

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE MICROCÁPSULAS APLICADAS A “TINTAS INTELIGENTES” DE
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.**

ANGELITA CRISTIANE SAUL

PORTO ALEGRE

2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANGELITA CRISTIANE SAUL

**OBTENÇÃO DE MICROCÁPSULAS APLICADAS A “TINTAS INTELIGENTES” DE
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.**

Dissertação apresentada com requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, as quais serão citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2010 e dezembro/2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos. A dissertação foi julgada e adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dra. Luciane Oliveira - Braskem

Profa. Dra. Viviane Dalmoro - UFRGS

Profa. Dra. Leliz Ticona Arenas – PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – PPGQ/UFRGS (orientador)

“Quando morremos, nada pode ser levado conosco, com exceção das sementes lançadas por nosso trabalho e do nosso conhecimento.”

Dalai Lama

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela dedicação, paciência e, principalmente, pela confiança durante todo este período.

Ao Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf pelo incentivo para o ingresso na pós-graduação e por todos os anos de amizade.

À Killing SA, principalmente aos amigos César Rodrigues e Suelen Rodrigues, por todos os ensinamentos e pelos exemplos de profissionalismo e ética que levarei para a vida toda.

À UFRGS e aos colegas do laboratório K-106 pelo auxílio, em especial ao César Heck que dedicou muito de seu tempo para me auxiliar.

A todos os meus amigos que me deram todo o suporte necessário durante este período.

Ao meu irmão, meu companheiro de todas as horas, para quem quero ser sempre um bom exemplo. Não me canso de trabalhar para isso.

Aos meus pais por todo o incentivo durante toda a minha vida e aos quais dedico este trabalho. Devo esta e todas as demais conquistas da minha vida, única e exclusivamente, aos ensinamentos que me foram passados por eles e aos valores que sempre estiveram presentes em nossa família.

Ao amor da minha vida, Silmar, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis desta trajetória e por sempre me fazer querer ir além.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
RESUMO.....	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. TINTAS DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.....	4
2.1.1. Proteção por barreira.....	6
2.1.2. Proteção por inibição.....	8
2.2. RECOBRIMENTOS INTELIGENTES (<i>SMART COATINGS</i>)	9
2.3. ENCAPSULAMENTO.....	11
2.3.1. Encapsulamento de sólidos.....	12
2.3.2. Encapsulamento de líquidos	14
2.3.2.1. Emulsão.....	16
2.3.2.2. Estabilização de emulsões com uso de ultrahidrófobos	18
2.3.3. Composição da cápsula (<i>Shell</i>).....	20
2.3.3.1. Uréia-formaldeído (UF).....	20
2.3.3.2. Sílica.....	22
2.3.4. Composição do recheio (<i>Core</i>).....	26
2.3.4.1. Óleos formadores de filme	26
2.3.4.2. Catalisadores de oxidação	31
3. OBJETIVOS	34
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	35

4.1. Materiais.....	35
4.2. Obtenção das microcápsulas	36
4.2.1. Microcápsulas de UF.....	36
4.2.1.1. Processo emulsão convencional	36
4.2.1.1.1. Avaliação de condições do processo	38
4.2.1.1.2. Variação de tipo e teor de surfactante.....	38
4.2.1.1.3. Utilização de ultrahidrófobo	39
4.2.1.1.4. Otimização do processo convencional após ensaios exploratórios.....	40
4.2.1.2. Processo ultrassom	41
4.2.1.3. Estudos para redução da exsudação de óleo	43
4.2.2. Preparo de microcápsulas de sílica.....	44
4.2.2.1. Processo emulsão convencional	44
4.2.2.1.1. Utilização de ultrahidrófobo	45
4.2.2.2. Estudos para redução da exsudação do óleo	46
4.3. Caracterização das microcápsulas.....	47
4.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	47
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (EDX)	47
4.3.4. Distribuição do tamanho de partícula através do Software <i>ImageJ</i> [®]	48
4.3.5. Microscopia ótica digital	48
4.3.6. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	48
4.3.7. Análise por termogravimetria (TGA).....	48
4.4. Avaliação das microcápsulas em tinta	49
4.4.1. Composição da tinta.....	49

4.4.2.	Aplicação da tinta contendo as microcápsulas	49
4.4.3.	Análise da resistência à corrosão em câmara de névoa salina	50
5.	RESULTADOS e DISCUSSões	51
5.1.	Microcápsulas de UF	51
5.1.1.	Processo de emulsão convencional	51
5.1.1.1.	Reprodução de experimento da literatura e avaliação de condições do processo	51
5.1.1.2.	Variação do teor e tipo de surfactante	57
5.1.1.3.	Uso de ultrahidrófobo	59
5.1.1.3.1.	Mapeamento da composição das microcápsulas por EDX	62
5.1.1.4.	Otimização do processo convencional após ensaios exploratórios	64
5.1.2.	Processo ultrassom	66
5.1.3.	Estudos para redução da exsudação de óleo das microcápsulas	70
5.2.	Microcápsulas de sílica	71
5.2.1.	Processo emulsão convencional	71
5.2.1.1.	Utilização de ultrahidrófobo	73
5.2.2.	Estudos para redução da exsudação do óleo das microcápsulas	75
5.3.	Composição das microcápsulas	77
5.3.1.	Relação mássica entre <i>core</i> e <i>shell</i> por TGA	77
5.4.	Utilização do material gerado em filmes de tinta	80
5.4.1.	Aspecto do filme de tinta	81
5.4.2.	Verificação da presença e rompimento das microcápsulas	83
5.4.3.	Avaliação da resistência anticorrosiva de tinta contendo microcápsulas ...	84
6.	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Conceito técnico: ruptura do filme de tinta e das cápsulas (a) com preenchimento da fissura (b) e formação de novo filme protetivo (c). [7]	3
Figura 2: Célula de corrosão eletroquímica. Adaptado da referência [15].....	4
Figura 3: Razão de aspecto de partícula de carga. Adaptado da referência [19].....	6
Figura 4: Permeabilidade do revestimento sem cargas (A), com cargas com baixa razão de aspecto (B) e com cargas de alta razão de aspecto (C). Adaptado a referência [21].	7
Figura 5: Aumento da permeabilidade do filme de tinta de acordo com a concentração de pigmentos do filme. Adaptado da referência [22].....	8
Figura 6: Proteção catódica por sacrifício de zinco. Adaptado da referência [15].	9
Figura 7: Formação de filme de emulsão com sólido encapsulado. Película resultante apresenta distribuição homogênea de sólidos ao longo da mesma. [36]	12
Figura 8: Encapsulamento de sólidos solúveis. Adaptado da referência [36].	13
Figura 9: Exemplos de alcoxi-silanos utilizados na modificação de superfícies de sílica. [39]	14
Figura 10: Encapsulamento de líquidos por polimerização interfacial. Adaptado da referência [36].	15
Figura 11: Encapsulamento de líquido hidrofóbico. Adaptado da referência [36].....	15
Figura 12: Tamanho de partícula médio de microcápsulas preparadas com diferentes taxas de agitação. [42]	17
Figura 13: Exemplo de <i>Ostwald ripening</i> , com o decorrer do tempo, em uma emulsão de 1,2-dicloroetano em água. Os polígonos das imagens unem o centro das mesmas partículas. Adaptado da referência [47].	19
Figura 14: Diâmetro de partícula médio para diferentes proporções de DCPD e ultrahidrofobo. Adaptado da referência [47].	20
Figura 15: Exemplo de intermediários iniciais durante o processo sol-gel de um tetraalcoxissilano. [57].....	24
Figura 16: Desenvolvimento estrutural de géis de sílica. Adaptado da referência [57].	25
Figura 17: Principais ácidos graxos componentes de óleos em geral. Adaptado da referência [64].	27
Figura 18: Representação estrutural de um triglicerídeo contendo (I) ácido oleico, (II) ácido linoleico e (III) ácido linolênico. [65]	28
Figura 19: Inscrição no topo da Torre Eiffel, em Paris, FR: “O Topo em 1889. A torre foi originalmente vermelha, coberta com uma mistura anticorrosiva (óleo de linhaça e óxido de ferro)”. Indicação de uso do óleo de linhaça como formador de filme anticorrosivo no século XIX. Foto tirada em 6 de dezembro de 2012 [Arquivo pessoal].	31

Figura 20: Secantes de cobalto: (a)Naftenato de cobalto e (b)octoato de cobalto. [65]	32
Figura 21: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de UF	37
Figura 22: Fluxograma do processo de emulsão convencional, com uso de ultrahidrófobo, para obtenção de microcápsulas de UF.	40
Figura 23: Fluxograma do processo de emulsão convencional, com uso de ultrahidrófobo e ultrassom, para obtenção de microcápsulas de UF.	42
Figura 24: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de sílica.	44
Figura 25: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de sílica.	45
Figura 26: Espectro do produto do experimento A2.	52
Figura 27: Imagem obtida por SEM do experimento A2.	52
Figura 28: Imagens obtidas por SEM do experimento A3. Aproximação de 100 vezes (A) e 500 vezes (B).	53
Figura 29: Amostras coletadas durante o processo do experimento A4.	54
Figura 30: Análise microscópica das amostras coletadas em 1 hora (A) e 4 horas de reação (B) do experimento A4.	54
Figura 31: Análise microscópica das partículas obtidas no experimento A5.	55
Figura 32: Amostras coletadas durante o processo do experimento A5.	56
Figura 33: Amostras dos experimentos realizados para avaliação de processo, após 4 horas de reação.	56
Figura 34: Aspecto do meio reacional após a adição do óleo (a) e após 4 horas de reação de encapsulamento (b).	57
Figura 35: Imagens de SEM do experimento B1(A e B), B2 (C e D), B3 (E e F) e B4 (G e H).	58
Figura 36: Imagens de SEM do experimento C3.	60
Figura 37: Distribuição dos tamanhos de partícula do experimento C3.	61
Figura 38: Imagens do experimento C3 obtidas por microscópio óptico. Microcápsulas depositadas sobre lâmina de vidro (A) e microcápsulas rompidas (B).	61
Figura 39: Análise por EDX da amostra C3, onde SE é a imagem original, C é o mapeamento de carbono, O é o mapeamento de oxigênio, N é o mapeamento de nitrogênio, Co é o mapeamento de cobalto e Cl é o mapeamento átomos de cloro. Os pontos coloridos indicam uma maior concentração do elemento mapeado.	63
Figura 40: Imagens de SEM obtidas dos experimentos C3 (A), C6 (B), C7 (C) e C8 (D) realizados para otimização da obtenção de microcápsulas de UF.	65
Figura 41: Efeitos dos fatores teor de surfactante e taxa de agitação na obtenção das microcápsulas.	66

Figura 42: Aspecto do meio de reação antes da adição do formaldeído dos processos por agitação mecânica (A) e por ultrassom (B).	67
Figura 43: Separação do experimento C4 após 168h do emulsionamento. O experimento C5 não apresenta separação.	67
Figura 44: Imagens de SEM dos experimentos C4 (A) e C5 (B) obtidos pelo processo de ultrassom.	68
Figura 45: Distribuição dos tamanhos de partícula, obtida por MEV, do experimento C4.	69
Figura 46: Distribuição do tamanho de partícula, obtida por DLS, da emulsão precursora do experimento C4.	69
Figura 47: Avaliação da exsudação de óleo das microcápsulas obtidas nos experimentos C3, C4 e C11.	70
Figura 48: Imagens de SEM de partículas obtidas através do experimento S02.	72
Figura 49: Imagens de SEM de partículas obtidas através do experimento S03.	72
Figura 50: Plotagem da contagem realizada por SEM-EDX do experimento S04.	73
Figura 51: Imagem de SEM do experimento S6.	74
Figura 52: Imagem de SEM do experimento S6, com a quantificação do diâmetro e espessura da parede de uma cápsula.	74
Figura 53: Distribuição dos tamanhos de partícula do experimento S6.	75
Figura 54: Avaliação da exsudação de óleo das microcápsulas obtidas nos experimentos S6, S8, S9, S10 e S11.	76
Figura 55: Termograma do óleo de linhaça.	77
Figura 56: Termograma do polímero UF puro.	78
Figura 57: Termograma da sílica pura.	78
Figura 58: Termograma do experimento C3.	79
Figura 59: Termograma do experimento S8.	80
Figura 60: Aplicação sistema primer.	82
Figura 61: Experimento C3 sem filtração após uma semana de estabilidade.	82
Figura 62: Aplicação sistema primer + acabamento.	83
Figura 63: Imagens obtidas por SEM da região de fratura do filme aplicado fazendo uso das microcápsulas C3 (primer + acabamento).	84
Figura 64: Imagens obtidas por SEM da região de fratura do filme aplicado fazendo uso das microcápsulas C3 (primer + acabamento).	84
Figura 65: Painéis com aplicação de primer epoxídico após 840 horas de ensaio em câmara salina.	85
Figura 66: Painéis com aplicação de sistema primer epoxídico + acabamento PU após 840 horas de ensaio em câmara salina.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Classificação, de acordo com a razão de aspecto, das principais cargas utilizadas em tintas. Adaptado da referência [20].	7
Tabela II: Exemplos de aplicações de surfactantes com diferentes HLBs. [43]	17
Tabela III: Composição de alguns óleos. Adaptado das referências [64] e [65].	27
Tabela IV: Material utilizado na preparação de microcápsulas de UF.	35
Tabela V: Material utilizado na preparação de microcápsulas de sílica.	35
Tabela VI: Variações do teor de água e taxas de agitação realizadas na análise exploratória para obtenção de microcápsulas de UF.	38
Tabela VII: Variações realizadas para estudo de tipo e teor de surfactante e taxa de agitação.	39
Tabela VIII: Experimento realizado para avaliação da utilização de ultrahidrófobo no método de emulsão convencional.	40
Tabela IX: Variações do teor de PVA e taxa de agitação realizadas para otimização do processo emulsão convencional com agente osmótico.	41
Tabela X: Variações do teor de PVA realizadas para avaliação do processo ultrassom.	43
Tabela XI: Variações do teor de formaldeído e ureia e de processo realizadas para redução da exsudação do óleo das microcápsulas.	43
Tabela XII: Variações de teor de água e óleo realizadas para obtenção de microcápsulas de sílica.	45
Tabela XIII: Condições experimentais para avaliação do processo ultrassom.	46
Tabela XIV: Variações de organosilanos realizadas para redução da exsudação do óleo das microcápsulas.	46
Tabela XV: Temperaturas de degradação do óleo de linhaça, UF e sílica.	77
Tabela XVI: Resultados da avaliação de teor de recheio e recobrimento das microcápsulas.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais
CPVC	Concentração crítica volumétrica de cargas
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DPCD	Diciclopentadieno
EDX	Espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia
HLB	Balço hidrofílico-lipofílico
LNLS	Laboratório nacional de luz síncroton
MPEG	Polietilenoglicol metil éter
MPTS	3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato
O/W	Óleo em água
PEGSi	Polietilenoglicolsilano
PVA	Álcool polivinílico
PVC	Concentração volumétrica de cargas
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscópio eletrônico de varredura
STD	Amostra controle (branco)
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise termogravimétrica
UF	Ureia-formaldeído
UV	Ultravioleta
VOC	Compostos orgânicos voláteis
W/O	Água em óleo

RESUMO

As tintas usadas para proteção anticorrosiva são sistemas de elevado desempenho, que protegem de forma eficaz metais puros e mesmo ligas metálicas contra as ações do intemperismo. Recentemente tem-se procurado novos sistemas de pintura que garantam o mesmo desempenho que os existentes, mas que, ao contrário destes, sejam menos agressivos ao meio ambiente, como por exemplo, tintas à base de água.

Entretanto, essa classe de tintas têm limitações de desempenho para muitas aplicações na indústria, sendo ainda campo de intensa pesquisa. Dentro desse contexto, as tecnologias mais estudadas atualmente são as *smart coatings*, mais especificamente as chamadas *self-healing coatings*. O tipo mais comum de *self-healing coating* é a de encapsulamento de material formador de filme e adição destes à tinta líquida. Depois de aplicada, quando da ocorrência de alguma fissura no filme de tinta, estas cápsulas são rompidas e o seu recheio preenche o espaço gerado, formando nova barreira para entrada de agentes agressivos ao substrato.

Este trabalho apresenta um estudo de obtenção de microcápsulas de ureia-formaldeído e sílica preenchidas com óleo de linhaça, com o objetivo de utilização em tintas *self-healing* à base de água de proteção anticorrosiva.

Para obtenção das cápsulas foram avaliados diferentes tipos e teores de surfactantes além de alterações no processo (agitação mecânica e ultrassonificação), além de utilização de um ultrahidrófobo buscando redução e estabilização do tamanho das cápsulas. Como resultados foram obtidas cápsulas de ureia-formaldeído e sílica com as características necessárias para utilização em sistemas *self healing* de proteção anticorrosiva.

Também foi avaliada a resistência anticorrosiva de painéis aplicados com tinta com e sem as microcápsulas produzidas. Os painéis tiveram os filmes de tinta intencionalmente riscados até a superfície do metal e após um período em câmara salina, foi possível verificar que o painel com filme de tinta sem as microcápsulas apresentava corrosão na região do corte, enquanto o painel cujo filme possuía as microcápsulas não apresentava corrosão, devido ao preenchimento da região do corte com óleo secativo no interior das microcápsulas.

ABSTRACT

Paints used for corrosive protection are systems of high performance, which effectively protect most of metallic substrates. Recently, there are many researches for development of new painting systems which could guarantee the same performance of the current ones, and that, in addition, could be more environmentally friendly.

Corrosion protective paints technologies most currently discussed are the ones known as smart coatings, more specifically self-healing coatings. This kind of paints has the capability of selfheal themselves after any damage of the coat, without any detection or manual intervention. The most common kind of self-healing coating is the one which a film forming liquid is encapsulated and then added to the liquid paint. When coating a substrate, in the case of damage on the paint film, the capsules break and the film forming fills the crack area, resulting in a new barrier against corrosion agents.

The production of urea-formaldehyde and silica microcapsules filled with linseed oil is described in this work. The objective is to use these capsules in waterbased coatings in order to achieve a better corrosion protection.

Different kinds and amounts of surfactants were used, as well as different processes (mechanic stirring and ultrasonification). In addition, a ultrahydrophobe system was used to reduce microcapsules size. Urea-formaldehyde and silica microcapsules were obtained with the right characteristics for being used in self-healing coatings for corrosion protection.

The corrosive protection of panels coated with paint with and without the produced microcapsules was also evaluated. The panels were intentionally scribed until reaching the metal surface and after some time in a salt spray chamber, it was possible to verify that panels coated with the paint without microcapsules were damaged while panels coated with paint with microcapsules did not show any corrosion damages, because the linseed had filled the scribed region.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de tintas é empregada não somente no aspecto estético, mas também como proteção dos mais variados materiais, possibilitando o desenvolvimento tecnológico humano. Segundo dados da Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas – ABRAFATI, [1] o mercado de tintas brasileiro está em constante ampliação, tendo apresentado em 2013 um consumo de 1.426 milhões de litros e com crescimento de 2 a 3% previsto para 2014. Aproximadamente 20% deste volume corresponde a tintas com finalidade industrial, cujo principal apelo é a proteção anticorrosiva.

Uma tinta anticorrosiva é aplicada com o objetivo de atuar como uma barreira entre o substrato metálico e o meio exterior. Os agentes necessários para a corrosão, além do metal, são a água e o oxigênio, além de compostos iônicos que podem afetar a velocidade de corrosão. [2]

Genericamente, os componentes básicos de tintas compreendem quatro grupos de matérias-primas, conforme classificação feita por Fazenda: [3]

- resinas: veículos das tintas, que conferem as propriedades principais;
- pigmentos e cargas: determinam a cor e cobertura e conferem propriedades de barreira;
- solventes: possibilitam a viscosidade necessária para produção e aplicação das tintas;
- aditivos: melhoram o processamento e conferem propriedades especiais ao filme de tinta, como dispersibilidade dos pigmentos e cargas, redução de bolhas, alteração da tensão superficial do filme para nivelamento do filme, acelerados de cura, etc.

Para minimizar a corrosão, é necessário reduzir ao máximo a permeação dos agentes de corrosão citados anteriormente no filme de tinta, através da ação, combinada ou não, de pigmentos anticorrosivos que realizam trocas iônicas com os reagentes, passivando a região em questão ou barreiras físicas, que protegem o substrato pela redução da porosidade do filme e aderência deste ao substrato.

As tintas usadas na proteção anticorrosiva são sistemas de elevado desempenho, que protegem de forma eficaz a maioria das ligas metálicas, independentemente do tipo de metal ou do ambiente de exposição. [2] Recentemente tem-se procurado novos sistemas de pintura que garantam o mesmo desempenho que os existentes, mas que, ao contrário destes, sejam menos agressivos em termos ambientais, como o caso da substituição da tecnologia base solvente orgânico pela de base aquosa.

Contudo a tecnologia à base de água ainda apresenta algumas desvantagens se comparada à tecnologia base solvente, principalmente com relação ao custo e às propriedades anticorrosivas. [4] Segundo Samadzadeh e colaboradores, [5] estudos mostram que o custo direto relacionado à corrosão está estimado, em muitos países, entre 2 e 5% do PIB nacional, o que cria uma grande resistência pela troca dos sistemas base solvente, eficientes em relação à corrosão porém agressivos ao meio ambiente, por sistemas menos agressivos, mas de capacidade anticorrosiva também reduzida, como sistemas à base de água.

A dificuldade de encontrar a solução para estes problemas através da simples substituição dos componentes das tintas foi uma das razões que levaram ao desenvolvimento de tintas inteligentes, conhecidas como *smart coatings*, que são recobrimentos com propriedades diferenciadas, capazes de perceber alterações no ambiente e responder a estas de maneira previsível e perceptível. [6] Dentre as diversas categorias de *smart coatings*, estão os recobrimentos autorreparáveis, chamados *self-healing coatings*, que, segundo Wilson e colaboradores, [7] são recobrimentos que tem a capacidade de autorreparação após algum dano ao filme, sem a necessidade de detecção ou reparo por intervenção manual, aumentando o tempo de vida útil do filme, além de reduzir a mão de obra para manutenções preventivas e corretivas.

Uma das formas mais documentadas de *self-healing coatings* é a de encapsulamento de material formador de filme e adição destes à tinta líquida. Depois de aplicada a película de tinta, quando da ocorrência de alguma fissura no filme de tinta, estas cápsulas são rompidas e o seu recheio preenche o espaço gerado, formando nova barreira para entrada de agentes agressivos ao substrato, conforme ilustra a Figura 1. [5], [8], [9], [10], [11]

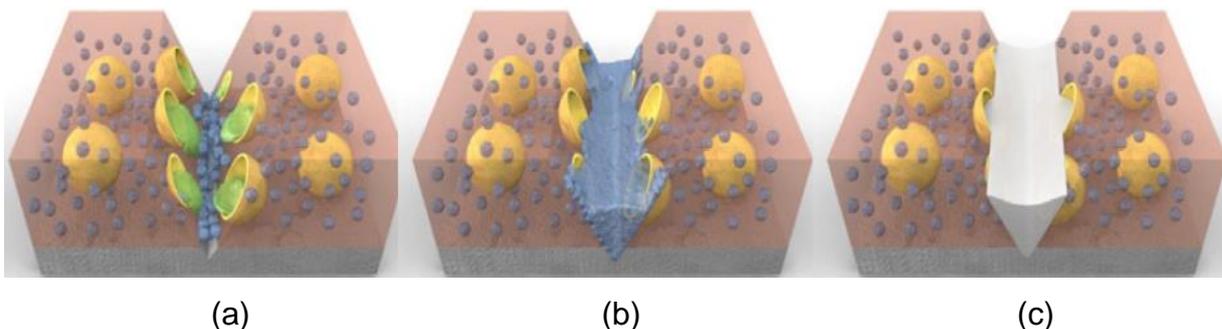


Figura 1: Conceito técnico: ruptura do filme de tinta e das cápsulas (a) com preenchimento da fissura (b) e formação de novo filme protetivo (c). [7]

São diversos os métodos descritos para obtenção de microcápsulas, como polimerizações *in-situ* [12] e sol-gel. [13] Segundo Samadzadeh e colaboradores, [5] dentre os métodos possíveis, a polimerização *in situ* é o mais fácil e melhor processo de encapsulamento, pois não necessita de um alto nível tecnológico, com custos reduzidos e bom rendimento.

Neste contexto, a utilização de microcápsulas de um formador de filme apresenta-se como uma estratégia de fácil implementação para tintas de proteção anticorrosiva, principalmente em produtos à base de água, cuja proteção anticorrosiva é afetada pela afinidade do filme com a água. Nestes produtos, qualquer fissura ocorrida no filme, e que exponha o substrato metálico, é capaz de desencadear um processo corrosivo de forma mais veloz que em produtos base solvente. Isso se deve ao fato da água, meio para dispersão dos agentes de corrosão, estar mais presente do que em filmes de produtos base solvente. Ocorrendo o isolamento da fissura com o formador de filme liberado das microcápsulas, o substrato deixa de estar exposto, retardando a ação corrosiva.

Neste trabalho será avaliada a obtenção de microcápsulas de óleo de linhaça para utilização em tintas anticorrosivas a base de água. Como não foi identificado em literatura o uso de microcápsulas em tintas à base de água, este trabalho também avaliará a possibilidade de utilização de microcápsulas de óleo de linhaça em tintas epóxi à base de água. A tecnologia epoxídica é a mais indicada para tintas industriais de manutenção pesada, buscando reduzir as deficiências destes produtos quando comparados aos de mesma tecnologia, porém em base solvente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. TINTAS DE PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

A corrosão é um processo eletroquímico que ocorre devido à heterogeneidade do metal e do ambiente em torno do mesmo. Pequenas diferenças na estrutura da superfície, que geram áreas com diferentes potenciais, além de contaminações que possuem um efeito considerável na resistência do metal frente à corrosão. [14] Na presença de um eletrólito, áreas com potencial eletroquímico mais ativo e áreas mais passivas formam pares eletroquímicos, agindo como ânodo e cátodo, respectivamente.

O processo corrosivo é iniciado quando o metal da região anódica é ionizado e deslocado para o eletrólito enquanto os elétrons liberados são deslocados para a região catódica onde, a partir da reação do metal em solução com reagentes disponíveis no ambiente, proporcionam a formação do produto de corrosão. Na Figura 2 é mostrado o processo corrosivo do ferro.

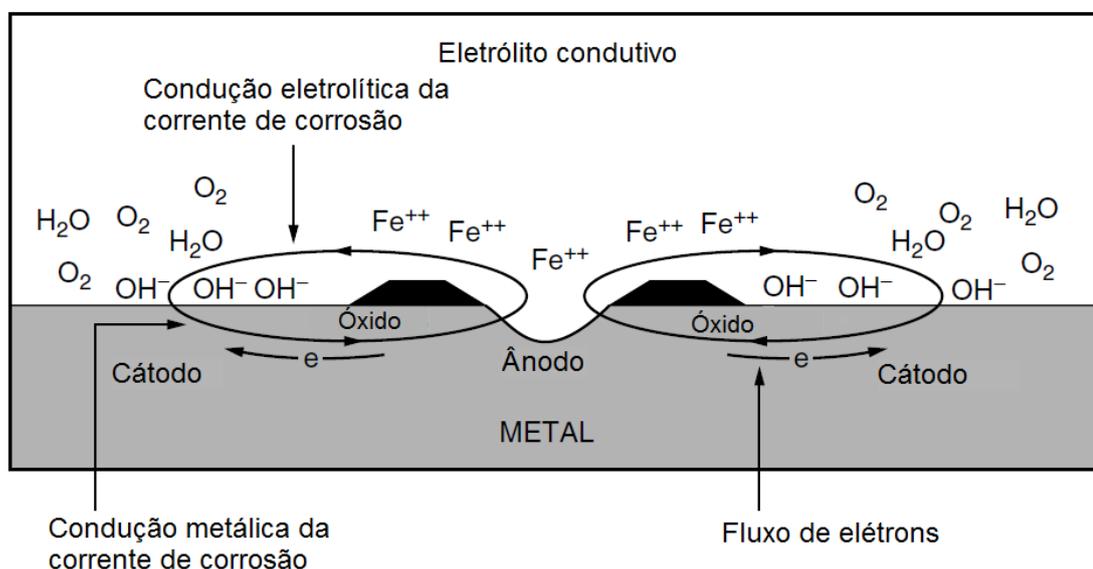
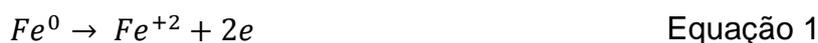


Figura 2: Célula de corrosão eletroquímica. Adaptado da referência [15].

A dissolução do metal na região anódica ocorre conforme a Equação 1. O ferro é oxidado e os íons do mesmo são liberados na solução eletrolítica, enquanto os elétrons migram para o cátodo.



No cátodo, a reação de redução ocorre dependendo dos reagentes disponíveis no ambiente. Em condições neutras ou básicas, a reação envolve oxigênio e ocorre conforme a Equação 2.



Em condições ácidas, as reações dependem da presença ou não do oxigênio, conforme demonstrado na Equação 3 e Equação 4, respectivamente.



O produto de corrosão é formado pela reação dos produtos anódicos e catódicos, gerando material insolúvel (Equação 5) que se deposita sobre o metal.



Quanto maior a concentração de íons da solução eletrolítica, maior a capacidade corrosiva do meio, [14] pois estes íons carregados eletricamente proporcionam uma excelente meio de transmissão das correntes iônicas geradas pelo processo corrosivo.

É conhecido que as tintas à base de água são mais hidrofílicas, uma vez que sua formulação apresenta grupamentos que proporcionam solubilidade em água e que permanecem no filme de tintas, mesmo após evaporação da mesma (diluente) e/ou cura da película. Uma vez que a água é o meio de dissipação dos eletrólitos, quanto maior afinidade à água a película tiver, maior será a tendência de migração dos eletrólitos através da mesma e, conseqüentemente, uma boa transmissão das correntes de corrosão.

Devido a isso, tintas de proteção anticorrosiva à base de água dispõem muito mais trabalho e exigem o uso de conceitos e materiais mais aprimorados e eficientes que, na maioria das vezes, aumentam o custo da formulação [16].

A corrosão dos metais pode ser controlada de forma efetiva com revestimentos orgânicos, [17] que atuam por meio de diferentes mecanismos de

proteção, como barreira e inibição [18]. Estes mecanismos podem funcionar de maneira individual ou combinada.

2.1.1. Proteção por barreira

A proteção por barreira consiste em diminuir ao máximo a permeação de eletrólitos e oxigênio no filme de tinta, evitando que os mesmos alcancem a superfície do metal. Tintas com este tipo de proteção são desenvolvidas fazendo uso de diversos recursos, como filmes com elevada densidade de reticulação entre as cadeias da resina e, principalmente, utilizando um elevado teor de cargas, preferencialmente com alta razão de aspecto.

A razão de aspecto é um dos parâmetros mais comumente empregado e relevante na seleção de cargas minerais para uso em tintas. É definida como a razão entre o maior e o menor diâmetro da partícula.



Figura 3: Razão de aspecto de partícula de carga. Adaptado da referência [19].

Segundo Xanthos, [20] as cargas podem ser classificadas em diferentes grupos, de acordo com a sua razão de aspecto. Cada grupo tem função diferente em uma fórmula de tintas, como proporcionar maior enchimento (cubos), proteção por barreira (placa ou escamas) ou resistência mecânica (fibras). A Tabela I classifica as cargas comumente utilizadas em tintas, de acordo com suas razões de aspecto.

Tabela I: Classificação, de acordo com a razão de aspecto, das principais cargas utilizadas em tintas. Adaptado da referência [20].

Forma	Razão de aspecto	Exemplos de cargas
Cubo	1	Calcita
Bloco	1-4	Quartzo, calcita, barita
Placa	4-30	Talco
Escama	50-200 (ou mais)	Mica
Fibra	20-200 (ou mais)	Wolastonita

A função das cargas com alta razão de aspecto é provocar o alinhamento das cargas de modo que dificultem a passagem da umidade e, principalmente dos eletrólitos (Figura 4).

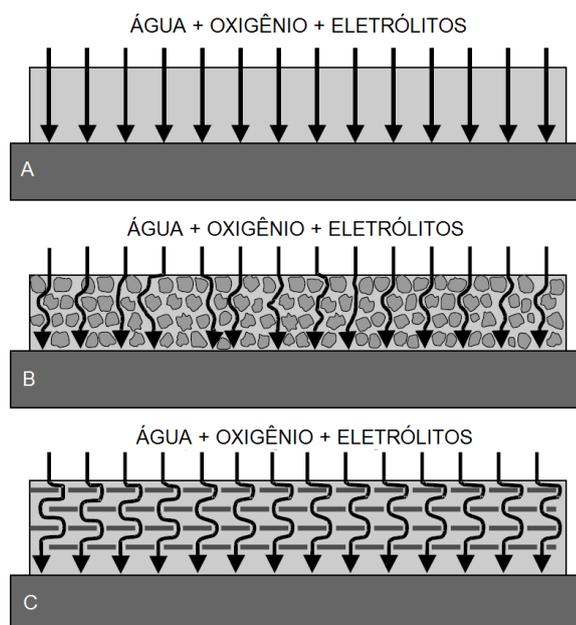


Figura 4: Permeabilidade do revestimento sem cargas (A), com cargas com baixa razão de aspecto (B) e com cargas de alta razão de aspecto (C). Adaptado a referência [21].

O teor de cargas também influencia na propriedade de barreira. A permeabilidade do filme é reduzida à medida que a concentração em volume de cargas (PVC ou *pigment volume concentration*)¹ é aumentada. Porém, à medida que o PVC aproxima-se do valor da concentração crítica em volume de cargas (CPVC ou

¹ PVC: Razão de volume de cargas e pigmentos em relação ao volume total de material não volátil da tinta (pigmentos, cargas e resinas). [73]

critical pigment volume concentration)² a permeabilidade do filme aumenta, reprimindo a propriedade de barreira, [14] uma vez que haverá espaços vazios entre as partículas que possibilitarão a migração de água e eletrólitos pelo filme de tinta (Figura 5).

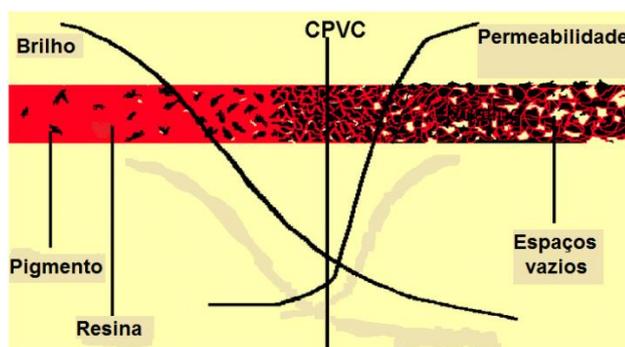


Figura 5: Aumento da permeabilidade do filme de tinta de acordo com a concentração de pigmentos do filme. Adaptado da referência [22]

Assim, tintas anticorrosivas com propriedades de barreira devem ser formuladas de forma que a relação PVC/CPVC não seja muito baixa, a ponto de a proteção por barreira ser insignificante frente à permeabilidade do veículo, porém também não seja muito alta para evitar a migração dos eletrólitos através dos interstícios entre cargas e veículo. Segundo Hare, [14] a faixa de PVC/CPVC adequada para formulação de tinta anticorrosivas é de 0,3 a 0,7.

2.1.2. Proteção por inibição

A proteção por inibição ocorre sempre que algum componente do filme de tinta impede o deslocamento do metal da superfície em questão por mecanismos de sacrifício (proteção catódica) e passivação (proteção anódica).

Tintas com proteção por mecanismo de sacrifício consistem na adição de zinco metálico à fórmula da tinta. As tintas com tal composição serão chamadas de ricas em zinco. Por ser mais eletronegativo que o substrato (de ferro), este metal assumirá o papel de ânodo, oxidando-se preferencialmente ao substrato. Assim o substrato por inteiro atuará com zona catódica, sem haver oxidação do ferro.

² CPVC: Volume máximo de pigmentos e cargas que podem ser circundados pelo veículo da tinta. Acima desta concentração, não haverá veículo suficiente para recobrir todo o volume de cargas e, conseqüentemente, haverá a formação de espaços vazios no filme de tinta. [73]

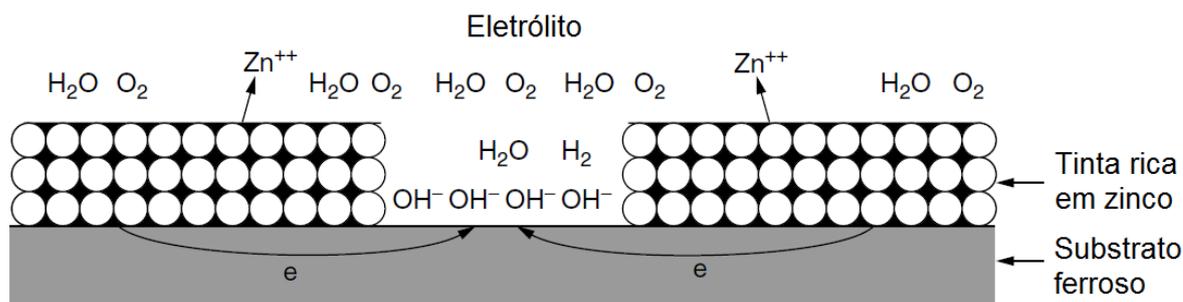


Figura 6: Proteção catódica por sacrifício de zinco. Adaptado da referência [15].

Tintas que protegem por proteção anódica, são aquelas que possuem em sua composição pigmentos que têm a propriedade de formar camadas isolantes junto ao substrato, quando na presença de eletrólitos, que inativam o ânodo. Pigmentos anticorrosivos como fosfatos (principalmente o de zinco) [23], silicato de cálcio ou cromato de zinco foram uma camada protetiva de óxido na interface do substrato com a tinta, passivando a superfície e impedindo o contato com os agentes de corrosão.

Este tipo de proteção requer muita atenção, pois quantidades insuficientes de pigmentos anticorrosivos podem ocasionar deposição dos óxidos em apenas algumas regiões do substrato, proporcionando, mais uma vez, zonas anódicas e catódicas bem definidas, aumentando a taxa de corrosão.

2.2. RECOBRIMENTOS INTELIGENTES (*SMART COATINGS*)

Nos últimos 25 anos, a tecnologia de recobrimentos foi influenciada pela necessidade de reduzir teores de compostos orgânicos voláteis, bem como o uso de solventes derivados de petróleo. Tintas base-água, em pó, de cura ultravioleta (UV) e de altos sólidos tiveram um crescimento significativo. Somado à redução de compostos orgânicos voláteis (ou VOC, abreviatura de *volatile organic compounds*), esforços foram feitos no sentido de entender princípios científicos básicos que controlem a formulação de tintas, melhoram propriedades e sua longevidade e durabilidade, uma vez que as tecnologias de baixo VOC não apresentam as mesmas características e resistências dos sistemas anteriores.

Neste sentido, foram iniciados pesquisas e desenvolvimentos de uma geração de recobrimentos inteligentes e cujas aplicações vão além da tecnologia de tintas,

estendendo-se a recobrimentos de vidros, polímeros autorreparáveis e outros campos.

Conceitualmente, recobrimentos inteligentes são materiais com propriedades diferenciadas, capazes de perceber alterações no ambiente e responder a estas de maneira previsível. [6] [24] Como alterações no ambiente, pode-se entender variações de pH, luminosidade, pressão, temperatura, etc.. Os recobrimentos são então adaptados para responder a cada dos estímulos de maneira específica.

Um dos primeiros tipos de recobrimentos inteligentes relatados em literatura são as tintas indicadoras de pH. Estas tintas tem em sua composição indicadores de pH encapsulados em material incapaz de ser degradado pelos componentes da tinta. Com o tempo, o recheio destas cápsulas vai migrando para as suas paredes e, em caso de corrosão, caracterizada pela presença de íons OH^- , conforme descrito no item 2.1, o indicador tem sua coloração alterada tornando possível a visualização da corrosão, mesmo em sua fase inicial de propagação. [25]

Recobrimentos anti-incrustação, amplamente utilizadas no mercado marítimo, também já foram alvo de estudos para desenvolvimento de materiais inteligentes. O uso de tintas anti-incrustantes nos cascos das embarcações ajuda a evitar o estabelecimento e crescimento de algas, mexilhões e outros organismos marinhos. [26] Inicialmente as tintas anti-incrustação tinham em sua composição o cobre, que age como um biocida, impedindo o estabelecimento dos organismos marinhos nos cascos, porém, estas tintas possuem um prazo curto de ação biocida (aproximadamente 1 ano), além de serem consideradas potencialmente tóxicas.

As tintas inteligentes desenvolvidas para este fim são fabricadas a partir de resinas acrílicas contendo éster hidrossolúveis em sua cadeia polimérica. Estes ésteres são transformados em álcoois, a uma taxa que depende da temperatura da água e do cisalhamento imposto pelo fluxo de água na superfície. O polímero resultante é solúvel em água e é lentamente lixiviado da superfície, levando consigo os biofilmes em construção na superfície da embarcação. Além disto, a tinta contém uma toxina, que acaba sendo consumida ao longo do tempo. Com a exposição de uma nova camada de tinta, uma nova quantidade de toxina será liberada. [27]

Além destes outros revestimentos como tintas indicadoras de fraturas, [28] tintas à base de polímeros condutores, vidros inteligentes, revestimentos

termocrômicos e fotocrômicos encontram-se descritos na literatura. [25] [29] Um dos tipos mais documentados de revestimentos inteligentes são os materiais autorreparáveis, ou seja, são capazes de reconstituir uma superfície danificada ou recuperar alguma resistência perdida.

Zhai [30] descreveu uma série de polímeros autorreparáveis através da ação do calor ou radiação UV capazes de recuperar superfícies com danos superficiais, porém não eficazes em se tratando de danos mais profundos, quando o substrato é exposto.

Ao longo deste trabalho serão citados vários estudos realizados para materiais autorreparáveis capazes de recuperar a proteção anticorrosiva de revestimentos danificados até a exposição do substrato metálico, fazendo uso de encapsulamento de formadores de filme. Estas cápsulas, em resposta ao ataque da superfície, são rompidas e liberam o formador de filme para reparar a região danificada (conforme já apresentado na Figura 1).

2.3. ENCAPSULAMENTO

Encapsulamento consiste no processo de envolver micropartículas de sólidos ou gotas de líquidos ou gases com uma cápsula inerte, com a função de proteger o material interno do ambiente externo. Estes materiais podem ser encapsulados de diversas formas, sendo muito utilizadas a polimerização em emulsão e a polimerização interfacial. Também existem referências que indicam a utilização de processos sol-gel para encapsulamento tanto de sólidos quanto de líquidos. [31]

O encapsulamento de sólidos ou líquidos em containers poliméricos tem grande importância em muitas aplicações. [32] Compostos em geral são encapsulados com o objetivo de protegê-los de condições do ambiente ou para serem liberados, sob condições previstas e controladas, ao meio em sua volta. [33] Este processo é utilizado em agroquímicos, farmacêuticos, [33] adesivos, cosméticos, perfumes [34] e, mais recentemente, estão sendo aplicados a materiais autorreparáveis. [7], [11], [13], [33], [35]

Apesar de amplamente utilizadas na administração de medicamentos e em conservação de aromas, [10] ainda não há indicação de uso comercial de

microcápsulas para obtenção de filmes de tinta autorreparáveis, o que impõe a necessidade de estudo mais aprofundado desta tecnologia na área de tintas.

2.3.1. Encapsulamento de sólidos

O encapsulamento de sólidos é comumente utilizado para proporcionar distribuição homogênea de partículas ao longo de uma fase contínua, ou até mesmo ao longo de películas utilizadas como recobrimento de superfícies (Figura 7) ou buscando proteção à ação de fatores externos, como radiação ultravioleta, por exemplo. [36]

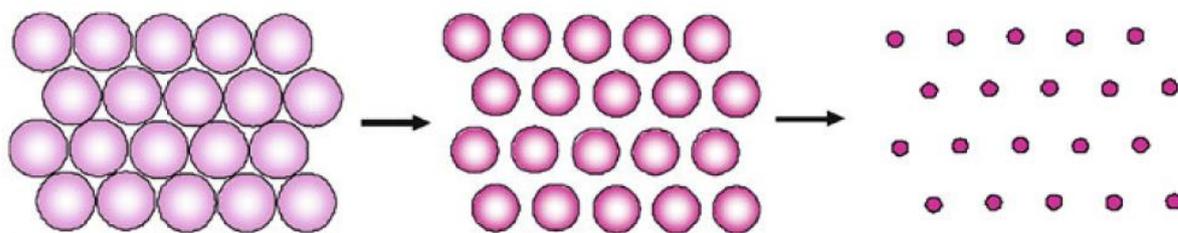


Figura 7: Formação de filme de emulsão com sólido encapsulado. Película resultante apresenta distribuição homogênea de sólidos ao longo da mesma. [36]

Sólidos solúveis normalmente são encapsulados fazendo uso do processo de polimerização por emulsão. Neste caso, o material a ser encapsulado deve ser solúvel na fase dispersa de uma emulsão monomérica.

Conforme mostrado na Figura 8, o produto a ser encapsulado é dissolvido em uma solução de monômeros, que com auxílio de surfactantes, é emulsionada em um solvente (fase contínua), gerando gotículas da mistura de monômeros e material a ser encapsulado. Após emulsionamento, as gotículas podem ser consideradas pequenos containers de reação, assim, quando proporcionado ao meio condições adequadas para a polimerização, os monômeros formam cadeias que aprisionam o material antes dissolvido nos monômeros.

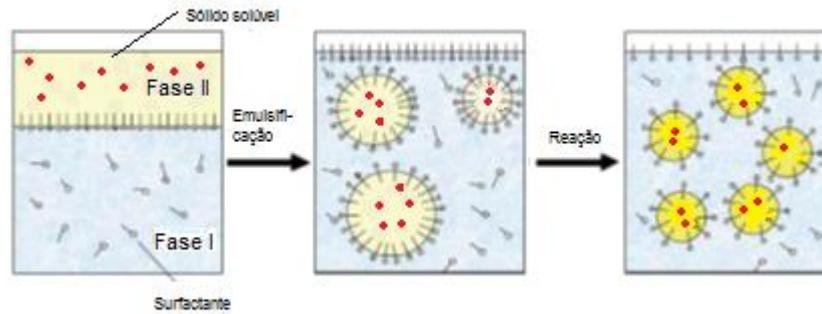


Figura 8: Encapsulamento de sólidos solúveis. Adaptado da referência [36].

O encapsulamento de sólidos insolúveis é mais complexo, uma vez que as partículas necessitam permanecer dispersas no meio contínuo para evitar o encapsulamento de aglomerados do mesmo. Além disso, a hidrofília do sólido influenciará na escolha do processo mais adequado. [32]

Materiais hidrofílicos não podem ser encapsulados por polimerização em emulsão, por exemplo, pois tendem a permanecer na água, fase contínua do sistema, após emulsionamento dos monômeros. Assim como no caso dos sólidos solúveis, o material precisa permanecer na fase dispersa e para isso é comum a hidrofobização dos materiais por reações de superfície ou por adsorção de componentes com cargas contrárias à superfície do sólido. [37], [38] Desta forma é garantida a presença do sólido na fase dispersa, possibilitando que o mesmo seja encapsulado por polimerização em emulsão.

A hidrofobização de materiais normalmente é realizada com o uso de um agente que promove a compatibilização por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface do sólido e da fase contínua. [39] A Figura 9 exemplifica alguns alcoxi-silanos, frequentemente utilizados na modificação da superfície de sílicas.

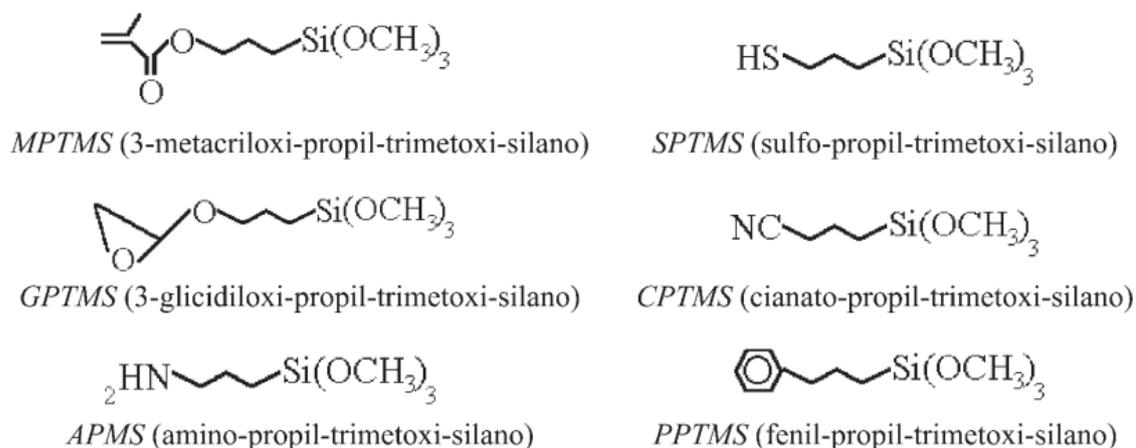


Figura 9: Exemplos de alcoxi-silanos utilizados na modificação de superfícies de sílica. [39]

2.3.2. Encapsulamento de líquidos

O encapsulamento de líquidos é amplamente realizado e visa atender às necessidades de diversos campos de aplicação. Na aplicação medicinal, por exemplo, o encapsulamento é realizado com fim de proteção ou ajustes para interação com células particulares. Outro benefício do encapsulamento de líquidos é a possibilidade de controle da liberação do líquido pelas paredes das cápsulas, muito utilizado para fármacos e fragrâncias em geral.

Os processos consistem no emulsionamento do material a ser encapsulado, com o auxílio de surfactantes, para posterior encapsulamento das gotículas deste material.

Uma das formas de encapsulamento de líquidos é através de polimerização interfacial. Este processo é realizado em emulsão e consiste na reação de monômeros dispersos na fase contínua com monômeros emulsionados na fase dispersa. A reação ocorre na interface das gotículas emulsionadas. [33] [34] A polimerização interfacial também pode ocorrer com todos os monômeros localizados na fase dispersa e o iniciador de reação na fase contínua. Desta forma, a reação só pode ser iniciada na interfase das gotículas emulsionadas.

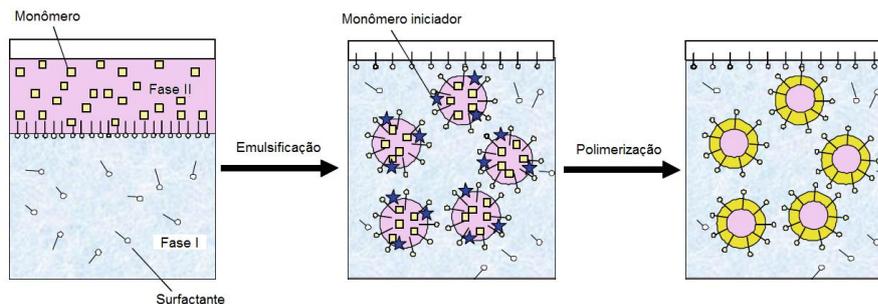


Figura 10: Encapsulamento de líquidos por polimerização interfacial. Adaptado da referência [36].

Além da polimerização interfacial, citada anteriormente, líquidos também podem ser encapsulados através de polimerização por separação de fase, onde os monômeros e o líquido a ser encapsulado formam uma mesma mistura e são emulsionados em água.

Conforme demonstrado pela Figura 11, após a polimerização, o polímero obtido, que é imiscível com a fase dispersa, separa-se da mesma depositando-se na superfície da gotícula de óleo, encapsulando-a.

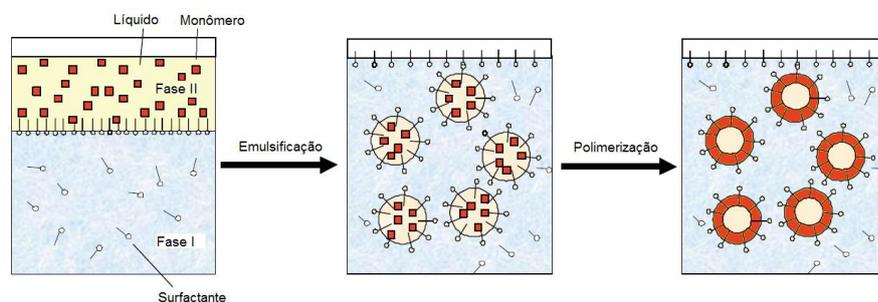


Figura 11: Encapsulamento de líquido hidrofóbico. Adaptado da referência [36].

A formação de microcápsulas com preenchimento líquido por polimerização *in situ* foi descrita por Park e colaboradores, [34] em estudos para encapsulamento de óleos essenciais. Foram obtidas diferentes microcápsulas de ureia-formaldeído (UF) contendo óleo de limão como recheio, preparadas em diferentes condições de processo com o intuito de verificar alterações dos tamanhos das partículas.

O processo consiste na reação de ureia e formaldeído para obtenção de metilolureias [14] que, na sequência, condensam, sob condições ácidas, para formar o material das microcápsulas.

2.3.2.1. Emulsioneamento

O emulsioneamento de líquidos corresponde ao processo de obtenção de uma mistura estável de dois líquidos com características de hidrofiliidade distintas. Este processo consiste na mistura destes materiais para obtenção de “gotas” de um dos líquidos (fase dispersa) dispersas em uma fase contínua com característica de hidrofiliidade oposta. Neste trabalho, para fins de discussão, a fase dispersa será sempre um óleo e a fase contínua, água.

O tamanho das gotas em dispersão depende principalmente do cisalhamento utilizado na mistura dos líquidos. Quanto menor o tamanho desejado das gotas de óleo emulsioneado, maior deve ser a transferência de energia para o sistema reacional. [40] A alta energia requerida pode ser explicada de acordo com a equação da pressão de Young-Laplace (Equação 6).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equação 6}$$

Onde “ ΔP ” é a diferença de pressão interna e externa, “ γ ” é a tensão superficial, “ r ” é o raio da esfera.

A equação de Young-Laplace descreve a diferença de pressão na interface entre dois líquidos estáticos. Através da equação percebe-se que quanto menor o raio da partícula, maior é a diferença de pressão interna e externa das mesmas, ou seja, maior é a energia necessária quebrar gotas maiores em gotas menores. [41] Uma das formas de atender a esta condição é a aplicação de alta taxa de agitação.

Levando em consideração que, em um processo de encapsulamento, as gotas de óleo têm suas superfícies revestidas, é possível afirmar que o tamanho de partícula das microcápsulas é dependente do tamanho da gota previamente ao encapsulamento. Na Figura 12, são apresentadas curvas que relacionam o número de partículas em função do diâmetro de partícula, obtido por Song e colaboradores [42] para microcápsulas líquidos hidrofóbicos revestidos com sílica.

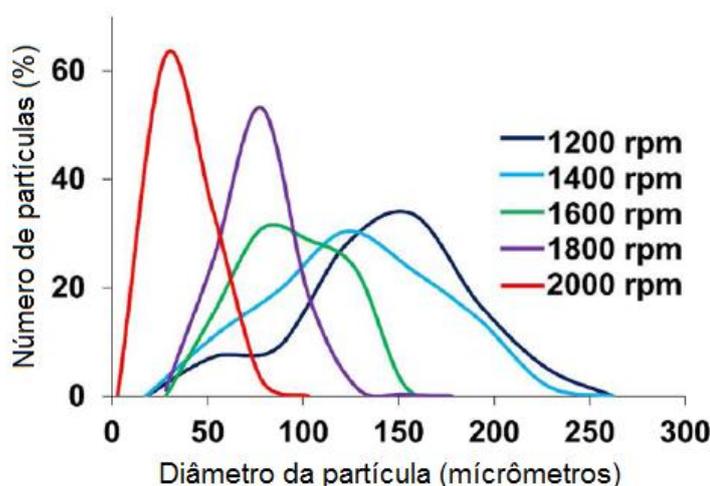


Figura 12: Tamanho de partícula médio de microcápsulas preparadas com diferentes taxas de agitação. [42]

Após a formação das partículas e aplicação do cisalhamento através da agitação, as partículas necessitam manter o tamanho obtido, evitando assim que ocorra coalescência das partículas (junção das “gotas” formadas), formando partículas maiores. O papel da estabilização é realizado pelo surfactante, que impede a junção das partículas através de efeito eletrostático (promovido por surfactantes iônicos), e/ou estérico (promovido por surfactantes não iônicos), sendo também necessário avaliar o teor e tipo de surfactante a ser utilizado.

Um surfactante iônico é normalmente escolhido em função do seu balanço hidrofílico-lipofílico ou HLB (do inglês *hydrophilic-lipophilic balance*), [43], [44] ou seja, através de uma relação numérica³ que leva em consideração a extensão hidrofílica e a extensão hidrofóbica da molécula, é possível identificar qual o melhor tipo de surfactante para cada tipo de emulsão. Na Tabela II são apresentadas as aplicações dos surfactantes de acordo com seus HLBs.

Tabela II: Exemplos de aplicações de surfactantes com diferentes HLBs. [43]

HLB	Aplicação
< 6	Emulsões W/O ⁴
7-9	Agentes umectantes
8-18	Emulsões O/W ⁵

³ Chamada de escala HLB de Griffin [42]

⁴ Emulsões água em óleo (do inglês *water in oil*).

⁵ Emulsões óleo em água (do inglês *oil in water*).

Alguns surfactantes iônicos possuem HLB mais alto que 18, como o caso do dodecilsulfato de sódio (SDS), que é amplamente utilizado como referência em emulsão W/O, principalmente em cosméticos, e que possui um HLB de 40, um dos mais altos HLBs conhecidos. [45] De acordo com esta escala, é possível concluir que o surfactante tende a ser mais solúvel na fase contínua.

Park e colaboradores [34] testaram diferentes surfactantes, para obtenção de microcápsulas de óleo essencial com revestimento de ureia-formaldeído, em diversos teores, sendo o menor tamanho de partícula obtido com o dodecilsulfato de sódio a 5% sobre o óleo emulsionado.

Em se tratando de surfactantes não iônicos, deve ser avaliado o comportamento da mistura óleo-água-surfactante, de acordo com a temperatura de trabalho. A determinação do surfactante adequado depende de avaliações experimentais. Nas literaturas de microencapsulamento é comum a utilização de surfactantes não iônicos. O álcool polivinílico (PVA) foi testado por White e colaboradores, [7], [11], [12] [35], [46] além dos grupos de Suryanarayana [10] e Samadzadeh, [5] sendo considerado por estes grupos como a melhor opção de surfactante para o emulsão de óleos, seguido de encapsulamento, com a obtenção de microcápsulas de morfologia bastante definida.

2.3.2.2. Estabilização de emulsões com uso de ultrahidrófobos

As gotículas formadas após cisalhamento apresentam diversos tamanhos de partícula. Mesmo com a estabilização do surfactante, essas diferenças de tamanho fazem com que haja difusão de massa das gotas menores para as maiores, ocorrendo efeito de crescimento do tipo chamado de *Ostwald Ripening*, conforme descrito por Kabalnov e colaboradores (Figura 13). [47] Esse efeito é consequência da diferença de pressão dentro das gotas com diferentes tamanhos, prevista pela equação de Young-Laplace, já demonstrada na Equação 6.

As gotas menores, com maior pressão interna, tem sua massa transferida para as gotas maiores, com pressão interna reduzida, até o ponto em que as gotas menores já não mais existirão. A representação do efeito, através de micrografias de uma emulsão não estabilizada é mostrada na Figura 13. Uma vez controlado este

efeito, a possibilidade de obtenção de microcápsulas de tamanho de partícula ainda menores, pode aumentar consideravelmente.

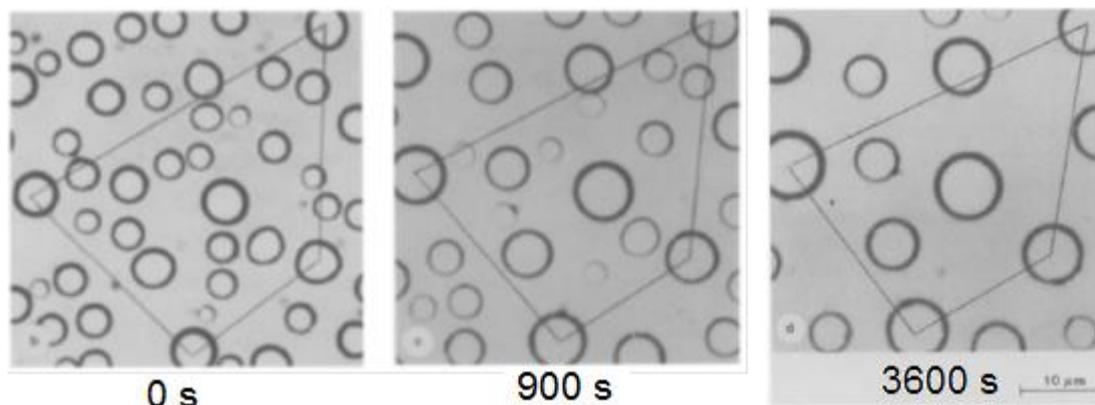


Figura 13: Exemplo de *Ostwald ripening*, com o decorrer do tempo, em uma emulsão de 1,2-dicloroetano em água. Os polígonos das imagens unem o centro das mesmas partículas. Adaptado da referência [47].

Segundo Blaiszik e colaboradores [48] e Tiarks e colaboradores, [49] a adição de um ultrahidrófobo, como co-estabilizante, aumenta a hidrofobicidade da fase interna e diminui a ocorrência de crescimento do tipo, ou seja, mantém as gotas de óleo em emulsão em tamanhos menores, e conseqüentemente, produz microcápsulas de menores tamanhos de partícula. Esta é uma estratégia comum para evitar o efeito *Ostwald ripening*. A insolubilidade do componente no meio contínuo (água) gera uma pressão osmótica dentro da partícula de emulsão, contrária a pressão de Laplace, que a estabiliza.

Blaiszik e colaboradores [48] verificaram que quanto maior a quantidade de ultrahidrófobo, menores eram os tamanhos de partículas das cápsulas de dicitlopentadieno (DPCD) revestidas com ureia-formaldeído. Também foi possível verificar que, quanto mais hidrófobo o co-estabilizante, menor os tamanhos de partícula das microcápsulas em questão. Estas avaliações estão demonstradas na Figura 14.

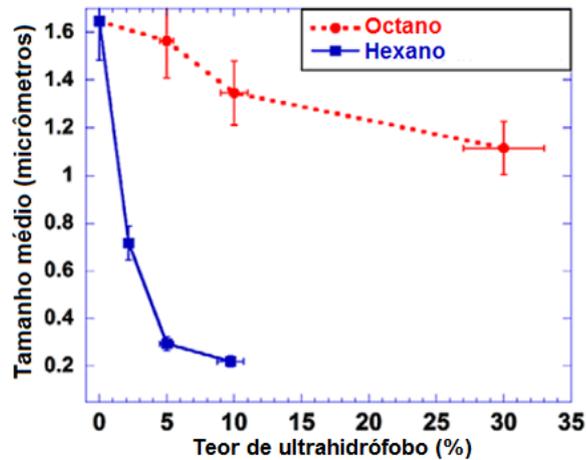


Figura 14: Diâmetro de partícula médio para diferentes proporções de DCPD e ultrahidrófobo. Adaptado da referência [47].

2.3.3. Composição da cápsula (*Shell*)

2.3.3.1. Uréia-formaldeído (UF)

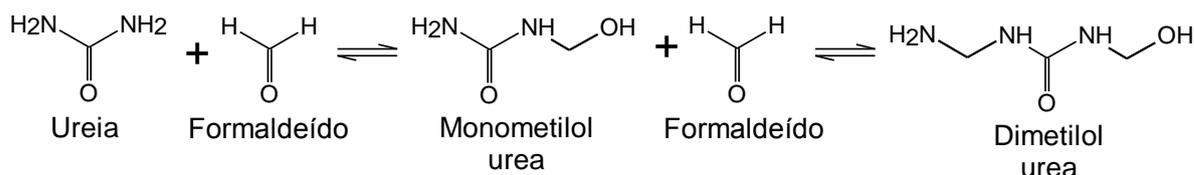
Resinas de UF são polímeros obtidos a partir da reação de apenas dois monômeros, ureia e formaldeído. Este material é utilizado amplamente em painéis de madeira, como aglomerante. [50]

Durante o primeiro estágio de polimerização, as moléculas de UF são compatíveis com água. À medida que a massa molar do polímero aumenta, com cerca de cinco ou seis unidades de ureia, [51] a hidrofiliabilidade do polímero é reduzida, levando à separação do mesmo da fase água e depósito do mesmo nas gotículas de óleo já emulsionadas. De acordo com Dunky, [51] a massa molecular de resinas UF utilizadas como aglomerante para madeira gira em torno de 100.000 a 500.000 g/mol.

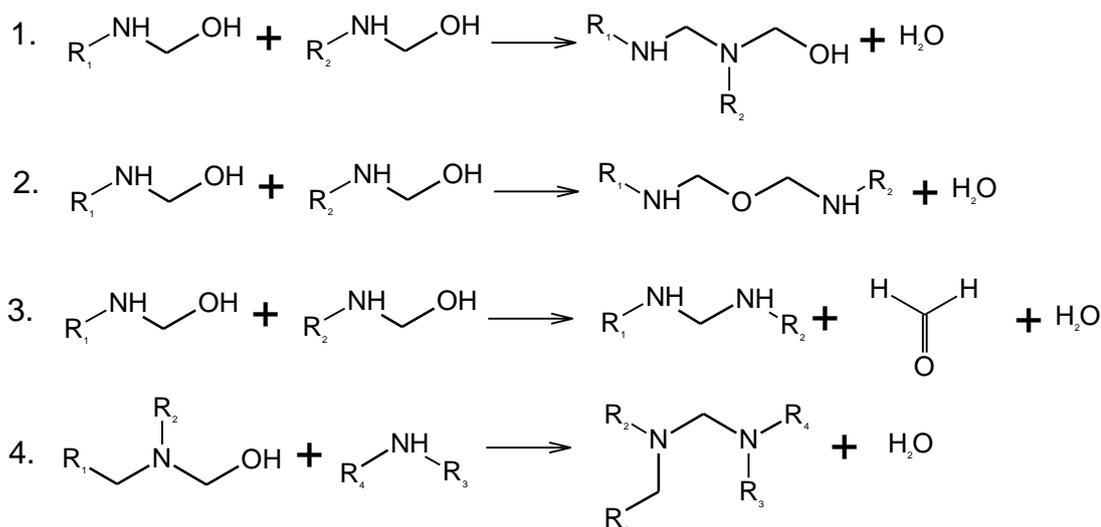
A primeira e a segunda unidades de formaldeído são adicionadas facilmente à uréia, porém as derivações trimetilol e tetrametilol dificilmente ocorrem (Esquema 1). [52] Se, após a formação das mono e dimetiloluréia, o sistema é mantido em condições de reação, é formada uma resina altamente reticulada através da homopolimerização através dos grupos metilol (Esquema 2). [14] O tipo de ligação entre as moléculas de pré-polímero depende das condições de reação. Baixas temperaturas e pH levemente ácido favorecem a formação de éteres de metileno

(-CH₂-O-CH₂-), enquanto que altas temperaturas e pH baixo favorecem a formação de pontes de metileno, mais estáveis que as primeiras.

Após reticulada, a resina de ureia-formaldeído resulta em uma rede tridimensional que não pode ser mais dispersa em água ou modificada termicamente. [51] [53]



Esquema 1: Esquema da reação de obtenção do pré-polímero UF. [14]



Esquema 2: Esquema da reticulação do polímero UF. [14]

Uma desvantagem das resinas de ureia-formaldeído é a susceptibilidade das mesmas à hidrólise das ligações aminometileno, principalmente em altas temperaturas. Uma alternativa para melhoria da resistência do polímero à umidade é a incorporação de melamina ou derivados fenólicos à formulação da resina. [51] Suryanarayana e colaboradores [10] abordaram a utilização de UF com adição de pequeno teor de resorcinol na obtenção de microcápsulas contendo óleo de linhaça, cujo principal objetivo era aumentar a resistência anticorrosiva de filmes de tintas. Os autores investigaram a resistência mecânica das microcápsulas obtidas em relação

à agitação de dispersão destas em tinta e capacidade de quebra das microcápsulas em caso de rompimento do filme.

A resistência das microcápsulas à agitação foi avaliada através da dispersão destas, a uma velocidade de 200 rpm, em soluções de resina epoxídica de diferentes viscosidades e foi verificado que menos de 4 % das microcápsulas utilizadas romperam quando se trabalhou com viscosidade de até 200 segundos em Copo Ford #4. Já, a velocidade da agitação foi avaliada na mesma solução de resina a uma determinada viscosidade e verificou-se que acima de 200 rpm as microcápsulas não eram resistentes suficiente para manterem-se inalteradas.

Outras condições de processo também foram descritas por Brown e colaboradores, [11] que identificaram que o pH ideal para o início da reação é 3,5 e que um pH mais baixo que este valor contribui consideravelmente para o aumento da parede da cápsula, e por Samadzadeh e colaboradores, [5] que fizeram uso de ultrassom, produzindo microcápsulas de UF e óleo de linhaça entre 200 e 600 nm.

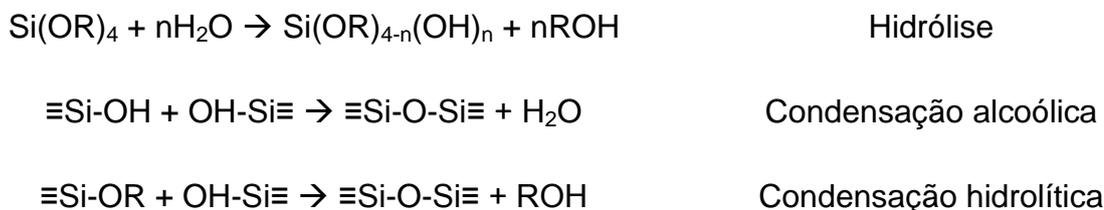
2.3.3.2. Sílica

Chamamos de sílica o composto de fórmula SiO_2 que pode ser obtido tanto sinteticamente quanto naturalmente, sendo que a crosta terrestre é composta por 60% de sílica. Na natureza são encontradas em sua maioria na forma cristalina, como o quartzo, porém também é encontrada no formato amorfo, como as terras diatomáceas e outras rochas sedimentares.

As sílicas sintéticas foram desenvolvidas com o objetivo de obter um material com maior área específica e são utilizadas nas mais diversas aplicações, como compósitos, tintas, peneiras moleculares, [54] suportes para fases estacionárias em cromatografia, [55] [56] dentre outras.

O processo sol-gel na obtenção de sílicas consiste em uma síntese a partir de precursores alcóxidos (dentre os mais utilizados estão o tetrametoxisilano, TMOS, e o tetraetoxisilano (TEOS) [57] que, em um determinado momento, é alterada de um sistema sol (suspensão de partículas coloidais com tamanho de 1 a 100 nm) para um sistema gel (organização do sistema em estruturas/cadeias maiores). [58]

A reação de formação das partículas de sílica ocorre por reação de hidrólise do grupo alcóxido, formando grupos reativos do tipo silanol e/ou condensação do grupo silanol, que leva à formação de sol e, posteriormente, à formação de gel, conforme demonstrado no Esquema 3.



Esquema 3: Reação de formação das partículas de sílica. Adaptado das referências [57], [59] e [60].

Apesar de o processo poder ser bem descrito teoricamente pelo Esquema 3, o mesmo é mais complexo, uma vez que as reações de hidrólise e condensação competem umas com as outras. Alguns exemplos de intermediários que podem ser obtidos no início da reação de um tetraalcóxido de silício são mostrados na Figura 15.

O pH também tem grande influência na obtenção das partículas de sílica pelo método sol-gel. Visando aumentar a velocidade da reação são adicionados catalisadores ácidos ou básicos. A escolha do tipo de catalisador é um dos principais fatores que influenciam a estrutura do sol e, conseqüentemente, a estrutura do gel. [57] As rotas realizadas em diferentes pHs são descritas como Rota Ácida e Rota Básica.

Com $\text{pH} < 5$, a hidrólise é favorecida. Um grande número de monômeros ou pequenos oligômeros com grupos Si-OH reativos é formado. A aglomeração destes oligômeros pode formar uma rede tridimensional estável e a transição sol-gel (gelificação) ocorre quando uma rede contínua é formada. Em $\text{pH} > 5$, a condensação é favorecida, logo, as espécies hidrolisadas são rapidamente consumidas, favorecendo o crescimento da partícula e não a formação de rede tridimensional que, não necessariamente, resulta em gelificação [57] conforme pode ser visualizado na Figura 16.

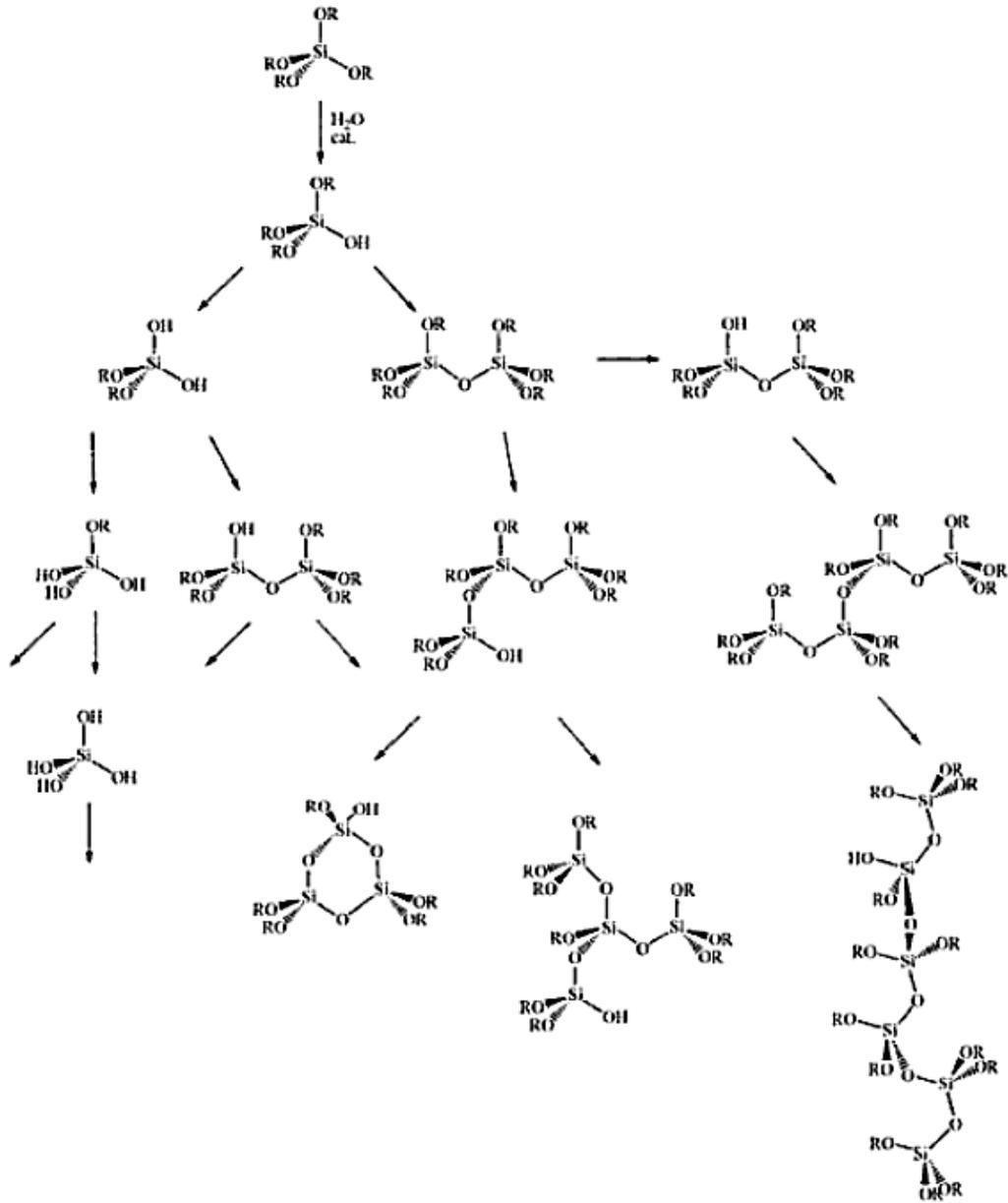


Figura 15: Exemplo de intermediários iniciais durante o processo sol-gel de um tetraalcoxissilano. [57]

Em pHs baixos, a catálise ácida promove a hidrólise prioritariamente à condensação. Conseqüentemente, serão obtidas partículas menores e mais homogêneas. [31]

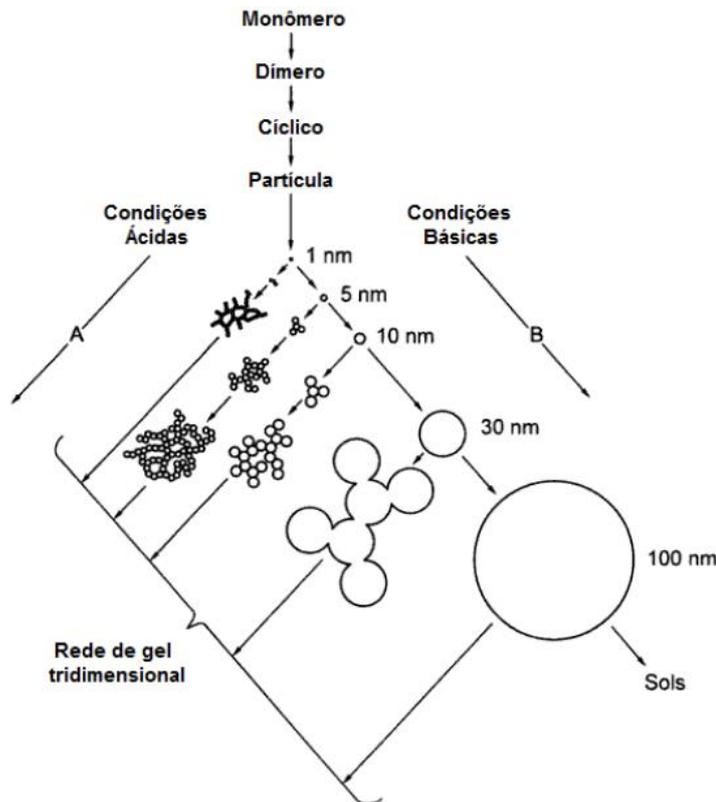


Figura 16: Desenvolvimento estrutural de géis de sílica. Adaptado da referência [57].

O encapsulamento pelo processo sol-gel visando o encapsulamento do monômero triacrilato de trimetilolpropano e um fotoiniciador em microcápsulas de sílica foi descrito por Nistor e colaboradores. [13] Para tanto, os pesquisadores fizeram uso de tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (MPTS) como formadores da cápsula e do agente de estabilidade polietilenoglicolsilano (PEGSi), obtido a partir da reação de polietileno glicol metil éter (MPEG) com (3-isocianatopropil) trietoxisilano. Este agente garantiu a estabilidade em água devido aos grupos polietileno e garante que os grupamentos trietoxisilano formem ligações covalentes e formem a parede de sílica das microcápsulas. O autor não descreveu nenhuma aplicação com as microcápsulas obtidas, mas citou que buscava a possibilidade de aplicar o material em tintas, no mesmo tipo de aplicação descrita por Suryanarayana e colaboradores, Blaiszik e colaboradores, [48] Samadzadeh e colaboradores [5] e Baghdachi e colaboradores. [24]

Pedrotti e colaboradores [61] também descreveram o encapsulamento de óleo essencial pelo processo sol-gel, fazendo uso de TEOS como precursor de sílica e ácido clorídrico como catalisador. O objetivo do estudo foi avaliar a influência do teor

de precursor e de catalisador na morfologia e porosidade das microcápsulas. Foram obtidas microcápsulas de, em média, 2 a 15 micrômetros, não sendo possível verificar alteração no tamanho das microcápsulas com as variações realizadas, porém a presença de maior quantidade de catalisador reduz significativamente a área específica das microcápsulas.

2.3.4. Composição do recheio (Core)

2.3.4.1. Óleos formadores de filme

Os óleos formadores de filme, ou óleos secativos⁶, são de origem vegetal e constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. [62], [63] As propriedades químicas e físicas dos óleos são dependentes da composição dos mesmos, ou seja, dos tipos de ácidos graxos ligados à cadeia do glicerol. Os ácidos graxos mais comumente encontrados na composição dos óleos secativos são os ácidos saturados com cadeias de 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono (ácidos láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente) e os ácidos insaturados com cadeias de 18 carbonos e uma, duas ou três insaturações duplas (ácidos oleico, linoleico e linolênico, respectivamente). [63]. Na Figura 17 estão demonstradas as estruturas químicas dos principais ácidos graxos que constituem os óleos em geral.

⁶ A *secatividade* de um óleo está relacionada à capacidade de formação de filme do mesmo. O termo deriva da indústria de tintas que considera a secagem de uma tinta não somente o período de evaporação dos solventes (secagem física) e sim o processo de *crossling* (secagem oxidativa) das resinas utilizadas como base das tinta, até que se permita o manuseio da superfície pintada. [67] Neste trabalho, sempre que utilizado o termo secagem, o mesmo terá referência o processo de secagem completo.

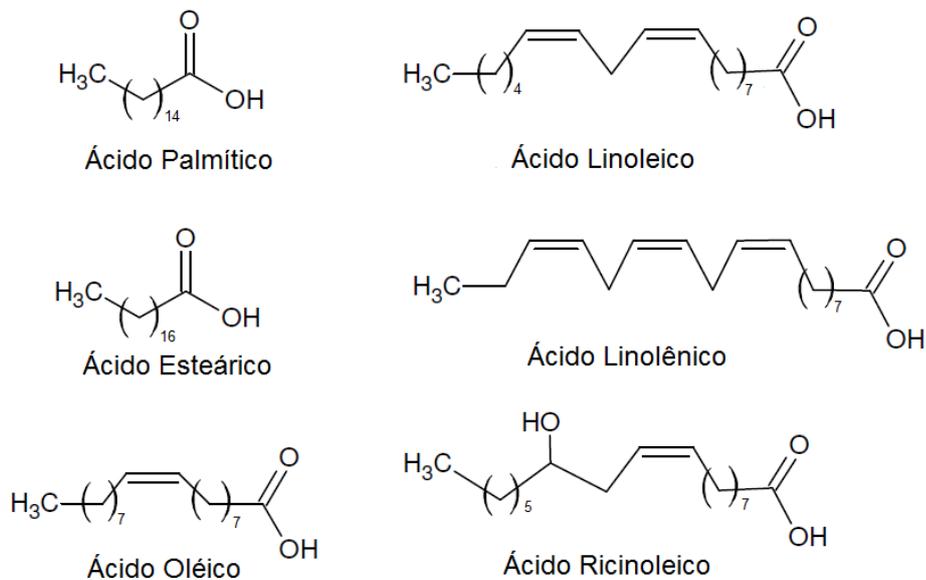


Figura 17: Principais ácidos graxos componentes de óleos em geral. Adaptado da referência [64].

A composição de cada óleo depende da origem geográfica da oleaginosa. Entretanto, de maneira geral, na Tabela III estão indicadas as composições básicas de alguns tipos de óleos utilizados comercialmente.

Tabela III: Composição de alguns óleos. Adaptado das referências [64] e [65].

Ácido Graxo	Linhaça	Soja	Girassol	Mamona	Coco
Palmítico	-	11%	11%	-	10%
Estearico	-	4%	-	-	-
Oleico	22%	25%	51%	7%	7%
Linoleico	16%	50%	38%	3%	2%
Linolenico	52%	9%	Traços	-	-
Ricinoleico	-	-	-	87%	-
Outros ^a	10%	1%	-	3%	81%

^{a)} Óleos saturados de cadeia pequena (C8, C10, C12 e C14).

Na Figura 18 é ilustrado um exemplo de triglicerídeo contendo os ácidos oleico, linoleico e linolênico.

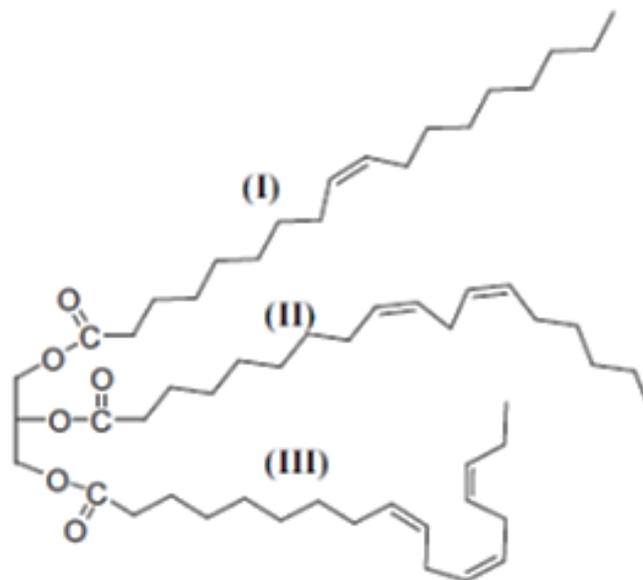


Figura 18: Representação estrutural de um triglicerídeo contendo (I) ácido oleico, (II) ácido linoleico e (III) ácido linolênico. [65]

A secatividade de um óleo está diretamente ligada à reatividade química conferida pelas ligações duplas dos ácidos insaturados, que reagem entre si, com o intermédio do oxigênio do ar, formando uma rede polimérica. [63] Estes processo permite que, quando aplicado sobre uma superfície, em camada adequada, o óleo forme um filme contínuo com boas propriedades físicas e mecânicas em um curto período de tempo.

Inicialmente, os óleos eram classificados de acordo com sua secatividade por meio do índice de iodo de cada uma.⁷ Geralmente o índice de iodo de um óleo secativo é maior que 140. Para um óleo semi-secativo, varia entre 125 e 140 e para um óleo não secativo, o índice de iodo é inferior a 125. [65] Apesar de ser amplamente utilizado como especificação de controle de qualidade de óleos, o índice de iodo leva em consideração todas as ligações duplas presentes no óleo. Porém, a posição destas ligações duplas tem papel fundamental nesta característica, conforme será visto a seguir, o que não é levado em consideração neste caso.

⁷ Este índice é determinado a partir da quantidade de iodo necessária para saturar 100g de óleo (g I₂/100 g de óleo).

A secatividade do óleo provém da presença de 1,4 dienos e 1,3 dienos (duplas conjugadas). Desta forma, uma equação empírica foi formulada para cálculo do índice de secatividade do óleo, descrita na Equação 7.

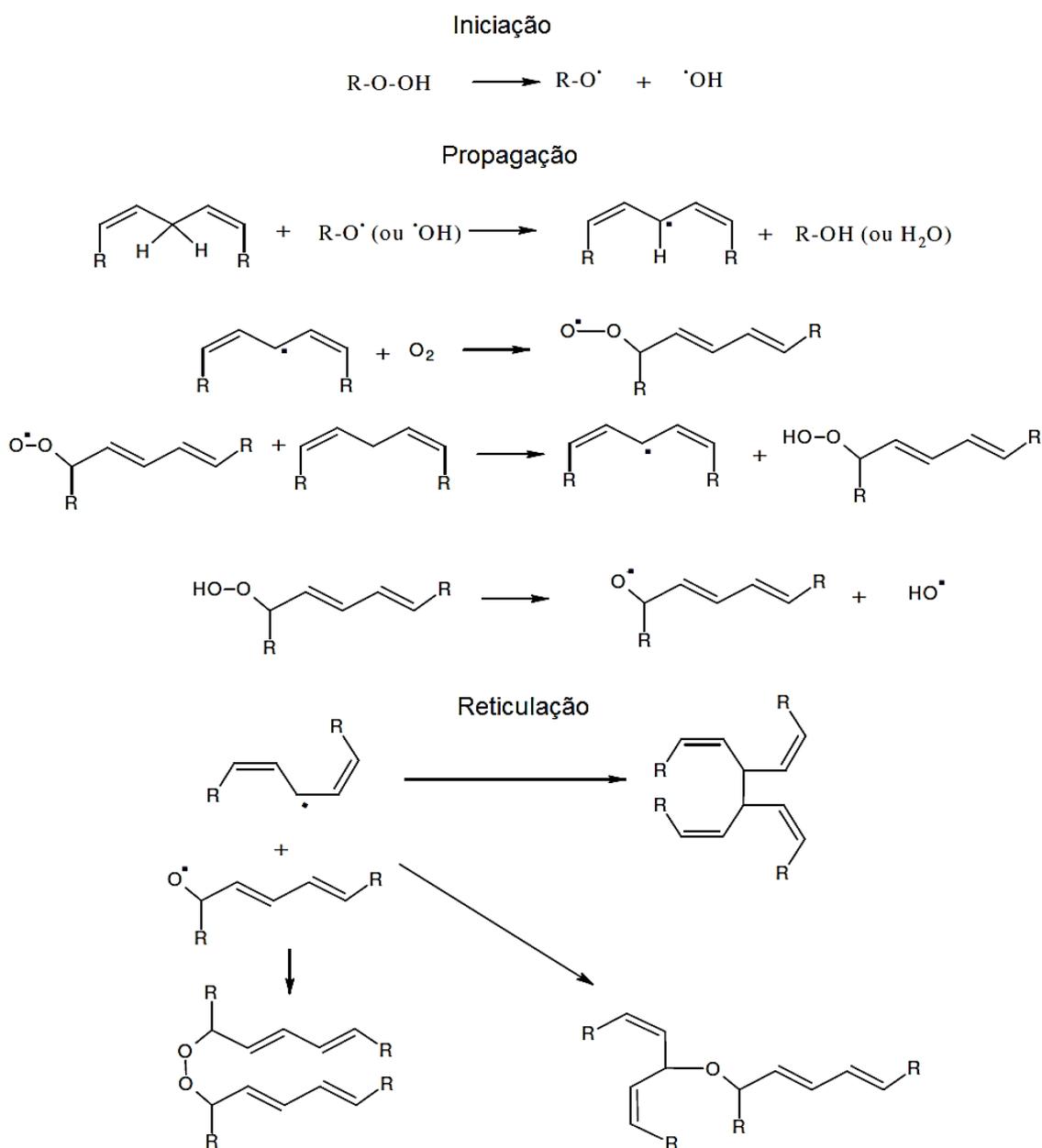
$$\text{Índice de secatividade} = (\% \text{ ácido linoleico}) + 2(\% \text{ ácido linolênico}) \quad \text{Equação 7}$$

O índice de secatividade leva em consideração o número de grupamentos dialílicos na molécula, por serem mais reativos que os grupamentos alílicos. Um óleo secativo terá um índice de secatividade maior que 70. Desta forma, a partir das composições apresentadas na Tabela III, é possível calcular que o óleo de linhaça possui um índice de secatividade de 120, que o classifica como óleo secativo, enquanto o óleo de soja possui um índice de secatividade de 68, sendo classificado então, como óleo semi-secativo.

A secagem do óleo consiste em uma polimerização oxidativa, que ocorre em diversas reações sucessivas [63], conforme demonstrado no Esquema 4. Inicialmente, hidroperóxidos presentes [66] se decompõem, gerando radicais livres. Estes radicais abstraem os hidrogênios entre as ligações duplas, levando à formação de hidroperóxidos conjugados majoritariamente. Estes radicais atacam hidrogênios de outros grupos dialílicos gerando outros radicais livres e hidroperóxidos, propagando a reação. Os hidroperóxidos podem ser termicamente decompostos em radicais alcóxidos. A reação de reticulação ocorrerá pela combinação dos radicais livres formados anteriormente. [66]

O óleo de linhaça é um óleo natural constituído basicamente de triglicerol contendo alto percentual de ácidos graxos poli-insaturados que tem suas propriedades físico-químicas alteradas durante o processo de oxidação. [62]

Desde o século XV, óleos secativos, principalmente o óleo de linhaça eram utilizados como meio para tintas e recobrimentos em geral, com finalidade estática ou protetiva (Figura 19), devido à sua capacidade de formar um filme contínuo com boas propriedades mecânicas. O óleo de linhaça tem melhor desempenho com relação aos demais óleos em função de sua rápida secagem, devido à sua alta concentração de ácidos graxos poli-insaturados. [63]



Esquema 4: Esquema de polimerização oxidativa de secagem de óleo baseada em linoleato. Adaptado da referência [67], considerando R a continuação da cadeia.

O dicitopentadieno (DCPD) foi utilizado como preenchimento de microcápsulas por White e colaboradores em diversos trabalhos, [12], [7], [48], [11], [35], [46] porém, o encapsulamento de óleos essenciais [34] chamou a atenção para o encapsulamento de óleos naturais formadores de filme e utilização das cápsulas como auxiliares para proteção anticorrosiva. [5], [10]

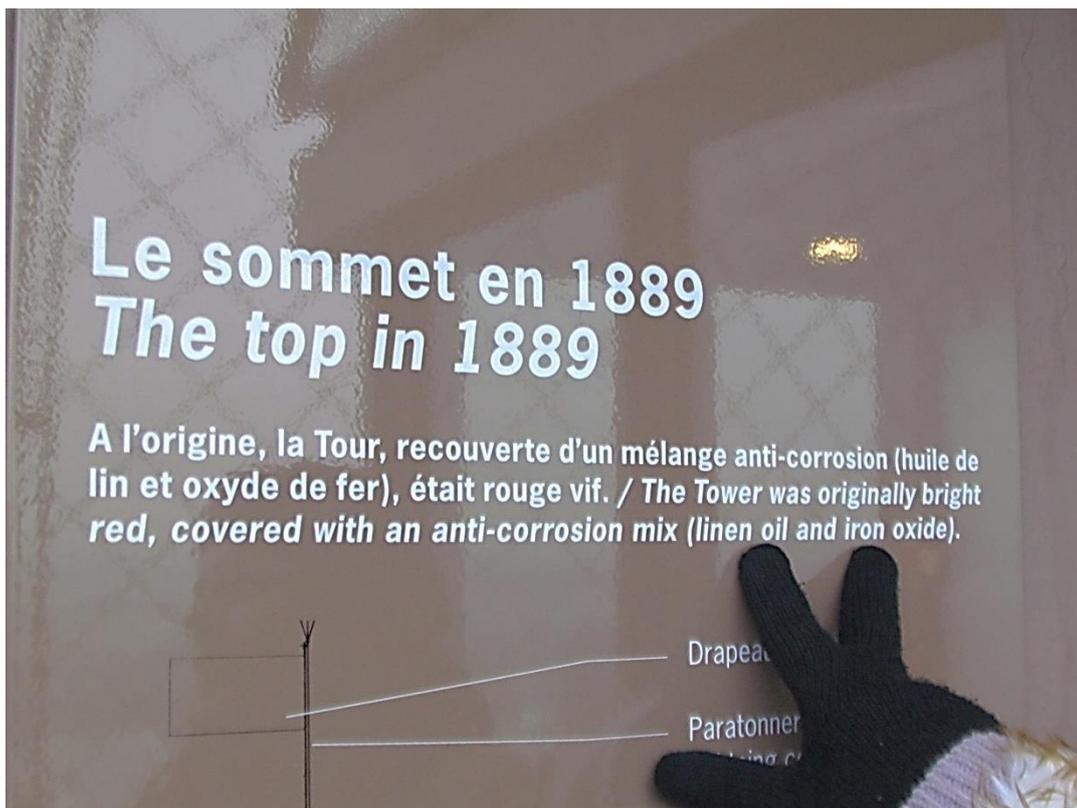


Figura 19: Inscrição no topo da Torre Eiffel, em Paris, FR: “O Topo em 1889. A torre foi originalmente vermelha, coberta com uma mistura anticorrosiva (óleo de linhaça e óxido de ferro)”. Indicação de uso do óleo de linhaça como formador de filme anticorrosivo no século XIX. Foto tirada em 6 de dezembro de 2012 [Arquivo pessoal].

2.3.4.2. Catalisadores de oxidação

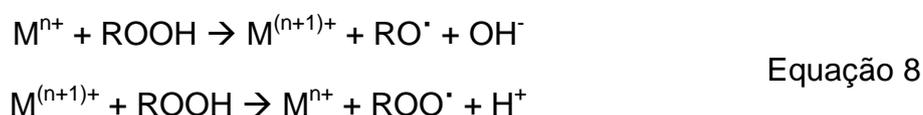
Tintas à base de óleo são uma das mais antigas formas de recobrimento de superfície. A tecnologia evoluiu de uma simples mistura de óleos vegetais (como óleo de soja e linhaça) com pigmentos de cor, que tinham um tempo longo de secagem para tintas à base de resinas alquídicas, cuja obtenção consiste na polimerização de poliálcoois, poliácidos e óleos vegetais.

As resinas alquídicas trouxeram grande evolução para a tecnologia de tintas, porém ainda não atendiam às necessidades de velocidade de secagem do mercado industrial, sendo necessário incluir nas formulações aditivos secantes para acelerar a secagem do filme de tinta. [66]

Um filme secativo pode ter um tempo de secagem de mais de 24 horas, porém as reações de *crosslinking* seguem ocorrendo por muito tempo. À medida que

estas reações ocorrem, o filme vai aumentando sua dureza. A taxa de secagem do óleo pode ser modificada com o uso de aditivos catalisadores de reações de oxidação. [63], [68] [66], [68], chamados no meio da indústria de tintas de secantes. Trata-se de sabões metálicos ou compostos de coordenação que aceleram a secagem das tintas. [68] São comumente utilizados os metais cobalto, manganês, chumbo, cálcio e zircônio na forma de octoato, naftenatos e linoleatos a fim de garantir uma boa compatibilidade com o meio a ser catalisado. [65]

Os secantes agem como catalisadores da decomposição dos hidroperóxidos através do mecanismo de Haber e Weiss, [65] [66] [69] [68] conforme mostrado na Equação 8. [66]



Segundo Soucek e colaboradores, [65] os secantes de cobalto são os de maior atividade, seguidos pelos secantes de manganês. Na Figura 20 são mostradas as estruturas químicas de dois sais de cobalto utilizados na indústria.

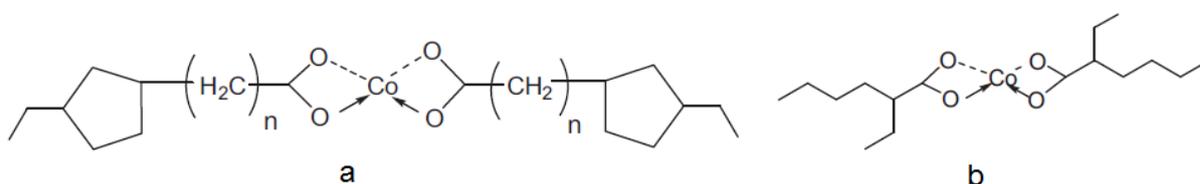
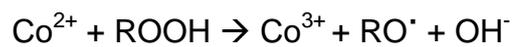
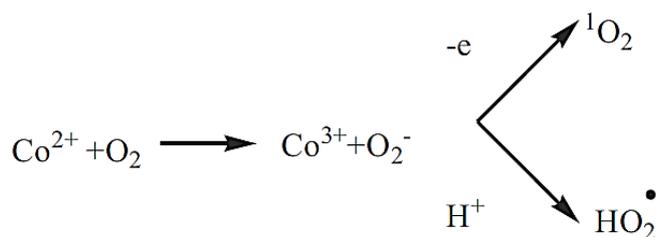


Figura 20: Secantes de cobalto: (a)Naftenato de cobalto e (b)octoato de cobalto. [65]

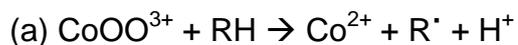
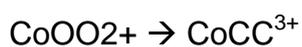
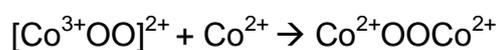
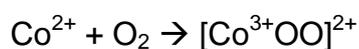
Conforme descrito anteriormente, a ação principal do cobalto está na decomposição dos hidroperóxidos, no início do processo de secagem do óleo (Equação 9). Porém os hidroperóxidos também tem como função de elevar o oxigênio ao estado singlete, mais reativo que o estado natural (Equação 10), [65] além do ataque direto à cadeia do óleo pela abstração do hidrogênio entre as ligações duplas (Equação 11a) e dos carbonos com ligações duplas (Equação 11b). [65]



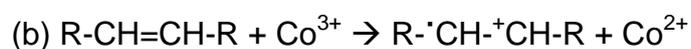
Equação 9



Equação 10



Equação 11



Mallégol e colaboradores [66] identificaram, através da quantificação do teor de hidroperóxido durante o processo de secagem de uma tinta à base de óleo que o tempo de secagem pode ser reduzido em até 50 vezes mediante a utilização de secante de cobalto, o que comprova a eficiência do secante e confirma que este é um aditivo crucial em situações em que é desejada uma secagem rápida de filmes compostos por óleos secativos.

3. OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado tem por objetivo principal investigar as possibilidades, assim como as limitações, do preparo de microcápsulas de UF e sílica, recheadas com óleo de linhaça e octoato de cobalto, e sua utilização para melhoria de desempenho de revestimentos anticorrosivos à base de água.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram escolhidos:

- ✓ Correlacionar o efeito das condições de síntese e a granulometria das partículas através do emulsionamento do material a ser usado como recheio das microcápsulas:
- ✓ Avaliar a obtenção de microcápsulas de sílica, com trietoxissilano (TEOS) como precursor, em comparação com microcápsulas de UF, já descritas na literatura.
- ✓ Avaliar o efeito das microcápsulas produzidas em formulações de tinta epóxi à base de água no desempenho anticorrosivo destas formulações.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação das microcápsulas de UF e microcápsulas de sílica estão descritos na Tabela IV e

Tabela V, respectivamente. Todos os materiais descritos foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela IV: Material utilizado na preparação de microcápsulas de UF.

Material	Fornecedor	Finalidade
Álcool polivinílico	Wego Brasil	Surfactante
Dodecilsulfonato de sódio	Neon	Surfactante
Ureia	Neon	Formação da cápsula
Formaldeído 37%	Nuclear	Formação da cápsula
Resorcinol	Neon	Formação da cápsula
Octanol	Vetec	Antiespumante
Ácido clorídrico	Nuclear	Ajuste de pH
Cloreto de amônio	Nuclear	Controle de pH
Hexadecano	Neon	Agente osmótico
Octoato de cobalto	Miracema Nuodex	Catalisador de oxidação
Óleo de linhaça	Pindorama	Recheio da cápsula

Tabela V: Material utilizado na preparação de microcápsulas de sílica.

Material	Fornecedor	Finalidade
Álcool polivinílico	Wego Brasil	Surfactante
Ácido clorídrico	Nuclear	Ajuste de pH
TEOS	Aldrich	Formação da cápsula
Organosilanos C3, C8, C12 e C18	Aldrich	Formação da cápsula
Hexadecano	Neon	Agente osmótico
Octoato de cobalto	Miracema Nuodex	Catalisador de oxidação
Óleo de linhaça	Pindorama	Recheio da cápsula

4.2. Obtenção das microcápsulas

Duas rotas diferentes foram aplicadas para obtenção de microcápsulas recheadas com óleo de linhaça: uma rota para obtenção de microcápsulas de UF e outra rota para obtenção de microcápsulas de sílica.

Dentre os estudos realizados para estas rotas, foram avaliados os efeitos da variação da velocidade da agitação mecânica em processo de emulsão convencional do óleo de linhaça, o uso de um agente osmótico, também no processo convencional e, por fim, a aplicação do processo de ultrassom, com uso de agente osmótico, com o objetivo de reduzir o tamanho de partícula das microcápsulas.

Além disto, também foram testadas alternativas para controlar a liberação do óleo do interior das microcápsulas, buscando aumentar a espessura da parede das microcápsulas, além da composição das mesmas.

Algumas microcápsulas obtidas também foram aplicadas em primer anticorrosivo epóxico, com objetivo de avaliar o comportamento das mesmas frente à resistência anticorrosiva das películas.

A seguir, são descritos os métodos utilizados para todas as avaliações realizadas.

4.2.1. Microcápsulas de UF

Para obtenção de microcápsulas de UF, foram utilizados dois processos diferentes: o processo de emulsão convencional e o processo de ultrassom.

4.2.1.1. Processo emulsão convencional

Os experimentos realizados através do processo de emulsão convencional tratavam-se de variações do processo genérico estudado por Suryanarayana e colaboradores, [10] conforme descrito a seguir e sequencia ilustrada na Figura 21.

Foram dissolvidos em 260 mL de água um determinado teor de emulsificante, 5 g de ureia, 0,5 g de resorcinol, 0,5 g de cloreto de amônio e 5 gotas de octanol. O pH da solução foi ajustado para 3,5 com ácido clorídrico 0,2 M e, a esta solução, sob agitação, foi adicionada uma mistura de 60 mL de óleo de linhaça e octoato de cobalto. O teor de octoato de cobalto foi de 2,5% m/v sobre o teor de óleo.

A agitação foi mantida por 10 minutos, a uma velocidade determinada, com o objetivo de emulsionar e estabilizar o óleo em água. Depois de transcorrido o tempo necessário, sem cessar a agitação, foram adicionados 11,5 mL de formaldeído 37 % à emulsão.

O sistema foi levado a banho de óleo e coberto com papel alumínio e foi mantido sob agitação em uma temperatura de 55°C, durante 4 horas, para formação das microcápsulas.

Após este período, o material foi tratado de acordo com a aplicação e/ou teste a ser realizado, podendo ser armazenado o sistema tal qual estava ao término da reação ou foi filtrado e lavado com água para arraste do óleo que não foi encapsulado.

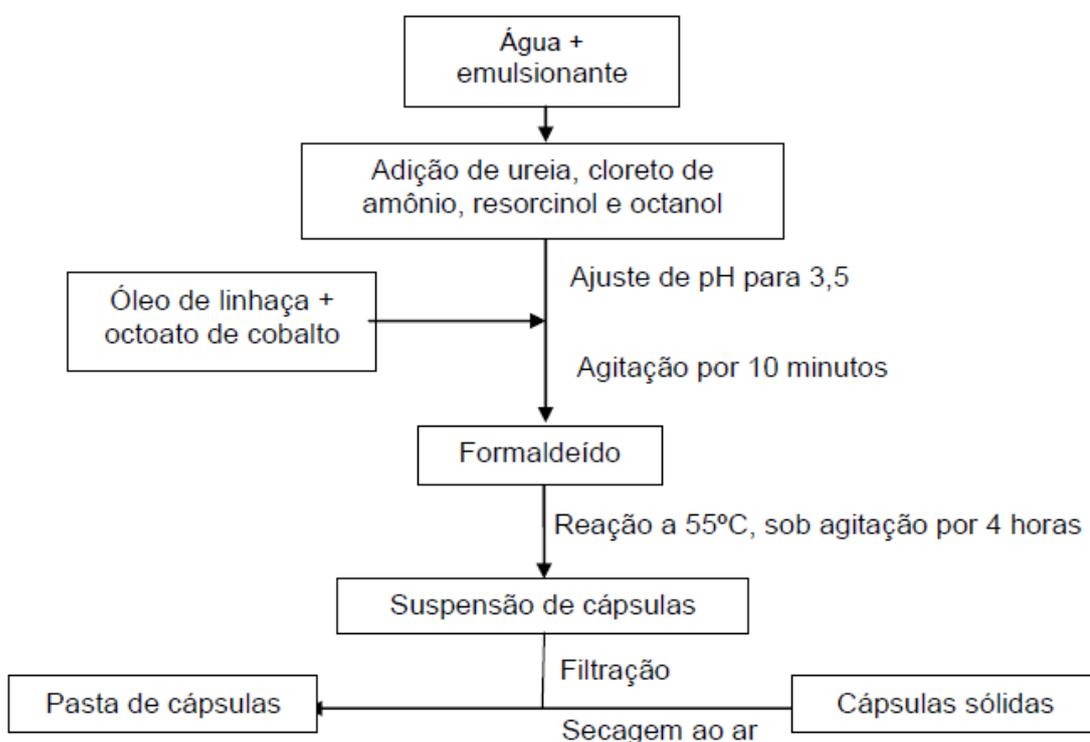


Figura 21: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de UF

4.2.1.1.1. Avaliação de condições do processo

Inicialmente foram realizados experimentos com o objetivo de avaliar condições de processo, como diluição, taxas de agitação e presença de óleo de linhaça. Todos os experimentos foram realizados com o PVA como surfactante.

Foram realizados 5 experimentos. Na Tabela VI são descritas as quantidades de água e óleo testadas, além de condições de agitação de estabilização e agitação de reação utilizado em cada processo. O experimento A1 reproduziu o experimento realizado pelo grupo de Suryanarayana et al, [10] para que fosse utilizado como um padrão comparativo aos demais testes. O teor de surfactante utilizado nestes experimentos foi de 1% sobre o teor de óleo.

Tabela VI: Variações do teor de água e taxas de agitação realizadas na análise exploratória para obtenção de microcápsulas de UF.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Agitação de estabilização (rpm)	Agitação de reação (rpm)
A1	260	60	200	200
A2	260	-	200	200
A3	260	60	10.000	10.000
A4	260	60	1.000	1.000
A5	500	60	1.000	400

4.2.1.1.2. Variação de tipo e teor de surfactante

A fim de identificar o melhor surfactante para obtenção das microcápsulas de UF, dois tipos de surfactantes descritos na literatura como efetivos para esta aplicação foram avaliados, o PVA e o SDS. Os teores foram testados de acordo com o descrito por Park *et al.* [34] A Tabela VII esquematiza os testes realizados para identificação da melhor condição de reação/processo para obtenção de microcápsulas com o menor tamanho de partícula possível.

Tabela VII: Variações realizadas para estudo de tipo e teor de surfactante e taxa de agitação.

Experimento	Surfactante	Teor de surfactante (sobre o teor de óleo)	Taxa de agitação (rpm)
B1	PVA	1%	1000
B2	PVA	1%	1500
B3	PVA	2,5%	1000
B4	PVA	5%	1000
B5	SDS	2,5%	1000

4.2.1.1.3. Utilização de ultrahidrófobo

Conforme discutido anteriormente, a desestabilização de uma emulsão através do mecanismo de *Ostwald ripening* pode ser suprimida através da adição de um componente altamente insolúvel em água, que proporcionará uma pressão osmótica contrária à pressão de Laplace, o que manterá o tamanho inicial da gotícula de óleo em água.

O objetivo desta etapa do trabalho foi verificar se o agente osmótico poderia contribuir com o processo de emulsão convencional, uma vez que o mesmo não estava apresentando uma boa homogeneidade na morfologia das microcápsulas obtidas.

Foi avaliada a utilização de hexadecano como agente osmótico para a emulsão em estudo. A escolha do hexadecano como agente osmótico, bem como de seu teor, deve-se a sua utilização em literaturas de referência, como Tiarks, [49] Blaiszik, [48] Landfaster. [32], [36]

O teste foi realizado utilizando PVA como surfactante e a taxa de agitação foi mantida a 1000 rpm durante todo o processo. O teor de hexadecano foi escolhido com base nas literaturas citadas anteriormente. Na Tabela VIII se encontra descrita a composição utilizada no teste e a Figura 22 ilustra a sequência do processo realizado.

Tabela VIII: Experimento realizado para avaliação da utilização de ultrahidrófobo no método de emulsão convencional.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Hexadecano (sobre o teor de óleo)	Teor de PVA (sobre o teor de óleo)	Taxa de agitação (rpm)
C3	260	60	4%	1%	1000

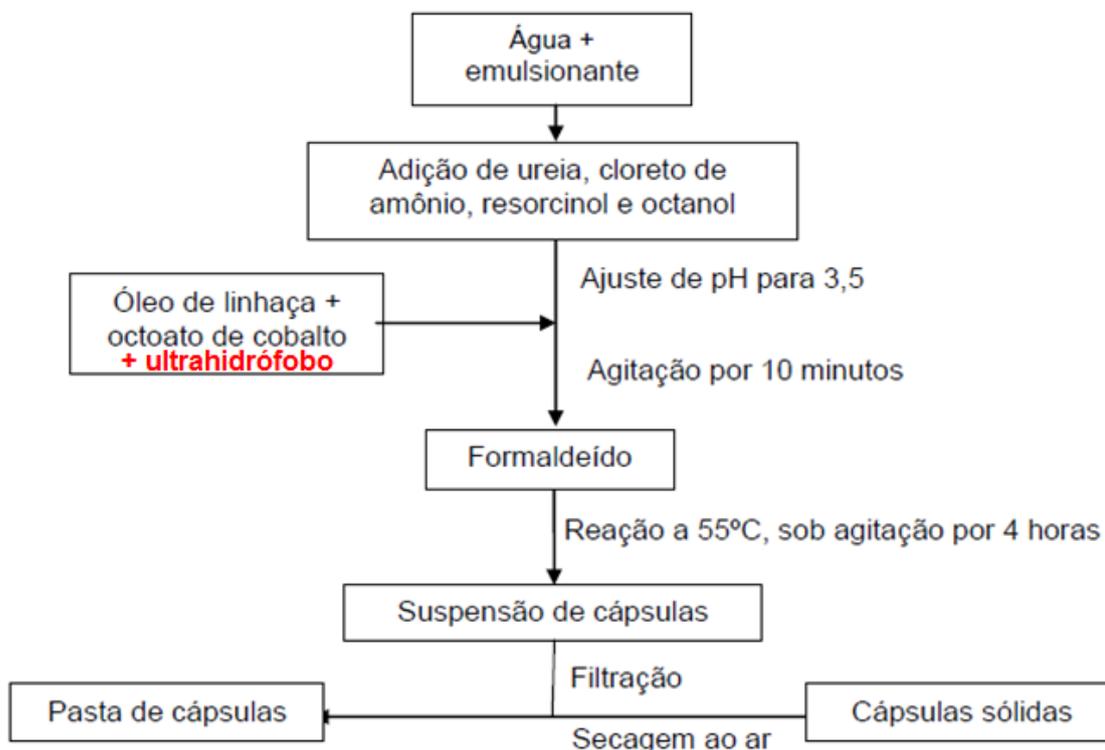


Figura 22: Fluxograma do processo de emulsão convencional, com uso de ultrahidrófobo, para obtenção de microcápsulas de UF.

4.2.1.1.4. Otimização do processo convencional após ensaios exploratórios

Após verificadas as contribuições das variações de processo, do agente osmótico e tipo e teor de surfactante na homogeneidade do aspecto e tamanho das microcápsulas, ensaios adicionais foram realizados a fim de otimizar o processo, utilizando o conhecimento adquirido.

Novas variações no teor de surfactante foram realizados 4 experimentos a fim de identificar o melhor teor para o processo emulsão convencional com agente

osmótico, assim como variações nas taxas de agitação. O surfactante utilizado foi o PVA. As condições de teste são mostradas na Tabela IX. O experimento C3 foi novamente incluída nesta tabela para facilitar o entendimento do estudo realizado.

Tabela IX: Variações do teor de PVA e taxa de agitação realizadas para otimização do processo emulsão convencional com agente osmótico.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Hexadecano (sobre o teor de óleo)	Teor de PVA (sobre o teor de óleo)	Taxa de agitação (rpm)
C3	260	60	4%	1%	1000
C6	260	60	4%	5%	1000
C7	260	60	4%	1%	2000
C8	260	60	4%	5%	2000

4.2.1.2. Processo ultrassom

A fim de reduzir o tamanho de partícula com o auxílio de agitação ultrassônica, e não mecânica, novos experimentos foram realizados. Blaiszik e colaboradores [48] fizeram uso da agitação mecânica combinada com ultrassom e chegaram a partículas de tamanho médio de 1 μm , enquanto o processo puramente mecânico produz microcápsulas de 50 μm ou mais.

Os experimentos realizados através do processo de ultrassom tratavam-se de variações dos processos realizados anteriormente, quando utilizado o ultrahidrófobo, porém neste item o emulsionamento ocorre com o auxílio de cisalhamento gerado por ondas ultrassônicas.

Foram dissolvidos em 260 mL de água um determinado teor de emulsificante, 5 g de ureia, 0,5 g de resorcinol, 0,5 g de cloreto de amônio e 5 gotas de octanol. O pH da solução foi ajustado para 3,5 com ácido clorídrico 0,2 M e, a esta solução, sob agitação, foi adicionada uma mistura de 60 mL de óleo de linhaça e octoato de cobalto e hexadecano. O teor de octoato de cobalto foi de 2,5% p/v sobre o teor de óleo e o teor de hexadecano foi de 4% sobre o teor de óleo.

A agitação foi mantida por 60 minutos, a uma velocidade de 1000 rpm, com o objetivo de emulsionar e homogeneizar o óleo em água. Depois de transcorrido o tempo necessário, a emulsão obtida ultrasonificada em um equipamento Branson

W450[®], com pulsos de 5 segundos, totalizando 5 minutos de pulso, a intervalos de 5 segundos entre eles, a 90% de intensidade.

E emulsão ultrassonicada foi novamente levada à agitação mecânica, a uma velocidade de 1000 rpm e, na sequência, foram adicionados 11,5 mL de formaldeído 37% à emulsão.

O sistema foi levado a banho de óleo e coberto com papel alumínio e foi mantido sob agitação em uma temperatura de 55°C, durante 4 horas, para formação das microcápsulas.

Após este período, o material foi tratado de acordo com a aplicação e/ou teste a ser realizado, podendo ser armazenado o sistema tal qual estava ao término da reação ou foi filtrado e lavado com água para arraste do óleo que não foi encapsulado. A sequência do processo é ilustrada na Figura 23.

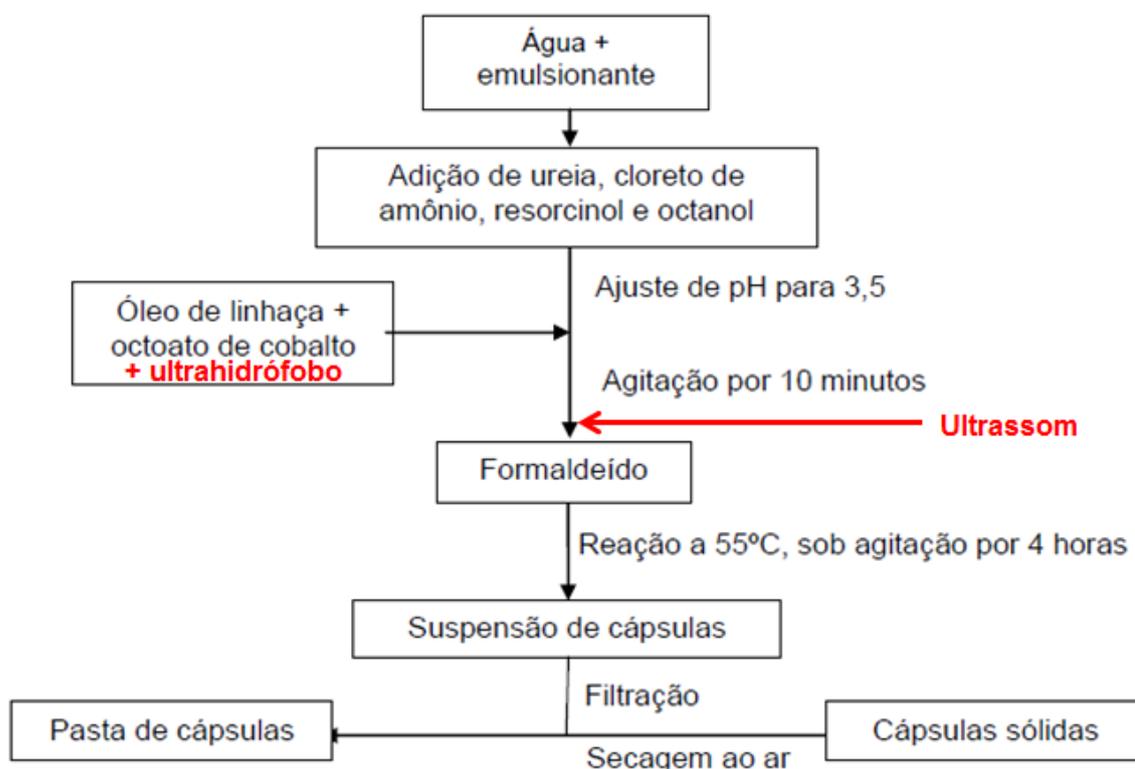


Figura 23: Fluxograma do processo de emulsão convencional, com uso de ultrahidrófobo e ultrassom, para obtenção de microcápsulas de UF.

Foram realizados dois testes utilizando PVA como surfactante, em teores de 1% e 5%. Os teores de PVA utilizados foram os extremos da faixa testada por Park

et al., [34] como diluição, taxas de agitação e presença de óleo de linhaça. Na Tabela X são descritos os experimentos realizados.

Tabela X: Variações do teor de PVA realizadas para avaliação do processo ultrassom.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Hexadecano (sobre o teor de óleo)	Teor de PVA (sobre o teor de óleo)	Taxa de agitação (rpm)
C4	260	60	4%	1%	1000
C5	260	60	4%	5%	1000

4.2.1.3. Estudos para redução da exsudação de óleo

A fim de evitar a liberação do óleo de linhaça através das paredes das microcápsulas, alguns experimentos foram realizados com o objetivo de alterar a parede das mesmas, considerando que uma maior espessura de parede poderia controlar esta liberação. Os testes consistiram em adições de maiores quantidade dos precursores do polímero UF, conforme descrito na Tabela XI.

Tabela XI: Variações do teor de formaldeído e ureia e de processo realizadas para redução da exsudação do óleo das microcápsulas.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Hexadecano (sobre o teor de óleo)	Teor de ureia (g)	Teor de formaldeído 37% (mL)
C3	260	60	4%	5g	11,5
*C4	260	60	4%	5g	11,5
**C11	260	60	4%	10g	23

* Processo ultrassom

**Adição de dupla camada.

O experimento C3 foi utilizado como referência, uma vez que foi o primeiro a resultar em cápsulas de formato esférico bem definido.. O experimento C11 seguiu os mesmos passos do experimento C4, porém, todos os materiais que davam origem ao polímero UF foram adicionados em dobro.

A avaliação da exsudação do óleo das microcápsulas foi realizada através da impregnação do óleo em papel de filtro. Depois de transcorrido o tempo da reação, as microcápsulas foram filtradas e lavadas com água. Após lavagem o material sólido foi transferido para papel de filtro novo para evaporação da água. Em caso de

exsudação de óleo, após secagem das cápsulas, era percebida a impregnação do mesmo no papel de filtro.

4.2.2. Preparo de microcápsulas de sílica

As microcápsulas de sílica foram obtidas através de variações no processo de emulsão convencional e formação de microcápsulas pelo processo sol-gel. O precursor de sílica utilizado foi o tetraetilortosilicato (TEOS) e o pH trabalhado em meio ácido, uma vez que a formação de redes tridimensionais geradas pela catálise ácida poderia favorecer o encapsulamento das gotículas de óleo.

4.2.2.1. Processo emulsão convencional

Para obtenção de microcápsulas de sílica através do método de emulsão convencional, foram realizados três experimentos. Foram dissolvidos em uma determinada quantidade de água, 20 mL de TEOS, 20 mL de HCl 0,2M e uma quantidade calculada de 1% m/v de PVA sobre o teor de óleo a ser utilizado. A esta solução, sob agitação, foi adicionada uma mistura de um determinada quantidade de óleo de linhaça e octoato de cobalto. O teor de octoato de cobalto foi mantido em 2,5% p/v sobre o teor de óleo. A agitação foi mantida por 24h a uma taxa de 1000 rpm. A composição dos testes realizados está descrita na Tabela XII e a sequência do processo é ilustrada na Figura 24.

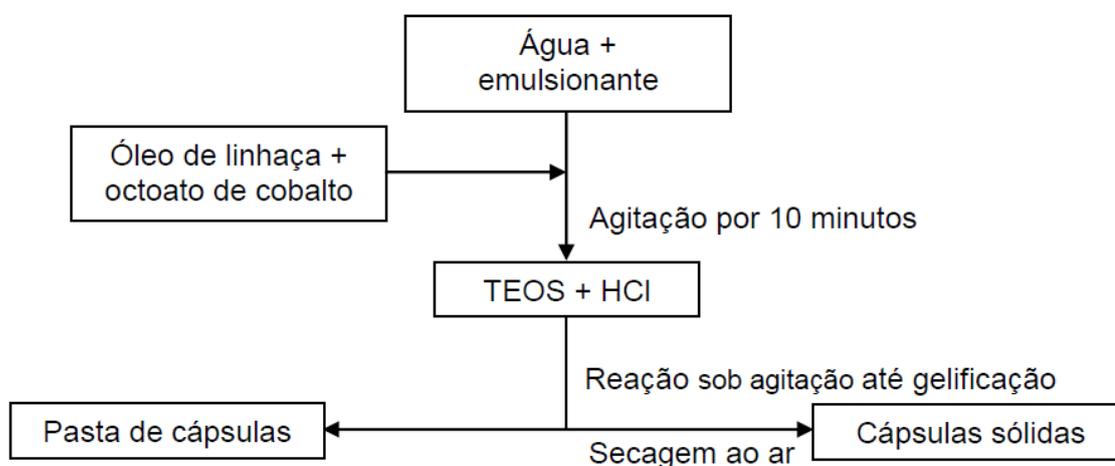


Figura 24: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de sílica.

Tabela XII: Variações de teor de água e óleo realizadas para obtenção de microcápsulas de sílica.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)
S2	250	20
S3	100	40
S4	100	20

4.2.2.1.1. Utilização de ultrahidrófobo

Assim como nas microcápsulas de UF (item 4.2.1.1.3), o objetivo desta etapa do trabalho foi verificar se o agente osmótico poderia contribuir com o processo de emulsão convencional. O agente osmótico utilizado foi também o hexadecano.

O teste foi realizado com PVA como surfactante e a taxa de agitação foi mantida a 1000 rpm durante todo o processo. O teor de hexadecano foi o mesmo utilizado para as microcápsulas de UF. As quantidades de água, óleo, hexadecano e demais condições experimentais estão descritas na Tabela XIII. A sequência do processo é ilustrada na Figura 25.

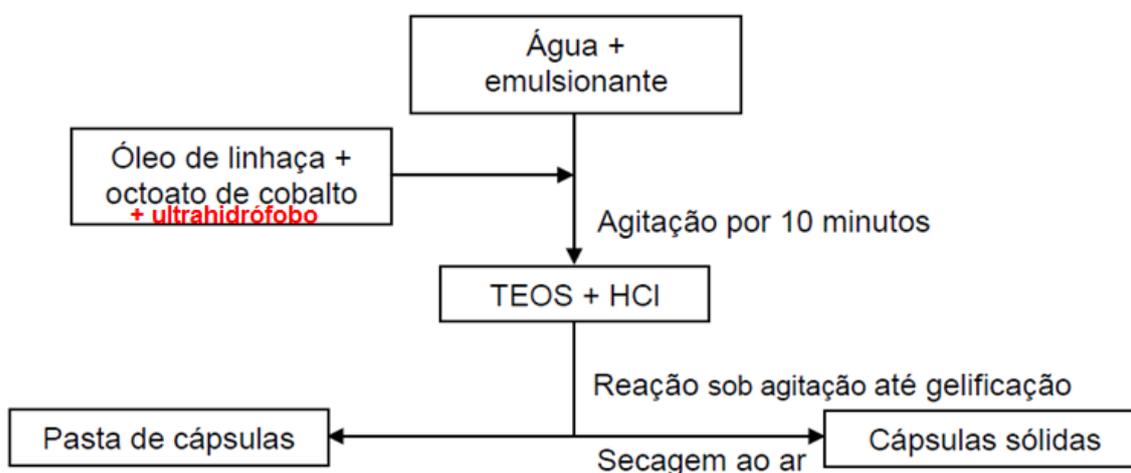


Figura 25: Fluxograma do processo de emulsão convencional para obtenção de microcápsulas de sílica.

Tabela XIII: Condições experimentais para avaliação do processo ultrassom.

Experimento	Água (mL)	Óleo (mL)	Hexadecano (sobre o teor de óleo)	Teor de PVA (sobre o teor de óleo)	Taxa de agitação (rpm)
S6	250	20	4%	1%	1000

4.2.2.2. Estudos para redução da exsudação do óleo

Assim como realizado para as microcápsulas de UF, também foram testadas alternativas para o controle da exsudação do óleo das microcápsulas de sílica. Neste caso, diferentes tipos de silanos foram testados em substituição à parte do TEOS utilizado na obtenção das microcápsulas.

Os experimentos realizados estão descritos na Tabela XIV. Foram utilizados quatro tipos diferentes de organosilanos. O experimento S6 foi utilizado como referência para comparação. Os demais testes foram realizados seguindo a mesma composição do experimento S6, porém substituindo 10% do teor de TEOS por pelos organosilanos pré-definidos.

Tabela XIV: Variações de organosilanos realizadas para redução da exsudação do óleo das microcápsulas.

Experimento	Organosilano	Teor de TEOS (mL)	Teor de organosilano (mL)
S6	-	20	-
S8	Propilsilano (C3)	18	2
S9	Octilsilano (C8)	18	2
S10	Dodecilsilano (C12)	18	2
S11	Octadecilsilano (C18)	18	2

A avaliação da exsudação do óleo foi realizada através da impregnação do óleo em papel de filtro. Depois de transcorrido o tempo da reação, as microcápsulas foram filtradas e lavadas com água. Após lavagem o material sólido foi transferido para papel de filtro novo para evaporação da água. Em caso de exsudação de óleo, após secagem das cápsulas, era percebida a impregnação do mesmo no papel de filtro.

4.3. Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto à sua composição, morfologia e tamanho de partícula fazendo uso de técnicas instrumentais.

4.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de avaliar a composição química do material obtido, as análises foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. Para a caracterização dos sólidos obtidos, com o auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica manual, foram produzidas pastilhas de KBr, com aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro.

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para investigar a morfologia das microcápsulas, foram realizadas análises em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060, operando em 20kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, e em um microscópio modelo SEM Evo (Carl Zeiss Inc.), operando com 10kV, no Centro de Nanociência e Tecnologia da UFRGS. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma pequena quantidade de produto sobre uma fita de carbono fixada em um porta amostras de alumínio e posterior metalização com fina camada de ouro.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (EDX)

Para investigar a composição química do revestimento externo das microcápsulas, foram realizadas análises em um microscópio eletrônico de varredura – espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (LCNano). A amostra foi preparada pela deposição de uma pequena quantidade de produto sobre uma fita de carbono fixada em um porta amostras de alumínio e posterior metalização com fina camada de ouro.

4.3.4. Distribuição do tamanho de partícula através do Software *ImageJ*[®]

Para obter o gráfico de distribuição do tamanho de partícula de imagens obtidas por SEM foi utilizado o software de tratamento de imagens *ImageJ*[®], desenvolvido pelo *National Institute of Health – USA*.

4.3.5. Microscopia ótica digital

A fim de verificar a morfologia das partículas, com distinção de cores, amostras foram lavadas com água e transferidas para uma superfície de vidro, onde foram secas à temperatura ambiente. As análises foram realizadas em um microscópio digital TQC LD6181, com aumento de 250 vezes.

4.3.6. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Os tamanhos de partícula das emulsões foram determinados fazendo uso da técnica de DLS. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. Para o ensaio, as amostras de emulsão foram diluídas em uma proporção de 10 µL de amostra para 1 mL de água.

4.3.7. Análise por termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a fim de quantificar a proporção mássica entre revestimento e recheio das microcápsulas. As amostras foram aquecidas de 0 a 800°C em uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Como padrão comparativo foram utilizados o óleo de linhaça e a UF e sílica que foram obtidos pelos mesmos processos pelos quais foram obtidas as microcápsulas, porém sem a adição da fração hidrofóbica (óleo de linhaça, octoato de cobalto e hexadecano).

4.4. Avaliação das microcápsulas em tinta

Para avaliar o desempenho do óleo de linhaça encapsulado como auxiliar de proteção anticorrosiva em superfícies com fissuras da película de tinta, amostras de microcápsulas de UF dos experimentos C3 (processo emulsão convencional) e C4 (processo ultrassom) foram adicionados a um primer anticorrosivo base água e painéis de teste foram preparados para avaliação da resistência anticorrosiva da película de tinta aplicada.

4.4.1. Composição da tinta

As amostras de tinta utilizadas consistiram em um primer anticorrosivo epóxi à base de água e um acabamento poliuretânico de base acrílica (PU acrílico) também à base de água, que constituem um sistema de pintura com média a alta resistência à corrosão. As tintas em questão foram gentilmente cedidas pela empresa Killing SA Tintas e Adesivos e são de composição proprietária, não podendo ser divulgadas neste trabalho.

As microcápsulas foram adicionadas somente ao primer, em um teor de 5% p/p sobre a massa total da tinta. Foram utilizadas as microcápsulas do experimento C3, por se tratar do experimento realizado com o processo convencional que resultou em microcápsulas de morfologia bem definida, e do experimento C4, pois das opções obtidas pelo processo de ultrassom, esta foi que a que resultou em maior tamanho de partícula, porém, suficiente para não sobressair à espessura da película de tinta. O experimento C5 não foi utilizado pensando na futura aplicação comercial do material. À medida que o tamanho de partícula é diminuído, os custos do processo industrial para filtragem e secagem do material devem aumentar.

4.4.2. Aplicação da tinta contendo as microcápsulas

Os primers anticorrosivos contendo as microcápsulas foram aplicados em painéis de aço carbono 1020 laminado a frio, com o auxílio de pincel. Para fins comparativos, um primer sem adição de microcápsulas, designado STD, também foi aplicado seguindo o mesmo processo.

Os primers foram testados em sistemas com e sem acabamento, sendo 3 vias de cada sistema. A aplicação do acabamento foi realizada também com o auxílio de pincel, uma hora após a aplicação do primer epoxídico.

As camadas foram controladas por equipamento Elcometer 415[®] para que fossem mantidas entre 100-120 micrômetros de filme seco para primer e entre 160 e 180 micrômetros para sistemas primer + acabamento.

4.4.3. Análise da resistência à corrosão em câmara de névoa salina

A análise da resistência à corrosão foi realizada conforme a norma ASTM B117 - *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*⁸. [70]

O ensaio consiste em acondicionar os painéis de teste em câmara de névoa salina, com concentração de NaCl de 5% p/p. A câmara é mantida fechada, totalmente isolada, com a concentração de névoa dentro do especificado pela norma.

Os painéis foram pintados, conforme descrito no item 4.4.2 e foram mantidos à temperatura ambiente por 7 dias para cura completa do filme. Após este período, com auxílio de uma lâmina, uma fissura foi realizada no filme, até atingir a superfície do metal, deixando-o exposto à ação dos reagentes de corrosão. Os painéis foram então acondicionados na câmara de névoa salina.

As avaliações com relação ao desenvolvimento e infiltração de corrosão no filme a partir da fissura efetuada foram realizadas após 840 horas de exposição dos painéis à névoa salina.

⁸ ASTM: American Society for Testing and Materials.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor compreensão, os resultados dos experimentos realizados são apresentados e discutidos seguindo as mesmas subdivisões apresentadas no Capítulo 4, ou seja, discutindo em momentos distintos as obtenções com UF e as obtenções com sílica. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados de resistência anticorrosiva dos testes realizados em tinta epóxi a base de água.

5.1. Microcápsulas de UF

5.1.1. Processo de emulsão convencional

5.1.1.1. Reprodução de experimento da literatura e avaliação de condições do processo

O experimento A1 foi realizado com o intuito de servir como um padrão comparativo, uma vez que se tratava de uma reprodução de experimentos de literatura. A solução inicial mostrou-se bastante escura, de coloração castanha, mesma coloração da solução de óleo de linhaça e octoato de cobalto adicionados. Ao longo do período de reação verificou-se que a solução perdia a coloração, e, ao término das 4 horas de reação, apresentou uma coloração clara.

Após filtração, pode-se perceber visualmente que o material sólido filtrado apresentava tamanho de partícula muito maior que o esperado.

Para comparação com esta amostra, e para confirmação da reação do formaldeído com a ureia, o experimento A2 foi realizado sem a adição do óleo de linhaça. A partir deste, foi possível avaliar a coloração do polímero UF puro. A diferença na coloração entre os sólidos obtidos no experimento A1 e A2 (Figura 33) é um indicativo de que o óleo de linhaça não foi totalmente encapsulado no experimento A1.

O espectro de infravermelho obtido do experimento A2 (Figura 26) foi comparado com espectro de infravermelho da UF de literatura, e os espectros se mostraram bastante semelhantes. É possível verificar bandas de vibração da ligação

N-H em 1571 cm^{-1} , C=O em 1650 cm^{-1} , C-H em 1460 cm^{-1} , bandas em 1286 cm^{-1} e 1142 cm^{-1} da vibração da ligação C-N e uma banda larga da vibração O-H entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , confirmando a formação do polímero UF na amostra A2.

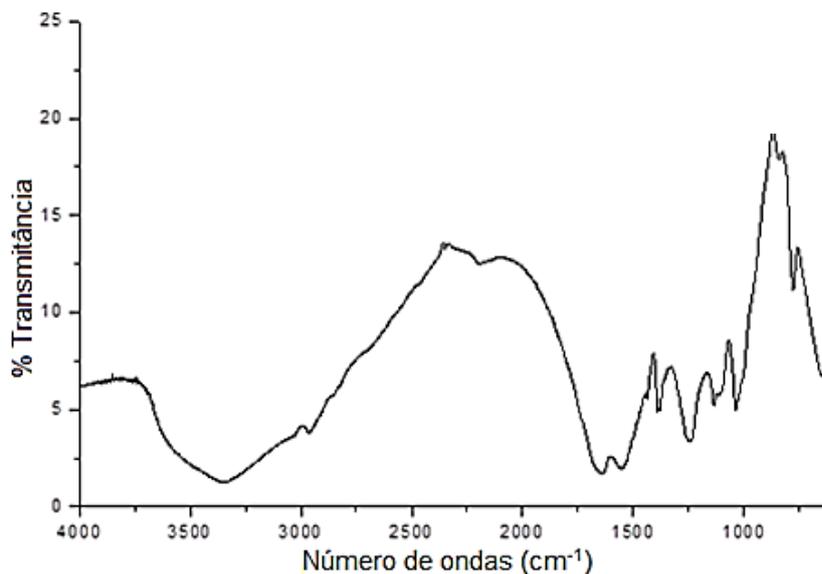


Figura 26: Espectro do produto do experimento A2.

O produto obtido no experimento A2 foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Não foi possível verificar a presença de microcápsulas e/ou partículas esferoidais, conforme descrito na literatura sobre microencapsulamento com UF (Figura 27).

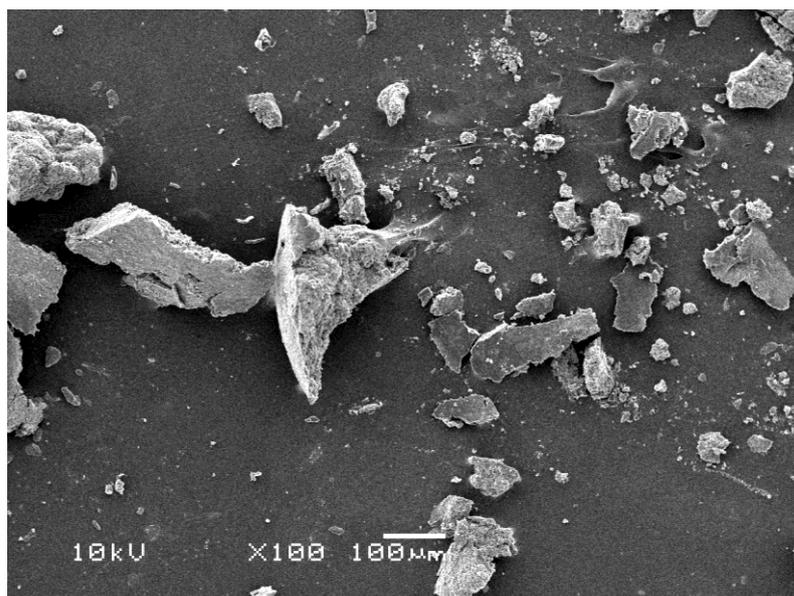


Figura 27: Imagem obtida por SEM do experimento A2.

Conforme descrito por Park *et al.*, [34] o aumento da taxa de agitação possibilitou a redução do tamanho das partículas. Logo, o experimento A3 foi realizado utilizando a velocidade máxima do equipamento (aproximadamente 10.000 rpm). Como a agitação ocasionou muita trepidação no equipamento, a reação foi interrompida após 45 minutos de reação. Mesmo assim, o produto da reação foi recolhido e analisado por SEM, onde foi possível verificar a formação de partículas esferoidais, com tamanho entre 100 e 200 μm (Figura 28).

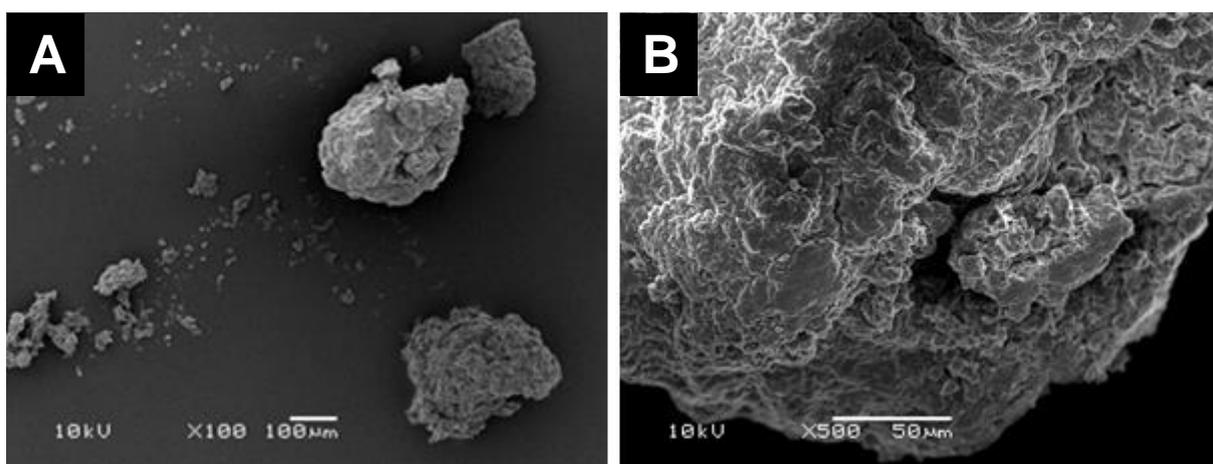


Figura 28: Imagens obtidas por SEM do experimento A3. Aproximação de 100 vezes (A) e 500 vezes (B).

O experimento A4 foi então realizado, seguindo ainda as mesmas relações do experimento A1, porém a velocidade utilizada foi 1.000 rpm. Amostras foram coletadas de 30 em 30 minutos, a fim de verificar o nível do encapsulamento do óleo no decorrer da reação.

Através da Figura 29, é possível verificar que, quanto maior o tempo de reação, mais claras são as partículas obtidas, o que deve indicar o completo encapsulamento da mistura óleo de linhaça/octoato de cobalto, confirmando a afirmativa anterior, quando comparados os experimentos A1 e A2 com relação à cor das partículas.

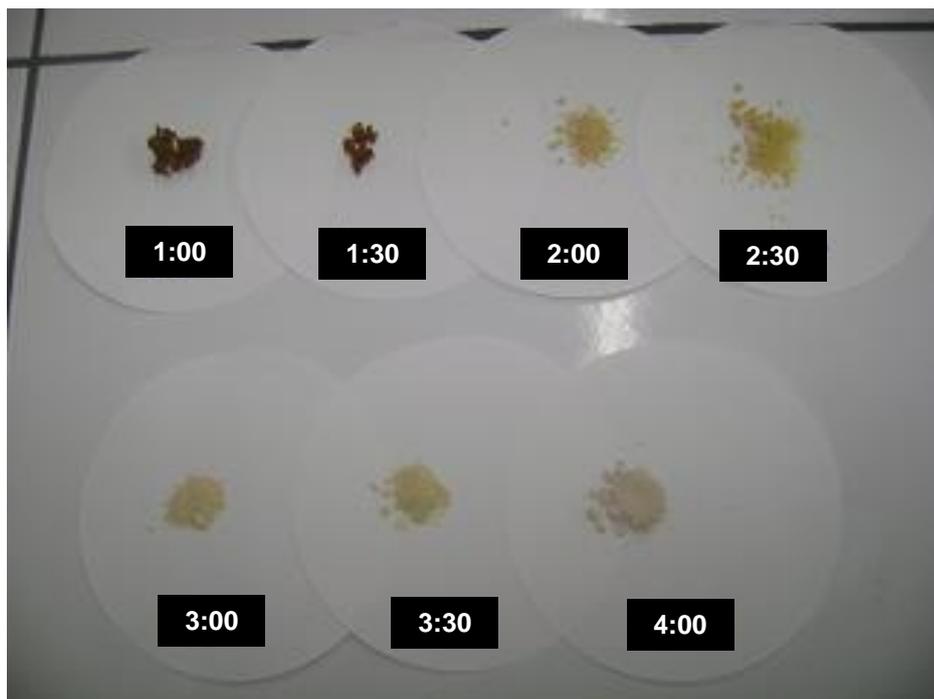


Figura 29: Amostras coletadas durante o processo do experimento A4.

As amostras coletadas após uma hora de reação, quando analisadas por SEM (Figura 30), mostram o início da formação das microcápsulas e comprovam o que foi descrito por Brown *et al.* [11] Estes autores afirmam que as microcápsulas de UF possuem a superfície interna lisa, livre de poros e inclusões e uma morfologia rugosa e porosa na superfície externa, devido à aglomeração de nanopartículas de UF.

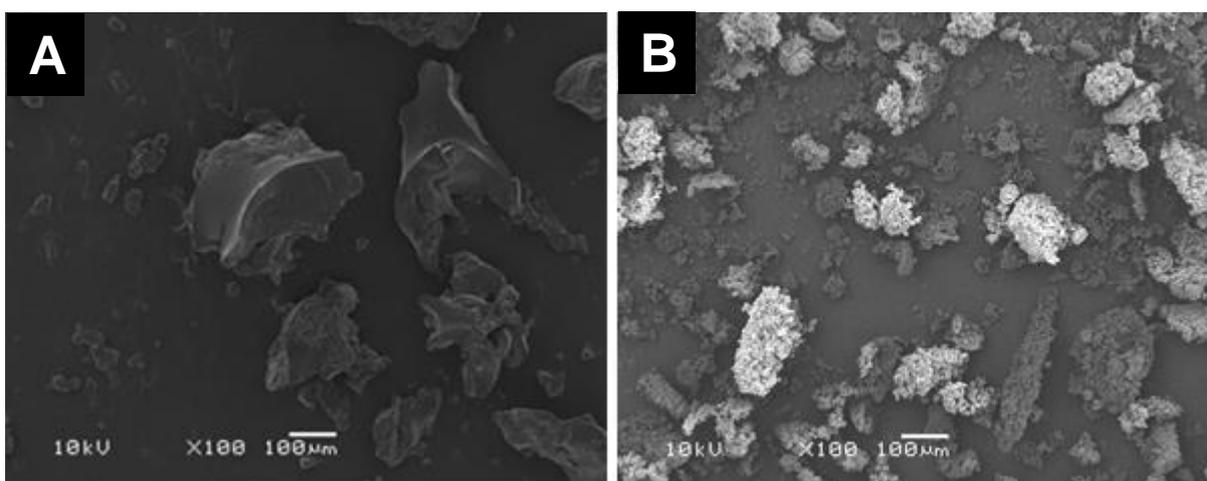


Figura 30: Análise microscópica das amostras coletadas em 1 hora (A) e 4 horas de reação (B) do experimento A4.

Através da Figura 30A foi possível verificar a região esférica interna de uma cápsula em formação. As superfícies externas encontravam-se ainda livres de qualquer acúmulo de resíduos. Já na Figura 30B, observamos as partículas formadas após 4 horas de reação e que possuem uma superfície rugosa, indicando a ocorrência de acúmulo de partículas de UF conforme indicava a literatura já citada.

No experimento A5, a influência da diluição do meio de reação foi avaliada. Os reagentes foram utilizados nas mesmas quantidades, porém em 500 mL de água, acreditando-se que uma maior diluição poderia resultar em redução do tamanho das microcápsulas. Porém, as partículas obtidas (Figura 31) eram da mesma ordem de tamanho das obtidas anteriormente.

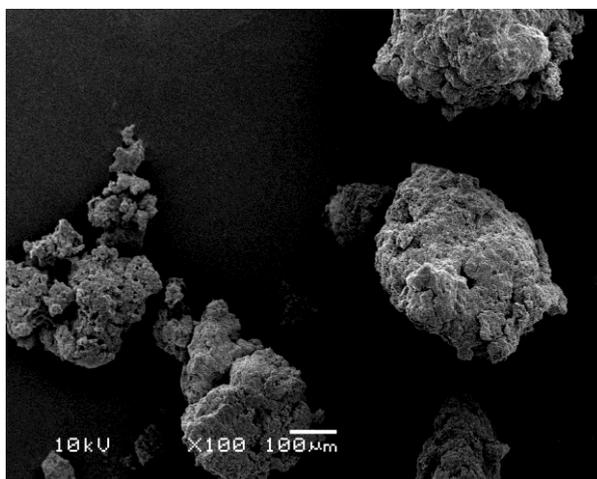


Figura 31: Análise microscópica das partículas obtidas no experimento A5.

Assim como realizado no experimento A4, o andamento da reação também foi avaliado para o experimento A5 através de coletas de amostras durante a reação. A avaliação comparativa é mostrada na Figura 32. Através da coloração dos sólidos obtidos, foi possível avaliar que a agitação de 400 rpm durante a reação não foram suficientes manter o óleo emulsionado e, conseqüentemente, permitir seu total encapsulamento.

Ao término das reações desta etapa, a coloração final das microcápsulas após horas de reação foi avaliada, a fim de identificar o melhor processo de encapsulamento.

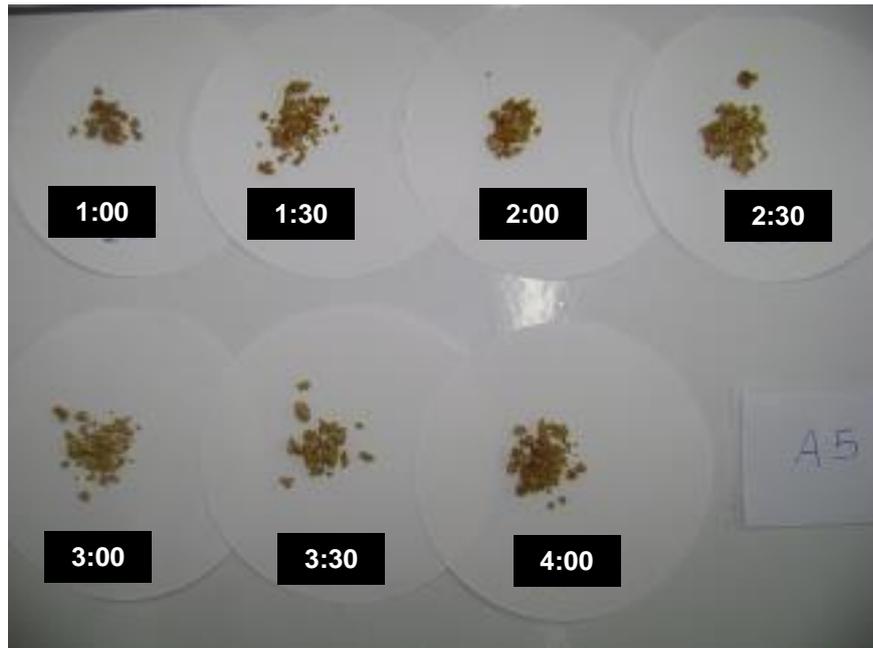


Figura 32: Amostras coletadas durante o processo do experimento A5.

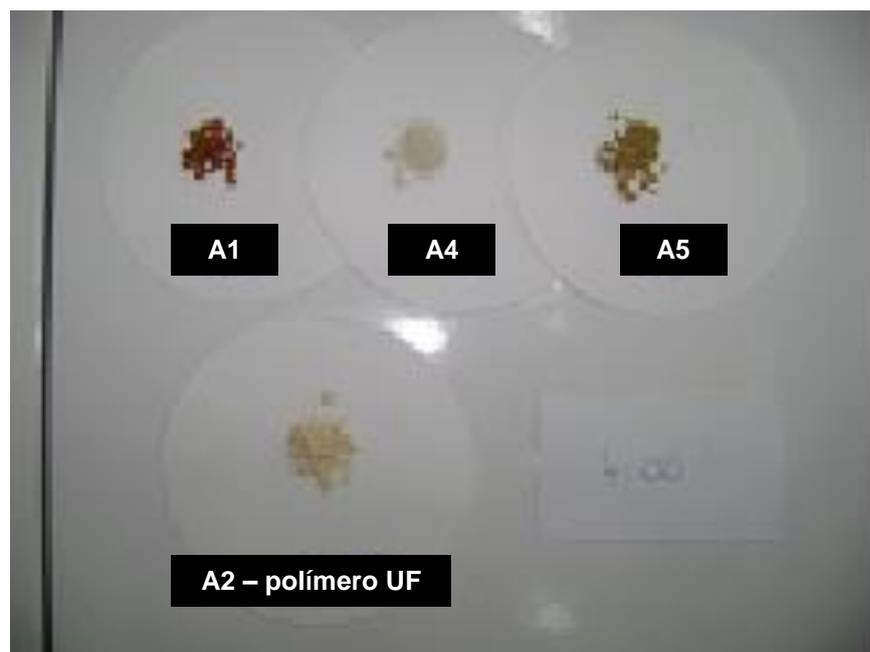


Figura 33: Amostras dos experimentos realizados para avaliação de processo, após 4 horas de reação.

O trabalho realizado demonstrou que a variação de diluição e velocidade de agitação não alterou o tamanho das partículas, porém, de acordo com a coloração final das partículas obtidas com diferentes taxas de agitação, é possível prever que quanto maior a velocidade de agitação, mais claras as partículas obtidas, ou seja, menos óleo residual na superfície das mesmas.

5.1.1.2. Variação do teor e tipo de surfactante

Com exceção do experimento B5, único experimento com utilização de SDS como surfactante, no qual era visível a flotação do óleo de linhaça, todos os demais testes apresentaram aspecto de total encapsulamento do óleo, que podia ser visto pela alteração de cor do meio reacional, indicando a ausência de óleo livre (Figura 34).

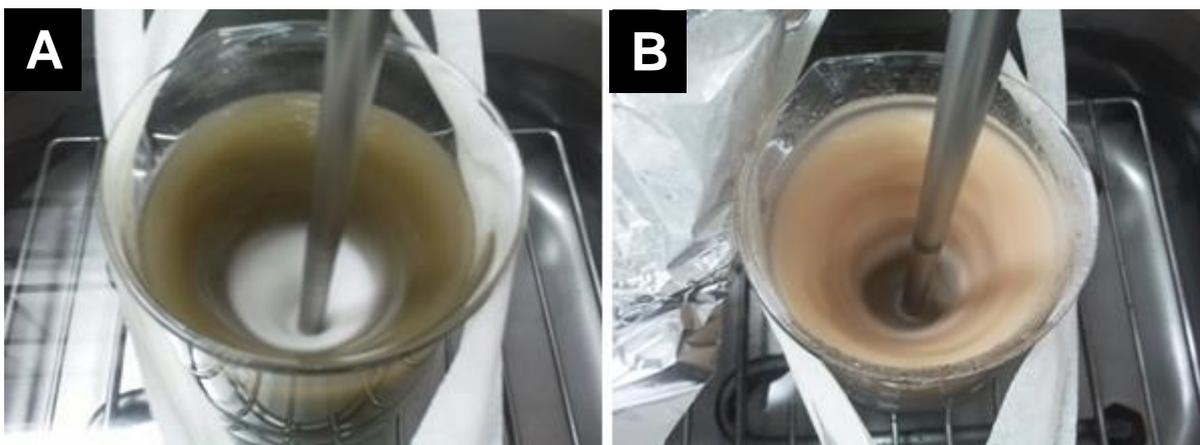


Figura 34: Aspecto do meio reacional após a adição do óleo (a) e após 4 horas de reação de encapsulamento (b).

Os experimentos da série B, com variação de teor de PVS e taxa de agitação, foram analisados por SEM a fim de avaliar a morfologia do material obtido. As imagens são apresentadas na Figura 35.

De acordo com as imagens de SEM apresentadas, verifica-se uma grande diferença na morfologia das partículas geradas, dependendo do processo utilizado para a síntese. Analisando a Figura 35A e a Figura 35B, correspondentes ao experimento B1 (1% de PVA, 1000 rpm), pode-se observar a formação de esferas bem definidas. No entanto, é possível verificar algumas partículas bastante aglomeradas. Já na Figura 35C e na Figura 35D, correspondentes ao experimento B2 (1% de PVA, 1500 rpm), podemos notar que, apenas aumentando a taxa de agitação, algumas esferas foram formadas. Porém, a aglomeração de material torna-se predominante, podendo indicar que o excesso de agitação está propiciando um nível de contato elevado entre as partículas, fazendo com que algumas aglomerem-se.

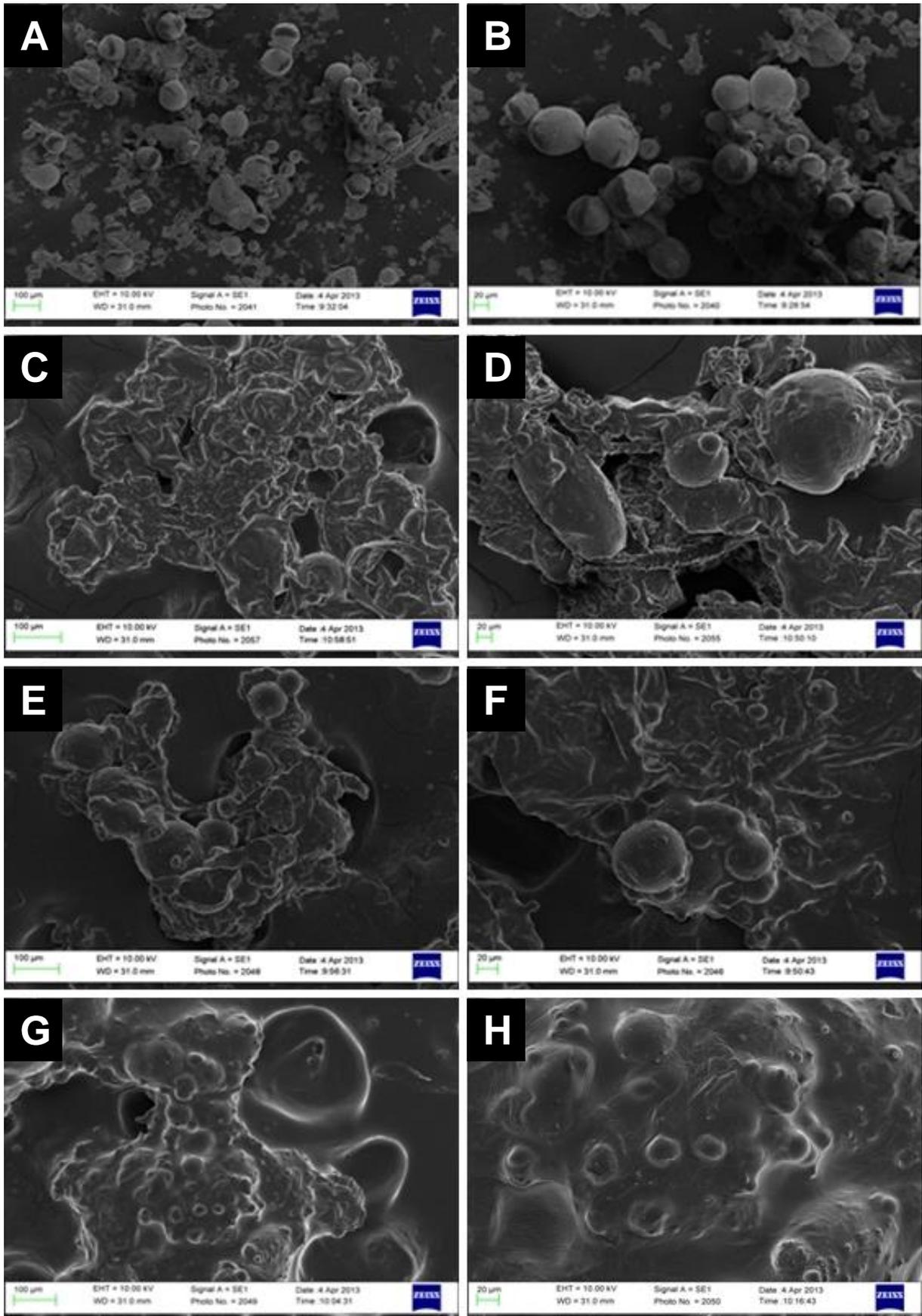


Figura 35: Imagens de SEM do experimento B1(A e B), B2 (C e D), B3 (E e F) e B4 (G e H).

Nas demais figuras (Figura 35E, Figura 35F, Figura 35G e Figura 35H), correspondentes aos experimentos B3 (2,5% de PVA, 1000 rpm) e B4 (5% de PVA, 1000 rpm), observa-se somente a presença de aglomerados. Estes aglomerados tem morfologia interessante, pois parecem ter incorporado as esferas formadas. Esta aglomeração é melhor investigada por SEM-EDX (vide item 5.2). Um comportamento semelhante, mediante aumento do teor de surfactante, foi verificado por Park *et al* [34]. Neste trabalho, os autores identificaram que, devido ao pequeno aumento de viscosidade ocasionado pelo excesso de surfactante, o tamanho de partícula das microesferas obtidas aumentava à medida que o teor de surfactante era aumentado, indicando início de aglomeração das partículas.

Através das imagens também se percebe uma tendência de redução do tamanho destas esferas, mesmo estando dentre os aglomerados, conforme o teor de surfactante foi sendo aumentado. Estes resultados confirmam a hipótese de obtenção de gotículas de óleo de menor tamanho para posterior recobrimento com UF.

Conforme comentado anteriormente, o experimento 5B não apresentou boa resposta para este processo, pois era visível a separação do óleo ao término das 4h de reação. Este resultado é explicado devido à diferença do tipo de estabilização de cada um dos surfactantes. O PVA, como já discutido no item 2.3.2.1 deste trabalho, realiza a estabilização da emulsão através de proteção coloidal, onde o surfactante está inserido na gotícula estabilizada, enquanto o SDS trabalha com estabilização eletrostática, cuja estabilização ocorre pela atração entre gotícula e surfactante. Devido à alta taxa de cisalhamento, a atração do SDS com a gotícula de óleo foi rompida, desestabilizando a emulsão, fazendo com que o óleo de linhaça ficasse livre, ou seja, em fase separada da água, não ocorrendo encapsulamento.

5.1.1.3. Uso de ultrahidrófobo

Conforme afirmado anteriormente, a utilização do hexadecano como ultrahidrófobo tem sido muito comum em técnicas de miniemulsão, [32] [36] [40] porém neste trabalho também foi testada em emulsão convencional a fim de evitar a transferência de massa entre as gotículas de emulsão.

Conforme descrito por Blaiszik, [48] a utilização de ultrahidrófobo permite a redução do tamanho de partícula das microcápsulas, através da redução da pressão interna da gota de óleo. Através do experimento C3, além da redução do tamanho de partícula, também foi possível verificar que as microcápsulas apresentaram morfologia esférica e apresentaram-se totalmente isoladas, conforme pode ser observado na Figura 36.

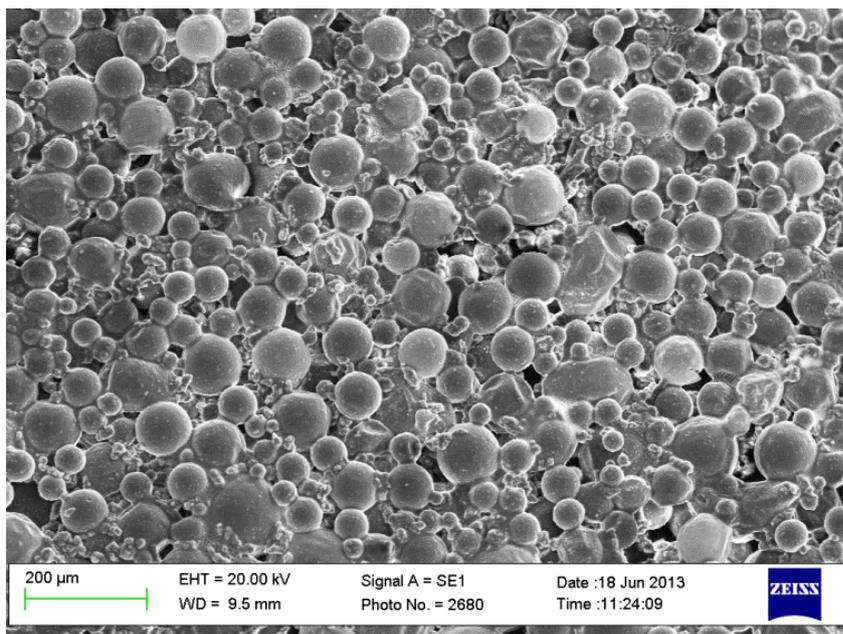


Figura 36: Imagens de SEM do experimento C3.

A explicação para esta mudança de aspecto está no desfavorecimento de *Ostwald ripening*. Na ausência do ultrahidrófobo, as gotas formadas interagem entre si e realizam a transferência de massa das gotas menores para as gotas maiores. Em função do dinamismo deste processo, o recobrimento das gotas ocorre de forma desordenada, gerando grandes aglomerados de recheio e revestimento das cápsulas.

Quando utilizado um ultrahidrófobo, a transferência de massa não ocorre, ou seja, as gotas de óleo emulsionadas, uma vez formadas, se mantêm do mesmo tamanho. Assim são obtidas gotas mais estáveis, que são revestidas de forma mais ordenada, gerando cápsulas com morfologia mais definida e evitando aglomeração de material.

Em função do formato esférico bem definido, foi possível a contagem do tamanho de partícula através do software de tratamento de imagens *ImageJ*[®]. O

gráfico de distribuição do tamanho de partículas, obtido através da medição de 290 partículas, é apresentado na Figura 37.

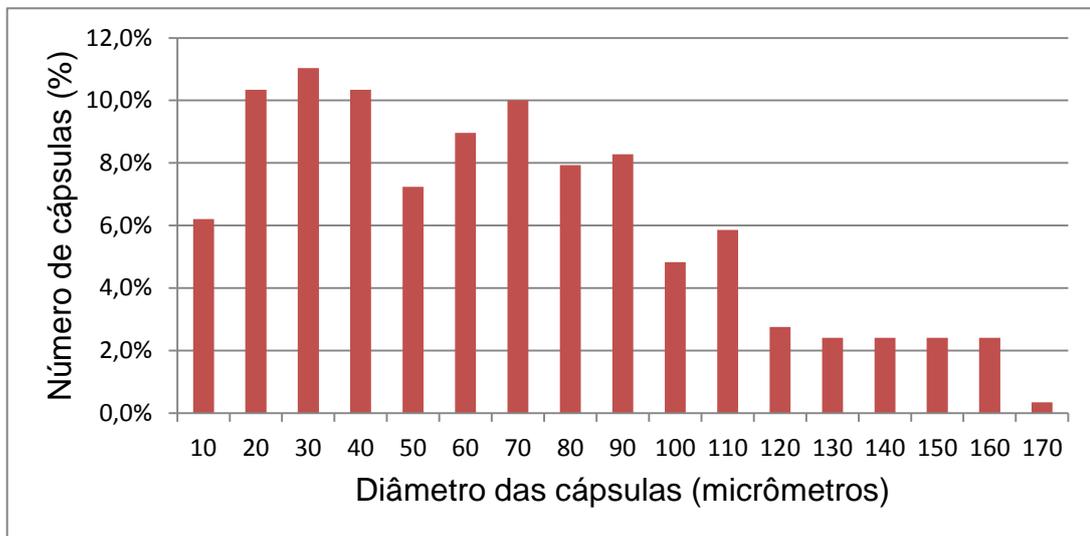


Figura 37: Distribuição dos tamanhos de partícula do experimento C3.

De acordo com a Figura 32, observa-se uma distribuição larga do diâmetro das cápsulas. Com base no tratamento de dados realizado também foi possível calcular que o tamanho médio de partícula (d_{50}) deste experimento foi de 68 micrômetros.

Também para o experimento C3, em busca de imagens (Figura 38) que reproduzissem seu aspecto esférico, através de um microscópio digital, foram obtidas imagens com aproximação de 200 vezes.

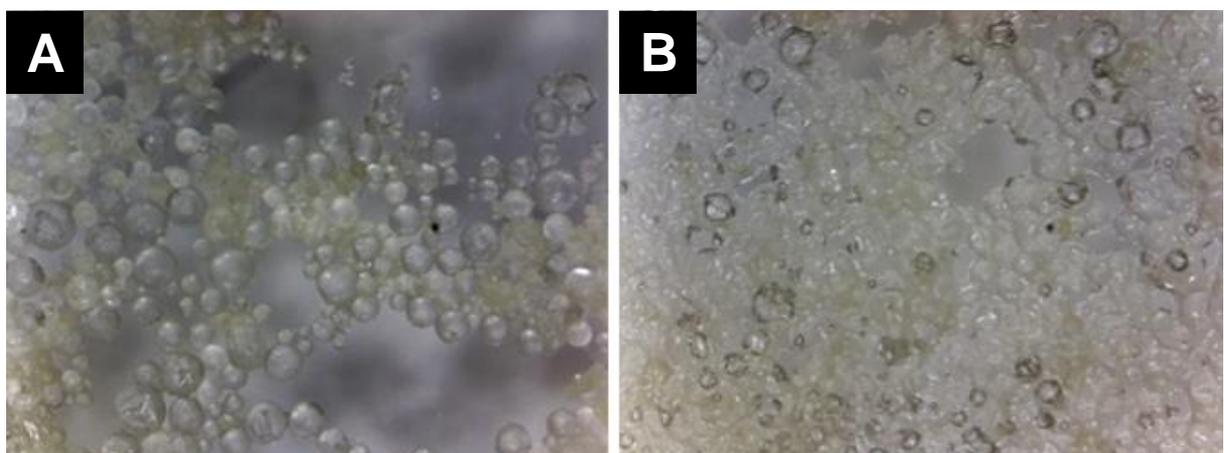


Figura 38: Imagens do experimento C3 obtidas por microscópio óptico. Microcápsulas depositadas sobre lâmina de vidro (A) e microcápsulas rompidas (B).

As imagens mostram as microcápsulas obtidas, com seus diversos tamanhos de partícula em formato esferoidal e também a mesma lâmina após compressão das microcápsulas com outra lâmina de vidro, onde é possível visualizar as microcápsulas rompidas e o óleo preenchendo os espaços entre as microcápsulas, comprovando que as microcápsulas estavam preenchidas com óleo.

5.1.1.3.1. Mapeamento da composição das microcápsulas por EDX

A fim de identificar a composição do revestimento das microcápsulas de UF, a amostra C3 foi analisada por EDX. Através desta análise foi possível realizar uma varredura em busca da presença dos materiais que foram utilizados na obtenção destas microcápsulas. As imagens da varredura são mostradas na Figura 39.

Foi realizada varredura para os componentes do polímero de UF (C, O e N) e para o Co, adicionado na forma de octoato de cobalto junto ao óleo de linhaça. Além disso, também foi analisada a presença de Cl, adicionado na forma de cloreto de amônia para estabilização do pH.

As imagens deixam clara que a presença de C, O e N segue exatamente a morfologia das microcápsulas, indicando que o polímero de UF realmente está na porção exterior das microcápsulas. Também através das imagens foi identificada a presença de Co de forma aleatória, ou seja, sem seguir o formato das microcápsulas. Isto é um indício de que o octoato de cobalto não foi totalmente encapsulado. Este material possivelmente, em função do seu carácter hidrofóbico, está circundado de óleo também não encapsulado.

Já a presença de Cl foi verificada somente na região onde foi visualizada a formação de pequenos cristais. Estes são, provavelmente, cristais do sal cloreto de amônio que permanecem em solução em água, e não participam da reação, vindo a se depositar nas paredes das microcápsulas caso não sejam totalmente removidos por lavagem.

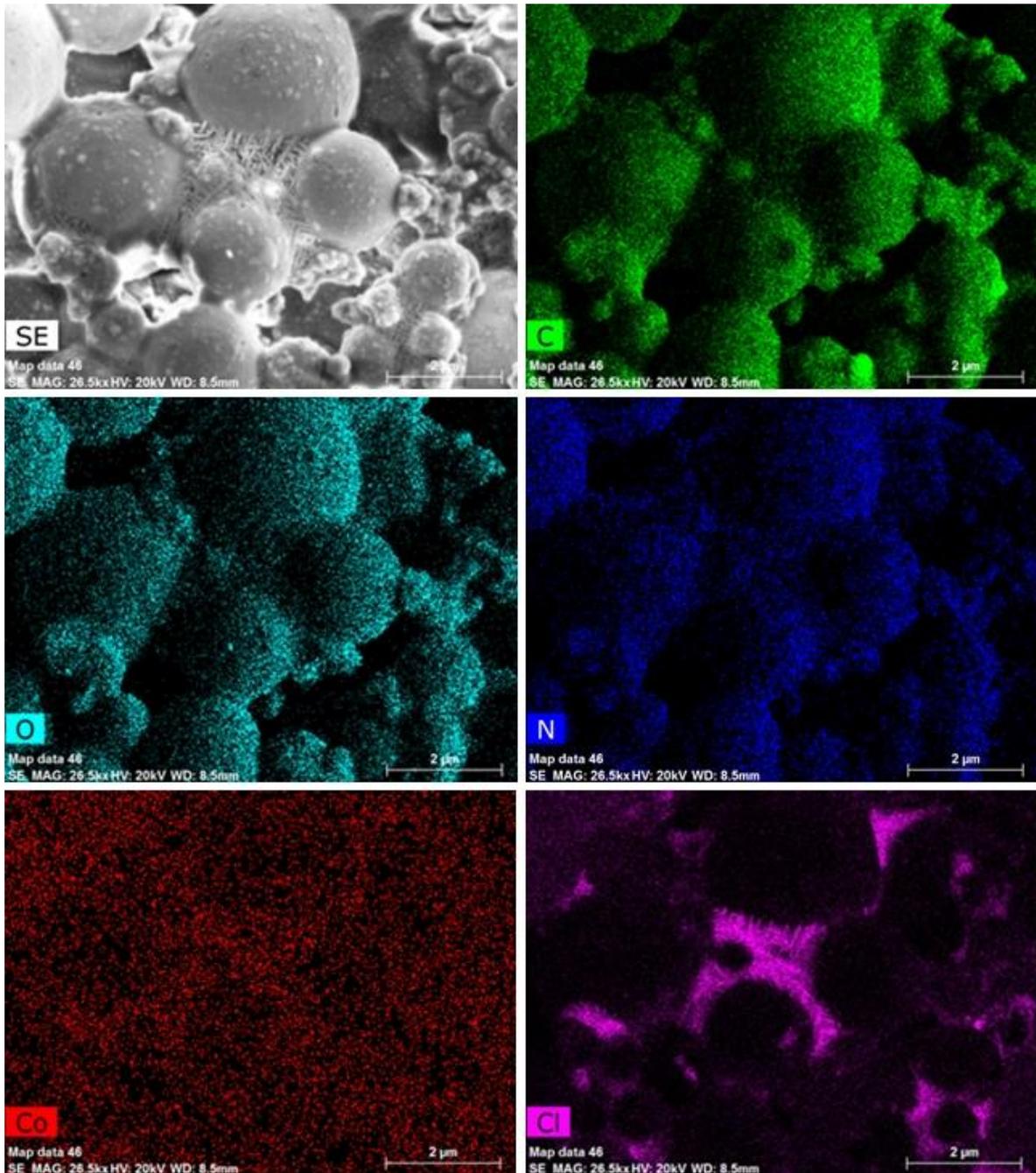


Figura 39: Análise por EDX da amostra C3, onde SE é a imagem original, C é o mapeamento de carbono, O é o mapeamento de oxigênio, N é o mapeamento de nitrogênio, Co é o mapeamento de cobalto e Cl é o mapeamento átomos de cloro. Os pontos coloridos indicam uma maior concentração do elemento mapeado.

5.1.1.4. Otimização do processo convencional após ensaios exploratórios

Após verificadas as contribuições do agente osmótico, se fez necessário avaliar se a utilização do mesmo proporcionaria estabilidade às partículas obtidas com altos teores de surfactante e altas taxas de agitação, condições necessárias para a redução do tamanho de partícula.

Conforme descrito na Tabela IX, os experimentos foram realizados com ultrahidrófobo, variando os teores de PVA, que se mostrou a melhor opção de surfactante em testes anteriores, e a taxa de agitação.

A Figura 40 mostra as imagens obtidas por SEM dos experimentos realizados. Comparando os experimentos C3 e C6, é possível avaliar que o aumento do teor de surfactante de 1% para 5%, em agitação de 1000 rpm, prejudica porém permite a formação de microcápsulas, apenas em quantidade reduzida com relação ao teor padrão de 1%. Por outro lado, independente do teor de surfactante, a agitação de 2000 rpm inviabiliza a formação de microcápsulas de morfologia bem definida, como pode ser visto nas figuras dos experimentos C7 e C8. Também é possível acrescentar que, dentre os últimos experimentos citados, percebe-se a presença de pequenas esferas pouco definidas e aglomeradas na imagem do experimento C7, enquanto na imagem do experimento C8, não é possível visualizar esferas, levando à conclusão de que a taxa de agitação tem maior impacto na obtenção das microcápsulas do que o teor de surfactante.

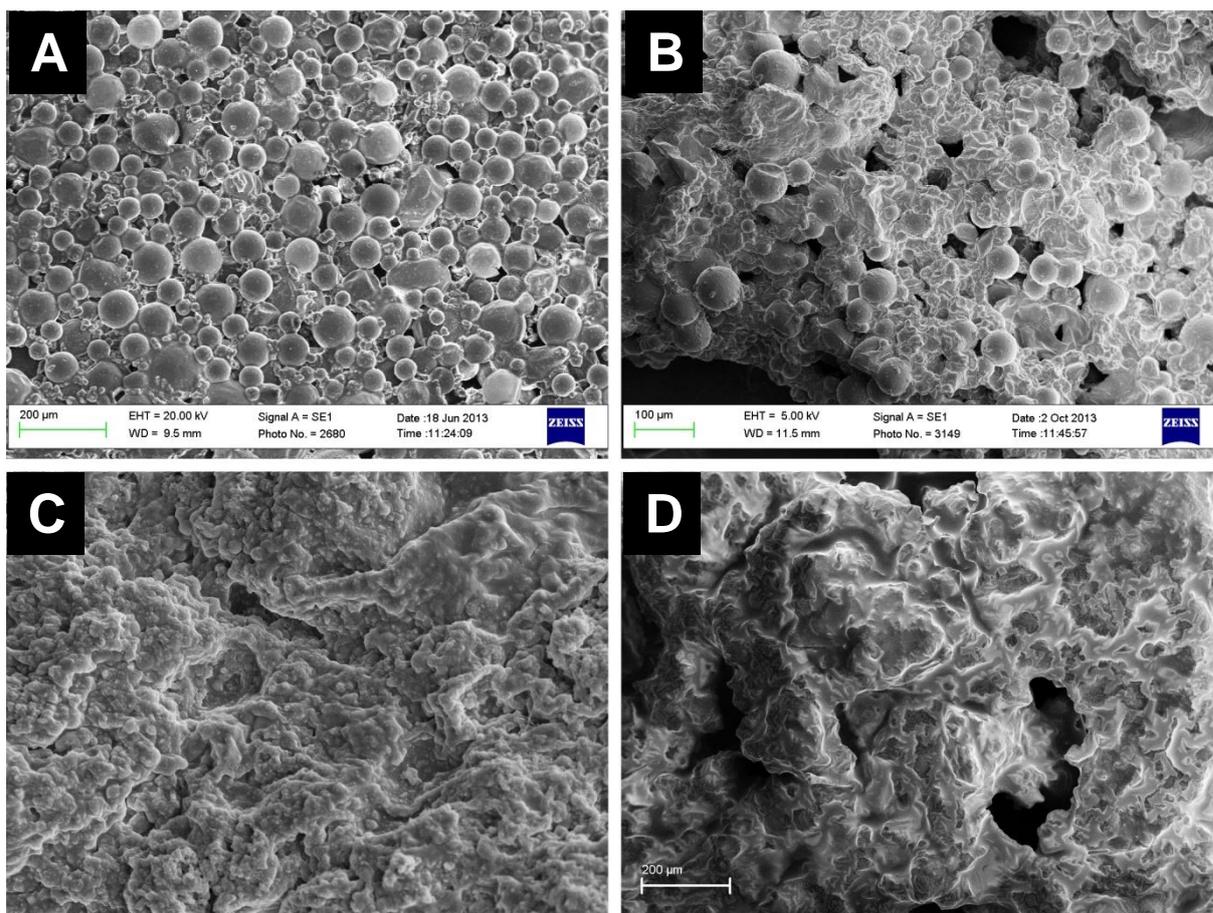


Figura 40: Imagens de SEM obtidas dos experimentos C3 (A), C6 (B), C7 (C) e C8 (D) realizados para otimização da obtenção de microcápsulas de UF.

A resposta do teor de surfactante e taxa de agitação com relação à formação das microcápsulas também foi verificada através de um simples planejamento fatorial (dois níveis, dois fatores ; 2^2). Através do cálculo dos efeitos foi possível identificar que quanto maior o teor de surfactante e maior a taxa de agitação, pior será a formação das microcápsulas. Porém, dentre os dois fatores, o de maior resposta é a taxa de agitação, que contribuiu à aglomeração de partículas. Os efeitos das variáveis são apresentados na Figura 41, onde a resposta à formação das cápsulas é apresentada na forma de notas atribuídas à morfologia e aglomeração das microcápsulas.

Este comportamento tem grande importância para a sequência do trabalho, uma vez a redução do tamanho de partícula das microcápsulas é importante para propiciar o uso das mesmas em películas mais finas de tinta e já não se pode ter como ferramenta uma maior taxa de agitação, ferramenta usada por Park [34].

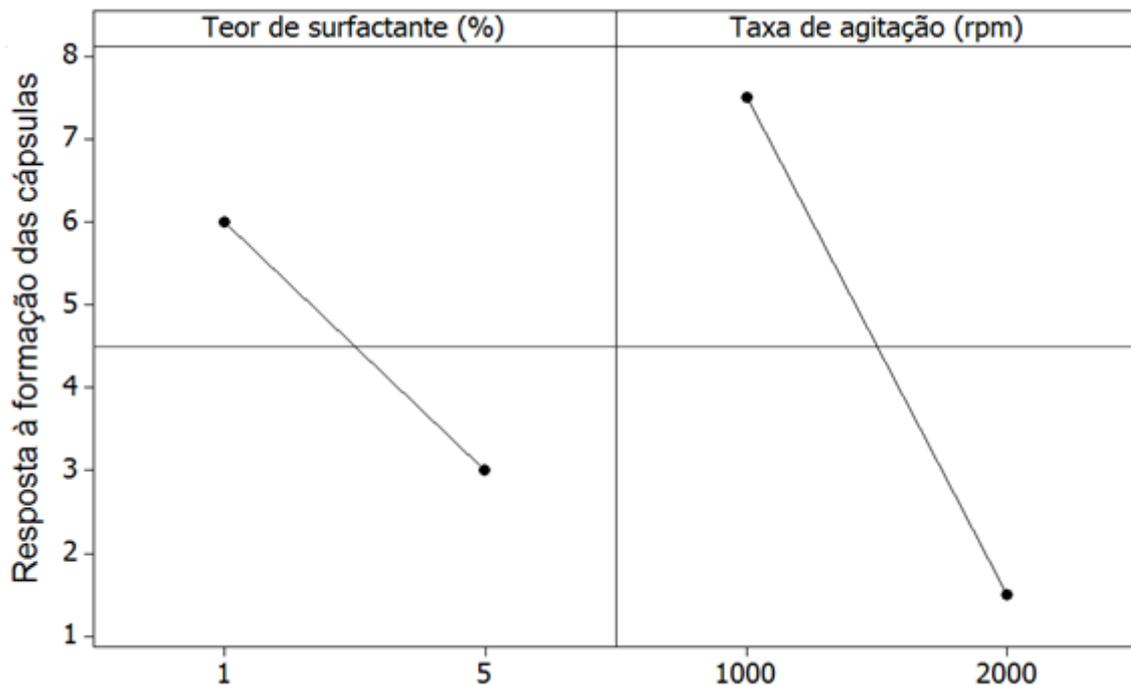


Figura 41: Efeitos dos fatores teor de surfactante e taxa de agitação na obtenção das microcápsulas.

5.1.2. Processo ultrassom

Buscando redução do tamanho de partícula das microcápsulas e tendo identificado que a agitação mecânica em excesso prejudica a formação das microcápsulas, novos experimentos foram realizados através de um processo diferente, utilizando o ultrassom como ferramenta para obter uma emulsão de óleo de linhaça com menor tamanho de partícula possível para então ser recoberto por UF.

Após este processo, foi possível perceber pela primeira vez uma emulsão de óleo opaca, ou seja, um forte indicativo de que a emulsão havia sido obtida em menor tamanho de partícula do que havia sido obtida anteriormente.

A diferença de aspecto dos meios de reação após o processo de emulsão, pouco antes da adição do formaldeído, pode ser visualizada na Figura 42.

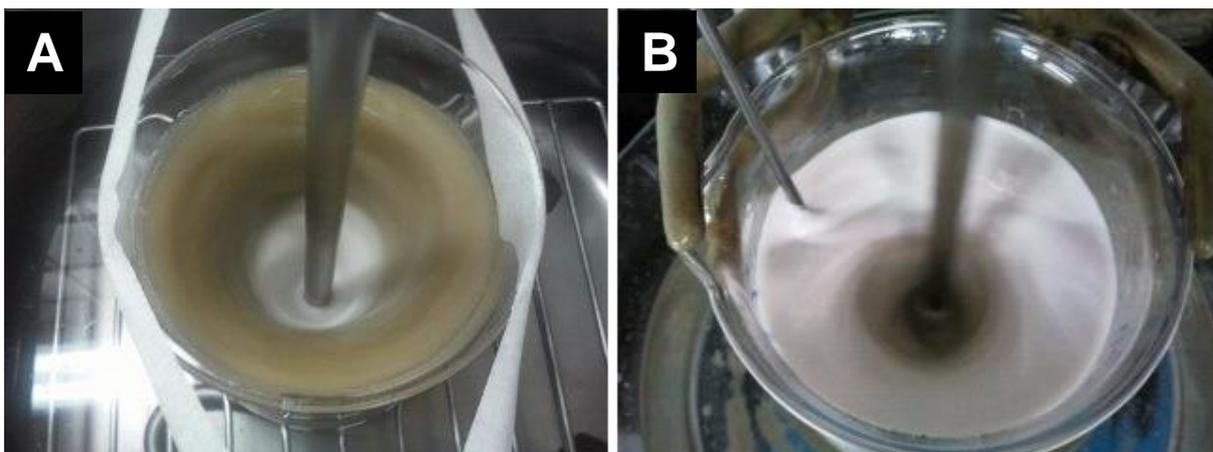


Figura 42: Aspecto do meio de reação antes da adição do formaldeído dos processos por agitação mecânica (A) e por ultrassom (B).

Através destes testes também foi possível confirmar a eficiência da estabilidade da emulsão de acordo com o teor de surfactante. Embora ambos experimentos, C4 (1% de PVA) e C5 (5% de PVA), tenham ficado com aspectos muito semelhantes inicialmente, após 168h do emulsionamento, foi percebida separação de fases da emulsão C4, enquanto a emulsão C5 manteve-se intacta (Figura 43).

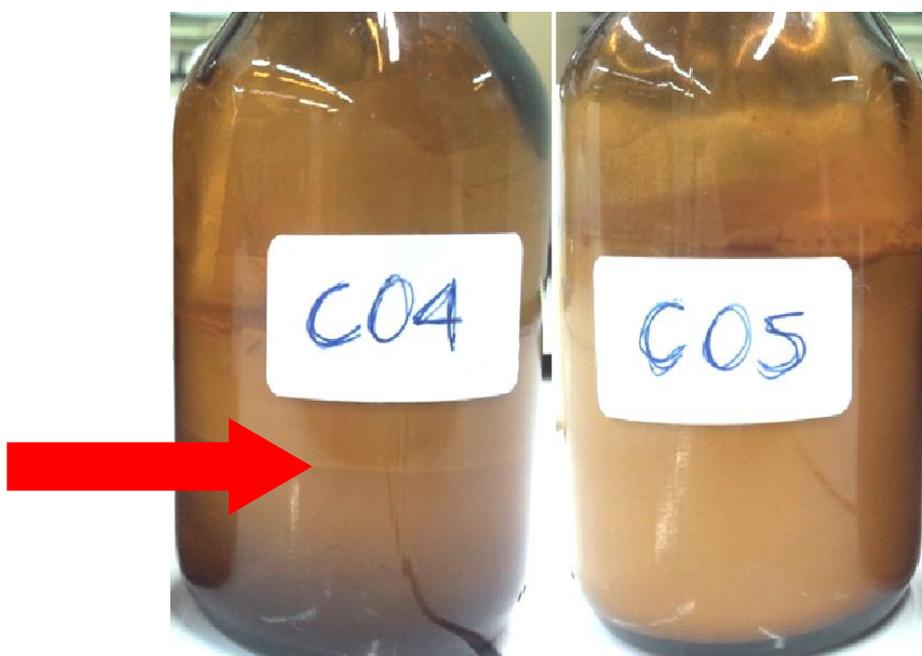


Figura 43: Separação do experimento C4 após 168h do emulsionamento. O experimento C5 não apresenta separação.

Independente do resultado da avaliação de estabilidade das emulsões obtidas por ultrassom, as emulsões C4 e C5 foram encapsuladas com UF e avaliadas por SEM, conforme pode ser visualizado na Figura 44.

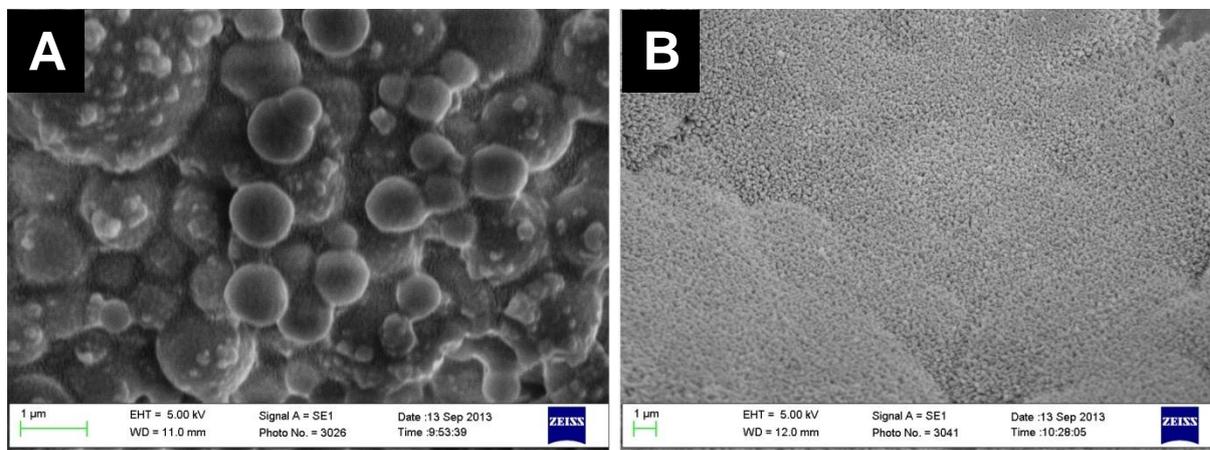


Figura 44: Imagens de SEM dos experimentos C4 (A) e C5 (B) obtidos pelo processo de ultrassom.

Através das imagens obtidas, fica claro que este processo resulta em microcápsulas com menores tamanhos de partícula. Também é necessário destacar, que o menor tamanho de partícula foi obtido com o experimento com maior teor de surfactante (C5). A imagem mostra um leito de pequeníssimas esferas, as quais o microscópio não teve definição suficiente para gerar imagens mais aproximadas.

Fazendo uso da imagem bem definida do experimento C4, foi possível realizar a contagem do tamanho de partícula através do software de tratamento de imagens *ImageJ*[®]. O gráfico de distribuição do tamanho de partículas, obtido através da medição de 50 partículas, é apresentado na Figura 45. Além disso, foi possível também calcular que o tamanho médio das partículas era de 0,9 µm. Desta forma, fica comprovada a eficiência do processo de ultrassom para a obtenção de partículas de tamanho reduzido.

Com o objetivo de quantificar o tamanho de partícula do material através de um método alternativo, a emulsão obtida no experimento C4 teve o tamanho de suas gotículas medido pela técnica de DLS. O gráfico com a distribuição do tamanho de partícula é apresentado na Figura 46. Também foi possível calcular que o diâmetro médio das partículas, através desde métodos, era de 2,6 µm.

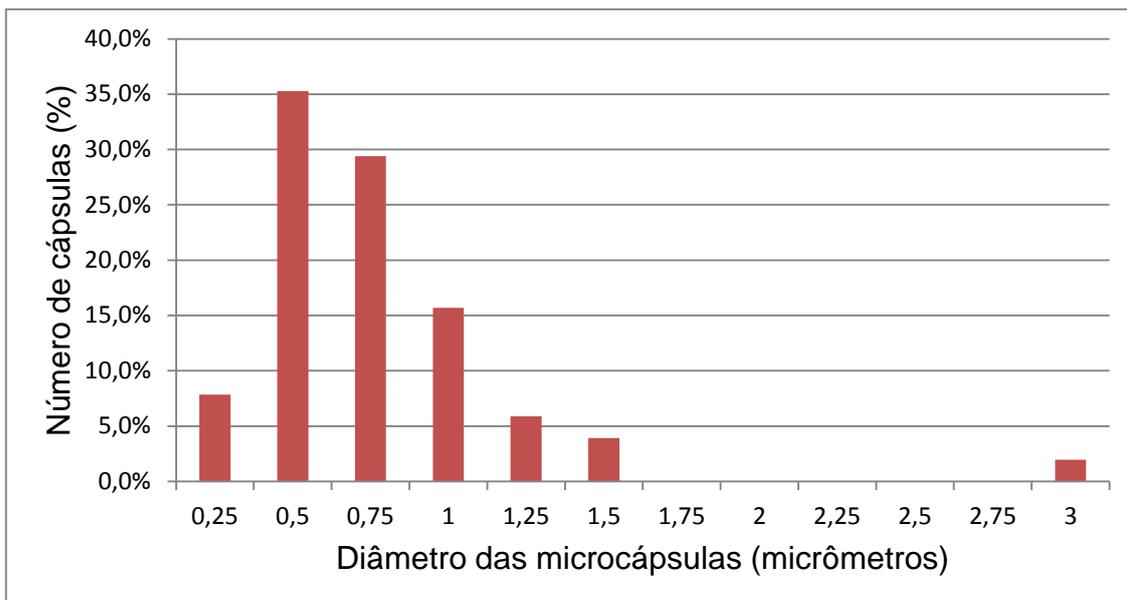


Figura 45: Distribuição dos tamanhos de partícula, obtida por MEV, do experimento C4.

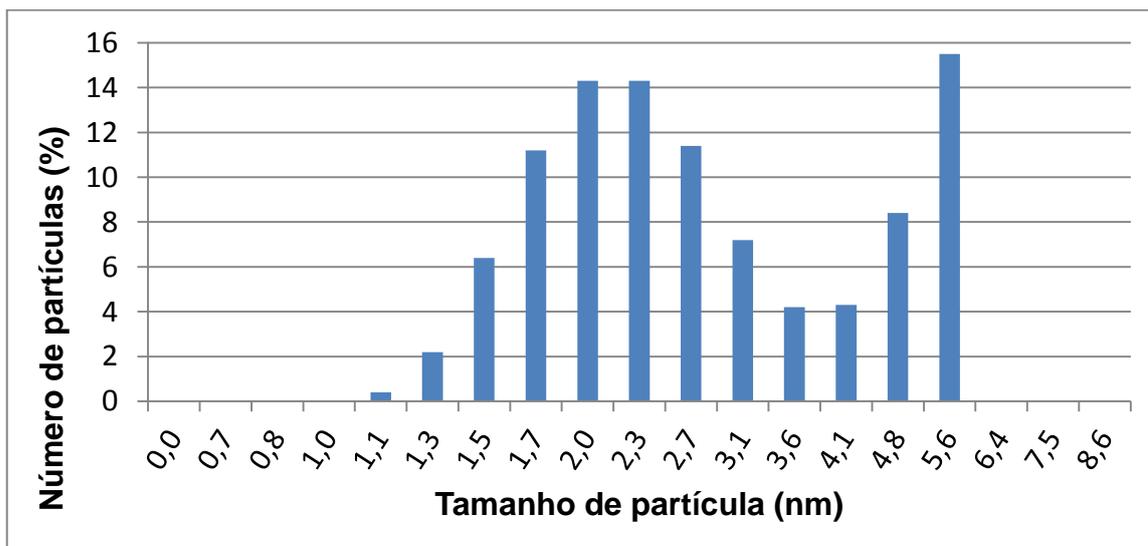


Figura 46: Distribuição do tamanho de partícula, obtida por DLS, da emulsão precursora do experimento C4.

Ao realizar a análise comparativa entre os dois métodos, foi possível verificar que os tamanhos de partículas apresentam distribuições diferentes. O motivo desta diferença deve-se a dois fatores importantes:

- O fato de a contagem por imagem de SEM considerar apenas uma pequena fração de amostra.

- O fato de a emulsão C4 não ser estável por muito tempo. Como o intervalo entre a obtenção da emulsão e a análise por DLS foi de praticamente 1 semana, é possível que as gotículas tenham coalescido, formando gotículas maiores.

5.1.3. Estudos para redução da exsudação de óleo das microcápsulas

Inicialmente, quando os experimentos iniciais eram secos, percebia-se a presença de material oleoso na superfície dos sólidos, o que indicava que o óleo estava sendo liberado através das paredes das microcápsulas. Dois experimentos foram realizados a fim de reduzir a exsudação do óleo e os resultados são apresentados na Figura 47.

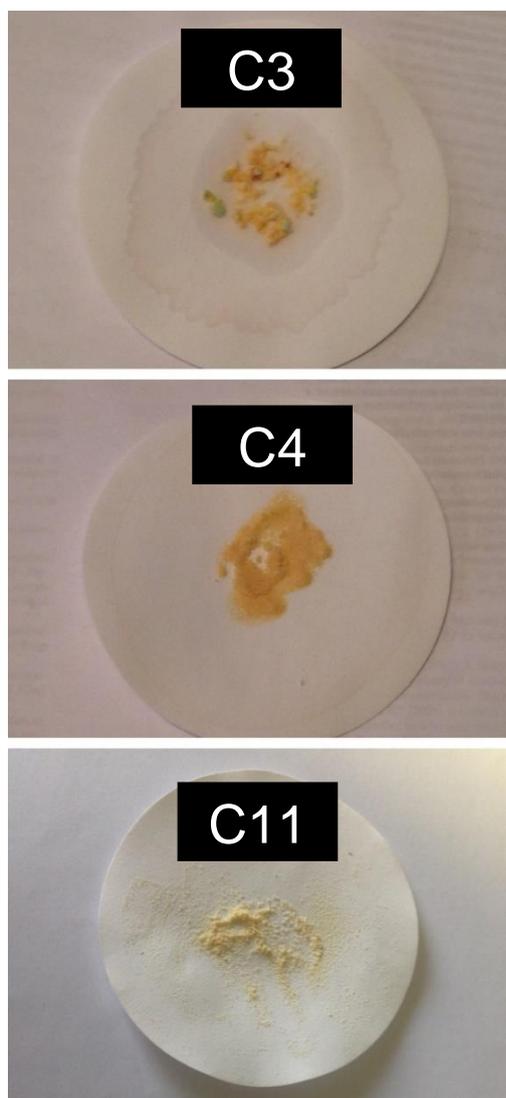


Figura 47: Avaliação da exsudação de óleo das microcápsulas obtidas nos experimentos C3, C4 e C11.

O primeiro experimento tratava-se da mesma fórmula do experimento C3, porém com processo de ultrassom. Foi possível perceber que o experimento C3 apresentou grande impregnação de óleo no papel de filtro, o que indica que o óleo de linhaça está sendo liberado através das paredes das cápsulas ou até mesmo poderia estar do lado externo das cápsulas, sendo este um indicativo de que uma parte do óleo não foi corretamente emulsionada, ou seja, não foi recoberta por UF.

O experimento C4 foi avaliado com relação à exsudação com o objetivo de verificar se o processo de ultrassom teria algum benefício com relação a este problema. Também foi avaliada a possibilidade de formação de uma parede de cápsulas mais espessa, através do experimento C11. Assim, foi possível verificar que o processo de ultrassom trouxe benefícios para a obtenção das cápsulas. Ambos experimentos, após secagem, não apresentaram exsudação do óleo. Com este processo, em função de uma maior estabilização das gotículas de óleo, todas devem ter sido revestidas por UF, gerando uma parede impermeável ao óleo.

5.2. Microcápsulas de sílica

5.2.1. Processo emulsão convencional

O experimento S2 foi analisado por SEM. Através das imagens, apresentadas na Figura 48. É possível verificar a formação de microcápsulas de morfologia ovalada, diferentes das obtidas com UF.

A fim de realizar uma reação até o ponto de gelificação da reação, o teor de água foi reduzido de 250 mL para 100 mL nos experimentos S3 e S4. O teor de óleo de linhaça foi variado nestas duas amostras, 40 mL no experimento S3 e 20 mL no experimento S4, a fim de avaliar diferenças na formação das microcápsulas. O experimento S3 foi levado à gelificação, que ocorreu após dois dias de reação, e então a amostra tal qual foi depositada em um *stub* para avaliação por SEM.

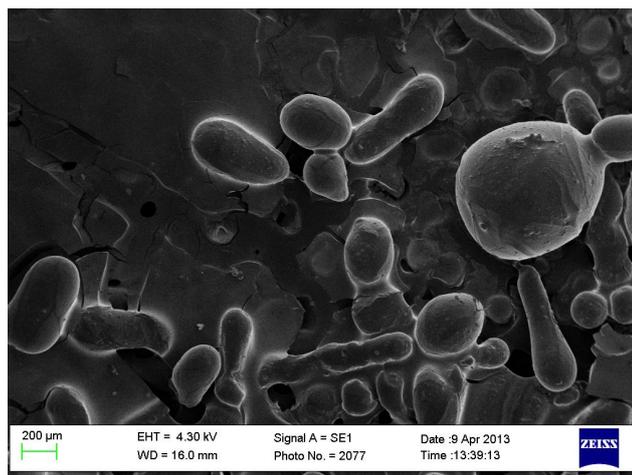


Figura 48: Imagens de SEM de partículas obtidas através do experimento S02.

Na imagem de SEM obtida do experimento S03 é possível visualizar a formação, do que parece ser um aglomerado de esferas, cujo aglomerante pode se tratar do mesmo material formador das esferas, semelhante ao que ocorreu com os experimentos B2, B3 e B4, nos testes com UF (Figura 49).

O experimento S04 foi realizado com o objetivo de formar esferas mais definidas através da redução do teor de óleo com relação ao teor de TEOS. Como o experimento S03, o experimento S04 também apresentou grandes aglomerados, o experimento S04 teve a avaliação por SEM realizada com uma amostra coletada após 24 horas de reação (assim como no experimento S02).

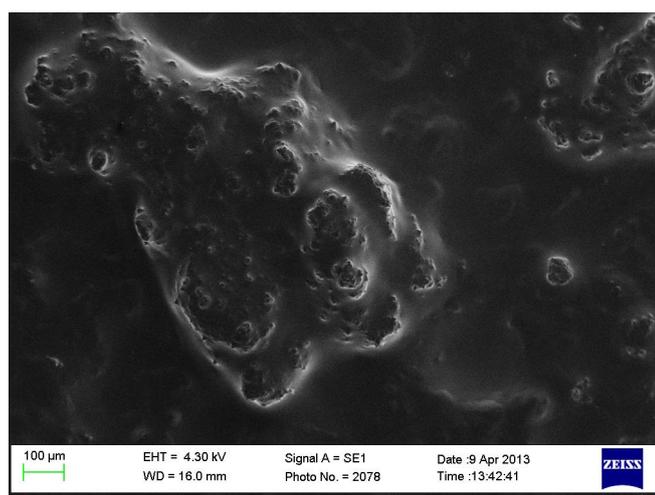


Figura 49: Imagens de SEM de partículas obtidas através do experimento S03.

Para verificar se o material aglomerado tratava-se do mesmo material das esferas ou, simplesmente, por óleo exsudado e/ou residual de reação, fez-se uso de

metodologia SEM-EDX, onde foi possível verificar um maior estado de aglomeração e também foi possível verificar que o material aglomerador é composto basicamente por silício (Figura 50), confirmando que a porção externa do aglomerado é composta por sílica. Este comportamento de aglomeração das partículas por excesso de agitação e/ou cisalhamento foi descrito por Kawaguchi e Ono. [71]

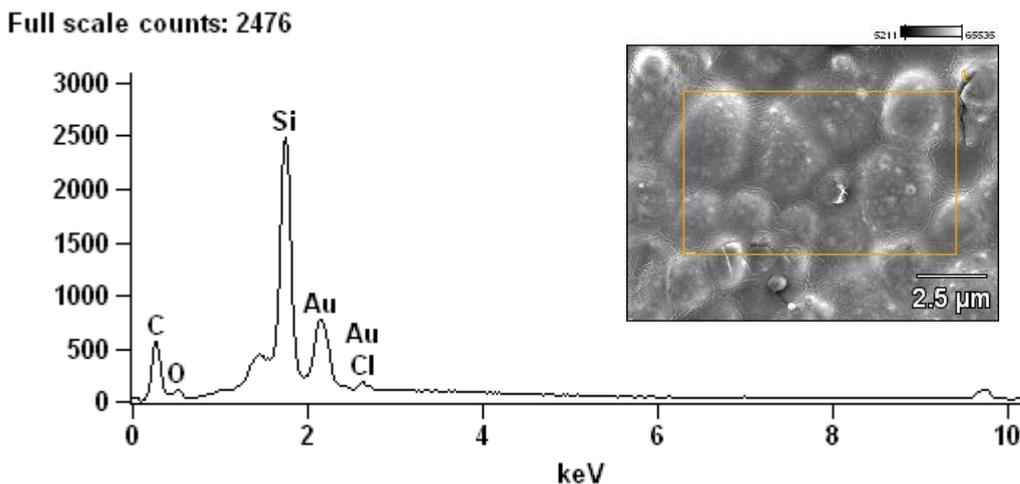


Figura 50: Plotagem da contagem realizada por SEM-EDX do experimento S04.

5.2.1.1. Utilização de ultrahidrófobo

Assim como realizado para as microcápsulas de UF, o uso de um ultrahidrófobo foi testado para melhorar a homogeneidade da morfologia das microcápsulas.

Conforme pode ser visualizado na Figura 51, o ultrahidrófobo auxiliou na obtenção de microcápsulas bem definidas. O que também pode ser verificado nesta imagem é que as microcápsulas de sílica não se mostraram tão resistentes quanto às capsulas de UF, pois todas apresentam rompimento. Este rompimento provavelmente foi causado pela ação do vácuo da câmara de amostras do microscópio.

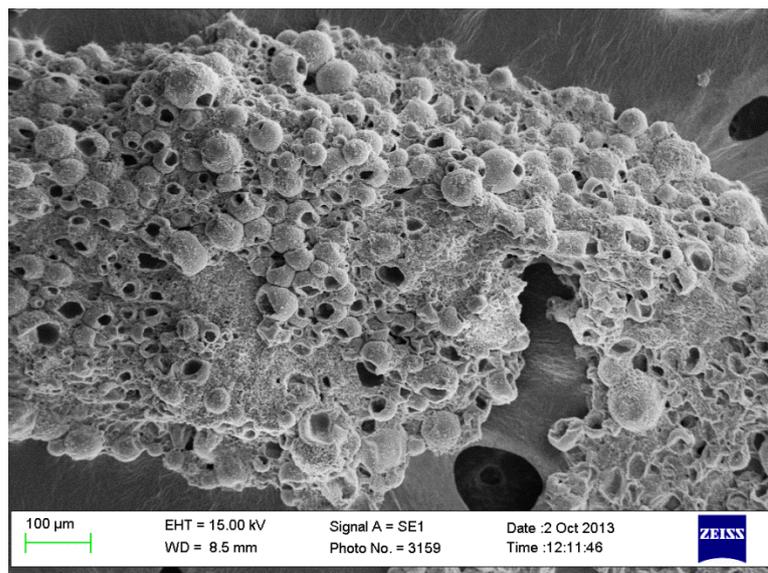


Figura 51: Imagem de SEM do experimento S6.

O rompimento das microcápsulas permitiu a visualização da superfície interna e a quantificação da espessura da parede das mesmas. A Figura 52 mostra a quantificação de uma das microcápsulas. Foi possível mensurar que o diâmetro interno da microcápsula era de 42,5 µm e 1,6 µm de espessura de parede.

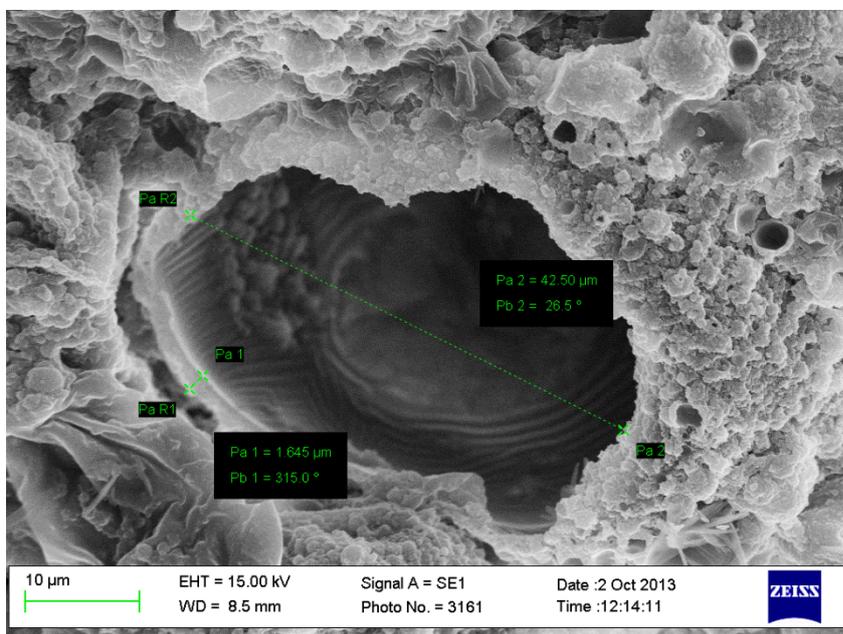


Figura 52: Imagem de SEM do experimento S6, com a quantificação do diâmetro e espessura da parede de uma cápsula.

Com auxílio do software de tratamento de imagens *ImageJ*[®], a distribuição do tamanho de partículas foi calculada. Os dados obtidos através da medição de 76

partículas são apresentados na Figura 53. O tamanho de partícula médio determinado foi 46,2 μm . Com relação aos experimentos realizados com UF, o processo apresenta um tamanho de partícula médio menor, uma vez que a quantidade de fase dispersa utilizada no processo com sílica é menor, gerando, conseqüentemente, gotículas menores.

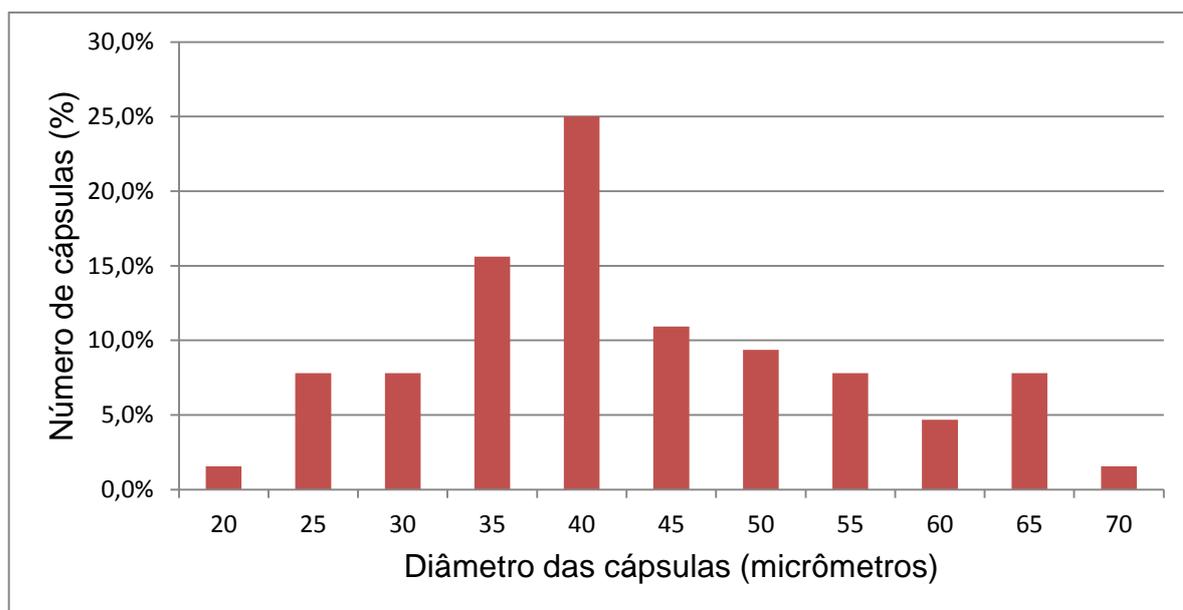


Figura 53: Distribuição dos tamanhos de partícula do experimento S6.

5.2.2. Estudos para redução da exsudação do óleo das microcápsulas

Assim como realizado no item 5.1.3, um estudo para redução da exsudação de óleo de linhaça nas microcápsulas de sílica. Com o objetivo de variar a reticulação das paredes das microcápsulas, foram realizados experimentos com substituição de parte do TEOS, componente principal, por silanos com cadeias carbônicas de diferentes tamanhos.

Assim, como já previsto no estudo de exsudação realizado nas microcápsulas de UF, como nenhum dos experimentos deste estudo foi preparado pelo processo de ultrassom, todos apresentaram exsudação, pelo fato de nem todo o óleo ter sido emulsionado adequadamente para ter as gotículas recobertas por sílica. Os resultados das avaliações são demonstrados na Figura 54.

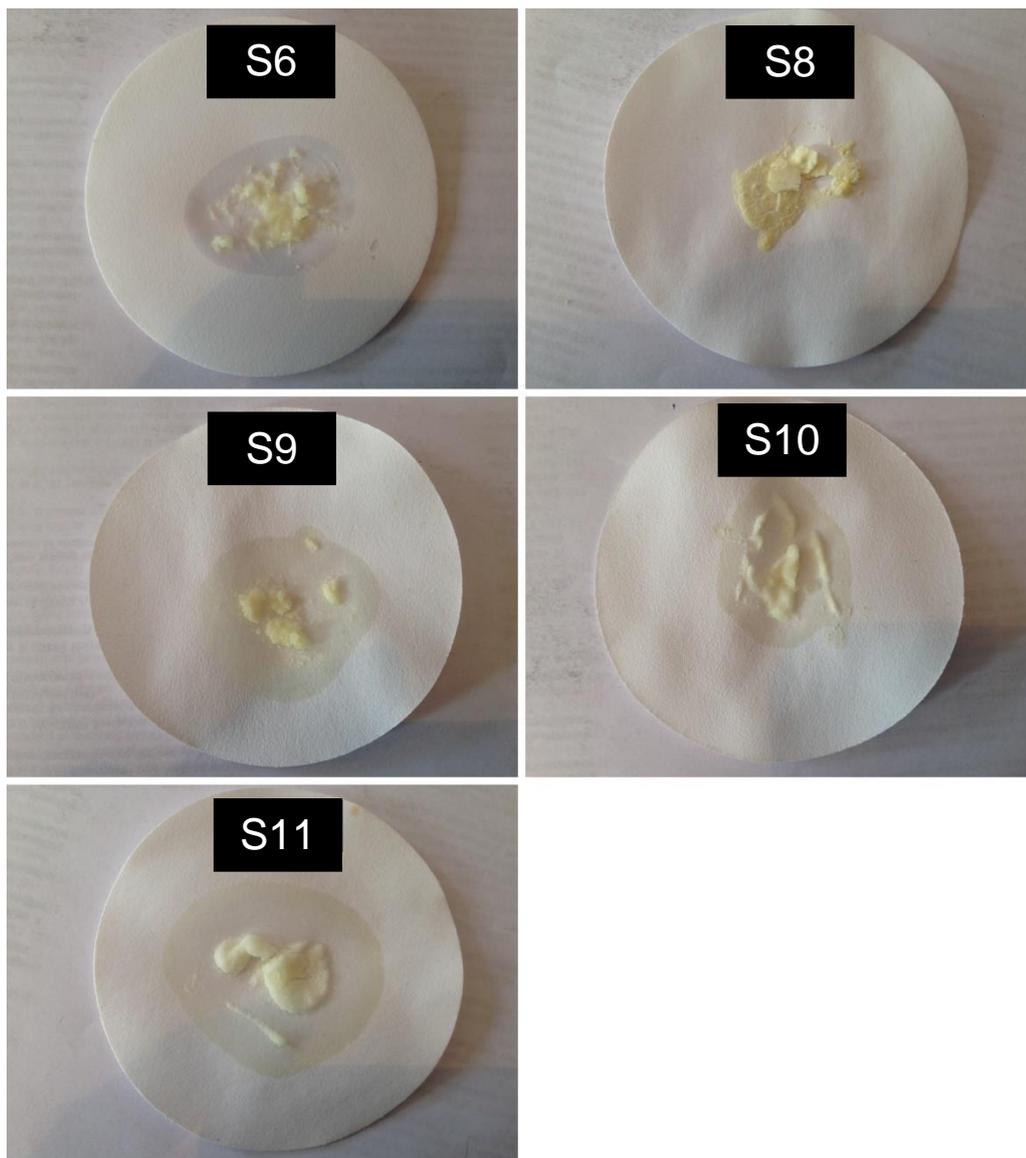


Figura 54: Avaliação da exsudação de óleo das microcápsulas obtidas nos experimentos S6, S8, S9, S10 e S11.

A única particularidade com relação à esta avaliação foi o fato de o experimento S8 não ter apresentado impregnação do papel de filtro por óleo. Este comportamento pode ser explicado pelo maior empacotamento das moléculas de sílica nas paredes das microcápsulas. Por se tratar do substituinte com cadeia mais simples e com menor impedimento estérico, as moléculas podem ser organizar melhor, gerando uma parede de cápsula mais fechada. Mesmo assim, o resultado foi aquém do esperado pois, apesar de não ter sido percebida a impregnação do papel de filtro com óleo, visualmente foi possível verificar que, após seco, o material sólido estava aglomerado e com odor bastante acentuado de óleo de linhaça.

5.3. Composição das microcápsulas

5.3.1. Relação mássica entre *core* e *shell* por TGA

A fim de quantificar a quantidade de óleo encapsulado em cada um dos processos, os materiais obtidos foram analisados por TGA. Para identificar a temperatura exata de decomposição de cada material, a ser avaliado, foram obtidos os termogramas do óleo de linhaça (Figura 55), UF (Figura 56) e sílica (Figura 57). Através destes termogramas foram identificadas as temperaturas de degradação de cada material, conforme descrito na Tabela XV.

Tabela XV: Temperaturas de degradação do óleo de linhaça, UF e sílica.

Material	Temperatura de degradação
Óleo de linhaça	~400°C
UF	~200°C
Sílica	Permanece como resíduo a 800°C

O termograma do óleo de linhaça indica degradação do material em temperatura próxima a 400°C e não deixa resíduo a 800°C.

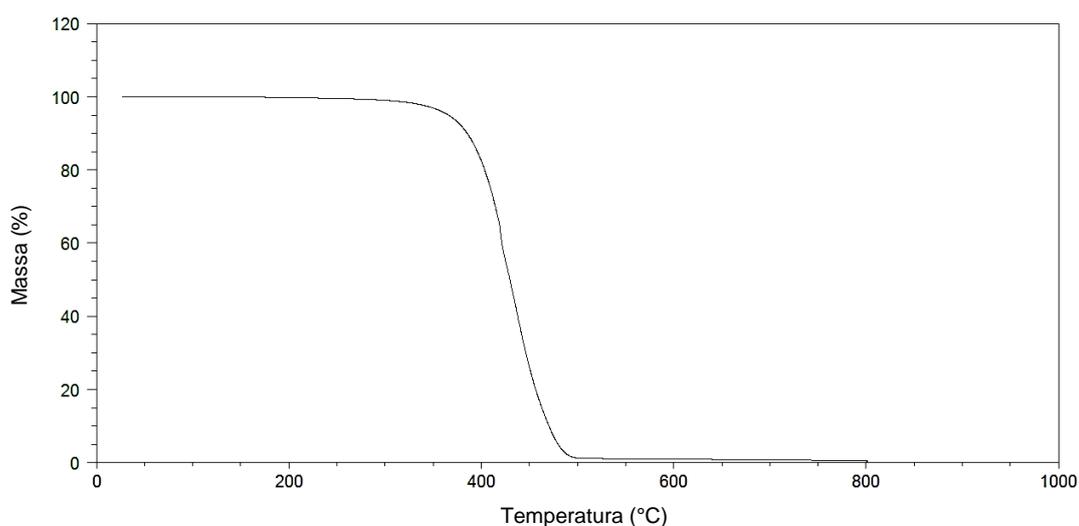


Figura 55: Termograma do óleo de linhaça.

O termograma da UF indica evaporação inicial da água (material foi preparado logo após síntese, sem passar pela etapa de secagem), degradação do material entre 150 e 200°C e ausência de resíduo da 800°C.

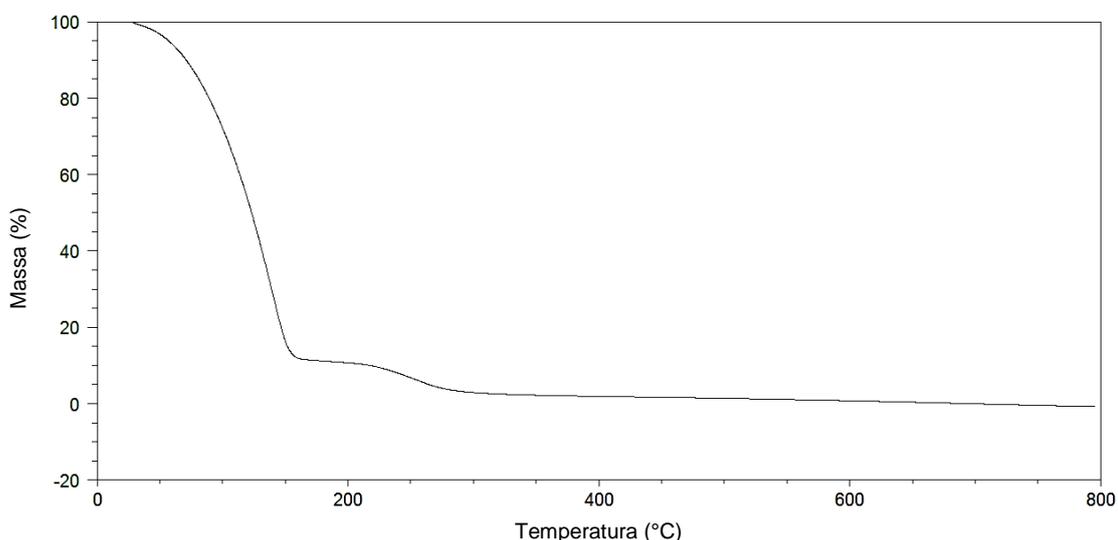


Figura 56: Termograma do polímero UF puro.

O termograma da sílica indica evaporação inicial da água (material foi preparado logo após síntese, sem passar pela etapa de secagem) e resíduo da 800°C (sílica não sofre degradação).

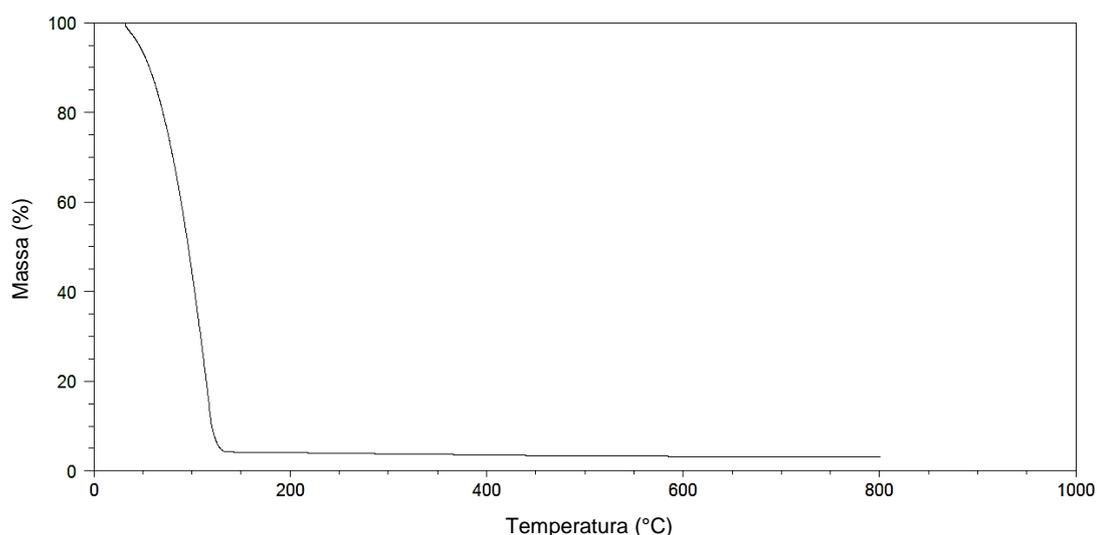


Figura 57: Termograma da sílica pura.

Depois de identificadas as temperaturas de degradação de cada composto, os experimentos C3 e S8 foram analisados por TGA. Para fins de comparação foram analisadas somente amostras obtidas pelo processo convencional, com

ultrahidrófobo, que resultaram em melhor performance. Como não foram obtidas microcápsulas de sílica por processo ultrassom, amostras microcápsulas de UF, obtidas pelo processo ultrassom, não foram analisadas.

Na Figura 58 está demonstrado o termograma da amostra C3. Pode-se verificar uma queda de massa referente à perda de água e então a queda referente à degradação da UF e então a última queda referente à degradação do óleo de linhaça. Os resultados da proporção entre UF e óleo de linhaça são apresentados na Tabela XVI.

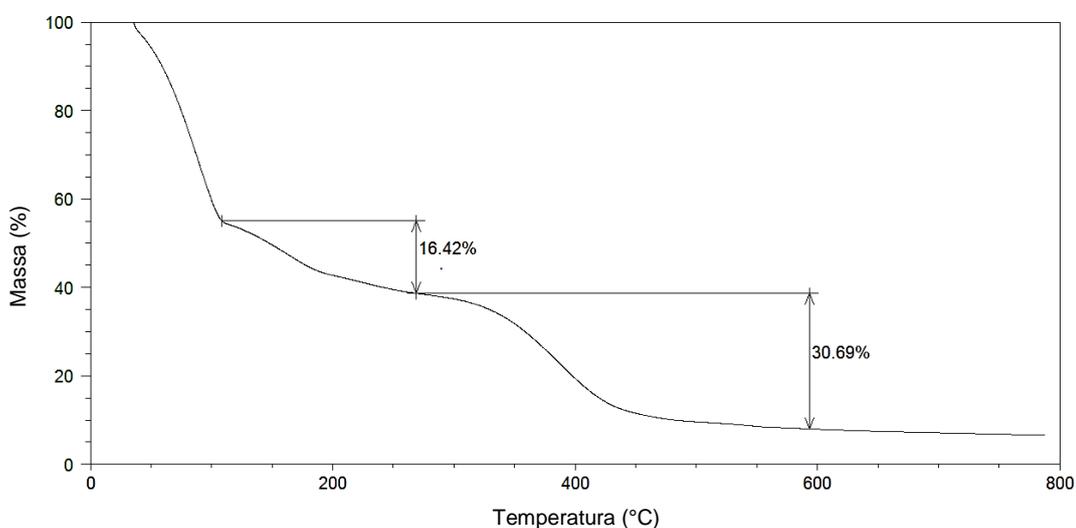


Figura 58: Termograma do experimento C3.

Na Figura 59 está demonstrado o termograma da amostra S8. Pode-se verificar uma queda de massa referente à perda de água e então a queda referente à degradação do óleo de linhaça. O resíduo corresponde à porção de sílica da amostra. Os resultados da proporção entre UF e óleo de linhaça são apresentados na Tabela XVI.

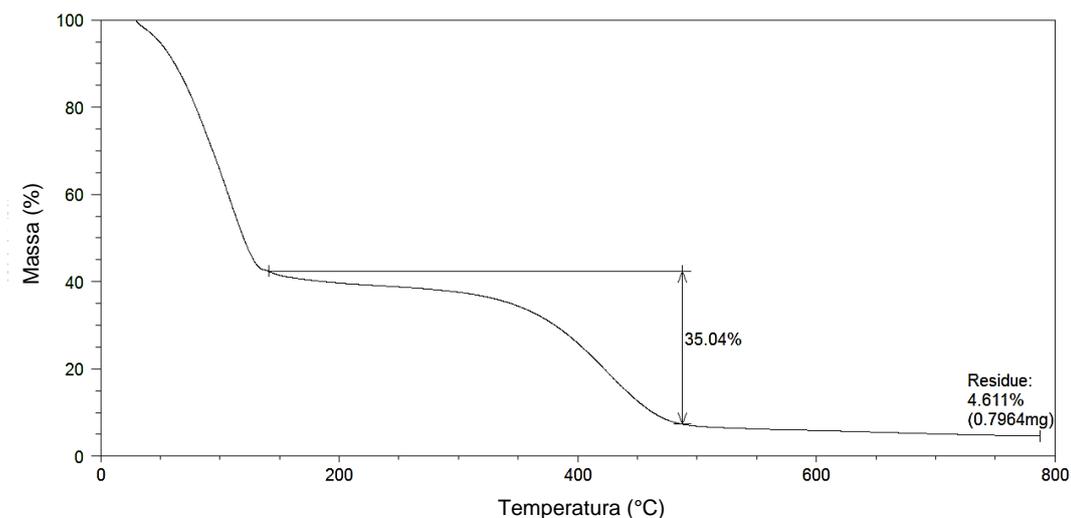


Figura 59: Termograma do experimento S8.

Tabela XVI: Resultados da avaliação de teor de recheio e recobrimento das microcápsulas.

Experimento	Recobrimento	Proporção	
		água/óleo/recobrimento	óleo/recobrimento
C3	UF	53 / 16 / 31	34 / 66
S8	Sílica	60 / 35 / 5	87 / 13

De acordo ao apresentado na Tabela XVI, as microcápsulas de sílica são as que possuem maior capacidade de armazenamento de óleo, porém possuem um percentual muito baixo de sílica, o que explica a fragilidade das paredes das microcápsulas, conforme discutido no item 5.2.1.1, além da possibilidade de existir óleo de linhaça não encapsulado depositado na parede das microcápsulas analisadas.

5.4. Utilização do material gerado em filmes de tinta

Com o objetivo de avaliar a capacidade de melhoria da resistência anticorrosiva de filmes de tinta, as microcápsulas obtidas foram misturadas a uma tinta epóxi base água. Foram utilizadas microcápsulas do experimento C3, por tratarem-se de microcápsulas com tamanho de partícula semelhante ao já testado

em literaturas, e as microcápsulas do experimento C4, pois possuíam um tamanho de partícula adequado menor que a espessura do filme de tinta a ser aplicado.

As microcápsulas obtidas através do experimento C5 não foram testadas pois apresentavam tamanho de partícula muito menores que o tamanho necessário para ser totalmente coberto pelo filme de tinta (de 100 a 150 μm). Por mais que este a utilização de partículas com este tamanho gerar um resultado melhor que a utilização das microcápsulas do experimento C4, acreditou-se que o custo de processo para obtenção e filtragem deste material seria muito elevado, descartando a possibilidade de obtenção comercial. Sendo assim, nesta etapa foram avaliadas somente as microcápsulas obtidas pelos experimentos C3 e C4.

5.4.1. Aspecto do filme de tinta

Conforme pode ser visualizado na Figura 60, o primer preparado com as microcápsulas C4, quando aplicado, não apresentou defeitos de superfície, enquanto que o primer contendo as microcápsulas C3 teve as microcápsulas retratadas na superfície do filme de tinta.

Comparada com a aplicação da tinta STD, pode-se perceber a olho nú, que a aplicação da tinta C4 apresentava uma superfície levemente mais rugosa. Isto ocorreu devido à diferença de densidade entre as microcápsulas recheadas com óleo de linhaça e a tinta à base de água.

Na Figura 61, uma demonstração deste fenômeno pode ser vista. O meio de reação foi acondicionado em um frasco, sem separação prévia das microcápsulas e do meio aquoso. Após uma semana de descanso foi possível observar uma pequena camada esbranquiçada, correspondente ao polímero de UF formado e que não foi depositado na parede das microcápsulas, uma fração aquosa, de coloração rósea, devido à coloração octoato de cobalto e uma fração superior, de menor densidade, correspondente às microcápsulas de UF.

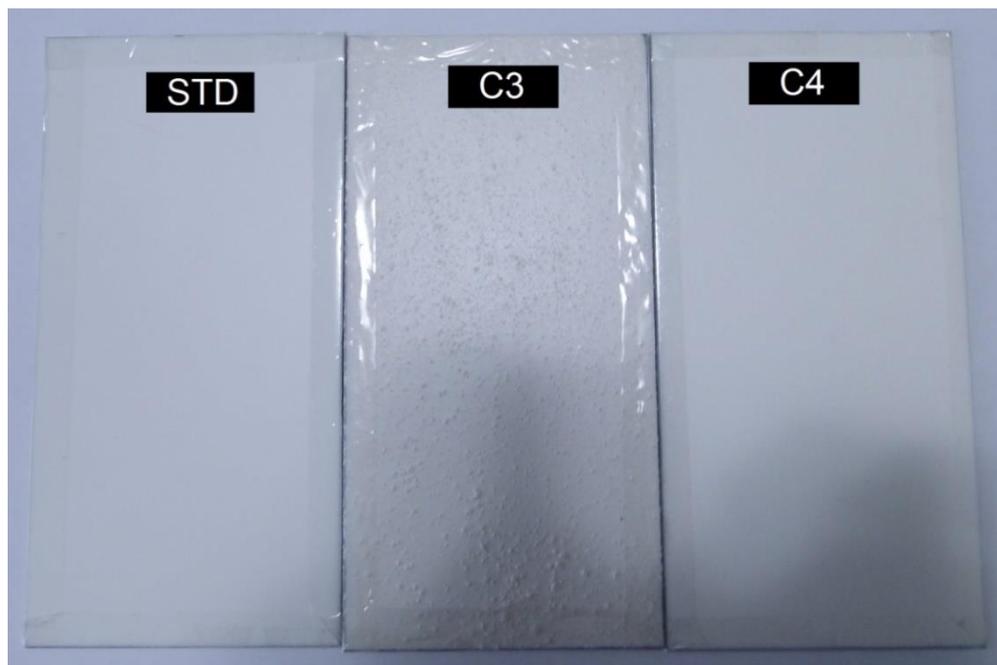


Figura 60: Aplicação sistema primer.



Figura 61: Experimento C3 sem filtração após uma semana de estabilidade.

O aspecto de aplicação também foi avaliado após a aplicação de acabamento de uma tinta PU, a fim de tornar possível a avaliação de um sistema de pintura completo. Após aplicação do acabamento, já não foi mais percebida a diferença de aspecto entre o sistema STD e o sistema no qual foram utilizadas as microcápsulas C4, diferente do sistema com as microcápsulas C3, cujo tamanho das microcápsulas superou a espessura da camada de tinta, deixando as mesmas aparente na superfície (Figura 62).

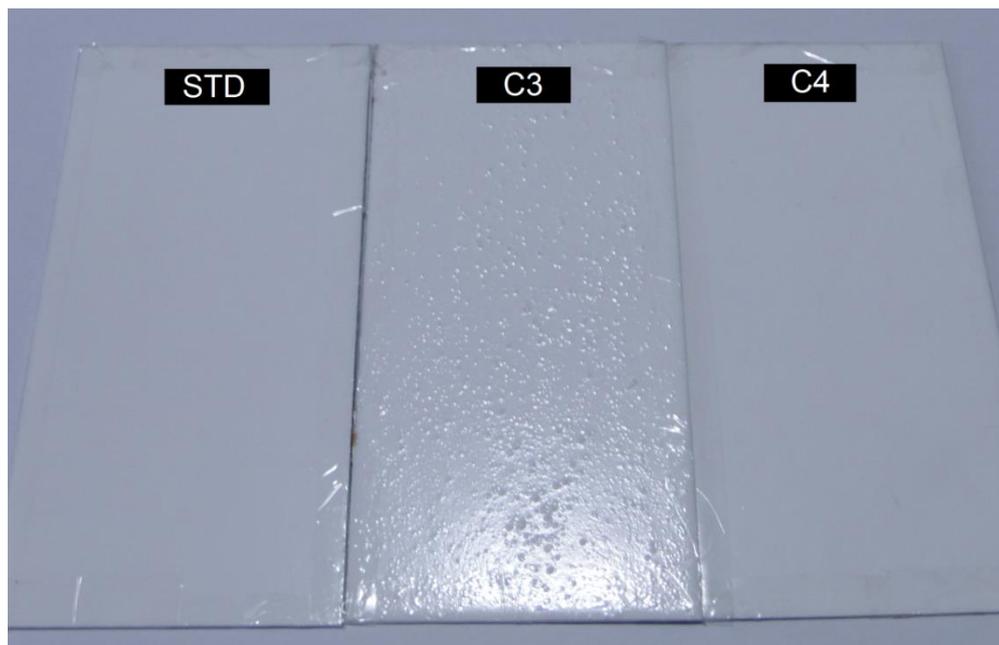


Figura 62: Aplicação sistema primer + acabamento.

5.4.2. Verificação da presença e rompimento das microcápsulas

Com o objetivo de verificar se as microcápsulas presentes nos filmes das tintas se romperiam quando de uma fissura no filme, corpos de prova do sistema primer + acabamento foram preparados e, após curada a tinta, foram os filmes foram rompidos e a secção analisada por SEM.

As fraturas obtidas dos sistemas com as microcápsulas C3 e C4 podem ser visualizadas na Figura 63 e na Figura 64, respectivamente. Através das imagens é possível perceber que as microcápsulas estão posicionadas na camada de primer, na região superior, fazendo limite com a camada de acabamento. Também é possível verificar que as microcápsulas foram rompidas.

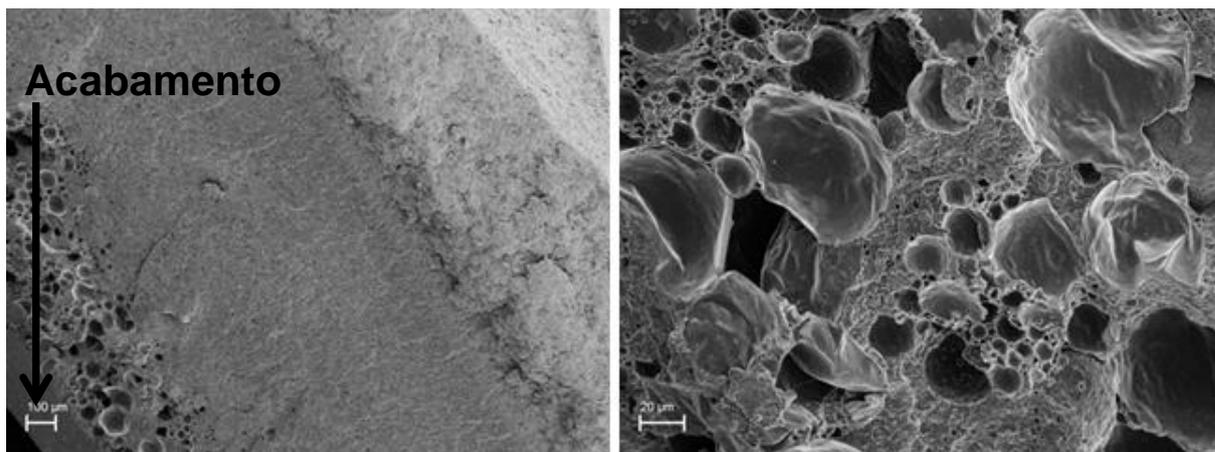


Figura 63: Imagens obtidas por SEM da região de fratura do filme aplicado fazendo uso das microcápsulas C3 (primer + acabamento).

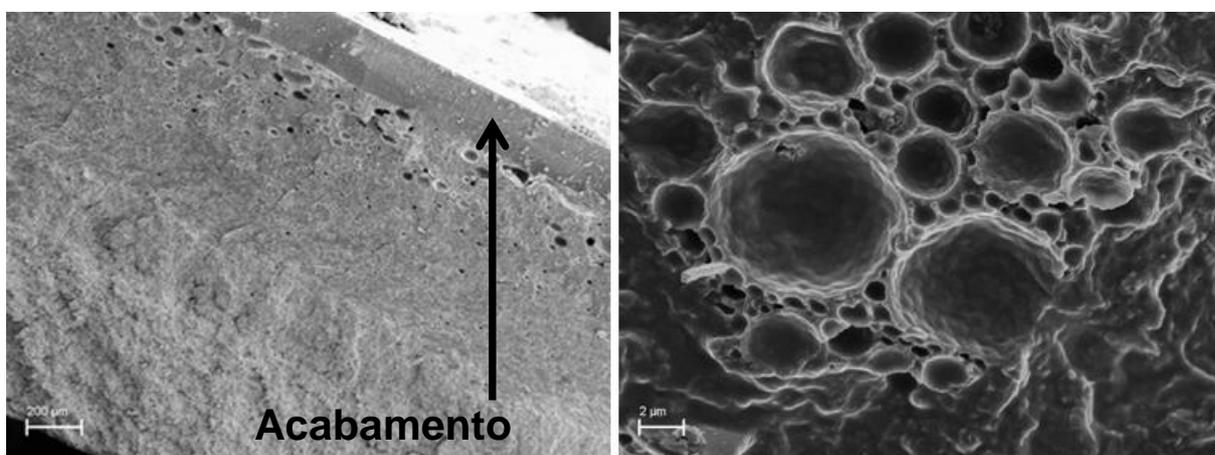


Figura 64: Imagens obtidas por SEM da região de fratura do filme aplicado fazendo uso das microcápsulas C3 (primer + acabamento).

5.4.3. Avaliação da resistência anticorrosiva de tinta contendo microcápsulas

Após 840 horas de exposição em câmara de névoa salina, os painéis com primer foram avaliados com relação ao desenvolvimento e infiltração da corrosão pelo filme de tinta a partir do corte anteriormente realizado.

Foi possível verificar que os painéis cujo primer continha microcápsulas apresentaram desenvolvimento de corrosão no corte semelhante ao ocorrido nos painéis do primer STD, com uma leve tendência para melhores resultados nos painéis contendo as microcápsulas C4.

Também foi possível perceber que, por conterem pontos defeituosos e frágeis na aplicação devido ao tamanho das cápsulas, os painéis contendo as microcápsulas C3 apresentaram pites de corrosão na superfície fora da região do corte, prejudicando a resistência do material. As imagens dos painéis após ensaio de câmara salina podem ser vistas na Figura 65.

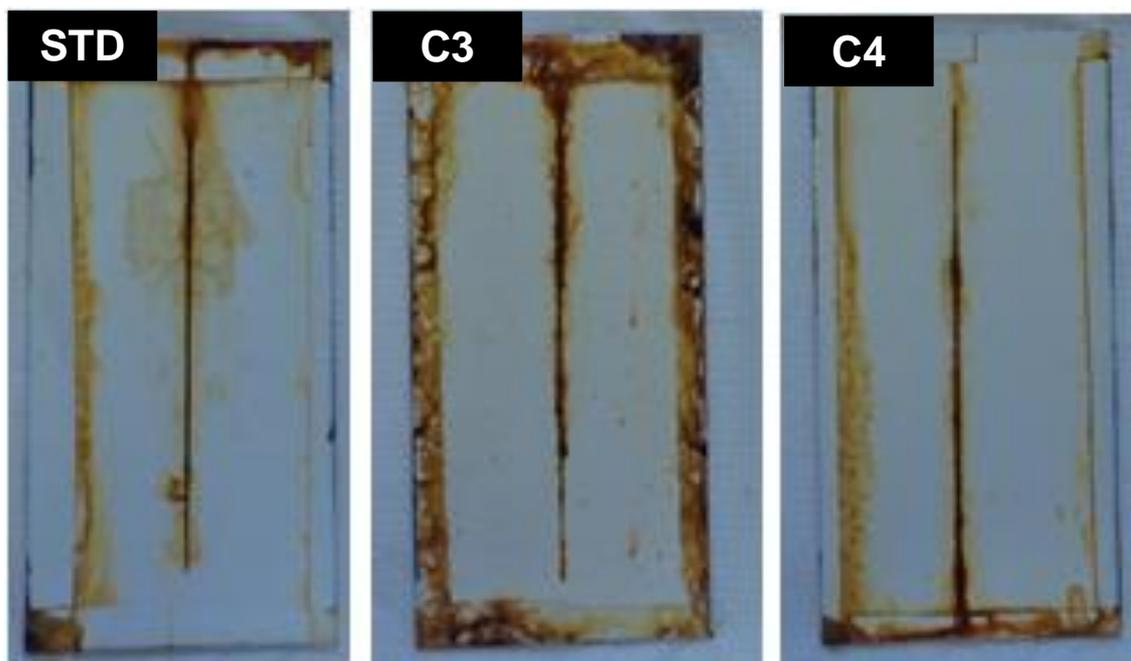


Figura 65: Painéis com aplicação de primer epoxídico após 840 horas de ensaio em câmara salina.

Na avaliação dos painéis dos sistemas primer + acabamento, não foram identificados pontos de corrosão fora da área do corte. Com relação ao desenvolvimento de corrosão no corte, todos os painéis mostraram-se mais resistentes em função da maior camada de tinta aplicada, porém os painéis contendo as microcápsulas C4 praticamente não apresentaram desenvolvimento de corrosão, como pode ser visto na Figura 66.

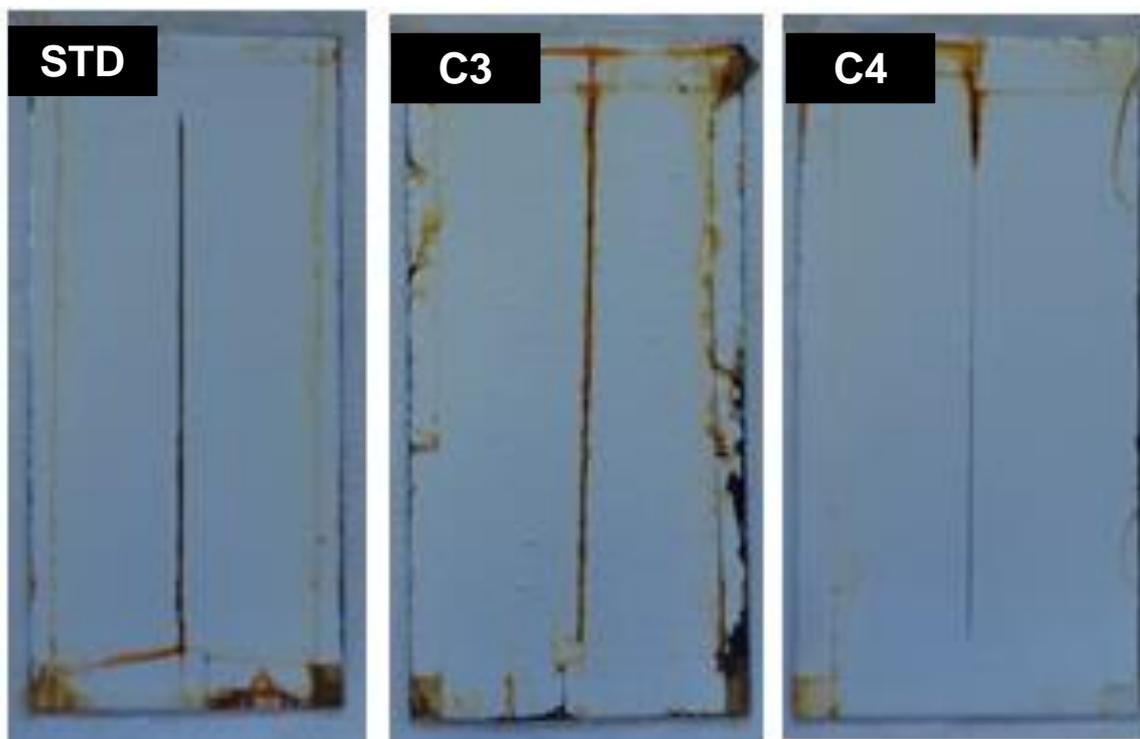


Figura 66: Painéis com aplicação de sistema primer epoxídico + acabamento PU após 840 horas de ensaio em câmara salina.

Os painéis contendo as microcápsulas C4 demonstram a ação das mesmas na formação de barreira contra a entrada dos reagentes de corrosão. A camada mais alta do sistema deve estar proporcionando maior acúmulo de óleo na fissura, conseqüentemente, maior camada de proteção.

Outra explicação para a maior proteção do painel C4 está no fato de o mesmo conter microcápsulas de tamanho de partícula aproximadamente 30 vezes menor que as microcápsulas C3. Desta forma, a probabilidade de encontrar uma microcápsula na região da fissura do painel C4 é muito maior do que encontrar uma microcápsula na mesma região do painel C3. Assim, o acúmulo de óleo torna-se maior, logo também é maior a capacidade de proteção da superfície exposta.

6. CONCLUSÕES

A obtenção de microcápsulas de UF foi possível, tanto com revestimento de ureia-formaldeído quanto de sílica. No entanto, algumas variações do processo comumente encontrado em literatura foram estudadas para alcançar este resultado:

- Velocidade de agitação: através da variação da velocidade de agitação durante o emulsionamento foi possível identificar que a taxa de agitação tem influência no tamanho de partícula das microcápsulas em uma razão inversamente proporcional. À medida que a taxa de agitação aumenta, o tamanho de partícula diminui. Além disso, o aumento da velocidade contribuiu com a aglomeração das microcápsulas, existindo um ponto ótimo verificado.

- Teor de surfactante: o tipo e teor de surfactante também tem grande influência no tamanho de partícula das microcápsulas. Quanto maior a concentração de surfactante, maior o número de gotículas formadas e, conseqüentemente, de menor tamanho. O excesso de surfactante contribuiu para a aglomeração das partículas.

- Ultrahidrófobo: a utilização de um ultrahidrófobo permitiu a obtenção de cápsulas com morfologia bem definida, em função da estabilização provocada pelo mesmo, proporcionando uma pressão osmótica contrária à pressão de Laplace, ou seja, permite uma estabilidade às gotículas de emulsão. Esta estabilidade foi complementada com a inserção de uma etapa de ultrassonificação que, complementando a ação da agitação mecânica, insere energia suficiente no sistema a ponto de reduzir ainda mais o tamanho das gotículas e, conseqüentemente, das microcápsulas.

A obtenção de microcápsulas com revestimento de sílica também foi possível e também apresentou morfologia definida somente com a utilização de ultrahidrófobo, porém, as condições testadas neste trabalho não favoreceram a formação de um revestimento de sílica de qualidade semelhante ao revestimento obtido com UF, apresentando exsudação do óleo de linhaça após secagem do material.

A utilização das microcápsulas obtidas teve resultado satisfatório nos testes onde foram utilizadas em formulações de sistemas de pintura de proteção

anticorrosiva (primer epóxi e acabamento PU). Destaca-se aqui a utilização das microcápsulas de menor tamanho de partícula que, além de apresentarem um melhor resultado de resistência anticorrosiva, não prejudicaram o aspecto estético da tinta.

Pelo exposto, conclui-se que a obtenção de microcápsulas de óleo de linhaça é viável, especialmente quando é possível aliar o uso de ultrahidrófobo e ultrassonificação para obtenção de microcápsulas com tamanhos adequados que proporcionam maior proteção anticorrosiva além de não comprometer o aspecto do filme da pintura anticorrosiva. Um sistema de pintura que faz uso destas cápsulas pode ser considerado um sistema *self healing*, conforme o conceito de *smart coatings*.

Este trabalho abre uma nova frente para a exploração em sistemas de tinta base água, que é deficiente no que tange à proteção anticorrosiva. Como sequência do trabalho, abaixo seguem sugestões de novas frentes:

- avaliação de outros surfactantes;
- obtenção de revestimentos de sílica com maior espessura;
- avaliação da estabilidade das microcápsulas dispersas em tintas;
- avaliação do encapsulamento de polímeros comuns no mercado de tintas, como resinas alquídicas e emulsões acrílicas-estirenadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABRAFATI, “ABRAFATI - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas,” 2014. [Online]. Available: <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>. [Acesso em 01 Março 2014].
- [2] A. A. C. Bastos, *Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos - Estudo por impedância eletroquímica.*, Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1999.
- [3] J. M. R. Fazenda, *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*, São Paulo: Edgard Blücher, 2009.
- [4] A. C. Saul e S. Rodrigues, *Ganhando tempo e qualidade com a utilização de fatoriais fracionários no desenvolvimento de sistemas aquosos industriais para proteção anticorrosiva.*, São Paulo: ABRAFATI - Congresso Internacional de Tintas, 2011.
- [5] M. Samadzadeh, “A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 68, pp. 159-164, 2010.
- [6] C. Challener, “The Intelligence Behind Smart Coatings,” *JCT Coatings Tech*, Janeiro 2006.
- [7] G. O. Wilson, H. M. Andersson e S. R. White, “Evaluation of Self-Healing Polymer Chemistries for Application in Anti-Corrosion Coatings,” *Advanced Functional Materials*, pp. 645-649, 2009.
- [8] A. Kumar, L. Stephenson e J. Murray, “Self-healing coatings form steel.,” *Progress in organic coatings*, vol. 55, pp. 244-253, 2006.
- [9] A. E. Hughes, I. S. Cole, T. H. Muster e R. J. Varley, “Designing green, self-healing coatings form metal protection.,” *NPG Asia Materials*, vol. 2 (4), pp. 143-151, 2010.
- [10] C. Suryanarayana, K. Chowdoji Rao e D. Kumar, “Preparation and characterization of microcapsules,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 63, pp. 72-78, 2008.
- [11] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos e S. R. White, “In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene,” *Journal of Microencapsulation*, vol. 20, pp. 719-730, 2003.
- [12] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown e S. Viswanathan, “Autonomic healing of polymer composites,” *Nature*, vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- [13] C. L. Nistor, D. Donescu, A. Perichaud, W. Ballout e M. Ghiurea, “Microencapsulation of an acrylate monomer in silica particles,” *Journal of Sol-Gel Science Technology*, vol. 57, pp. 164-171, 2001.
- [14] C. H. Hare, *Protective Coatings*, Pittsburgh, PA: TPC, 1994.
- [15] C. H. Hare, “Corrosion and its control by coatings,” em *Coatings Technology Handbook*, 3ª ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
- [16] E. Almeida, D. Santos e J. Uruchurtu, “Corrosion Performance of waterborne coatings for structural steel,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 37, pp. 131-140, 1999.
- [17] B. d. Amo, R. Romagnoli e J. A. González, “High performance water-based

- paints with non-toxic anticorrosive pigments," *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, pp. 389-397, 2002.
- [18] M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano e D. Landolt, "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 56, pp. 199-206, 2006.
- [19] "Specialty Minerals Inc," 2014. [Online]. Available: <http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/special-mineral-functions/fundamentals-of-flexural-modulus-stiffness/>. [Acesso em Março 2014].
- [20] M. Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*, WILEY-VCH, 2005.
- [21] C. Gnecco, R. Mariano e F. Fernandes, *Tratamento de Superfície de Pintura*, Rio de Janeiro, RJ: Instituto Brasileiro de Siderurgia / Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2003.
- [22] [Online]. Available: <http://www.pslc.ws/macrog/mpm/coatings/pigments/pvc.htm>. [Acesso em Novembro 2013].
- [23] M. Zubielewicz e W. Gnot, "Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, pp. 358-371, 2004.
- [24] J. Baghdachi, "Smart Coatings," em *ACS Symposium Series*, Washington DC, 2009.
- [25] R. G. Puri, P. D. Meshram e R. S. Sirsam, "Recent developments in smart coatings for corrosion protection," *Paintindia*, pp. 55-61, Maio 2012.
- [26] T. Martins e V. Vargas, "Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações," *Ecotoxicol. Environ. Contam.*, vol. 08 No 1, pp. 01-11, 2013.
- [27] R. F. Brady Jr., "Twenty-first century materials: Coatings that interact with their environment.," *ACS Symposium series*, 2007.
- [28] B. Di Credico, G. Griffini, M. Levi e S. Turri, "Microencapsulation of a UV-responsible photocromic dye by means of novel UV-screening polyurea-based shells for smart coating applications.," *Applied materials and interfaces*, vol. 5, pp. 6628-6634, 2013.
- [29] M. Kendig, M. Hon e L. Warren, "Smart corrosion inhibiting coatings," *Progress in organic coatings*, vol. 47, pp. 183-189, 2003.
- [30] L. Zhai, "Stimuli-responsive polymer films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 7148-7160, 2013.
- [31] R. Cirimina, M. Sciortino, G. Alonzo, A. d. Schrijver e M. Pagliaro, "From molecules to systems: Sol-gel microencapsulation in silica-based material.," *Chem. Rev.*, vol. 111, pp. 765-789, 2011.
- [32] K. Landfester, "Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 48, pp. 4488-4507, 2009.
- [33] S. K. Yadav, K. C. Khilar e A. K. Suresh, "Release rates from semi-crystalline polymer microcapsules formed by interfacial polycondensation," *Journal of Membrane Science*, vol. 125, pp. 213-218, 1997.
- [34] S.-J. Park, Y.-S. Shin e J.-R. Lee, "Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil," *Journal of Colloid and Interface Science*,

- vol. 241, pp. 502-508, 2001.
- [35] E. N. Brown, N. R. Sottos e S. R. White, "Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite," *Experimental Mechanics*, vol. 42 No 4, pp. 372-378, 2002.
- [36] K. Landfester e C. K. Weiss, "Encapsulation by miniemulsion polymerization," *Adv. Polym. Sci.*, pp. 1-49, 2010.
- [37] A. R. Mahdavian, Y. Sarrafi e M. Shabankareh, "Nanocomposite particles with core-shell morphology III: preparation and characterization of nano Al₂O₃-poly(styrene-methyl methacrylate) particles via miniemulsion polymerization," *Polym. Bull.*, vol. 63, pp. 329-340, 2009.
- [38] F. Tiarks, K. Landfester e M. Antonietti, "Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization," *Langmuir* 20, vol. 17, pp. 5775-5780, 2001.
- [39] A. C. C. Esteves, A. Barros-Tommons e T. Trindade, "Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos," *Química Nova*, vol. 27 No. 5, pp. 798-806, 2004.
- [40] S. B. Barrios, J. F. Petry, C. K. Weiss, L. Katarina e C. L. Petzhold, "Polymeric Coatings Based on Acrylic Resin Latexes from Miniemulsion Polymerization Using Hydrocarbon Resins as Osmotic Agents," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n. 15, 2014.
- [41] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena e C. Solans, "Formation and stability of nano-emulsions," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 108, pp. 303-318, 2004.
- [42] Y.-K. Song, Y.-H. Jo, Y.-J. Lim, S.-Y. Cho e et al, "Sun-light-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating," *Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, pp. 1378-1384, 2013.
- [43] W. C. Griffin, "Classification of Surface-Active Agents by "HLB"," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 1 No5, pp. 311-326, 1949.
- [44] W. C. Griffin, "Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants," *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 5 No4, pp. 249-256, 1954.
- [45] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*, Saskatoon: Wiley, 2005.
- [46] M. W. Keller, S. R. White e N. R. Sottos, "A Self-healing Poly(dimethyl siloxane) Elastomer," *Advanced Functional Material*, vol. 17, pp. 2399-2404, 2007.
- [47] A. S. Kalbanov e E. D. Shchukin, "Ostwald Ripening Theory: Applications to Fluorocarbon Emulsion Stability," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 38, pp. 69-97, 1992.
- [48] B. J. Blaiszik, N. R. Sottos e S. R. White, "Nanocapsules for self-healing materials," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 978-986, 2008.
- [49] F. Tiarks, K. Landfester e M. Antonietti, "Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion," *Langmuir*, vol. 17, pp. 908-918, 2001.
- [50] M. Zanetti e A. Pizzi, "Dependance on the adhesive formulation of the upgrading of MUF particleboard adhesives and decrease of melamine content by buffer and additives," *Holz Roh Werkst*, vol. 62, pp. 445-451, 2004.
- [51] M. Dunky, "Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood.," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 18, pp. 95-107, 1998.
- [52] Z. Wicks e S. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, 3^a ed.,

- Hoboken, New Jersey: Willey-Interscience, 2007.
- [53] D. K. Raval, B. N. Narola e A. T. Patel, "Synthesis, Characterization and Composites from Resorcinol-urea-formaldehyde-casein Resin," vol. 14 (9), pp. 775-784, 2005.
- [54] J. D. Mackenzie, "Applications of the Sol-Gel Process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 162-168, 1988.
- [55] C. R. Silva, I. C. Jardim, C. H. Collins e C. Airoidi, "Novas Fases Estacionárias à Base de Sílica para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.," *Química Nova*, vol. 27 nº 2, pp. 270-276, 2004.
- [56] K. Vrancken, K. Possemiers, P. van Der Voort e E. Vansant, "Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, vol. 98, pp. 235-241, 1995.
- [57] U. Schubert e N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Weinheim: Wiley, 2005.
- [58] L. L. Hench e J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [59] C. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure.," vol. 100, pp. 31-50, 1988.
- [60] Schmidt, "Principles of Hydrolysis and Condensation reaction of Alkoxysilanes.," vol. 63, pp. 1-11, 1984.
- [61] S. L. Pedrotti Jr., L. Roldo, T. A. C. Rocha e W. Kindlein Jr., "Microencapsulation of fragrant oil and luminescent material by sol-gel method". *submetida para publicação no Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- [62] M. M. d. Fonseca e M. I. Yoshida, "Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado," *Vértices*, vol. 11, pp. 61-75, 2009.
- [63] M. Lazzari e O. Chiantore, "Drying and oxidative degradation of linseed oil," *Polymer degradation and stability*, vol. 65, pp. 303-313, 1999.
- [64] S. B. Barrios, "Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática.," Porto Alegre, 2008.
- [65] M. Soucek, T. Khattab e J. Wu, "Review of autoxidation and driers," *Progress in Organic Coatings*, vol. 73, pp. 435-454, 2012.
- [66] J. Mallécol, J. Lemaire e J.-L. Gardette, "Drier influence on the curing of linseed oil," *Progress in Organic Coatings*, vol. 39, pp. 107-113, 2000.
- [67] J. Mallécol, J.-L. Gardette e J. Lemaire, "Long-Term Behavior of Oil-Based Varnishes and Paints I. Spectroscopic Analysis of Curing Drying Oils," *JAOCs*, vol. 76 no. 8, pp. 967-976, 1999.
- [68] R. van Gorkum e E. Bouwman, "The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, pp. 1709-1728, 2005.
- [69] Z. Oyman, W. Ming e R. van der Linde, "Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalysed by a cobalt catalyst," *Progress in Organic Coatings*, vol. 54, pp. 198-204, 2005.
- [70] ASTM International, *ASTM B117 - Standard Practice for Operating Salt Spray Fog Apparatus*, vol. 03.02, West Conshohocken, PA, 2011.
- [71] T. Kawaguchi e K. Ono, "Spherical Silica Gels Precipitated from Acid Catalized TEOS Solutions," vol. 121, pp. 383-388, 1990.

- [72] A. Shulkin e H. D. V. Stover, "Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene-maleic anhydride copolymers and amines," *Journal of Membrane Science*, vol. 209, pp. 421-432, 2002.
- [73] A. S. f. T. a. M. -. ASTM, *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*, 02.2009.
- [74] Brock, Groteklaes e Mischke, *European Coatings Handbook*, Hannover: Vincentz, 2000.