

UNIVERSIDADE de SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

TRABALHO DE FORMATURA

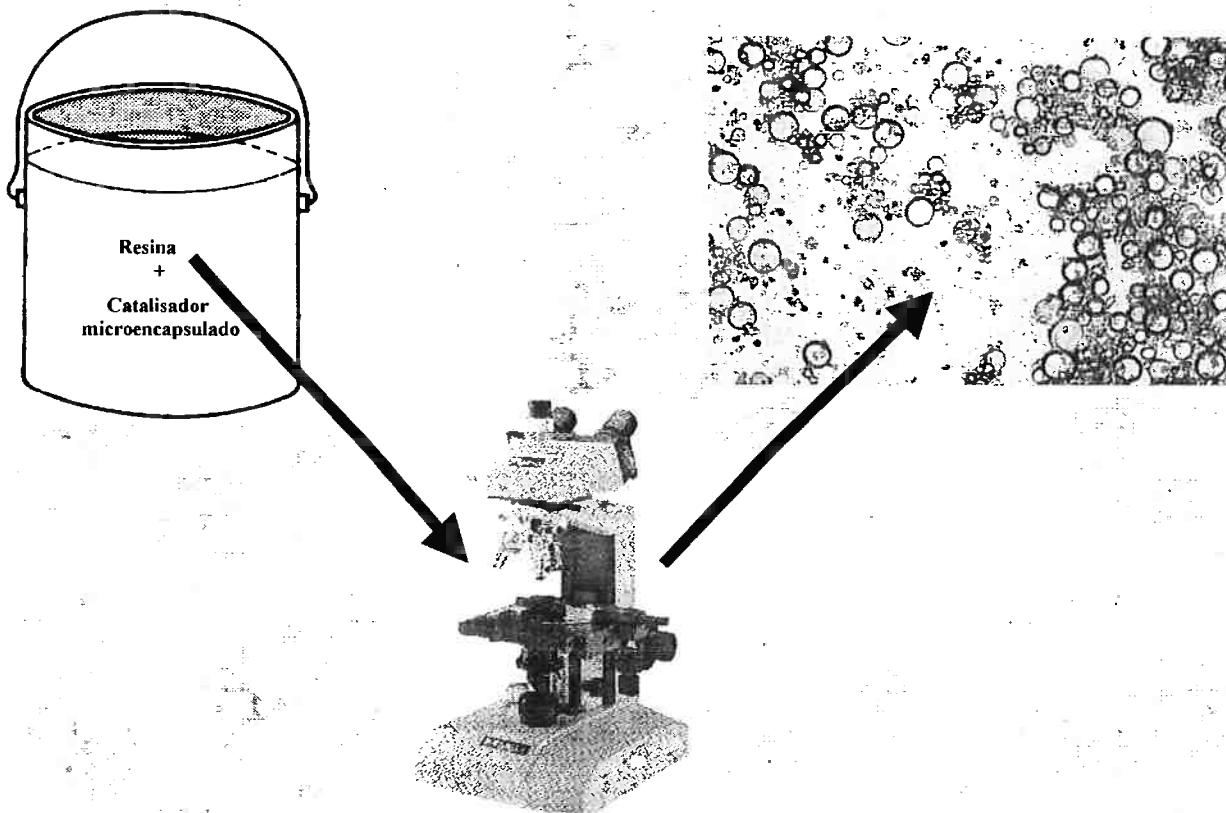
*Microencapsulação de Catalisadores Objetivando a  
Transformação de Tintas Bicomponentes em  
“Monocomponentes”.*

Aluno: Osnney José Bandeira Leite

N. USP: 2378638

Professor Orientador: Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi

Co-orientadora: Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette



São Paulo, Dezembro de 2000

*Dedico este trabalho à minha esposa,  
Rosalina Sumie Onimaru Leite,  
pelas valiosas discussões técnicas  
sobre microencapsulação e  
dedicação e apoio contínuos a mim  
dispensados.*

## **Agradecimentos**

Ao Professor Dr. José Deodoro Trani Capocchi pela orientação deste trabalho e à Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nicole Raymonde Demarquette pela co-orientação dispensada.

Ao engenheiro Celso Gnecco (Gerente de Treinamento Técnico da Sherwin-Williams do Brasil Divisão Sumaré Tintas / Sistemas Anticorrosivos) pelas valiosas informações sobre tintas bicomponentes e pelo interesse demonstrado em relação a este trabalho o que muito me motivou.

A Nelson Diniz da Gerência de Tecnologia / Área de Desenvolvimento de Produtos da Dow Química S.A. responsável pela identificação do setor de tintas bicomponentes como uma área que possui massa crítica para justificar o desenvolvimento de um trabalho como este.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela utilização da infraestrutura e equipamentos, em particular pela utilização do MEV.

A Rosalina Sumie Onimaru Leite pelas discussões técnicas sobre microencapsulação.

E a todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho de formatura os meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

### RESUMO

	Pg.
<b>Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica</b>	1
<b>1.1-Introdução – Microencapsulação</b>	1
<b>1.2-Terminologias Utilizadas Na Microencapsulação</b>	2
<b>1.3 - Para Que Microencapsular?</b>	4
<b>1.4- O Que Devemos Saber Sobre Microcápsulas?</b>	4
<b>1.5 - Agentes Encapsulantes</b>	6
<b>1.6- Processos Utilizados Na Microencapsulação</b>	7
<b>1.7- Fatores Que Afetam Na Escolha De Técnica De Microencapsulação E Seus Materiais</b>	8
<b>1.8 - Avaliação Dos Produtos</b>	8
<b>1.9 - Microencapsulação Por Atomização em “Spray Drying”</b>	9
<b>Parte A- preparação da emulsão</b>	10
<b>Parte B - secagem da emulsão em ‘spary drying’</b>	11
<b>1.10 - Microencapsulação Por Coacervação</b>	15
<b>1.10.1 - Classificação dos Sistemas de Coacervação</b>	17
<b>1.10.2-- Coacervação Simples</b>	17
<b>1.10.3 - Coacervação Complexa</b>	18
<b>1.10.4 - Fatores que Afetam a Coacervação e a Cápsula</b>	19
<b>Capítulo 2 - Aplicação da microencapsulação na transformação de tintas bicomponentes em tintas “monocomponentes”.</b>	21
<b>2. 1 -Principais Tipos De Tintas</b>	21
<b>2.2 - Desvantagens Das Tintas Bi-Componentes</b>	23
<b>Capítulo 3 - Proposta para microencapsulação do catalisador</b>	26
<b>Capítulo 4 - Resultados da Caracterização de Microcápsulas Comerciais</b>	34
<b>Capítulo 5 – Conclusões</b>	50
<b>Referências Bibliográficas</b>	51

# **Microencapsulação de Catalisadores Objetivando a Transformação de Tintas Bicomponentes em “Monocomponentes”**

## **RESUMO**

O trabalho de formatura visa dar ao aluno a oportunidade de executar individualmente uma tarefa de engenharia, com os conhecimentos adquiridos durante o curso e com a orientação de um professor utilizando os recursos do departamento. Neste sentido foi escolhida a microencapsulação como uma aplicação tecnológica a ser utilizada neste trabalho.

Muitos princípios ativos e reagentes de interesse comercial, nas mais diversas áreas, são substâncias líquidas voláteis, sólidos sem boas características de manuseamento, termo-sensíveis, susceptíveis à oxidação ou que precisam ser protegidas contra a reação prematura com outros componentes de um sistema multi-componente. Por estas razões, esses produtos apresentam um tempo de vida útil bastante reduzido. Daí o interesse em se buscar métodos que transformem estes líquidos, ou sólidos, em substâncias mais estáveis e de fácil manipulação, dentre eles, a microencapsulação é o de maior interesse.

A microencapsulação encontra inúmeras aplicações em diversos setores industriais, favorecendo o surgimento e a utilização de novos produtos. Apesar da crescente aplicação de técnicas de microencapsulação para a preservação e liberação controlada de substâncias ativas (enzimas, vitaminas, minerais, corantes, compostos aromáticos, drogas de uso farmacológico, herbicidas, inseticidas, pesticidas e produtos tóxicos dentre outros), a maioria das informações publicadas sobre o tema é de cunho qualitativo.

Buscou-se temas relacionados à metalurgia e materiais. Inicialmente a proposta era a de microencapsular catalisadores para utilização em tecidos compósitos pré-impregnados, sendo o mecanismo de liberação por aplicação de calor e temperatura em autoclaves durante a fabricação de painéis utilizados na construção de aeronaves. Isso teria a vantagem de não se necessitar manter estes tecidos compósitos pré-impregnados sob condições refrigeradas.

Em seguida realizou-se entrevistas com profissionais do setor de resinas e visitas à indústrias (EMBRAER e DOW QUÍMICA S/A), que deram uma visão mercadológica para este trabalho. Acharam-no interessante, mas temiam que o mercado de tecidos compósitos pré-impregnados não possuía massa crítica (mercado consumidor) para justificar o dispêndio de tempo, energia e dinheiro no desenvolvimento de um projeto como este. No entanto, sugeriram o mercado de tintas de manutenção industrial (de tintas bicomponentes) como um atrativo mercado para ser objeto de estudo deste trabalho. O mercado de tintas bicomponentes é um grande consumidor de resinas e catalisadores, consolidado no mercado e competitivo onde a transformação dos sistemas de tintas bicomponentes em “monocomponentes” através da microencapsulação do catalisador resultaria na incorporação de valor agregado ao produto e num diferencial competitivo significativo. Neste sentido visitou-se a, SHERWIN WILLIAMS (Divisão Sumaré Tintas) para discussão sobre as desvantagens inerentes aos sistemas de revestimento bicomponentes que poderiam justificar o desenvolvimento deste projeto.

Entretanto ao mudarmos o enfoque do trabalho, o mecanismo de liberação do catalisador também muda, e para que o produto não perca competitividade, deve-se alterar o mínimo possível o modo de aplicação desta tinta. Portanto é sugerido neste trabalho a ruptura mecânica ou a degradação do polímero utilizado como agente encapsulante pela exposição à irradiação ultravioleta (UV) presente na luz solar.

O mecanismo por degradação UV é a alternativa mais viável do ponto de vista de menor interferência no processo de aplicação da tinta embora seja mais difícil do ponto de vista de projeto, pois temos que realizar uma busca por um polímero altamente suscetível à degradação UV, que não tenha aditivos para proteção contra a irradiação UV, e que por estar envolvendo microcápsulas de tamanhos na escala micrométrica na forma de um filme fino sofra degradação em apenas algumas horas permitindo assim a liberação do catalisador e o processo de cura da tinta.

O trabalho de fornatura aqui proposto tem o objetivo de contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de microencapsulação, abordando aspectos teóricos sobre microencapsulação, seus materiais e métodos utilizados; será também proposta uma aplicação: a microencapsulação de catalisadores possibilitando a transformação de tintas bicomponentes em tintas “monocomponentes”, realçando as desvantagens de sistemas de revestimentos bicomponentes que poderiam justificar economicamente o investimento em pesquisa e desenvolvimento nesta solução de engenharia proposta.

Um aspecto determinante analisado foi a forma de liberação deste catalisador microencapsulado, que está sendo sugerida a utilização de polímeros altamente suscetíveis à degradação fotoquímica (degradação por irradiação UV presente no espectro solar) como agentes encapsulantes.

Para ilustrar o que são microcápsulas e exemplificar a relação entre estrutura da cápsula e propriedades, foi realizada uma caracterização de microcápsulas comerciais. Isto auxiliou na compreensão das relações entre as propriedades das partículas, ditas funcionais, e as propriedades físicas destas partículas como: tamanho, densidade, porosidade, etc. Uma vez que, compreendidas as interações entre propriedades funcionais, texturais e estruturais das microcápsulas, permite a obtenção de critérios-chaves na preparação de microcápsulas com propriedades controladas.

Importante ressaltar que é desejo do autor a continuação deste trabalho de pesquisa a nível de pós-graduação com parceria da indústria para a viabilização da produção de catalisadores de resinas microencapsulados para a utilização na fabricação de tintas.

# Capítulo 1

## Revisão Bibliográfica

### 1.1-Introdução - Microencapsulação

A microencapsulação é um processo que envolve pequenas partículas sólidas, gotas líquidas ou bolhas de gases num invólucro selado, ou poroso que libera seu conteúdo com uma taxa controlada em condições específicas [1]. O conceito de microcápsula surgiu a partir da idealização do modelo celular, onde uma membrana protetora envolve o citoplasma e demais componentes, e ao mesmo tempo, exerce funções diversas, como o controle da entrada e saída de material. Por analogia, a microcápsula consiste, genericamente, em um filme protetor que envolve uma substância ativa, minimizando os efeitos de sua exposição em meios impróprios à sua ação, e permitindo uma liberação controlada em ambiente apropriado, mediante um estímulo específico.

As células das plantas e animais podem ser consideradas como as primeiras microcápsulas, mas microencapsulação artificial foi primeiramente desenvolvida há aproximadamente 70 anos por Barret Gren da National Cash Register CO. para a substituição do papel carbono por papéis autocopiativo [2].

O processo de microencapsulação envolve as seguintes etapas:

- formação da parede que envolve o princípio ativo (P.A.);
- manutenção do P.A. isolado dentro da cápsula;
- liberação P.A. sob estímulo específico.

As inúmeras aplicações encontradas para a microencapsulação, em diversos setores industriais, vem favorecendo o surgimento e a utilização de novos produtos. Apesar da crescente aplicação de técnicas de microencapsulação para a preservação e liberação controlada de substâncias ativas (enzimas, vitaminas, minerais, corantes, compostos aromáticos, drogas de uso farmacológico, herbicidas, inseticidas, pesticidas e produtos tóxicos dentre outros), a maioria das informações publicadas sobre o tema é de cunho qualitativo [2].

A técnica da microencapsulação assegura uma característica diferenciada ao produto final por permitir uma aplicação com maior eficácia, tornando o processo economicamente viável. Isto porque a microencapsulação permite levar o agente ativo até o sítio de atuação sem reagir com outros ingredientes e com liberação controlada, mas além destas características ela apresenta outras vantagens tais como: melhorar a biodisponibilidade de fortificantes e drogas farmacêuticas, proteger contra a umidade, oxidação e outros fatores ambientais, mascarar sabor, odor, e outros [3].

A microencapsulação, como qualquer processo tecnológico, possui desvantagens, das quais o custo é a principal delas, mas que será abordado oportunamente. Outras desvantagens surgem quando as microcápsulas são destinadas para uso farmacêutico ou alimentícios, sendo as principais delas:

- efeitos do polímero ou de seus produtos de degradação no corpo;
- efeito de outros componentes poliméricos, tais como, plastificantes, estabilizantes, monômeros, aceleradores, etc remanescentes após o processo de microencapsulação;
- necessidade de aprovação por parte do governo quando do lançamento de uma nova formulação;
- possibilidade de revestimento incompleto ou poroso das cápsulas;
- possibilidade de desnaturação do princípio ativo quando da fabricação das microcápsulas.

Entretanto a maioria dessas desvantagens pode ser contornada se for feita uma escolha correta para o processo e o agente encapsulante.

## 1.2-Terminologias Utilizadas Na Microencapsulação

O termo microencapsulação tem sido interpretado amplamente incluindo os termos tais como: microcápsulas, microesferas, micropartículas, macrocapsulas e nanocapsulas. Os termos originam de acordo com a distribuição do princípio ativo dentro da microcápsula e a faixa granulométrica da mesma.

Dois grupos principais que se distingue com relação a distribuição do princípio ativo dentro da microcápsula são:

- a) sistema reservatório, conhecido como microcápsulas verdadeiras que se assemelha a uma bexiga cheia de água, na qual a bexiga representaria a parede, ou filme polimérico e a água representaria uma solução que contém algum princípio ativo a ser microencapsulado ou o próprio P.A.;
- b) sistema matriz, conhecido como microesferas que se assemelha a um panetone, na qual as frutas cristalizadas representam o P.A. dispersa por toda a massa que representa o polímero. A Tabela 1 mostra as diferenças básicas entre os sistemas reservatório e matriz.

Tabela 1– Diferenças básicas entre o sistema reservatório e o matriz.

<p>A RESERVOIR SYSTEM</p> <p>B MATRIX SYSTEM</p>		<p>SOLUTION</p> <p>Liquid drug Polymer Solvent</p> <p>SUSPENSION</p> <p>Solid drug Polymer Solvent</p> <p>EMULSION</p> <p>Liquid drug Polymer Solvent</p>	<p>MICROSPHERE</p> <p>MICROCAPSULE</p>
<p><b>Sistema reservatório (microcápsula)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-cinética de liberação do P.A. pode ser de ordem 0 ;</li> <li>-taxa de liberação independente do tempo;</li> <li>-razão P.A./polím. usualmente alta;</li> <li>-sistema frágil;</li> <li>-não permite obter partículas nanométricas;</li> <li>-geralmente mais complexo e mais caro.</li> </ul>			<p><b>Sistema Matriz (microesferas)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-cinética de liberação do P.A. ajustável;</li> <li>-taxa de liberação dependente do tempo ( decrescente, diminui gradativamente ao longo do tempo);</li> <li>-razão P.A./polím. geralmente menor que 0,3;</li> <li>-a taxa de liberação indepen de da fragilidade do sistema;</li> <li>-permite obter partícula. macro e nanométricas;</li> <li>-processo simples e de baixo custo.</li> </ul>

A microcápsula propriamente dita só pode ser obtida passando-se por um processo de emulsão, sendo esta uma etapa muito difícil de controlar, pois necessita-se de uma emulsão estável para microencapsular adequadamente o princípio ativo. No entanto, para obter as microesferas não é necessário partir de uma emulsão, pode ser uma solução ou suspensão. Em geral, as microcápsulas produzidas via “spray drying” são do tipo matriz enquanto via coacervação são do tipo reservatório [3].

Com relação a denominação de acordo com a faixa granulométrica, são as seguintes: -macropartícula: >1000µm

- micropartícula: 1-1000µm
- nanopartícula: < 1µm

As terminologias utilizadas para os *materiais encapsulados* podem receber o nome de: núcleo, agentes ativos, princípios ativos (P.A.), fase interna, ingrediente e substrato. A Tabela 2 mostra alguns P.A. já encapsulados comercialmente.

Tabela 2 –Princípios ativos microencapsulados para determinadas aplicações.

Campo de aplicação	Princípio Ativo
fármacos	anestésico(tetracaina)esteróides(progester antibióticos(ampicilina)anti-malárico (sulphadiozine)
cosméticos	vitamina E; aminoácidos; peptídeos; extratos vegetais; vitamina C.
“marketing”	Utilizado em lançamentos de novos produtos
higiene&limpeza	pasta de dente (mentol), sabão em pó (aroma, alvejante)
papel	Tinta para papel autocopiativo, cristal líquido termosensível, composto fotocromático
têxtil	Perfumes e hidratantes para Lingeries e meias finas
alimentos	aromas, antioxidantes e corantes
pigmentos	TiO <sub>2</sub> , cádmio
veterinário	vacina contra a aftose
agricultura	toxinas Bt; herbicidas (triflurdin); fungicidas; inseticidas (cyparathethrin), fertilizantes e feromônios
outras aplicações	Aromas para tabaco, materiais fotográficos, solventes, tintas, adesivos, inibidores de ferrugem (cromato de zinco), catalisadores.

Já os *materiais encapsulantes* são denominados de: agentes encapsulantes, parede, casca, material de recobrimento. A Tabela 3 cita os polímeros mais utilizado comercialmente como agentes encapsulantes [4].

Tabela 3 – Polímeros utilizados como agentes encapsulantes

Tipos de Polímeros	Polímeros
<u>Natural</u> -são menos utilizados e restritas basicamente para uso alimentícios	Proteína: gelatina, albumina; Carboidratos: goma arábica,amido, xantonas; Cêra: resinas, cêra de abelha.
<u>Semi-sintético</u> -são amplamente aplicado na área de fármacos	celulose: metil e etilcelulose; ácidos graxos derivados:ácido esteárico;
<u>Sintético</u> - são amplamente aplicado na área de fármacos, agroquímica, etc.	Polímeros:vinyl(carbopol);Poliamida;Poliéster; Poliuretano;Poliuréia;cêras;etc.

### 1.3 - Para Que Microencapsular?

A tecnologia de microencapsulação é aplicado quando:

a) seu produto precisa ser protegido contra:

- reação prematura com outros componentes de um sistema multi-constituinte;
- a reatividade do material em relação ao ambiente (luz, oxigênio, ou vapor d'água presente na atmosfera);
- decomposição no meio ambiente por microorganismos ou luz ultravioleta;
- evaporação muito rápida (diminuir taxa evaporação do P.A. para o ambiente);

b) seus produtos possuem fatores biológicos indesejáveis como:

- toxicidade ou irritação para animais ou plantas;
- efeitos perigosos ao meio ambiente;
- sabor ou odor indesejável.

c) deve apresentar liberação controlada do princípio ativo (lenta, rápida ou uniforme), através de mecanismo tais como: por fricção, por pressão; por dissolução, por biodegradação, etc.

d) necessita de boas características de manuseamento do P.A., como por exemplo, tornar um líquido ou um sólido higroscópico num sólido de excelente escoabilidade, prevenir empedramento, dar uniformidade.

e) necessita aumentar a permanencia do P.A. em certos locais (por exemplo existem algumas drogas que são microencapsuladas na forma de microbalões para flutuar no estômago, fazendo com que a droga permaneça por tempo maior no estômago, tendo maior chance de conseguir o objetivo; uma outra aplicação para microcápsulas que bôiam é no controle de borrhachudos. o inseticida é microencapsulado (podendo inclusive ser uma célula viva, como por exemplo o bacillus thuringensis que fica boiando na superfícies de lagos a espera de serem ingeridas pelas larvas destes insetos que tem a superfícies de lagos como o seu habitat);

Se sua resposta foi afirmativa para qualquer uma dessas perguntas, você precisa considerar cuidadosamente, o que a microencapsulação pode fazer por você e seus produtos.

### 1.4- O Que Devemos Saber Sobre Microcápsulas?

Para iniciar um estudo da microcapsulação de algum princípio ativo deve-se primeiro verificar:

a) o local e a forma de aplicação das microcápsulas que pode ser:

- in vivo;
- na superfície (flutuar, adesivo);
- ambiente úmido;
- ambiente com pH ácido ou básico;
- “spray”;
- via oral, intravenoso, etc.

b) as considerações econômicas tais como:

- custo do agente encapsulante;
- etapas necessárias para a produção;
- perdas de solvente;
- recuperação de solventes;
- fator crítico na área de alimentos;
- custo e benefício.

c) as propriedades que estas microcápsulas devem apresentar para atingir o objetivo desejado. As principais propriedades das capsulas são [1,2,6,7,8,9,10]:

- *o tamanho das microcápsulas e a distribuição de tamanho de partícula.*

Estes parâmetros são influenciados principalmente pelos: parâmetros de processo; configuração do vaso e do agitador; taxa de agitação; teor de sólido na fase orgânica; viscosidade das fases orgânica e aquosa; tipo e concentração de surfactante; razão da fase orgânica / fase aquosa; perfil de temperatura e pH durante a produção; presença de aditivos e métodos de produção das microcápsulas.

-*taxa de liberação desejada:* explosiva, contínua, lenta ou rápida? A taxa de liberação alcançada para as microcápsulas são, em geral, de ordem zero, ordem meia ou de primeira ordem. Existem inúmeros fatores que afetam a taxa de liberação do material ativo. Na Tabela 4 estão selecionados os parâmetros mais relevantes. A Figura 1 apresenta os principais mecanismos de liberação do P.A. após a encapsulação.

Tabela 4. - Parâmetros que afetam a taxa de liberação do material ativo

<b>propriedades do agente encapsulante</b>	- densidade, cristalinidade, orientação, solubilidade.
<b>propriedades da microcápsula</b>	- tamanho, espessura da parede, configuração, conformidade.
<b>parâmetros experimentais</b>	- temperatura, pH, umidade, solvente, ação mecânica.

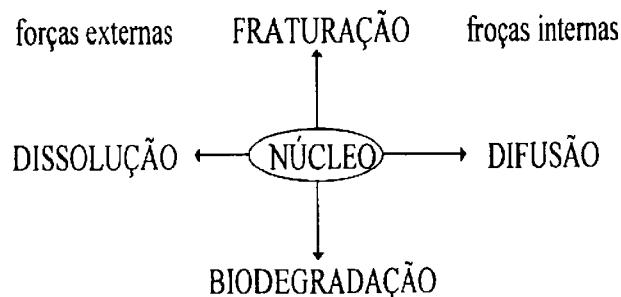


Figura 1 - Mecanismos de liberação.

-*morfologia:* como você deseja que sejam as microcápsulas a serem produzidas? Elas podem ser redondas, murchas, aderentes a algum substrato, etc. A resposta a estas perguntas está ligada a: escolha do solvente; mistura de solventes; solubilidade do P.A. na fase aquosa; taxa de remoção do solvente; tipo de polímero; P.M. do polímero; pós tratamento da microcápsula; nível de plastificante e aditivos; técnica de produção das partículas e ao grau de cristalinidade do polímero (quanto maior a cristalinidade do polímero, mais organizado ele estará, resultando numa microcápsula com uma menor permeabilidade, e ao contrário, um polímero amorfó está mais desorganizado, uma boa comparação é um prato de macarrão cozido, gerará uma microcápsula mais permeável;

-*permeabilidade*: A Tabela 5 mostra resumidamente a influência de alguns parâmetros sobre a permeabilidade.

**Tabela 5 – Influência de alguns parâmetros sobre a permeabilidade**

Características	Parâmetros	Permeabilidade
polímero	Aumento da densidade Aumento da cristalinidade Aumento da ligações cruzadas Aumento do plastificante Aumento da fibra bom solvente	reduz reduz reduz aumenta possível aumento reduz
cápsula	D <sub>p</sub> grande aumento da na espessura forma esférica pós-tratamento várias paredes D <sub>p</sub> disperso	reduz reduz reduz reduz reduz variável

Um artifício utilizado pela indústria para conseguir liberação controlada é a mistura de microcápsulas de bateladas de distribuição de tamanhos diferentes.

### 1.5 - Agentes Encapsulantes

A correta escolha do agente encapsulante é crítica para o sucesso de qualquer processo de microencapsulação. Ele deve possuir um conjunto de características, dos quais os mais importantes são [4,11]:

- formar interface coerente, com uma espessura de parede conveniente e de resistência apropriada;
- propriedades apropriadas para o processo de microencapsulação utilizado, como por exemplo: P.F., temperatura de transição vítreia, solubilidade, etc.;
- deve possuir permeabilidade apropriada ao uso proposto, por exemplo reter a difusão do núcleo ou possuir liberação de modo controlado;
- deve ser insolúvel ao material do núcleo e não ser degradado por este;
- quebrar ou dissolver-se em condições apropriadas de temperatura, pressão, pH, solventes, etc., quando a liberação do núcleo for requerida;
- manter-se estável às condições externas, como luz, presença de água ou solvente até que a liberação seja requerida;
- ser segura à manipulação, não ter toxicidade à pele nem ao meio ambiente;
- e principalmente, ter um custo aceitável.

Felizmente existem muitos agentes encapsulantes que possuem propriedades adequadas para um determinado uso. A grande maioria são polímeros, sejam sintéticos ou naturais, podendo serem usados sozinhos ou numa combinação. A listagem dos principais agentes encapsulantes utilizados na microencapsulação estão listados na figura 2.

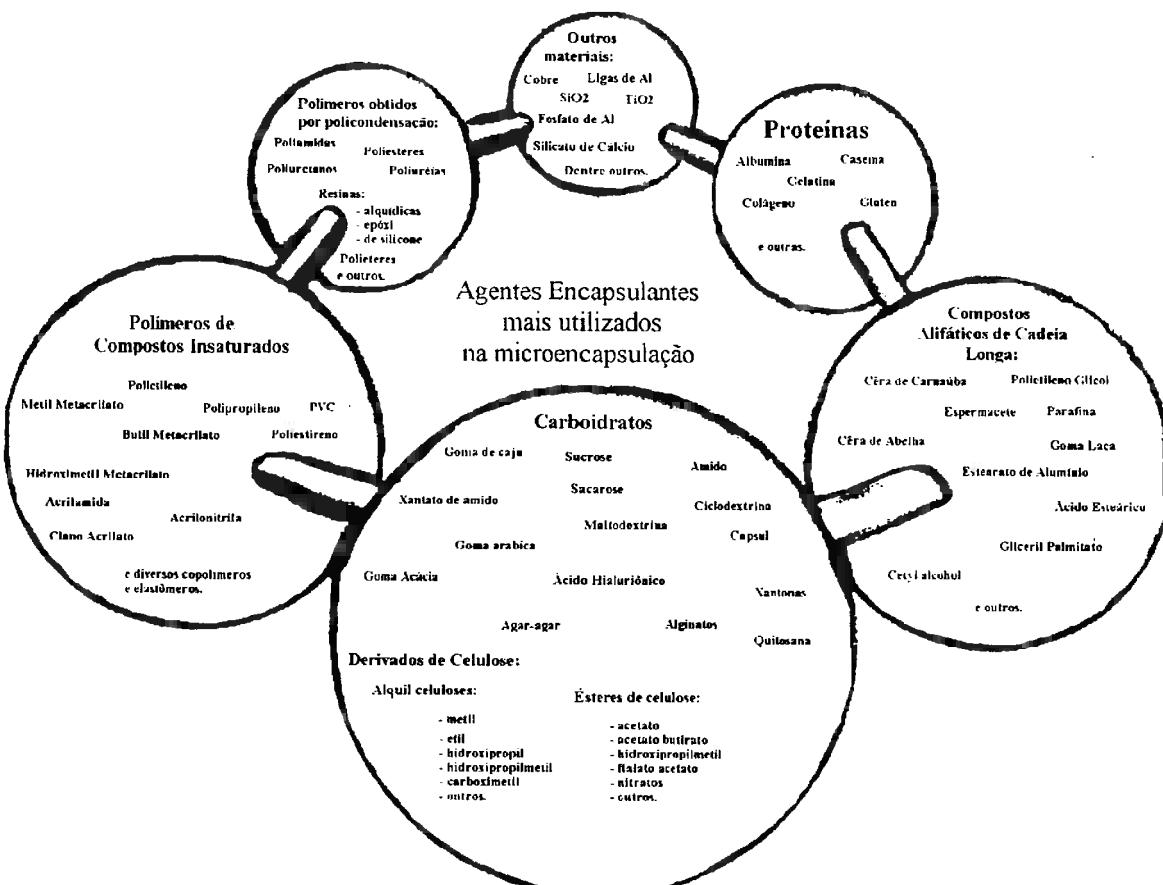


Figura 2 – Principais agentes encapsulantes.

### 1.6- Processos Utilizados Na Microencapsulação

Existem uma enorme diversidade de processos de microencapsulação: existem mais de 200 descritos na literatura na forma de patentes. Entretanto existem essencialmente dois tipos: **físicos ou processos mecânicos** que dependem de forças de Van der Waals envolvidas na tensão superficial ou solidificação, e **processos químicos** envolvendo ligações fortes como as covalentes, iônicas ou pontes de hidrogênio.[1,3,12,13].

Classificação dos principais processos ou técnicas utilizadas para se microencapsular:

#### Físicos

- “spray drying”
- “spray congealing”
- Revestimento em leito fluidizado (suspensão em ar)
- Revestimento em panela (drageadora)
- Revestimento eletrostático
- Deposição a vácuo

#### Químicos

##### Forças covalentes

- Policondensação Interfacial
- Polimerização interfacial
- Polimerização do tipo matrix

##### Forças iônicas ou ligações pontes de hidrogênio

- Coacervação simples (separação de fases)
- Coacervação complexa
- Incompatibilidade Polímero/polímero

- Deposição química de polímero
- lipossomos

De todas estas técnicas, será detalhado apenas o “spray drying” e a coacervação, por serem potenciais técnicas que poderiam ser utilizadas para a microencapsulação de catalisadores de resinas.

### **1.7- Fatores Que Afetam Na Escolha De Técnica De Microencapsulação E Seus Materiais**

A escolha da técnica depende de vários fatores como aplicação do produto encapsulado, do seu valor de mercado, da suas propriedades físicas desejadas e principalmente do mecanismo de liberação requerida para a aplicação específica de cada produto.

Para a escolha de um processo de microencapsulação é importante, antes de mais nada, definir a forma como o material ativo deverá ser liberado, pois somente com este parâmetro é possível selecionar as possíveis técnicas assim como os agentes encapsulantes.

Dentre todos os objetivos para produção de microcápsulas a de liberação controlada do agente ativo é a mais importante, pois permite desenvolver novos produtos e melhorar a qualidades daqueles já existentes.

Em geral a técnica de microencapsulação escolhida deve preencher os seguintes requisitos [2,11,14]:

- ter um custo acessível para a aplicação em questão;
- ter compatibilidade do núcleo com o agente encapsulante e outros componentes presentes;
- o produto final deve ter o desempenho esperado quando em uso.
- núcleos sólidos devem ser molhados pelo agente encapsulante, ou seja, a tensão interfacial entre eles deve ser baixa. Isto não pode ser facilmente medido em laboratório, sendo que normalmente, faz-se necessário uma corrida em escala piloto.
- para sólidos solúveis em água, a técnica de microencapsulação envolve necessariamente uma fase orgânica contínua tal como por exemplo a polimerização interfacial água em óleo, ou “spray chilling”.
- se a principal consideração é proteger o ingrediente ativo, ou prevenir sua liberação, um revestimento impermeável (formado por exemplo um coacervado de gelatina ou cera) se faz necessário. Por outro lado, quando é necessário que o ingrediente ativo penetre a parede (por exemplo, quando se deseja liberação lenta, ou encapsulação de células e enzimas) a parede deve ser fina e semipermeável ou porosa, como a obtida por polimerização interfacial. A liberação lenta de um ingrediente ativo que está dentro da microcápsula é controlada pelo [15]:
  - pela natureza do polímero utilizado como agente encapsulante;
  - pela espessura da parede;
  - pelo tamanho das cápsulas;
  - pela forma física do material.

### **1.8 - Avaliação Dos Produtos**

Os principais desempenhos que devem ser testados nas microcápsulas são:

- distribuição de tamanho de partículas;

- fração de princípio ativo microencapsulado, ou seja a percentagem do ingrediente ativo que está presente no núcleo da microcápsula;
- propriedades de liberação.

A primeira pode ser medida por técnicas óticas ou eletrônicas, enquanto que a fração retida no núcleo é encontrada pela dissolução ou esmagamento da parede das microcápsulas e pesagem do núcleo e da parede separadamente.

Propriedades de liberação são mais difíceis de se medir, porque dependem do modo como é feita a ruptura da parede, que pode ser por pressão ou abrasão, como por exemplo nos papéis autocopiativos. O produto pode ser testado pela aplicação controlada de pressão sob condições similares ao uso. Para liberação controlada por difusão, as microcápsulas são suspensas num meio de composição e temperatura similar à utilizada no uso, sendo a concentração do princípio ativo na suspensão monitorada com o tempo. A suspensão deve ser agitada para evitar condições estacionárias nas camadas limites. O coeficiente de permeabilidade da membrana ou parede da microcápsula pode ser medido pela interferometria.

### 1.9 - Microencapsulação Por Atomização Em “Spray Drying”

Esta técnica foi uma das mais antigas, tendo sido utilizada antes de 1930. Emulsões de óleos essenciais em goma acácia foram atomizadas num secador para se obter aromas na forma de pó. O processo tem sido melhorado e continua sendo largamente utilizado, dando microcápsulas na faixa de diâmetros entre 5-10000  $\mu\text{m}$ .

Os materiais revestidos podem ser dissolvidos em água ou solventes orgânicos, enquanto o núcleo deve ser insolúvel no solvente utilizado para se obter a emulsão. A mistura é emulsificada e atomizada num jato de vapor quente para evaporar o solvente. Como resultado obtém-se as microcápsulas tendem a ser porosas e de baixa densidade. Esta técnica é adequada para materiais suscetíveis a decomposição pelo calor (termolábeis) como os aromas (óleos essenciais) devido ao curto tempo de residência no secador, e é um processo muito barato.

Nas últimas décadas tem aumentado o interesse na transformação de materiais líquidos em sólidos. A obtenção do produto neste estado físico permite a facilidade no transporte, e manuseio além de maior estabilidade do produto e incorporação de novas características.

Os equipamentos para secagem/microencapsulação que se aplicam para materiais termo-sensíveis são: “spray dryer” e liofilizador. No entanto, para a produção em grande escala o mais empregado é o ‘spray dryer’ em função do processamento contínuo e do baixo custo. O liofilizador é aplicado quase que exclusivamente para produtos fármacos (vitaminas, penicilinas e plasma sanguíneo) e conservação de cepas (bactérias e fungos) na área biotecnológica.

O “spray dryer” é um dos métodos mais recomendados para produção de pós com características físicas precisas (leite em pó instantâneo, café, etc). Nenhum outro equipamento apresenta tais flexibilidades na incorporação de diferentes características ao produto [15,16]. Além de ser muito utilizado para processo de desidratação, o “spray dryer” pode também ser empregado na microencapsulação uma vez que é capaz de proteger um agente ativo dentro de uma matriz inerte, encapsulando-o e envolver baixo custo e facilidade de operação.

As vantagens de microencapsular em “spray dryer” é por apresentar [17]:

- secagem rápida;
- pouco dependente da solubilidade do P.A. e polímero;
- fácil “scale-up”;
- processo contínuo.

O setor alimentício tem sido um dos mais beneficiados com o desenvolvimento dessa tecnologia que viabiliza a incorporação de aditivos naturais no processamento de alimentos onde a aplicação “in natura” é desfavorável, devido à elevada reatividade dos mesmos. As microcápsulas oferecem proteção aos materiais sensíveis contra perdas nutricionais, preservam e mascaram sabores e aromas e incorporam mecanismos de liberação nas formulações. Dentre os processos existentes, a microencapsulação por *spray drying* é considerado um dos mais promissores devido à boa retenção de voláteis e à grande estabilidade das microcápsulas produzidas [18].

Em função da sua aplicação comercial, a microencapsulação de substâncias ativas em *spray dryer* tem sido objeto de estudo principalmente nas últimas décadas. A maioria dos trabalhos realizados concentram-se na análise da influência de parâmetros operacionais no teor de retenção das microcápsulas. A capacidade de retenção depende de fatores como o tipo de material encapsulante, a quantidade de sólidos dissolvidos e a carga de voláteis na emulsão e a temperatura do ar de secagem. Tem-se constatado que quanto maior a regularidade das partículas, maior o teor de retenção obtido [5].

A estrutura interna de uma microcápsula foi observada por diversos pesquisadores que constataram a existência de um grande vazio central ocupando grande parte do volume de uma microcápsula e a presença de poros na sua parede interna. Os autores supõem que os diâmetros desses poros sejam equivalentes aos diâmetros da fase dispersa da emulsão inicial. Entretanto tal hipótese ainda não foi confirmada [19,20,21].

Apesar da crescente aplicação das técnicas de microencapsulação (compostos voláteis, drogas de uso farmacológico, herbicidas, inseticidas, pesticidas, produtos tóxicos, dentre outros), é relativamente pequeno o conhecimento que se tem a respeito dos mecanismos de formação envolvidos no processo, revelando a importância de novos estudos voltados ao entendimento dos mesmos.

A microencapsulação por “*spray drying*” consiste em duas etapas principais: o preparo da emulsão e a secagem da mesma por atomização.

#### **Parte A- preparação da emulsão**

A emulsão é um sistema heterogêneo constituído por duas fases imiscíveis que pode ser obtida por diferentes métodos [22]. Os dois componentes que constituem a emulsão são o óleo e a água, sendo que as emulsões podem ser classificadas de acordo com a natureza da fase dispersa:

a)o/a emulsão óleo/água: quando a fase dispersa constitui o óleo, como mostrado na Figura 3.

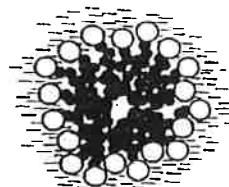


Figura 3 - emulsão óleo/água

b)a/o emulsão água/óleo: quando a fase dispersa é constituída pela água como apresentado na Figura 4.

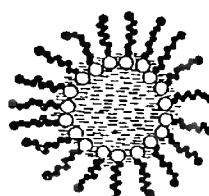


Figura 4 - emulsão água/óleo

c)dupla emulsão a/o/a: esta técnica é muito utilizada para microencapsulação de princípios ativos hidrosolúveis, os quais são muito difíceis de serem microencapsulados. Daí a grande dificuldade de se usar estes princípios ativos na área de cosméticos. A preparação desta emulsão está esquematizado na Figura 5.

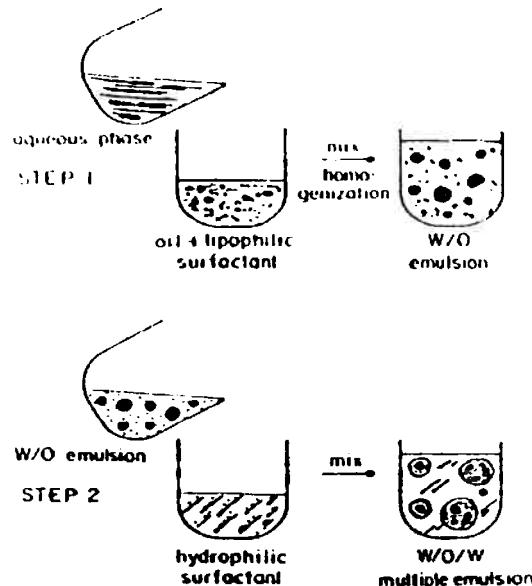


Figura 5 – Preparação da emulsão a/o/a

A estabilidade de uma emulsão representa a sua capacidade de manter uma das fases dividida em pequenas gotículas, aumentando por várias vezes a sua superfície de contato. No entanto, todos os líquidos apresentam uma tensão superficial, que representa a tendência em reduzir a sua superfície a um mínimo de energia potencial, se opondo à estabilização da emulsão. Para aumentar a superfície de um líquido, é necessário, então, uma determinada quantidade de energia, na forma de trabalho, capaz de vencer a atração que a massa do líquido exerce sobre as suas moléculas situadas na periferia.

Esta estabilidade pode ser comparada visualmente, através da floculação ou da formação de creme e da separação de fases.

A emulsão é um sistema instável, do ponto de vista termodinâmico, visto que o seu estado final, apresenta energia potencial superior ao estado inicial. Portanto, esse sistema, com o tempo, tende a retornar ao seu estado de menor energia, coalescendo e reconstituindo uma camada contínua. É difícil definir experimentalmente o valor de sua estabilidade. A única medida realmente absoluta da estabilidade de uma emulsão é a variação do número de gotas em função do tempo.

A emulsão primária pode coalescer, quebrar, flocular ou formar um creme mas, se o tempo que leva para ocorrer a desestabilização da emulsão for maior que o tempo necessário para atomização no spray, o problema fica minimizado.

#### -Técnicas mecânicas de emulsificação

- a)ultra turrax;
- b)homogeneizador alta pressão;
- c)ultrasom.

#### Parte B - secagem da emulsão em 'spary drying' - mecanismos envolvidos

O processo de secagem por spray drying, é realizado em quatro etapas:

- a)atomização da emulsão em forma de spray, como apresentado na Figura 6;
- b) Contato ar - spray (mistura);

- c) Secagem do spray (evaporação) com diagram esquemático apresentado na Figura 7;
- d)separação do produto seco arrastado pelo ar.

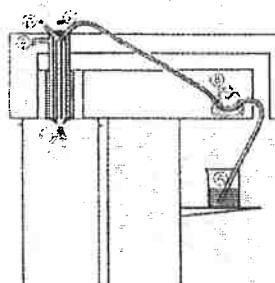


Figura 6 –esquema da atomização da emulsão: A- emulsão de um produto; B- bomba dosadora peristáltica; C- emulsão atomizada; D- Conecção para ar comprimido ou gás inerte; E- Conecção para água de refrigeração; F- bico atomizador duplo fluído

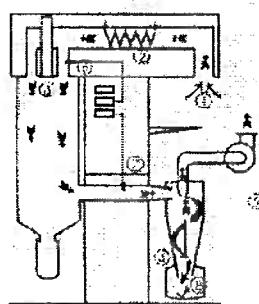


Figura 7 – diagrama esquemático da secagem do spray. 1- alimentação da emulsão; 2- resistência; 3- entrada de estabilização do fluxo para dentro da câmara de secagem; 5- aspirador; 6- sensor de temperatura para a entrada de ar; 7- sensor de temperatura para a saída de ar; 8- vaso coletor para o produto (pó produzido).

A Figura 8 mostra um “spray dryer” de escala bancada que normalmente é utilizado nos primeiros testes da microencapsulação.

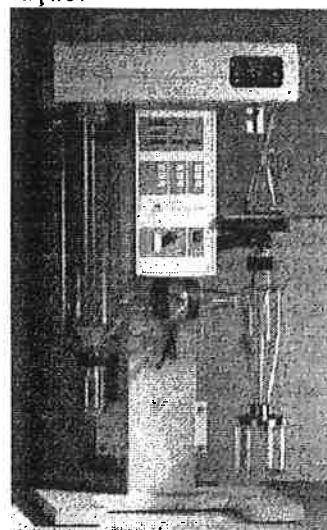


Figura 8– spray dryer de escala bancada

A primeira etapa é promovida por atomização, o que causa a desintegração do líquido ou suspensão em forma de névoa ou finas gotículas, lançadas numa corrente de ar quente. O tempo de residência nessa corrente é aproximadamente de 10 a 20 segundos, o que garante a preservação do produto termo-sensível.

Existem diversas formas de atomização que envolvem o uso de forças centrífugas, campo elétrico, energia vibracional, assim como uma grande variedade de fluidos que são utilizados para desintegrar o material alimentado no atomizador tais como: água, óleo sintético, ar, nitrogênio ou hélio líquido ou gasoso. A etapa da atomização é responsável pela distribuição do tamanho da partícula do produto seco pela presença ou não de oxigênio no interior da partículas e parte da morfologia [23,24].

A homogeneidade do spray formado e a grande capacidade de evaporação inerente à técnica mantém a temperatura do produto obtido consideravelmente abaixo da temperatura do ar no interior do secador, o que evita a degradação de produtos termo-sensíveis. No entanto, todas as etapas no processo de secagem afetam consideravelmente as características do produto seco, uma vez que a secagem desses materiais exibe um comportamento bastante complexo durante o processo [25].

A segunda etapa do processo de secagem está relacionada com a forma de contato entre o ar e o spray, também responsável pelo comportamento da gota durante a secagem, interferindo nas propriedades finais do produto. O contato spray-ar é determinado pela posição do atomizador em relação a entrada do ar de secagem, podendo este ser de: fluxo concorrente, fluxo contra-corrente ou fluxo misto.

Assim que as gotículas entram em contato com o ar de secagem, tem início a etapa da evaporação que ocorre em dois estágios diferentes como mostra a Figura 9.

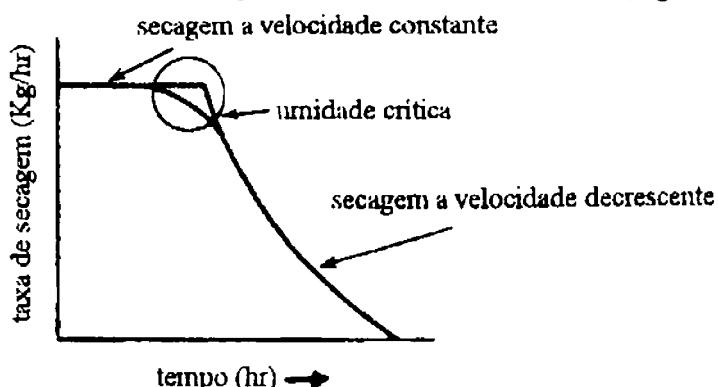


Figura 9 - Curva de secagem típica para secagem convectiva.

No primeiro período (secagem a velocidade constante), a água se difunde do interior da gota em direção à sua superfície mantendo-a saturada. Quando a umidade torna-se insuficiente para manter as condições de saturação, atinge-se um ponto crítico caracterizado pela formação de uma camada sólida na superfície da gota dando início ao segundo período de secagem. (secagem a velocidade decrescente). Nesse período, a evaporação depende da taxa de difusão da água através da camada sólida (*crosta*). A espessura da crosta aumenta com o tempo, causando a diminuição da taxa de evaporação até o término da secagem [20,21]. A Figura 10 mostra a típica seqüência da morfologia para a secagem de uma gota suspensa onde é possível visualizar nitidamente os dois períodos.

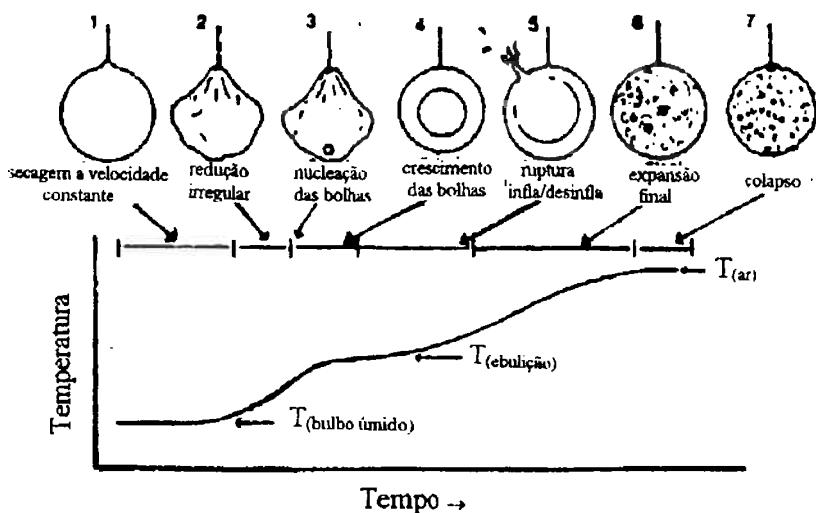


Figura 10 - Sequência típica da morfologia durante a secagem de uma gota suspensa.

Durante a evaporação, produtos diferentes exibem diferentes características morfológicas. Alguns tendem a expandir, outros sofrem retração ou fraturas, levando à formação de partículas porosas ou de formatos irregulares. Outras mantêm ainda uma forma esférica constante. Este comportamento é fortemente influenciado pelas condições operacionais, pelas propriedades físicas do líquido, além do tipo de atomizador e fluido utilizado para obter o spray, no entanto, os mecanismos envolvidos são pouco conhecidos, existindo na realidade, uma certa discordância na literatura no que se refere ao desenvolvimento de porosidade interna e/ou expansão da partícula [26,27,28].

Alguns autores têm atribuído a expansão da partícula à formação de bolhas de vapor no interior das gotículas atomizadas resultantes da evaporação da água. Outros têm sugerido que a expansão das partículas resulta de um mecanismo de incorporação de ar na solução durante a atomização. As bolhas formadas poderiam subsequentemente crescer por evaporação interna e expansão térmica [29].

A partir de uma síntese dos resultados apresentados na literatura envolvendo estudos de secagem de materiais diversos tais como pigmentos, sais inorgânicos, detergentes, gelatinas e derivados de amido pode-se concluir que, no que se refere às propriedades físicas do líquido a ser seco, o aumento da concentração de sólidos na alimentação pode causar um aumento ou uma diminuição da densidade da partícula, dependendo fortemente da forma como este parâmetro afeta a tendência da partícula de se expandir.

O aumento da concentração de sólidos na alimentação afeta as características da evaporação causando geralmente aumento de tamanho e redução da densidade aparente das partículas produzidas. A obtenção de sólidos de menor densidade a partir da secagem de líquidos mais viscosos tem sido atribuída à formação de partículas porosas ou a mudanças nas características da atomização provocada pela variação da viscosidade da solução com o aumento da concentração de sólidos [16]. Outros sugerem ainda que a diminuição da densidade aparente dos sólidos obtidos e o aumento do tamanho das partículas estejam ligados à incorporação de ar nas bolhas durante a atomização da solução [21]. Por outro lado, o caso inverso, ou seja, a obtenção de sólidos de maior densidade tem sido relacionada às propriedades hidrofilicas-lipofílicas dos materiais, embora nenhuma hipótese tenha sido elaborada para explicar tal comportamento.

Quanto às perdas que ocorrem no primeiro período de secagem, estas se devem à perda substancial de água e à não-existência da película semipermeável que impede o óleo de sair. Uma forma de amenizar a perda de voláteis é reduzindo-se o tempo do primeiro

período de secagem com o aumento de sólidos de modo a não alterar muito a viscosidade da emulsão.

As morfologias que as gotas desenvolvem durante este período estão relacionadas com as condições de secagem e tipo de material utilizado, sendo que este parâmetro não deve permitir a formação de fissuras ou crateras na superfície, pois teremos a exposição dos materiais retidos graças à difusão seletiva [29].

Numerosos exemplos têm sido reportados mostrando que a forma da partícula é muito sensível em relação a vários parâmetros experimentais (pH, temperatura, concentração de reagentes, agitação, aditivos, natureza de alguns ânions ou cátions, etc.). Em alguns instantes, partículas com composição e geometrias diferentes são obtidas para uma mesma temperatura e mesma composição, mas em concentrações diferentes. As mudanças de granulometria, composição e forma podem ser provocadas pela simples mudança do pH.

Apesar da crescente aplicação das técnicas de microencapsulação, é relativamente pequeno o conhecimento que se tem a respeito dos mecanismos de formação envolvidos no processo, revelando a importância de novos estudos voltados ao entendimento dos mesmos.

### 1.10 - Microencapsulação Por Coacervação

Coacervação é um termo emprestado da química coloidal para descrever o processo de formação da parede, sendo um processo reversível e estabilizado por cross-linking [30]. A segunda patente de microencapsulação que surgiu foi o desenvolvimento do papel autocopiativo para caixa registradora através da técnica de microencapsulação [31].

Imagine que se tenha gelatina num béquer, uma emulsão contendo solventes, agente encapsulante e algum princípio ativo a ser microencapsulado, numa dada temperatura. Em seguida adiciona-se um agente coacervante, formando-se os coacervados. Os coacervados são reversíveis e se apóiam na gota de óleo presente na emulsão, ou seja, o princípio ativo serve como substrato para os coacervados de gelatina. A Figura 11 ilustra a posição de um polímero coacervado entre a solução de polímero e o precipitado do polímero. Portanto a palavra coacervado significa “moléculas de polímero parcialmente desolvatado” [30].

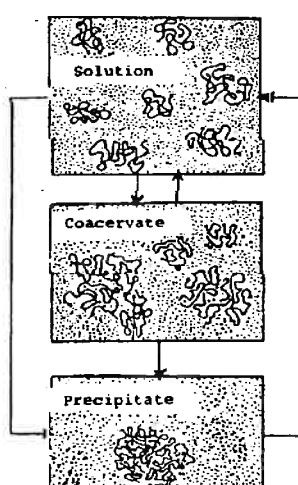


Figura 11 – Formação dos coacervados ao adicionarmos o agente coacervante.

Para o estudo da coacervação necessita-se de um equipamento simples e de baixo custo chamado Nephelometer que mede a turbidez provocada pela presença de sólidos suspensos. Com ele pode-se levantar um gráfico, como o da figura 12, onde ao adicionar o agente coacervante inicialmente diminui a turbidez, e quando os coacervados começam a se formar a turbidez aumenta. Se deseja produzir microcápsulas de diâmetro pequeno

deve-se parar de adicionar o agente coacervante neste momento e adicionos o agente “cross linking”, representada na figura pela região hachurada. O agente “cross link” é o responsável pela formação da parede da microcápsula provocando as ligações cruzadas nas cadeias poliméricas formando uma rede, ou parede que consegue manter estável os coacervados [32].

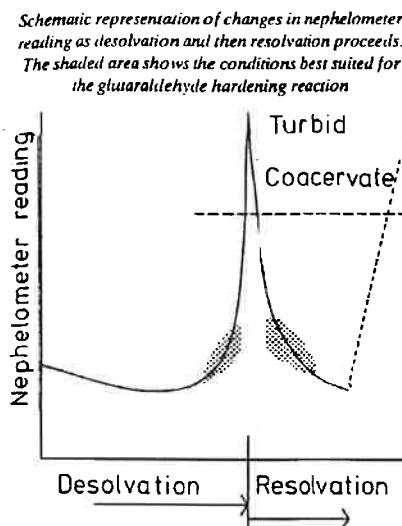


Figura 12– Utilização do aparelho chamado “Nephelometer para o controle do processo de coacervação.

Se desejo microcápsulas maiores, deve-se alcançar uma turbidez maior, tendo-se um limite superior de turbidez, representado na figura 12 pela linha tracejada, onde ocorre o fenômeno de turvação, onde não mais se identifica os coacervados dispersos na solução de gelatina. Neste momento formaram-se os precipitados, que são muito estáveis, mas que podem, com o auxílio de um agente dessolvatante, retornar a ser coacervados.

Esta é uma etapa muito sensível, pois apesar de ser fácil a obtenção dos coacervados, o sistema é muito instável rapidamente se desestabiliza, ou turva ao se adicionar o agente “cross link”. Glutaraldeído ou formaldeído são muito utilizados como agente cross link para gelatina.

A coacervação pode ser iniciada por inúmeras formas tais como:

- mudança na Temperatura;
- mudança no pH;
- adição de uma segunda substância – agentes coacervantes (não-solvente, segundo polímero, solução aquosa de sal não-iônica concentrada). A Tabela 6 citas os principais agentes coacervantes de acordo com o polímero.

Tabela 6 - Principais agentes coacervantes em função da natureza do polímero:

polímero	agentes coacervante
Polímero hidrofílico	solução aquosa de:
gelatina	EtOH, citrato, sulfato
metilcelulose	acetona
pectina	éter
polivinil álcool	propanol
polímero lipofílico	solução orgânica de:
etilcelulose/ciclohexano 80°C	polietileno+↓T
etilcelulose/diclorometano	n-hexano
PLAGA/diclorometano	polysiloxane

### 1.10.1 - Classificação dos Sistemas de Coacervação

As técnicas de coacervação são convencionalmente divididas em sistemas de coacervação aquoso e não-aquoso. O termo aquoso e não-aquoso se refere a solução de polímero e não ao princípio ativo a ser encapsulado. No entanto para o sistema aquoso, o princípio ativo deve ser necessariamente insolúvel em água, enquanto que o princípio ativo solúvel em água são encapsulados via o sistema de coacervação não-aquoso [30].

O sistema de coacervação aquoso são subdivididos em coacervação: simples e complexas. A Figura 13 mostra a classificação para o sistema de coacervação.

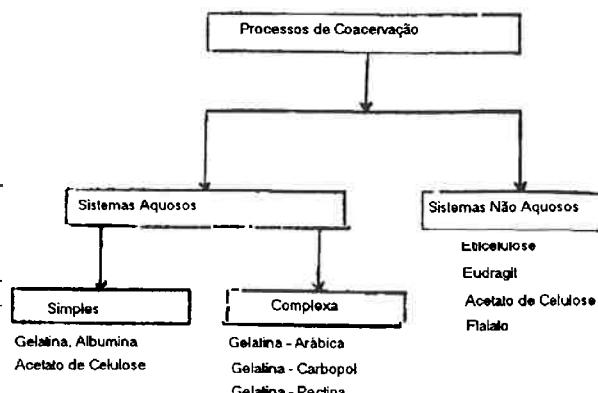


Figura 13 – Classificação dos sistemas de microencapsulação por coacervação.

O sistemas não-aquosos permite obter microcápsulas na forma de matriz, enquanto que para os sistemas aquosos se obtém microcápsulas na forma de reservatório [31].

### 1.10.2-- Coacervação Simples

Na coacervação, uma solução polimérica é feita para depositar uma fase rica em polímero (coacervado). O coacervado revestirá partículas, se estas estiverem presentes, originando as microcápsulas. A coacervação simples envolve somente um único polímero e pode ser induzida por redução da temperatura, ou pela adição de agentes precipitantes. A coacervação pode também ser atingida pela adição de outros polímeros como será visto adiante.

Para o sucesso da operação, é necessário entender complexo processo fisico-químico envolvido na coacervação. No caso de polímeros hidrofilicos como a comumente utilizada gelatina, a coacervação é atingida pela remoção da água da esfera hidratada do polímero, sendo que as ligações pontes de hidrogênio e as forças iônicas entre cadeias poliméricas adjacentes causa a precipitação encapsulando o material disperso. Isto pode ser feito pela adição de sais ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), etanol ou outras substâncias orgânicas hidrofilicas tais como amido ou fenóis, frequentemente com resfriamento. As microcápsulas precipitadas são revestidas com formaldeído ou glutaraldeído, sendo posteriormente filtradas e secas [30].

As etapas básicas envolvidas para a obtenção das microcápsulas são:

A) formação da emulsão: água+gelatina+P.A. (Figura 14);

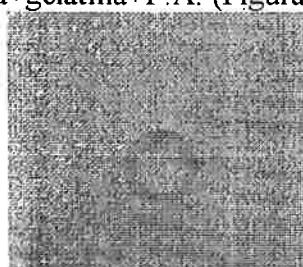


Figura 14 - formação da emulsão: água+gelatina+P.A.

B) deposição da gelatina: mudança no sistema causa a adsorção do coacervado na superfície da partícula coalescendo e formando filme contínuo (devido a diminuição da energia na interface do sistema). Na Figura 15 é possível observar a formação da membrana que reveste a gota de óleo.

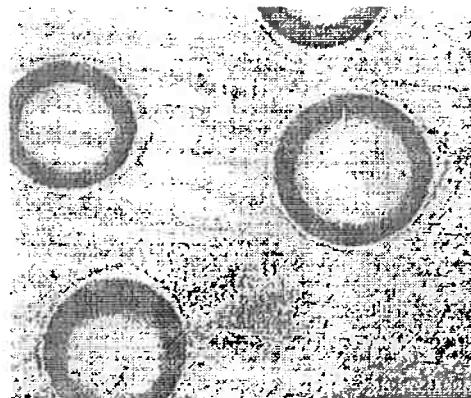


Figura 15 – Formação da película protetora

C) solidificação do filme: via tratamento térmico, químico ou com não-solvente. Na Figura 16 estão apresentadas as microcapsulas com um membrana mais espessa na forma de um “olho”. Normalmente quando o P.A. é um líquido a forma final da cápsula apresenta esta característica.

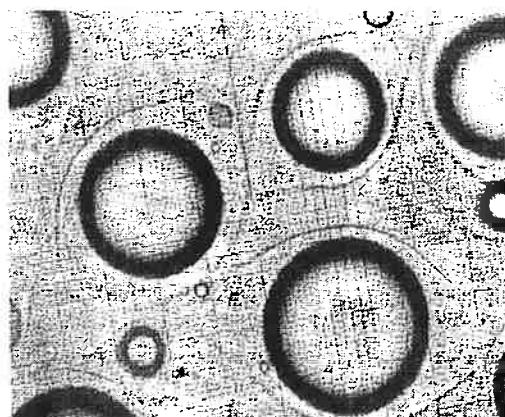


Figura 16 – Película endurecida

### 1.10.3 - Coacervação Complexa

Este processo envolve a adição de um segundo polímero de carga global oposta ao primeiro, sendo mutuamente precipitados. A NCR foi a primeira a desenvolver o sistema, hoje mais comumente utilizado usando gelatina e goma acácia a gelatina é predominantemente positiva e a goma acácia carregada negativamente na faixa de pH comumente utilizada em microencapsulação). Como antes, o material do núcleo é disperso em uma solução polimérica antes do outro polímero ser adicionado, seguido de resfriamento. Os precipitados são endurecidos por tratamento com formaldeído. Dois estágio de endurecimento são necessários para providenciar um shelf-life maior para os pesticidas microencapsulados.

A coacervação é largamente utilizada, especialmente para a encapsulação de materiais voláteis não polares tais como solventes orgânicos e sólidos insolúveis na água. O processo de coacervação complexa tem um vasto campo de aplicações por produzir microcápsulas estáveis, com alto teor de agente ativo microencapsulado, pela rapidez do processo e sem aglomeração.

A Figura 17 ilustra um esquema do processo de coacervação complexa.

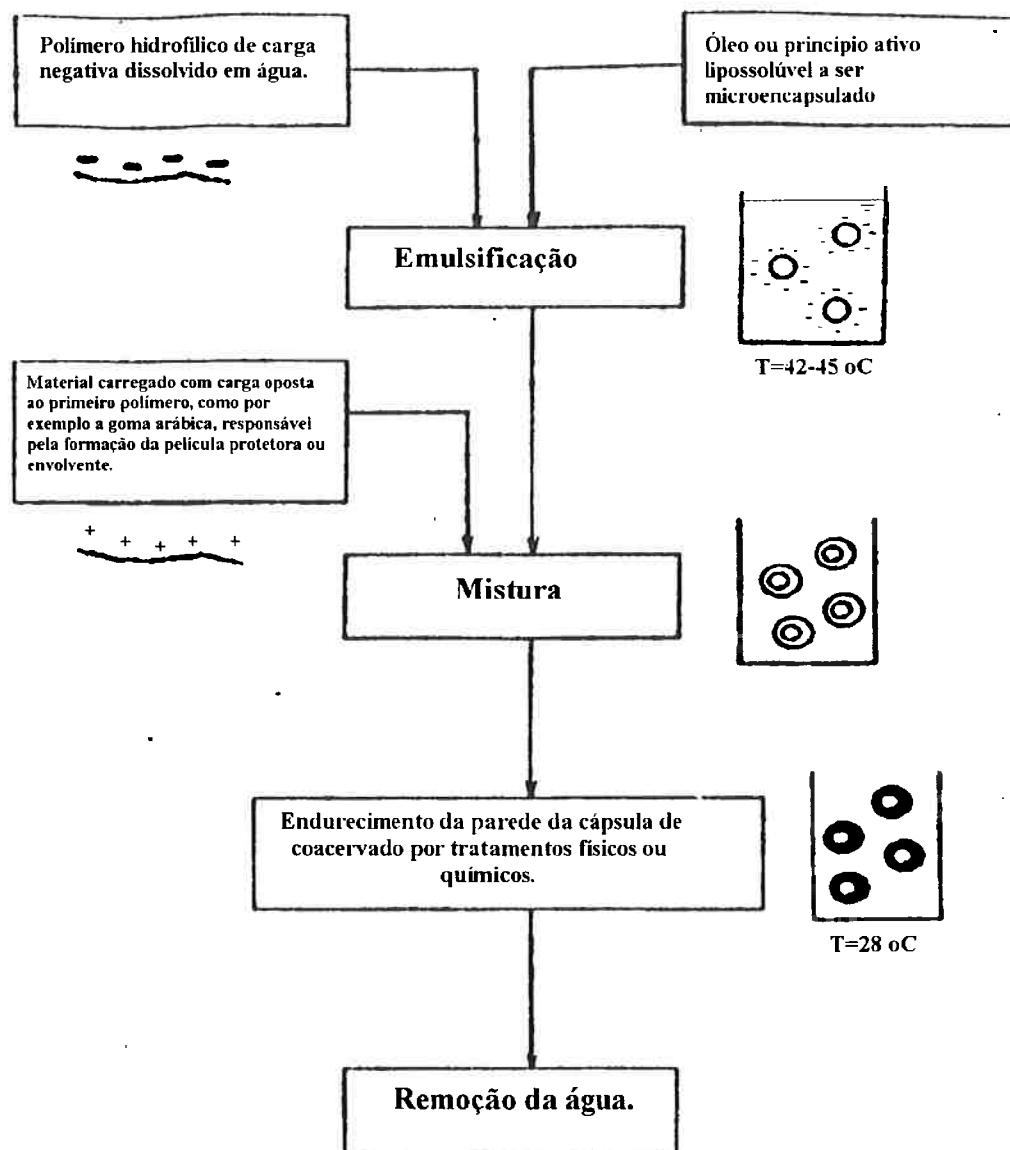


Figura 17 – Esquematização do processo de coacervação complexa.

#### 1.10.4 - Fatores que Afetam a Coacervação e a Cápsula

Os fatores que afetam no processo de coacervação nas características finais da microcápsulas são [31,32]:

- razão dos polímeros: aumento da proporção de gelatina aumenta a viscosidade;
- tipo de gelatina:
  - tipo A-pto isoel. 8-9.5 - pH dever estar próximo do pto isoel. para etanol/ mas se for adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  não é necessário ajustar o pH pois forma o coacervado entre 2.1-10.
  - tipo B-pto isoel. 4.4-5.2 e coacervado entre 4.6-9.2, não necessita ajustar o pH antes da adição do agente coacervante (etanol ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ );
- presença de impurezas como íons de  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Cl}^-$  podem deprimir a coacervação;

- Tempo, temperatura e viscosidade da solução são parâmetros críticos para o processo de coacervação;
- quantidade de agente coacervante:
  - EtOH 36-38%;
  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : gelatina B 6.7% ---- gelatina A 9.5%.
- $D_p$ - pode ser alterada por agitação mecânica da emulsão ou aditivos (1% de ácido acetilsalicílico reduz de  $40\mu\text{m}$  para  $2-3\mu\text{m}$ );
- influência do pH sobre as propriedades das partículas;
- influência da quantidade do agente “cross-linking”;
- taxa de liberação:
  - depende do agente coacervante e de sua proporção: EtOH lento /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  rápido;
  - depende da etapa de solidificação;
  - espessura da parede.

A coacervação é a única técnica que permite a produção de microcápsulas tanto na forma reservatório, quanto na forma de matriz.

O sistema de encapsulação via “spray dryer” parece ser considerado superior em relação a coacervação, embora exista situações em que a coacervação é absolutamente necessária;

Fatores críticos: a taxa de adição e a ordem de adição são extremamente críticos. A Microencapsulação via coacervação é considerada mais uma arte do que uma ciência que aguarda uma explicação científica do fenômeno.

## Capítulo 2

### Aplicação da microencapsulação na transformação de tintas bicomponentes em tintas “monocomponentes”.

#### 2. 1 -Principais Tipos De Tintas

As resinas são responsáveis pelas principais propriedades das tintas, entre elas, a aderência, a flexibilidade, a impermeabilidade e a resistência ao meio ambiente, como por exemplo resistência a radiação ultravioleta da luz do sol.

São as resinas que dão nome as tintas. Assim, se a resina é epóxi, a tinta é uma tinta epoxídica, se é alquídica a tinta é alquídica, etc (figura 18). As resinas vêm sofrendo avanços tecnológicos e hoje temos tintas mais aderentes, mais flexíveis, mais impermeáveis, enfim, mais resistentes e de melhor qualidade.

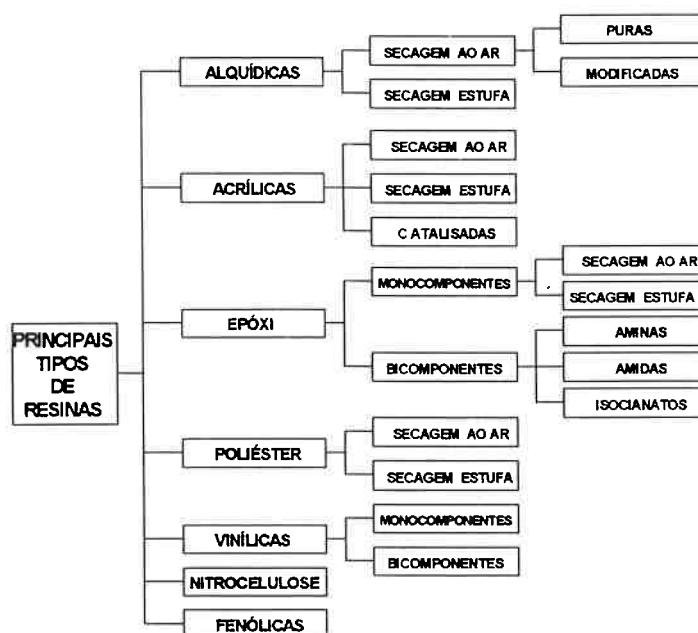


Figura 18 – Principais tipos de tintas

A vantagem dos sistemas bicomponentes em relação aos sistemas monocomponentes convencionais é que normalmente um sistema monocomponente, do ponto de vista de se ter sua secagem apenas por evaporação de um solvente, esses sistemas não oferecem grandes resistências, principalmente em termos de resistência química, eles podem ter boas propriedades de resistência ao impacto, flexibilidade, boas propriedades mecânicas, mas nem sempre conseguem apresentar boa resistência química e via de regra o que uma indústria usuária precisa é de um conjunto de propriedades mecânicas e de resistência química, adesão, etc. Já os sistemas bicomponentes em geral eles curam por reação onde se forma uma malha polimérica que vai te conferir uma série de propriedades otimizadas do ponto de vista de resistência química, sistemas epóxis, poliuretanos apresentam boa resistência química, uma boa resistência a solventes, porque a macromolécula presente na rede polimérica é insolúvel, ou seja, não se dissolve mais quando em contato com solventes, enquanto que num sistema que “cura” por evaporação de solventes, ele simplesmente secou, não curou sendo portanto reversível, irá dissolver novamente se entrar em contato com solventes.

E obviamente isto não é bem vindo na indústria, imagine você pintando uma indústria petroquímica com um sistema deste tipo onde se tem um ambiente muito agressivo do ponto de vista de presença de solventes.

A formação da película de tinta pode ser obtida através da simples evaporação do solvente (secagem) ou através de reação química (processo de cura da resina). Nas figuras 19 e 20 estão ilustrados os tipos de secagem e cura de uma tinta.



Figura 19 – Tipos de secagem ou cura. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

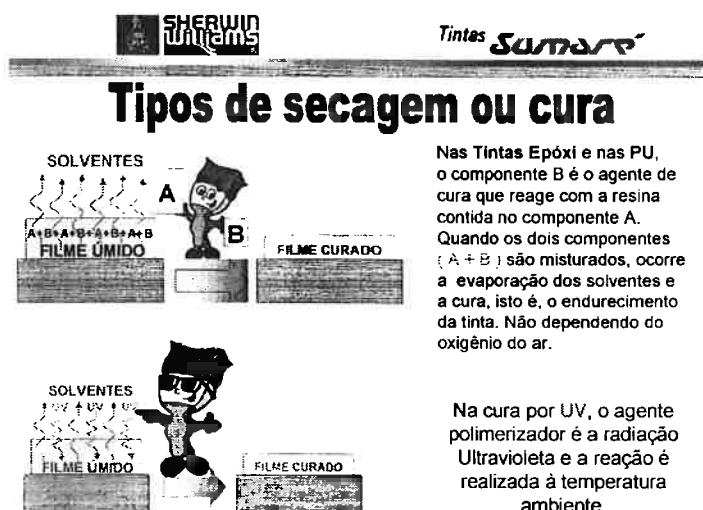


Figura 20 –Continuação dos tipos de secagem ou cura. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

As tintas que curam por reações químicas são ditas tintas bicomponentes porque se apresentam em duas embalagens, sendo que uma contém a resina e a outra seu catalisador como pode ser visto esquematicamente na figura 21.

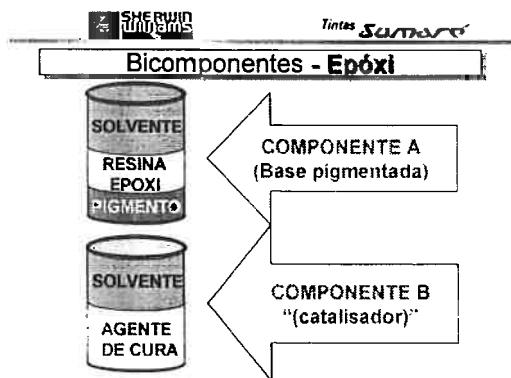


Figura 21 – Representação esquemática de um sistema bicomponente. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

A mistura da resina com o catalisador só deve ser realizada no momento da aplicação, onde o catalisador irá reagir com a resina em proporções estequiométricas para a formação de uma película polimérica, como representada esquematicamente na figura 22.

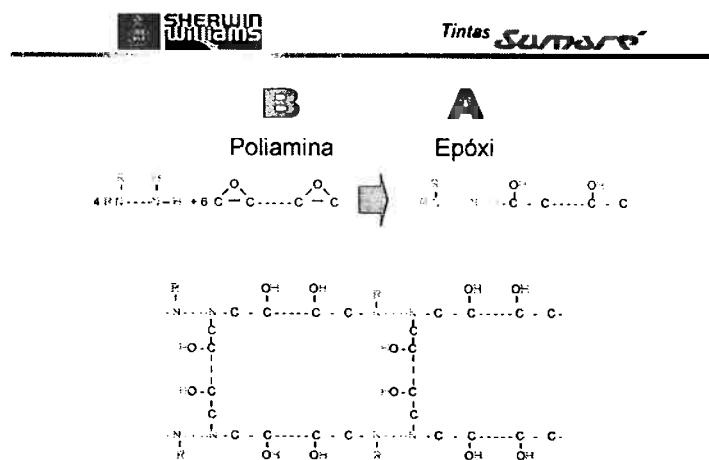


Figura 22 – Representação esquemática de uma reação de cura utilizando resina epóxi e catalisador poliamina. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

As tintas epoxídicas bicomponentes mais utilizadas são as catalisadas com poliaminas, poliamidas e com isocianato alifático.

## 2.2 - Desvantagens Das Tintas Bi-Componentes

Todo sistema, seja ele epóxi, poliuretano, etc a base de dois componentes tem algumas limitações que trazem alguns inconvenientes. Você imagina por exemplo o sistema epóxi para pintura de manutenção industrial, então o fabricante produz uma tinta a base de resina epóxi e outra latinha com o agente de cura para poder reagir com a resina. A resina epóxi reage estequiométricamente com o agente de cura, assim tendo que usar a quantidade que está na latinha de endurecedor na íntegra, pois o fabricante está fornecendo na quantidade estequiométrica.

Um dos grandes problemas causados pela comercialização de tintas em duas embalagens é erros de mistura por parte do aplicador muitas vezes não-qualificado. Ele

pode cometer erros como esquecer de misturar o endurecedor, outras vezes pode estar adicionando mais de uma latinha de endurecedor, ou seja, o fato de ser dois componentes acaba representando um certo risco de manuseio na hora de misturar os dois componentes na mesma proporção.

Infelizmente, ainda hoje acontecem situações como, por exemplo, se está frio o aplicador coloca mais catalisador, ou porque está quente coloca pouco catalisador e o fabricante da tinta não tem controle sobre isso. O aplicador deve entender porque ele tem que usar a quantidade exata de catalisador e quais os problemas decorrentes de não seguir as recomendações do fabricante evitando assim deteriorar a qualidade do revestimento, pois um excesso de catalisador pode levar a uma situação de sistema super-quebradiço, ou de se ter catalisador migrando para a superfície, pode estar ainda modificando a resistência da película, perda de adesão, etc. E da mesma forma a falta de catalisador, promoverá uma resina não curada, e uma resina não curada se solubiliza em qualquer solvente, podendo a película estar visualmente seca, mas não curada.

A mistura fora da proporção ou a aplicação de somente um dos componentes acarreta prejuízos, pois a película pode ficar mole e grudenta ou endurecer demais e ficar toda rachada e quebradiça. Uma vez que foi aplicada errada não há como recuperar uma tinta fora de proporção. Só resta remover toda a tinta e aplicar novamente.

Outra desvantagem é com relação à vida útil da mistura, ou seja, o tempo que o pintor tem para usar a tinta bicomponente depois que as duas partes, A e B, foram misturadas. Tratando-se de tintas bi-componentes, mistura-se apenas a quantidade que será utilizada naquele momento que você tem de prazo de vida útil da mistura ("pot life") como pode ser visto na figura 23. Se o aplicador misturar quantidades maiores haverá uma perda, e na indústria estas perdas são significativas.

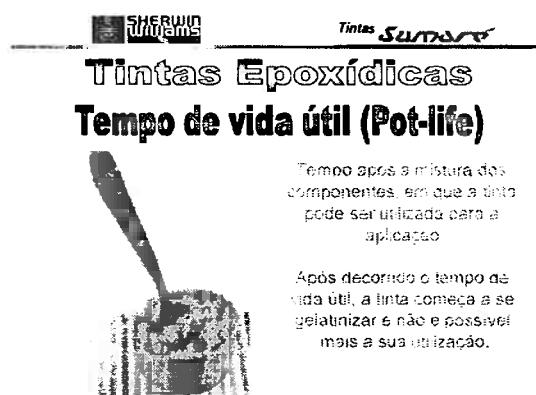


Figura 23 – Tempo de vida útil de tintas bi-componentes. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

Feita a mistura, a resina e o catalisador começam a reagir e após este tempo a tinta gelatiniza ou endurece e não é mais possível a sua utilização.

O aplicador deve verificar a área a ser pintada, para não preparar quantidade de tinta a mais do que é capaz de aplicar dentro do período de vida útil da mistura. Deve verificar também se a área já está limpa e pronta para receber a tinta e se todo o equipamento a ser utilizado está em ordem.

A temperatura influí no tempo de vida útil da mistura. Assim, quando a temperatura do ambiente é mais alta, o tempo de vida útil diminui e quando a temperatura é mais baixa, o tempo que o aplicador tem para usá-la aumenta. A quantidade de tinta misturada também influí na vida útil. Quantidades maiores tem vida útil menor.

Alterar a cor é um pouco menos frequente, mas pode ocorrer se for misturado componente B fora de proporção ou o componente B de outra tinta e alterar a cor, o cliente desejava um determinado tom e sai fora da cor. Às vezes, a tinta até chega a curar, mas como perdeu o tom, isto é o suficiente para levar a uma reclamação.

O problema de embalagens também é muito importante, principalmente quando se está lidando com frações de galão (galão parcialmente cheio) proporções do tipo 2:1; 3:1 ou 4:1 diferentes da proporção de 1:1, quando a proporção é de 1:1 as latas vão cheias, ou seja o galão possui 3,6L de tinta. Então neste caso, as duas embalagens vão juntas para ser misturadas.

Isto vai fazer com que o cliente compre no mínimo 02 galões, não dá para comprar por exemplo 01 galão, porque no mínimo o cliente tem que comprar um galão do componente A e um galão do componente B. E isto pode representar um prejuízo para o cliente pois ele não necessita de dois galões, pode estar precisando de um só, portanto vai sobrar um galão no estoque.

Portanto a economia de embalagens é um fator importante. Por exemplo, uma empresa que vende direto para o cliente, que em geral são grandes empresas, só fornece em embalagens de no mínimo 01 galão, se uma empresa pequena quiser comprar apenas um quarto de galão para realizar uma pequena manutenção, ele não poderá ser satisfeito. Com a utilização da tinta monocomponente com o catalisador na forma microencapsulada poderia-se pensar na venda com embalagens fracionadas de galão (1/2; ¼ 1/8 , etc), o que aumentaria o mercado consumidor destas tintas pois passaria a atender a um novo nicho de mercado, o mercado de pequenos consumidores.

Quanto ao armazenamento e expedição, a utilização de tintas monocomponentes ao invés de bicomponentes diminuiria dentro da empresa a codificação dos produtos, facilitaria a expedição, ou seja, os estoques de expedição seriam mais racionalizados.

## Capítulo 3

### Proposta para microencapsulação do catalisador

As desvantagens dos sistemas bicomponentes, discutidas no item anterior podem vir a justificar economicamente o investimento em pesquisa no desenvolvimento de alternativas para os sistemas de tintas bicomponentes.

Uma das possibilidades seria a utilização de catalisadores na forma microencapsulada na formulação destas tintas. Assim conseguiria-se a transformação desse sistema bicomponente num sistema “monocomponente”.

A transformação de tintas bi-componentes em tintas mono-componente estando o catalisador na forma microencapsulada traria portanto como vantagens:

- Dispensa mistura, e consequentemente elimina a possibilidade de erros de mistura;
- Incorporação de valor agregado ao produto com características diferenciadas num mercado competitivo e consolidado que é o mercado de tintas de manutenção industrial;
- Economia em embalagens e no seu transporte;
- Aumento de fatias de mercado podendo comercializar pequenas quantidades de tinta, satisfazendo consumidores que necessitem fazer pequenos reparos;
- Eliminação de erros na expedição de tintas;
- Não necessita de mão de obra especializada;
- Já vem com a proporção correta de resina e catalisador;
- Menor custo de estocagem e armazenamento;
- Maior versatilidade de processo;

Portanto a transformação desta tinta bicomponente em uma “monocomponente” é muito mais seguro. No entanto esta tinta deve apresentar depois de curada o mesmo desempenho que tem a tinta bicomponente que se deseja substituir.

A solução para converter sistemas bicomponentes em monocomponentes poderá ser alcançada utilizando a técnica de microencapsulação que por sua vez deve ser abrangente, não se limitando a um ou outro tipo de catalisador.

De acordo com o capítulo inicial tem-se uma série de etapas a serem desenvolvidas, que vão desde:

- a escolha do mecanismo de liberação do catalisador;
- a escolha da técnica de produção destas microcápsulas de acordo com as características que ela deve apresentar como, por exemplo, a forma, a superfície, sua distribuição granulométrica mais adequada, estrutura da parede da microcápsula, dentre outras;
- a escolha do agente encapsulante.

É necessário um estudo de como será o mecanismo de ruptura das microcápsulas no momento da aplicação.

A ruptura mecânica através da introdução de uma agitador diretamente na embalagem é uma das alternativas propostas como pode ser visualizada na figura 24, onde se utiliza um sistema semelhante, com o objetivo de homogenização da tinta.



Figura 24 – Exemplo de sistema de homogeneização de tinta. Gentilmente cedida pelo Eng.o Celso Gnecco da Sherwin Williams / Divisão Sumaré Tintas.

Essa proposta tem o inconveniente da necessidade do equipamento de mistura e ruptura das microcápsulas podendo inviabilizar o processo.

Uma outra forma de liberação do catalisador das microcápsulas seria utilizando a radiação ultravioleta presente na irradiação solar. Para isso devemos escolher um agente encapsulante polimérico altamente suscetível à degradação por raios ultravioleta. Esta forma de liberação é muito interessante do ponto de vista de tintas de manutenção industrial, porque na área de anticorrosivos, o modo de liberação do catalisador não pode ser por temperatura, pois via de regra o processo de cura é ao ar na temperatura ambiente, ou seja, condições normais. Mas na área de tintas para indústria, numa produção seriada por exemplo, existe a possibilidade dessas peças passarem por uma estufa, sendo portanto possível a sugestão de um terceiro mecanismo de liberação com base no aumento da temperatura.

No entanto a alternativa que se propõe mais viável é que o polímero que irá constituir a parede da microcápsula, cujo tamanho está na escala micrométrica, seja altamente vulnerável à irradiação UV presente na luz solar, de tal forma que depois de aplicada a tinta na superfície a ser pintada, dentro de poucas horas a parede polimérica da microcápsula sofra fissuras devido à degradação UV e permita a liberação e migração do catalisador reagindo com a resina e ocorrer o processo de cura, como mostrado esquematicamente na figura 25.

#### Mecanismo de Ruptura das Microcápsulas de Catalisador:

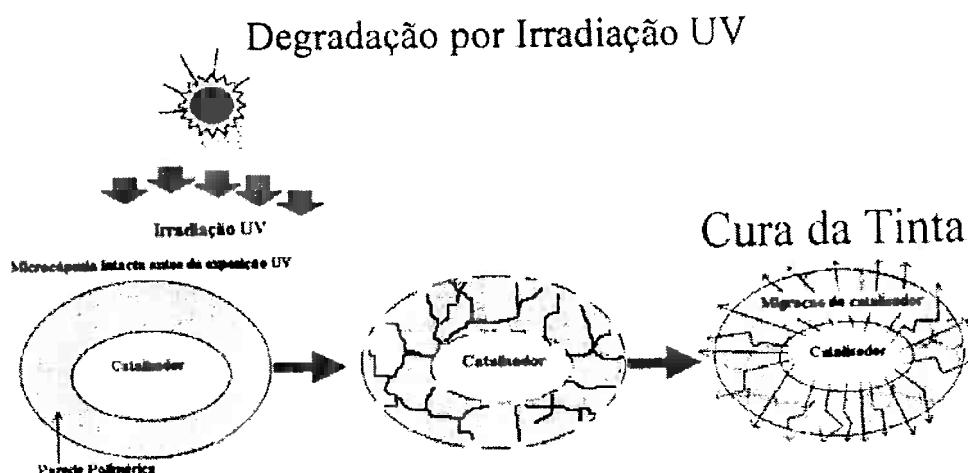


Figura 25 – Mecanismo de ruptura das microcápsulas de catalisador pela degradação do polímero encapsulante através da irradiação UV.

### Danos causados aos materiais poliméricos:

Trincamento, mudança de cor, deterioração das propriedades mecânicas são alguns dos danos causados por irradiação UV. Polímeros puros (são fotoquimicamente estáveis entre 300 e 400 nm) não absorvem luz UV. Mas esses são uma pequena minoria, pois a maioria dos polímeros contém impurezas, tais como resíduos de catalisadores e outras substâncias adicionadas durante sua fabricação, que absorvem luz UV. O sol é a principal fonte de luz UV e a pele humana quando super exposta à luz solar sofre danos, mas a pele pode se regenerar, enquanto que os polímeros, não [33].

A figura 26 traz o espectro das radiações presentes no espectro solar e a figura 27 mostra esquematicamente a degradação de polímeros pela irradiação UVA e UVB.

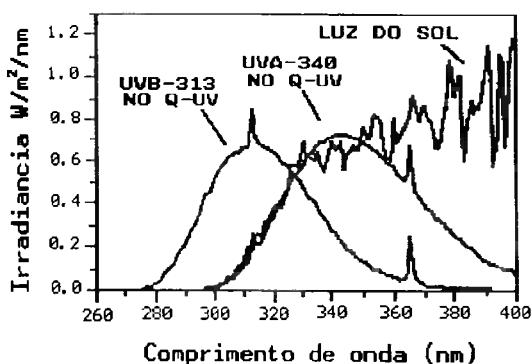


Figura 26 - Espectros das radiações UV x luz solar

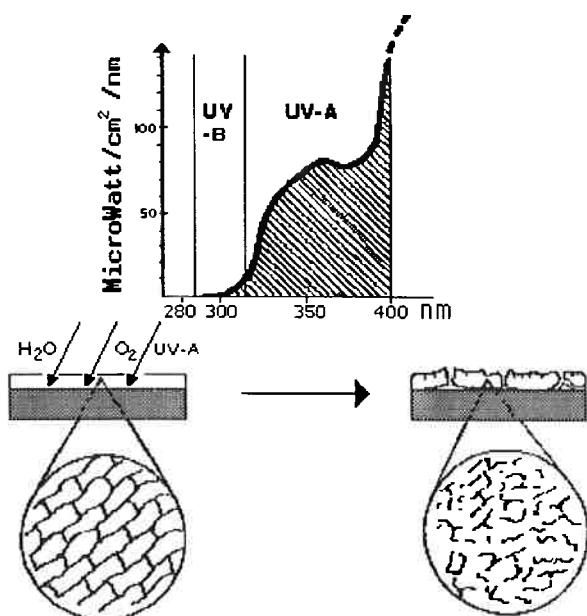


Figura 27 - Degradação de polímeros pela luz UV

No espectro Eletromagnético, a faixa de radiação Ultravioleta vai de 250 a 400 nanometros (nm). Nesta região são encontradas três tipos de radiações ultravioleta:

- **UV - A** (315 a 400 nm)  
Causa alguma degradação nos polímeros  
Passa através de janela de vidro
- **UV - B** (280 a 315 nm)

Responsável pela maior parte dos danos aos polímeros

É absorvida pela janela de vidro

- UV - C (abaixo de 280 nm)

Encontrada na radiação solar somente no espaço.

É filtrada pela camada de ozônio na atmosfera

A luz ultravioleta é uma forma de energia danosa para polímeros e pigmentos.

Um aumento da quantidade de irradiação UV presente na radiação solar está ocorrendo devido ao aumento do buraco na camada de ozônio associado com outros fatores, como temperatura atuam na redução da vida útil da estrutura polimérica.

É importante o conhecimento da dependência do comprimento de onda e intensidade com os processos de degradação dos polímeros.

Uma grande quantidade de polímeros sintéticos e naturais absorvem a radiação ultravioleta solar e sofrem reações de:

- Fotólise;
- Foto-oxidação;
- Termo-oxidação;
- Cisão de cadeias, com consequente formação de trincas e fissuras.

A figura 28 mostra esquematicamente os estágios envolvidos nos danos induzidos aos materiais poliméricos pela irradiação UV presente na luz solar.

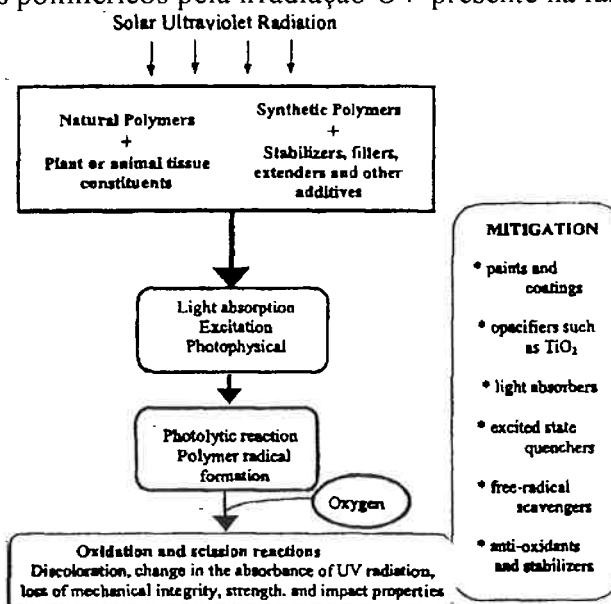


Figura 28 – Diagrama esquemático dos vários estágios dos danos induzidos pela luz em polímeros e suas circunstâncias atenuantes [34].

Estas reações promovem a degradação dos materiais que podem variar desde:

- simples descoloração (aspecto estético);
- até a perda de propriedades mecânicas com severas limitações de desempenho.

Os efeitos deletérios da radiação UV sobre a madeira, papel, biopolímeros e polímeros sintéticos são bem conhecidos devido ao uso extensivo destes materiais. A maioria destes polímeros usam fotoestabilizadores para controlar os danos devido à exposição à luz.

A temperatura ambiente é um fator muito importante para a degradação dos materiais, principalmente porque a temperatura na superfície de plásticos pode ser muito maior que a temperatura ambiente dependendo de sua cor e espessura. Por exemplo para

uma temperatura ambiente de 30 a 36°C, a temperatura na superfície de um plástico comum pode chegar a 60°C dependendo de sua cor e espessura [35].

A espessura do material polimérico também influencia muito a sua degradação. Se for um filme de material polimérico, os efeitos deletérios da irradiação UV ou intemperismo são muito maiores do que se fosse uma placa do mesmo material polimérico [36].

A tabela 07 cita a sensitividade espectral de alguns polímeros.

Tabela 07 – Dados de sensitividade espectral para alguns polímeros [34].

Material type	Damage studied	B	$r^2$
1. Poly(vinyl chloride)			
1.1. Rigid compound -0% TiO <sub>2</sub>	yellowing	-0.035	0.95
-0% TiO <sub>2</sub>		-0.048	0.99
-2.5% TiO <sub>2</sub>		-0.058	0.98
-5.0% TiO <sub>2</sub>		-0.073	0.99
1.2. Plasticized compound	stiffness change	-0.02	0.83
2. Polycarbonate			
2.1. Rigid sheets	yellowing	-0.082	0.99
2.2. Films	quantum yield of chain scission	-0.044	0.99
	change in absorbance	-0.059	0.88
3. Poly(methyl methacrylate)	quantum yield of chain scission	non linear	
4. Lignocellulose			
4.1. Mechanical pulp	yellowing	-0.011	0.99
5. Chitosan			
5.1. Chitosan films	absorbance at 310 nm (260-320 nm)	-0.017	0.89
	viscosity	non linear	
6. Wool	yellowing	-0.025	0.95

Note:  $r$  is the correlation coefficient.

Para um dado material, o decréscimo de sua vida de serviço é devido ao aumento do nível de radiação UV, que invariavelmente é determinado por [37]:

- Distribuição da irradiação espectral de luz do sol e fatores ambientais como a temperatura ambiente;
- Sensitividade espectral e dosagem de resposta características do material;
- Eficácia dos estabilizadores de luz disponível.

Os dois modos críticos de fotodanos aplicáveis aos polímeros naturais e sintéticos são a descoloração ou amarelamento e a perda da integridade mecânica [38]:

1) Descoloração ou Amarelamento - os danos à madeira devido à irradiação solar tem sérias implicações econômicas na maioria dos países. Exposição da queratina presente na madeira à luz do sol causa amarelamento, "bleaching" e cisões das principais cadeias das proteínas.

Dos polímeros sintéticos, o PVC é o mais conhecido por sofrer amarelamento. O policarbonato é outro exemplo bem conhecido. Quando ele é irradiado por comprimentos curtos de UV-A e UV-B, o policarbonato sofre reações de rearranjo. A baixos níveis de oxigênio esta reação forma produtos de cor amarelada tais como o o-dihydroxy-benzophenones. Mas quando irradiados por comprimentos de onda maiores  $\lambda$  (incluindo comprimentos de luz solar visíveis) na presença de ar, o policarbonato sofre reações oxidativas que resultam na formação de outros produtos amarelos, sendo este mecanismo ainda não completamente conhecido [38].

2) Perda da integridade mecânica - a perda da resistência, da resistência ao impacto e da integridade mecânica de plásticos expostos à irradiação UV é bem conhecida. Essas variações refletem cisões de cadeia e reações cruzadas como resultado da fotodegradação.

A alta energia dos raios ultra-violeta acarreta variações que levam à fragilização da estrutura polimérica com formação de trincas na superfície. Depois de uma irradiação intensiva, um polímero pode desintegrar todo em pequenos pedaços da ordem de uns poucos micrômetros [39].

A maioria dos polímeros são protegidos contra os efeitos da irradiação UV pela incorporação de estabilizadores adequados. Os efeitos desses estabilizadores variam e a dificuldade de estabilização dos polímeros também é variável.

As figuras 29 e 34 ilustram danos sofridos por alguns materiais poliméricos quando expostos por um longo tempo à irradiação UV e intemperismo [40].

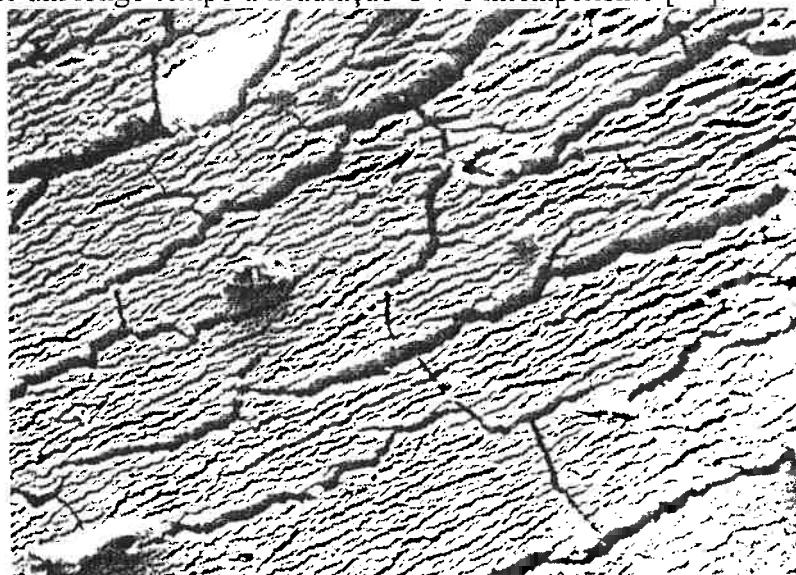


Figura 29 - Micrografia de um corpo de prova de POM foi irradiado com luz UV no laboratório por 1000 hs. Trincas apareceram ao longo da zona periférica da área irradiada. (Aumento 200x).

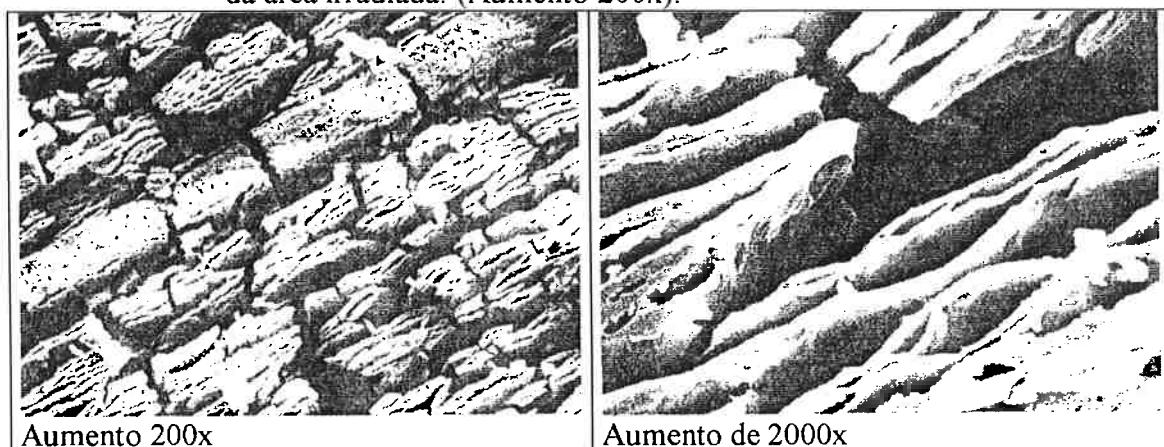


Figura 30 - Maiores desintegrações podem ser vistas no centro da área irradiada. A direção das trincas indicam orientação durante o processamento.

Os danos causados pelo intemperismo são devidos aos seguintes fatores [40]:

- Radiação UV;
- Aquecimento pelos raios solares;
- Absorção de água e outras substâncias da atmosfera;
- Efeitos de expansão devido à água congelada;
- Ataque por bactérias e fungos;

Os tipos de danos causados variam e podem consistir de trincas, fraturas frágeis, fraturas de tração e danos mecânicos.



Figura 31- Micrografias de uma cadeira feita de PA 6 (50% w/w) reforçada com fibras de vidro foi sujeita ao intemperismo por 5 anos. A superfície ficou totalmente trincada, tendo sido formada uma rede de trincas frágeis



Figura 32 - Uma outra visão da micrografia anterio. (5700x)

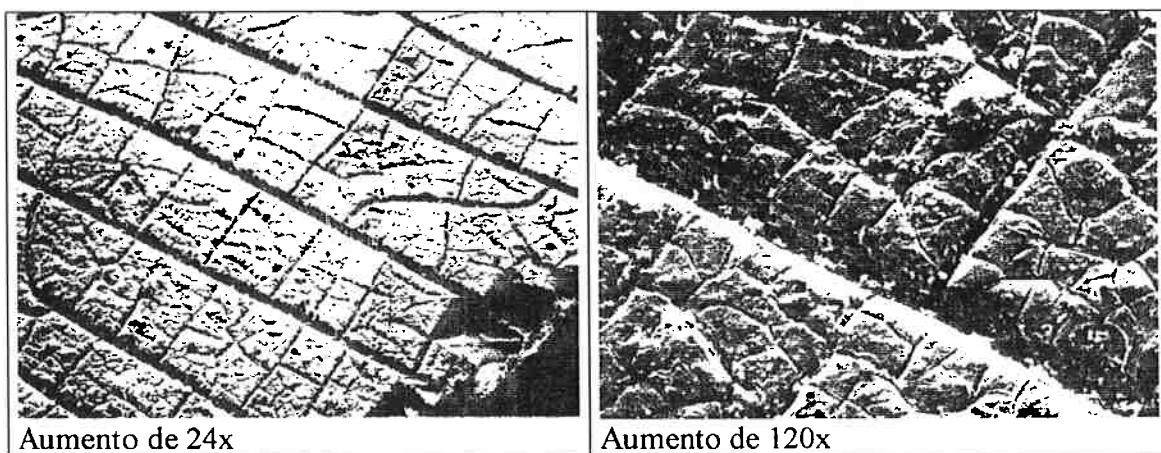


Figura 33 - Nove anos de uso e exposição ao intemperismo causaram uma rede de trincas frágeis no HDPE de um engradado de cerveja.

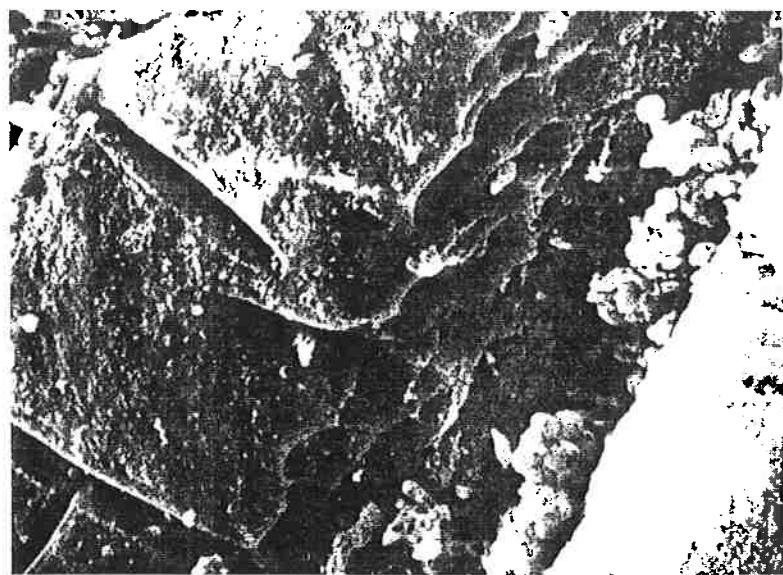


Figura 34 – Detalhe da micrografia anterior evidenciando trincas frágeis sobre a superfície do HDPE que foi exposto ao intemperismo por 9 anos.

Portanto a exposição à luz solar afeta negativamente as propriedades mecânicas dos polímeros sintéticos e naturais.

De acordo com a pesquisa preliminar o principal modo de degradação sob condições controladas (Humidade relativa = 50% e  $T = 25^\circ\text{C}$ ) de alguns polímeros é a cisão de cadeias. Um exemplo típico é o acrílico.

Filmes de polímeros acrílicos degradam (completa fragmentação da estrutura polimérica) totalmente sobre irradiação UV, presente no espectro solar [39].

Filmes finos de PMMA são facilmente danificados por radiação UV. Os danos causam quebra de ligações químicas da cadeia polimérica [35].

## Capítulo 4

### Resultados da Caracterização de Microcápsulas Comerciais

As fotos e fotomicrografias presentes neste capítulo de caracterização foram realizadas pelo autor deste trabalho de formatura, tendo utilizado o microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

O objetivo desta caracterização é promover a familiarização com as diversas estruturas de microcápsulas disponíveis comercialmente.

A relação estrutura/propriedade na microencapsulação é de fundamental importância uma vez que a estrutura da microcápsula é quem vai impor determinadas características ao modo de liberação do princípio ativo, que pode ser por dissolução, fratura, biodegradação, difusão ou outra forma de liberação qualquer. O modo de liberação também é governado pelo polímero usado como agente encapsulante, pela morfologia e estrutura interna das microcápsulas.

Algumas morfologias e estruturas de microcápsulas são exemplificadas na figura 35, onde contém algumas fotomicrografias eletrônica de varredura (MEV).

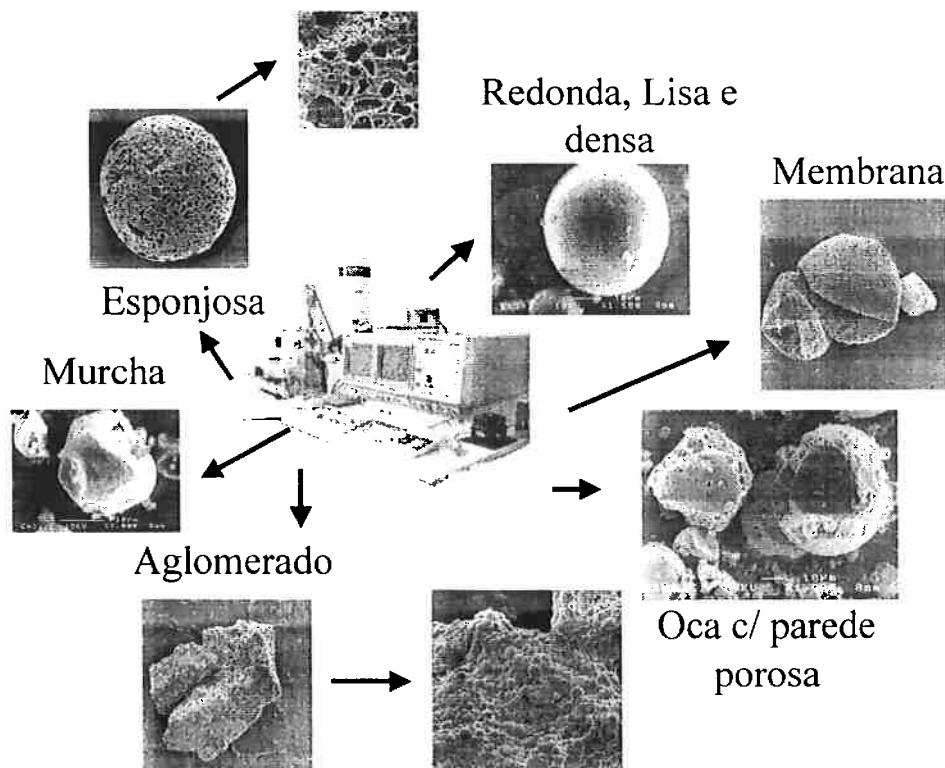


Figura 35 – Relação entre a morfologia/estrutura com o mecanismo de liberação do princípio ativo microencapsulado.

As características das microcápsulas advém principalmente da técnica utilizada, do material escolhido como agente encapsulante e dos parâmetros de processo utilizados como temperatura, pH, vazões de alimentação de reagentes, velocidade de agitação, tipo de agitador, etc.

A seguir serão apresentadas o resultado da caracterização de algumas microcápsulas comerciais obtidas junto a empresas e na aquisição de alguns produtos que continham microcápsulas.

## Farnesol Microencapsulada

Função: Desodorante de liberação contínua do agente bactericida.

À medida que a temperatura do corpo aumenta, as microcápsulas se rompem liberando o princípio ativo, e tornando o desodorante de ação prolongada. São microcápsulas do tipo matricial representadas nas figuras 36a a 36h.



Figura 36a- Foto de alguns aglomerados de farnesol microencapsulado.

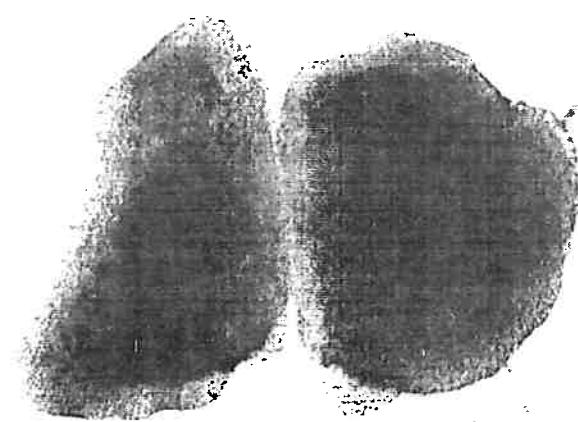


Figura 36b - Microscopia Ótica de microcápsulas de farnesol

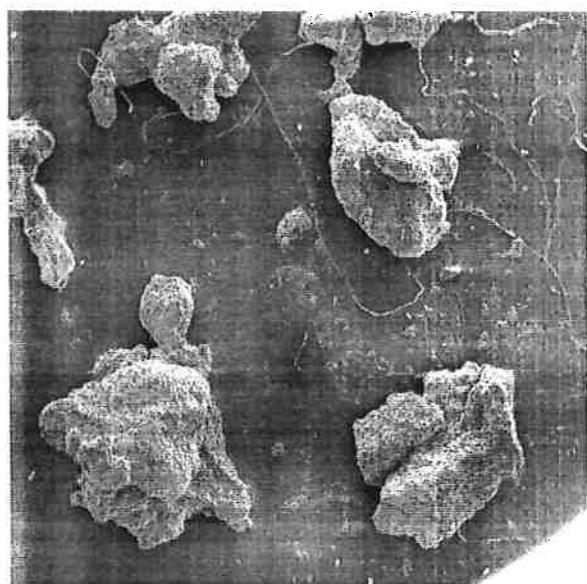


Figura 36c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de aglomerados de microcápsulas de farnesol revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento: 21x.

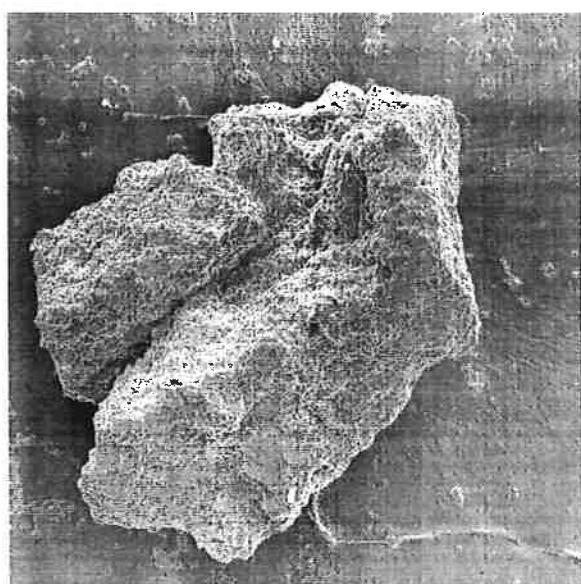


Figura 36d – Aumento de 55x.

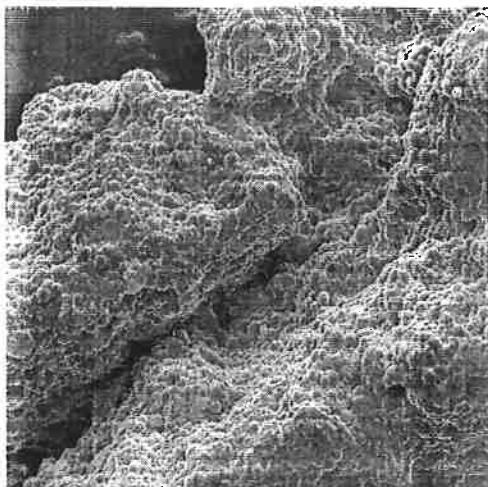


Figura 36e - Aumento de 118x.

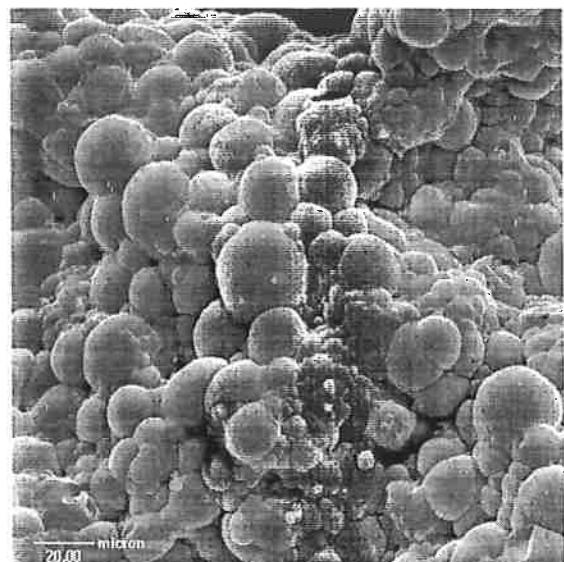


Figura 36f - Aumento de 600x.

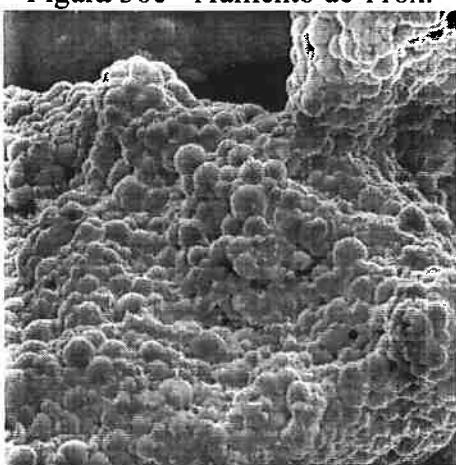


Figura 36g - Aumento de 276x.

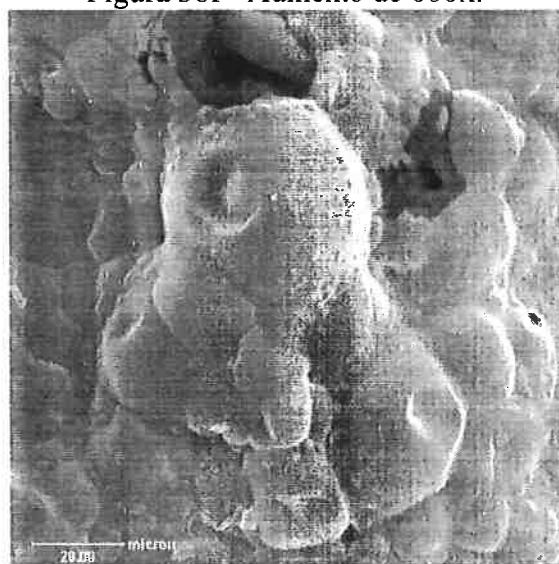


Figura 36h – Aumento de 90x.

### **Microcápsulas de Óleo Mineral**

São utilizadas como aditivos em cosméticos.

As microcápsulas liberam o princípio ativo pela fricção das mesmas no momento da aplicação. São microcápsulas do tipo reservatório produzidas por coacervação complexa representadas nas figuras 37a a 37g.

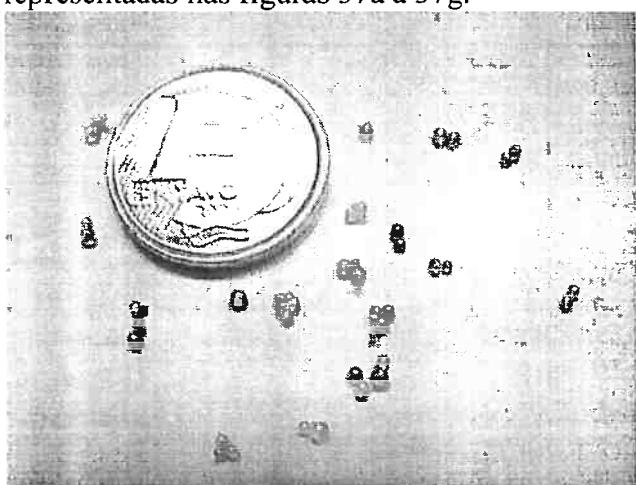


Figura 37a - Microcápsulas de óleo Mineral

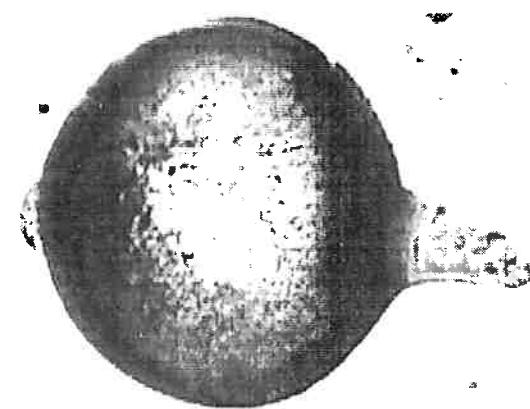


Figura 37b - Microscopia ótica de microcápsula de uma microcápsula de óleo Mineral

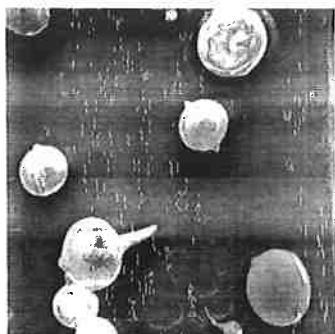


Figura 37c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de óleo mineral revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 19x.

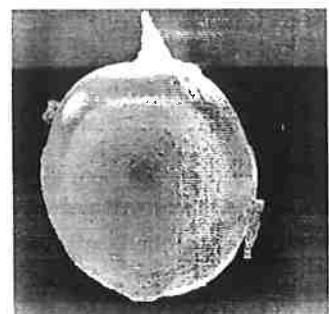


Figura 37d - Aumento 88x

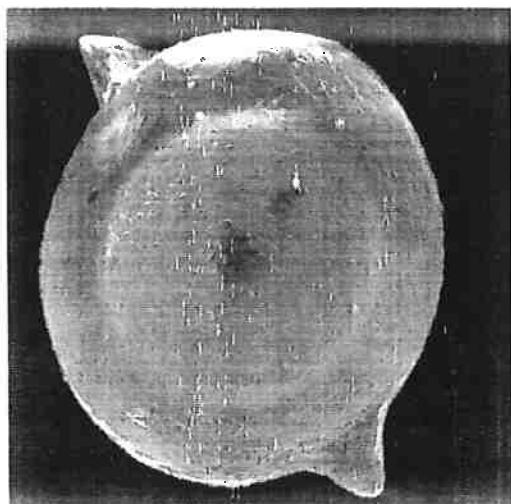


Figura 37e - Aumento 108x



Figura 37f - Aumento 80x



Figura 37g - Aumento 100x

### **Microcápsulas de Vitamina A**

São utilizadas como aditivos em cosméticos com liberação do princípio ativo pela fricção na superfície da pele ou no momento da aplicação.

Quando da introdução de algum princípio ativo num produto qualquer, estes princípios ativos são, na grande maioria das aplicações, facilmente oxidáveis ou sujeitos a reações indesejáveis gerando subprodutos que alteram as características do produto. Isto na indústria cosmética usual é resolvido pela adição de uma superdosagem deste no produto, o que encarece o produto e que podem causar reações tópicas a quem utiliza o produto.

Ao utilizar estes mesmos princípios ativos microencapsulados, devido a proteção contra a oxidação e reações indesejáveis, dispensa-se a superdosagem tornando o produto competitivo além de ser mais eficiente.

São microcápsulas do tipo reservatório produzidas por coacervação complexa representadas nas figuras 38a a 38m.

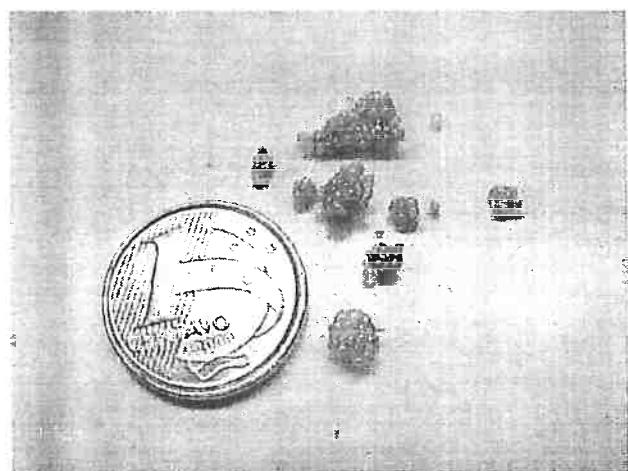


Figura 38a - Microcápsulas de Vitamina A



Figura 38b - Microscopia Ótica de microcápsulas de vitamina A

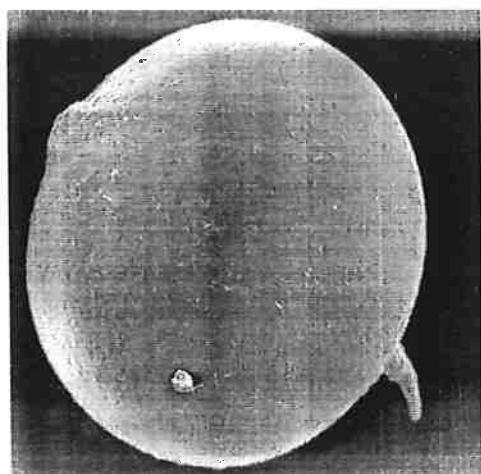


Figura 38c – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de vitamina A revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 92x

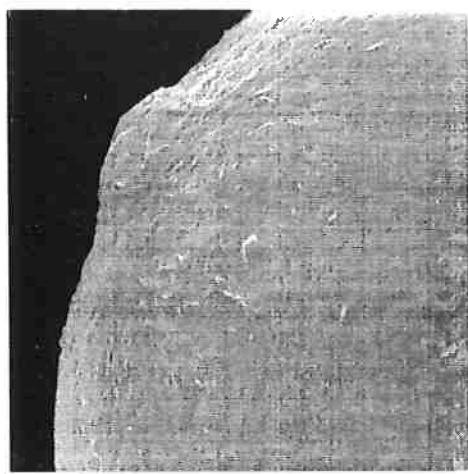


Figura 38d - Aumento 200x

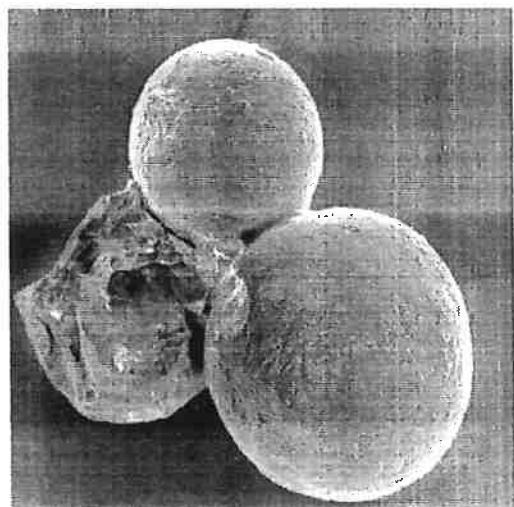


Figura 38e - Aumento 88x

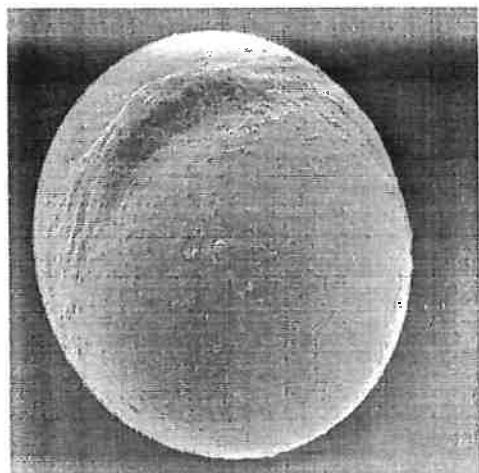


Figura 38f - Aumento 81x

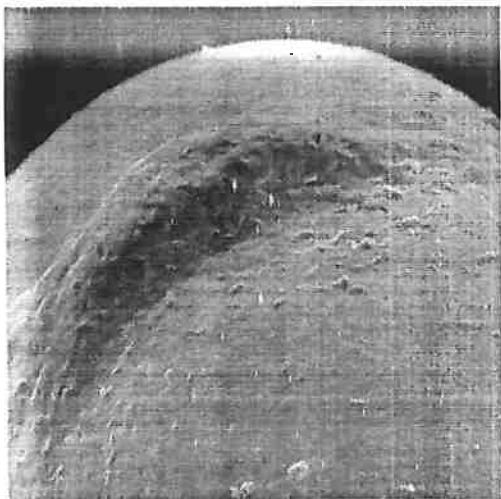


Figura 38g - Aumento 153x

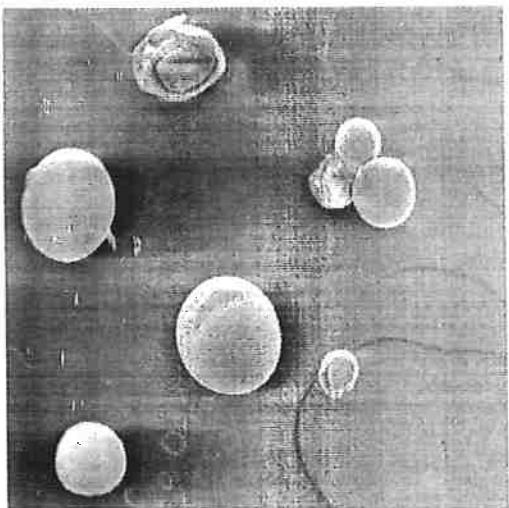


Figura 38h - Aumento 22x

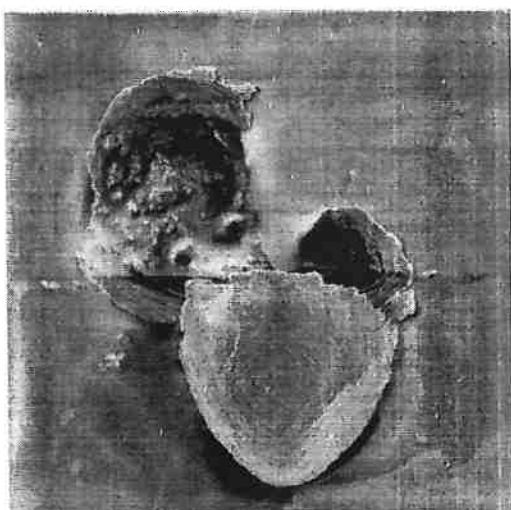


Figura 38i - Aumento 80x

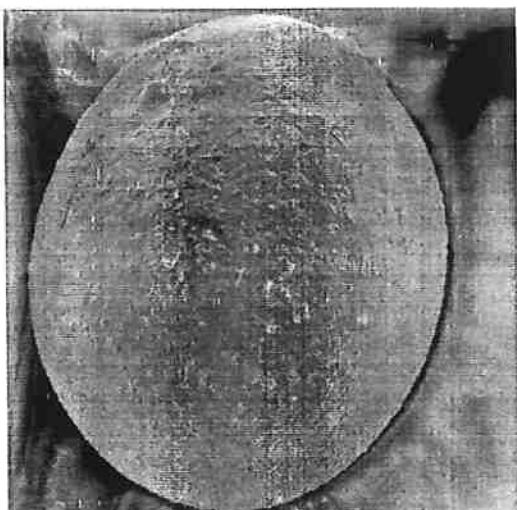


Figura 38j - Aumento 100x

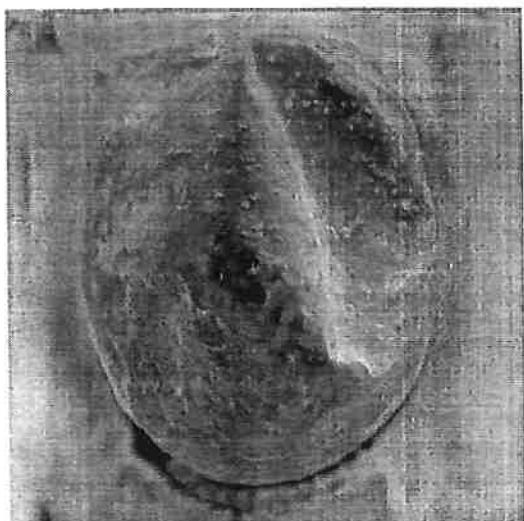


Figura 38l - Aumento 95x



Figura 38m - Aumento 100x

## **Microcápsulas para Palmilhas**

A causa de certos odores indesejados nos pés após o uso de um calçado é causada pelas bactérias. Um forma de evitar a geração destas bactérias é utilizando microcápsulas de bactericida que são liberadas a medida que a temperatura aumenta evitando a geração da bactérias. São microcápsulas do tipo matricial representadas nas figuras 39a a 39e.



Figura 39a –High Temperature Palmilha Deodorante –Microcáspula de bactericida

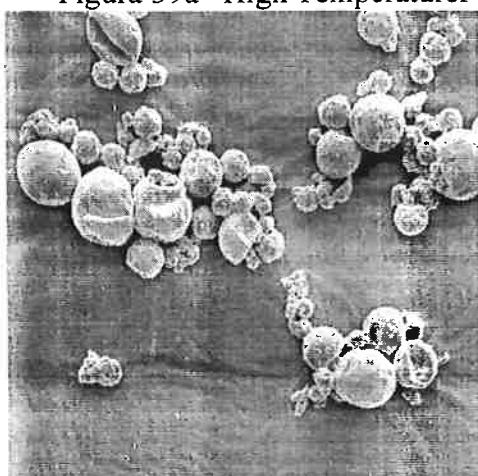


Figura 39b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de bactericida revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 220x

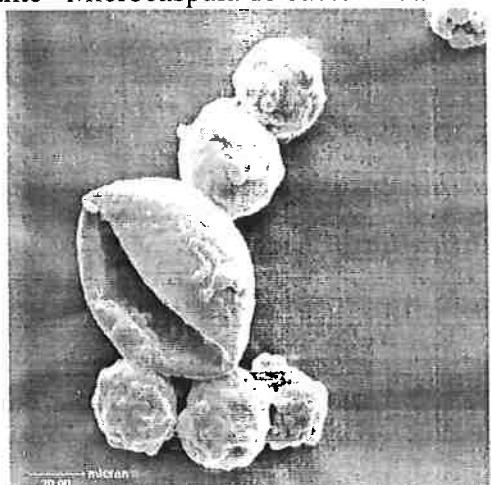


Figura 39c - Aumento 718x

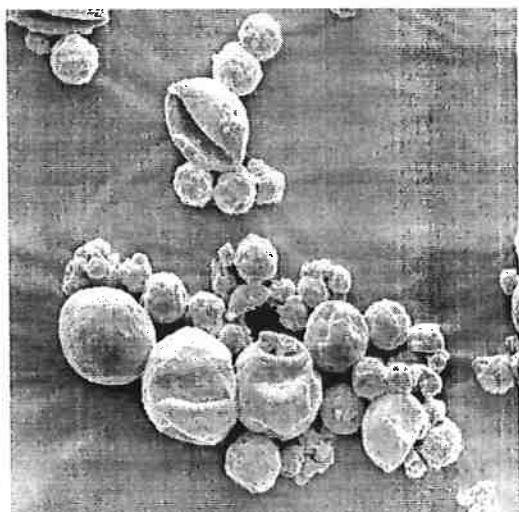


Figura 39d - Aumento 310x

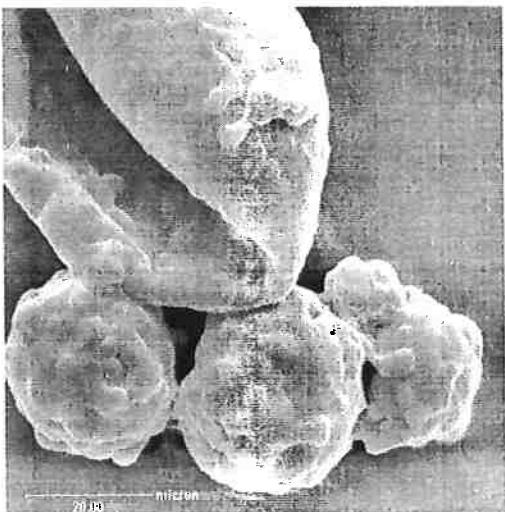


Figura 39e - Aumento 1400x

## Microcápsulas de hidratante

Microcápsulas que liberam o princípio ativo pela fricção das mesmas no momento da aplicação.  
São microcápsulas do tipo reservatório representadas nas figuras 40a a 40f.

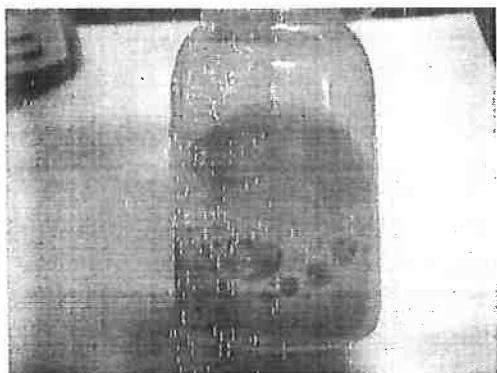


Figura 40a – Foto de microcápsulas de hidratante na forma de suspensão.

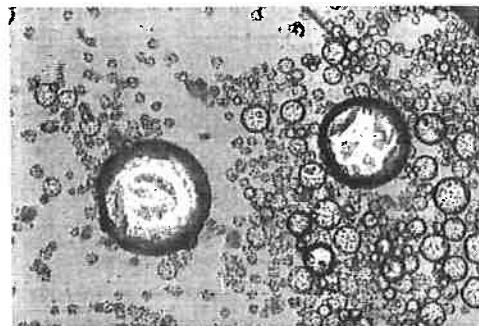


Figura 40b – Microscopia ótica  
Das microcápsulas de hidratante da figura  
4.34

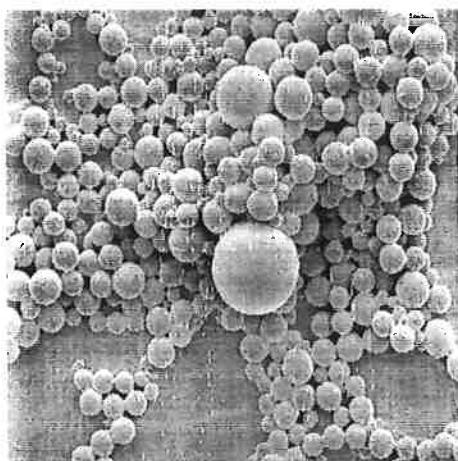


Figura 40c – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de hidratante revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 94x

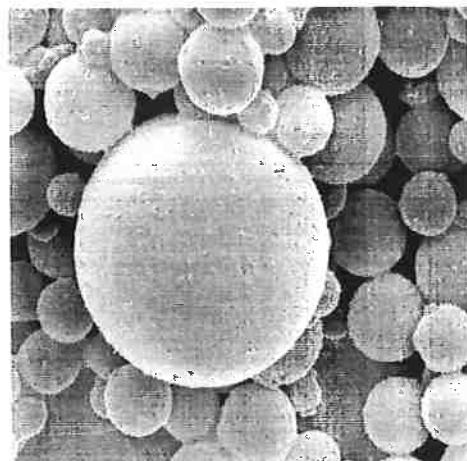


Figura 40d -- Aumento 261x

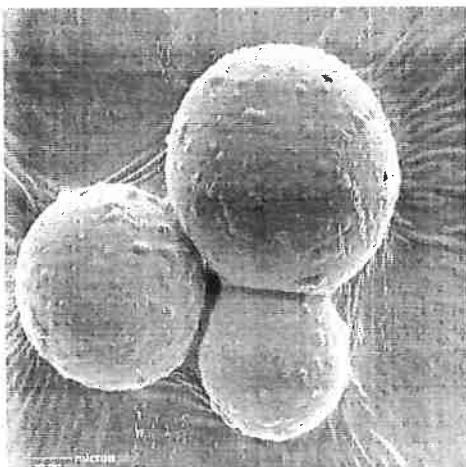


Figura 40e - Aumento 600x

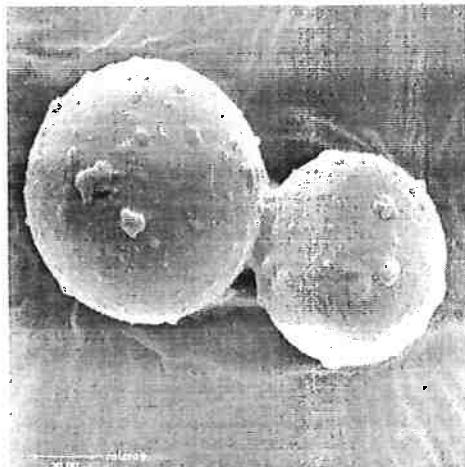


Figura 40f - Aumento 900x

## Microcápsulas de aroma de Menta

Microcápsulas do tipo reservatório que liberam o princípio ativo pela ruptura das mesmas durante a escovação. Usadas em cremes dentais.

São microcápsulas do tipo reservatório representadas nas figuras 41a a 41e.

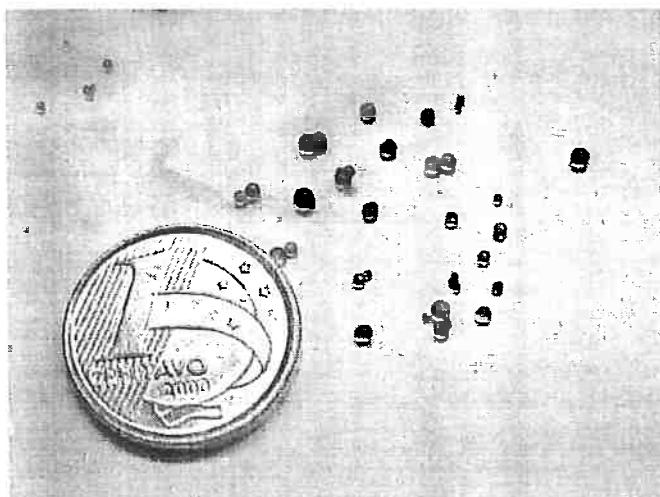


Figura 41a – Microcápsulas de Aroma menta

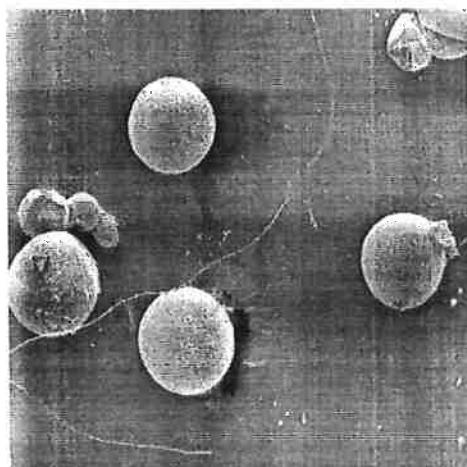


Figura 41b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de aroma de menta revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 25x

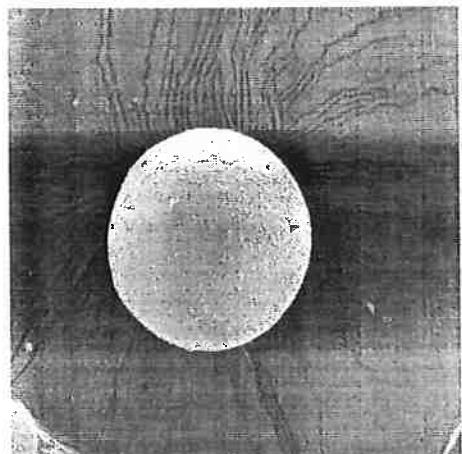


Figura 41c - Aumento 50x

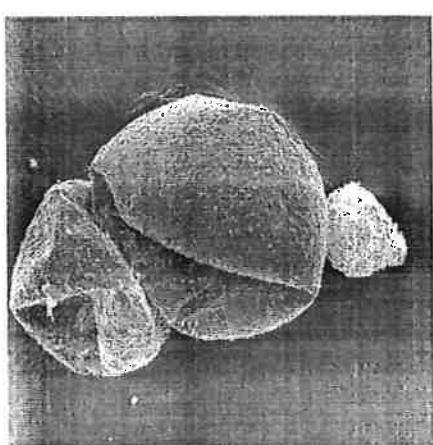


Figura 41d - Aumento 91x

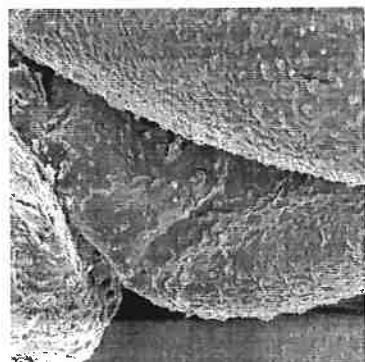


Figura 41e - Aumento 247x

## Microcápsulas de Perfume

A microcápsula deve romper quando do momento da aplicação do produto. Usado em produtos cosméticos.

São microcápsulas do tipo reservatório produzidas por coacervação complexa representadas nas figuras 42a a 42f.

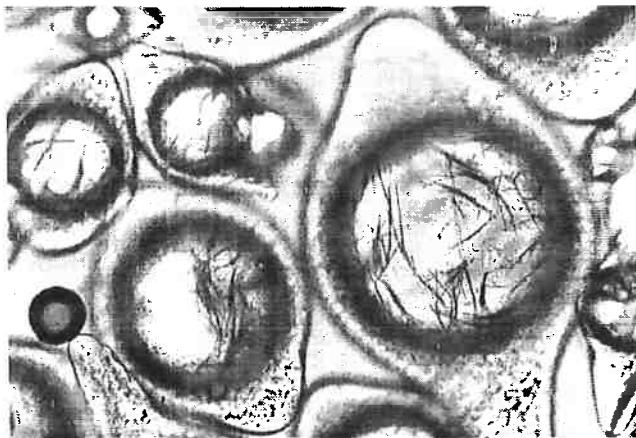


Figura 42a –Microscopia ótica de microcápsulas de perfume.

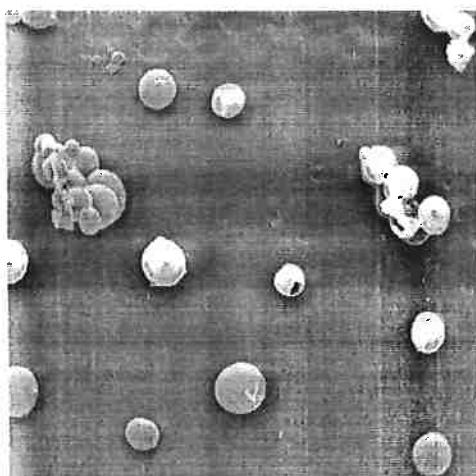


Figura 42b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microcápsulas de perfume revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 20x

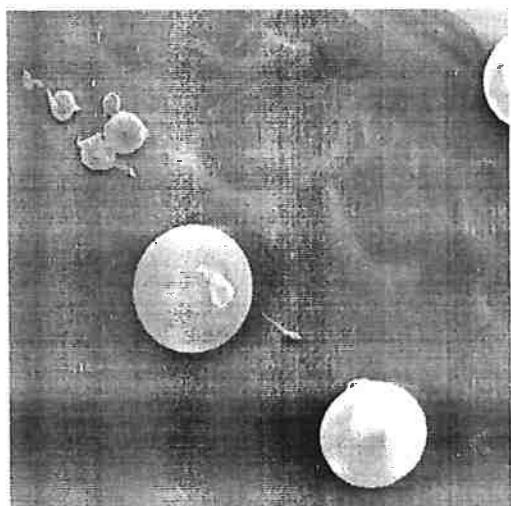


Figura 42c - Aumento 60x

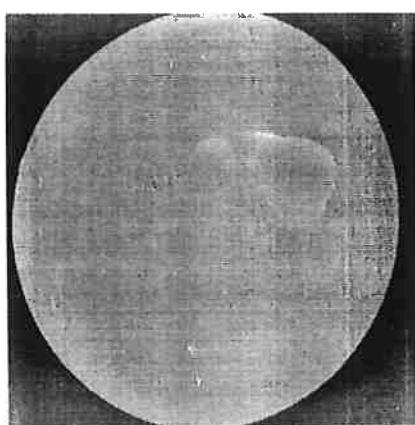


Figura 42d - Aumento 240x

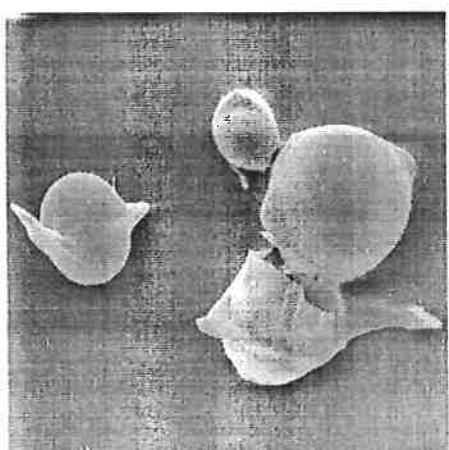


Figura 42e - Aumento 249x

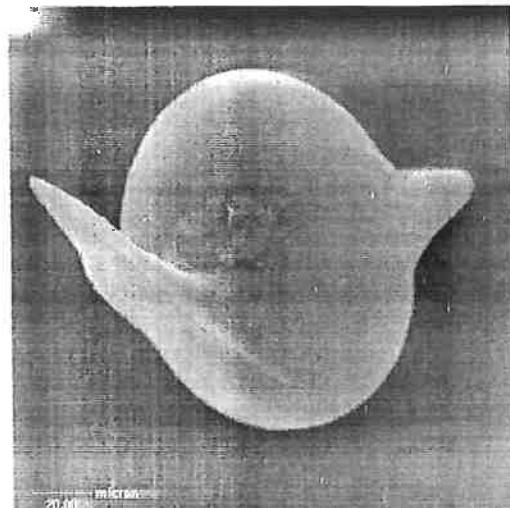


Figura 42f - Aumento 715x

### Microcápsulas de Pigmentos a Base de Cádmio

Sais de Cádmio utilizados como corante vermelho são muito tóxicos durante o processo na manipulação. Com a microencapsulação consegue-se revestir os pigmentos de cádmio mudando suas propriedades físicas, diminuindo os riscos para os trabalhadores que precisam manipular estes pigmentos.

São microcápsulas do tipo matricial representadas nas figuras 43a a 43e.



Figura 43a – Aglomerados de microcápsulas de Pigmento de Cádmio.

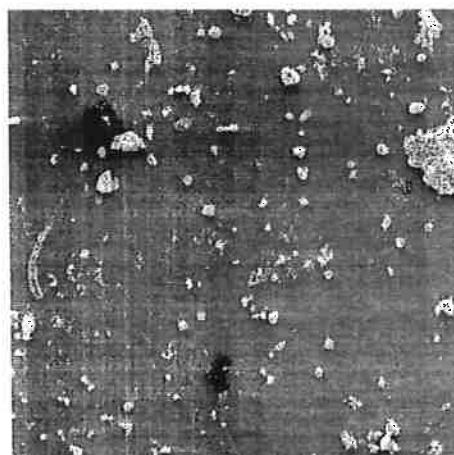


Figura 43b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de aglomerados de microcápsulas de pigmento a base de cádmio revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 51x

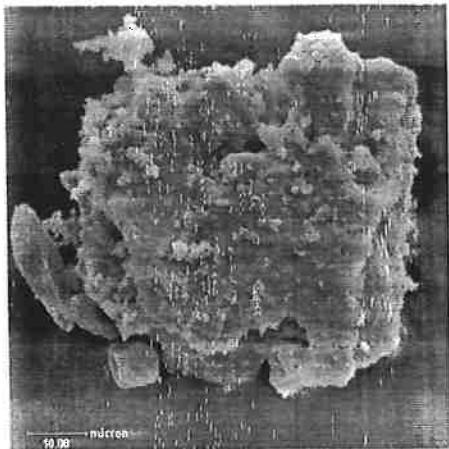


Figura 43c - Aumento 1600x

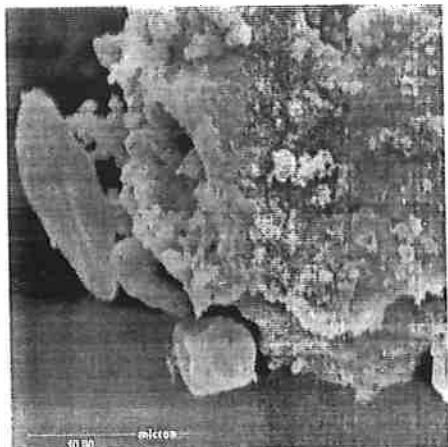


Figura 43d - Aumento 2600x

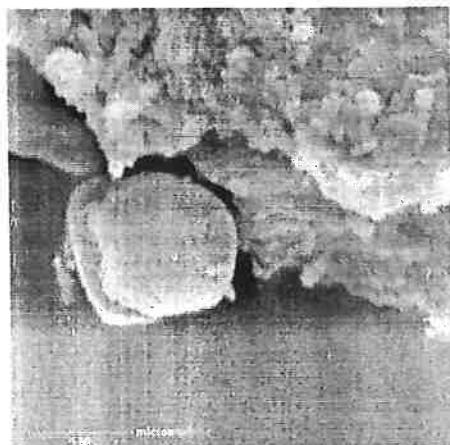


Figura 43e - Aumento 5000x

## **Microcápsulas de Óleo de Citronela**

Usadas como repelente natural que libera continuamente sem ter que aplicar de tempo em tempo, além da possibilidade de aplicar em alguns pontos e não no corpo todo em contato direto como a pele.

São microcápsulas do tipo reservatório representadas nas figuras 44a a 44e.

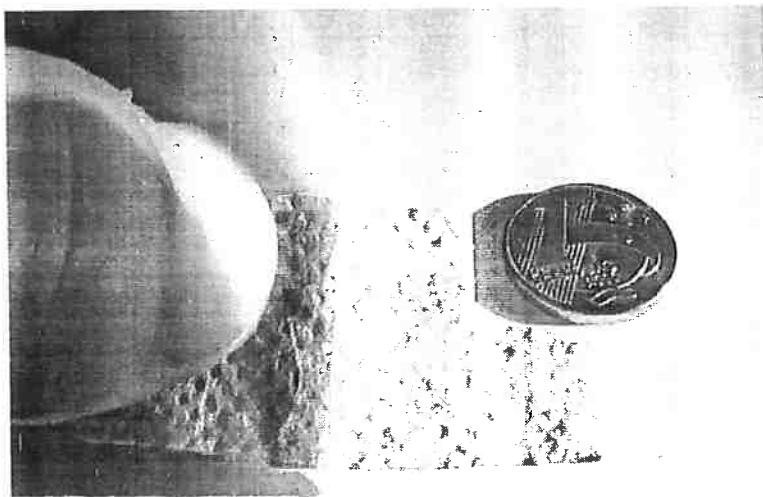


Figura 44a – Microcápsulas de óleo de citronela impregnadas em um adesivo para uso como repelente de insetos

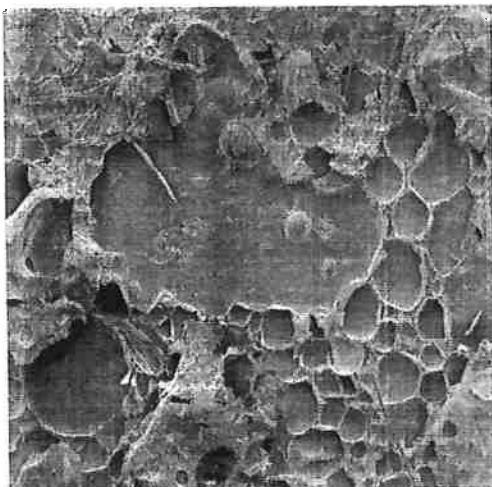


Figura 44b –MEV de microcápsulas de citronela (repelente natural) revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 31x

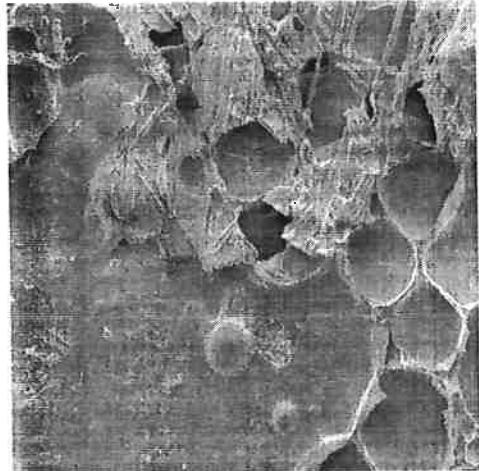


Figura 44c - Aumento 57x



Figura 44d - Aumento 167x

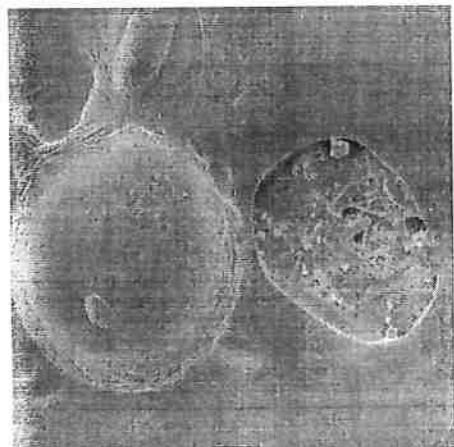


Figura 44e - Aumento 282x

## **Microcápsulas de Perfume Impregnadas em Tecidos.**

Microcápsulas com mecanismo de liberação do princípio ativo por fratura ao atritar-se com a pele.

São microcápsulas do tipo reservatório representadas nas figuras 45a a 45g.

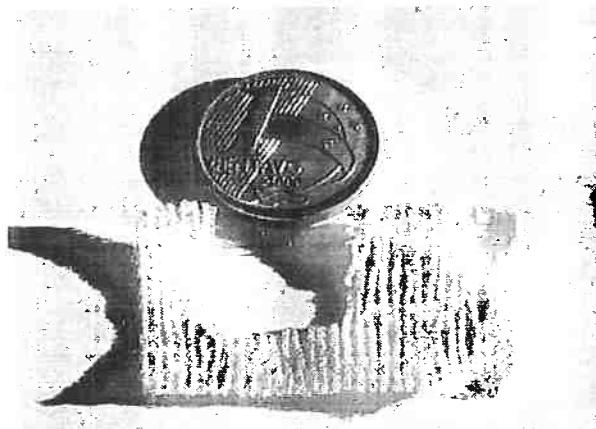


Figura 45a – Microcápsulas de perfume impregnados em renda

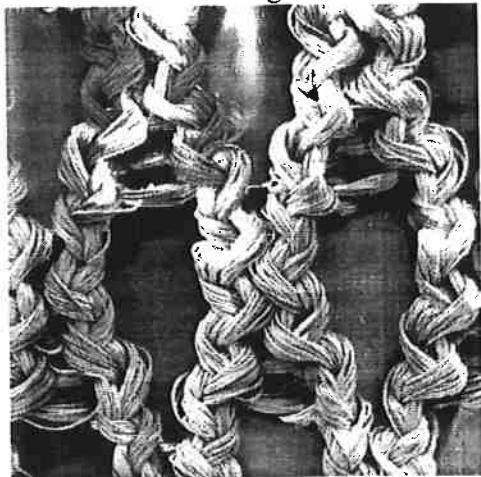


Figura 45b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um tecido impregnado com microcápsulas de perfume revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 29x

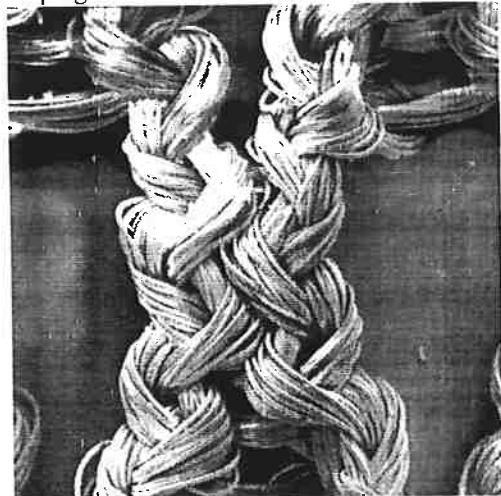


Figura 45c - Aumento 48x

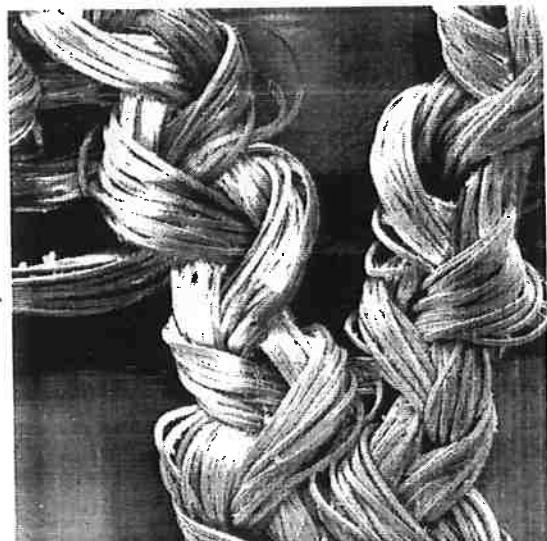


Figura 45d - Aumento 62x



Figura 45e - Aumento 167x

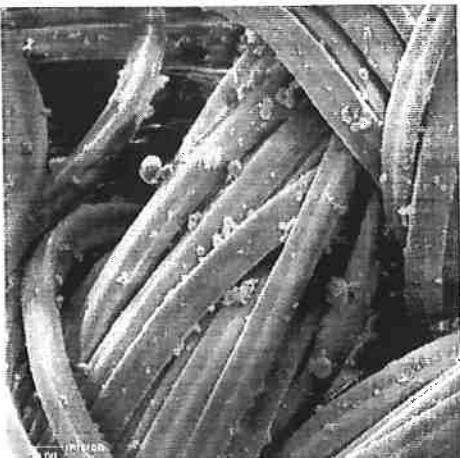


Figura 45f - Aumento 400x

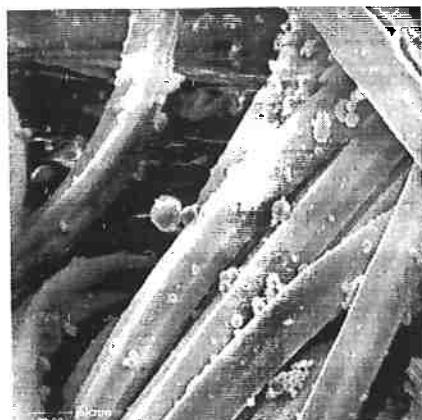


Figura 45g - Aumento 600x

### **Microcápsulas de Pigmentos Termocrônicos**

São microcápsulas de pigmentos termocrônicos que permitem mudar de cor de acordo com a temperatura. Existem em diversas faixas de temperatura de reação. A sua aplicação vai desde a aplicação têxtil até mesmo em notas de dinheiro como selo de segurança.

Essas microcápsulas termocrônicas podem ser reversíveis e irreversíveis. As irreversíveis são utilizadas quando necessitar ter absoluta certeza que um produto não sofreu aquecimento ou resfriamentos posteriores degradando-o, por exemplo, alimentos refrigerados.

São microcápsulas do tipo reservatório que não se rompem com facilidade e estão representadas nas figuras 46a a 46i.

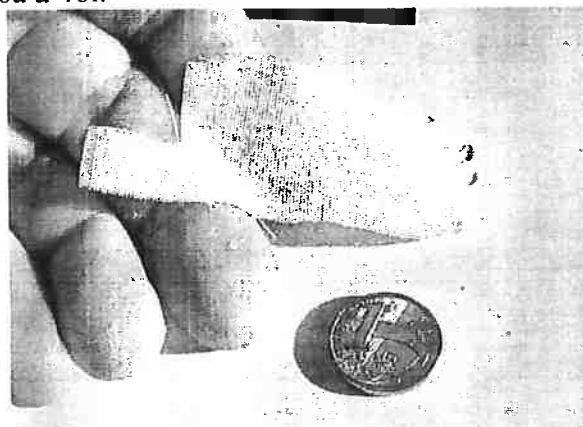


Figura 46a – Tecido impregnado com microcápsulas de pigmento termocrônico.

termocrônico revestidas com um fino recobrimento de ouro. Aumento 100x

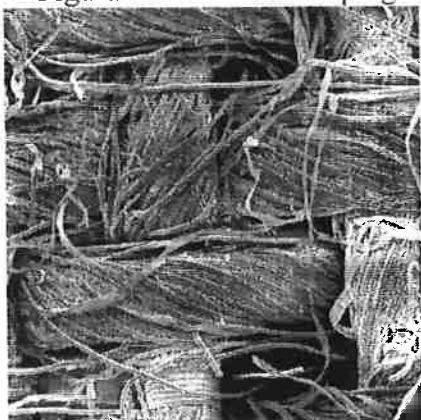


Figura 46b – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um tecido impregnado com microcápsulas de pigmento

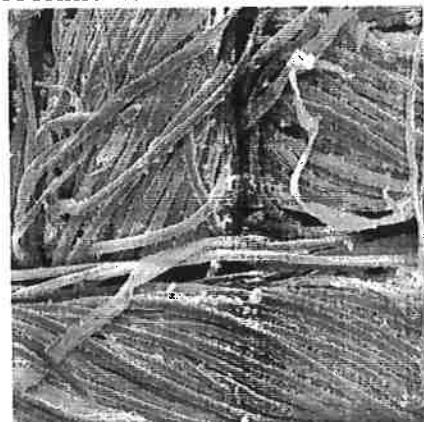


Figura 46c - Aumento 200x

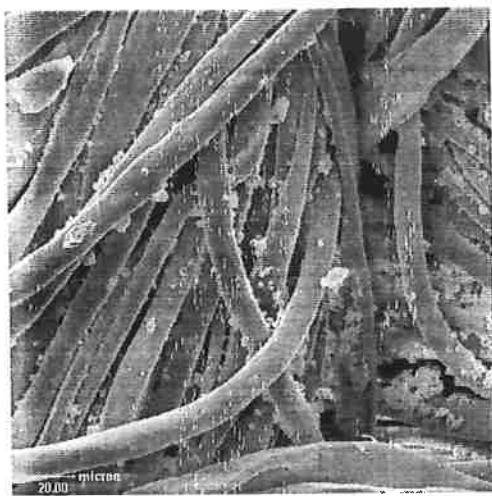


Figura 46d - Aumento 500x

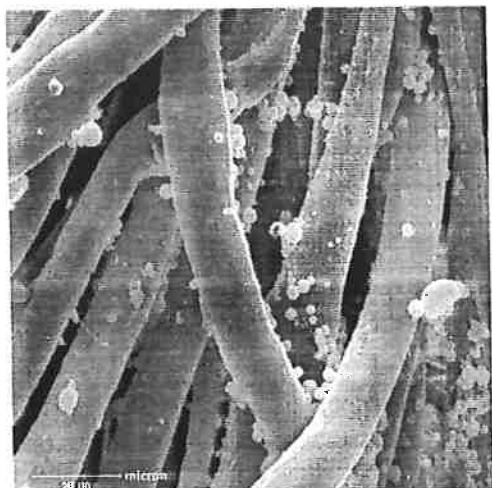


Figura 46e - Aumento 1000x

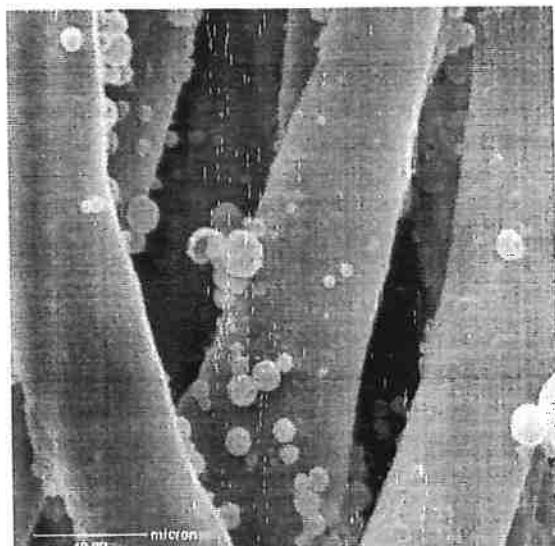


Figura 46f - Aumento 2000x

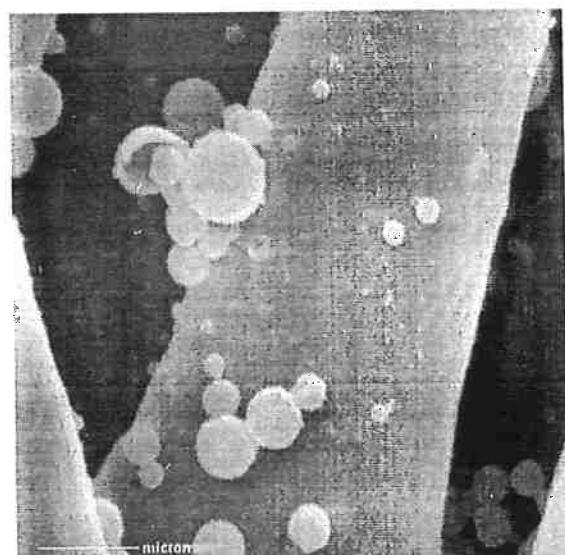


Figura 46g - Aumento 4000x

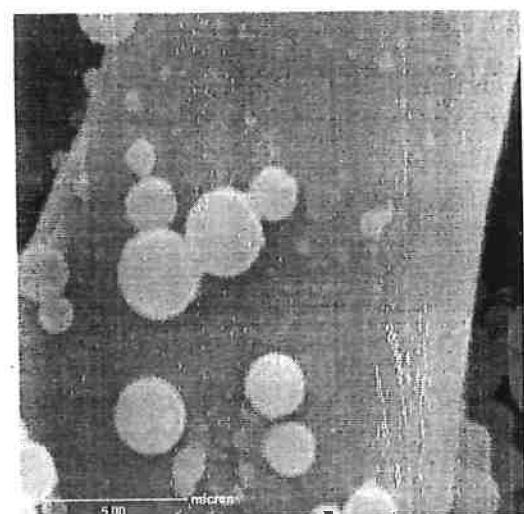


Figura 46h - Aumento 6000x

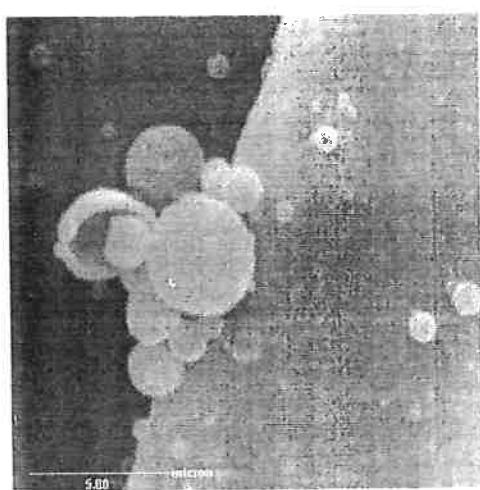


Figura 46i - Aumento 6000x

## Capítulo 5

### Conclusões

Com a revisão bibliográfica realizada constatou-se que a degradação por irradiação UV e por intemperismo só não é mais rápida devido a aditivos introduzidos durante a fabricação dos polímeros disponíveis comercialmente, uma vez que estes polímeros são projetados para apresentar uma maior estabilidade à irradiação UV. Observou-se também que é muito variável a susceptibilidade dos polímeros, e que depende da forma que o polímero se apresenta, ou seja, a degradação é muito mais rápida na forma de filmes de um determinado material polimérico do que se o mesmo estivesse na forma de placas.

Portanto, como as microcápsulas deverão ser produzidas na faixa de tamanhos micrométricos, e sendo do tipo reservatório, ou seja, um filme fino de material polimérico envolvendo o catalisador, é possível escolhendo um polímero altamente susceptível à irradiação UV sem aditivos absorvedores de irradiação UV conseguir a sua degradação em algumas horas permitindo assim a migração do catalisador e a cura da tinta.

Este trabalho está apenas começando, e por enquanto teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre a microencapsulação e suas técnicas, definir a aplicação e explicitar as desvantagens dos sistemas de revestimento bicomponentes que possam justificar economicamente o desenvolvimento desta pesquisa seja a nível de graduação, pós-graduação ou até mesmo por alguma indústria fabricante de tintas de manutenção industrial interessada no desenvolvimento de um trabalho como este.

O problema consiste em selecionar a técnica de microencapsulação a ser utilizada, realizar uma revisão bibliográfica mais intensa com o objetivo de encontrar este polímero que seja altamente vulnerável à irradiação UV presente na luz solar e a partir daí passar a realizar efetivamente ensaios exploratórios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-SHAHIDI, F. & HAN, X. - **Encapsulation of food ingredients.** Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 33(6): 501-547, 1993.
- 2-BAKAN, J. A. & ANDERSON, J. L. - **Microencapsulation in the Theory and Practice of Industrial Pharmacy.** Lachman, L.; Lieberman, H. A. and Kanig, J. L., Eds., Lea and Febiger, Philadelphia, 384, 1970.
- 3-PORTE, H. & COUARRAZE, G. **Microencapsulation processes for the manufacture of systems providing modified release of the active constituent.** Powder Technology and Pharmaceutical Process. Elsevier 1994. Pgs. 513-544
- 4-BAKAN, J. A. - **Microencapsulation of Foods and Related Products. Food Technology**, 9, 1973.
- 5-ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J. & TALMON, Y. - **A Scanning Eletron Microscopy Study of Microencapsulation.** Journal of Food Science, 50, pg 139-144, 1985.
- 6-TIMRECK, A. E. & PARK, R. - **Microencapsulation of Pharmaceuticals.** U.S. Patent 3,526,682, 1970.
- 7-DZIEZAK, J.D. 1988. **Microencapsulation and Encapsulated Ingredients,** Food Technology, 42(4), 136.
- 8-REINECCIUS, G.A. **Controlled Release Techniques in the Food Industry.** pp. 8-25. In : **Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients**, S.J. Risch and G.A. Reineccius (eds). ACS Symposium Series 590, American Chemical Society: Washington D.C. 1995.
- 9-KAREL, M. AND LANGER R. **Controlled Release of Food Additives** pp.177. In: Flavor Encapsulation, S.J. Risch and G.A. Reineccius (eds), ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C. 1988.
- 10-VOILLEY, A.J. **Flavor Encapsulation : Influence of Encapsulation Media on Aroma Retention during Drying**, pp. 169-179. In : Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients, S.J. Risch and G.A. Reineccius (eds). ACS Symposium Series 590, American Chemical Society: Washington D.C. 1995.
- 11-THIES C. **Microencapsulation. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** Vol. 09. Pgs. 724-745.
- 12-BHANDARI, B. R.; DUMOULIN, E. D.; RICHARD, I. & LEBERT, A. M. - **Flavor encapsulation by Spray Drying: Application to citral and linalyl acetate.** Journal of Food Science, 57(1): 217-221, 1992.
- 13-GREENWALD, C. G. & KING, C. J. - **The mechanism of particle expansion in Spray Drying of foods.** The Amer. Inst. of Chem. Eng., vol 78, N° 218, p.101-110, 1982.
- 14-BANGS, W. E. & REINECCIUS, G. A. - **Influence of Dryer Infeed Matrices on the Retention of Volatile Flavor Compounds During Spray Drying.** Journal of Food Science, volume 47, pg 254 - 259, 1981.
- 15-KERKHOF, P. J. A. M. & THIJSSEN, H. A. C. - **Quantitative Study of Effects of Process Variables on Aroma Retention During the Drying of Liquid Foods.** AIChE Symposium Series, No 163, Vol. 73, 1977.
- 16-LIU, Y. J. & RE, M. I. - **Estudo da Microencapsulação de Substâncias Ativas por Spray Drying.** Anais do XXIII COBRASP (antigo ENEMP), UEM, Maringá, PR, 1995.
- 17-REINECCIUS, G. A. - **Spray-Drying of Food Flavors.** In Flavor Encapsulation, Reineccius, G. A. & Risch, S. J. (Ed.), Am. Chem. Soc., Washington D.C., p 55-66, 1988.

- 18-ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J. & TALMON, Y. - **Factors Affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation of Volatile Materials.** J. Agric. Food Chem., 38 (5), pg 1288 - 1294, 1990.
- 19-MUGELE, R.A. AND EVANS, H. D. **Droplet Size Distribution in Sprays,** Ind. Eng. Chem. (43) 1317. 1951.
- 20-GREENWALD, G.C. AND KING, C.J. **The Mechanism of Particle Expansion in Spray Drying of Foods,** AIChE Symp. Ser. Food Process Engineering, 78 (218) : 101-110. 1982.
- 21-VERHEY, J.G. P. **Vacuole Formation in Spray Powder Particles.** Neth. Milk Dairy J., 26 : 203-224; 27 : 3-18. 1973.
- 22-SILVA, D.P. AND RÉ, M.I. 1996. **Effect of the Emulsion Viscosity on the Volatiles Retention during Spray Drying Microencapsulation.** XXIV - Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados.
- 23-CHANG, Y.I., SCIRE, J. AND JACOBS, B. **Effect of Particle Size and Microstructure Properties on Encapsulated Orange Oil.** pp. 87-102. In: Flavor Encapsulation, S.J. Risch and G.A. Reineccius (eds), ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C. 1988.
- 24-BANGS, W.E. AND REINECCIUS, G.A. **Characterization of Selected Materials for Lemon Oil Encapsulation by Spray Drying,** J. Food Sci., 55(5) : 1356-1358. 1990.
- 25-BANGS, W. E.; REINECCIUS, G. A. "Influence of Dryer Infeed Matrices on the Retention of Volatile Flavor Compounds During Spray Drying" Journal of Food Science, volume 47, pg 254 - 259. 1981.
- 26-KERKHOF, P.J.A.M. AND THIJSSEN, H.A.C. **Quantitative Study of the Effects of Process Variables on Aroma Retention during the Drying of Liquid Foods,** AIChE Symp. Ser., 73, 163 : 33-46. 1977.
- 27-COUMANS, W.J., KERKHOF, P.J.A.M., AND BRUIN, S. **Theoretical and Practical Aspects of Aroma Retention in Spray Drying and Freeze Drying.** Drying Technology, 12 (1&2) : 99-149. 1994.
- 28-ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. "Factors Affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation of Volatile Materials". J. Agric. Food Chem., volume 38, número 5, pg 1288 - 1294. 1990.
- 29-CLARK, N., O'CONNOR, K. AND RAMTOOLA, Z. **Influence of Formulation Variables on the morphology of Biodegradable Microparticles Prepared by Spray Drying.** Drug Development and Industrial Pharmacy, 24(2), pgs. 169-174. 1998.
- 30-ARSHADY, R. **Microspheres and Microcapsules, a Survey of Manufacturing Techniques Part II: Coacervation.** Polymer Engineering and Science, Vol. 30 No 15. 1990. Pgs 905-913.
- 31-ANDRIANOV, A. K., CHEN, J., PAYNE, L. G. **Preparation of hidrogel microspheres by coacervation of aqueos polyphosphazene solutions.** Biomaterials 19 (1998) Elsevier. Pgs. 109-115.
- 32-BACHTSI, A. R., BOUTRIS, C. J. & KIPARISSIDES C. **Production of oil-containing crosslinked poly(vinyl alcohol) microcapsules by phase separation: effect of process parameters on the capssule size distribution.** Journal of applied Polymer Science, Vol. 60, pgs. 9-20 (1996). [n]
- 33 - McCuster, M. **A UVA/Hals Primer: everything you've ever wanted to know about light stabizers – Part I.** Metal Finishing May 1999. Pgs 51-53

- 34-ANDRADY A. L.; HAMID, S. H.; HU, X. AND TORIKAI, A. **Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials.** Journal of Photochemistry and Photobiology 46 (1998) 96-103.
- 35-OKUDAIRA, K. K.; MORIKAWA, E. et al. **Radiation damage of poly(methylmethacrylate) thin films analyzed by UPS.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 88-91 (1998) pgs. 913-917
- 36-REICHMANIS, E.; FRANK, C. W. AND O'DONNELL, J. H. **Irradiation of Polymeric Materials: Process, Mechanisms and Applications.** ACS Symposium Series 527. 1993. 325 pgs.
- 37-ALLEN, N. A. AND EDGE, M. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation.** Elsevier Applied Science. London 1992. 193 pgs.
- 38-REICHMANIS, E. E O'DONELL J. H. **The Effects of Radiation on High-Technology Polymers.** ACS Symposium Series 381. Australia, 1987. 261 pgs.
- 39-MELO, M. J.; BRACCI, S.; CAMAITI, M. CHIANTORE, O. AND PIACENTI, F. **Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone.** Polymer degradation and Stability 66 (1999) 23-30.
- 40-ENGEL L. et al. **An Atlas of Polymer Damage.** Wolf Scinece Books. Munich, 1978. 256pgs.