

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Estudo de nanopartículas de sílica para encapsulamento de inibidor de corrosão

Brunela P. Silva^a, Idalina V. Aoki^b

Abstract

The corrosion represents a global challenge and one of the most commons surface`s protection of metallic materials is to coat them. However, there is a risk of this protective coating to suffer damages and, in this context, it is extremely promising the research and development of self-healing coatings using corrosion inhibitors encapsulated in nanocontainers. The goal of this paper was the synthesis of silica nanocontainers loaded with dodecylamine inhibitor, by one stage process, the obtained particle`s characterization and kinetics of dodecylamine release at three pHs (2; 6,7 and 11). The nanoparticle`s characterization were performed by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA/ DTG). Kinetics studies were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The results proved that adequate and porous sílica nanoparticles were obtained. Regarding the release kinetics, it was found that the inhibitor releasing is faster in acidic solution (pH = 2). It`s possible to conclude that silica nanocontainers are potential and proper inhibitor`s reservoir as additives for self-healing coatings.

Keywords: self-healing, corrosion inhibitor, release kinetics, dodecylamine, silica nanoparticles.

Resumo

A corrosão representa um desafio global, e uma das formas mais comuns de se proteger a superfície de materiais é a utilização de revestimentos orgânicos. Contudo, há o risco dessa camada protetora sofrer danos, então, tornou-se extremamente promissor o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores, utilizando-se inibidores de corrosão encapsulados em nanocontainers. O objetivo do trabalho foi a síntese de nanocontainers de sílica carregados com o inibidor dodecilamina, por um processo de apenas um estágio, a caracterização das nanopartículas e o estudo da cinética de liberação do inibidor utilizando diferentes valores de pH (2; 6,7 e 11). As caracterizações das nanopartículas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA/DTG). O estudo da cinética de liberação foi realizado utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados comprovaram a obtenção de nanopartículas de sílica adequadas ao uso como nanocontainers. Em relação à cinética de liberação do inibidor, constatou-se que a

^a Mestre, Engenheira Química – Universidade de São Paulo -USP

^b Doutora/Professora, Química – Universidade de São Paulo -USP

liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido (pH = 2) frente a outros pHs neutro e alcalino. Conclui-se que os nanocontainers de sílica são potenciais reservatórios para encapsulamento de inibidor de corrosão a serem utilizados em tintas autorreparadoras.

Palavras-chave: autorreparação, inibidor de corrosão, cinética de liberação, dodecilamina, nanopartículas de sílica.

Introdução

A corrosão tem sido amplamente estudada devido ao seu impacto; como por exemplo, os acidentes que levam a perdas de vidas humanas, e os prejuízos econômicos, tais como recursos que são utilizados na substituição de materiais metálicos corroídos. Os revestimentos orgânicos são uma forma bastante eficaz de proteção da superfície metálica, atuando como uma barreira física entre a espécie agressiva e a superfície do substrato (1-3). Entretanto, estes estão sujeitos à deterioração/falhas que levam a evolução dos processos corrosivos (2,4,5).

Neste contexto, tem-se buscado alternativas para retardar/impedir a corrosão em tal situação, e o uso de revestimentos autorreparadores têm se destacado como promissor para aplicação em superfícies metálicas, em resposta à estímulos como: deformação mecânica, irradiação de luz, mudança de pH, umidade, entre outros (6,7). Pode-se utilizar nanocontainers ou microcápsulas que são incorporados à matriz polimérica, servindo como reservatórios para os inibidores de corrosão (2). A utilização destes reservatórios torna-se extremamente importante pois, a adição dos inibidores direto na matriz pode levar à reações/interações indesejadas, o que acarretaria em uma redução da proteção do revestimento (2,8).

O interesse por materiais em escala nanométrica tem sido impulsionado nos últimos tempos, já que o uso de partículas com maiores diâmetros pode danificar a integridade do filme polimérico (9,10). A incorporação de reservatórios de maiores tamanhos podem gerar cavidades/defeitos que reduziram a propriedade de barreira do revestimento; além de menores diâmetros levarem a melhor dispersão destas partículas (7,10). Dentre as características desejáveis para os containers encontram-se: boa compatibilidade com a matriz, estabilidade mecânica e química, boa eficiência de carregamento do inibidor e liberação dos inibidores frente à corrosão (3).

O objetivo do presente trabalho foi a síntese de nanocontainers de sílica carregados com dodecilamina (inibidor de corrosão), através de um processo de obtenção em apenas um estágio, a caracterização destes containers e o posterior estudo da cinética de liberação do inibidor a partir dos reservatórios em três diferentes pHs (2; 6,7 e 11).

Metodologia

Os materiais utilizados para a confecção das nanopartículas de sílica foram o surfactante catiônico CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), da marca NEON, hidróxido de amônio P.A. (28 % a 30 %), álcool etílico P.A., água deionizada, TEOS (tetraetoxisilano) da marca Pioneira e o inibidor de corrosão dodecilamina da Sigma-Aldrich (grau de pureza $\geq 99\%$). Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foi utilizada solução salina 0,1 mol/L, sendo o substrato aço carbono 1020. Para obter o meio ácido ou básico,

adicionou-se solução de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 1 mol/L, respectivamente, até se atingir o pH desejado.

O método utilizado para a obtenção dos containers carregados com dodecilamina emprega, primeiramente uma solução de CTAB preparada com a adição de hidróxido de amônio P.A (28 % a 30 %). Então, dissolveu-se dodecilamina em álcool etílico P.A., incorporando-a à solução de tensoativo CTAB. Após 30 min de agitação, foi adicionado o TEOS e o sistema continuou sob forte agitação, no banho à temperatura ambiente (30 °C). Então, o precipitado foi lavado com água deionizada, centrifugado e seco à temperatura ambiente. Para a agitação, utilizou-se o equipamento Ultraturrax IKA modelo T25 com o dispersor S25N-25F à 20.000 rpm. Foram também confeccionados containers de sílica em que não houve carregamento de dodecilamina, em que a única diferença foi a não adição da solução em etanol deste composto.

Nas medidas eletroquímicas, utilizou-se uma célula eletrolítica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat), a platina como contra-eletrodo e as chapas de aço carbono, o eletrodo de trabalho. Utilizou-se o potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600, provido de um analisador de frequências. O meio eletrolítico constituiu-se de solução salina 0,1 mol/L em três diferentes pHs (2; 6,7 e 11). Para cada pH, foram realizados testes de imersão nos tempos de 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 12 h, 24 h e 26 h, em dois diferentes sistemas: no primeiro, foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem carregamento de inibidor à solução salina e no segundo, adicionou-se 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com dodecilamina à solução salina.

A morfologia dos nanocontainers de sílica foi obtida utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan modelo Vega 3 LMU, do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da USP.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento TGA Q500, pela Central Analítica-IQ-USP, utilizando-se faixa de aquecimento de 30°C até 800°C, com uma razão de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min.

Resultados e discussão

Após a confecção dos nanocontainers de sílica conforme descrito na metodologia, realizaram-se as medidas de EIE. Os diagramas de Nyquist e Bode dos sistemas analisados serão apresentados, seguidos das discussões acerca dos resultados obtidos.

A Figura 1 é relativa aos testes em meio ácido (pH=2) em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers sem carregamento de inibidor à solução salina.

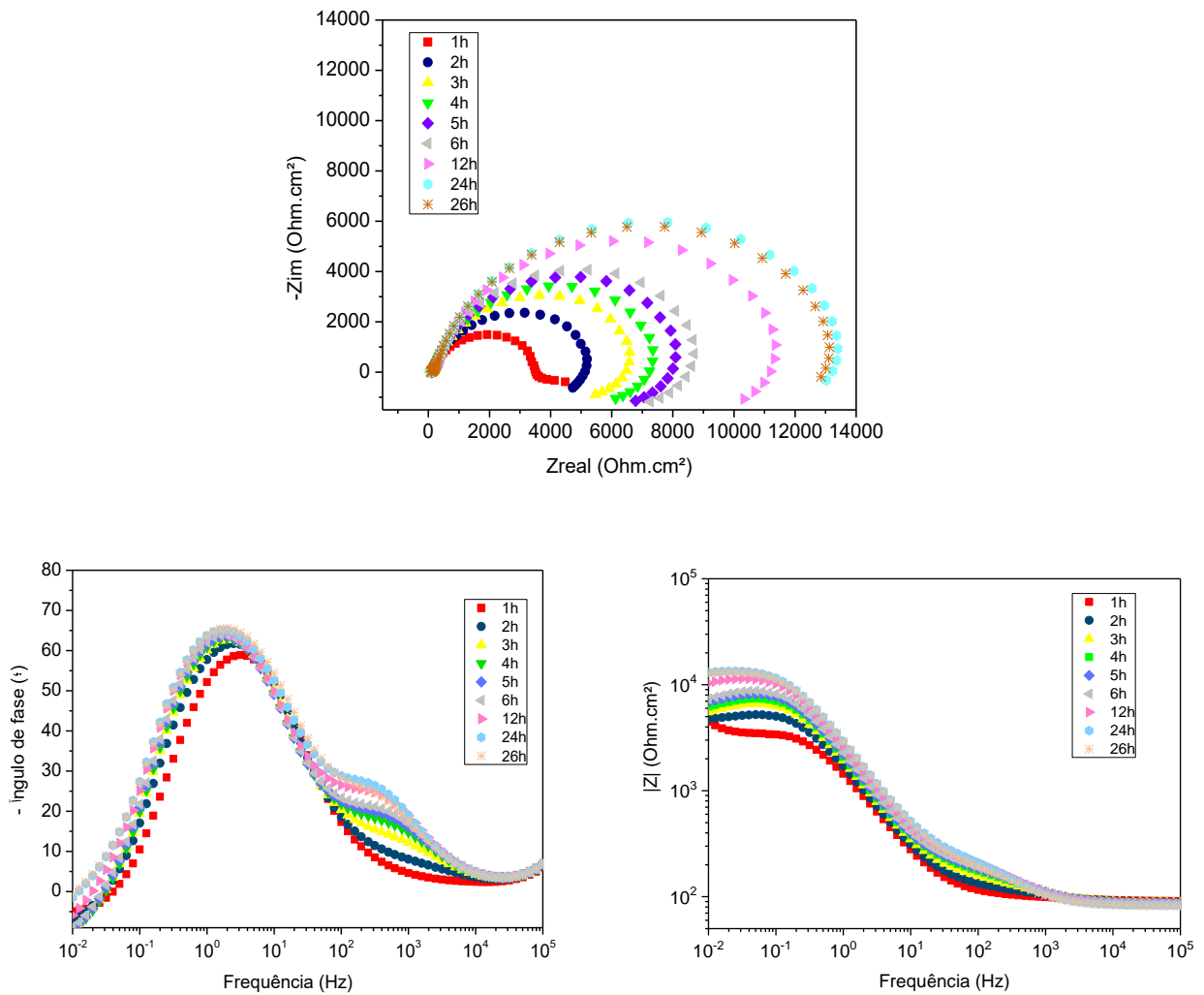


Figura 1 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode ($-\text{ângulo de fase versus}$ frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl ácido (pH=2) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

Já a Figura 2 reporta os diagramas de Nyquist e Bode do sistema que continha 1% (m/m) de nanocontainers carregados com dodecilamina na solução salina ácida.

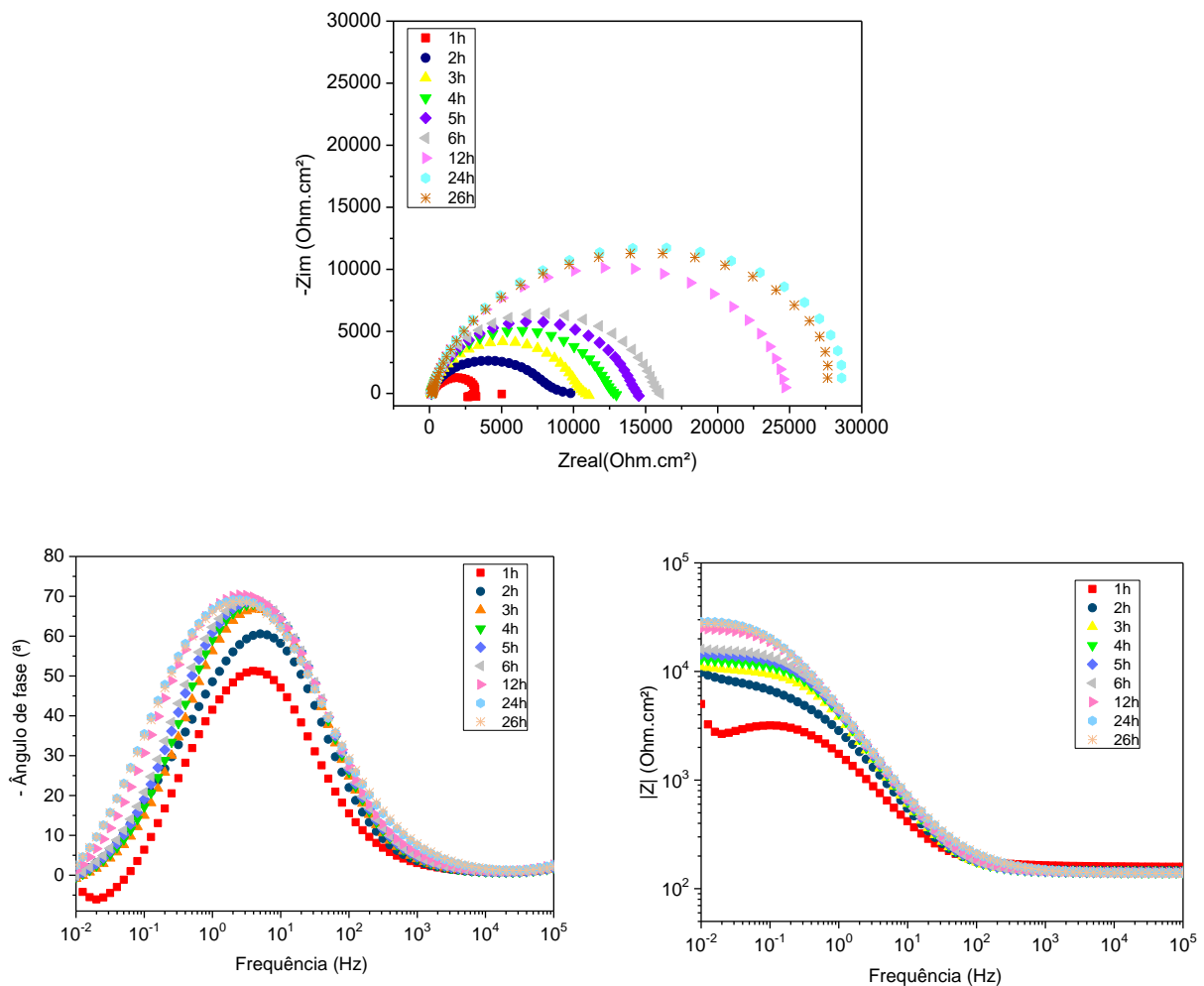


Figura 2 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase *versus* frequência) e c) Bode ($|Z|$ *versus* frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl ácido (pH=2) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

É possível constatar que, em meio ácido contendo os containers sem inibidor (Figura 1) ocorre a formação de duas constantes de tempo, fortemente evidenciada nos diagramas de Bode, enquanto que em meio ácido contendo os containers carregados com inibidor (Figura 2) há a formação de apenas uma constante de tempo. Tal fato pode estar associado à formação de uma camada de óxido de ferro, propiciada neste meio, e que leva à visualização de uma constante de tempo de baixo valor de ângulo de fase em altas frequências. O mesmo não foi observado nos sistemas que continham inibidor, o que indica a atuação deste na superfície do metal, impedindo a formação da camada de óxido no material metálico por conta dos maiores valores de módulo de impedância obtidos nessa condição com inibidor.

Outro fato interessante observado neste meio, e que novamente constata a liberação do inibidor, são os valores do módulo de impedância ao longo do tempo de imersão para os sistemas sem e com inibidor, reportados no diagrama de Bode, $|Z|$ (Ohm.cm²) *versus* frequência (Hz). Na Figura 1c, percebe-se uma pequena variação do $|Z|$ ao longo do tempo de imersão, obtendo-se valores relativamente próximos desse parâmetro tanto em longos tempos

de imersão quanto em curtos. Já na Figura 2c, que retrata o sistema que contém o inibidor, ocorre um aumento do valor do módulo de impedância de forma significativa, em torno de uma ordem de grandeza (de 10^3 Ohm. cm^2 para 10^4 Ohm. cm^2), ao longo do tempo de imersão, e este se mantém ao longo do tempo, percebendo-se curvas praticamente sobrepostas para os tempos de 12 h, 24 h e 26 h, indicando a eficiência da liberação neste meio.

A Figura 3 representa o sistema em que a solução eletrolítica possui o pH básico (pH=11) contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem inibidor.

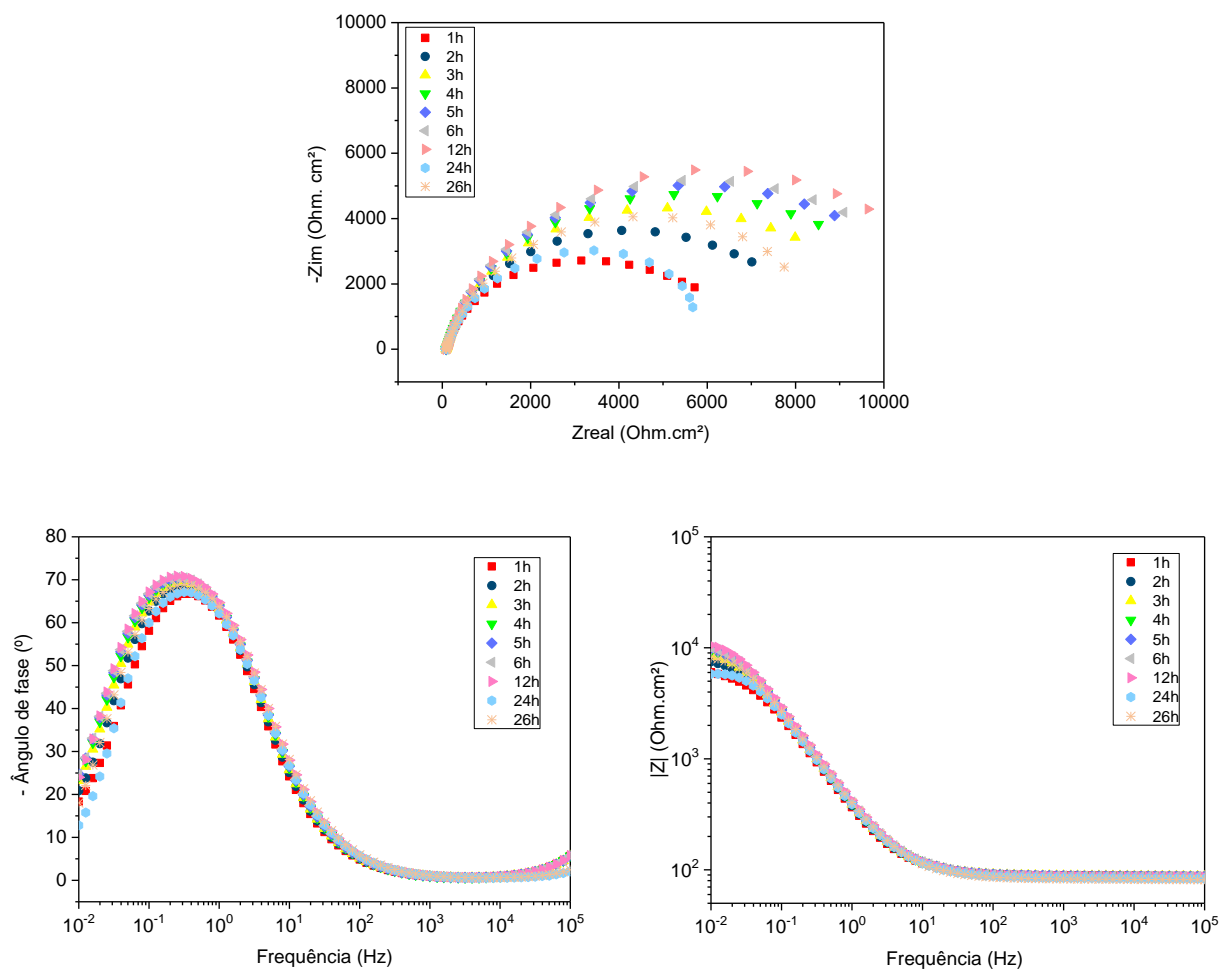


Figura 3 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl básico (pH=11) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

A Figura 4 representa o sistema em que o meio era solução salina básica contendo 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com inibidor de corrosão dodecilamina.

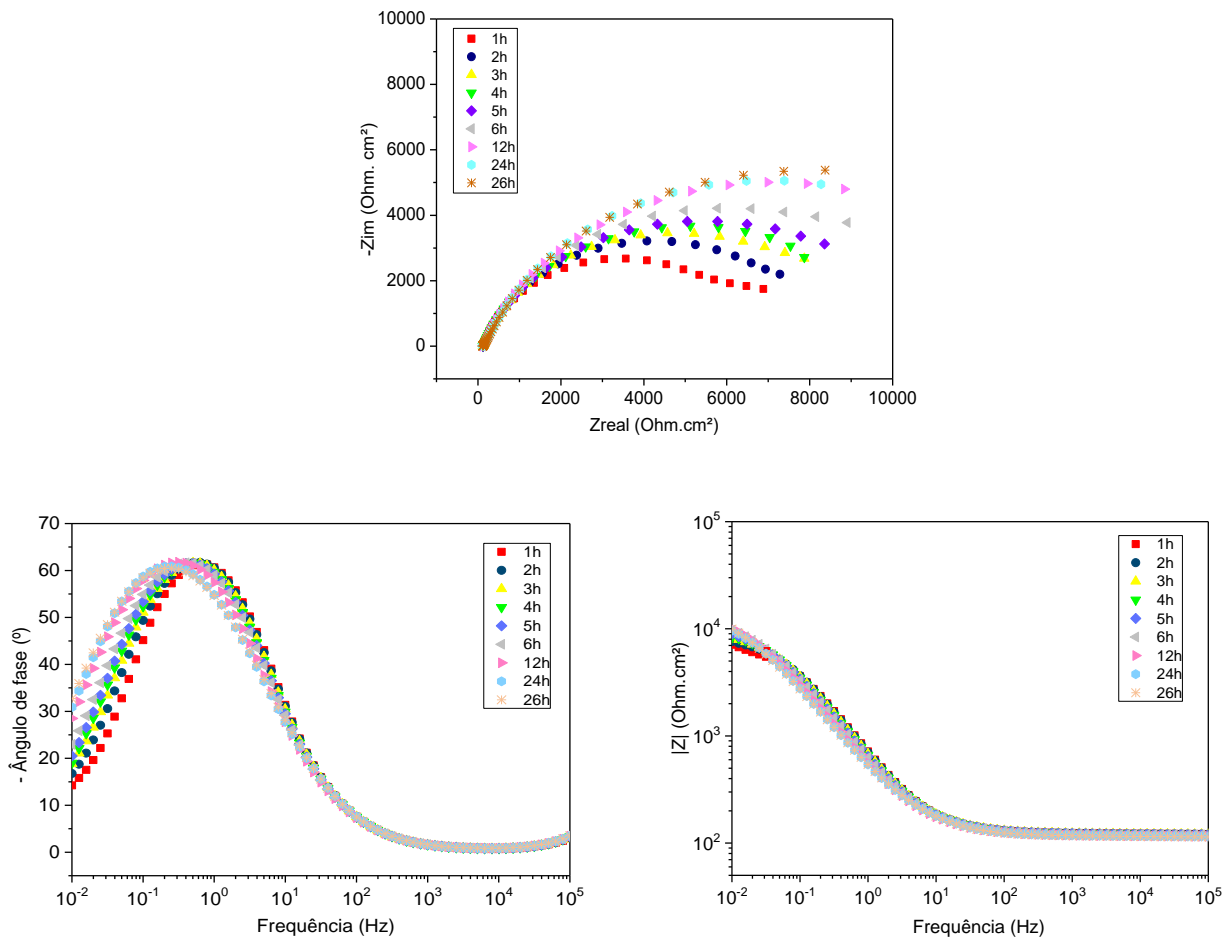


Figura 4 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl básico (pH=11) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

Percebe-se pelos diagramas de Nyquist e Bode tendências semelhantes, tanto em relação aos valores dos módulos de impedância, $|Z|$, quanto dos diâmetros dos arcos capacitivos, o que sugere que os sistemas contendo os nanocontainers sem inibidor e os contendo nanocontainers com inibidor obtiveram respostas muito próximas; indicando que em meio básico a liberação do inibidor dodecilamina não foi facilitada como em meio ácido.

Abaixo, a Figura 5 reporta os diagramas de Nyquist e Bode para o sistema em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica sem inibidor à solução salina em meio neutro (pH=6,7).

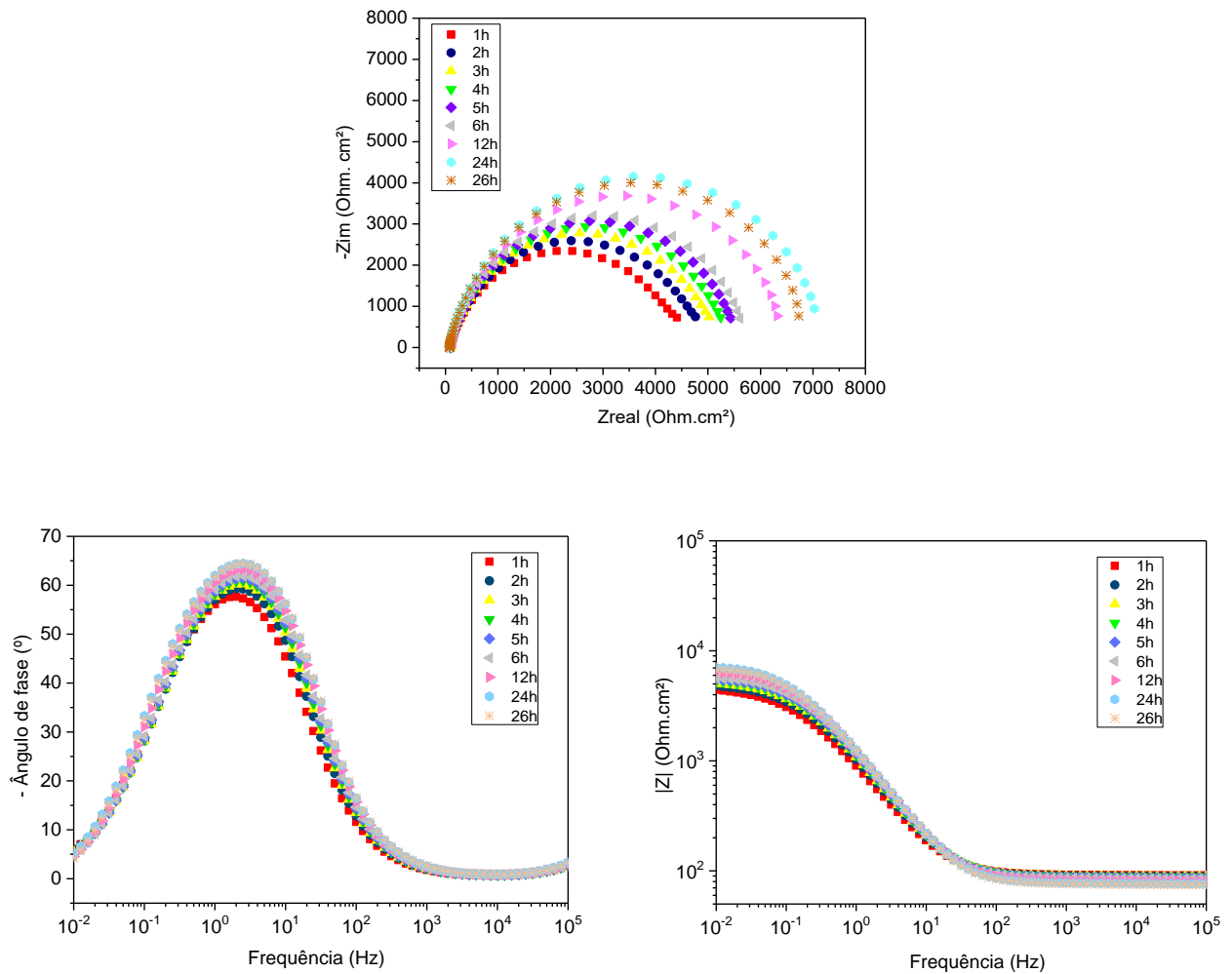


Figura 5 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase versus frequência) e c) Bode ($|Z|$ versus frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl neutro (pH=6,7) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica sem inibidor.

A Figura 6 diz respeito aos sistemas em que foi adicionado 1% (m/m) de nanocontainers de sílica carregados com inibidor à solução salina em meio neutro (pH=6,7).

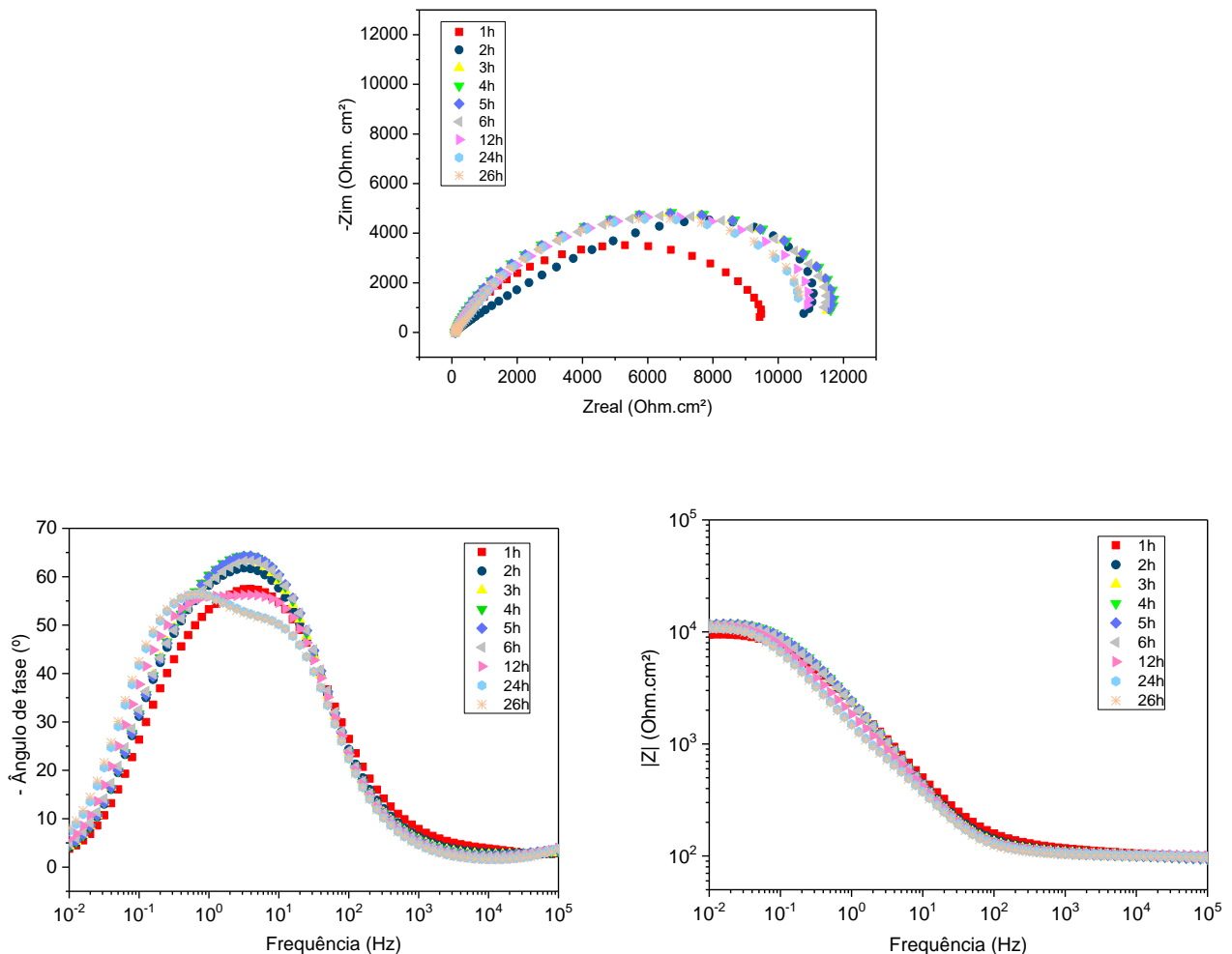


Figura 6 - Diagrama de a) Nyquist , b) Bode (-ângulo de fase *versus* frequência) e c) Bode ($|Z|$ *versus* frequência) para o aço carbono imerso em meio de NaCl neutro (pH=6,7) 0,1 mol/L contendo nanocontainers de sílica carregados com inibidor.

Percebe-se pelo diagrama de Bode, $|Z|$ (Ohm.cm²) *versus* frequência (Hz), um ligeiro aumento no valor do módulo de impedância na presença do inibidor. Tal fato, no entanto, não é significativo para ser dito que houve uma eficiente liberação deste neste meio, quando se compara com o aumento que houve no meio ácido.

Com o intuito de facilitar a comparação da eficiência de liberação do inibidor nos três meios (ácido, neutro e básico), e assim reportar em qual foi constatado a melhor cinética de liberação, foi confeccionada a Figura 7. Nesta, relaciona-se o valor do módulo de impedância ($|Z|$, Ohm.cm²) em baixa frequência ($f = 31,63$ mHz) obtido nos sistemas sem e com o inibidor, e para os três diferentes pHs.

Pela Figura 7 percebe-se que em curtos tempo de imersão, o módulo de impedância é próximo para os três valores de pH. À medida que aumenta o tempo de imersão, torna-se nítido que, considerando o pH, o meio ácido foi o que obteve aumento significativo no valor do $|Z|$ quando se relaciona o sistema com inibidor e o sistema sem inibidor. Nos meios neutro e

básico, os comportamentos das curvas indicam que estes praticamente mantiveram o mesmo padrão ao longo de todo o tempo de imersão. Portanto, conclui-se que a liberação do inibidor dodecilamina encapsulado em nanocontainers de sílica, pelo processo de obtenção em apenas um estágio, é facilitada em meio ácido.

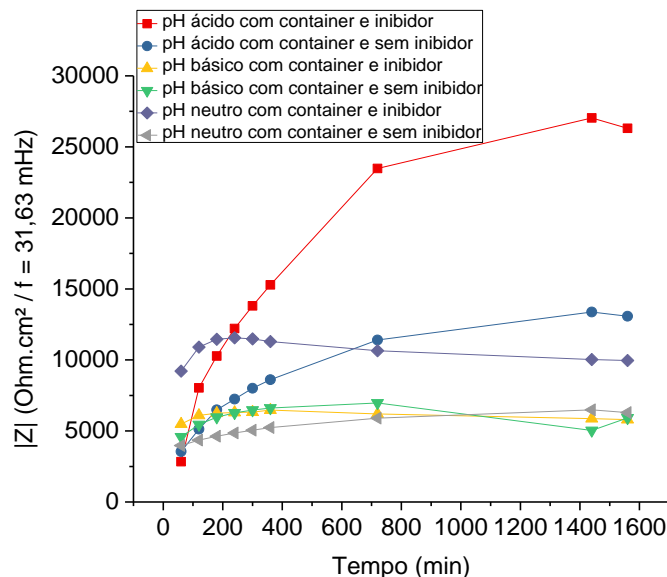


Figura 7 – Módulo de impedância ($|Z|$) versus tempo (min) considerando o valor de frequência de 31,63 mHz para os sistemas analisados.

Maia et al. (11) estudaram nanocontainers de sílica (SiNC) carregados com inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotriazol (MBT), adicionando-os em revestimento epóxi base-água e aplicando em ligas de alumínio 2024. Os autores obtiveram curvas de concentração de MBT (mol.dm^3) em solução salina ao longo do tempo (h), através do monitoramento pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O resultado evidenciou que em pH ácido houve uma maior liberação do inibidor de corrosão ao longo do tempo, dado o maior valor de concentração deste no meio ácido. A explicação para tal fato pode ser atribuída a maior solubilidade do MBT em condições ácida e alcalina e também à hidrólise do TEOS não-hidrolisado neste meio, que estaria bloqueando alguns poros dos nanocontainers, facilitando então a difusão do MBT na solução. Dessa forma, evidencia-se a dependência da liberação do inibidor com o pH e assim, confirma a sensibilidade dos nanocontainers com a variação deste parâmetro (pH).

Fálcon et al. (12) sintetizaram nanocontainers de sílica mesoporosa, por uma rota diferente da utilizada no presente trabalho, carregando-os com inibidor de corrosão dodecilamina. Posteriormente, substrato de aço carbono foi revestido com primer alquídico contendo os containers. Os autores estudaram a cinética de liberação do inibidor em três pHs (2; 6,2 e 9) através da técnica eletroquímica EIE. Após interpretação dos diagramas de Nyquist e Bode, concluíram que a liberação da dodecilamina foi facilitada em meio ácido, em comparação aos meios básico e neutro.

Em outro estudo, Maia et al. (13) encapsularam o indicador de pH fenoftaleína em nanocontainers mesoporosos de sílica, com a intenção de servirem como sensores de pH. O

estudo da cinética de liberação da fenoftaleína em solução salina em três pHs (4,7 e 9) foi realizado através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Constatou-se que em meio ácido, a liberação deste indicador é facilitada dado os maiores valores de concentração da fenoftaleína, obtendo resultados semelhantes de concentração em pH básico e neutro, sendo o primeiro levemente maior que o segundo.

As Figuras 8 e 9 referem-se às imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e mostram a morfologia e o tamanho dos nanocontainers obtidos. Constata-se pela análise visual das imagens que o formato dos nanocontainers é esférico, mas não tão regular, e estes possuem uma distribuição de tamanho na escala nanométrica. Borisova et al. (14) produziram nanocontainers de sílica com dois diferentes tamanhos: 80 nm e 700 nm, aplicando-os em revestimento epóxi base-água em substrato de ligas de alumínio 2024. Chen et al. (15) sintetizaram nanocápsulas e nanoesferas de sílica porosa sendo que, em ambas as partículas o formato obtido foi esférico, a primeira possuindo 120 nm de diâmetro e a segunda na faixa de 40-90 nm de diâmetro. Zea et al. (16) também confeccionaram nanoreservatórios de sílica mesoporosa, com a morfologia esférica e diâmetro em torno de 150-200 nm.

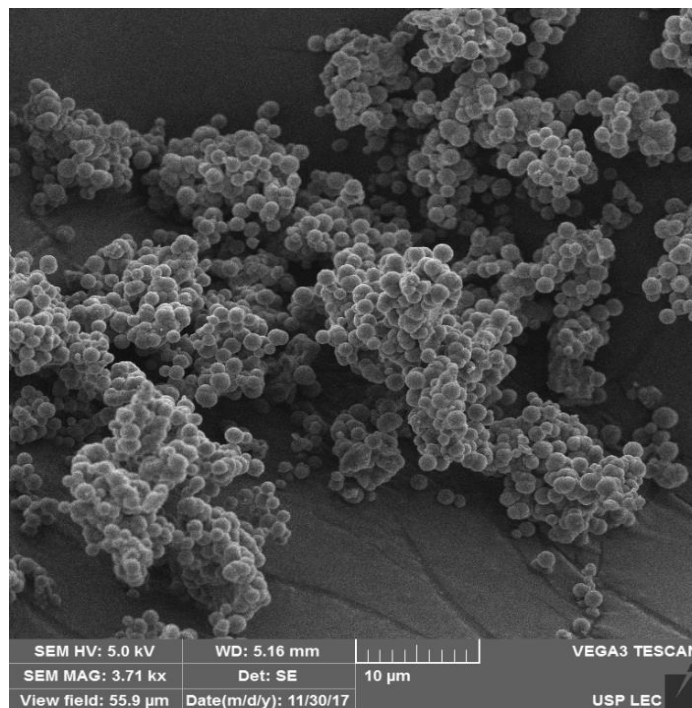


Figura 8 – Imagem de elétrons secundários obtida por MEV de nanocontainers de sílica para visualização do formato esférico.

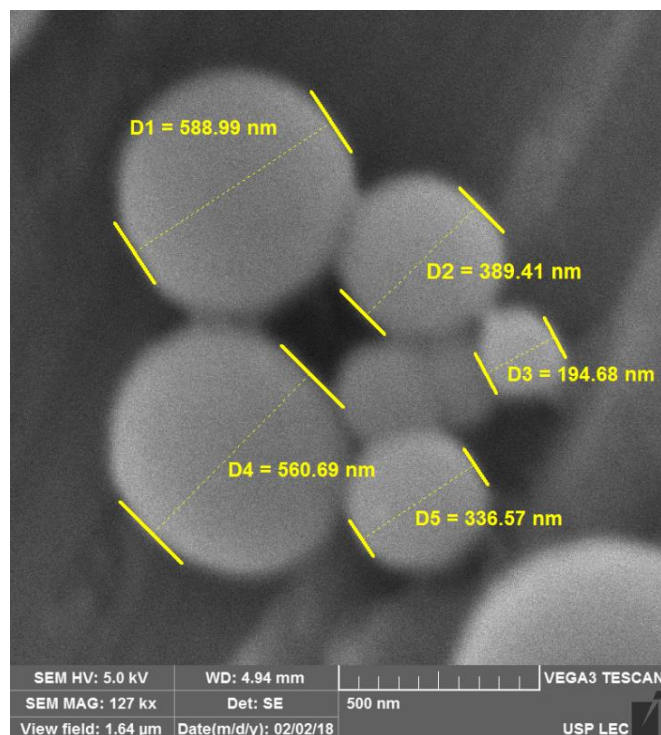


Figura 9– Imagem de elétrons secundários obtida por MEV de nanocontainers de sílica com inibidor apresentando medidas de diâmetro.

As Figuras 10 e 11 reportam as análises termogravimétricas (TGA/DTG) obtidas para a amostra de nanocontainers de sílica sem o inibidor de corrosão e a amostra de nanocontainers de sílica com o inibidor de corrosão, respectivamente. As retas vermelhas apresentadas nos gráficos são os pontos de inflexão para cada amostra.

Na faixa de temperatura variando de 30 ° C até em torno de 100 ° C a 150 ° C a perda de massa é relativa a água adsorvida contida nas amostras (4, 17). Pode-se dizer que nas amostras sem e com inibidor a etapa 1 é relativa a esse processo. A maior porcentagem de perda de massa para a amostra sem inibidor e menor na presença do inibidor deve-se ao fato da dodecilamina ocupar as cavidades porosas dos containers, impedindo assim uma maior quantidade de água adsorvida nos poros.

A etapa 2 relaciona-se a água quimicamente ligada e também a liberação inicial de orgânicos como o CTAB (na amostra sem e com inibidor) e dodecilamina (amostra com inibidor). A etapa 3 da amostra sem inibidor e etapas 3 e 4 da amostra com inibidor dizem respeito à saída e decomposição do surfactante catiônico CTAB (18-21) e também do inibidor dodecilamina (22 -24). Park et al. (23) associaram a dodecilamina como um dos compostos que se decompõe na faixa de temperatura de 100 ° C a 300 ° C. Nguyen et al. (24) apresentaram a curva de TGA para a amostra de dodecilamina pura, ocorrendo decomposição em torno de 184 ° C, sendo que isto ocorre sem a proteção que o nanocontainer oferece ao composto orgânico dodecilamina. Assim, a degradação da dodecilamina quando encapsulada em sílica ocorrerá em temperaturas maiores do que a dodecilamina pura.

Então, considerando o fato de que ambas as amostras possuem a mesma massa de CTAB, pode-se dizer que a diferença entre as perdas de massa da amostra contendo o inibidor (etapas 1, 2, 3 e 4) e a que não continha (etapas 1, 2 e 3) seria a liberação da dodecilamina dos nanocontainers de sílica produzidos neste trabalho, sendo o encapsulamento de dodecilamina nos containers de sílica em torno de 20,2%. A soma da perda de massa de água adsorvida, água ligada e saída de CTAB e de dodecilamina da amostra com inibidor menos a soma da perda de massa das água adsorvida, água ligada e saída de CTAB da amostra sem inibidor corresponde à massa de dodecilamina encapsulada na amostra com inibidor.

A dodecilamina liberada na etapa 2 da amostra com inibidor pode estar relacionada a possível adsorção do inibidor nas paredes/poros mais superficiais dos containers. Pode-se ainda inferir que as duas inflexões encontradas (3 e 4) na amostra com inibidor se deva à saída dos orgânicos (dodecilamina e CTAB) de diferentes tipos de poros, sendo a primeira saída dos chamados macroporos (inflexão 3) e a segunda (inflexão 4) devido à saída dos mesoporos. Somente após as medidas de área específica com isotermas de adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET se poderá concluir sobre isso com certeza.

A etapa 4 da amostra sem inibidor e etapa 5 da amostra com inibidor está associada a desidroxilação da sílica (9).

Estudos que também produziram nanocontainers de sílica mesoporosa utilizando o surfactante catiônico CTAB, com diversos intuitos, obtiveram curvas de TGA com comportamento semelhante às apresentadas neste trabalho para os nanocontainers sem inibidor, Figura 10. Dement`eva et al. (20) estudaram a funcionalização do surfactante nos containers de sílica e, utilizando dados de TGA, constataram que em até 130 °C a perda de massa era relativa à água adsorvida e, acima deste valor devia-se à degradação do CTAB na matriz de SiO₂, até em torno de 270 °C.

Em trabalho posterior, Dement`eva et al. (18) obtiveram curvas de TGA variando a concentração do surfactante CTAB nos containers de sílica. Concluíram que a degradação do CTAB quando template dos containers inicia em torno de 200 °C para a maioria das curvas, e atinge valores em torno de 300 °C, o que está em acordo com o obtido no presente estudo.

Ainda, Maia et al. (11) também utilizaram containers de sílica produzidos com surfactante CTAB sem inibidor e carregados com inibidor 2-mercaptobenzotriazol (MBT). Novamente, a análise termogravimétrica para a amostra de nanocontainers sem inibidor evidenciou uma perda de massa significativa na faixa em torno de 180 °C a 350 °C, visualmente constatado no termograma.

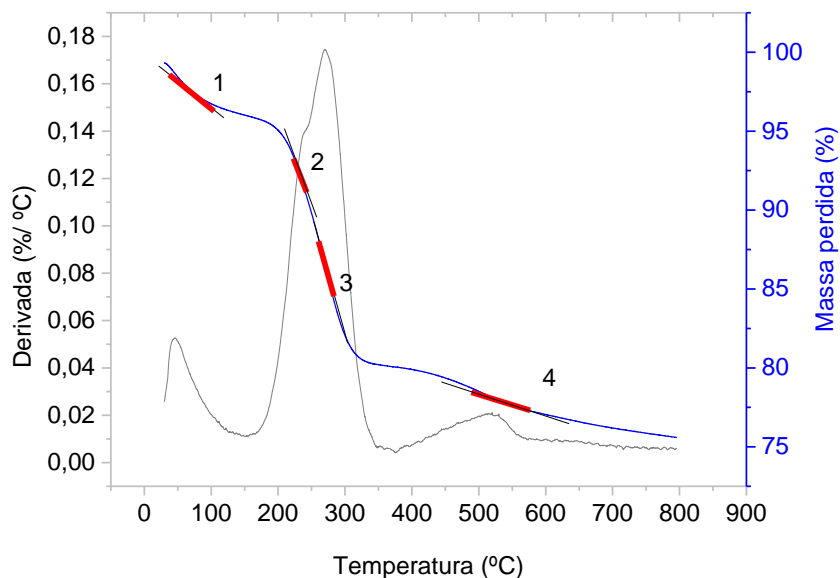


Figura 10 – Análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica sem o inibidor.

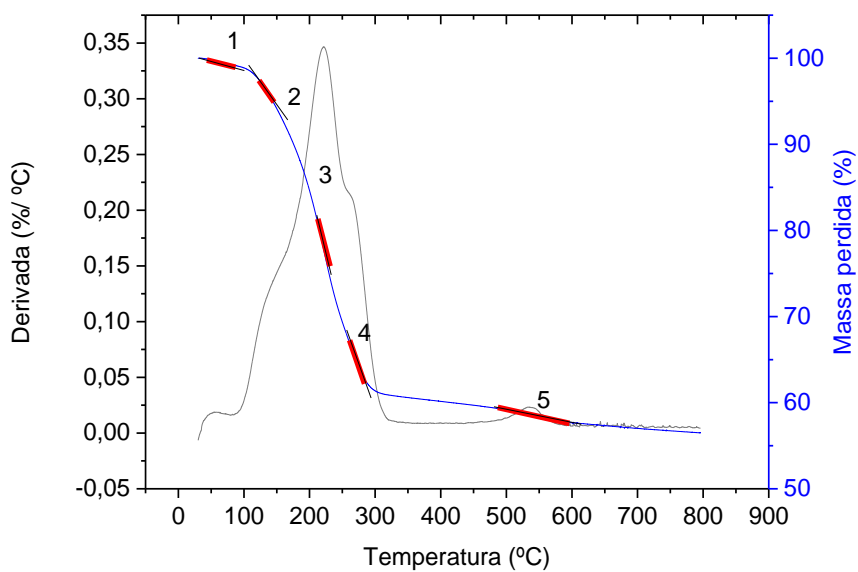


Figura 11 – Análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica com o inibidor.

As Tabelas 1 e 2 reportam de forma sucinta o relatado anteriormente, sendo a Tabela 1 relativa aos nanocontainers sem o inibidor e a Tabela 2 relativa aos nanocontainers com inibidor.

Tabela 1 – Dados da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica sem o inibidor.

| Etapa | Espécies destruídas | Faixa de temperatura (°C) | Massa perdida (%) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | Água adsorvida | 30 ° C – 150 ° C | 3,3 |
| 2 | Água quimicamente ligada e CTAB | 150 ° C – 250 ° C | 6,3 |
| 3 | CTAB | 250 ° C – 350 ° C | 9,6 |
| 4 | Desidroxilação da sílica | 350 ° C – 800 ° C | 4,6 |
| Total de massa perdida | | | 23,8 |
| % | | | |

Tabela 2 – Dados da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocontainers de sílica com o inibidor.

| Etapa | Espécies destruídas | Faixa de temperatura (°C) | Massa perdida (%) |
|------------------------|---|---------------------------|-------------------|
| 1 | Água adsorvida | 30 ° C – 100 ° C | 1,1 |
| 2 | Água quimicamente ligada, CTAB e dodecilamina | 100 ° C – 200 ° C | 14,5 |
| 3 | CTAB e dodecilamina | 200 ° C – 260 ° C | 17,4 |
| 4 | CTAB e dodecilamina | 260 ° C – 350 ° C | 6,4 |
| 5 | Desidroxilação da sílica | 350 ° C – 800 ° C | 4,1 |
| Total de massa perdida | | | 43,5 |
| % | | | |

Roque, J.M.F. (25) estudou a degradação de containers de sílica mesoporosa (sintetizados por uma diferente rota) contendo o inibidor dodecilamina e obteve através dos dados de TGA o valor de 15,8 % de inibidor encapsulado nos containers. Ma et al. (26) carregaram o inibidor 1-hidroxibenzotriazol (HOBT) em nanocontainers de sílica mesoporosa e obtiveram uma capacidade de carregamento do inibidor de 40%. O valor obtido neste estudo pela análise de TGA/DTG é de 20,2% de carregamento de inibidor nos containers, intermediário ao encontrado nos trabalhos citados, e o que mostra ser coerente com valores obtidos na literatura.

Conclusões

O presente trabalho reportou a síntese de nanocontainers de sílica carregados com o inibidor de corrosão dodecilamina, por um processo de obtenção em apenas um estágio. Foi realizada a caracterização dos containers obtidos por MEV e TGA/DTG e a análise da cinética de liberação do inibidor em três diferentes meios: ácido (pH=2), neutro (pH =6,7) e básico (pH=11). A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada nos três meios e constatou-se que a liberação do inibidor dodecilamina é facilitada em meio ácido, dado o aumento significativo do valor do módulo de impedância em baixa frequência, ao longo do tempo de imersão, do sistema contendo container com inibidor em relação ao contendo container sem inibidor. Pelas imagens de MEV verificou-se que os containers foram obtidos em escala nanométrica, com uma distribuição em tamanho, sendo que estes possuem um formato esférico mas não tão regular. Em relação ao TGA/DTG, foi encontrado carregamento de 20,2% de inibidor nos nanocontainers de sílica, sendo que posteriores caracterizações (como a adsorção/dessorção de N₂ pelo método BET) serão conduzidas a este trabalho para complementar o que foi obtido.

Referências bibliográficas

- (1) MONTEMOR, M.F. Functional and smart coating for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p.17-37, Jun. 2014.
- (2) FÁLCON, J.M.; BATISTA, F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on sílica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v.124, p.109-118, Jul. 2014.
- (3) WEI, H.; WANG, Y.; GUO, J.; SEHN, N.Z.; JIANG, D.; ZHANG, X.; YAN, X.; ZHU, J.; WANG, Q.; SHAO, L.; LIN, H.; WEI, S.; GUO, Z. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, p. 469-480, Oct. 2015.
- (4) FÁLCON, J.M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I.V. Dodecylamine-loaded halloysite nanocontainers for active anticorrosion coatings. **Frontier in Materials**, v.2, p. 1 -13, Nov. 2015.
- (5) SHCHUKIN, D.G.; GRIGORIEV, D.O. **Corrosion protection and control using nanomaterial**, Woodhead publishing, p.264-282, 2012.
- (6) SHCHUKIN, D.G. Container-based multifunctional self-healing polymer coatings. **Polymer Chemistry**, Jan. 2013.
- (7) ZAHIDAH, K.A.; KAKOOEI, S.; ISMAIL, M.C.; RAJA, P.B. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: a review. **Progress in organic coatings**, v.11, p. 175-185, Maio.2017.
- (8) SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D.; GRIGORIEV, D. Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection on powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 60-65. 2017.
- (9) MOLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. **Advanced Functional Materials**, v.17, p.605-612, 2007.
- (10) SHCHUKIN, D.; MOHWALD, H. Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs. **Smart materials**, v.3, p.926-943, 2007.
- (11) MAIA, F.; TEDIM, J.; LISENKOV, A.D.; SALAK, A.N.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Silica nanocontainers for active corrosion protection. **Nanoscale**, v. 4, p. 1287-1298, Jan. 2012.

- (12) FÁLCON, J.M.; OTUBO, L.M.; AOKI, I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 303, p. 319-329, 2016.
- (13) MAIA, F.; TEDIM, J.; BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; ZHELUDKEVICH, M.L. Nanocontainer-based corrosion sensing coating. **Nanotechnology**, v.24, p. 1- 9, Set, 2013.
- (14) BORISOVA, D.; AKÇAKAYIRAN, D.; SCHENDERLEIN, M.; MOHWALD, H.; SHCHUKIN, D.G. Nanocontainer-based anticorrosive coatings: effect of the container size on the self-healing performance. **Advanced functional materials**, v.23, p. 3799-3812, 2013.
- (15) CHEN, H.; HE, J.; TANG, H.; YAN, C. Porous silica nanocapsules and nanospheres: dynamic self-assembly synthesis and application in controlled release. **Chemical Material**, v.20, p.5894-5900, Maio. 2008.
- (16) ZEA, C.; BARRANCO-GARCIA, R.; ALCÁNTARA, J.; SIMANCAS, J.; MORCILLO, M.; DE LA FUENTE, D. pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. **Microporous and Mesoporous**, v.255, p.166-173, Jul. 2018.
- (17) LIU, M.; WU, C.; JIAO, Y.; XIONG, S.; ZHOU, C. Chitosan-halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. **Journal of Materials Chemistry B**, v.1, p.2078-2089, Feb, 2013.
- (18) DEMENT`EVA, O.V.; SENCHIKHIN, I.N.; SEDYKH, E.M.; GROMYAK, I.N.; OGAREV, V.V.; RUDOY, V.M. Mesostructured SiO₂ – based nanocontainers synthesized on a functional template: capacity and rate of unloading. **Colloid Journal**, v.78, p. 52-64. 2016.
- (19) BARHOUM, A.; LOKEREN, L.V.; RAHIER, H.; DUFRESNE A.; ASSCHE G.V. Roles of I situ surface modification in controlling the growth and crystallization of CaCO₃ nanoparticles and their dispersion in polymeric materials. **Journal of Materials Science**, Supplementary Material, Sep. 2015.
- (20) DEMENT`EVA, O.V.; VINOGRADOVA, M.M.; FROLOVA, L.V.; OGAREV, V.A.; KUZNETSOV, Y.I.; RUDOY, V.M. SiO₂-based nanocontainers of a novel type: if the template micelles are functional, why remove them. **Colloid Journal**, v.76, p. 19-24. 2014.
- (21) KEENE, M.T..J; GOUGEON, R.D.M.; DENOYEL, R.; HARRIS, R.K.; ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.L. Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p.2843-2850, Set. 1999.
- (22) SOARES, M.C.F.; VIANA, M.M.; SCHAEFER, Z.L.; GANGOLI, V.S.; CHENG, Y.; CALIMAN, V.; WONG, M.S.; SILVA, G.G. Surface modification of carbon black nanoparticles by dodecylamine: thermal stability and pahse transfer in brine medium. **Carbon**, v. 72, p. 287-295, Feb. 2014.
- (23) PARK, K-W.; JUNG, J.H.; KKIM, S-K.; KWON, O-Y. Interlamellar silylation of magadiite by octyl triethoxysilane in the presence of dodecylamine. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 251-254, Aug. 2009.
- (24) NGUYEN, T. T.; BANDYOPADHYAY, P.; LI, X.; KIM, N.H.; LEE, J.H. Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposires. **Journal of Membrane Science**, v. 540, p.106-119, Jun. 2017.
- (25) ROQUE, J.M. F. **Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação**. 2015. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

(26) MA, X.; XU, L.; WANG, W.; LIN, Z.; LI, X. Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy. **Corrosion Science**, v.129, p. 149-147, Mar. 2017.