

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**ALANA CRISTINE PELLANDA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS À BASE DE  
POLI(UREIA-FORMALDEÍDO) COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS INTELIGENTES**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2016**

**ALANA CRISTINE PELLANDA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS À BASE DE  
POLI(UREIA-FORMALDEÍDO) COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS INTELIGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão  
de Curso II, do Curso de Bacharelado em Química  
do Departamento Acadêmico de Química e Biologia  
– DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano  
Coorientadores: Dr. Marcos Antônio Coelho Berton  
Dra. Agne Roani de Carvalho

CURITIBA  
2016

**ALANA CRISTINE PELLANDA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCÁPSULAS À BASE DE  
POLI(UREIA-FORMALDEÍDO) COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS INTELIGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Avaliador:** Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

**Avaliador:** Profa. Dra. Juliana Regina Kloss  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Prof. Dr. João Batista Floriano

**Orientador**

Dra. Danielle Caroline Schnitzler

**Coordenadora de Curso**

Curitiba, 30 de novembro de 2016.

## RESUMO

PELLANDA, Alana C. **Síntese e caracterização de microcápsulas à base de poli(ureia-formaldeído) com potencial aplicação em revestimentos inteligentes.** 2016. Resumo de TCC – Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

O termo *self healing* compreende a capacidade de “auto cura” de um material, sendo possível que este restaure autonomicamente sua integridade estrutural após ter sofrido algum dano. Uma das áreas de aplicação de materiais com efeito *self healing* é a de pintura e revestimentos, permitindo que superfícies que sofreram algum tipo de dano retornem total ou parcialmente à sua aparência inicial. Uma das técnicas possíveis para se conseguir tal efeito é a aplicação de materiais ativos microencapsulados nos revestimentos. No processo de microencapsulamento ocorre a formação de partículas micrométricas, onde um ingrediente ativo (material de núcleo) é empacotado em um segundo material (parede), o que possibilita o isolamento e a manutenção das características originais das substâncias que compõem o material de núcleo, além da liberação deste sob condições específicas e desejadas. No caso da microencapsulação aplicada à tecnologia de superfícies, as microcápsulas incorporadas ao revestimento são rompidas quando ocorre uma fissura superficial, ocorrendo a liberação do material ativo que possui a capacidade de regenerar a área afetada. O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar microcápsulas à base de poli(ureia-formaldeído) com potencial aplicação em revestimentos *self healing*. A síntese foi realizada através do mecanismo de polimerização *in situ*; as microcápsulas foram compostas por poli(ureia-formaldeído) como material de parede, contendo diferentes materiais de núcleo: corante, resina epóxi e resina epóxi corada. A caracterização físico-química dos materiais sintetizados foi realizada através das técnicas de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier. Também foram realizadas outras análises, como determinação do tamanho médio de partícula, quantificação de material de núcleo e teste de liberação do ingrediente ativo encapsulado. Os resultados obtidos mostraram que a rota sintética foi eficiente na formação de microcápsulas, as quais apresentaram formato esférico e morfologia rugosa. A análise do tamanho médio de partícula mostrou que este parâmetro é inversamente proporcional à taxa de agitação e diretamente proporcional à viscosidade dos materiais de núcleo. A análise por Espectroscopia na região do Infravermelho apresentou bandas características da poli(ureia-formaldeído) e dos materiais de núcleo empregados, indicando que a síntese foi efetiva na formação do polímero e na manutenção das características originais dos materiais de núcleo. A metodologia empregada para análise de quantidade de material de núcleo encapsulado se mostrou efetiva para os sistemas contendo corante, sendo que para os demais sugere-se a realização de testes com outros solventes. De modo geral, as microcápsulas sintetizadas apresentaram potencial de aplicação para obtenção de revestimentos inteligentes.

**Palavras-chave:** Microcápsulas. *Self healing*. Revestimentos inteligentes.

## ABSTRACT

PELLANDA, Alana C. **Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) based microcapsules with potential application on smart coatings**. 2016. Final paper abstract – Chemistry Bachelor, Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2016.

The term “self-healing” comprise material’s “auto-cure” capacity, being possible for those materials the autonomic restoration of their structural integrity after had suffered some damage. One possible field for the application of self-healing effect is paintings and coatings, what allows that surfaces which have suffered some kind of damage return total or partially to their initial appearance. One of possible techniques to get this effect is the application of active microencapsulated materials. Microencapsulation process leads the formation of micro sized particles, in which there is an active ingredient (core material) packaged in a second material (wall), what enable the isolation and maintenance of ideal characteristics of the substances that constitute the core material, besides the controlled release of core material under specific conditions. In the case of microencapsulation applied to surfaces technology, the microcapsules incorporated to the coating are broken when a superficial crack occurs, leading the release of active material which is able to recover damaged area. The objective of this work was synthesizing and characterizing poly(urea-formaldehyde) based microcapsules with potential application on smart coatings. The synthesis was accomplished by in situ polymerization mechanism; microcapsules were composed by poly(urea-formaldehyde) as wall material containing different core materials: dye, epoxy resin and colored epoxy resin. The physico-chemical characterization of synthesized materials was made through Optical Microscopy, Scanning Electronic Microscopy and Infrared Spectroscopy with Fourier Transform. Other analyses were also accomplished, as determination of particle average size, core material content and core material releasing test. Obtained results showed that the synthetic route was efficient on microcapsules formation, which had spherical shape and rough morphology. The particle’s size analysis showed that there is an inverse relation between stirring speed and microcapsules diameter. Infrared Spectroscopy analysis showed characteristic bands of poly(urea-formaldehyde) and the employed core materials, indicating that synthesis was effective on polymer formation and on the maintenance of original characteristics of core materials. The employed methodology for amount of encapsulated core material analysis was effective for dye systems, being that for the others it’s suggested performing tests with other solvents. In general, synthesized microcapsules showed potential application for smart coatings obtainment.

**Keywords:** Microcapsules. Self healing. Smart Coatings.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema de funcionamento do efeito self healing em um revestimento com materiais microencapsulados ..... 12
- Figura 2 – Desenho esquemático de estruturas de microcápsulas e microesferas: (a) estrutura de microesfera; (b) estrutura de microcápsula ..... 13
- Figura 3 – Tipos e formas de microcápsulas: a) microesfera; b) microcápsula simples; c) microcápsula simples irregular; d) microcápsula de parede dupla; e) microcápsula polinuclear e f) agrupamento de microcápsulas ..... 13
- Figura 4 – Tipos de sistemas *self healing* contendo microcápsulas. a) microcápsula singular (microcápsulas em amarelo e ingrediente ativo em azul); b) microcápsula/catalisador disperso (microcápsulas em verde, ingrediente ativo em azul e catalisador em laranja); c) microcápsulas duplas (microcápsulas de ingrediente ativo e ingrediente ativo em vermelho, microcápsulas de catalisador e catalisador em azul); d) microcápsulas contendo mais de um material de núcleo (microcápsulas em verde, ingredientes ativos em vermelho, amarelo e azul) ..... 15
- Figura 5 - Esquema de formação de microcápsula pelo mecanismo de polimerização *in situ* ..... 17
- Figura 6 – Esquema do padrão de regiões adotado para a coleta de dados de diâmetro das microcápsulas por amostra ..... 21
- Figura 7 - Mecanismo de reação da formação da poli(ureia-formaldeído) ..... 23
- Figura 8 - Formação das microcápsulas contendo corante ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min ..... 24
- Figura 9 - Imagens de Microscopia Ótica do momento de ruptura espontânea das microcápsulas ..... 25
- Figura 10 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm ..... 26
- Figura 11 - Formação das microcápsulas contendo resina epóxi ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min ..... 27

Figura 12 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm .....	28
Figura 13 - Imagem de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo, a 1200 rpm .....	30
Figura 14 - Formação das microcápsulas contendo resina epóxi corada ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min .....	30
Figura 15 - Perfil de formação de microcápsulas em diferentes tempos de reação ..	31
Figura 16 - Perfil de formação de microcápsulas em diferentes tempos de reação (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, (e) 50 min e (f) 60 min .....	32
Figura 17 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo, após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm.....	33
Figura 18 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo corante como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B)400x e C) 1000x .....	35
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 200x	36
Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B) 400x e C) 1000x .....	37
Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 300x ...	38
Figura 22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B) 400x e C) 1000x .....	39
Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 400x.....	40
Figura 24 - Espectro na região do Infravermelho da poli(ureia-formaldeído) .....	41
Figura 25 - Estrutura química do polímero poli(ureia-formaldeído) .....	41
Figura 26 - Espectro na região do Infravermelho do corante .....	42

Figura 27 - Estruturas químicas dos componentes do corante empregado como material de núcleo (a) Oil Red O e (b) Sebacato de dibutila .....	42
Figura 28 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo corante como material de núcleo e de seus materiais de partida .....	44
Figura 29 - Espectro na região do Infravermelho da resina epóxi .....	45
Figura 30 - Estrutura química da resina epóxi empregada como material de núcleo .....	45
Figura 31 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo resina como material de núcleo e de seus materiais de partida .....	46
Figura 32 - Espectro na região do Infravermelho da resina epóxi corada .....	47
Figura 33 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo resina corada como material de núcleo e de seus materiais de partida .....	49
Figura 34 - Esquema de proporcionalidade entre material de parede e material de núcleo, obtida através dos resultados de quantificação de material de núcleo, para as microcápsulas contendo corante .....	52
Figura 35 - Esquema de proporcionalidade entre material de parede e material de núcleo, obtida através dos resultados de quantificação de material de núcleo, para as microcápsulas contendo resina e resina corada.....	53



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção no infravermelho para o polímero poli(ureia-formaldeído) .....	41
Tabela 2 - Bandas de absorção no infravermelho para o corante.....	43
Tabela 3 - Bandas de absorção no infravermelho para a resina epóxi .....	46
Tabela 4 - Bandas de absorção no infravermelho para a resina epóxi corada .....	48
Tabela 5 - Variação do diâmetro médio das microcápsulas em razão da taxa de agitação mecânica empregada .....	50
Tabela 6 - Eficiência de encapsulamento em função do material de núcleo e taxa de agitação empregados.....	51

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	6
2	JUSTIFICATIVA .....	8
3	OBJETIVOS .....	9
3.1	Objetivo geral .....	9
3.2	Objetivos específicos .....	9
4	REFERENCIAL TEÓRICO .....	10
4.1	<i>Self healing</i> .....	10
4.2	Microencapsulamento .....	11
4.3	Polimerização <i>in situ</i> .....	16
5	METODOLOGIA.....	18
5.1	Materiais.....	18
5.2	Síntese de microcápsulas .....	18
5.3	Caracterização das microcápsulas obtidas .....	19
5.3.1	Microscopia Ótica .....	19
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	19
5.3.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	20
5.3.4	Análise do tamanho de partícula .....	20
5.3.5	Determinação da quantidade de material de núcleo.....	21
5.4	Prova de conceito da liberação do ingrediente ativo .....	22
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
6.1	Microscopia Ótica.....	23
6.1.1	Corante como material de núcleo .....	23
6.1.2	Resina epóxi como material de núcleo .....	27
6.1.3	Resina epóxi com corante como material de núcleo .....	30
6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	34
6.2.1	Corante como material de núcleo .....	34
6.2.2	Resina epóxi como material de núcleo .....	36
6.2.3	Resina epóxi com corante como material de núcleo .....	38
6.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
6.3.1	Corante como material de núcleo .....	40

6.3.2	Resina como material de núcleo.....	45
6.3.3	Resina corada como material de núcleo.....	47
6.4	Análise do tamanho de partícula .....	50
6.5	Determinação da quantidade de material de núcleo .....	51
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
8	CONCLUSÕES .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades *self healing* tem sido objeto de estudo cada vez mais frequentes em grupos de pesquisa do mundo inteiro. O termo *self healing* é utilizado para designar a capacidade de um determinado material em restaurar autonomicamente sua integridade estrutural após ter sofrido algum dano<sup>1</sup>. Como consequência desta capacidade, tem-se que estes materiais apresentam grande potencial em diminuir sua degradação, de forma a ser possível uma redução nos custos de manutenção destes<sup>2</sup>, uma vez que este sistema de auto cura dispensa a intervenção humana para o reparo<sup>3</sup>.

A área de pinturas e revestimentos é uma das mais promissoras para o emprego de materiais com efeito *self healing*; esta tecnologia permite que uma superfície que tenha sofrido algum dano ou estresse seja capaz de se refazer, inteira ou parcialmente, no *design* e na aparência de sua pintura<sup>4</sup>. Para se conseguir tal efeito, uma das técnicas possíveis de serem empregadas é a aplicação de materiais ativos microencapsulados.

O processo de microencapsulamento consiste na incorporação de substâncias de interesse num envoltório<sup>5</sup>, obtendo-se partículas de tamanho micrométrico. Neste caso, as microcápsulas contendo o ingrediente ativo são incorporadas diretamente no revestimento, de forma que o agente reparador (mantido em suas características originais e, portanto, não afetado pela cura do revestimento) é liberado após ocorrência de fissura superficial, sendo possível que este recubra a área afetada pelo dano.

Os sistemas *self healing* baseados em microencapsulamento apresentam algumas vantagens, se comparados à outras abordagens, como o fato de não requerer mudanças na estrutura molecular da matriz e, também, a facilidade em incorporar as microcápsulas ao substrato de interesse<sup>6</sup>.

Existem diversos métodos diferentes para promover o microencapsulamento de compostos ativos, os quais podem ser divididos, de forma geral, entre métodos físicos, químicos e físico-químicos<sup>7</sup>. Dentre os métodos químicos, destaca-se o método da polimerização *in situ*: este método de microencapsulamento apresenta muitas vantagens, como simplicidade, possibilidade

de controle do tamanho da microcápsula e da espessura da parede, baixo custo e facilidade de aplicação em escala industrial<sup>6</sup>, o que faz deste o mais comumente utilizado<sup>8</sup> e uma alternativa interessante para emprego em desenvolvimento de sistemas *self healing*.

O processo de polimerização *in situ* depende da formação de uma emulsão (óleo/água ou água/óleo) no sistema, na qual a fase dispersa é geralmente formada pelo material de núcleo e a fase contínua por solução dos monômeros envolvidos na reação. Neste método é empregada agitação mecânica contínua, o que possibilita a formação de pequenas gotas da fase dispersa na emulsão. A polimerização dos monômeros acontece na superfície destas gotas, resultando na formação de microcápsulas contendo o material de núcleo desejado<sup>1</sup>.

Este trabalho está estruturado de forma a apresentar um referencial teórico sobre o tema e também propor uma rota sintética utilizando o mecanismo de polimerização *in situ* para a produção de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo três diferentes ingredientes ativos (corante, resina epóxi e resina epóxi corada). Além do referencial teórico e da síntese, também são propostas rotas de caracterização físico-química das microcápsulas, de forma a avaliar as características morfológicas e estruturais destas. Outras análises também são propostas, como a determinação de tamanho médio de partícula, quantificação do material de núcleo e teste de liberação do ingrediente ativo para que se avalie a potencial aplicação destas microcápsulas em revestimentos com capacidade *self healing*.

## 2 JUSTIFICATIVA

Os revestimentos com propriedades *self healing* se apresentam como uma alternativa interessante para redução de custos de manutenção à medida que se dispensa a intervenção humana para realização de reparos. No caso de estruturas onde o acesso de pessoal é limitado (como em plataformas petrolíferas, por exemplo), o emprego de um sistema de pintura que torne possível uma menor frequência de vistorias facilitaria a manutenção local.

Além disso, quando empregados na pintura e na finalização de bens de consumo (como automóveis, telefones celulares ou quaisquer objetos de base metálica ou plástica que recebam pintura adicional) os revestimentos *self healing* conferem a estes maiores tempos de vida útil com características ideais de aparência, além de maior durabilidade, proteção da estrutura e diminuição de custos com reparações.

Neste sentido, o presente trabalho apresenta grande relevância à medida que propõe uma metodologia de síntese e caracterização de microcápsulas com potencial aplicação para alcançar tal efeito em revestimentos.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar microcápsulas à base de poli(ureia-formaldeído) com potencial aplicação em revestimentos inteligentes.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar microcápsulas através do método de polimerização *in situ*, utilizando poli(ureia-formaldeído) como material de parede e diferentes materiais de núcleo: corante, resina epóxi e resina epóxi corada;
- Caracterizar as microcápsulas obtidas por técnicas como Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
- Analisar através de Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura a influência de parâmetros reacionais, como natureza do material de núcleo e taxa de agitação mecânica empregada, nas características do material sintetizado;
- Determinar o diâmetro médio das microcápsulas sintetizadas;
- Determinar a eficiência de encapsulamento através da análise de extração de material de núcleo;
- Realizar teste de liberação do ingrediente ativo através de realização de fissura mecânica nas microcápsulas.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 *Self healing*

O conceito de materiais com propriedades *self healing* tem sido amplamente estudado e investigado nos últimos anos. O termo *self healing* compreende a capacidade de um material de restaurar sua integridade estrutural após ter sofrido algum dano<sup>1</sup>, de modo que as estratégias de reparo podem ser divididas em extrínseca e intrínseca. Nos mecanismos de reparação extrínseca, o ingrediente ativo que promoverá o reparo é acondicionado em reservatórios, (como microcápsulas ou fibras ocas) antes de ser disperso na matriz. Já os mecanismos de reparação intrínseca envolvem ligações reversíveis, como as de Diels-Alder, de hidrogênio e sobreposição orbitalar  $\pi$ - $\pi$ <sup>6</sup>.

Tal capacidade faz com que estes materiais apresentem grande potencial em diminuir sua degradação e também em reduzir os custos de manutenção<sup>2</sup>, uma vez que este sistema de auto cura dispensa a intervenção humana para o reparo<sup>3</sup>. Existem diversos mecanismos possíveis para incitar o sistema a iniciar a autorreparação, dentre os quais se pode destacar aqueles baseados na mudança de temperatura, incidência de luz UV, mudanças de pH e ação mecânica<sup>9</sup>.

Uma das áreas mais promissoras para o emprego do efeito *self healing* é a de pintura e revestimentos; esta tecnologia permite que uma superfície que tenha sofrido algum dano ou estresse seja capaz de refazer inteira ou parcialmente o *design* e aparência de sua pintura<sup>4</sup>, sendo, portanto, um tipo de mecanismo *self healing* que apresenta resposta após ação mecânica. A Nissan Motor Company® detém a patente de um sistema de pintura com capacidade de autorreparação, denominado "*Scratch Shield*". Neste sistema, uma resina de poliuretano modificada conta com a presença de um anel de oxetano e quitosana incorporada. Quando um risco na superfície é produzido, o anel de oxetano se rompe, dando origem a dois centros reativos e, com o auxílio da radiação UV proveniente da luz solar, formam-se ligações químicas com a quitosana. Em um nível macroscópico esta reação tem



como consequência o preenchimento parcial ou total do risco ou arranhão produzido sobre a superfície recoberta<sup>10</sup>.

Além disso, diversos trabalhos<sup>11-18</sup> relatam o emprego de sistemas *self healing* em revestimentos de estruturas metálicas para combater problemas ocasionados por corrosão. Para esta finalidade, encontram-se estudos com diferentes abordagens: um grupo da Universidade de Aveiro, em Portugal, investigou a adição de um revestimento de quitosana contendo o inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol a uma liga de alumínio, sendo que a ativação do revestimento e liberação do inibidor se davam ao ocorrer mudança no pH do meio, consequência de reações de oxidação que desencadeiam o processo de corrosão no substrato exposto<sup>12</sup>.

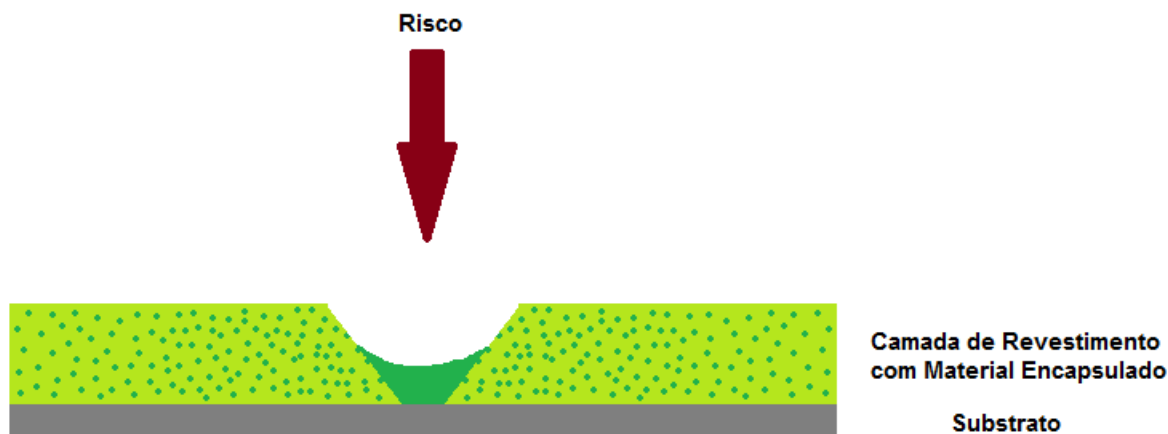
A técnica de microencapsulamento também é explorada na pesquisa de revestimentos com capacidade *self healing* para combater a corrosão: Huang *et al.* (2012)<sup>13</sup> sintetizaram microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo um silano orgânico como ingrediente ativo para proteger um substrato de aço; He e Shi (2009)<sup>14</sup> desenvolveram microesferas de sílica gel contendo metacrilato de metila (agente reparador), persulfato de potássio e tiosulfato de sódio (catalisadores) para emprego em ligas de alumínio; Gite *et al.* (2015)<sup>15</sup> microencapsularam o inibidor de corrosão quinolina em poliureia para aplicação em revestimento à base de poliuretano, empregados em substratos metálicos.

## 4.2 Microencapsulamento

Uma das técnicas possíveis para se conseguir o efeito *self healing* é a aplicação de materiais ativos microencapsulados, procedimento este especialmente interessante no caso de pinturas e revestimentos autorreparadores. O processo de microencapsulamento consiste na incorporação de substâncias de interesse numa matriz ou num sistema de revestimento<sup>5</sup>, obtendo-se partículas de tamanho micrométrico.

Na Figura 1 está apresentado um esquema do funcionamento do efeito *self healing* em um revestimento contendo materiais microencapsulados.

**Figura 1 - Esquema de funcionamento do efeito self healing em um revestimento com materiais microencapsulados**

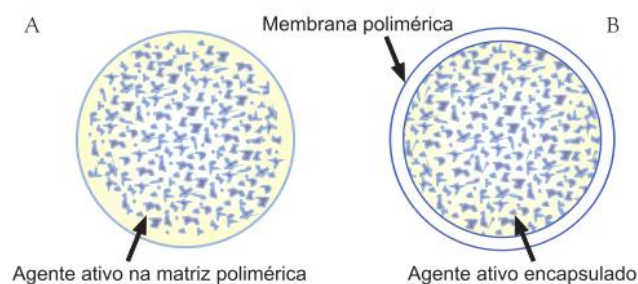


**Fonte: Autoria própria**

Neste caso, as microcápsulas contendo o ingrediente ativo são incorporadas diretamente no revestimento, de forma que o agente reparador (mantido em suas características originais e, portanto, não afetado pela cura do revestimento) é liberado após ocorrência de fissura superficial, sendo possível que este recubra a área afetada pelo dano.

As microcápsulas estão inseridas no conceito de micropartículas. Estas micropartículas podem ser subdivididas em microesferas e microcápsulas. Microesferas são estruturas do tipo matricial, nas quais o ingrediente ativo está adsorvido ou covalentemente ligado à superfície polimérica<sup>19</sup> e não é possível identificar um núcleo diferenciado<sup>20</sup>. Já as microcápsulas são partículas do tipo reservatório, constituídas por um núcleo interno diferenciado que contém o agente ativo (material de núcleo) recoberto por uma camada de polímero de espessura variável (material de parede)<sup>7, 21</sup>. Na Figura 2 está representado um esquema das estruturas de microcápsulas e microesferas.

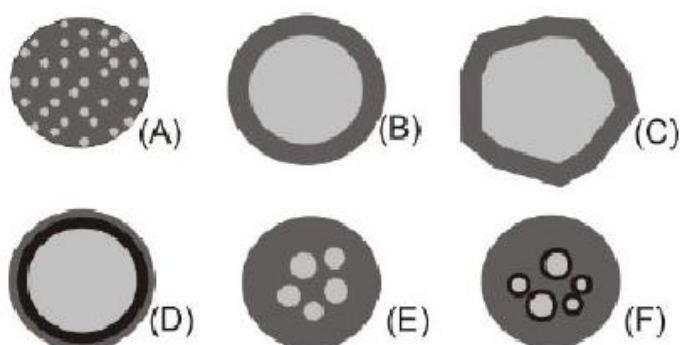
**Figura 2 – Desenho esquemático de estruturas de microcápsulas e microesferas: (a) estrutura de microesfera; (b) estrutura de microcápsula**



Fonte: Suave *et al.* (2006)<sup>7</sup>

Além disso, é possível obter microcápsulas de diferentes tipos e formas. A Figura 3 apresenta alguns exemplos de morfologia e disposição de material de núcleo.

**Figura 3 – Tipos e formas de microcápsulas: a) microesfera; b) microcápsula simples; c) microcápsula simples irregular; d) microcápsula de parede dupla; e) microcápsula polinuclear e f) agrupamento de microcápsulas**



Fonte: ARSHADY (1993)<sup>22</sup>

Apesar da tecnologia de microencapsulamento datar da década de 30, o primeiro produto, comercialmente bem sucedido, produzido por esta técnica foi desenvolvido em 1954, pela companhia norte-americana National Cash Register. Este produto é o papel de cópia sem carbono, o qual possui a adição de microcápsulas de tinta no verso da folha que se pretende copiar e, ao receber a

pressão da ponta de um lápis, por exemplo, as microcápsulas são rompidas, liberando o pigmento que estava aprisionado. Este pigmento muda de cor devido a alterações de pH oriundas do contato com um revestimento ácido aplicado na folha seguinte, na qual a cópia é formada<sup>7</sup>.

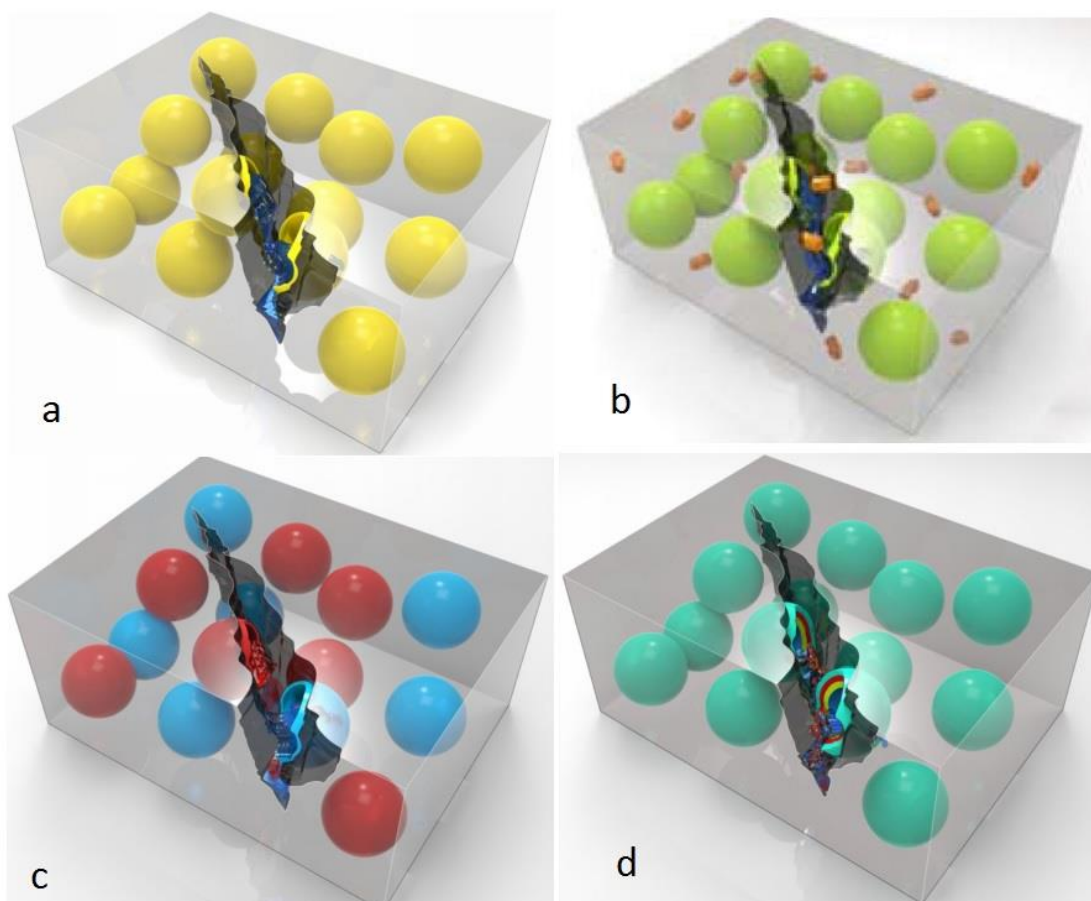
A aplicação do processo de microencapsulamento em sistemas *self healing* apresenta algumas vantagens quando comparado a outras abordagens, como o fato de não requerer mudanças na estrutura molecular da matriz e também a facilidade em incorporar as microcápsulas ao substrato de interesse<sup>6</sup>.

Além da aplicação em materiais com propriedades *self healing*, o microencapsulamento apresenta outros diversos empregos, dentre os quais se pode destacar o microencapsulamento de fármacos para sistemas de liberação controlada (*drug-delivery*), nos quais as microcápsulas liberam o material de núcleo apenas em condições específicas desejadas, como alterações de pH que possam ocorrer nas proximidades do órgão-alvo<sup>23-27</sup>, e o microencapsulamento de óleos essenciais para aplicação na indústria alimentícia: neste processo é possível impedir a oxidação e volatilização de compostos que conferem aroma e sabor a alguns alimentos, promovendo assim a manutenção das características desejadas nos mesmos<sup>28-30</sup>.

Os sistemas *self healing* contendo microcápsulas podem ser estruturados em diferentes configurações. A configuração mais simples é a de microcápsula singular (apresentada na Figura 4 – a), na qual a matriz recebe adição de microcápsulas contendo apenas um tipo de material de núcleo. Já os sistemas conhecidos como microcápsula/catalisador disperso (Figura 4 – b) são aqueles em que microcápsulas contendo o ingrediente ativo são dispersas numa matriz onde o catalisador para a cura deste ingrediente já se encontra disperso, na forma livre<sup>6</sup>.

Os sistemas de microcápsulas duplas consistem em adicionar à matriz, além do ingrediente ativo microencapsulado, o seu respectivo catalisador também microencapsulado, de forma que as substâncias estejam separadas uma da outra por estarem armazenadas em microcápsulas distintas e apenas entrem em contato no momento em que houver a ruptura, ocasionando a ativação ou cura do ingrediente ativo (Figura 4 – c). Por fim, os sistemas de microcápsulas contendo mais de um material de núcleo são aqueles onde o ingrediente ativo e seu catalisador são acondicionados na mesma cápsula, estando separados por camadas poliméricas (Figura 4 – d)<sup>6</sup>.

Figura 4 – Tipos de sistemas *self healing* contendo microcápsulas. a) microcápsula singular (microcápsulas em amarelo e ingrediente ativo em azul); b) microcápsula/catalisador disperso (microcápsulas em verde, ingrediente ativo em azul e catalisador em laranja); c) microcápsulas duplas (microcápsulas de ingrediente ativo e ingrediente ativo em vermelho, microcápsulas de catalisador e catalisador em azul); d) microcápsulas contendo mais de um material de núcleo (microcápsulas em verde, ingredientes ativos em vermelho, amarelo e azul)



Fonte: Zhu, Rong, Zhang (2015)<sup>6</sup>

O avanço das pesquisas na área de revestimentos com capacidade de autorreparo tem mostrado uma grande variedade de materiais e substâncias atuando como material de núcleo, dentre os quais pode-se destacar: óleo de linhaça<sup>3, 31-34</sup>, dicitlopentadieno<sup>35-37</sup> e resinas epóxi<sup>8, 38-43</sup>. Da mesma maneira, uma gama de materiais de parede é reportada na literatura, sendo os mais utilizados poli(ureia-formaldeído)<sup>3, 31, 32, 34, 35, 38, 40, 44</sup>, poliuretano<sup>2, 45, 46</sup>, poli(metacrilato de metila)<sup>47</sup>, melamina-formaldeído<sup>51</sup>, e até mesmo associações destes em estruturas de dupla camada<sup>49</sup>.

Para que a utilização de microcápsulas em sistemas *self healing* seja eficiente na reparação de danos sofridos pelo material revestido, é necessário que as microcápsulas incorporadas atendam alguns requisitos, como: integridade durante o armazenamento e a aplicação; conter quantidade suficiente de agente ativo com cinética de reação adequada; ruptura imediata quando o material é danificado; apresentar boa aderência à matriz polimérica; não comprometer as propriedades mecânicas da matriz, entre outros<sup>50</sup>.

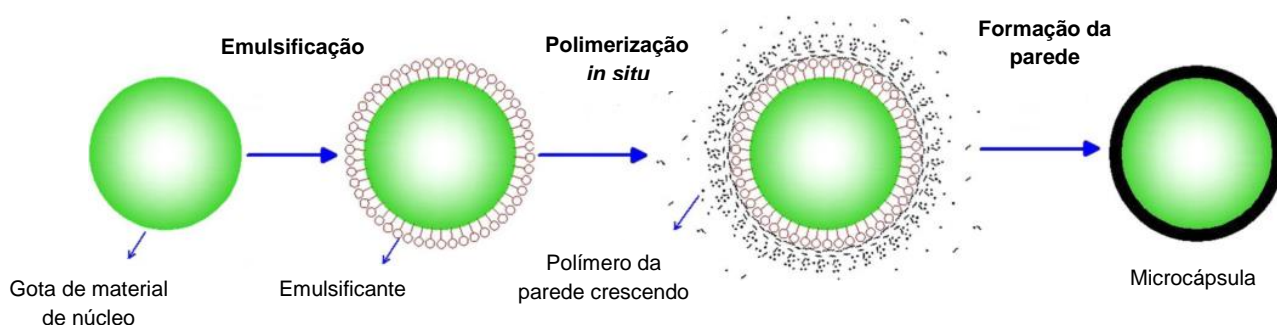
Os métodos de microencapsulamento podem ser divididos em físicos (*spray drying*, *spray cooling*, pulverização em banho térmico, leiteo fluidizado, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização e liofilização), químicos (inclusão molecular e polimerizações - *in situ* e interfacial) e físico-químicos (coacervação, separação de fases, emulsificação seguida de evaporação do solvente, pulverização em agente formador de reticulação e envolvimento lipossômico)<sup>7</sup>. Dentre estes, os métodos químicos possuem grande notoriedade, sendo aqueles baseados em polimerização temas de estudos e pesquisas cada vez mais frequentes.

#### **4.3 Polimerização *in situ***

O método de polimerização *in situ* começou a ser usado para microencapsulação na década de 80, sendo as primeiras aplicações industriais desenvolvidas nos anos 90<sup>6</sup>. Este método depende da formação de uma emulsão (óleo/água ou água/óleo) no sistema, na qual a fase dispersa é geralmente formada pelo material de núcleo e a fase contínua por solução dos monômeros envolvidos na reação. Neste método é empregada agitação mecânica contínua, o que possibilita a formação de pequenas gotas da fase dispersa na emulsão; a adição de surfactantes neste processo é importante para prevenir a coagulação das gotas de material de núcleo.

A polimerização dos monômeros acontece na superfície destas gotas, resultando na formação de microcápsulas contendo o material de núcleo desejado<sup>1</sup>. A Figura 5 apresenta um esquema da formação de uma microcápsula pelo processo de polimerização *in situ*.

Figura 5 - Esquema de formação de microcápsula pelo mecanismo de polimerização *in situ*



Adaptado de Zhu, Rong e Zhang (2015, p. 182)<sup>6</sup>

Atualmente encontra-se na literatura uma vasta quantidade de estudos onde a polimerização *in situ* foi empregada em processos de microencapsulamento. Um dos mais relevantes e que serve de base para outros pesquisadores é o estudo de Brown *et al.* (2003)<sup>35</sup>, no qual foi desenvolvido um procedimento para síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo dicitlopentadieno, empregadas em sistemas epóxi para obter propriedades *self healing*. A partir deste procedimento outros foram sendo aprimorados e desenvolvidos: García *et al.* (2011)<sup>51</sup> microencapsularam um inibidor de corrosão à base de silil éster em microcápsulas de poli(ureia-formaldeído); utilizando o mesmo polímero para material de parede, Behzadnasab *et al.* (2014)<sup>3</sup> empregaram óleo de linhaça como ingrediente ativo de microcápsulas utilizadas na prevenção de corrosão em substratos metálicos; Cosco *et al.* (2006)<sup>38</sup> aprimoraram o procedimento para o microencapsulamento de resina epóxi.

O método de microencapsulamento através da polimerização *in situ* apresenta muitas vantagens, como simplicidade, possibilidade de controle do tamanho da microcápsula e da espessura da parede, baixo custo e facilidade de aplicação em escala industrial<sup>6</sup>. Alguns autores apontam a polimerização *in situ* como sendo o melhor e mais fácil processo para microencapsular compostos pelo fato de não ser necessário o emprego de equipamentos sofisticados<sup>52</sup>.

Diante do apresentado, são propostas neste trabalho metodologias para síntese e caracterização de microcápsulas à base de poli(ureia-formaldeído), obtidas através de polimerização *in situ* e com potencial capacidade de aplicação em sistemas *self healing*.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Materiais

Ureia (MM = 60,06 g · mol<sup>-1</sup>), resorcinol (MM = 110,11 g · mol<sup>-1</sup>), anidrido etileno-maleico (EMA, MM = 100.000 ~ 500.000 g · mol<sup>-1</sup>), *Oil Red O* (MM = 408,49 g · mol<sup>-1</sup>) e sebacato de dibutila (DBS, MM = 314,46 g · mol<sup>-1</sup>) foram provenientes da Sigma-Aldrich. Cloreto de amônio (MM = 53,49 g · mol<sup>-1</sup>) e ciclohexano (MM = 84,16 g · mol<sup>-1</sup>) foram obtidos da Vetec. Formaldeído (MM = 30,03 g · mol<sup>-1</sup>) e isopropanol (MM = 60,10 g · mol<sup>-1</sup>) foram obtidos da Anidrol e Quimex, respectivamente. A resina epóxi comercial 324 foi comprada na Ideal Resinas e Silicones. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

### 5.2 Síntese de microcápsulas

O procedimento adotado para a síntese das microcápsulas foi baseado no trabalho de Cosco, S., *et al.* (2006)<sup>38</sup>, utilizando o mecanismo de polimerização *in situ*. A fase aquosa foi formada por 2,5 g de ureia (42,00 mmol), 0,25 g de resorcinol (2,27 mmol) e 0,25 g de cloreto de amônio (4,67 mmol) em 150 mL de água ultrapura sob agitação magnética a temperatura ambiente até dissolução. Em seguida, foram adicionados a esta solução 50 mL de solução aquosa 2,5 % de anidrido etileno-maleico (EMA) e o pH do meio foi ajustado para 3,5, com o auxílio de soluções aquosas padronizadas de HCl 1 mol/L e NaOH 1 mol/L. Por fim, foram adicionados 30 mL de material de núcleo, sendo que foram investigados três diferentes sistemas: corante, que consiste na mistura do pigmento *Oil Red O* (vermelho) em um veículo oleoso (DBS); resina epóxi comercial de baixa viscosidade; e resina epóxi corada com o material vermelho já citado. O sistema foi então mantido sob agitação mecânica a 1000 rpm por 10 minutos para garantir a estabilização da emulsão formada.



Em seguida, foram adicionados 6,3 g de formaldeído (210,00 mmol) à emulsão e o sistema foi levado para um banho termostatizado para reação durante 4h a 60 °C, sob agitação mecânica. Para este procedimento, foram investigadas três diferentes rotações: 500 rpm, 900 rpm e 1200 rpm. Do material sintetizado foi separada uma alíquota, denominada material bruto, para caracterização. O restante foi lavado com água deionizada, isopropanol e cicloexano e as microcápsulas formadas foram separadas por filtração simples.

### **5.3 Caracterização das microcápsulas obtidas**

#### 5.3.1 Microscopia Ótica

A formação das microcápsulas foi acompanhada ao longo do tempo de reação por meio da retirada de alíquotas a cada 60 minutos, até o tempo de 180 minutos, e análise por Microscopia Ótica. Neste procedimento, alíquotas do material foram depositadas em lâminas de vidro e observadas em um Microscópio Óptico Zeiss Imager Z2m, utilizando o software de manipulação de imagem Axio Vision SE64. Imagens das microcápsulas sintetizadas foram utilizadas para avaliar características como morfologia, regularidade de tamanho, presença de material residual, entre outros. Foram analisados o material bruto e também as microcápsulas separadas após lavagem e filtração. O aumento empregado nesta análise foi de 50 vezes.

#### 5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para avaliar características morfológicas das microcápsulas, como rugosidade e integridade estrutural, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000. Alíquotas secas das microcápsulas sintetizadas foram dispostas no porta-

amostra do equipamento, com o auxílio de fitas adesivas de grafite e de cobre, para tornar a amostra condutora de elétrons e possibilitar a observação no microscópio. A energia do feixe de elétrons empregada foi de 15 kV, nos aumentos de 200, 400 e 1000 vezes.

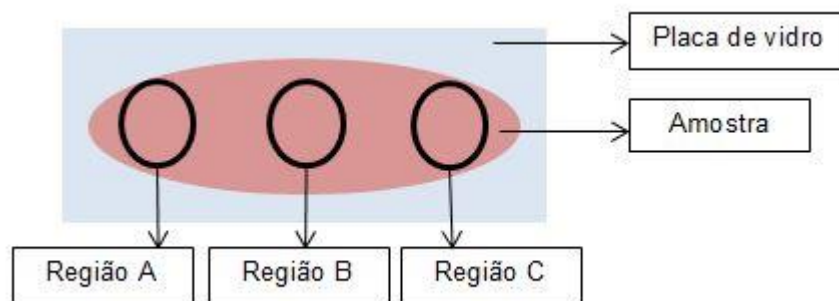
### 5.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado o equipamento Bruker OPTIK GmbH HTS-XT, modelo Vertex 70, operando no modo ATR (Refletância Total Atenuada) com cristal de diamante. Alíquotas das microcápsulas sintetizadas e dos componentes isolados [corante, resina epóxi e polímero poli(ureia-formaldeído)] foram depositadas no porta-amostra do equipamento e as medidas foram realizadas numa faixa de observação de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e com 32 varreduras.

### 5.3.4 Análise do tamanho de partícula

As imagens de Microscopia Ótica obtidas também foram utilizadas para estimar o diâmetro médio das microcápsulas formadas. Com o auxílio da ferramenta de medida do *software* Axio Vision SE64, foram medidos os diâmetros de 90 microcápsulas por amostra, seguindo o padrão de 30 de medidas por região da amostra, apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema do padrão de regiões adotado para a coleta de dados de diâmetro das microcápsulas por amostra



Fonte: Autoria própria

A partir destes dados foram calculados a média e o desvio padrão dos valores medidos. Utilizando um nível de confiança de 99%, foi obtida a margem de erro das medidas através da equação 1,

$$\text{margem de erro} = Z_{\alpha/2} * \frac{\sigma}{\sqrt{(n)}} \quad (1)$$

em que  $\alpha$  é o nível de confiança (99%),  $n$  é o número de medidas (90),  $\sigma$  é o desvio padrão e  $Z$  é o coeficiente de confiança correspondente ao nível de confiança, consultado numa tabela de distribuição normal.

### 5.3.5 Determinação da quantidade de material de núcleo

O procedimento realizado para a determinação quantitativa do conteúdo microencapsulado foi baseado no trabalho de Yuan, L., *et al.* (2006)<sup>53</sup>. A massa de uma porção de microcápsulas resultantes da síntese foi aferida, as quais foram posteriormente maceradas utilizando almofariz e pistilo, lavadas com acetona e secas à temperatura ambiente. A massa resultante compreende o material de

parede residual, assim é possível calcular a massa de material de núcleo extraída pela acetona.

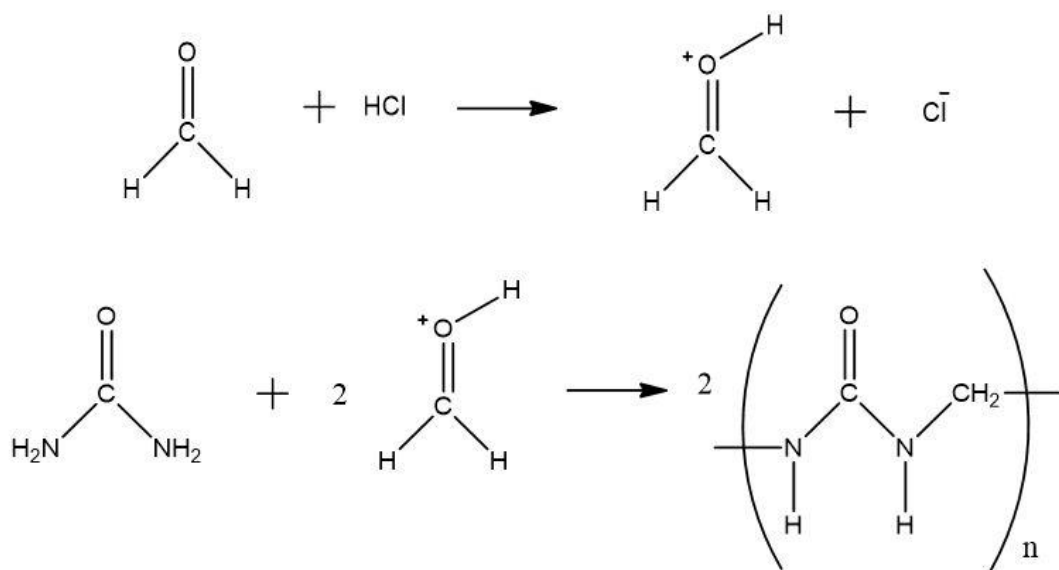
#### **5.4 Prova de conceito da liberação do ingrediente ativo**

A prova de conceito da liberação do ingrediente ativo foi realizada através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, observando as características do material intacto e após sofrer fissura mecânica com o auxílio de um bisturi, a fim de identificar mudanças estruturais e ocorrência ou não de reparação do dano.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O mecanismo da reação de formação da poli(ureia-formaldeído) é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismo de reação da formação da poli(ureia-formaldeído)



Fonte: Autoria própria

O ajuste de pH do meio para o valor de 3,5 é realizado porque reação de formação da poli(ureia-formaldeído) se processa somente em um meio ácido, uma vez que é necessário ocorrer a protonação do formaldeído para que este possa reagir com a ureia num processo de policondensação.

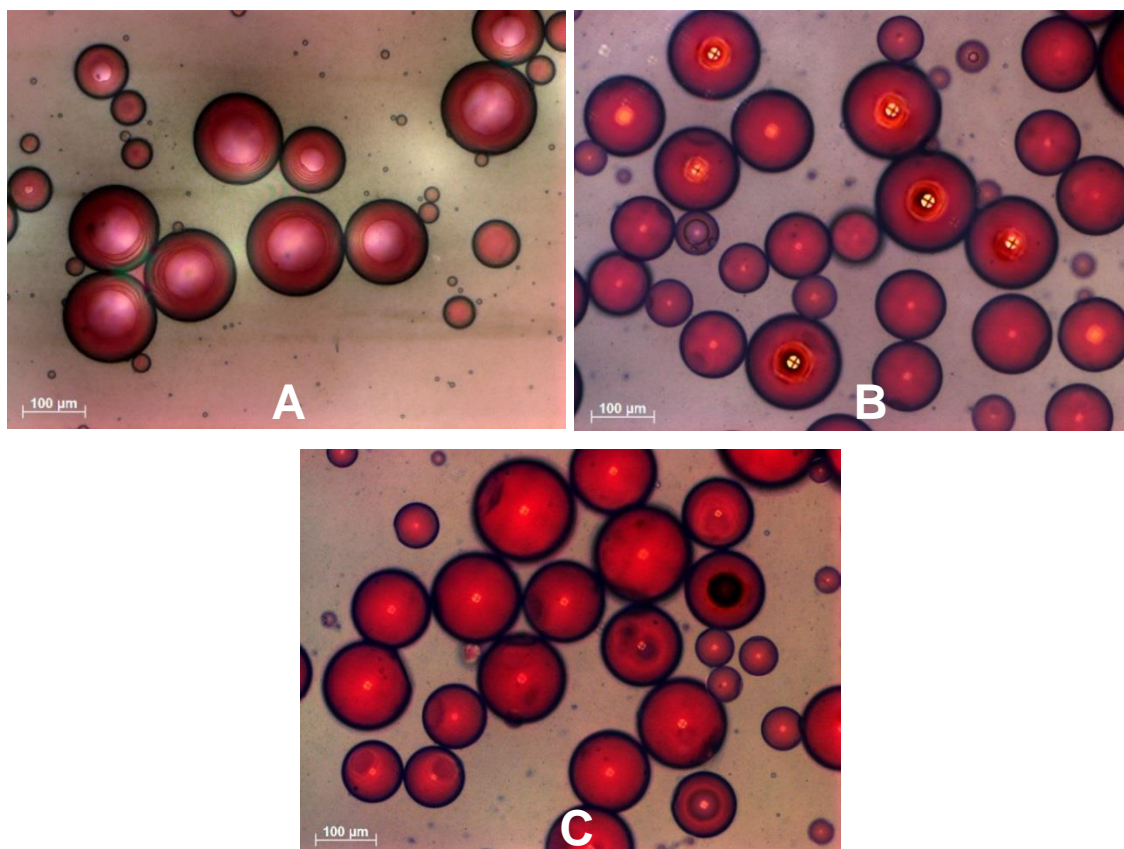
Os resultados e discussão apresentados a seguir estão divididos em seções de acordo com cada técnica empregada.

### 6.1 Microscopia Ótica

#### 6.1.1 Corante como material de núcleo

Na figura 8 são apresentadas imagens de MO das alíquotas sintetizadas sob 500 rpm, retiradas em diferentes tempos de reação.

**Figura 8 - Formação das microcápsulas contendo corante ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min**



**Fonte: Autoria própria**

A análise de alíquotas retiradas a cada 60 min de reação permitiu observar o perfil de formação das microcápsulas ao longo do tempo. No caso do microencapsulamento do corante, observou-se que após a primeira hora de reação já haviam microcápsulas com parede estruturada e morfologia definida. Entretanto, foram observados rompimentos espontâneos nas microcápsulas da alíquota deste tempo de reação quando oriunda da síntese empregando agitação mecânica de 500 rpm, conforme mostrado na Figura 9, o que pode indicar que, apesar de já formadas, as microcápsulas ainda apresentavam paredes instáveis e frágeis.

**Figura 9 - Imagens de Microscopia Ótica do momento de ruptura espontânea das microcápsulas**



**Fonte: Autoria própria**

Este fenômeno pode ter acontecido por que a interação do polímero poli(ureia-formaldeído) com o cloreto de amônio e o resorcinol presentes no meio não se deu por tempo suficiente, uma vez que estes reagentes estão relacionados à formação, enrijecimento e estabilidade da poli(ureia-formaldeído)<sup>38</sup>. Desta maneira, promovendo-se a interação adequada é possível obter microcápsulas de parede mais rígida e resistente. Esta hipótese pôde ser ainda corroborada pelo fato de que durante a análise dos demais tempos de reação (120 e 180 min, para a mesma taxa de agitação) o fenômeno de rompimento espontâneo não foi mais observado, indicando que nestes estágios da reação as microcápsulas possuíam paredes mais robustas e resistentes.

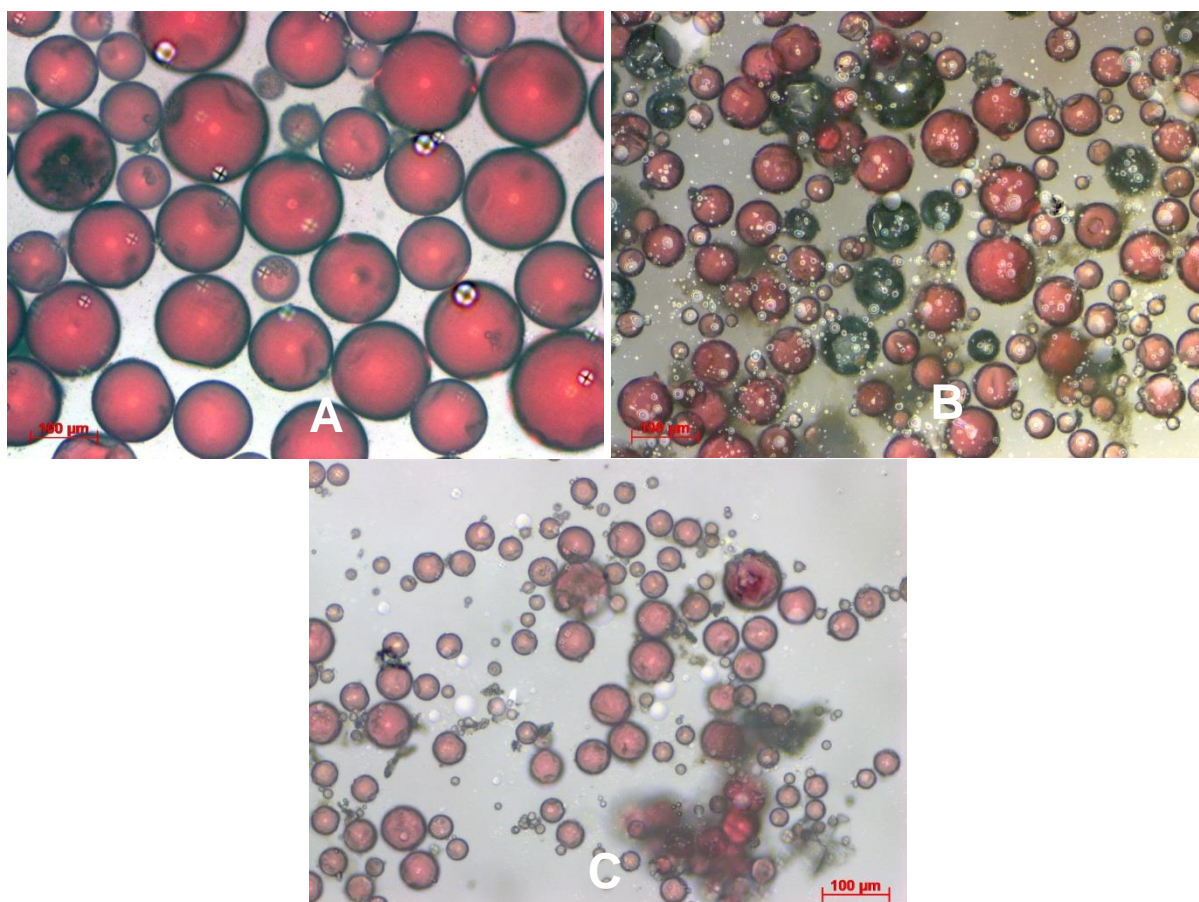
Um resultado semelhante foi relatado por Yuan et al (2006)<sup>53</sup>, onde as microcápsulas sintetizadas apresentaram-se bastante frágeis e vulneráveis a fraturas quando a agitação era cessada, sendo assim, os autores apontaram como razão da ocorrência deste fenômeno a fragilidade da fina parede formada nas microcápsulas até o momento em que observou-se este fenômeno.

A análise do perfil de formação das microcápsulas ao longo do tempo nas sínteses, empregando maiores taxas de agitação (900 e 1200 rpm), também apresentou comportamento de definição na morfologia e tamanho das microcápsulas já nos primeiros 60 min de reação. Em contrapartida, as microcápsulas formadas sob agitação mecânica a 900 e 1200 rpm não

apresentaram ruptura espontânea, o que sugere que taxas de agitação mais elevadas favorecem a interação das microcápsulas com o cloreto de amônio e o resorcinol, apresentando paredes com maior resistência desde a primeira hora de reação. Outra hipótese possível seria a de que maiores taxas de agitação favorecem o aumento da taxa de polimerização, de maneira que, mesmo em estágios iniciais da reação, o polímero de parede já se apresentava mais robusto.

Após encerradas as 4 h de reação, procedeu-se com lavagem em água deionizada, isopropanol e cicloexano e filtração das microcápsulas. Foram obtidas, então, novas imagens de Microscopia Ótica, as quais são mostradas na Figura 10.

**Figura 10 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm**



Fonte: Autoria própria

As imagens da Figura 10 mostram que foram mantidas as características de integridade e morfologia esférica regular após lavagem e filtração,

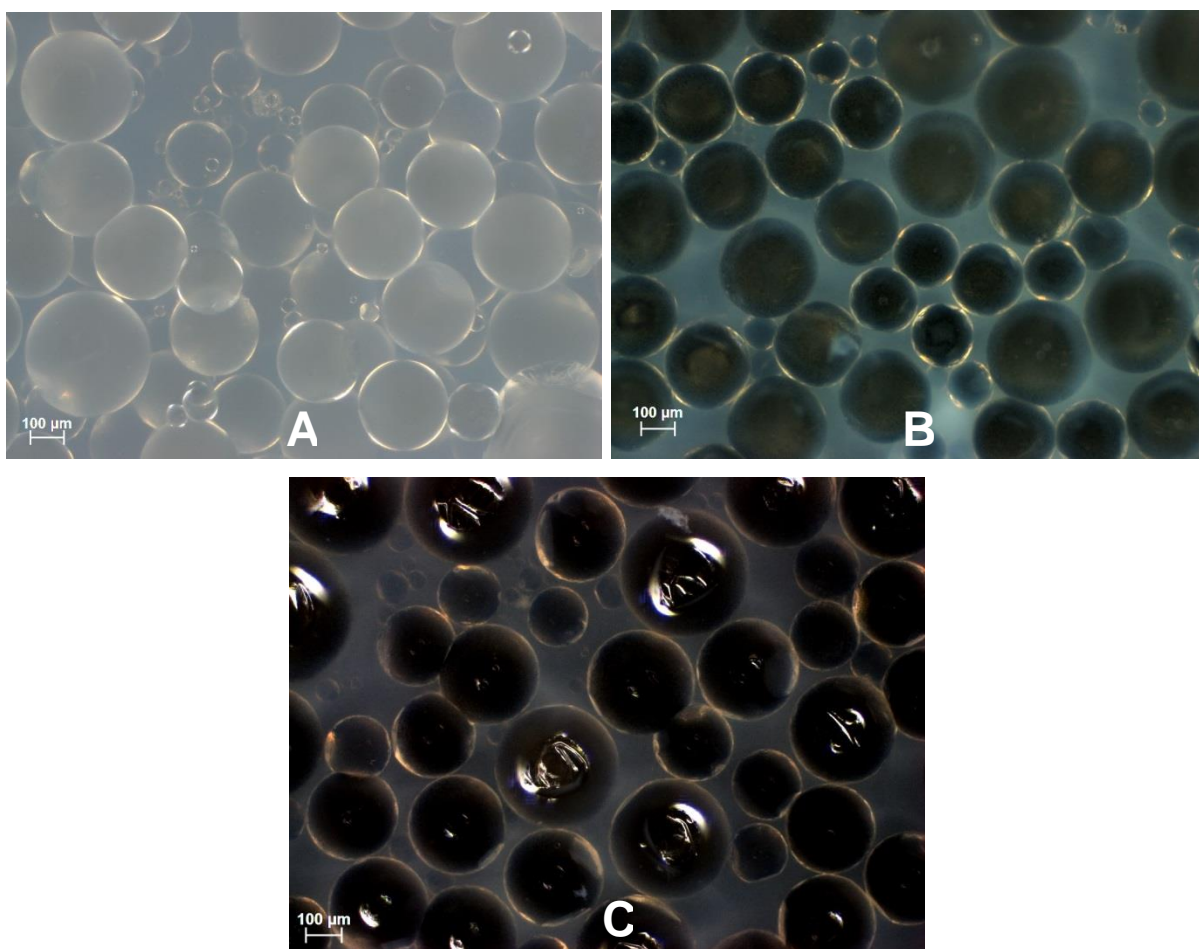


não tendo sido observados rompimentos ou destruição das estruturas, o que indica que os procedimentos adotados são adequados para este sistema.

### 6.1.2 Resina epóxi como material de núcleo

Na Figura 11 são apresentadas imagens de Microscopia Ótica de alíquotas sintetizadas sob 500 rpm, retiradas em diferentes tempos de reação.

**Figura 11 - Formação das microcápsulas contendo resina epóxi ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min**

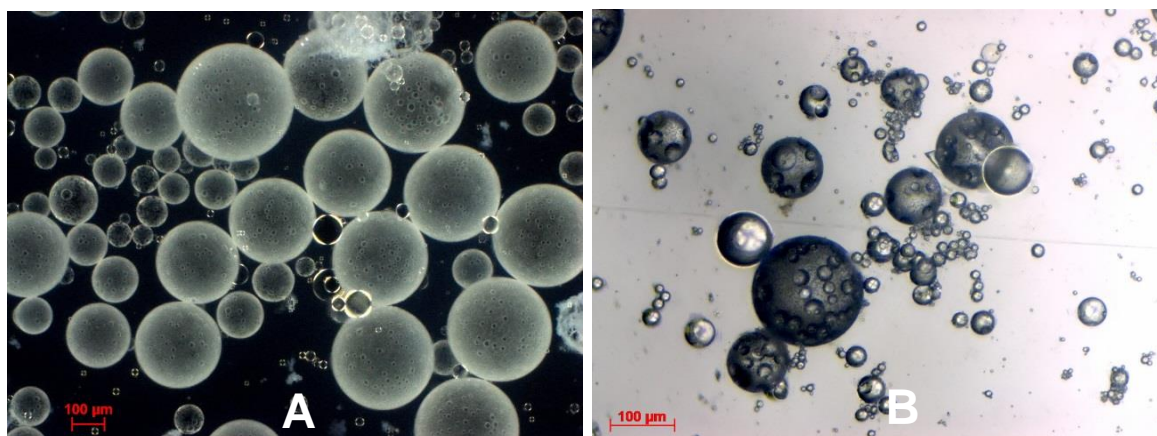


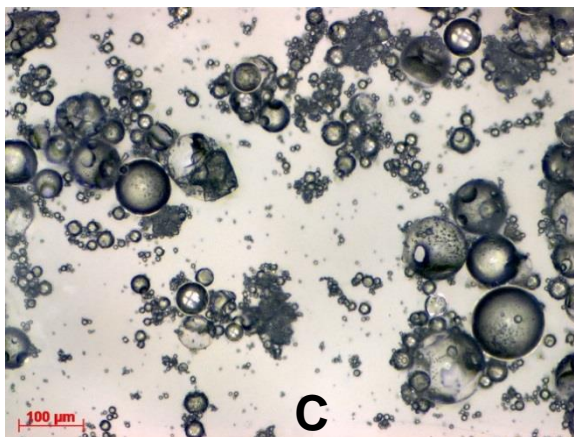
Fonte: Autoria própria

A análise de Microscopia Ótica das alíquotas retiradas a cada 60 minutos de reação mostrou que, analogamente ao que foi observado para as microcápsulas contendo corante, já haviam microcápsulas formadas no sistema desde os primeiros 60 minutos de reação. Por outro lado, no caso das microcápsulas contendo resina epóxi não foi observado o fenômeno de rompimento espontâneo das estruturas, o que indica que as diferentes interações estabelecidas entre material de núcleo e material de parede podem ter favorecido a estabilidade das mesmas. Não foram observadas alterações significativas na morfologia, tamanho e disposição das microcápsulas ao longo do tempo de análise em nenhuma das rotas sintéticas (500, 900 e 1200 rpm) empregando a resina em questão.

Após encerradas as 4 horas de reação, as microcápsulas obtidas foram lavadas com água deionizada, isopropanol e cicloexano e filtradas. A Figura 12 mostra imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas após este processo.

**Figura 12 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm**

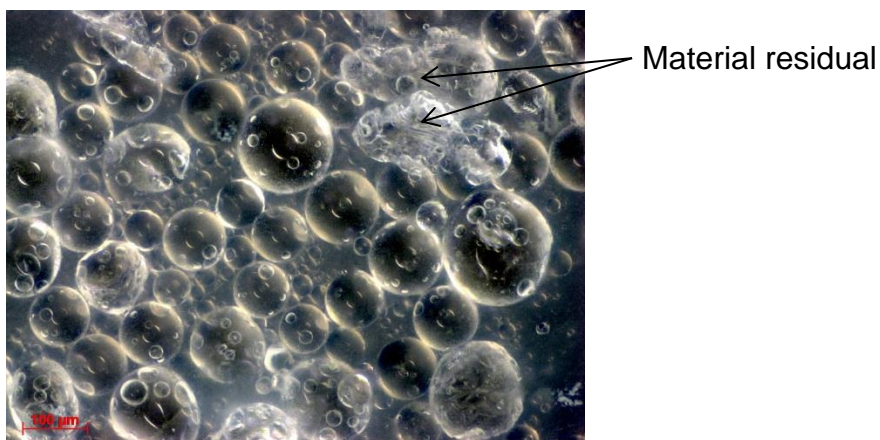




**Fonte: Autoria própria**

Novamente, observou-se que o procedimento de lavagem não ocasionou destruição das microcápsulas, sendo que estas continuaram a apresentar formato esférico definido e aspecto preenchido. No caso das microcápsulas sintetizadas a 1200 rpm (Figura 10 C) observou-se ocorrência de material residual, que acredita-se ser polímero de parede não convertido em microcápsula. A ocorrência deste fenômeno não se deve ao processo de lavagem, uma vez que foi também observado na análise da alíquota bruta antes da lavagem, conforme mostrado na Figura 13. Uma hipótese possível para a ocorrência deste fenômeno seria a de que, sob agitação mais vigorosa, a formação do polímero sobre as gotículas de material de núcleo é menos provável, uma vez que uma maior taxa de agitação tende a dispersar mais os monômeros pelo meio, dificultando a deposição destes sobre a superfície do material de núcleo e fazendo com que o polímero se forme como fragmentos aleatórios. Desta maneira, acredita-se que sejam necessários ajustes na proporção entre material de parede e material de núcleo para minimizar este efeito.

**Figura 13 - Imagem de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo, a 1200 rpm**

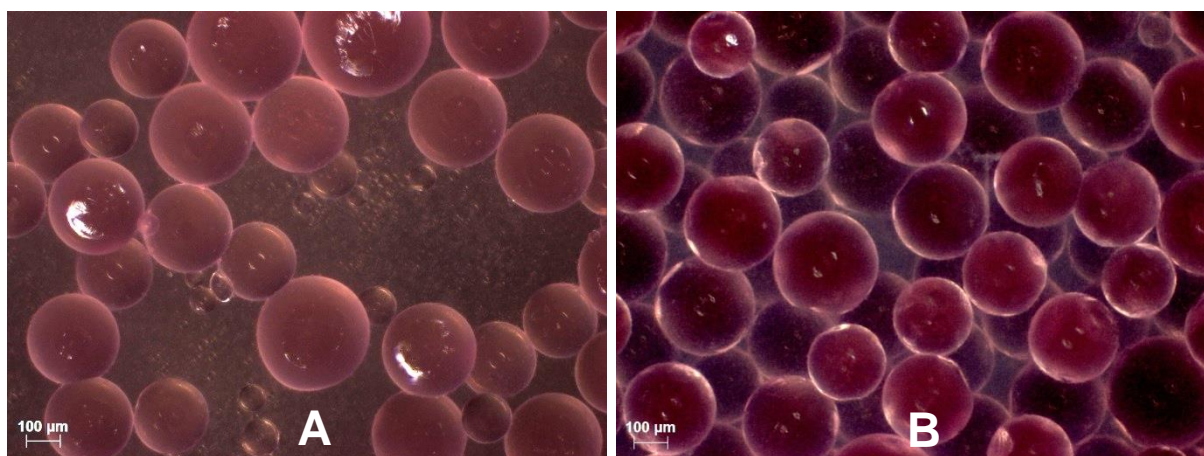


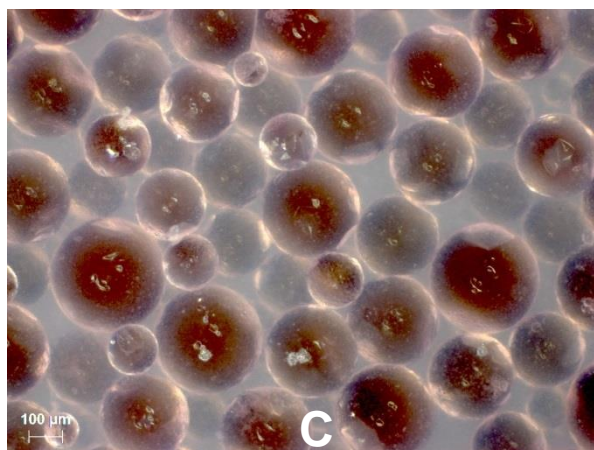
Fonte: Autoria própria

### 6.1.3 Resina epóxi com corante como material de núcleo

Na Figura 14 são apresentadas imagens de Microscopia Ótica referentes às alíquotas sintetizadas sob 500 rpm, retiradas a cada 60 min de reação.

**Figura 14 - Formação das microcápsulas contendo resina epóxi corada ao longo do tempo de reação, a 500 rpm; A) 60 min; B) 120 min e C) 180 min**

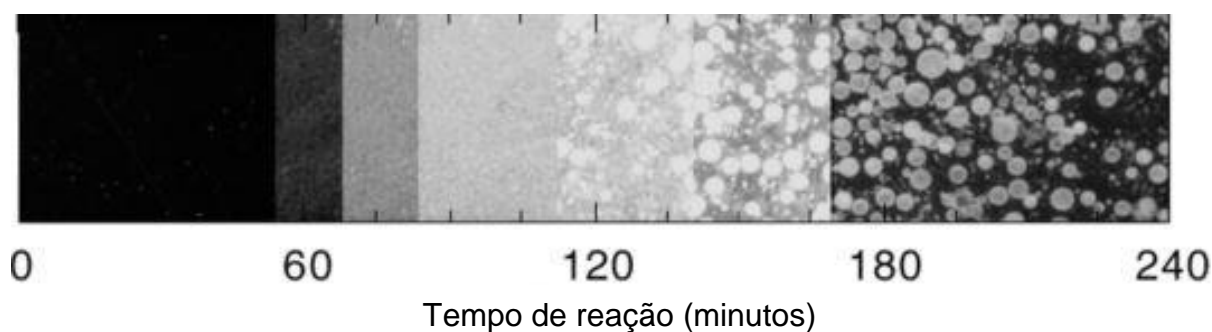




Fonte: A autoria própria

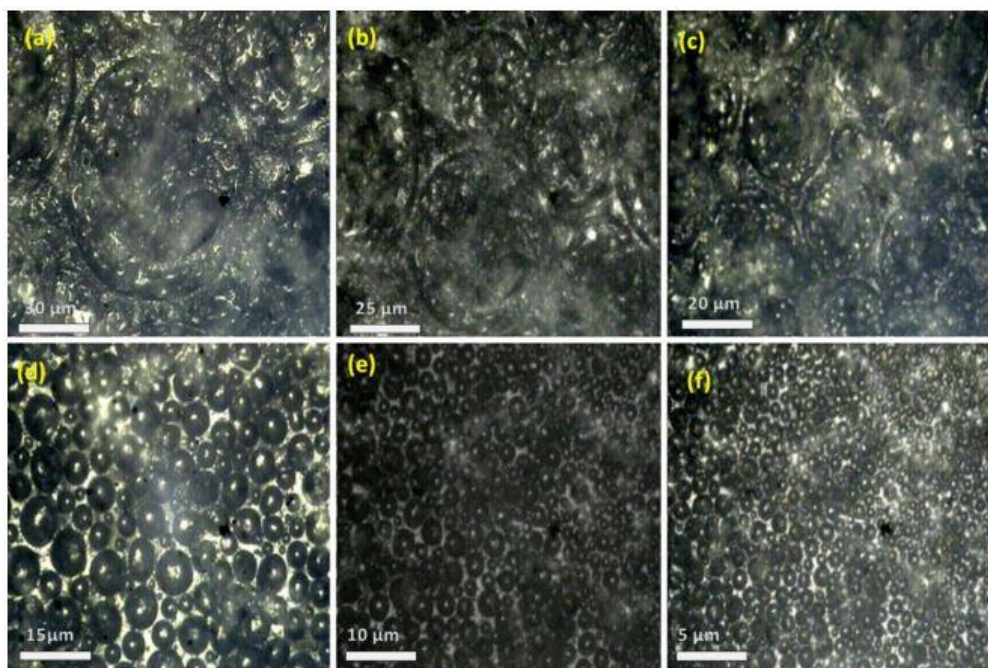
A imagem da Figura 14 C apresenta uma película de solução esbranquiçada na alíquota; Brown *et al.* (2003)<sup>35</sup> atribuíram a ocorrência deste fenômeno ao desenvolvimento de nanopartículas de poli(ureia-formaldeído) em suspensão. Assim como observado na síntese das microcápsulas anteriormente citadas, nos primeiros 60 minutos de reação já haviam microcápsulas estruturadas e com morfologia definida. Desta maneira, sugere-se que em estudos futuros a reação seja acompanhada através da retirada de alíquotas em intervalos de tempo mais curtos, como 5, 15 e 25 minutos, por exemplo. O intuito de uma análise nestes parâmetros seria identificar a evolução do crescimento do polímero de parede, conforme observado nos estudos de Brown *et al.* (2003)<sup>35</sup> e Siva e Sathiyarayanan (2015)<sup>34</sup> e ilustrado nas Figuras 15 e 16, sendo que nestes estudos observou-se a ocorrência de microcápsulas apenas a partir de 120 e 40 min, respectivamente.

Figura 15 - Perfil de formação de microcápsulas em diferentes tempos de reação



Adaptado de Brown et al. 2003, p. 725

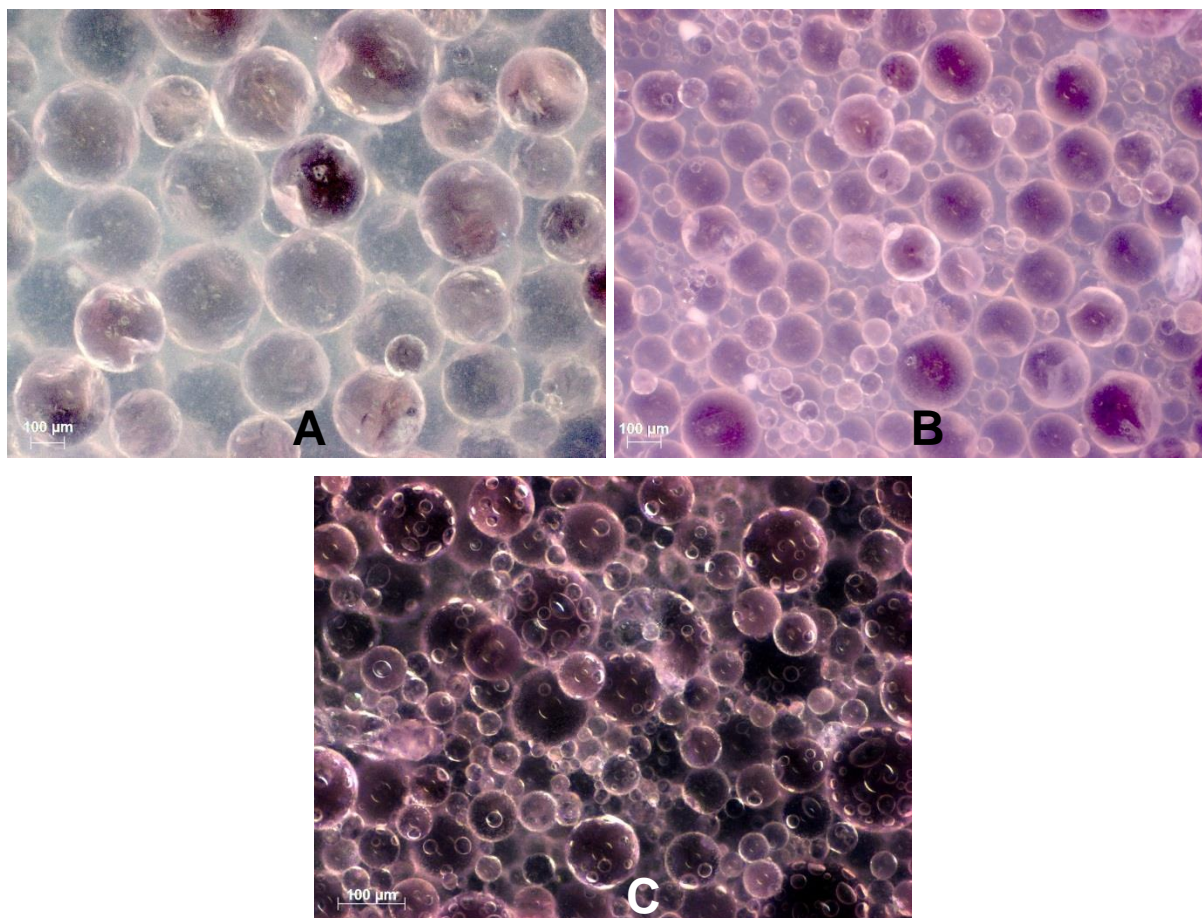
Figura 16 - Perfil de formação de microcápsulas em diferentes tempos de reação (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, (e) 50 min e (f) 60 min



Adaptado de Siva e Sathiyarayanan, 2015, p. 61

Após completado o tempo de reação, as microcápsulas foram lavadas com cicloexano e filtradas. Novas imagens de Microscopia Ótica foram então obtidas, sendo estas mostradas na Figura 17.

**Figura 17 - Imagens de Microscopia Ótica das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo, após lavagem com cicloexano e filtração. A) 500 rpm; B) 900 rpm; C) 1200 rpm**



**Fonte: Autoria própria**

Assim como observado para as microcápsulas contendo corante e resina epóxi pura, o procedimento de lavagem com cicloexano foi eficiente e não ocasionou destruição das microcápsulas sintetizadas. A síntese de microcápsulas contendo resina corada foi realizada com o intuito de melhorar a observação visual da resina encapsulada, através da coloração característica do corante. Desta maneira, o encapsulamento dos dois componentes isolados (resina epóxi e corante) foi realizado com o intuito de avaliar qual a influência de cada um nas características observadas nas microcápsulas contendo resina corada.

De maneira geral, o encapsulamento do corante isolado mostrou-se mais eficiente, pois não foi observada ocorrência de material residual e as microcápsulas apresentaram distribuição de tamanho mais uniforme. Acredita-se

que tal eficiência deve-se ao fato de que o veículo (sebacato de dibutila) em que o pigmento foi disperso para formação do corante é um óleo, de maneira que a porção hidrofóbica representada por este contribui para que a emulsão formada apresente características mais próximas de uma emulsão óleo-água ideal (onde as porções hidrofóbica e hidrofílica são completamente imiscíveis).

Já no sistema em que se empregou resina epóxi, a porção lipofílica formada por esta na emulsão apresentava certo caráter hidrofóbico, porém não tão próximo das características de um óleo propriamente dito, o que pode reduzir a eficiência da formação de duas fases completamente distintas na emulsão. No caso da resina epóxi corada, a adição do corante oleoso conferiu ao material de núcleo um caráter um pouco mais hidrofóbico, de maneira que a formação da emulsão e o encapsulamento foram mais favorecidos em comparação ao sistema em que se empregou resina pura.

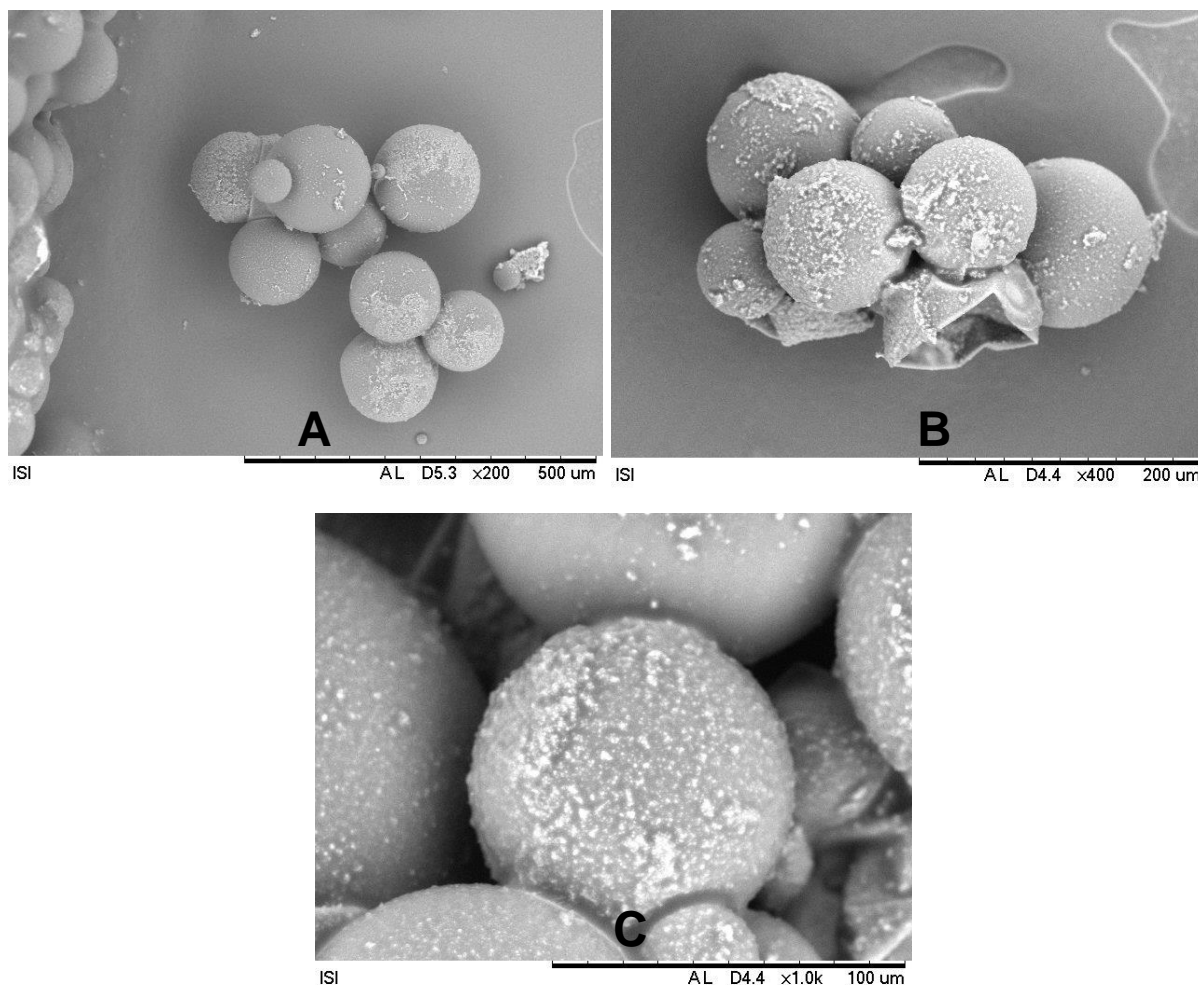
## **6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

### **6.2.1 Corante como material de núcleo**

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (que permite atingir maiores graus de magnificação da imagem) mostrou que as microcápsulas possuíam partículas aderidas à sua superfície, conforme é mostrado nas imagens da Figura 18.



**Figura 18 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo corante como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B)400x e C) 1000x**



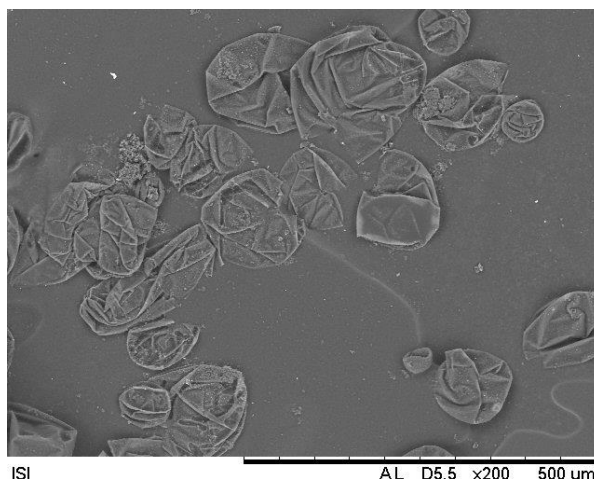
**Fonte: Aatoria própria**

Assim como na MO, a análise por MEV também permitiu observar a eficiência da rota proposta na síntese de microcápsulas. A ocorrência de partículas aderidas à superfície das microcápsulas se deve à presença de fragmentos de polímero poli(ureia-formaldeído), que por serem de tamanho nanométrico tendem a agregar-se e aderir às superfícies para diminuir sua área específica e se tornarem mais estáveis no meio, no processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. A ocorrência deste fenômeno pode ser diminuída otimizando-se a proporção material de parede/material de núcleo<sup>3</sup>, de forma que a aproximação da proporção ótima diminui a quantidade de polímero residual no sistema. Por outro lado, a ocorrência destas nanoestruturas aderidas à superfície das microcápsulas pode ser desejável

em certa medida, uma vez que a presença destas confere um caráter levemente rugoso na superfície das microcápsulas, o que pode melhorar a aderência destas na matriz em que forem inseridas<sup>33</sup>.

Através das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura também foi possível avaliar a ocorrência do microencapsulamento, uma vez que após aplicação de pressão mecânica sobre as microcápsulas estas liberaram seu material de núcleo, restando como porção observável no Microscópio Eletrônico de Varredura o polímero de parede, conforme mostrado na Figura 19.

**Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo corante como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 200x**

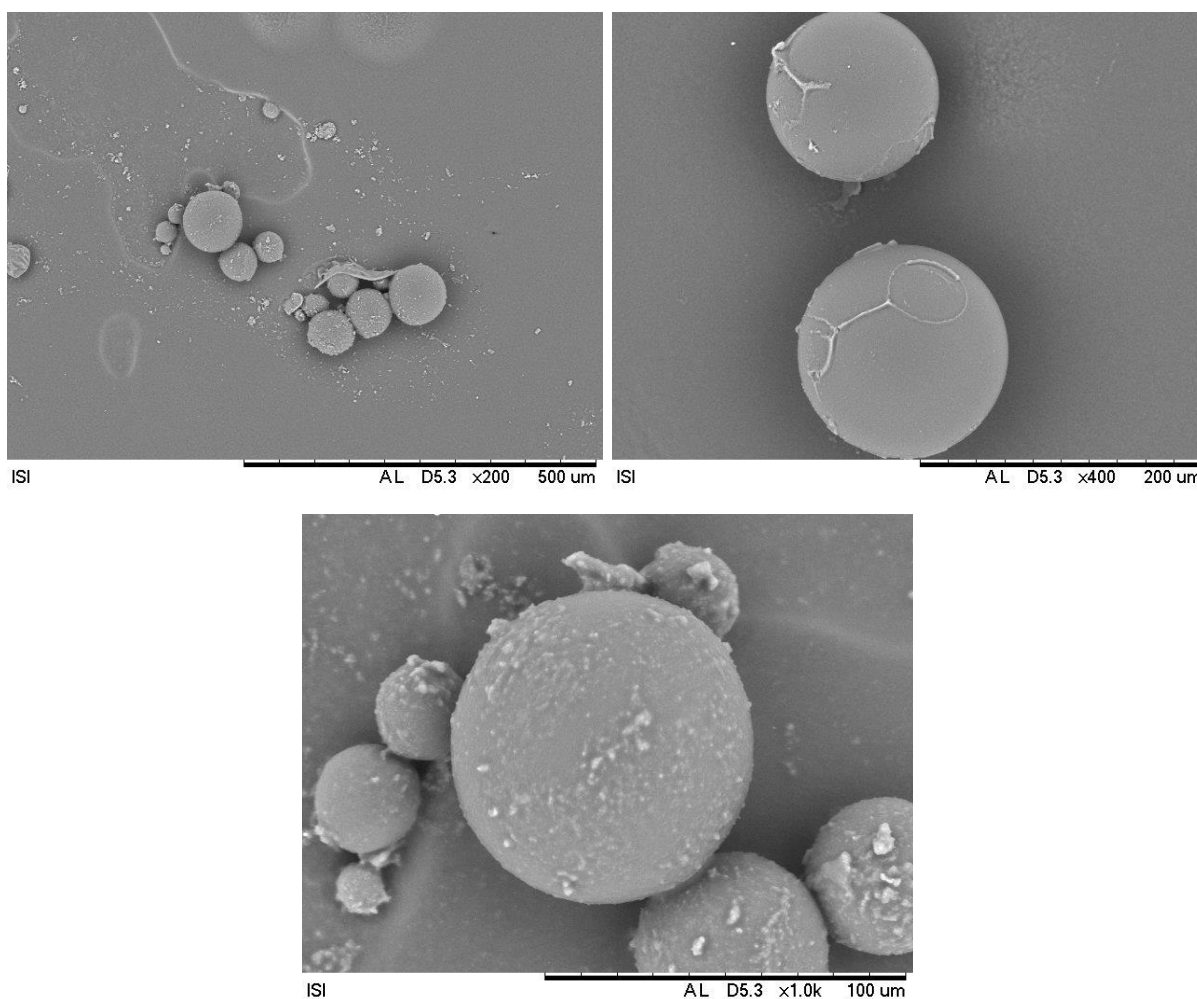


**Fonte: Autoria própria**

### 6.2.2 Resina epóxi como material de núcleo

A Figura 20 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina como material de núcleo.

**Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B) 400x e C) 1000x**

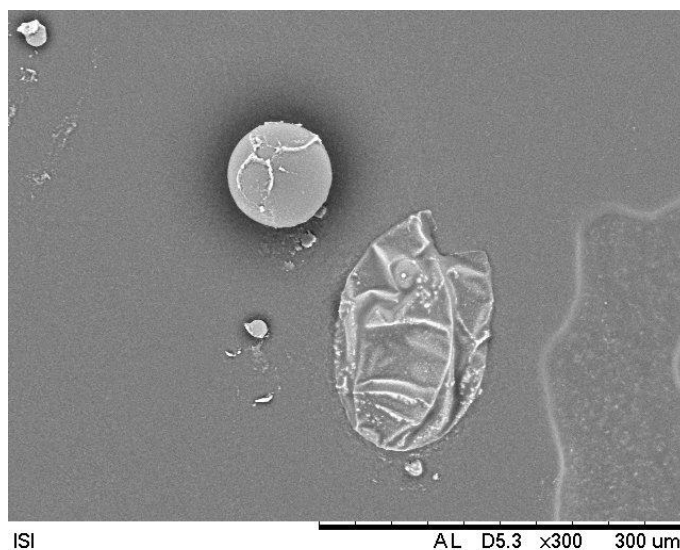


**Fonte: Aatoria própria**

Analogamente às microcápsulas contendo corante como material de núcleo, as microcápsulas de resina epóxi também apresentaram morfologia esférica definida e incidência de partículas de poli(ureia-formaldeído) aderidas à superfície.

O teste de pressão mecânica sobre as microcápsulas revelou a total liberação do conteúdo encapsulado destas após sofrerem impacto, conforme mostrado na Figura 21.

**Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 300x**



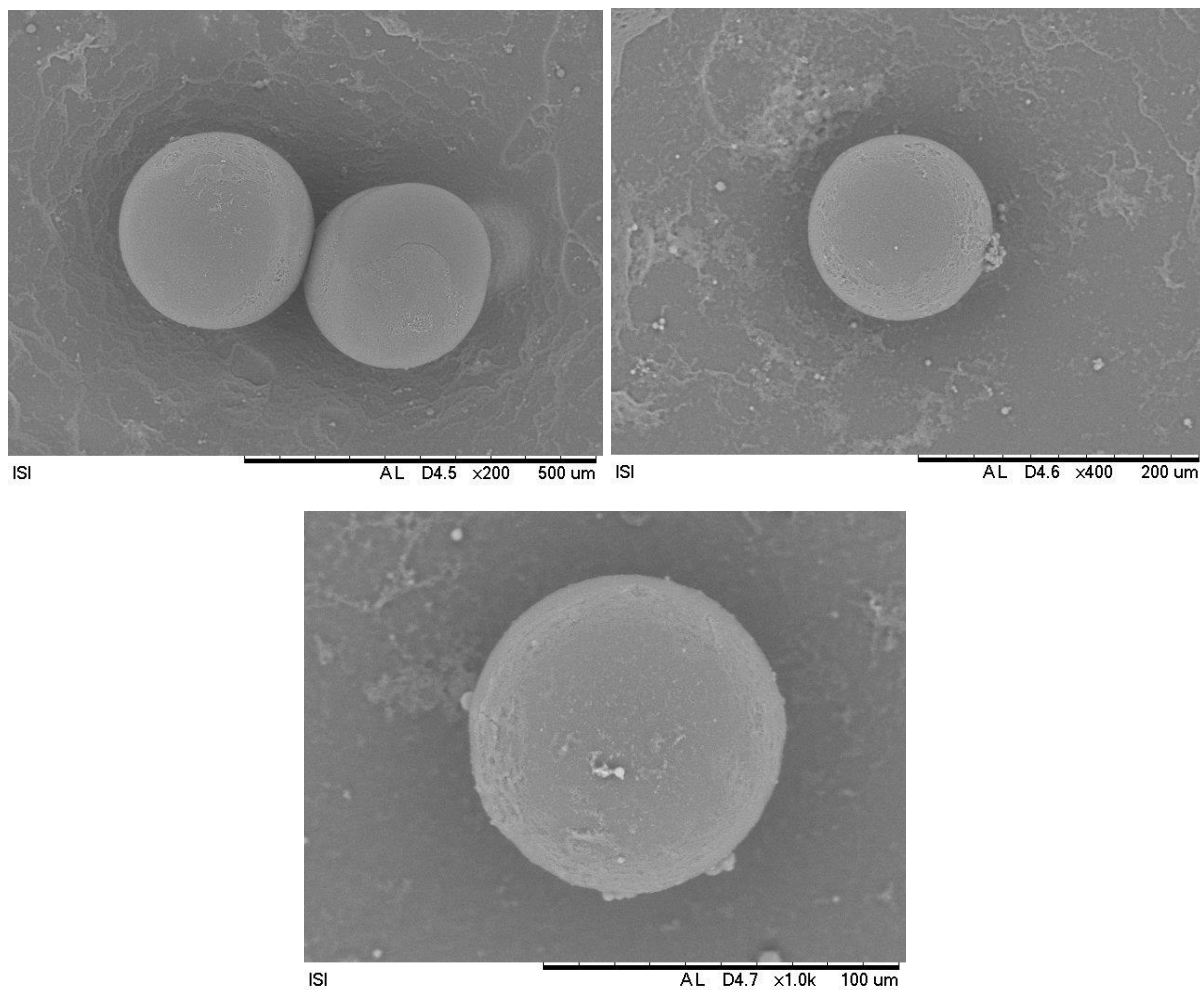
**Fonte: Autoria própria**

### 6.2.3 Resina epóxi com corante como material de núcleo

A Figura 22 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo.

Novamente, foi observada a formação de microcápsulas com morfologia esférica definida e certa rugosidade superficial devido à aderência de partículas de material de parede. Esta rugosidade é característica dos sistemas poli(ureia-formaldeído), já tendo sido reportada em diversos estudos<sup>35, 38, 43, 44, 53</sup>.

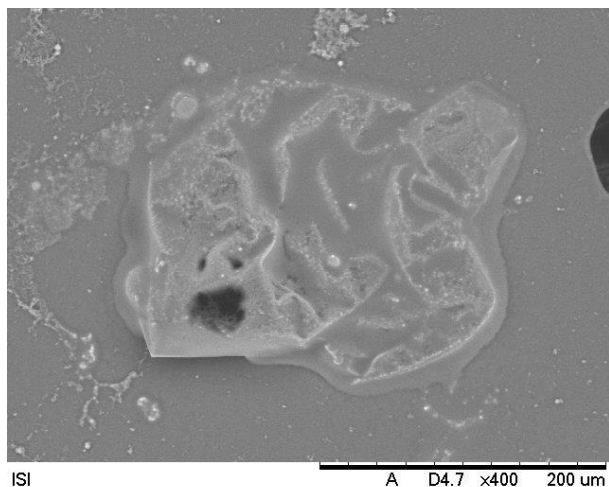
**Figura 22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo. Aumento de: A) 200x; B) 400x e C) 1000x**



**Fonte: Autoria própria**

Após exercer pressão mecânica sobre a amostra, observou-se a total liberação do conteúdo encapsulado das microcápsulas, conforme mostrado na Figura 23.

**Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das microcápsulas contendo resina epóxi corada como material de núcleo após sofrer pressão mecânica. Aumento de 400x**



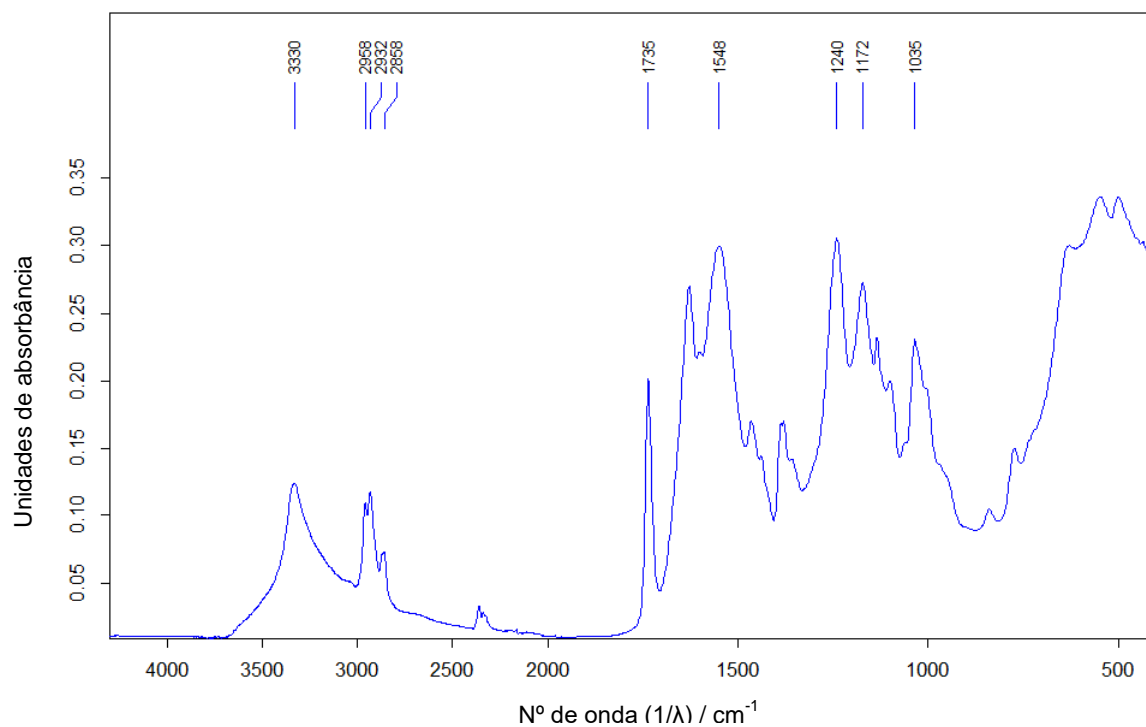
Fonte: Autoria própria

### **6.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

#### **6.3.1 Corante como material de núcleo**

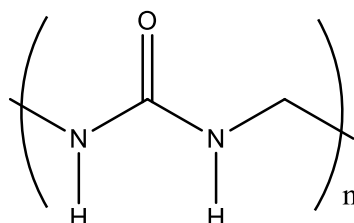
O espectro na região do Infravermelho obtido para a poli(ureia-formaldeído) isolada é apresentado na Figura 24. A estrutura química deste polímero e a atribuição de algumas das bandas observadas no espectro são mostradas na Figura 25 e na Tabela 1, respectivamente.

Figura 24 - Espectro na região do Infravermelho da poli(ureia-formaldeído)



Fonte: Autoria própria

Figura 25 - Estrutura química do polímero poli(ureia-formaldeído)



Fonte: Autoria própria

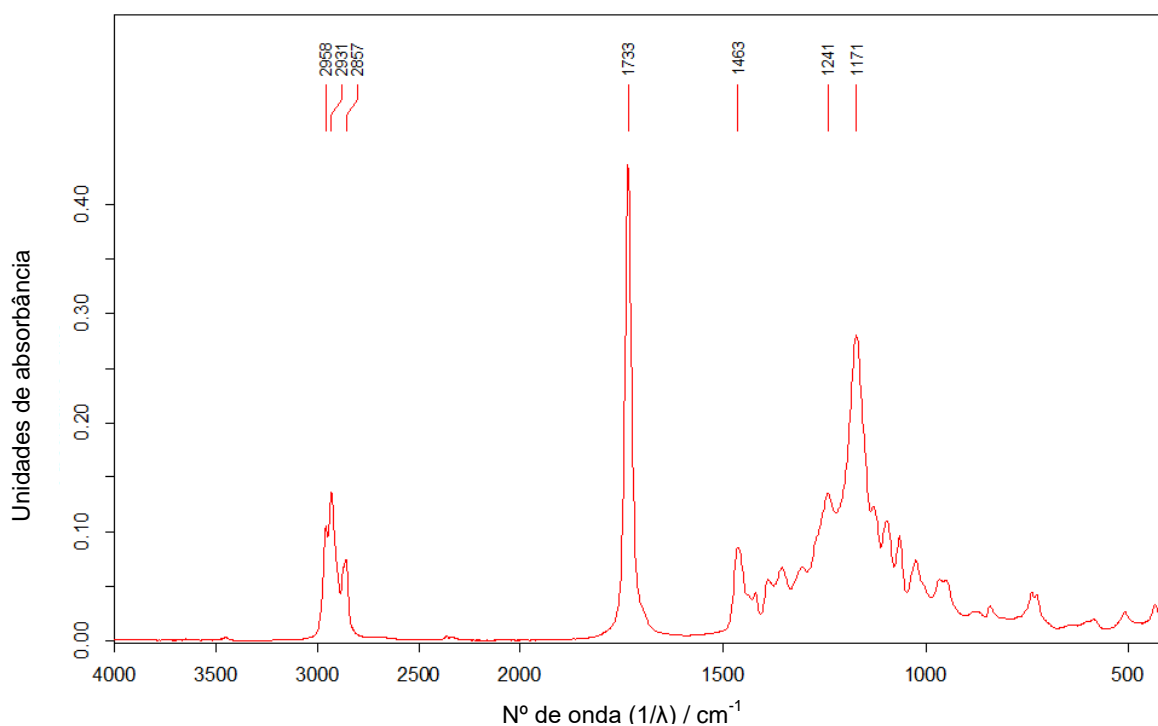
Tabela 1 - Bandas de absorção no infravermelho para o polímero poli(ureia-formaldeído)

Nº de onda (1/λ) / cm <sup>-1</sup>	Tipo de vibração
3330	Estiramento N-H de amidas secundárias
2958, 2932, 2858	Estiramento C-H de alcanos
1735	Estiramento C=O de amidas
1548	Deformação angular de ligações N-H

Nº de onda ( $1/\lambda$ ) / $\text{cm}^{-1}$	Tipo de vibração
1172	Estiramento C-N de alifáticos

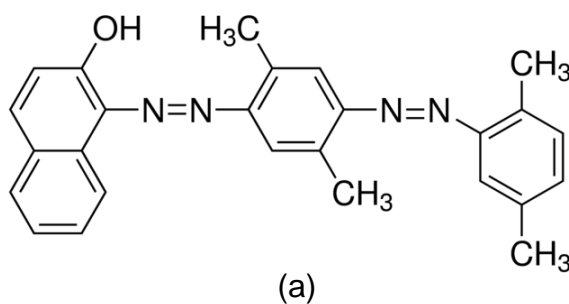
Nas Figuras 26 e 27 são apresentados o espectro na região do infravermelho obtido para o corante empregado como material de núcleo e as estruturas químicas dos componentes deste. A Tabela 2 apresenta a atribuição de alguns dos estiramentos observados para o espectro deste material.

Figura 26 - Espectro na região do Infravermelho do corante

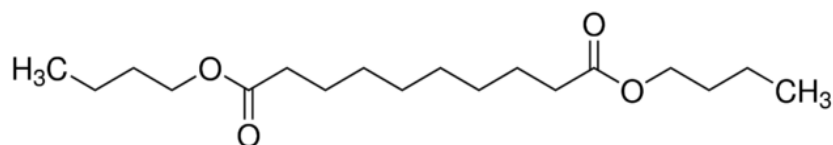


Fonte: Autoria própria

Figura 27 - Estruturas químicas dos componentes do corante empregado como material de núcleo (a) Oil Red O e (b) Sebacato de dibutila







(b)

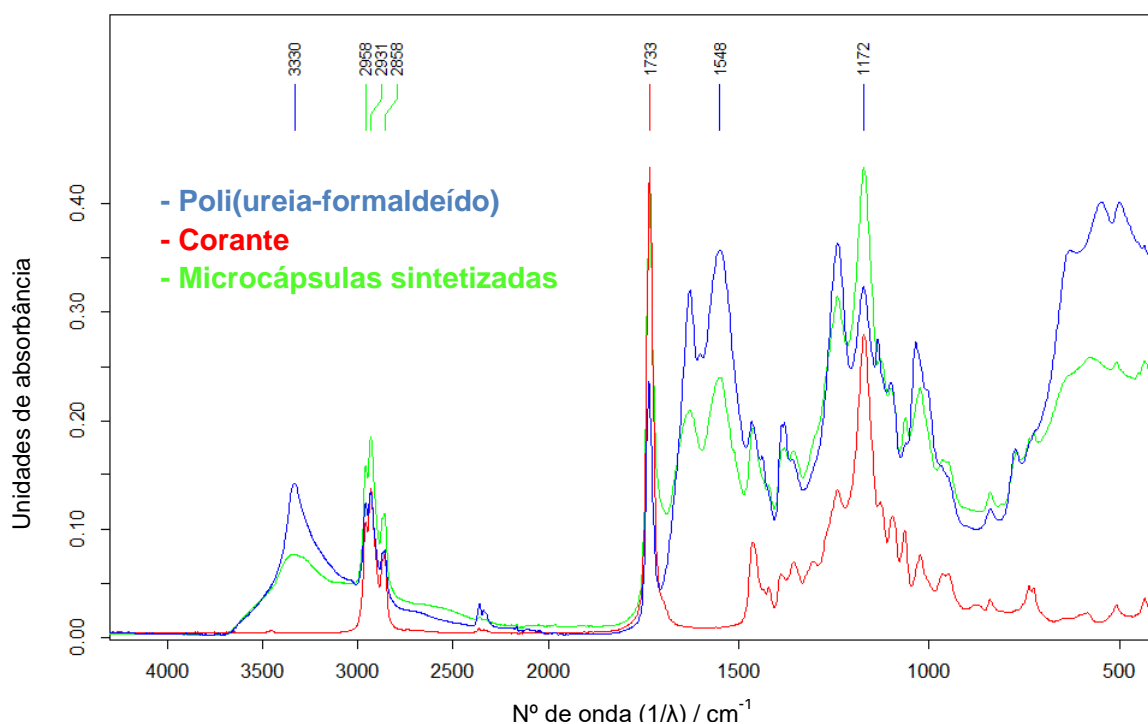
Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - Bandas de absorção no infravermelho para o corante

Nº de onda ( $1/\lambda$ ) / $\text{cm}^{-1}$	Tipo de vibração
2958, 2931, 2857	Estiramento C-H de alifáticos ( $\text{CH}_3$ em ambos os compostos e $\text{CH}_2$ no sebacato de dibutila)
1733	Estiramento C=O de éster (sebacato de dibutila)
1172	Estiramento C-O de fenol (Oil Red O)

A Figura 28 apresenta os espectros na região do infravermelho obtidos para as microcápsulas sintetizadas contendo corante, juntamente com os espectros do polímero e do corante isolados.

**Figura 28 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo corante como material de núcleo e de seus materiais de partida**



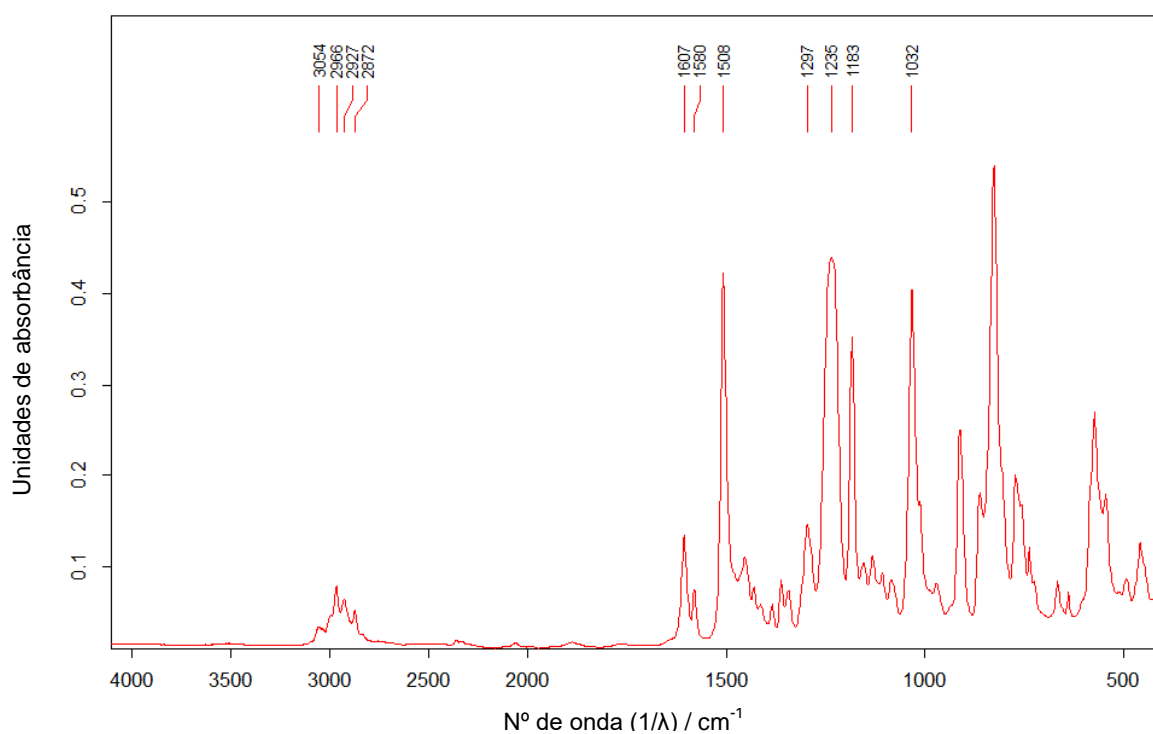
Fonte: A autoria própria

A análise do espectro obtido para as microcápsulas sintetizadas contendo corante como material de núcleo mostrou que houve a formação do polímero proposto, o que foi evidenciado pelo aparecimento de estiramento na região de 3330 cm<sup>-1</sup>, referente a ligações N-H de amidas secundárias, estiramento em 1733 cm<sup>-1</sup> referente a ligação C=O de amidas e estiramento em 1172 cm<sup>-1</sup> referente a ligações C-N. Também foi possível observar que o corante encontrava-se inalterado na matriz do material, o que foi evidenciado pela ocorrência do estiramento em 1733 cm<sup>-1</sup> relacionado a ligações C=O de éster e estiramento em 1172 cm<sup>-1</sup> referente a ligações C-O de fenol, característicos das estruturas dos componentes do corante.

### 6.3.2 Resina como material de núcleo

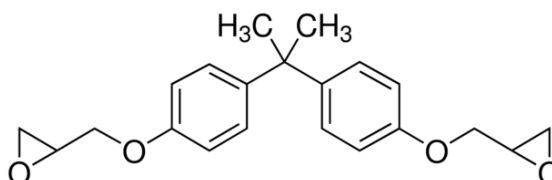
A Figura 29 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a resina epóxi isolada. A Figura 30 e a Tabela 3 apresentam a estrutura química da resina epóxi e a atribuição das bandas observadas no espectro.

**Figura 29 - Espectro na região do Infravermelho da resina epóxi**



Fonte: Autoria própria

**Figura 30 - Estrutura química da resina epóxi empregada como material de núcleo**



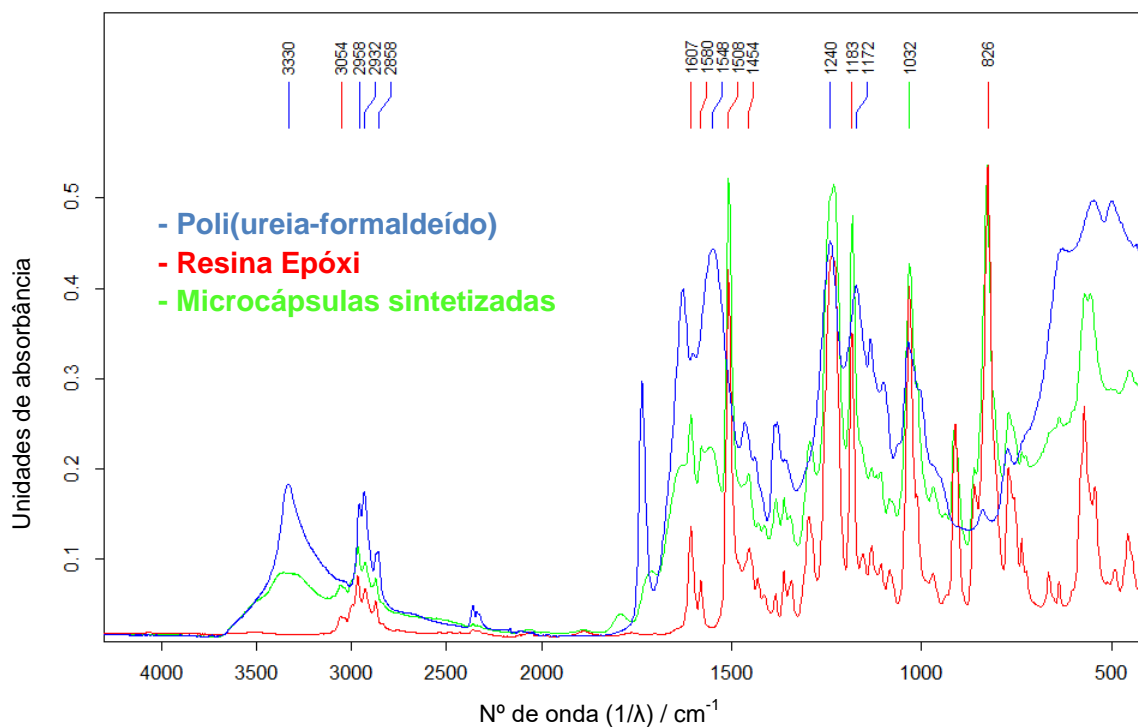
Fonte: Autoria própria

Tabela 3 - Bandas de absorção no infravermelho para a resina epóxi

Nº de onda ( $1/\lambda$ ) / $\text{cm}^{-1}$	Tipo de vibração
3054	Estiramento C-H de aromáticos
2958, 2932, 2858	Estiramentos C-H em alifáticos ( $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ )
1607, 1580, 1508 e 1454	Vibrações de ligações C=C de aromáticos
1240 e 1183	Deformação assimétrica da ligação Ar-O-R
1032	Deformação simétrica da ligação Ar-O-R
826	Deformação de anéis aromáticos fora do plano

A Figura 31 apresenta o espectro na região do Infravermelho obtido para as microcápsulas contendo resina epóxi, juntamente com os espectros do polímero e da resina isolados.

Figura 31 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo resina como material de núcleo e de seus materiais de partida



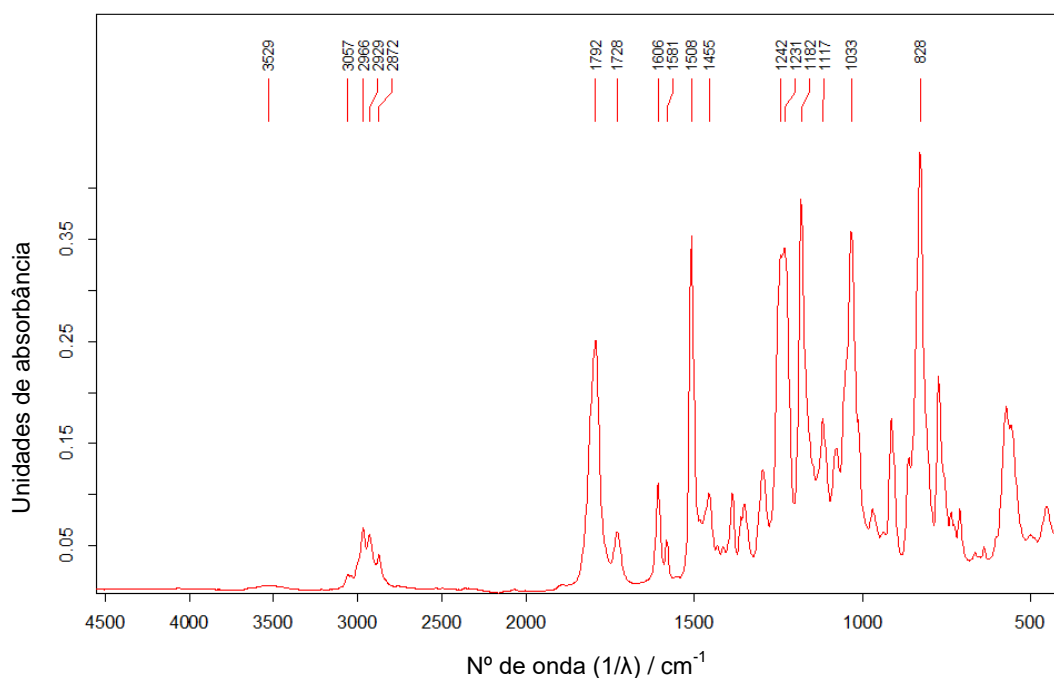
Fonte: Autoria própria

Novamente, a formação do polímero foi confirmada pela observação de estiramento na região de  $3330\text{ cm}^{-1}$ , característico de ligações N-H de amidas secundárias e estiramento de ligações C-N de alifáticos. Também foram observadas bandas de absorção características de grupos funcionais presentes na resina epóxi, como estiramentos em  $1607$ ,  $1580$ ,  $1508$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$ , referentes a vibrações de ligações C=C de aromáticos, estiramento em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação assimétrica de ligações Ar-O-R e estiramento em  $826\text{ cm}^{-1}$  relacionado a deformação de anéis aromáticos fora do plano, o que indica que o material de núcleo encontrava-se inalterado e disponível na estrutura do material analisado.

### 6.3.3 Resina corada como material de núcleo

A Figura 32 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a resina epóxi corada isolada. A Tabela 4 apresenta a atribuição das bandas observadas no espectro.

**Figura 32 - Espectro na região do Infravermelho da resina epóxi corada**



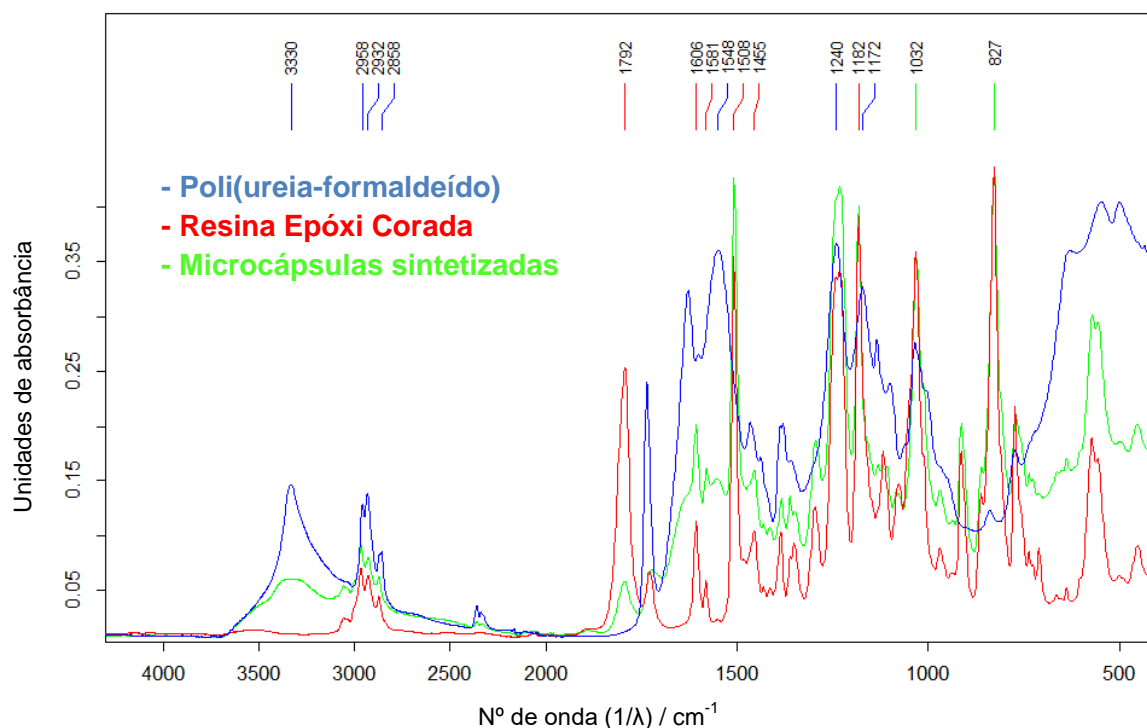
Fonte: Autoria própria

Tabela 4 - Bandas de absorção no infravermelho para a resina epóxi corada

Nº de onda ( $1/\lambda$ ) / $\text{cm}^{-1}$	Tipo de vibração	Origem
2958, 2932, 2858	Estiramentos C-H em alifáticos ( $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ )	Corante e Resina Epóxi
1792	Estiramento C=O de éster (sebacato de dibutila)	Corante
1606, 1581, 1508 e 1455	Vibrações de ligações C=C de aromáticos	Resina Epóxi
1240 e 1182	Deformação assimétrica da ligação Ar-O-R	Resina Epóxi
1172	Estiramento C-O de fenol (Oil Red O)	Corante
1032	Deformação simétrica da ligação Ar-O-R	Resina Epóxi
827	Deformação de anéis aromáticos fora do plano	Resina Epóxi

A Figura 33 apresenta o espectro na região do Infravermelho obtido para as microcápsulas contendo resina epóxi corada, juntamente com os espectros do polímero e da resina corada isolados.

**Figura 33 - Espectros de infravermelho das microcápsulas contendo resina corada como material de núcleo e de seus materiais de partida**



Fonte: Autoria própria

A análise do espectro obtido para as microcápsulas sintetizadas contendo resina epóxi corada como material de núcleo confirmou a formação do polímero através da ocorrência de estiramentos em 2960 a 2850 cm<sup>-1</sup>, referentes a ligações C-H de alifáticos e estiramento em 1172 relacionado a ligações C-N de alifáticos. A confirmação de que a resina epóxi corada encontrava-se inalterada e disponível na estrutura da amostra analisada deu-se através da observação de estiramento em 3030 cm<sup>-1</sup>, referente a ligações C-H de aromáticos (proveniente da estrutura da resina epóxi), estiramentos em 2960 a 2850 cm<sup>-1</sup> de ligações C-H de alifáticos, estiramentos em 1600, 1580, 1500 e 1450 cm<sup>-1</sup>, referentes a vibrações de ligações C=C de aromáticos e estiramento em 829 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação de anéis aromáticos fora do plano.

#### 6.4 Análise do tamanho de partícula

O resultado da análise do diâmetro médio das microcápsulas está mostrado na Tabela 5.

**Tabela 5 - Variação do diâmetro médio das microcápsulas em razão da taxa de agitação mecânica empregada**

<b>Material de núcleo</b>	<b>Taxa de agitação mecânica / rpm</b>	<b>Diâmetro médio / <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Corante</b>	500	130 $\pm$ 8
	900	73 $\pm$ 3
	1200	43 $\pm$ 2
<b>Resina Epóxi</b>	500	194 $\pm$ 15
	900	86 $\pm$ 6
	1200	61 $\pm$ 4
<b>Resina Epóxi + Corante</b>	500	202 $\pm$ 15
	900	123 $\pm$ 8
	1200	87 $\pm$ 6

A análise dos valores obtidos mostrou que existe uma relação inversamente proporcional entre a taxa de agitação empregada no sistema e o diâmetro médio das microcápsulas formadas, considerando o mesmo material de núcleo. Este fenômeno pode ser atribuído ao fato de que uma maior taxa de agitação acarreta numa maior taxa de cisalhamento no sistema, ocasionando a diminuição do diâmetro das gotículas de material de núcleo na emulsão. Conseqüentemente, ocorre a formação de microcápsulas com diâmetro menor, uma vez que o que caracteriza a formação da microcápsula é o crescimento da parede polimérica sobre estas gotículas.

Ao analisar o tamanho médio das microcápsulas sintetizadas sob a mesma taxa de agitação, porém contendo materiais de núcleo diferentes, observa-se que há um padrão de crescimento deste valor: as microcápsulas contendo corante são, de maneira geral, menores que as microcápsulas que contém resina



epóxi pura, as quais, por sua vez, são menores que aquelas contendo resina epóxi corada. Neste sentido, sugere-se que exista uma relação entre a viscosidade do material de núcleo e o diâmetro médio das microcápsulas. Esta relação pode estar fundamentada no sentido de que substâncias de alta viscosidade apresentam maior resistência à deformação ocasionada por cisalhamento. No sistema investigado, isto significa que materiais de núcleo mais viscosos gerariam gotículas de tamanho mais elevado ao serem cisalhados pela hélice do sistema de agitação mecânica, o que acarretaria na formação de microcápsulas de diâmetro mais elevado. Desta forma, sugere-se para estudos futuros a investigação das viscosidades dos materiais de núcleo empregados, a fim de validar ou refutar a hipótese apresentada.

O tamanho médio das microcápsulas é um fator de grande importância ao considerar a inserção destas em um revestimento. De maneira geral, as microcápsulas devem apresentar diâmetro menor que a espessura do revestimento empregado, evitando assim a formação de protuberâncias na superfície e sendo possível manter as características originais de rugosidade do revestimento. Em contrapartida, microcápsulas de diâmetro demasiadamente pequeno têm a efetividade de liberação de material de núcleo e capacidade de regeneração comprometidas, devido ao baixo volume de ingrediente ativo que contém.

Desta forma, deve-se procurar atingir uma faixa de diâmetro médio ótima, levando-se em consideração a espessura do revestimento que será aplicado ao substrato e também a extensão de danos a serem reparados pelo sistema de microcápsulas.

## 6.5 Determinação da quantidade de material de núcleo

Os resultados obtidos através da quantificação de material de núcleo nas microcápsulas são mostrados na Tabela 6.

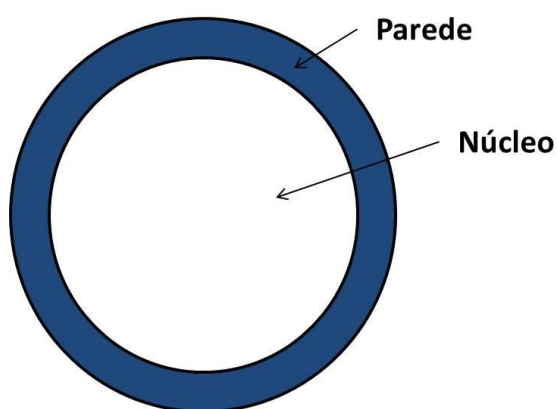
**Tabela 6 - Eficiência de encapsulamento em função do material de núcleo e taxa de agitação empregados**

<b>Material de núcleo</b>	<b>Taxa de agitação / rpm</b>	<b>Quantidade de material de parede / %</b>	<b>Quantidade de material de núcleo %</b>
---------------------------	-------------------------------	---	---

Material de núcleo	Taxa de agitação / rpm	Quantidade de material de parede / %	Quantidade de material de núcleo %
Corante	500	6,73	93,27
	900	23,05	76,95
	1200	17,43	82,57
Resina Epóxi	500	93,51	6,49
	900	90,06	9,94
	1200	92,27	7,73
Resina Epóxi + Corante	500	90,94	9,06
	900	98,10	1,90
	1200	89,70	10,30

Os valores obtidos para quantidade de material de núcleo das microcápsulas contendo corante (todos acima de 75%) mostraram que esta porção das cápsulas era predominante em relação à porção de material de parede, o que indicaria uma boa eficiência na microencapsulação e liberação de uma quantidade satisfatória de material de núcleo por microcápsula. Em termos de proporcionalidade, este resultado sugere que, nas microcápsulas contendo corante, a maior parte da estrutura é referente ao núcleo, conforme mostrado na Figura 34, sendo este um resultado típico.

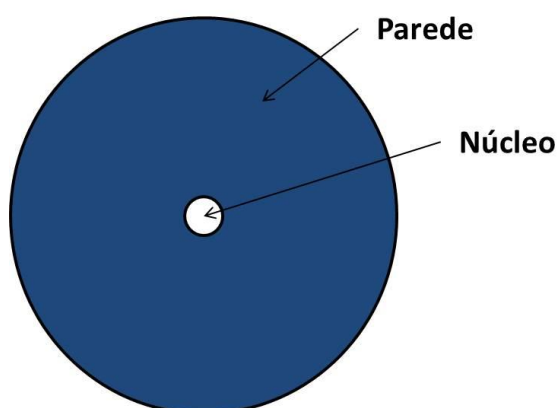
**Figura 34 - Esquema de proporcionalidade entre material de parede e material de núcleo, obtida através dos resultados de quantificação de material de núcleo, para as microcápsulas contendo corante**



Fonte: Autoria própria

No caso das microcápsulas contendo resina epóxi, foram obtidos valores bastante diferentes dos obtidos anteriormente para as microcápsulas preenchidas com corante, tendo sido observados valores abaixo de 10% de material de núcleo para as três taxas de agitação empregadas. Da mesma maneira, para as microcápsulas contendo resina epóxi corada foram obtidos valores baixos de porcentagem de material de núcleo nas três situações investigadas. A Figura 35 apresenta um esquema de proporcionalidade entre quantidade de material de parede e quantidade de material de núcleo, obtida através dos resultados de quantificação de material de núcleo para as microcápsulas contendo resina e resina corada.

**Figura 35 - Esquema de proporcionalidade entre material de parede e material de núcleo, obtida através dos resultados de quantificação de material de núcleo, para as microcápsulas contendo resina e resina corada**



**Fonte: Autoria própria**

Tais resultados levam a inferir que a metodologia de extração empregada foi eficiente para a quantificação de corante, uma vez que o material resultante deste processo foi um pó seco, condizente com o que se esperava para o polímero de parede livre do material de núcleo.

Entretanto, ao realizar a extração nas microcápsulas contendo resina epóxi pura e corada, o material resultante apresentava aspecto viscoso, indicativo de presença de resina. Desta forma, com a metodologia empregada, quantificou-se erroneamente como material de parede isolado uma mistura deste com material de

núcleo residual que não foi solubilizado pela acetona, resultando nos valores atípicos obtidos. Portanto, para estes sistemas, a metodologia de extração com acetona não foi a mais apropriada, de maneira que outros solventes podem ser testados nesta metodologia.

Além disso, sugere-se que para estudos futuros sejam utilizados métodos de quantificação adicionais, com o intuito de verificar os resultados obtidos pelo método de extração empregado. Uma metodologia possível seria a análise através de CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência); nesta metodologia, quantificar-se-ia o material de núcleo do conteúdo de uma massa conhecida de microcápsulas maceradas (material de núcleo encapsulado), injetando a amostra solubilizada em um solvente mais eficiente que a acetona no cromatógrafo. A quantificação do material de núcleo presente no sobrenadante (material de núcleo não encapsulado) também pode ser realizada a fim de tirar a prova real de que a soma entre material de núcleo encapsulado e não encapsulado é igual à quantidade total adicionada na reação.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Otimização da reação de síntese, no sentido de aumentar a quantidade de material encapsulado e o rendimento;
- Otimizar os processos de separação das microcápsulas, a fim de obter um pó fino de fácil dispersão;
- Inserção das microcápsulas numa matriz de revestimento para testar a capacidade de regeneração após dano superficial;
- Investigação de rotas para microencapsulamento de endurecedor para resina epóxi.

## 8 CONCLUSÕES

Foi realizada a síntese de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) contendo três diferentes materiais de núcleo (corante, resina epóxi e resina epóxi corada), utilizando a técnica de polimerização *in situ*, assim como a caracterização físico-química do material sintetizado. As análises por Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que a rota sintética proposta foi eficiente na formação de microcápsulas, as quais foram obtidas com formato esférico definido e certa rugosidade superficial. Além disso, observou-se que há uma relação inversamente proporcional entre taxa de agitação do sistema e diâmetro médio das microcápsulas formadas.

A análise por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier mostrou que as alíquotas das microcápsulas sintetizadas apresentavam, de forma geral, bandas de absorção características dos componentes isolados [poli(ureia-formaldeído) e os respectivos materiais de núcleo], indicando que o polímero de parede foi sintetizado e que o material de núcleo encontrava-se inalterado e disponível para liberação.

A metodologia empregada para análise de quantidade de material de núcleo encapsulado se mostrou efetiva para os sistemas onde foi empregado corante como material de núcleo, sendo que para os demais sugere-se a adoção de metodologias auxiliares, como análise por CLAE.

Por fim, tem-se que, de maneira geral, as metodologias de caracterização e demais análises realizadas indicaram que as microcápsulas sintetizadas apresentaram, de fato, potencial de aplicação em revestimentos inteligentes.

## REFERÊNCIAS

1. NESTEROVA, T.; DAM-JOHANSEN, K.; KIIL S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: a comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 342-352, 2011.
2. HUANG, M.; YANG, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11123-11130, 2011.
3. BEHZADNASAB, M.; ESFANDEH, M.; MIRABEDINI, S. M.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; FARNOOD, R. R. Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 457, p.16-26, 2014.
4. GHOSH, S. K. Functional coatings and microencapsulation: A general perspective. **Functional Coatings by Polymer Microencapsulation**, ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
5. TIWARI, S.; GOEL, A.; JHA, K. K.; SHARMA, A. Microencapsulation techniques and its application: a review. **The Pharma Research**, v. 3, n. 12, p. 112-116, 2010.
6. 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.
7. SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: inovação em diferentes áreas. **Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p.12-20, 2006.
8. LIU, X.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, Z.; WANG, S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 4976-4980, 2012.
9. NESTEROVA, T. Self-healing anticorrosive coatings. Tese de Doutorado, Kongens Lyngby, 2012.

10. Nissan Motors Corporation. Scratch Shield. Disponível em: <<http://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/scratch.html>>. Acesso em 23 abr. 2016.
11. 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.
12. CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERNANDES, S. C. M.; FREIRE, C. S. R.; GANDINI, A.; FERREIRA, M. G. S. Chitosan as a smartcoating for controlled release of corrosion inhibitor 2-mercaptobenzothiazole. **ECS Electrochemistry Letters**, v. 2, p. C19-C22, 2013.
13. HUANG, M.; ZHANG, H.; YANG, J. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 65, p. 561-566, 2012.
14. HE, X.; SHI, X. Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 37-43, 2009.
15. GITE, V. V.; TATIYA, P. D.; MARATHE, R. J.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 83, p.11-18, 2015.
16. FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on sílica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 124, p.109-118, 2014.
17. SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: an alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 307-315, 2008.
18. YANG, Z.; WEI, Z.; LE-PING, L.; HONG-MEI, W.; WU-JUN, L. The self-healing composite anticorrosion coating. **Physics Procedia**, v. 18, p. 216-221, 2011.
19. BARROS, F.; STRINGHETA, P. C. Microencapsulamento de antocianinas. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 36, p. 1-7, 2006.



20. Encapsulação. **Cosméticos & Perfumes**, v. 6, n. 38, p. 46-53, 2005. Disponível em: <[www.insumos.com.br/cosmeticoeperfumes/pdf/encapsulamento\\_n%2038.pdf](http://www.insumos.com.br/cosmeticoeperfumes/pdf/encapsulamento_n%2038.pdf)> Acesso em 20 de abril de 2016.
21. BATYCKY, R. P.; HANES, J.; LANGER, R. E.; EDWARDS, D. A. A theoretical model of erosion and macromolecular drug release from biodegrading microspheres. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 86, p.1464-1477, 1997.
22. ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v. 10, n. 4, p. 413-435, 1993.
23. SINGH, M. N.; HEMANT, K. S. Y.; RAM, M.; SHIVAKUMAR, H. G. Microencapsulation: a promising technique for controlled drug delivery. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n. 2, p. 65-77, 2010.
24. LAURO, M. R.; DE SIMONE, F.; SANSONE, F.; IANNELLI, P.; AQUINO, R. P. Preparations and release characteristics of naringin and naringenin gastro-resistant microparticles by spray-drying. **Journal of Drug Delivery Science Technology**, v. 17, n. 2, p.119-124, 2007.
25. CETIN, M.; CAPAN, Y.; VURAL, I.; DOGAN, A. L.; GUC, D.; HINCAL, A. A. Preparation and characterization of bFGF and BSA-loaded microspheres. **Journal of Drug Delivery Science Technology**, v. 15, n. 5, p. 371-375, 2005.
26. JAVED, I.; RANJHA, N. M.; MAHMOOD, K.; KASHIF, S.; REHMAN, M.; USMAN, F. Drug release optimization from microparticles of poly(E-caprolactone) and hydroxypropyl methylcellulose polymeric blends: formulation and characterization. **Journal of Drug Delivery Science Technology**, v. 24, n.6, p. 607-612, 2014.
27. ARIMOTO, M.; FUKUMORI, Y.; FUJIKI, J.; ICHIKAWA, H. Acrylic terpolymer microcapsules for colon-specific drug delivery: effect of molecular weight and solubility of microencapsulated drugs on their release behaviors. **Journal of Drug Delivery Science Technology**, v. 16, n.3, p. 173-181, 2006.
28. LI, Y. O.; GONZÁLEZ, V. P. D.; DIOSADY, L. L. Chapter 38 - Microencapsulation of vitamins, minerals, and nutraceuticals for food applications. **Microencapsulation in the Food Industry**, p.501–522, 2014.

29. SANTIAGO-ADAME, R.; MEDINA-TORRES, L.; GALLEGOS-INFANTE, J. A.; CALDERAS, F.; GONZÁLEZ-LAREDO, R. F.; ROCHA-GUZMÁN, N. E. Spray drying-microencapsulation of cinnamon infusions (*Cinnamomumzeylanicum*) with maltodextrin. **LWT - Food Science and Technology**, v.64, n.2, p. 571-577, 2015.
30. RIBEIRO, A.; RUPHUY, G.; LOPES, J. C.; DIAS, M. M.; BARROS, L.; BARREIRO, F. Spray-drying microencapsulation of synergistic antioxidant mushroom extracts and their use as functional food ingredients. **Food Chemistry**, v. 188, p. 612-618, 2015.
31. 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.
32. 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.
33. HATAMI, B. S.; PEIKARI, M.; ASHRAFI, A.; SAMADZADEH, M. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings - micro and nano sized capsules containing linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 292-300, 2012.
34. SIVA, T., SATHIYANARAYANAN, S. Self-healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 57-67, 2015.
35. BROWN, E. N.; KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, n. 6, p.719-730, 2003.
36. WANG, R.; HU, H.; HE, X.; LIU, W.; LI, H.; GUO, Q.; YUAN, L. Synthesis and characterization of chitosan/urea-formaldehyde shell microcapsules containing dicyclopentadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 2202-2212, 2011.
37. YUAN, L.; LIANG, G.; XIE, J.; HE, S. Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 781-791, 2007.

38. COSCO, S.; AMBROGI, V.; MUSTO, P.; CARFAGNA, C. Urea-formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: Influence of reaction parameters on the encapsulation yield. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 184-192, 2006.
39. LI, Q.; SIDDARAMAIAH; KIM, N. H.; HUI, D.; LEE, J. H. Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. **Composites: Part B**, v. 55, p. 78-85, 2013.
40. YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 110, v. 2-3, p. 417-425, 2008.
41. YUAN, Y. C.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; YANG, G. C. Study of factors related to performance improvement of self-healing epoxy based on dual encapsulated healant. **Polymer**, v. 50, p. 5771-5781, 2009.
42. BLAISZIK, B. J.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Nanocapsules for self-healing materials. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 978-986, 2008.
43. ZHAO, Y.; ZHANG, W.; LIAO, L. P.; WANG, S. J.; LI, W. J. Self-healing coatings containing microcapsule. **Applied Surface Science**, v. 258, p.1915-1918, 2012.
44. BLAISZIK, B. J.; CARUSO, M. M.; MCILROY, D. A.; MOORE, J. S.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. **Polymer**, v. 50, p. 990-997, 2009
45. JOHNSEN, H.; SCHMID, R. B. Preparation of polyurethane nanocapsules by miniemulsionpolyaddition. **Journal of Microencapsulation**, v. 24, n. 8, p. 731-742, 2007
46. YANG, J.; KELLER, M. W.; MOORE, J. S.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R. Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9650-9655, 2008.
47. KHAN, N. I.; HALDER, S.; GOYAT, M. S. Effect of epoxy resin and hardener containing microcapsules on healing efficiency of epoxy adhesive based metal joints. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 267-275, 2016.

48. SU, J.; SCHLANGEN, E.; WANG, Y. Investigation the self-healing mechanism of aged bitumen using microcapsules containing rejuvenator. **Construction and Building Materials**, v.85, p. 49-56, 2015.
49. CARUSO, M. M.; BLAISZIK, B. J.; JIN, H.; SCHELKOPF, S. R.; STRADLEY, D. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R.; MOORE, J. S. Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.2, n. 4, p. 1195-1199, 2010.
50. GIL, C. S. B. Materiais à base de colágeno com capacidade de autorreparo. Dissertação de mestrado, **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2013.
51. GARCÍA, S. J.; FISCHER, H. R.; WHITE, P. A.; MARDEL, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; MOL, J. M. C.; HUGHES, A. E. Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 142-149, 2011.
52. SAMADZADEH, M.; BOURA, S. H.; PEIKARI, M.; KASIRIHA, S. M.; ASHRAFI, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, p. 159-164, 2010.
53. YUAN, L.; LIANG, G.; XIE, J.; LI, L.; GUO, J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 47, p. 5338-5349, 2006.