *in situ* em emulsão água-óleo, que é o processo mais utilizado para encapsulamento de materiais (SILVA, 2019).

No processo de polimerização são utilizados monômeros de uréia e formaldeído para formação das microcápsulas e óleo chia com o catalisador octoato de cobalto II. Uma solução aquosa de estabilizantes e surfactantes, para garantir uma dispersão uniforme entre as substâncias imiscíveis e permitir a formação da estrutura oval das cápsulas, respectivamente, também é utilizada. O uso desses componentes garante a deposição do polímero sobre o composto a ser encapsulado (AN *et al.*, 2018; NESTEROVA, 2012; SOUZA, 2016).

A escolha dos materiais base para a síntese do polímero

do invólucro se deu a partir do estudo de Silva *et al.* (2019) que relata que o polímero de ureia-formaldeído (PUF) é um dos mais estudados para revestimentos anticorrosivos autoreparadores. Além disso, esse polímero irá permitir suportar o impacto, mantendo a integridade física das microcápsulas, mas ao mesmo tempo deve ser frágil para que quando formem escoriações, as fissuras liberem o óleo secante para proteger a parte metálica exposta.

O óleo de chia foi escolhido mediante sua alta capacidade de polimerização oxidativa. Isso se dá pela presença em sua composição de triglicerídeos, que são compostos oriundos da condensação do glicerol, e ácidos graxos que possuem duplas conjugadas que favorecem a secagem oxidativa.

Para a realização do estudo foram utilizados os seguintes materiais: água destilada (75 mL), uréia (1,5 g), octoato de cobalto (1,1% v/v), PVA (3 mL), dodecil sulfato de sódio (NaDS) (5 mL), formaldeído (3,8 g), resorcinol (0,15 g), ácido clorídrico (5% v/v), cloreto de amônio (0,15 g).

Após feita a pesagem e medição dos materiais utilizados eles são inseridos em um balão volumétrico de duas bocas com auxílio de um agitador mecânico.

Na primeira etapa, foram misturados, em temperatura ambiente em um balão volumétrico de duas bocas, 75 mL de água destilada, 3 mL de solução de PVA (5%) e 5 mL de solução de NaDS (1%) com o auxílio de um agitador mecânico (Figura 1).

Figura 1 – Agitador Mecânico misturando os materiais para a síntese das microcápsulas de PUF com óleo de chia encapsulado.



Fonte: Autoria própria.

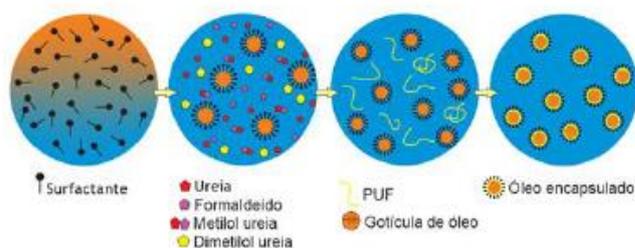
Após isso, em banho-maria com a temperatura controlada, foram adicionadas 1,5 g de uréia, 0,15 g de resorcinol e 0,15 g de cloreto de amônio. Depois de certo tempo de agitação, a solução já homogeneizada, o material a ser encapsulado foi inserido no balão lentamente e gradualmente, gota a gota. Sendo o material a ser encapsulado o óleo de chia misturado a 1 % v/v do catalisador octoato de cobalto.

Ao manter a mistura sob agitação por 5 minutos, é feito o ajuste do pH da solução para 3,5 adicionando-se gotas de HCl diluído (5% v/v).

Logo após, 3,8 g de uma solução com 37% de formaldeído foram adicionados à suspensão. A partir disso, a rotação mecânica foi aumentada chegando a 500 rpm e sua temperatura elevada até 55°C. Tal processo foi mantido por 4 horas sob os mesmos parâmetros.

Com a realização dessa última etapa de síntese o pré-polímero formado passa por uma nova condensação para que assim comece a formar as paredes das cápsulas e englobar o óleo, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da emulsão água-óleo para formação de cápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo óleo.



Fonte: SILVA, 2019.

Dando continuidade, após finalização da emulsão é feita a lavagem com água destilada algumas vezes, como demonstrada na Figura 3. As cápsulas formadas em suspensão foram separadas do líquido da emulsão por meio da filtração em um papel filtro, de gramatura de 80 gm⁻². Sendo que essa filtração pode ser feita com ou sem vácuo. Ela tem como objetivo, retirar o óleo de chia que não foi encapsulado, por meio da lavagem, e eliminar as cápsulas que não aprisionaram o óleo por meio da diferenciação de densidade entre elas.

Figura 3 - Lavagem das cápsulas antes da filtragem.



Fonte – Autoria Própria.

O vácuo utilizado para filtragem, foi seguido de acordo com literatura, sendo a pressão máxima até 200 mmHg para que não haja rompimento das cápsulas. Em seguida, as cápsulas filtradas no papel foram secas em estufa a 50°C por 6 horas.

Por fim, para comprovação do encapsulamento do óleo de chia e formação das cápsulas foi realizada a análise de FTIR. Foram analisadas amostras do óleo de chia puro, do óleo de chia encapsulado e do polímero precursor das cápsulas (PUF). Para a análise foi utilizado o equipamento da marca Perkin Elmer, de modelo Frontier, com resolução de 4 cm⁻¹, com faixa de varredura iniciando em 4000 cm⁻¹ e finalizando em 450 cm⁻¹. Ao finalizar a análise, esse equipamento gerou um gráfico relacionando o número de onda e a porcentagem de transmitância, contendo espectros característicos de diferentes grupos funcionais presentes nos componentes do produto sintetizado.

A técnica de espectroscopia por Transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR) é utilizada para detectar as ligações químicas que são distintas para cada material, através da análise dos modos vibracionais exclusivos de cada molécula. Nesse contexto, essa técnica foi empregada para monitorar o processo de síntese das microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) e identificar a presença do óleo secante nelas. Sabe-se que a radiação infravermelha emite energia situada na faixa de número de onda entre 12800 e 200 cm⁻¹. Porém, somente a faixa de 4000 a 200 cm⁻¹ é utilizada nos estudos, sendo representada pelo infravermelho médio (GONZÁLEZ, 2012).

O gráfico apresenta em sua escala horizontal o número de ondas que vai de 4000 a 200 cm⁻¹. Em escala vertical é observada a porcentagem de transmitância (%T), na qual é definida pela razão entre a energia que incide na amostra e a energia transmitida. Os picos do espectro podem ser caracterizados comparando com os grupos

que apresentam picos no mesmo comprimento de onda. Os picos característicos de cada grupo funcional estão identificados na Tabela 1 a partir do número de onda gerado.

Tabela 1 - Tabela dos números de onda de algumas ligações químicas.

Números de onda de algumas ligações		
Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
C≡N	2.260 - 2.220	média
C≡C	2.260 - 2.100	média a fraca
C=C	1.680 - 1.600	média
C=N	1.650 - 1.550	média
	~ 1.650 e ~ 1.500 - 1.430	forte a fraca
C=O	1.780 - 1.650	forte
C-O	1.250 - 1.050	forte
C-N	1.230 - 1.020	média
O-H (álcool)	3.650 - 3.200	forte, larga
O-H (ácido carboxílico)	3.300 - 2.500	forte, muito larga
N-H	3.500 - 3.300	media, larga
C-H	3.300 - 2.700	média

Fonte – Adaptado BRUCE,2006.

A partir dos grupos funcionais presentes na cápsula e no óleo de chia foi possível identificar se realmente o óleo secante foi encapsulado, garantindo a eficiência da síntese.

Resultados e discussão

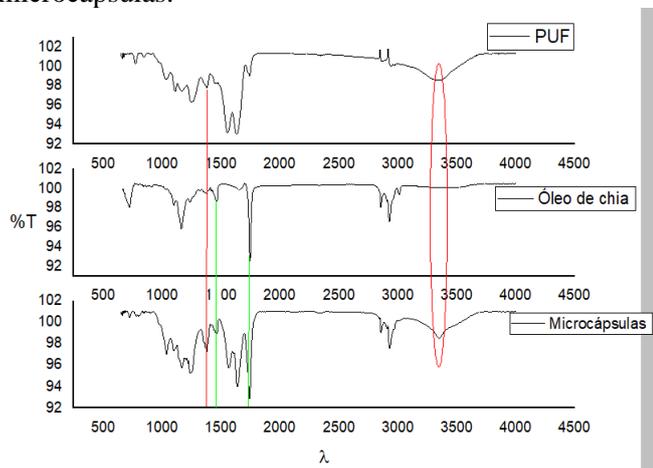
Para garantir que o óleo de chia tenha sido encapsulado durante a síntese, foi utilizada a técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para gerar dados sobre o óleo de chia, PUF (Poli (uréia-formaldeído)) e microcápsulas. A partir dos dados é possível observar a influência do óleo de chia e PUF no espectro das microcápsulas. Essa análise permitiu examinar a formação das microcápsulas e a presença do óleo de chia no interior das microcápsulas.

Diante disso, a partir dos gráficos gerados, Figura 4, pode-se observar a interferência das bandas do espectro de óleo de chia, principalmente nas faixas de comprimento de onda ~1500 e ~1800 cm⁻¹, sendo a faixa de ~1800 cm⁻¹ com maior intensidade de influência. O pico está relacionado com o estiramento da carbonila (C=O) (SILVA, 2019).

Nessa mesma Figura, é possível analisar a presença do PUF nas microcápsulas e isso é comprovado por meio dos espectros que refletem nas microcápsulas pelas seguintes faixas do comprimento de onda, sendo elas ~1450 e ~3400 cm⁻¹. A última faixa está relacionada com o estiramento das ligações hidroxila (OH). No espectrograma do PUF também se destaca a banda de deformação de C=O Em torno de 1600 cm⁻¹ (SILVA,

2019).

Figura 4- Representação da interferência das bandas do espectro do óleo de chia e PUF no espectro das microcápsulas.



Fonte: Autoria própria.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pela análise de FTIR foi possível concluir, por meio da plotagem e comparação dos gráficos, que na formação das microcápsulas o óleo de chia na presença do octoato de cobalto em sua maioria foi aprisionado dentro das cápsulas de PUF.

Isso pode ser verificado, por meio das interferências das bandas de forte e média intensidade do óleo e do PUF no espectro das microcápsulas.

A partir disso, pode se confirmar que a utilização do monômeros de ureia e formaldeído garantiram uma boa interação para formar o polímero e aprisionar o óleo em meio uma imersão de água-óleo. Isso foi possível justamente pela presença de estabilizantes e surfactantes no processo, que permitiu garantir uma dispersão uniforme entre as substâncias imiscíveis. Assim, conclui-se que a síntese utilizada permitiu a obtenção das microcápsulas com o óleo de chia aprisionado. Tais microcápsulas serão testadas em um revestimento para verificar o efeito de autorreparo.

Por fim, a efetividade da síntese garantirá incentivo para o desenvolvimento de revestimentos de autocura para outras finalidades. Além de ganhar força para ampliar o processo para setor industrial em larga escala, pois garantirá a diminuição do número de manutenções, expondo os empregados ao risco. Além de garantir a não contaminação dos produtos e efluentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Unifei e à Vale por

possibilitarem a realização do trabalho. Maria Luisa Couy Viana agradece à Vale S.A. a concessão da bolsa de Iniciação Científica.

Referências

AN, Seongpil et al. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. *Chemical Engineering Journal*, v. 344, n. March, p. 206–220, 2018.

BRUCE, Paula Yurkanis. *Química Orgânica*: 1. ed. São Paulo: Pearson, 2006. p. 1-674.

GONZÁLEZ, María González; CABANELAS, Juan Carlos; BASELGA, Juan. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, v. 2, p. 261-284, 2012.

NESTEROVA, Tatyana et al. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Progress in Organic Coatings*, v. 75, n. 4, p.309–318, 2012.

PELLANDA, Alana Cristine. Síntese e caracterização de microcápsulas à base de poli(ureia-formaldeído) com potencial aplicação em revestimentos inteligentes. 2016. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Acesso em: 14 fev. 2021.

SILVA. Ana Carolina Moreira. Desenvolvimento de revestimentos de autorreparação com função anticorrosiva baseados no encapsulamento de óleos vegetais puros e catalisados. 2019. 110 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2019.

SOUZA, Franciane Dutra De. SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS COMO CATALISADORES E AGENTES ESTABILIZANTES PARA A PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS. Universidade Federal de Santa Catarina, p. 1–136, 2016.

WEI, Huige et al. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability*, v. 3, p. 469–480, 2014.