



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Influência das variáveis de síntese nas propriedades de microcápsulas de
PUF/ENB utilizando planejamento Plackett-Burman (PB)**

Thaís Maria Alves Marinho de Melo

Orientadora:

Prof^a. Dra. Maria Carolina Burgos Costa

Coorientador:

Prof^o Dr. José Daniel Diniz Melo

Maio de 2021

Natal - RN



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Influência das variáveis de síntese nas propriedades de microcápsulas de PUF/ENB utilizando planejamento Plackett-Burman (PB)

Thaís Maria Alves Marinho de Melo

Defesa de Tese apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte, junto ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Carolina Burgos Costa

Coorientador: Prof^o Dr. José Daniel Diniz Melo

Maio de 2021

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Melo, Thaís Maria Alves Marinho de.

Influência das variáveis de síntese nas propriedades de microcápsulas de PUF/ENB utilizando planejamento Plackett-Burman (PB) / Thaís Maria Alves Marinho de Melo. - 2022.
103f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Ciências Exatas e da Terra, Pós- Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, 2022.

Orientadora: Dra. Maria Carolina Burgos Costa.

Coorientador: Dr. José Daniel Diniz Melo.

1. Autorreparo - Tese. 2. Síntese de Microcápsulas - Tese. 3. Planejamento Plackett Burman - Tese. I. Costa, Maria Carolina Burgos. II. Melo, José Daniel Diniz. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais,
Josevaldo e Tânia,
Ao meu esposo, Ruan
E aos meus irmãos,
Roberta e Júnior.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que conquistei até hoje, com a certeza de que ele estava em todos os momentos ao meu lado.

Aos meus pais, Tânia e Josevaldo, meus maiores incentivadores, que sempre me proporcionaram os estudos, possibilitando que eu me tornasse quem sou hoje.

Ao meu esposo, Ruan, pela paciência e incentivo para não desistir.

Aos meus irmãos, Roberta e Júnior pela força e atenção.

Aos meus amigos do RN, por todo apoio.

Aos meus amigos que mesmo de longe se fazem presente com energias positivas.

Às minhas amigas que estiveram todos os anos ao meu lado na graduação e no mestrado, mas que infelizmente no doutorado tivemos que nos afastar. À Michele, Samilla, Clarissa, Suelen, Mayeli, Jucélia, Tamires e Alessandra, obrigada por toda a atenção virtual.

À minha orientadora Maria Carolina que sempre me ajudou nos momentos de dúvidas e me orientou da melhor forma, sou muito grata.

A todos os colegas do Laboratório de Síntese de Polímeros: Beatriz, Vinícius, Mariza, Caio, Barbara, Ângelo, Marcus e aos demais.

Às minhas amigas e amigos do PPGCEM que sempre estiveram de prontidão para me ajudar no que fosse preciso, obrigada por sempre me fazerem sorrir mesmo nos momentos tensos e pelas tantas conversas que jogamos fora.

Ao professor Bomio que sempre me ajudou quando precisei.

A todos os professores e ao secretário do PPGCEM, pela paciência e aprendizado.

Aos técnicos, Carla, Igor e Roberto, por toda a ajuda com as análises.

Ao programa de pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais pelos recursos para realizar a pesquisa.

À CAPES por todo financiamento da pesquisa e pela bolsa concedida.

RESUMO

Polímeros e compósitos poliméricos estão constantemente suscetíveis a danos, em decorrência do surgimento de microtrincas, que podem comprometer a estrutura, assim como a vida útil do material durante o uso. Dessa forma, sistemas autorreparáveis têm sido cada vez mais estudados e a utilização de microcápsulas poliméricas é uma das soluções eficazes para reparação de danos durante aplicação, eliminando a necessidade de remover o componente para reparo e, conseqüentemente, reduzindo custos. Neste trabalho, microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) com material de núcleo 5-etilideno-2-norborneno (ENB) foram preparadas por polimerização *in situ*. Com a aplicação da ferramenta de planejamento experimental Plackett-Burman (PB) foi possível realizar uma análise estatística do efeito das variáveis do processo de síntese nas propriedades das microcápsulas obtidas. Entre os fatores manipulados estão a velocidade de agitação, o pH, o teor de poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (EMA) (emulsificante), a razão molar dos monômeros ureia/formaldeído (U/F), o cloreto de amônio e o resorcinol (estabilizante) e gotas de 1-octanol (inibidor de bolhas). As respostas avaliadas foram o diâmetro médio das microcápsulas, o rendimento, o teor de encapsulado, a rugosidade da parede das microcápsulas, a estabilidade térmica e a temperatura de degradação. Observou-se que, de todos os parâmetros analisados, a velocidade de agitação e o teor de EMA foram os que mais exerceram efeitos significativos nas variáveis resposta analisadas, a um nível de confiança de 90%. Microcápsulas com maiores diâmetros foram obtidas quando a agitação e o teor de EMA encontravam-se no nível inferior do planejamento PB. Por outro lado, a estabilidade térmica e a temperatura de degradação das microcápsulas aumentaram com a agitação e o teor de EMA. Além disso, a elevada significância da curvatura nos gráficos de Pareto de algumas variáveis resposta analisadas, indicaram que microcápsulas com propriedades satisfatórias podem ser obtidas nas condições dos pontos centrais. Com relação ao rendimento e ao teor de encapsulado, os parâmetros analisados não apresentaram efeito estatisticamente significativo, a um nível de confiança de 90%, porém, a um nível de confiança em torno de 85% foi possível observar que algumas variáveis foram

significativas. Por fim, foi possível concluir que microcápsulas com características variáveis podem ser obtidas controlando-se os fatores de síntese avaliados, e que através do planejamento experimental foi possível entender a influência destes fatores sobre as variáveis resposta analisadas.

PALAVRAS CHAVE: Autorreparo, síntese de microcápsulas, planejamento Plackett-Burman, poli(ureia-formaldeído).

ABSTRACT

Polymers and polymer composites are constantly susceptible to damage, due to the appearance of microcracks, that can compromise the structure, as well as the life of the material during use. Thus, self-healing systems have been increasingly studied and the use of polymeric microcapsules is one of the effective solutions for repairing damage during application, eliminating the need to remove the component for repair, reducing costs. In this work, poly(urea-formaldehyde) (PUF) microcapsules with 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) core material were prepared by in situ polymerization. The Plackett-Burman (PB) experimental design tool was used to perform a statistical analysis of the synthesis process variables effect on the properties of the microcapsules obtained. Among the factors manipulated are the stirring speed, pH, content of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) (EMA) (emulsifier), molar ratio of urea/formaldehyde monomers (U/F), ammonium chloride and resorcinol (stabilizer) and 1-octanol drops (bubble inhibitor). The evaluated response variables were the average diameter of the microcapsules, the yield, the encapsulated content, the microcapsule wall roughness, the thermal stability and the degradation temperature. It was observed that, of all the parameters analyzed, the agitation speed and the EMA content were the ones that most exerted significant effects on the analyzed response variables, at a confidence level of 90%. Microcapsules with larger diameters were obtained when agitation and EMA content were at the lower level of the PB design. On the other hand, the thermal stability and the degradation temperature of the microcapsules increased with the agitation and the EMA content. Furthermore, the high significance of curvature in Pareto charts of some analyzed response variables indicated that microcapsules with satisfactory properties can be obtained in the central points. With regard to yield and encapsulated content, the analyzed parameters did not present a significant statistically effect, at a confidence level of 90%, however, at a confidence level of around 85%, it was possible to observe that some variables were significant. Finally, it was possible to conclude that microcapsules with different characteristics can be obtained by controlling the synthesis parameters. Through

experimental design it was possible to understand the influence of these factors on the analyzed response variables.

KEYWORDS: Self-healing, synthesis of microcapsules, Plackett-Burman experimental design, poly(urea-formaldehyde).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Pesquisa realizada em abril de 2021 na plataforma de periódicos "Science Direct" com a palavra-chave "Self healing polymer".....	7
Figura 2- Diferentes técnicas de autorreparo.	8
Figura 3- Autorreparo de rede vascular.....	9
Figura 4- Diferentes sistemas de cápsulas.	10
Figura 5- Desenho esquemático da formação de microcápsulas por polimerização in situ.	12
Figura 6- Sistema de autorreparo com microcápsulas.	14
Figura 7- (a) Tenacidade à fratura e eficiência de cura em função da concentração do catalisador; (b) eficiência de cura em função do tempo.	16
Figura 8- (a) Diâmetro médio da microcápsula vs. taxa de agitação. (b) distribuições de tamanho da microcápsula com agitação de 550 rpm e 1800 rpm. As curvas de distribuição normal padrão são sobrepostas aos dados.....	17
Figura 9- Os três tipos de amostras testadas: (a) amostra de referência, em que o agente de cura é misturado com o catalisador manualmente e depois injetado na delaminação; (b) amostra ativada, onde o catalisador é incorporado dentro da matriz do polímero e o agente de cura é injetado manualmente na delaminação; (c) amostra de autorreparo em que as microcápsulas do agente de cura e do catalisador são incorporados na matriz polimérica e a cura é autônoma.	18
Figura 10- Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com diferentes concentrações do surfactante poli(EMA).	21
Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com 3,3% de poli(EMA) e diferentes concentrações de SDS.	21
Figura 12- Microscopia eletrônica de varredura (a) das microcápsulas de (MUF); (b) superfície externa rugosa; (c) espessura da parede.....	24
Figura 13- Imagens de MEV: (a) enxofre; (b) PMU; (c) dodecil sulfato de sódio (SDS); (d) SDBS; (e) e (f) SDS.	26
Figura 14- Micrografias óticas mostrando microcápsulas de PUF / DCPD sintetizadas com diferentes proporções de ureia/formaldeído: (a) 1:1.1, (b) 1:1.5, (c) 1:1.9 e (d) 1:2.3.....	27
Figura 15- (a) Microcápsula epóxi e (b) Microcápsula amina.	29
Figura 16- Imagens de microscopia ótica do desempenho de cura de microcápsulas de PUF com LO/MBT: a) antes da ranhura; (b) depois da ranhura; (C) depois de 45 min após a ranhura, já autorreparadas.	30
Figura 17- Resistência ao cisalhamento de ENB com diferentes concentrações de MNC.	31
Figura 18- Análise da técnica μ CT para a superfície da fatia horizontal através de um cilindro epóxi, contendo microcápsulas de Tetratiol: A) antes da trinca; B) e C) depois da trinca induzida.	32
Figura 19- Representação esquemática da matriz do material autorregenerante com uma trinca plana de secção aleatória: (a) cápsulas esféricas; (b) cápsulas cilíndricas.	33
Figura 20- - Imagens de MEV de: (a) folhas GO em baixa ampliação, (b) folhas de GO ampliada, (c) microesferas de UF, (d) folhas de óxido de grafeno com	

resina UF em baixa ampliação, e (e) área de círculo ampliada de (d) onde é possível observar a presença das microesferas de UF.....	34
Figura 21- a) Microcápsulas de parafina/TDI; b) rachadura em argamassa com microcápsulas; e c) fissura autorreparada.....	35
Figura 22- Mecanismo de formação de microcápsulas de ureia-formaldeído. .	37
Figura 23- Estruturas químicas do agente de cura ENB e do catalisador Grubbs.	38
Figura 24- Sistema de síntese de microcápsulas de PUF/ENB.	42
Figura 25- Fluxograma de síntese de microcápsula de PUF/ENB.	43
Figura 26- Sistema de filtragem das microcápsulas com bomba de vácuo e um trap frio.	44
Figura 27- Gráfico de FTIR de microcápsulas ocas de PUF e de PUF/ENB....	49
Figura 28- FTIR de todas as amostras de PUF/ENB sintetizadas através do planejamento experimental.	50
Figura 29- Imagens de microscopia ótica de algumas amostras de microcápsulas de PUF/ENB, para algumas condições experimentais.....	51
Figura 30- Imagens de MEV de três amostras do planejamento consideradas com piores qualidades: (a) PUF/ENB 4; (b) PUF/ENB 6; (c) PUF/ENB 11, apresentando mais resíduo e formas assimétricas.	53
Figura 31- Imagens de MEV de três amostras do planejamento consideradas com melhores qualidades: (a) PUF/ENB 7; (b) PUF/ENB 13; (c) PUF/ENB 15, apresentando-se com menos resíduo e com forma mais simétrica.	54
Figura 32- Gráfico de Pareto para o Rendimento das microcápsulas, com nível de confiança de 90%.....	57
Figura 33- Gráfico de Pareto para o teor de encapsulado, com nível de confiança de 90%.	60
Figura 34- Gráfico de Pareto para o Diâmetro médio, com nível de confiança de 90%.	62
Figura 35- Gráfico da análise de TGA de microcápsula de PUF oca e microcápsula de PUF/ENB.....	64
Figura 36- Gráfico de Pareto para a estabilidade térmica com nível de confiança 90%.	65
Figura 37- Gráfico de Pareto para a temperatura de degradação das microcápsulas de PUF/ENB.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tamanho típico das microcápsulas produzidas por diferentes técnicas de microencapsulação.	12
Tabela 2- Amostras utilizadas para análise da concentração de microcápsulas.	15
Tabela 3- Razão molar de ureia e formaldeído para a síntese de microcápsulas.	27
Tabela 4- Níveis dos fatores manipulados no planejamento experimental.	41
Tabela 5- Matriz de planejamento experimental PB.....	41
Tabela 6- Respostas do planejamento experimental PB12.....	56
Tabela 7- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor, para rendimento (%).	58
Tabela 8- Tabela dos efeitos, do erro, do t calculado e do p-valor para o teor de encapsulado com nível de significância $\alpha= 10\%$	61
Tabela 9- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para o Diâmetro médio.	63
Tabela 10- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para a estabilidade térmica.	66
Tabela 11- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para a temperatura de degradação.	69

LISTA DE ABREVIações

PUF - poli (ureia-formaldeído)

ENB - 5 etilideno 2 norborneno

DCPD - Diciclopentadieno

EMA – Etileno maléico anidrido

TGA – Análise Termogravimétrica

MEV – Micrografia Eletrônica de Varredura

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HCl - Ácido clorídrico

MF - Melamina-formaldeído

MUF - Melamina-ureia-formaldeído

Mw - Massa molar ponderal média

NaOH - Hidróxido de sódio

NaCl - Cloreto de sódio

MO - Microscopia óptica

ROMP - Polimerização por abertura de anel via metátese

UF - Ureia-formaldeído

WCl₆ - Cloreto de tungstênio

SUMÁRIO

Capítulo 1.0 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	3
1.1 - Introdução	3
1.2 – Objetivo geral	5
Capítulo 2.0 – REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 – Materiais inteligentes	6
2.2 - Materiais autorreparáveis	6
2.3 – Sistema de microcápsulas para autorreparo	10
2.4 - Estado da arte: principais pesquisas envolvendo o sistema <i>self-healing</i> utilizando microcápsulas	13
2.5 – Mecanismo de síntese das microcápsulas de PUF/ENB	36
Capítulo 3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 – Materiais	39
3.2 – Métodos	39
3.2.1 – Planejamento Experimental	39
3.2.2 – Síntese de microcápsulas de PUF/ENB	42
3.2.3 – Rendimento e teor de encapsulado das microcápsulas	44
3.2.3.1 – Cálculo do rendimento das microcápsulas	44
3.2.3.2 – Cálculo do teor do encapsulado	45
3.3 – Caracterização das microcápsulas	46
3.3.1 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)	47
Capítulo 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
4.2 – Microscopia ótica (MO)	51
4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
4.4 – Planejamento experimental	55
4.4.1 – Análise do rendimento (%)	56
4.4.2 – Análise do teor de encapsulado (%)	58
4.4.3 – Análise do Diâmetro médio	61
4.4.4 – Análise da Estabilidade térmica	63
4.4.5 – Análise da Temperatura de degradação	67
Capítulo 5.0 – CONCLUSÕES	70

TRABALHOS FUTUROS	72
REFÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	73

Capítulo 1.0 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução

A prevenção de danos dos materiais tem grande importância na área de Engenharia de Materiais. Assim, medidas que prolonguem a vida útil dos mesmos são de grande importância para reduzir gastos decorrentes de frequentes inspeções e manutenções. O desenvolvimento de mecanismos de autorreparo é uma das soluções para este tipo de problema (VAN STAPPEN et al., 2016).

Nas últimas décadas, os polímeros e compósitos poliméricos vêm ganhando cada vez mais aplicações industriais. Esses materiais estão suscetíveis a danos mecânicos, químicos e térmicos, além de possíveis danos relacionados à radiação. Entretanto, os avanços nas tecnologias de materiais têm beneficiado amplamente a melhoria em suas estruturas, promovendo uma maior confiabilidade, desempenho e um bom custo/benefício. Mecanismos de autorreparo podem ser aplicados em casos onde microfissuras e/ou trincas surgem, por exemplo, em decorrência de degradação e/ou esforço mecânico durante a aplicação do material. Um sistema de autorreparo ideal é aquele que pode ser executado de forma rápida e eficaz, diretamente no local danificado, eliminando assim a necessidade de remover a peça para reparo (THAKUR et al., 2015) (PUROHIT et al., 2015) (TAN et al., 2019).

Se levarmos em consideração que na área da biologia uma “ferida” tem a capacidade de se autocurar de forma espontânea e autônoma, o grande desafio dos materiais sintéticos com essa aptidão de se autorreparar sem intervenção externa. Uma classe emergente de novos materiais “inteligentes” tem essa capacidade de se autorreparar na presença de fissuras, restaurando o material e proporcionando assim, uma maior longevidade do mesmo (BALAZS, 2007) (THAKUR et al., 2015).

Um dos mecanismos existentes de autorreparo é a tecnologia de microencapsulação, que consiste em encapsular em uma casca polimérica um agente de cura, formando assim as microcápsulas. Essas microcápsulas podem ser inseridas na matriz de um material que, ao sofrer um dano, liberam o agente de cura, possibilitando assim o reparo automático do material. Existem diferentes sistemas de encapsulamento que incluem a polimerização *in situ*, montagem

layer-by-layer, coacervação e separação de fases. O método de polimerização *in situ* é amplamente utilizado para o encapsulamento de óleos com paredes poliméricas, onde essa polimerização ocorre exclusivamente na interface do material do núcleo disperso. Geralmente, as paredes ou cascas das cápsulas são compostas por polímeros orgânicos, como poliuretano, poli(melamina-formaldeído), poli(melamina-ureia-formaldeído), poli(ureia-formaldeído), entre outros (KATOUZEI et al., 2019).

White et al. (2001) produziram microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (U/F) e dicitlopentadieno (DCDP), através de polimerização *in situ* (óleo em água), onde a ureia e o formaldeído reagem na fase aquosa para formar um pré-polímero de baixa massa molar e, à medida que a massa molar aumenta, o polímero de U/F vai se depositando na interface do óleo, encapsulando o agente de cura (BROWN et al., 2003).

Apesar de existirem na literatura diversos estudos de microcápsulas de ureia-formaldeído com agente de cura DCPD, poucos pesquisadores afirmaram que a utilização do 5-etilideno-2-norborneno (ENB) era uma alternativa para superar as limitações do DCPD. Esta investigação é importante, uma vez que o ENB possui uma maior estabilidade térmica, além de uma maior transição vítrea e uma maior taxa de polimerização do agente de cura na presença de uma menor quantidade de catalisador (JONG et al., 2004) (WU et al., 2008) (BILLIET et al., 2013).

De acordo com a literatura CARVALHO et al. (2019), os efeitos dos parâmetros de síntese, como pH e taxa de agitação foram avaliados para microcápsulas de PUF/DCPD. Variáveis resposta como tamanho da microcápsula e espessura da parede foram analisados. Os resultados mostraram que os tamanhos das microcápsulas foram diretamente afetados pela taxa de agitação, enquanto as espessuras das paredes foram mais afetadas pelo pH da reação de síntese.

Há na literatura poucos estudos contendo ENB como agente de núcleo, e o grande desafio é o ajuste das variáveis de síntese dessas microcápsulas autorreparadoras com casca de PUF e ENB, uma vez que ainda não se sabe como todos os parâmetros de síntese afetam a produção e as características das microcápsulas. Sabe-se que características como diâmetro médio, distribuição de tamanho, rendimento, rugosidade da parede, teor de encapsulado, transições térmicas e temperatura de degradação podem ser

alteradas com a manipulação dos parâmetros de síntese. Assim, este estudo é de grande importância, pois essas características afetam a capacidade de autorreparo das microcápsulas.

Diante disto, de acordo com BICAS et al. (2008) um planejamento experimental de método clássico, que consiste em variar os parâmetros um a um, mantendo as demais variáveis constantes não seria tão viável. Pois, a quantidade de combinações que seriam possíveis levaria há um grande número de experimentos, e com isso, não considerariam os efeitos das interações entre os fatores. Logo, a utilização de um método fatorial como o Plackett-Burman (PB) teria uma abordagem adequada para selecionar estatisticamente as variáveis significativas. E com isso, para um próximo estudo um modelo matemático descreveria o comportamento dos fatores analisados e sua região otimizada.

1.2 – Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência das variáveis de síntese nas características de microcápsulas de PUF/ENB produzidas por polimerização *in situ*. Para tal, uma análise estatística foi realizada utilizando um planejamento fatorial Plackett-Burman.

Capítulo 2.0 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Materiais inteligentes

Com o desenvolvimento da sociedade e o progresso da ciência e tecnologia, a demanda por novos materiais está aumentando significativamente, uma vez que há um grande interesse em sintetizar materiais funcionais ou inteligentes para diversas aplicações. Esses materiais inteligentes são assim denominados em razão de possuírem uma propriedade chave que pode ser alterada de forma controlada para responder a um estímulo externo predeterminado, ou seja, têm a capacidade de detectar estímulos, tais como pressão, temperatura, umidade, pH, campos elétricos ou magnéticos, deformações, polaridade, luz, entre outros. Portanto, os materiais inteligentes são definidos como materiais funcionais que detectam e respondem a algum estímulo (HAN et al., 2018) (DROSSEL et al., 2018).

Os materiais estão divididos em materiais gerais, funcionais e inteligentes. Os materiais funcionais consistem em produtos de alta tecnologia que têm excelentes funções elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas, acústicas, mecânicas, químicas ou biomédicas, com efeitos físicos, químicos e biológicos especiais. Estes são usados principalmente para fabricar uma variedade de componentes funcionais e amplamente utilizados em vários campos de alta tecnologia. Os materiais inteligentes são formas avançadas de materiais funcionais, onde não só podem perceber as mudanças ambientais, como também responder adequadamente a elas, a fim de realizar o controle inteligente. Estes materiais inteligentes têm funções de detecção, *feedback*, reconhecimento de informação, acumulação, resposta, capacidade de autodiagnóstico, capacidade adaptativa e capacidade de autorreparo (*self-healing*) (HAN et al., 2018).

2.2 - Materiais autorreparáveis

Nos últimos anos, diversas abordagens e conceitos para materiais de autocura apareceram na literatura, mostrando a capacidade desta nova classe de materiais para aumentar a vida útil de estruturas e diminuir os custos de

manutenção. Uma pesquisa realizada no site de periódicos *Science Direct* com a palavra-chave “*self healing polymer*” mostrou um grande progresso nessas investigações, como ilustrado na Figura 1, que apresenta um gráfico com a quantidade de trabalhos publicados sobre o tema desde o ano de 2009 até 2020.

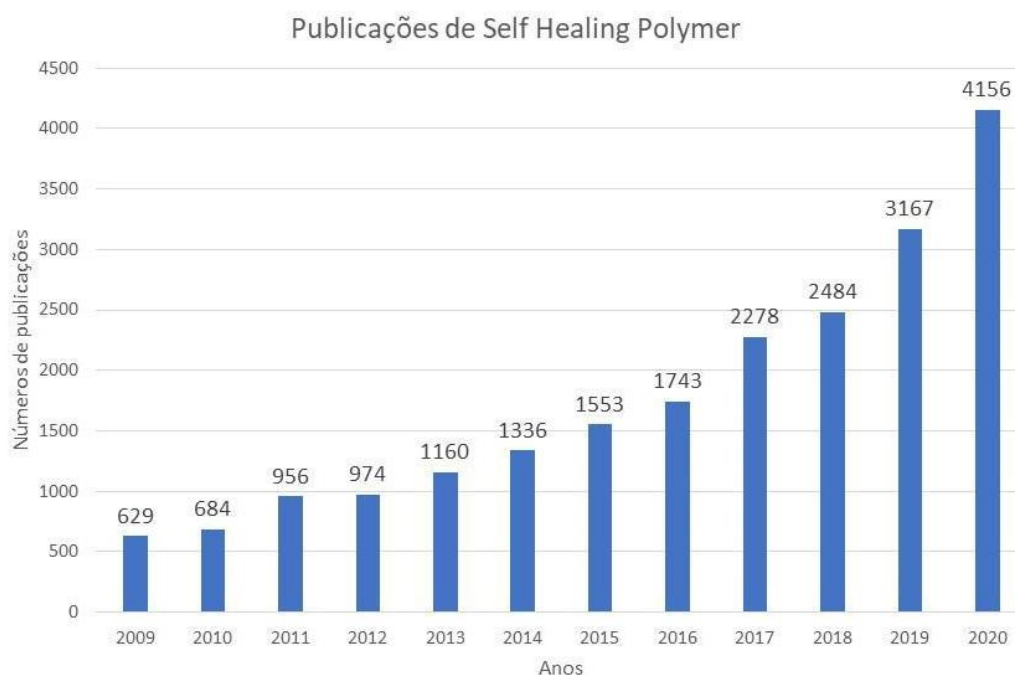


Figura 1- Pesquisa realizada em abril de 2021 na plataforma de periódicos "Science Direct" com a palavra-chave "Self healing polymer".
Fonte: Própria.

Os materiais autorreparáveis, também conhecidos por *self-healing materials*, representam uma tecnologia de ponta que nos últimos anos obteve uma quantidade considerável de pesquisas científicas. Inspirados pela inerente funcionalidade dos organismos vivos para curar feridas, os materiais autorreparáveis (ou de autocura) são capazes de reparar danos de pequena ou média escala e, assim, restaurar funcionalidades prejudicadas no material ou na estrutura (BROWN et al., 2002) (KOSARLI et al., 2019). O autorreparo oferece ao material, melhorias nos principais aspectos de desempenho dos produtos, incluindo confiabilidade e durabilidade (ZHU et al., 2015).

Os materiais poliméricos e compósitos estruturais são aplicados em diversas áreas, que incluem transportes (como carros, navios e aeronaves). No entanto, esses materiais são suscetíveis a danos que, por muitas vezes, são

difíceis de se detectar e reparar, e conseqüentemente, comprometem a integridade da estrutura. Esses danos podem ser causados por uma série de fatores como: processos mecânicos, químicos, térmicos, radiação ultravioleta, ou uma combinação dos mesmos (KESSLER et al., 2003) (WU et al., 2008). Em comparação com os materiais tradicionais, os materiais de autocura exibem a extraordinária capacidade de autorreparo quando submetidos a falhas por fadiga, que resultam na formação de microfissuras na estrutura do material.

O autorreparo pode ser de dois tipos, o autônomo, que não requer intervenção externa e o não-autônomo, que requer uma intervenção externa (como aumento de temperatura ou aplicação de radiação ultravioleta, por exemplo). As principais técnicas utilizadas para o preparo de materiais autorreparáveis podem ser classificadas em duas categorias: intrínsecas e extrínsecas, como ilustrado na Figura 2. O autorreparo intrínseco é ativado pelos próprios polímeros e, neste caso, a reparação é alcançada através da reversibilidade inerente das ligações na fase da matriz, que atuam como um agente de cura. Materiais autorreparáveis intrínsecos possuem interações químicas e físicas e, geralmente são baseados em ligações químicas não covalentes ou covalentes dinâmicas (URBAN, 2012) (ZHU et al., 2015) (THAKUR et al., 2015) (NAEBE et al., 2016).

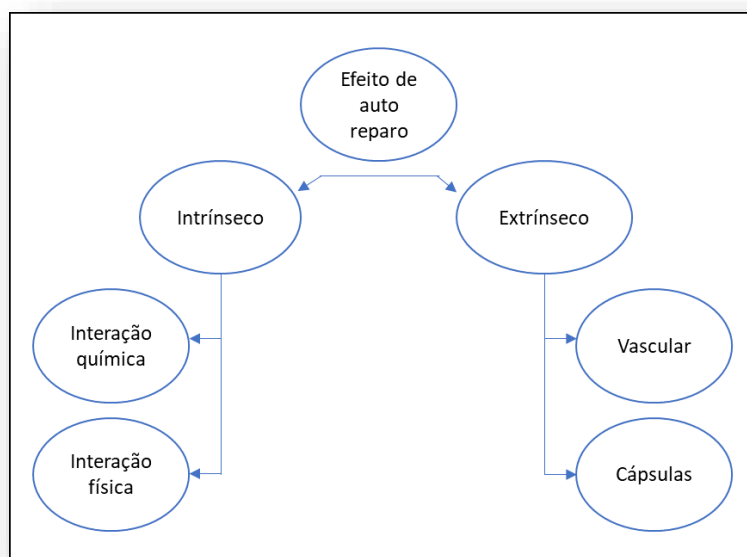


Figura 2- Diferentes técnicas de autorreparo.
Fonte: Traduzido de (SILVA et al., 2017).

O autorreparo extrínseco está dividido em vascular e cápsulas, e ocorre com a ajuda de um agente de cura incorporado no material. Em ambas as abordagens, o processo de autorreparo é iniciado pelo dano e/ou ruptura externo ou interno nas redes vasculares ou nas cápsulas. O sistema vascular (ou fibras ocas), tem semelhança com vasos sanguíneos, onde os agentes de cura são incorporados em uma matriz polimérica através de micro canais, como mostra a Figura 3. Já as cápsulas, baseadas em microcápsulas, têm a forma esférica e são preenchidas com agente de cura, que em contato com o catalisador na matriz, desencadeia uma reação de autorreparo no dano do material (THAKUR et al., 2015) (BEKAS et al., 2016) (SILVA et al., 2017).

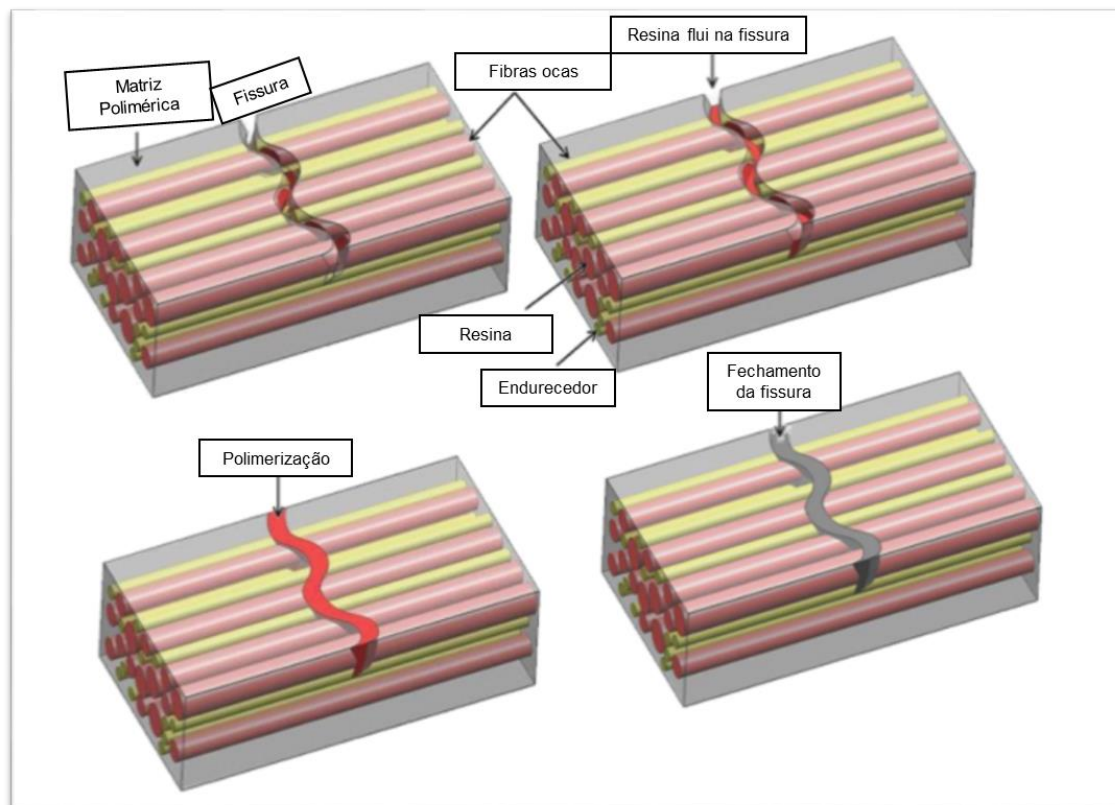


Figura 3- Autorreparo de rede vascular.
Fonte: Traduzido de (KANU et al., 2019).

Existem diferentes sistemas de cápsulas, como mostra a Figura 4: (i) o sistema de cápsula única, que consiste em apenas um tipo de agente de cura, no qual a liberação do agente de cura começa com uma reação com grupos funcionais latentes da matriz, ou uma polimerização induzida através de um

ambiente de umidade circundante ou luz, ou um emaranhamento da cadeia através das superfícies fraturadas ou ponte condutora; (ii) sistema catalisador de cápsula, que baseia-se em cápsulas carregadas de monômero e catalisadores dispersos na matriz. Neste sistema, a quebra da microcápsula ocorre com uma propagação de trinca na matriz, liberando o agente de cura que é polimerizado quando em contato com o catalisador mais próximo; (iii) sistema de cápsulas separadas por fase, onde pelo menos um componente de cura sofre separação de fases, enquanto o componente restante é encapsulado. Logo, os dois fluidos reagem um com o outro após a liberação das cápsulas; (iv) sistema de cápsula dupla, que consiste na encapsulação de um agente junto com o catalisador, e de outro agente nas camadas das paredes, formando assim uma microcápsula de multicamadas, ou ainda, os agentes de cura são encapsulados em esferas menores individuais que são armazenadas dentro de uma esfera maior, gerando assim uma cápsula em cápsula. Para a determinação da técnica mais adequada, alguns fatores relevantes como: propriedades do material do núcleo, tamanho da cápsula, permeabilidade do invólucro, eficiência de encapsulação, resistência das cápsulas, interações interfaciais, processamento, entre outros, são considerados (ZHU et al., 2015).

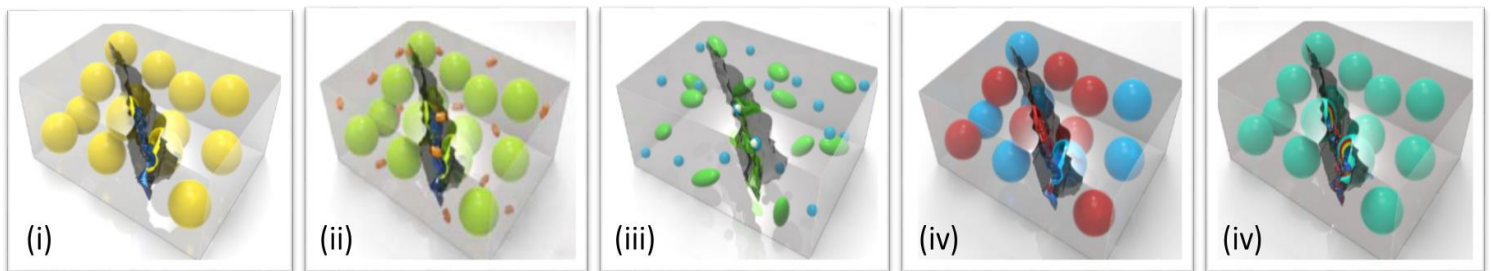


Figura 4- Diferentes sistemas de cápsulas.
Fonte: (ZHU et al., 2015).

2.3 – Sistema de microcápsulas para autorreparo

A tecnologia de microcápsulas foi realizada pela primeira vez em 1953, por BK Green da NCR Company nos Estados Unidos. A microencapsulação é uma tecnologia de imobilização física eficaz, onde o material do núcleo é revestido por uma casca ou pele, sendo isolado do exterior. Assim, a parede da microcápsula libera o núcleo sob condições específicas de pressão, temperatura

ou radiação. As microcápsulas têm sido amplamente empregadas em uma série de aplicações, incluindo mídia de gravação, suprimentos médicos, materiais industriais como compósitos e revestimentos poliméricos, entre outros (TONG et al., 2010).

As microcápsulas são partículas com diâmetros na faixa de nanômetros a micrômetros e podem encapsular várias substâncias que incluem gases, líquidos, sólidos, etc. O material da casca pode ser selecionado a partir de uma ampla variedade de polímeros naturais ou sintéticos, dependendo das características desejadas (SIVA; SATHIYANARAYANAN, 2015).

De acordo com a aplicação, as microcápsulas podem variar em tamanho e na morfologia, e devem ser suficientemente dimensionadas para se adequarem ao que se deseja. O confinamento desses agentes de cura em microcápsulas evita a ocorrência de reações indesejáveis dentro da matriz polimérica sob várias condições e garante sua liberação apenas no local do dano. Em geral, durante o processo de microencapsulação, gotículas do material do núcleo estão contidas em uma camada polimérica ou cerâmica, que age como cobertura protetora (SILVA et al., 2017). De acordo com alguns estudos (BROWN et al., 2003), (SILVA et al., 2015), (YUAN et al., 2015), (KARDAR, 2015), as cascas protetoras poliméricas do agente de cura geralmente são feitas de poli(ureia formaldeído) (PUF); poliuretano (PU); poli(melamina ureia formaldeído) (PMUF) ou poli(melamina formaldeído) (PMF).

O processo de microencapsulação ocorre com minúsculas partículas/gotículas de líquidos ou gases, que são inseridas em um invólucro inerte ou embebidas em uma matriz homogênea ou heterogênea, com o objetivo de isolá-las de um meio externo. Quando uma fissura rompe as microcápsulas, o agente reparador é liberado no plano das trincas por capilaridade, restabelecendo a integridade estrutural do material, ou por meio de uma reação química (polimerização) ou através de um processo físico-químico (OLLIER et al., 2016).

Existem diversos tipos de técnicas de microencapsulação, tais como polimerização *in situ*, polimerização interfacial, polimerização em miniemulsão, modelo de emulsão Pickering, reação sol-gel, evaporação de solvente, dentre outras técnicas diversas, como mostra a Tabela 1. Apesar de existir uma variedade de técnicas, elas não são necessariamente adequadas para o

autorreparo, e o método de encapsulamento geralmente é adequado apenas para tipos específicos de materiais de núcleo. Por isso, a técnica de microencapsulação utilizada deve ser adaptada para satisfazer os diversos requisitos de um material específico (ZHU et al., 2015).

Tabela 1- Tamanho típico das microcápsulas produzidas por diferentes técnicas de microencapsulação.

Técnica de Encapsulação	Tamanho da cápsula (μm)
Polimerização <i>in situ</i>	0,5-1100
Polimerização Interfacial	0,5-1000
Polimerização de Miniemulsão	0,05-0,5
Emulsão Pickering	1-1000
Encapsulamento Sol-gel	0,2-200
Evaporização de Solvente	0,2-1000

Fonte: Adaptado e traduzido (ZHU et al., 2015).

Apesar de haver diversos métodos de encapsulamento, já citados anteriormente, a polimerização *in situ* é o processo mais fácil e satisfatório, pois não requer tecnologia de alto nível (SAMADZADEH et al., 2010), como mostra a Figura 5.

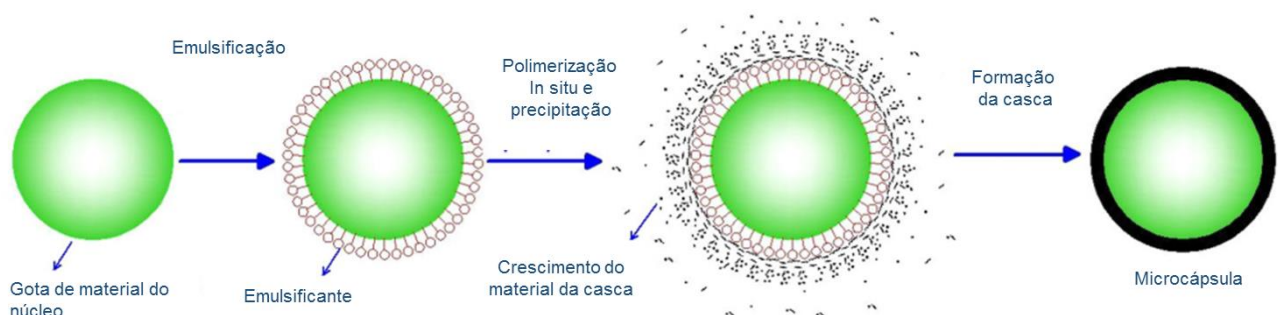


Figura 5- Desenho esquemático da formação de microcápsulas por polimerização *in situ*.

Fonte: Traduzido de (ZHU et al., 2015).

BROWN et al. (2003) relataram um procedimento aplicável ao autorreparo baseado em polimerização *in situ* em uma emulsão de óleo em água. No processo, um agente de cura (DCPD) foi encapsulado em casca de ureia-formaldeído (PUF), formando microcápsulas de 10 a 1000 μm de diâmetro, dependendo da velocidade de agitação que, no caso específico, ficou na faixa de 200 a 2000 rpm. Eles também reportaram que existe uma relação linear entre o diâmetro médio e a taxa de agitação. Já em relação à morfologia da superfície, observaram uma superfície áspera e porosa, que é influenciada pelo pH da emulsão, com rendimentos elevados (80-90%). Este estudo é a principal referência usada por outros cientistas, com ou sem modificação, para a síntese de micro/nanocápsulas (SAMADZADEH et al., 2010).

2.4 - Estado da arte: principais pesquisas envolvendo o sistema *self-healing* utilizando microcápsulas

Como já mencionado anteriormente, diversas abordagens e conceitos para materiais de autorreparo surgiram na literatura nos últimos anos, todos apresentando vantagens e desvantagens, e mostrando definitivamente o grande potencial desse sistema para aumentar a vida útil dos materiais e diminuir os custos de manutenção.

WHITE et al. (2001) realizaram uma pesquisa sobre o processamento de microcápsulas com casca de poli(ureia formaldeído) e agente de cura DCPD, onde uma pequena fração volumétrica de microcápsulas foi dispersa em uma resina epóxi comum, juntamente com o catalisador de Grubbs, um catalisador que permanece ativo após a ocorrência da polimerização. Assim, a polimerização do agente de cura é desencadeada pelo contato com o catalisador incorporado na matriz, reparando o dano. O mecanismo de liberação induzido pelo dano fornece reparo autonômico do local danificado (Figura 6). A eficiência do reparo da fissura foi definida pela razão entre a tenacidade à fratura da amostra virgem e a tenacidade à fratura da amostra reparada. Os resultados dos testes de fratura usando o sistema de cura baseado em polimerização por metátese de abertura de anel (ROMP) revelaram que, em média, 60% da tenacidade à fratura foi recuperada nas amostras reparadas.

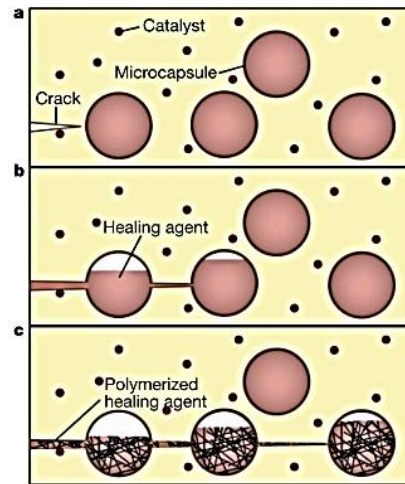


Figura 6- Sistema de autorreparo com microcápsulas.
 Fonte: (WHITE; et al., 2001).

White et al. (2001) foi o primeiro grupo de pesquisadores a reportar uma pesquisa sobre um sistema de autorreparo polimérico capaz de restaurar fissuras a partir da introdução de microcápsulas preenchidas com o agente de cura DCPD.

Em estudo posterior, BROWN et al. (2002) utilizaram o conceito de microcápsula desenvolvido por White et al., e relataram que a pesquisa é particularmente promissora para reparar polímeros termofixos e frágeis. Logo, dedicaram-se a realizar uma pesquisa experimental envolvendo os mecanismos de cura desse sistema de autorreparo. Entre os parâmetros avaliados estão a concentração de microcápsulas, a concentração do catalisador e o tempo de cura, com o objetivo de melhorar a eficiência de reparo. Para avaliar o efeito da concentração de microcápsulas, testes com três tipos de amostras foram realizados (Tabela 2).

Tabela 2- Amostras utilizadas para análise da concentração de microcápsulas.

Amostras	Condições das amostras
1ª amostra	“Amostra referência”, que consistia em epóxi sem catalisador incorporado e com uma gama de concentrações de microcápsulas; no entanto, o conteúdo das microcápsulas nessa amostra não foi utilizado para o processo de cura. As amostras de referência foram testadas até a formação de trincas e depois curadas manualmente por injeção de monômero de DCPD, que foi pré-misturado com catalisador.
2ª amostra	“Amostra auto ativada”, que consistia em epóxi com catalisador incorporado, mas sem microcápsulas. Estas amostras foram testadas até a formação de trincas e então curadas pela injeção manual de monômero de DCPD no plano de trinca. Esse teste de controle de nível intermediário possibilitou a investigação do efeito do catalisador incorporado, sem a variabilidade da distribuição de DCPD através da microencapsulação.
3ª amostra	“Amostra <i>in situ</i> ”, que consistia de um sistema totalmente autonômico, onde as amostras continham tanto o agente de cura microencapsulado quanto o catalisador de Grubbs, permitindo a autocura após a fratura.

Fonte: Própria.

Para avaliar o efeito da concentração de catalisador, utilizou-se a razão entre o catalisador de Grubbs e o monômero de DCPD, medindo-se a eficiência de cura em quatro conjuntos de amostras contendo catalisador e diferentes

quantidades de DCPD de 2; 4,4; 10 e 40 g/litro. Os testes de fratura foram realizados em intervalos de tempo variando de 10 minutos a 72 horas, avaliando-se o “tempo de cura”. A Figura 7 mostra os gráficos da tenacidade à fratura e eficiência de cura em função da concentração de catalisador, e da eficiência de reparo em função do tempo de cura.

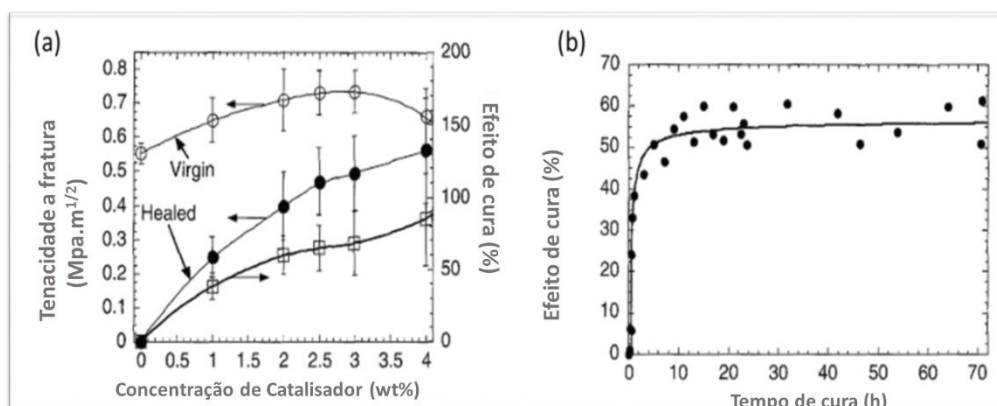


Figura 7- (a) Tenacidade à fratura e eficiência de cura em função da concentração do catalisador; (b) eficiência de cura em função do tempo. Fonte: Adaptado de (BROWN et al., 2002).

O estudo de BROWN et al. (2002) mostrou que as concentrações de catalisador superiores a 2,5% em peso, ocasionaram redução na taxa do aumento de ganho na tenacidade à fratura. Verificou-se também que o tamanho da cápsula teve uma influência direta no volume de monômero de DCPD liberado no plano da trinca, mas, considerando o intervalo de tamanhos de cápsula investigado, a eficiência de cura não foi restringida pela falta de agente de cura. A máxima eficiência de reparo foi obtida 10 horas após a fratura. Ao otimizar as concentrações de catalisador e microcápsulas, a eficiência de cura do sistema foi aumentada para mais de 90%.

No ano de 2003, dando continuidade ao estudo de White et al. (2001), Brown et al. (2003) iniciaram uma investigação de microencapsulação de poli (ureia-formaldeído) (PUF) com diciclo-pentadieno (DCPD) por polimerização *in situ*, visando otimizar o diâmetro médio das microcápsulas e a morfologia de superfície das mesmas, já que isso influencia significativamente o comportamento de ruptura da cápsula e a liberação do agente de cura na matriz. A pesquisa analisou o diâmetro médio variando de 10 a 1000 μm e a influência de variáveis do processo (agitação, tempo e pH) na morfologia da superfície das

cápsulas. Logo, uma velocidade de agitação de 550 rpm foi utilizada, sendo o rendimento de 79 a 92%. A fratura de microcápsulas sob condições de alto cisalhamento e o acúmulo de microcápsulas não recuperáveis no becker onde foi realizada a reação, resultaram em rendimentos mais baixos à medida que a taxa de agitação aumentou. Portanto, com a taxa de agitação de 1800 rpm, o diâmetro das microcápsulas diminuiu e o rendimento foi superior a 68%. Concluiu-se que microcápsulas com diâmetro médio na faixa de 10-1000 μm podem ser obtidas ajustando-se a taxa de agitação entre 200 e 2000 rpm como mostra a Figura 8 (a) (BROWN et al., 2003).

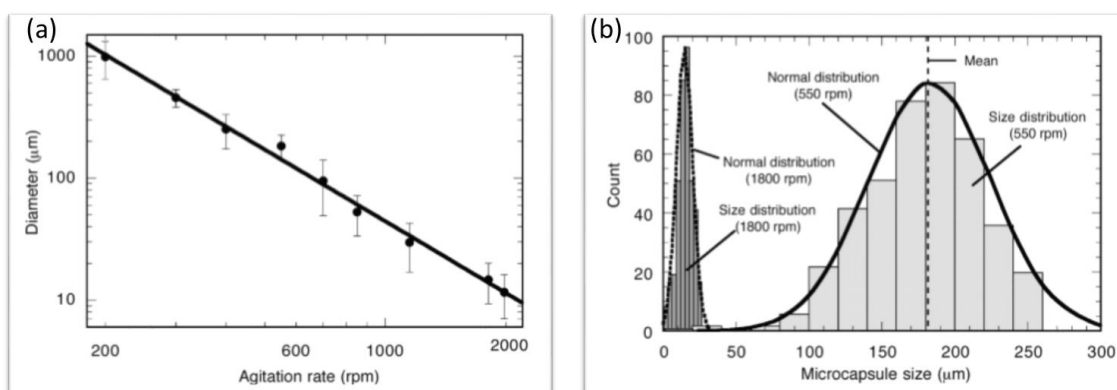


Figura 8- (a) Diâmetro médio da microcápsula vs. taxa de agitação. (b) distribuições de tamanho da microcápsula com agitação de 550 rpm e 1800 rpm. As curvas de distribuição normal padrão são sobrepostas aos dados.

Fonte: (BROWN et al., 2003).

No estudo concluiu-se também que a espessura e a morfologia da casca (áspera ou lisa), estão diretamente relacionados com o pH e a temperatura durante as sínteses. A rugosidade da superfície melhora a adesão mecânica das microcápsulas quando incorporadas a uma matriz polimérica, melhorando assim o desempenho em aplicações de autorreparo (BROWN et al. 2003).

KESSLER et al. (2003) avaliaram a eficiência do autorreparo através do dano por delaminação em amostras do tipo viga dupla em balanço, DBC (double cantilever beam). A pesquisa foi feita preparando-se amostras de compósitos de fibra/epóxi, onde cada amostra correspondia a um tipo de sistema para analisar a eficiência de autorreparo, como mostra a Figura 9.

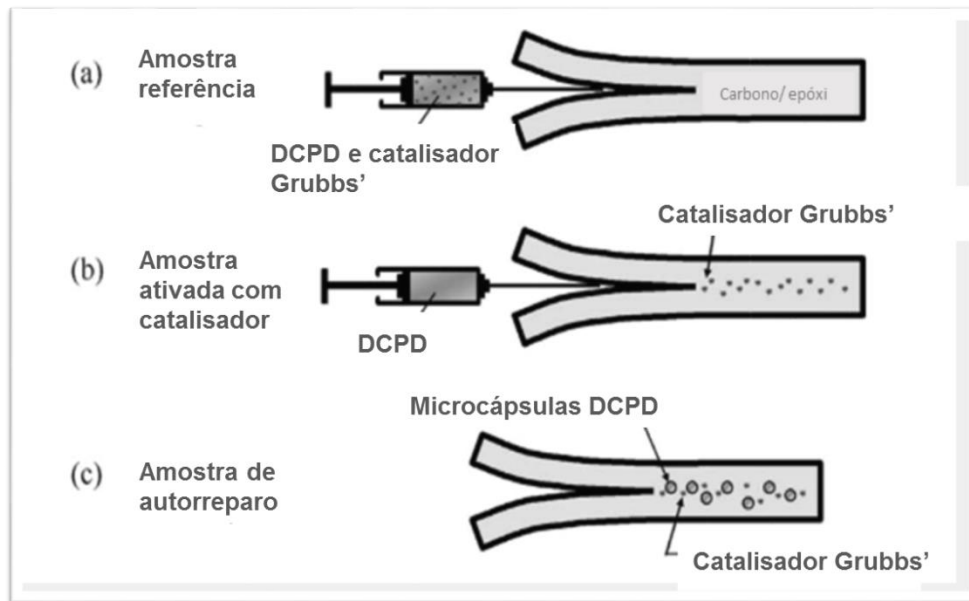


Figura 9- Os três tipos de amostras testadas: (a) amostra de referência, em que o agente de cura é misturado com o catalisador manualmente e depois injetado na delaminação; (b) amostra ativada, onde o catalisador é incorporado dentro da matriz do polímero e o agente de cura é injetado manualmente na delaminação; (c) amostra de autorreparo em que as microcápsulas do agente de cura e do catalisador são incorporados na matriz polimérica e a cura é autônoma.

Fonte: Traduzido de (KESSLER et al, 2003).

A pesquisa utilizou cinco amostras, onde a amostra de referência e a amostra ativada servem para controle experimental e têm como desvantagem a intervenção manual. Já as amostras de autorreparo envolveram três amostras com microcápsulas e catalisador embutidos na matriz do compósito, sendo uma condição diferente para cada amostra. Um grupo de amostras de autorreparo foi curado a uma temperatura elevada para medir a influência da temperatura na eficiência de cura. Enquanto os testes de cura para a maioria das amostras foram realizados com mais de 48 horas após a fratura, uma amostra de autorreparo foi testada em nove momentos diferentes após o primeiro carregamento, de 10 minutos a 48 horas (KESSLER et al., 2003).

Após os testes, foi observado que a amostra de referência serviu como um controle experimental. O agente de cura é misturado com o catalisador e depois é injetado manualmente na área de delaminação. A liberação do agente de cura e o desencadeamento químico da polimerização são ideais sob estas condições e o grau de cura alcançado é maximizado. A amostra ativada contém o catalisador na matriz e o DCPD é injetado manualmente na delaminação, logo,

foi visto que os valores de carga suportada foram visivelmente mais baixos do que no caso da amostra de referência, indicando uma diminuição na tenacidade das amostras ativadas, devido às questões associadas à interação do catalisador e do agente de cura no plano da fratura. Já para as amostras de autorreparo, carregadas com microcápsulas e catalisador, observou-se que o sistema de autorreparo ocorre automaticamente. Todas as amostras foram preenchidas com 20% de microcápsulas com agente de cura DCPD e 5% em peso de catalisador de Grubbs. Após a delaminação, as amostras eram curadas na temperatura ambiente, mas foram realizados testes com amostras elevando a temperatura a 80 °C, onde a eficiência de reparo aumentou. Já para outra amostra, variou-se o tempo de cura, entre 10 min a 48 horas, e foi visto que o período de 48 horas é satisfatório para garantir a cura completa em condições de temperatura ambiente. A partir de estudos independentes da cinética de cura do agente encapsulado, é possível observar que o tempo de cura *in situ* dependerá tanto da concentração do catalisador local quanto da temperatura em que ocorre a cura (KESSLER et al., 2003).

De acordo com JONG et al. (2004), muitos estudos utilizam o DCPD como agente de cura em microcápsulas, levando em consideração a recuperação da tenacidade de um material reparado com DCPD, que leva em média 48 horas para ser reparado é utilizado cerca de 5% em peso de catalisador. Isso é considerado uma desvantagem, pois a quantidade de catalisador é alta e o tempo de cura é longo, ambas características não desejáveis em aplicações práticas. Além disso, a temperatura de fusão (T_m) do DCPD utilizado é cerca de 10 °C, o que significa que o mecanismo de cura pode não funcionar em aplicações onde o agente de cura é congelado abaixo da sua T_m .

Analisando estudos anteriores, JONG et al. (2004) realizaram uma investigação para desenvolver um agente de cura mais reativo e que pudesse ser utilizado em quantidades menores. Introduziram o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) para superar as limitações já descritas anteriormente. O ENB é conhecido por ser muito mais rápido na reação de cura, utilizando-se uma quantidade reduzida de catalisador. Nesse estudo, o DCPD e o ENB foram encapsulados com ureia-formaldeído para serem comparados. O comportamento de cura dos monômeros utilizados como agente de autorreparo foi avaliado na presença de diferentes quantidades de catalisador. O DCPD e o ENB exibiram um

comportamento de cura bastante diferente, onde o DCPD solidificou abaixo de 15 °C, enquanto o ENB não congelou. Observou-se ainda que a taxa de reação do ENB é muito maior do que a do DCPD, utilizando-se quantidades menores de catalisador, mostrando assim vantagens na utilização do ENB.

Diversas pesquisas foram realizadas utilizando-se diferentes parâmetros, agentes de cura e catalisador, com o intuito de melhorar o sistema de autorreparo. Em 2004, uma pesquisa que envolve o estudo de dois surfactantes para a formação das microcápsulas utilizando a mesma metodologia, com pequenas modificações, dos estudos anteriores, foi a motivação de YOSHIZAWA et al. (2004), que realizaram uma pesquisa de formação de membranas de microcápsulas de poliureia reticulada pelo método de separação de fases, avaliando a influência de surfactantes poliméricos. As microcápsulas foram preparadas por reação de policondensação de ureia e formaldeído, utilizando o poli(EMA) (etileno-anidrido maleico) e o poli(EMA) mais SDS (dodecil sulfato de sódio) como surfactante, respectivamente. A Figura 10 mostra as imagens de microscopia eletrônica das microcápsulas com diferentes concentrações de poli(EMA). Considerando a concentração de 3,3% de poli(EMA), a melhor para a formação de microcápsulas, sínteses com diferentes concentrações de SDS e poli(EMA) na concentração de 3,3% em peso, foram realizadas, como mostra a Figura 11.

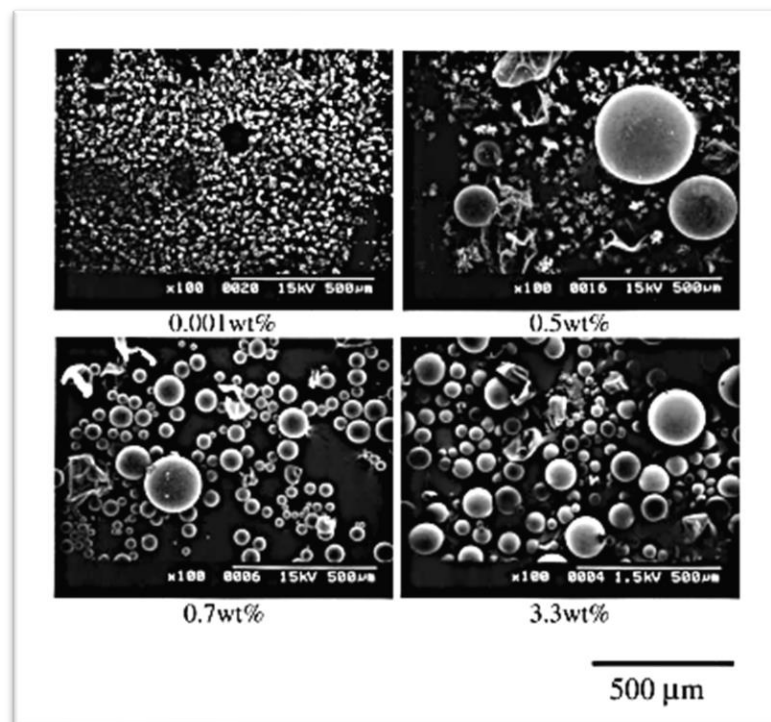


Figura 10- Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com diferentes concentrações do surfactante poli(EMA).
Fonte: (YOSHIZAWA et al., 2004).

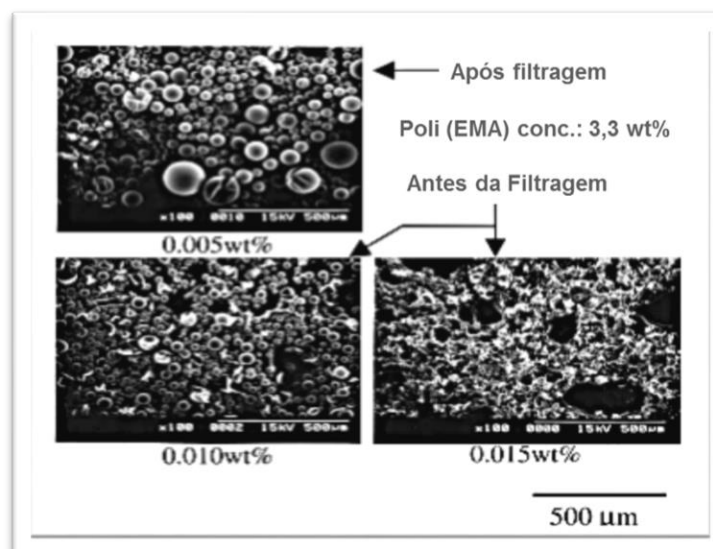


Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas com 3,3% de poli(EMA) e diferentes concentrações de SDS.
Fonte: Traduzido de (YOSHIZAWA et al., 2004).

Verificou-se que o poli(EMA) era necessário para a formação de membrana de poliureia reticulada. A adição de SDS evitou a reação de formação de membrana na interface, mesmo no caso da concentração de poli(EMA)

suficiente para a formação de microcápsulas poliméricas. A partir desses resultados, considerou-se que o poli(EMA) é adsorvido na interface entre as fases oleosa e aquosa, e funciona como um ponto de apoio reativo para a polimerização por condensação de ureia e formaldeído (YOSHIZAWA et al., 2004).

É possível observar que a modificação dos reagentes ou dos parâmetros na síntese influencia o tamanho, diâmetro, rendimento, morfologia, entre outras características. Baseado nisso, RULE et al. (2007) apresentaram uma investigação da influência do diâmetro das microcápsulas em relação ao desempenho do autorreparo em uma fissura. Observaram que, para uma dada fração em peso de microcápsulas, a quantidade de líquido que estas liberavam em uma trinca aumenta com o seu diâmetro. O desempenho de autorreparo atinge níveis máximos apenas quando existe agente de cura suficiente para preencher totalmente a trinca. Então, a relação entre o tamanho da microcápsula, a liberação do agente de cura e a eficiência de reparo foi investigada através de testes de fratura. As microcápsulas contendo DCPD foram preparadas seguindo o método de White et al. (2001) e Brown et al. (2003). Concluiu-se que a quantidade de agente de cura encontrada em um material é determinada pelo produto da fração em peso de microcápsulas pelo diâmetro da microcápsula. Esta conclusão tornou-se importante pois, se um agente de cura suficiente é fornecido para preencher o volume da fissura, a eficiência de reparo é maximizada. Por outro lado, quando o volume da fissura excede a quantidade de agente de cura disponível, obtém-se um reparo ineficiente.

MAULDIN et al. (2007) observaram que enquanto os sistemas originais de autorreparo à base de resina epóxi usavam o endo-isômero comercialmente disponível de dicitlopentadieno (DCPD), o exo-estereoisômero apresentava taxas de reação de metátese de olefina muito mais rápidas quando em contato com o catalisador de primeira geração de Grubbs. Então, investigaram a medida da energia necessária para a falha de amostras curadas em função do tempo de cura, e compararam a cinética de reparo de danos, tanto para o endo quanto para o exo-DCPD, assim como para a mistura dos dois isômeros. Usando níveis de carga de catalisador anteriormente relatados como sendo eficazes para o endo-DCPD, logo descobriu-se que o exo-DCPD curou aproximadamente 20

vezes mais rápido que o endo-isômero, mas com a desvantagem de uma menor eficiência de reparo.

No ano de 2008 foi publicada uma pesquisa que investigou o uso do cloreto de tungstênio (IV) (WCl_6) como um catalisador precursor para a polimerização de metátese de abertura de anel do exo-diciclo-pentadieno (exo-DCPD) em aplicações de autorreparo. Segundo KAMPHAUS et al. (2008), embora o catalisador de Grubbs tenha uma seletividade química quase ideal, seu alto custo, disponibilidade restrita e estabilidade de temperatura limitada impedem seu uso em peças de alto volume, como polímeros e compósitos comerciais. Então, investigaram o uso do WCl_6 como um catalisador para polimerizar o exo-DCPD, apesar do WCl_6 não ser um catalisador ativo, e sim um precursor catalítico. Para isso, um passo fundamental na formação de um catalisador ativo é a alquilação do tungstênio, e isso geralmente é realizado pela adição de um co-ativador separado. As microcápsulas foram preparadas utilizando o exo-DCPD, fenilacetileno (45 mM) e nonilfenol (45 mM) e foram fabricadas pela técnica de encapsulação estabelecida por Brown et al. 2003. A estabilidade do WCl_6 foi avaliada em três diferentes métodos de liberação, para avaliar o desempenho de cura associado após os protocolos de recuperação da tenacidade à fratura. As amostras apresentaram uma recuperação quase completa da fratura em testes auto-ativados, onde o agente de cura é injetado manualmente no plano de trinca, a 12% em peso de carga de WCl_6 . Já na cura *in situ* utilizaram 15% em peso de microcápsulas de exo-DCPD para o autorreparo e obteve-se eficiência de cura de aproximadamente 20% utilizando esse sistema. Logo, seria uma alternativa utilizar o WCl_6 com o exo-DCPD.

Em 2008, YUAN et al. (2008) pesquisaram os efeitos dos parâmetros de processo no tamanho e na morfologia da superfície das microcápsulas, alterando o tipo e concentração de surfactante, tempo de ajuste para o valor de pH e a taxa de aquecimento, para produzir microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) preenchidas com resinas epóxi. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de surfactante reduz o tamanho das microcápsulas e aumenta a rugosidade da superfície da parede da mesma. Já a redução do tempo de ajuste do pH e o aumento da taxa de aquecimento podem aumentar a rugosidade da superfície das microcápsulas. Porém, esses parâmetros não têm efeito significativo no tamanho, conteúdo do núcleo e rendimento das microcápsulas.

O tipo de surfactante ideal para sintetizar as microcápsulas foi o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), pois apresentaram boa estabilidade de armazenamento, excelente resistência a solventes e resistência mecânica apropriada, para este estudo. Portanto, os parâmetros de processo ideais para sintetizar as microcápsulas de PUF preenchidas com resinas epóxi foi a concentração de SDBS em 1,0% em peso, com taxa de aquecimento de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ e o tempo de ajuste para o valor de pH de 2–3 horas.

TONG et al. (2010) estudaram a introdução da melamina na resina de ureia-formaldeído (UF), para melhorar a resistência ao calor e a resistência à água das microcápsulas. A partir daí, investigaram a preparação e caracterização de microcápsulas de PUF modificadas com melamina (MUF), preenchidas com resina epóxi. Observaram que a estrutura de rede tridimensional formada pela introdução da melamina na resina UF, diminui os grupos hidrofílicos, pois a melamina possui estrutura cíclica com seis grupos ativos, com isso a resistência à água da resina UF foi melhorada. Além disso, a melamina é alcalina, o que pode impedir a hidrólise de metila e reduzir a taxa de hidrólise das moléculas de UF. Após a preparação e caracterização das microcápsulas, foi possível observar na Figura 12 a morfologia da parede, onde a parte externa apresentou-se rugosa por ser composta de nanopartículas aglomeradas, e a superfície interna apresentou-se lisa. A parede apresentou $3\text{ }\mu\text{m}$ de espessura.

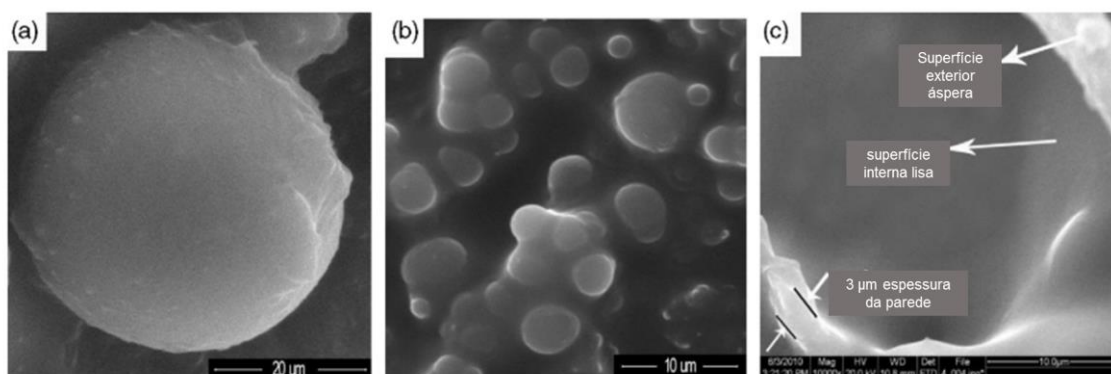


Figura 12- Microscopia eletrônica de varredura (a) das microcápsulas de (MUF); (b) superfície externa rugosa; (c) espessura da parede.

Fonte: Traduzido de (TONG et al., 2010).

A introdução de melamina na parede de (UF) gerou resultados satisfatórios para a quantidade de 6-8% em peso de melamina, onde o diâmetro médio foi de 46 μm e o conteúdo do núcleo da cápsula foi de 75% em peso. O anel de triazina da melamina melhorou a resistência à água, e o ângulo de contato mudou de 43° para 50°. A resistência ao calor aumentou cerca de 10 °C e a resistência a solventes, a resistência ácida e a resistência alcalina também foram melhoradas (TONG et al., 2010).

Ainda utilizando a parede das microcápsulas de poli(melamina-ureia-formaldeído), LI et al.(2011) investigaram a encapsulação do enxofre através de polimerização *in situ*. O enxofre é amplamente utilizado como um tipo de agente de cura na indústria de borracha. A partir daí vários parâmetros de preparação de microcápsulas foram estudados através da análise morfológica, do tamanho de partícula e da eficiência de encapsulação. Parâmetros como tipo de surfactante, taxa de agitação e concentração de surfactante foram avaliados na preparação das microcápsulas. Essas microcápsulas podem ser usadas como aditivo em borrachas, para vulcanizar a borracha e ajudar a reparar danos da estrutura polimérica, reagindo com a borracha circundante quando as microcápsulas são usadas como uma espécie de material autorreparador no qual o enxofre é o agente de cura. As morfologias indicaram que o dodecil sulfonato de sódio (SDS) foi um surfactante adequado, como mostra a Figura 13 na composição (e) e (f); já na composição de (c), a microcápsula não se apresentou regular e esférica, e com o surfactante SDBS também não ocorreu a formação adequada da microcápsula.

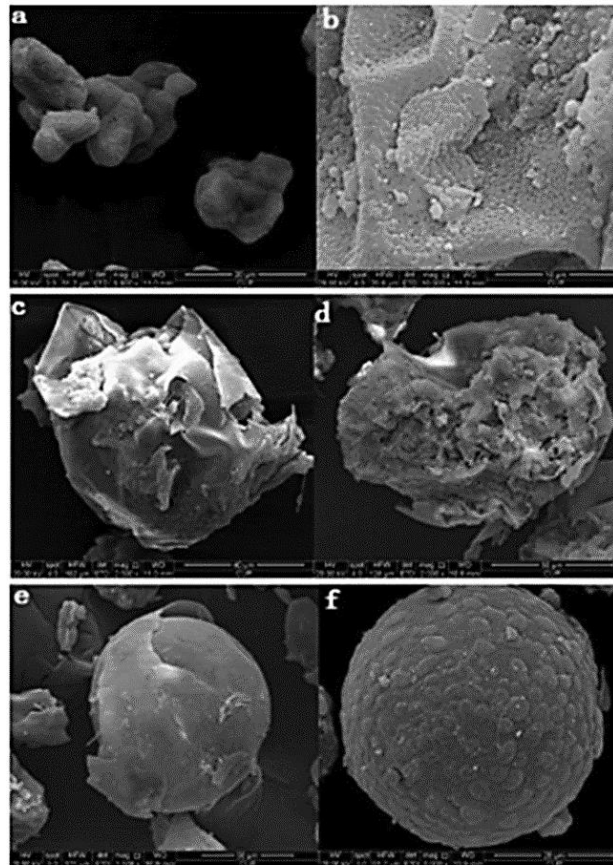


Figura 13- Imagens de MEV: (a) enxofre; (b) PMU; (c) dodecil sulfato de sódio (SDS); (d) SDBS; (e) e (f) SDS.
 Fonte: (LI et al., 2011).

O diâmetro médio das microcápsulas diminuiu com o aumento da taxa de agitação e da concentração de surfactante. A alta eficiência de encapsulação foi alcançada com agitação de 300 rpm. As microcápsulas foram aplicadas em borracha e o teste do curômetro mostrou que elas impedem a floração na superfície da amostra de borracha vulcanizada e que as propriedades mecânicas melhoraram (LI et al., 2011).

A busca para aperfeiçoar a síntese de microcápsulas de PUF/DCPD com base em BROWN et al. (2003) levou um grupo de pesquisadores liderados por SONJA et al. (2011) a realizarem um estudo modificando a razão molar de ureia-formaldeído e para avaliar a morfologia e as propriedades das microcápsulas em função dessa alteração. A Tabela 3 mostra as proporções utilizadas na síntese das diferentes amostras.

Tabela 3- Razão molar de ureia e formaldeído para a síntese de microcápsulas.

Nº de amostras	Razão molar U:F	Ureia (g)	Formaldeído (g)
1	1 : 1.1	3,56	5,29
2	1 : 1.5	2,92	5,93
3	1 : 1.9	2,50	6,35
4	1 : 2.3	2,16	6,69

Fonte:(SONJA et al., 2011).

SONJA et al. (2011) relataram que ao alterar a razão molar U:F na síntese, obtiveram microcápsulas esféricas de diâmetros diferentes, onde as cápsulas sintetizadas com uma quantidade menor de formaldeído não apresentaram a camada externa rugosa e tinham baixa qualidade. Além disso, foi encontrado muito material residual próximo às microcápsulas nos dois lotes (1:1.1 e 1:1.5). Para a relação padrão de 1:1.9, cápsulas esféricas com uma parede de casca uniforme foram obtidas, enquanto as microcápsulas com maior conteúdo de formaldeído (relação molar 1: 2.3) mostraram uma casca externa mais espessa e mais irregular, medindo cerca de 10-18 μm . Foi possível concluir então que a razão ureia-formaldeído tem uma influência direta na formação da camada externa da casca, pois um aumento no teor de formaldeído mostrou um aumento na quantidade de nanopartículas de PUF de alta massa molar que se aglomeraram na superfície da parede da microcápsula. A Figura 14 mostra a microscopia ótica das microcápsulas sintetizadas utilizando diferentes razões molares U:F.

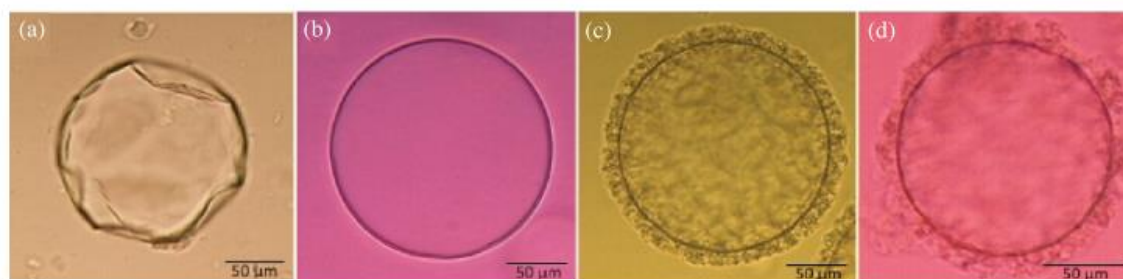


Figura 14- Micrografias óticas mostrando microcápsulas de PUF / DCPD sintetizadas com diferentes proporções de ureia/formaldeído: (a) 1:1.1, (b) 1:1.5, (c) 1:1.9 e (d) 1:2.3.

Fonte: (SONJA et al., 2011).

Inicialmente, as microcápsulas de autorreparo estudadas eram aplicadas dentro da estrutura do material, no entanto, a preocupação com revestimentos de proteção, com o intuito de aumentar a durabilidade e confiabilidade em longo prazo dos materiais em diversas aplicações, também se tornou interesse de estudo. LIU et al. (2012) investigaram a preparação de microcápsulas de autorreparo para revestimentos devido ao envelhecimento, colisões, arranhões ou ruptura induzida por tensões externas. Vários tipos de defeitos podem ser causados em revestimentos de proteção, que podem se propagar posteriormente, levando a falhas e diminuindo significativamente a vida útil do material. Microcápsulas epoxídicas foram sintetizadas através da polimerização interfacial de gotas de resina epóxi com etilenodiamina (EDA). Em seguida, os revestimentos contendo microcápsulas epoxídicas foram aplicados em carbonetos, e seu comportamento e efeito autorreparador foram investigados. Um revestimento sem microcápsulas e revestimentos contendo diferentes percentagens em peso de microcápsulas (10%, 15%, 20%, 25% e 30%) foram preparados. Todas as amostras foram avaliadas por MEV e pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados experimentais demonstraram que arranhões artificiais foram reparados com sucesso em cerca de 4 horas. Além disso, o revestimento preparado a partir de microcápsulas de epóxi contendo 20% em peso de EDA mostrou um melhor desempenho entre todos os revestimentos preparados.

ZUEV et al. (2013) realizaram um estudo de análise estatística utilizando a melamina-formaldeído como pré-polímero para o invólucro da cápsula e epóxi como agente de cura. O objetivo dos pesquisadores foi avaliar a influência da duração do processo de encapsulação na formação, na estrutura e no tamanho das cápsulas. Os autores concluíram que o tamanho médio das gotículas das microcápsulas aumenta com a duração da reação, no entanto, foi demonstrado que o diâmetro médio das microcápsulas é predeterminado pelo tamanho das gotas de epóxi em emulsão aquosa, que se formam através de difusão e coalescência. Por fim, observaram que a duração do processo de microencapsulação aumenta a estabilidade das microcápsulas finais.

Em busca de melhorias e inovações no sistema de autorreparo em estruturas de materiais, um sistema de microcápsulas duplas utilizando epóxi e amina, num polímero epóxi curado a alta temperatura, foi desenvolvido por JIN

et al. (2014). Neste sistema, uma cápsula contém uma poliamina alifática modificada, preparada por infiltração a vácuo de polioxipropilenotriamina (POPTA) em microcápsulas ocas poliméricas e, uma segunda cápsula contém epóxi difuncional e um diluente reativo, como mostra a Figura 15. A eficiência de reparo é observada através da recuperação da tenacidade à fratura e da excelente estabilidade a longo prazo, em condição ambiente. Esse sistema de dupla cápsula satisfaz as rigorosas demandas por polímeros de alto desempenho curados a temperaturas elevadas.

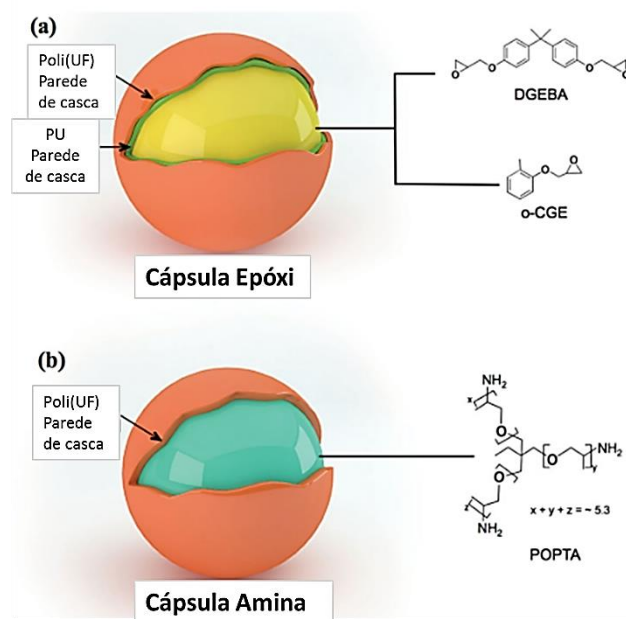


Figura 15- (a) Microcápsula epóxi e (b) Microcápsula amina.
Fonte: Adaptado e traduzido de (JIN et al., 2014).

Após a pesquisa de autorreparo com dupla cápsula, um estudo com dois tipos de óleos para autorreparo de corrosão foi realizado. Cápsulas produzidas com óleo de linhaça (LO) e mecartobenzotiazol (MBT) para aplicação de autorreparo de corrosão protegendo o aço, foram produzidas por SIVA e SATHIYANARAYANAN (2015). Formadas a partir de polimerização *in situ* com parede de ureia-formaldeído (PUF) e os óleos LO e MBT como agentes de reparo, as microcápsulas foram introduzidas no revestimento e exibiram uma função de proteção, quando comparado ao revestimento sem microcápsulas. Além disso, as microcápsulas apresentaram estabilidade térmica na faixa de temperatura em torno de 600 °C. Estudos de espectroscopia de impedância

química na área de defeitos artificiais mostraram que o revestimento contendo microcápsulas é capaz de proteger o aço em meio neutro, mesmo após 15 dias de exposição, quando os revestimentos sem microcápsulas perderam sua capacidade de proteção. A Figura 16 mostra uma microscopia ótica da amostra sem ranhura, com ranhura e após o autorreparo da ranhura. Foi possível concluir que os óleos foram capazes de reparar o dano.

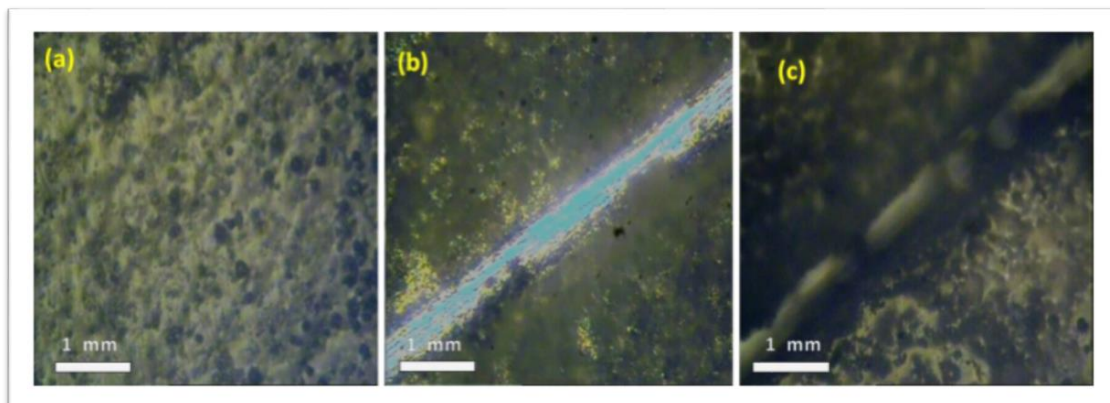


Figura 16- Imagens de microscopia ótica do desempenho de cura de microcápsulas de PUF com LO/MBT: a) antes da ranhura; (b) depois da ranhura; (C) depois de 45 min após a ranhura, já autorreparadas.
Fonte: (SIVA and SATHIYANARAYANAN, 2015).

A avaliação da cinética de cura em sistemas de autorreparo com microcápsulas também é tema de estudo, tanto para revestimento quanto para aplicação de autorreparo em estruturas de polímeros e compósitos. Além da cinética de reação de cura dos agentes reparadores, outro fator importante é a alta eficiência de cura, que está relacionada com um dos problemas de autorreparo, que é a interação física entre a matriz e as microcápsulas. Pode-se citar como exemplo os agentes de autorreparo dicitlopentadieno (DCPD) e o 5-etilideno-2-norborneno (ENB), que possuem características hidrofóbicas e não polares. Para obter melhor eficiência de cura, um promotor de adesão é tipicamente usado para aumentar a adesão da interface por ligações covalentes entre o agente de cura polimerizado e a matriz. YANG e LEE (2016) investigaram a aplicação de ENB como agente de cura e do 5-norborneno-2-carboxilato de metila (MNC) como promotor de adesão. O MNC foi aplicado no ENB com diferentes cargas, através das quais uma série de temperaturas de cura foi projetada. Através de um teste de *Lap Shear*, uma resposta da força de adesão

notavelmente alta foi obtida para carga de MNC de 10% em peso em comparação com o ENB isolado (Figura 17). Em seguida, o monômero ENB e a mistura ENB/MNC foram microencapsulados com casca de poli(melamina-ureia-formaldeído). As microcápsulas resultantes foram incorporadas a uma matriz epóxi junto com o catalisador de Grubbs para as medições de eficiência de autorreparo. As cargas de pico de fratura para ambos os agentes de cura mostraram valores máximos com baixa quantidade de catalisador (0,3% em peso). Logo, em comparação com o ENB puro, uma melhoria significativa na eficiência de cura foi observada para a mistura de ENB/MNC.

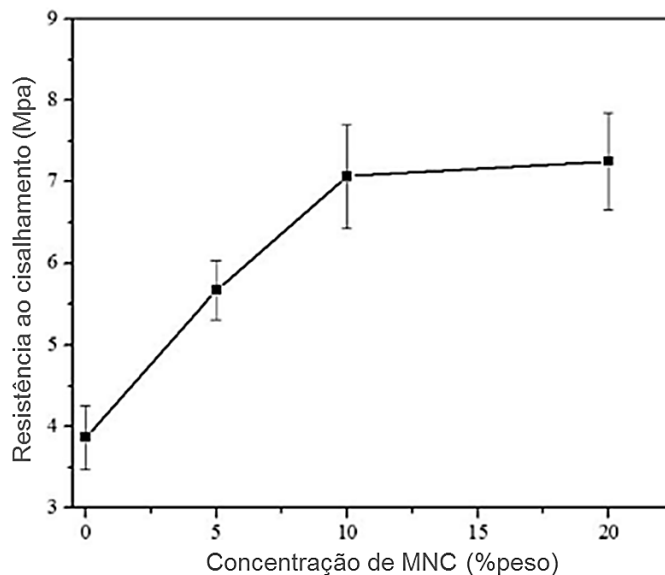


Figura 17- Resistência ao cisalhamento de ENB com diferentes concentrações de MNC.

Fonte: (YANG e LEE, 2016).

Muitos desafios são apontados na literatura para a melhoria da eficiência do autorreparo. VAN STAPPEN et al. (2016) relataram que os materiais autorreparadores, após serem reparados, precisam ser analisados quanto às suas propriedades físicas e mecânicas. Assim, a utilização da técnica de tomografia microcomputadorizada (μ CT), além de ser uma técnica não destrutiva, foi tida como importante para investigar a distribuição tridimensional e a ligação de microcápsulas num sistema polimérico, com propriedades de autorreparo. Uma melhor caracterização das amostras antes, durante e depois dos testes mecânicos pode oferecer mais informações sobre a eficiência da

tecnologia aplicada. A Figura 18 é um exemplo da análise com o μ CT, que permite visualizar a distribuição de microcápsulas em uma trinca fraturada (antes, durante e depois).

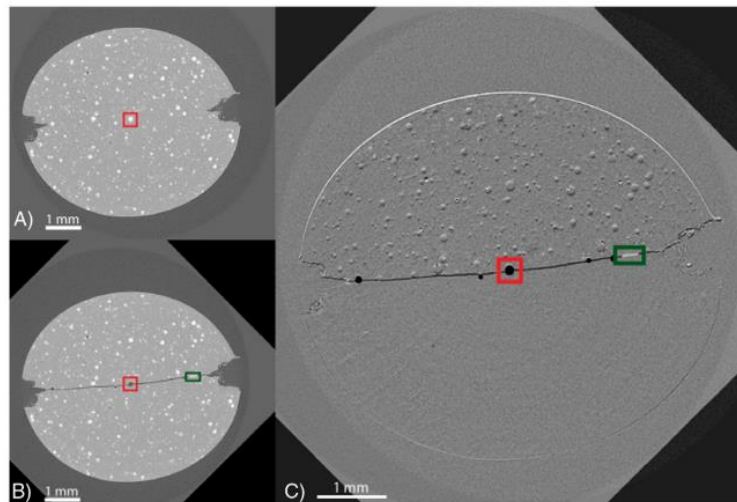


Figura 18- Análise da técnica μ CT para a superfície da fatia horizontal através de um cilindro epóxi, contendo microcápsulas de Tetratiol: A) antes da trinca; B) e C) depois da trinca induzida.

Fonte: Adaptado e traduzido de (VAN STAPPEN et al., 2016).

Ainda usando tecnologia e ignorando todos os outros aspectos para o autorreparo, mas levando em consideração a quantidade de agentes de cura liberados na fissura, essencial para obter um reparo eficiente, LV et al. (2017) afirmaram que as formas das cápsulas (esférica ou tubular) têm efeito direto na eficiência do agente de cura liberado na matriz para autorreparo. Assim, uma pesquisa sobre os efeitos da forma geométrica das cápsulas em relação à eficiência de reparo foi realizada empregando-se expressões analíticas. Neste estudo, as cápsulas são expressas virtualmente, como mostra a Figura 19. O modelo enfatiza a distância de abertura da fissura, ao invés do comprimento da fissura, como parâmetro chave para caracterizar o potencial de recuperação das fissuras individuais.

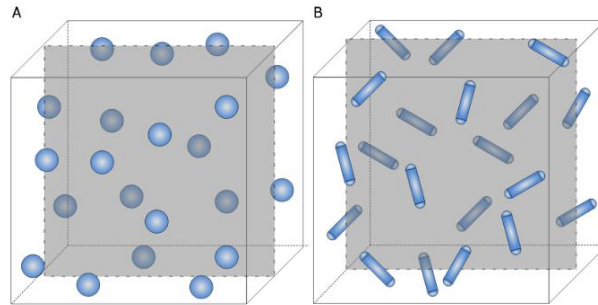


Figura 19- Representação esquemática da matriz do material autorregenerante com uma trinca plana de secção aleatória: (a) cápsulas esféricas; (b) cápsulas cilíndricas.

Fonte: (LV et al., 2017).

De acordo com LV et al. (2017), quando as cápsulas são distribuídas aleatoriamente na matriz e uma trinca ocorre e cresce, a expressão analítica da eficiência do agente de reparo liberado por cápsulas esféricas ou cilíndricas é derivada de um raciocínio matematicamente rigoroso via teoria da probabilidade geométrica e geometria integral. Verificou-se que tanto a forma quanto o tamanho das cápsulas devem ser investigados em conjunto para melhorar a eficiência do agente de cura. Como resultado do modelo de eficiência desenvolvido, a fração de volume de cápsulas necessária para ser embutida na matriz pode ser determinada para diferentes tipos de cápsulas. Os resultados dos modelos analíticos servem para estimar a probabilidade de interseção de trincas com cápsulas e guiar o desenvolvimento adicional de cápsulas cheias de líquido, esféricas ou alongadas, em materiais compósitos autorreparáveis.

Atualmente, estudos para revestimentos utilizando microcápsulas de U/F em folhas de óxido de grafeno (GO) para proteção contra a corrosão vem sendo desenvolvidos. ZHENG et al. (2017) desenvolveram um novo tipo de revestimento de óxido de grafeno (GO) modificado com um pré-polímero de resina de ureia-formaldeído (UF) preso às folhas de GO através da policondensação *in situ*, como mostra a Figura 20e.

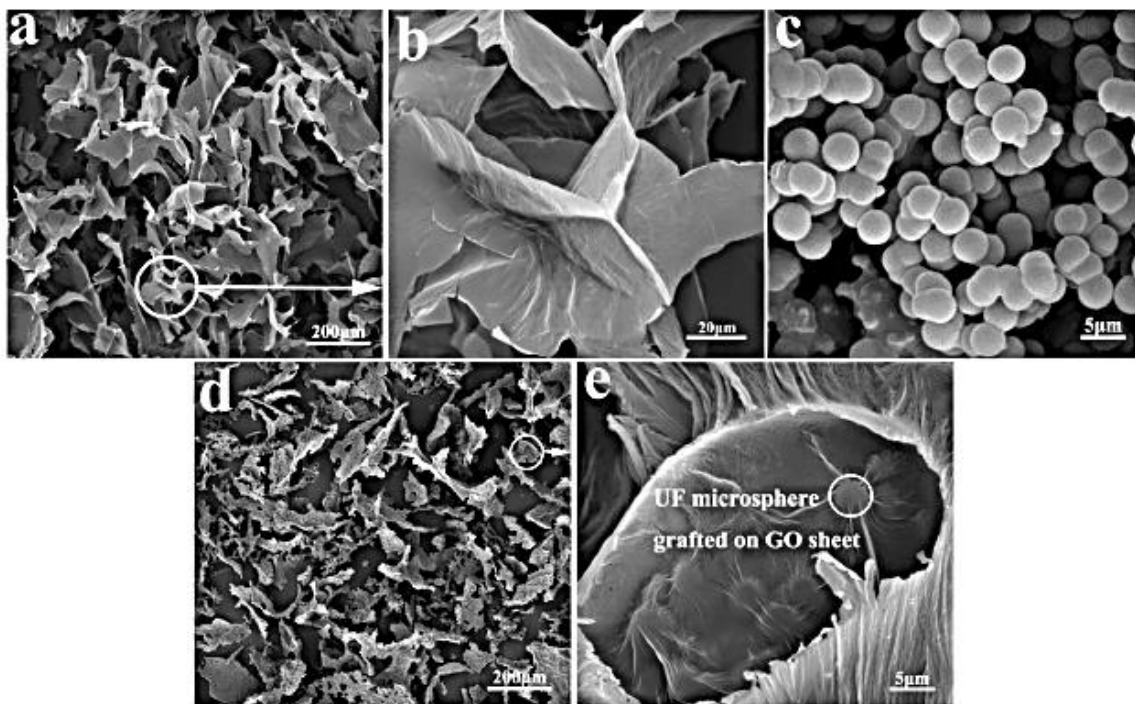


Figura 20- - Imagens de MEV de: (a) folhas GO em baixa ampliação, (b) folhas de GO ampliada, (c) microesferas de UF, (d) folhas de óxido de grafeno com resina UF em baixa ampliação, e (e) área de círculo ampliada de (d) onde é possível observar a presença das microesferas de UF.

Fonte: (ZHENG et al., 2017).

É possível considerar que após a polimerização *in situ* de UF, as microesferas se alojaram nas folhas do óxido de grafeno (GO) e os resultados revelaram que as folhas de GO modificadas reforçaram significativamente a proteção contra corrosão de revestimentos de epóxi em substrato de aço carbono. A partir dessa pesquisa, ZHENG et al. (2018) desenvolveram formulações do compósito de GUF (GO + UF), com 2,6; 4,3; 8,6; 20,8 e 34,6% em peso de folhas GO que depois foram adicionados em resina epóxi (EP) por moagem de esferas. Os resultados do teste mostraram que os revestimentos GUF / EP com 8,6% de folhas GO foram compatíveis com a matriz polimérica. Os espectros de impedância eletroquímica revelaram ainda a proteção ótima contra corrosão dos compósitos de GUF com 8,6% de folhas GO.

Além de todas essas aplicações já citadas, a utilização das microcápsulas para autorreparo em concreto é uma grande novidade. DU et al. (2019) investigaram a introdução de microcápsulas de tolueno-di-isocianato (TDI) como agente de cura e parafina como parede das cápsulas para aplicação em

concreto. Efeitos como temperatura, taxa de agitação e razão de massa de parafina/TDI foram avaliados, obtendo-se efeitos significativos de autorreparo com a introdução das microcápsulas no concreto (Figura 21a).

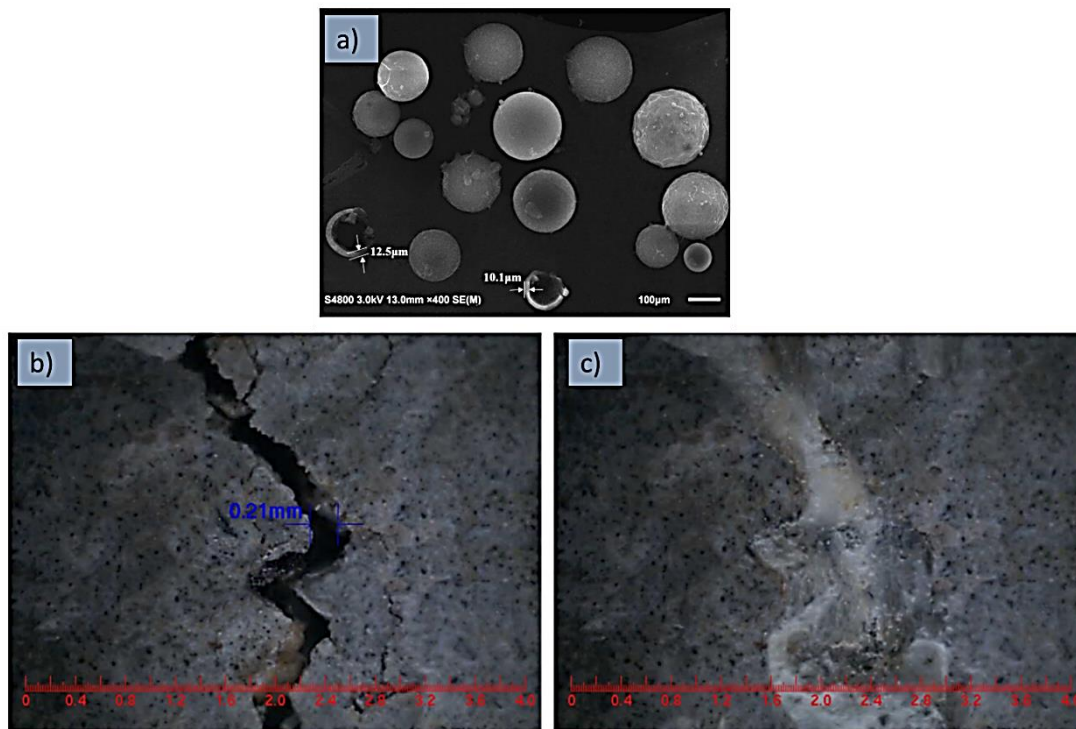


Figura 21- a) Microcápsulas de parafina/TDI; b) rachadura em argamassa com microcápsulas; e c) fissura autorreparada.

Fonte: Adaptado e recortado de (DU et al., 2019).

As amostras foram caracterizadas e depois foi realizado um ensaio de compressão, onde foi observado que, em comparação com a argamassa de controle, a resistência à compressão com 3% de microcápsulas (em massa sobre o cimento) aumentou em 28,2%. As fissuras com uma largura menor que 0,4 mm na argamassa foram rapidamente autorreparadas pelas microcápsulas em 6 horas, como mostra a (Figura 21b e c). Por fim, os parâmetros ótimos de preparação das microcápsulas parafina/TDI foram de razão 1:2, taxa de agitação de 600 rpm e temperatura a 75 ° C, onde a maior fração do encapsulado foi de 66,5% (DU et al., 2019).

O estado da arte apresentado neste trabalho relatou pesquisas existentes na área de microcápsulas para autorreparo, muitas das suas aplicações, tipos de microcápsulas, parâmetros de síntese e caracterizações, entre outras

características. Desde 2001, quando White et al. publicaram o primeiro artigo sobre microcápsulas (PUF/DCPD) com cura autônoma em compósitos, esse tema de investigação só progrediu. Em busca de melhorias nos sistemas de autorreparo e otimização do processo de síntese, que ainda apresenta lacunas a serem esclarecidas, essa pesquisa sobre microcápsulas de PUF com agente de cura ENB está sendo desenvolvida para avaliar, por meio de análise estatística, a influência de cada variável de síntese nas características das microcápsulas produzidas por polimerização *in situ*.

2.5 – Mecanismo de síntese das microcápsulas de PUF/ENB

Como já descrito anteriormente, WHITE et al. (2001) e BROWN et al. (2003) relataram o mecanismo de formação de microcápsulas de ureia-formaldeído através da polimerização *in situ*, utilizando DCPD como agente encapsulado.

A polimerização *in situ*, apesar de ser relativamente lenta, oferece vantagens como o controle do tamanho das microcápsulas, espessura da casca, baixos custos, simplicidade e facilidade de processamento. Durante a polimerização *in situ*, emulsões de óleo em água ou água em óleo são produzidas primeiro sob agitação vigorosa ou sonicação de um líquido bifásico, onde na formação de microcápsulas o agente de cura atua como a fase dispersa. Os monômeros (ureia-formaldeído) e iniciadores usados para formar a parede da cápsula são dissolvidos na fase dispersa ou na fase contínua. Como o polímero sintetizado a partir dos monômeros é insolúvel na emulsão, a polimerização geralmente ocorre na superfície das gotículas do núcleo/agente de cura (ZHU et al., 2015). Durante a síntese, o pH do meio precisa ser ajustado pois a reação de formação de poli(ureia-formaldeído) ocorre em meio ácido, uma vez que é necessário ocorrer a protonação do formaldeído para que este possa reagir com a ureia num processo de policondensação. A Figura 22 mostra a representação química da formação do PUF.

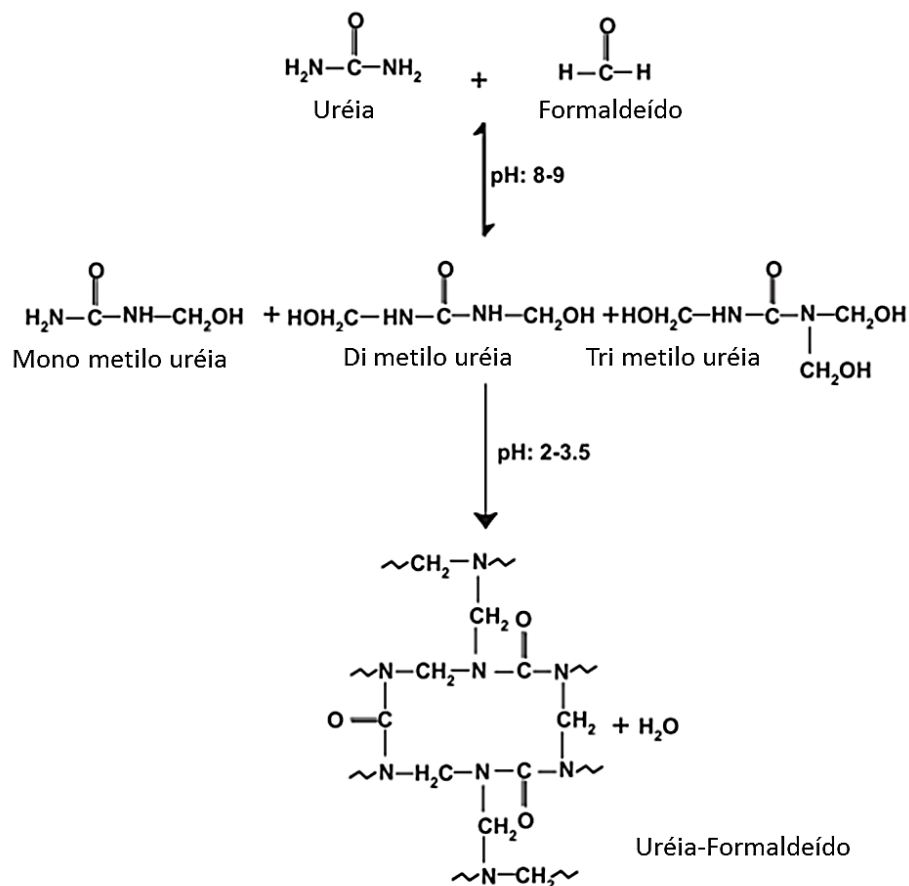


Figura 22- Mecanismo de formação de microcápsulas de ureia-formaldeído.
 Fonte: Traduzido de (SIVA; SATHIYANARAYANAN, 2015).

Como já relatado, o mecanismo de síntese ocorre exclusivamente na interface do material do núcleo, no caso deste trabalho, no ENB disperso. A ureia e o formaldeído polimerizam formando um pré-polímero de baixa massa molar e, à medida que a massa molar aumenta, esse polímero (U/F) vai se depositando no material do núcleo (ENB) formando assim a parede da microcápsula. As resinas de ureia-formaldeído (U/F) estão entre os mais importantes tipos de polímeros termofixos. As características básicas das resinas U/F incluem cura rápida, alta reatividade, solubilidade em água, não inflamabilidade e boas propriedades térmicas (KATOU EIZADEH; ZEBARJAD; JANGHORBAN, 2019).

O 5-etilideno-2-norborneno (ENB) tem uma aplicação potencial como agente de cura, devido à sua rápida taxa de polimerização e por se apresentar no estado líquido em ampla faixa de temperatura, além disso, produz uma resina com uma T_g maior que a do DCPD. O ENB polimeriza na presença de uma

quantidade menor de catalisador (Grubbs), quando comparado com outros agentes de cura. No entanto, o ENB precisa ser ativado pelo catalisador onde a taxa de reação de ROMP está correlacionada com a concentração de catalisador de Grubbs (YANG; LEE, 2016) (WU; MEURE; SOLOMON, 2008). A Figura 23 mostra a composição química do ENB e do catalisador Grubbs.

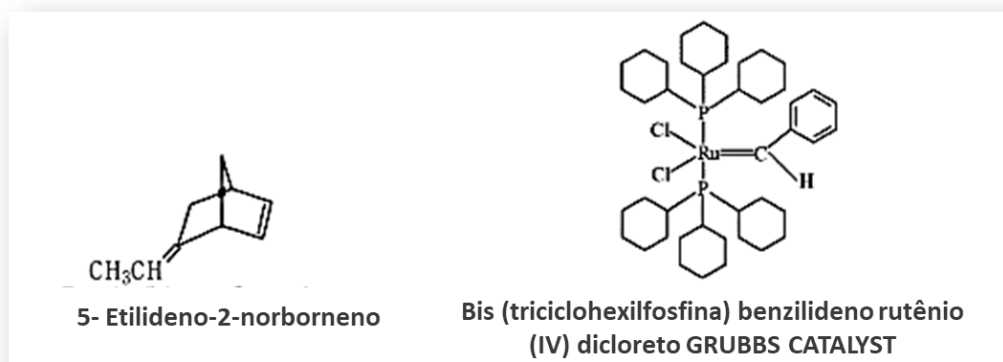


Figura 23- Estruturas químicas do agente de cura ENB e do catalisador Grubbs.

Fonte: Adaptado de (JONG et al., 2004)

Capítulo 3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

- 5-etilideno-2-norborneno (ENB) – P.A. 99% – *Sigma Aldrich*
- Poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (EMA) 100.000 – 500.000 g/mol -

Sigma Aldrich

- Ureia (NH₂)₂CO – P.A. 100% - *Sigma Aldrich*
- Formaldeído H₂CO (Solução aquosa 37%) - *Sigma Aldrich*
- Cloreto de amônio – P.A - *Synth*
- Resorcinol – P.A - *Synth*
- 1-Octanol - P.A. 99% - *Synth*
- Ácido Clorídrico – P.A. 37% - *Synth*
- Hidróxido de Sódio – P.A. 100% - *Synth*
- Álcool Etílico 95% – *Synth*
- Vidrarias e papel de filtro
- Bomba à vácuo

3.2 – Métodos

3.2.1 – Planejamento Experimental

Como relatado na revisão bibliográfica, as variáveis do processo de síntese influenciam a obtenção e as características das microcápsulas, tais como rendimento, tamanho, taxa de encapsulado, rugosidade, espessura de parede, entre outros. Para avaliar o efeito destes parâmetros de síntese nas diferentes respostas do processo analisadas neste trabalho, um planejamento experimental Plackett-Burman (PB) foi desenvolvido, visando a realização de uma análise estatística mais completa.

A necessidade crescente de otimizar processos para minimizar custo e tempo, maximizando o rendimento, a produtividade e a qualidade, faz com que a busca por ferramentas sistemáticas de planejamentos experimentais através de software venha sendo cada vez mais explorada. Essas ferramentas de planejamento fornecem informações seguras sobre o processo, minimizando o

empirismo que envolve as técnicas de tentativa e erro (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Neste trabalho, o planejamento consistiu em realizar os experimentos e avaliar estatisticamente e com confiança a influência das variáveis sobre as respostas analisadas. O levantamento realizado na etapa de revisão da literatura possibilitou a coleta de informações relacionadas com a síntese de microcápsulas de PUF/ENB, sendo assim definida a quantidade de variáveis a serem manipuladas no processo.

Em muitos trabalhos científicos verificou-se que variáveis como a temperatura e o tempo foram fixadas durante a síntese. Assim, neste trabalho, os fatores manipulados foram a razão de monômeros de Ureia/Formaldeído, a velocidade de agitação mecânica, a quantidade de gotas de 1-Octanol, o pH da síntese, o volume de EMA e a quantidade de Cloreto de amônio e Resorcinol, obtendo-se assim um total de sete variáveis de entrada. Dessa forma, tendo em vista o número de variáveis manipuladas, um planejamento experimental PB com 12 condições experimentais distintas e mais 3 pontos centrais, totalizando 15 experimentos, foi realizado.

É fundamental que a escolha de um delineamento PB tenha um número mínimo de 4 ensaios a mais do que o número de variáveis a serem estudadas no processo, pois o delineamento precisa de grau de liberdade para os cálculos de erro padrão. Além disso, também é imprescindível a realização de no mínimo 3 experimentos no ponto central da matriz de planejamento (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Por fim, a análise estatística foi realizada utilizando-se o software *Protimiza Experimental Design*. A Tabela 4 mostra os níveis dos fatores manipulados no planejamento experimental e a Tabela 5 mostra a matriz de planejamento com as condições experimentais realizadas.

Tabela 4- Níveis dos fatores manipulados no planejamento experimental.

NÍVEIS DOS FATORES			
Fatores	-1	0	1
Agitação (rpm)	300	500	700
pH	3	3,5	4
EMA (g)	0,425g (1,7%)	0,625g (2,5%)	0,825g (3,3%)
Razão molar U/F¹	1:1.5	1:1.9	1:2.3
Cloreto de amônio (g)	0,1	0,25	0,4
Resorcinol (g)	0,1	0,25	0,4
1-Octanol (gotas)	1	2	3
¹ Razão molar: U/F: 1:1.5 (2,92 g/5,93 g); 1:1.9 (2,5 g/6,35 g); 1:2.3 (2,16 g/6,69 g)			

Fonte: Própria.

Tabela 5- Matriz de planejamento experimental PB.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PB							
Experimentos	Agitação	pH	EMA	U/F	Cloreto de amônio	Resorcinol	1-Octanol
PUF/ENB 1	700	3	3,30%	1:1.5	0,1	0,1	3
PUF/ENB 2	700	4	1,70%	1:2.3	0,1	0,1	1
PUF/ENB 3	300	4	3,30%	1:1.5	0,4	0,1	1
PUF/ENB 4	700	3	3,30%	1:2.3	0,1	0,4	1
PUF/ENB 5	700	4	1,70%	1:2.3	0,4	0,1	3
PUF/ENB 6	700	4	3,30%	1:1.5	0,4	0,4	1
PUF/ENB 7	300	4	3,30%	1:2.3	0,1	0,4	3
PUF/ENB 8	300	3	3,30%	1:2.3	0,4	0,1	3
PUF/ENB 9	300	3	1,70%	1:2.3	0,4	0,4	1
PUF/ENB 10	700	3	1,70%	1:1.5	0,4	0,4	3
PUF/ENB 11	300	4	1,70%	1:1.5	0,1	0,4	3
PUF/ENB 12	300	3	1,70%	1:1.5	0,1	0,1	1
PUF/ENB 13	500	3,5	2,50%	1:1.9	0,25	0,25	2
PUF/ENB 14	500	3,5	2,50%	1:1.9	0,25	0,25	2
PUF/ENB 15	500	3,5	2,50%	1:1.9	0,25	0,25	2

Fonte: Própria.

3.2.2 – Síntese de microcápsulas de PUF/ENB

As sínteses de PUF foram baseadas nos estudos de WHITE et al. (2001) e BRONW et al. (2003). Como já relatado, as sínteses nas diferentes condições do planejamento experimental foram realizadas de acordo com a Tabela 5. O sistema de síntese de PUF/ENB foi montado com uma manta de aquecimento, um balão de vidro de 250 ml, um agitador mecânico e um termômetro, como mostra a Figura 24.

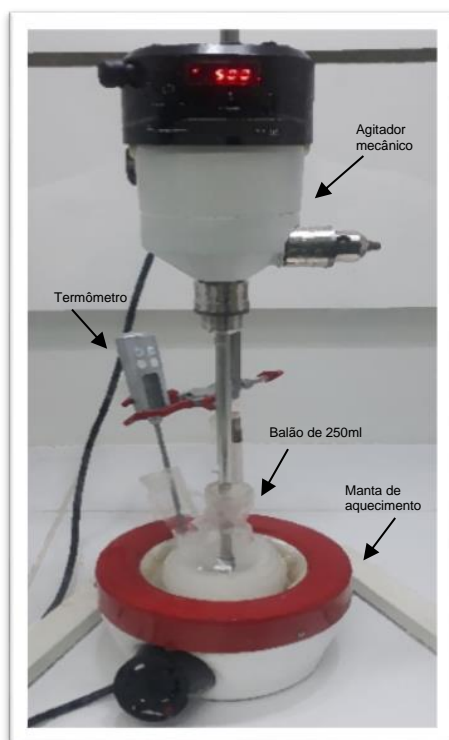


Figura 24- Sistema de síntese de microcápsulas de PUF/ENB.
Fonte: Própria.

Como mostrado no fluxograma de síntese (Figura 25), inicialmente a ureia, o cloreto de amônio e o resorcinol foram dissolvidos em 100 ml de água deionizada e, logo após, o EMA dissolvido em 25 ml de água deionizada, foi introduzido. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado de acordo com cada condição experimental do planejamento, e então a fase dispersa (ENB), as gotas de 1-octanol e o formaldeído (ml) foram adicionados. A síntese foi realizada com temperatura fixada em 55 °C, durante 4 horas, sob agitação mecânica. Para

comparação, uma síntese de PUF sem o agente de cura ENB foi realizada seguindo as mesmas condições do ponto central.

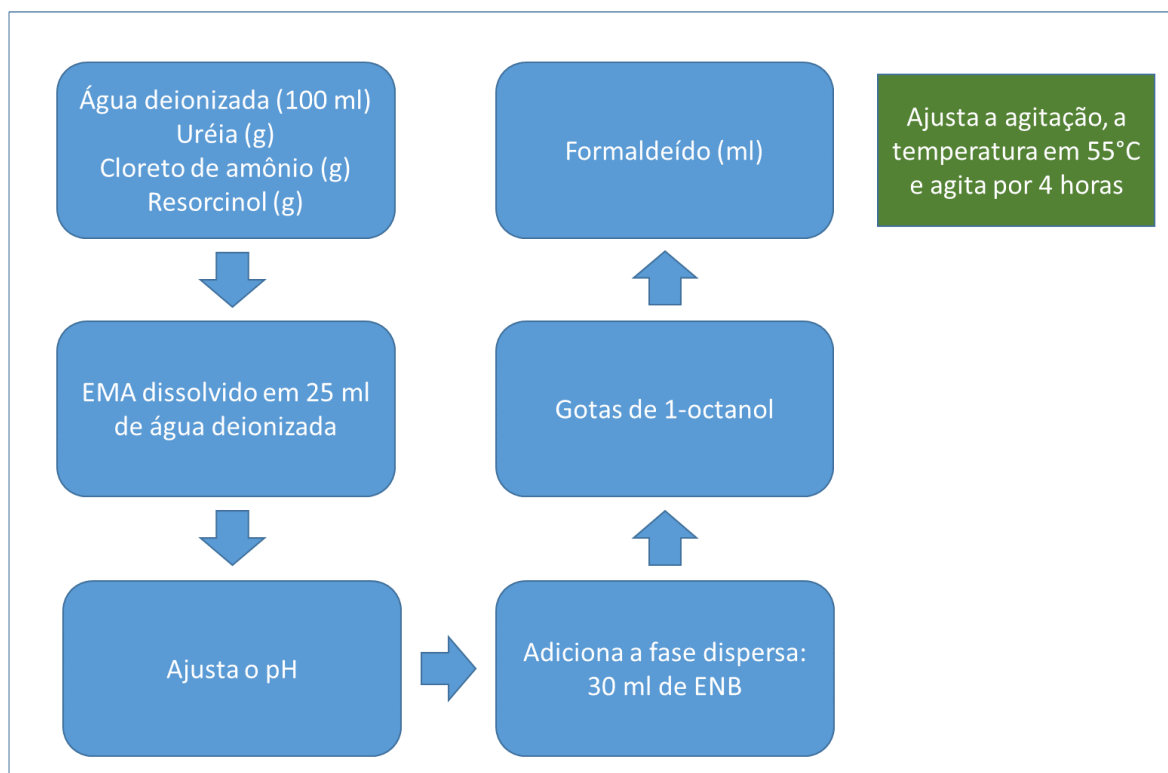


Figura 25- Fluxograma de síntese de microcápsula de PUF/ENB.
Fonte: Própria.

Após a síntese, as microcápsulas foram recuperadas através da lavagem com água deionizada e álcool etílico, utilizando filtragem à vácuo e, em seguida, foram secas em temperatura ambiente durante 24 horas (Figura 26). Posteriormente, as microcápsulas obtidas em cada condição experimental foram caracterizadas para realização da análise estatística de síntese.

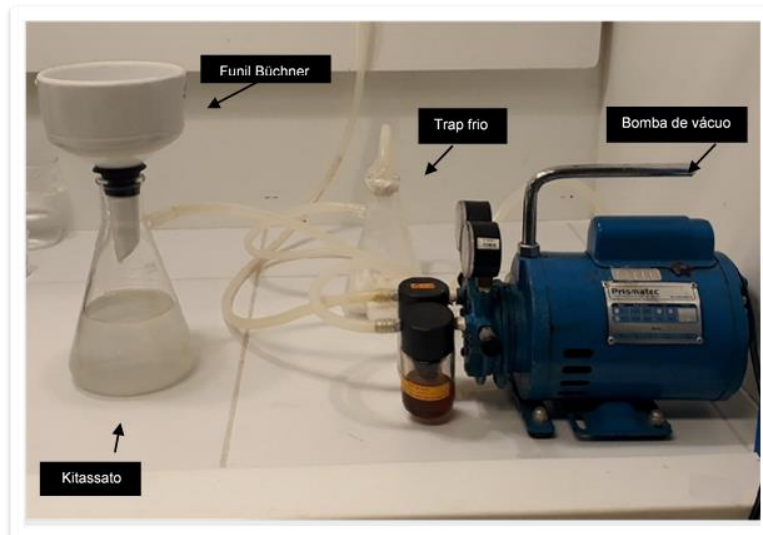


Figura 26- Sistema de filtragem das microcápsulas com bomba de vácuo e um trap frio.
Fonte: Própria.

3.2.3 – Rendimento e teor de encapsulado das microcápsulas

3.2.3.1 – Cálculo do rendimento das microcápsulas

Com a finalidade de se obter a eficiência da reação de polimerização, assim que as microcápsulas secas foram sendo obtidas, a sua massa total resultante foi aferida para o cálculo do rendimento em % de cada condição de síntese realizada. Baseado no raciocínio de HUANG e YANG (2011) tem-se a equação:

Equação 1- Cálculo de rendimento da reação.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{W_{cap}}{W_u + W_f + W_{enb}} \times 100\%$$

Onde W_{cap} é a massa total das microcápsulas obtidas. W_u e W_f é a quantidade em massa dos pré polímeros de ureia e formaldeído e W_{enb} é a quantidade em massa do agente de cura fornecidas no início da reação.

3.2.3.2 – Cálculo do teor do encapsulado

A determinação do teor de encapsulado foi realizada com base nos trabalhos de TONG et al.(2010) e LIU et al. (2012). Como mencionado anteriormente, a massa total das microcápsulas secas de cada experimento foi aferida, mas para o cálculo do teor do encapsulado, visando uma melhor análise comparativa, a massa de 1,0 g foi padronizada para todas as amostras. As amostras de microcápsulas foram maceradas utilizando um almofariz, lavadas com acetona, filtradas a vácuo e secas em temperatura ambiente. Em seguida, as massas resultantes, consistindo do material da casca das microcápsulas, foram pesadas e, com isso, a quantidade de material do núcleo encapsulado foi calculada, utilizando a seguinte equação:

Equação 2- Equação da taxa de encapsulamento.

$$\text{Conteúdo do núcleo encapsulado \%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

Onde m_1 é quantidade inicial em massa de microcápsulas, que nesse caso foi determinado 1,0 g para todas as 15 amostras, e m_2 é a massa final resultante.

3.3 – Caracterização das microcápsulas

3.3.1 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para confirmar a formação de microcápsulas de PUF/ENB. A determinação da composição do material foi feita através da identificação dos grupamentos químicos presentes nas amostras de microcápsulas, por meio de seus espectros.

A análise foi realizada em um espectrômetro Shimadzu modelo IRTracer-100 em modo de reflexão total atenuada (ATR), na faixa de 400-4000 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} .

3.3.2 - Microscopia ótica (MO)

A microscopia ótica (MO) foi utilizada para verificar a formação das microcápsulas e sua morfologia. As análises foram realizadas em um microscópio ótico da marca Nikon Eclipse MA200, ampliações de 50x à 1000x e modelo Newroute.

3.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) também foi utilizado para avaliar as características morfológicas das microcápsulas com maior resolução do que a obtida por MO. Além do aspecto da casca, essa técnica permite obter o diâmetro médio e a distribuição de tamanho das microcápsulas. Para tal, um programa de medição chamado ImagemJ foi utilizado.

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento de bancada da marca Hitachi Tabletop Microscope modelo TM-3000, ampliações de 25x à 5000x e software tm3000.

3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi a técnica utilizada para determinar as transições térmicas e a estabilidade térmica das microcápsulas tendo sido obtidas a temperatura de degradação e a perda de massa em função da temperatura.

A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN, e o equipamento utilizado foi *TA Instruments* e modelo SDT Q600. Os testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 700°C.

Capítulo 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi feita uma análise estatística dos resultados das análises realizadas nas microcápsulas de PUF/ENB, nas 15 condições experimentais do planejamento fatorial Plackett-Burman (PB), para avaliar a significância dos parâmetros de síntese (fatores) nas características morfológicas, no rendimento, no teor de encapsulado, no diâmetro médio, na distribuição de tamanho, na temperatura de degradação e na estabilidade térmica das microcápsulas. Não foi possível determinar adequadamente a espessura da parede das microcápsulas, pois muitas apresentaram formas irregulares e elevada rugosidade.

Cálculos estatísticos foram realizados por meio do Software *Protimiza Experimental Design* (<http://experimental-design.protimiza.com.br/>), utilizando um nível de confiança de 90%, tendo em vista a grande variabilidade das reações de polimerização e o emprego de um planejamento utilizado para análise estatística de efeitos e seleção (*screening*) de variáveis.

4.1 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Após obtenção das microcápsulas de PUF/ENB de acordo com o planejamento experimental utilizado, todas as amostras foram caracterizadas por FTIR para confirmar a composição química das microcápsulas. Esta análise também foi realizada para a amostra de referência de PUF, sem agente encapsulado.

Na Figura 27 observa-se a presença dos grupos químicos característicos que definem a composição das microcápsulas ocas de PUF e de PUF/ENB, comprovando a presença do agente de cura ENB.

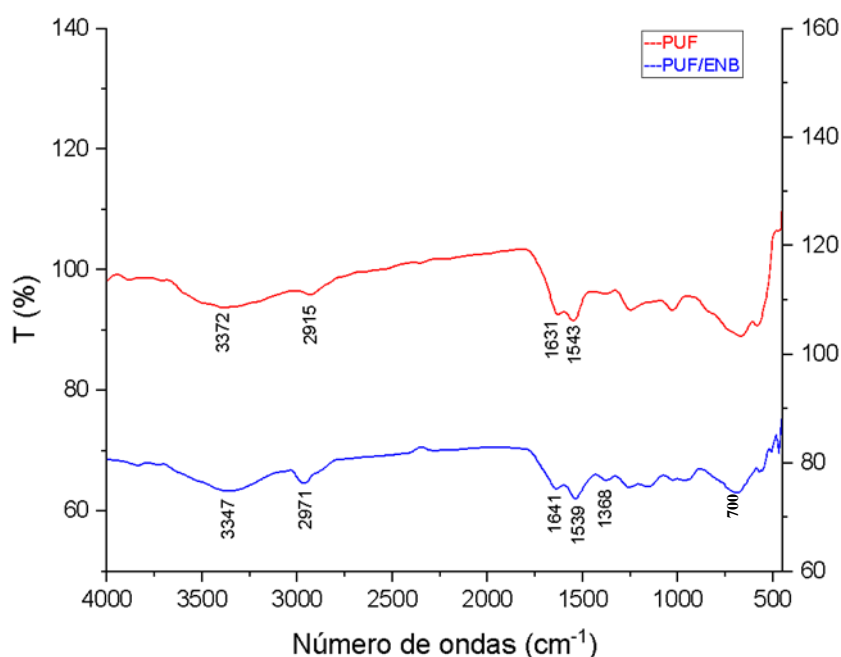


Figura 27- Gráfico de FTIR de microcápsulas ocas de PUF e de PUF/ENB.
Fonte: Própria.

De acordo com JIN et al. (2008), os picos em 1543 e 1631 cm^{-1} são atribuídos aos grupos funcionais de amidas primárias e secundárias da resina U/F, logo, esses picos correspondem ao estiramento dos grupos -C-N e -C=O , respectivamente. O mesmo pico 1543 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do grupo -C-N com a deformação do grupo -N-H . Essas bandas características pertencem ao material do invólucro (casca) polimérico que formou as microcápsulas. A banda 2915 cm^{-1} está dentro da faixa 2800-3000 cm^{-1} que se refere à vibração da ligação do C-H nos grupos alifáticos. De acordo com KATOUZEIZADEH et al. (2019), as cápsulas de U/F tem uma absorção entre 3100 e 3500 cm^{-1} , característica do alongamento do grupo NH. Também foi relatado nesse trabalho que, ao se alterar o pH para valores mais alcalinos, uma banda mais nítida é formada próximo a 3372 cm^{-1} . Assim, a nitidez dessas bandas pode indicar uma redução da interação entre ligações de hidrogênio, o que é esperado na medida em que a estrutura se torna mais reticulada, como resultado da reação de metilização. Com base nas características do espectro obtido (PUF), conclui-se que microcápsulas ocas com parede de ureia-formaldeído foram obtidas.

O FTIR das microcápsulas de PUF/ENB (Figura 27) mostra a presença de picos característicos do ENB. Os picos em 1641 e 1539 cm^{-1} , são atribuídos ao alongamento C=C da vibração do anel norborneno (ENB). Em 1368 cm^{-1} há um pico atribuído à vibração de deformação simétrica C-H do grupo metila (ZAMAL et al., 2018) (ZHAO et al., 2008). Pode-se atribuir a banda 700 cm^{-1} a ligação de olefínica -C=C presente na estrutura do ENB.

Na Figura 28 estão os espectros de FTIR de todas as microcápsulas obtidas a partir do planejamento experimental, cujas características reforçam a formação de microcápsulas de PUF/ENB. Todas as amostras apresentam as mesmas bandas características dos grupos químicos presentes para a casca de ureia-formaldeído e para o agente de cura ENB. Os picos de ENB já relatados, próximos de 1641 e 1539 cm^{-1} e o pico em 1368 cm^{-1} , estão demarcados na Figura 28. Para melhor visualização, os espectros ampliados das análises de FTIR para todos os experimentos estão no Apêndice.

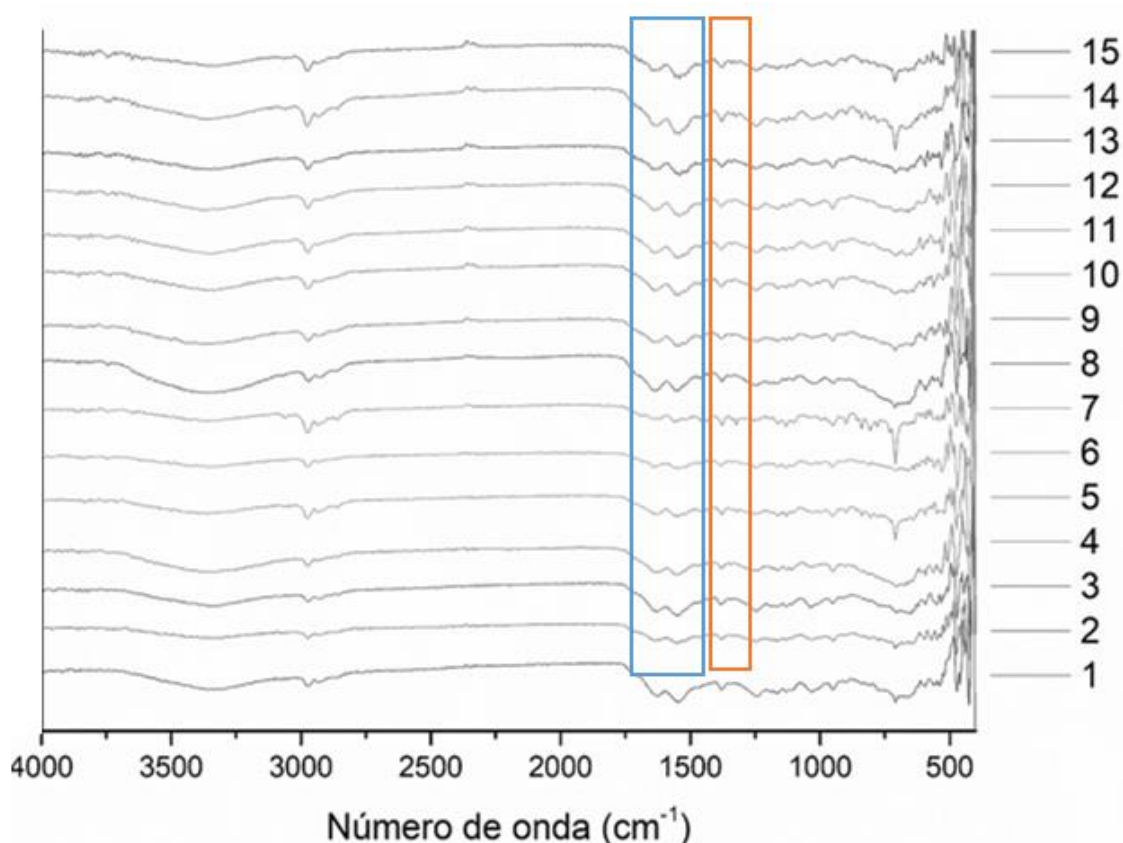


Figura 28- FTIR de todas as amostras de PUF/ENB sintetizadas através do planejamento experimental.

Fonte: Própria.

4.2 – Microscopia ótica (MO)

Análises de microscopia ótica foram realizadas com o intuito de verificar a formação das microcápsulas de PUF/ENB, assim como para avaliar a morfologia de superfície das mesmas. A formação das microcápsulas sintetizadas para algumas condições do planejamento experimental está mostrada na Figura 29. Parâmetros como forma e rugosidade das microcápsulas também foram analisados, porém uma avaliação mais detalhada só pode ser obtida através das análises de MEV.

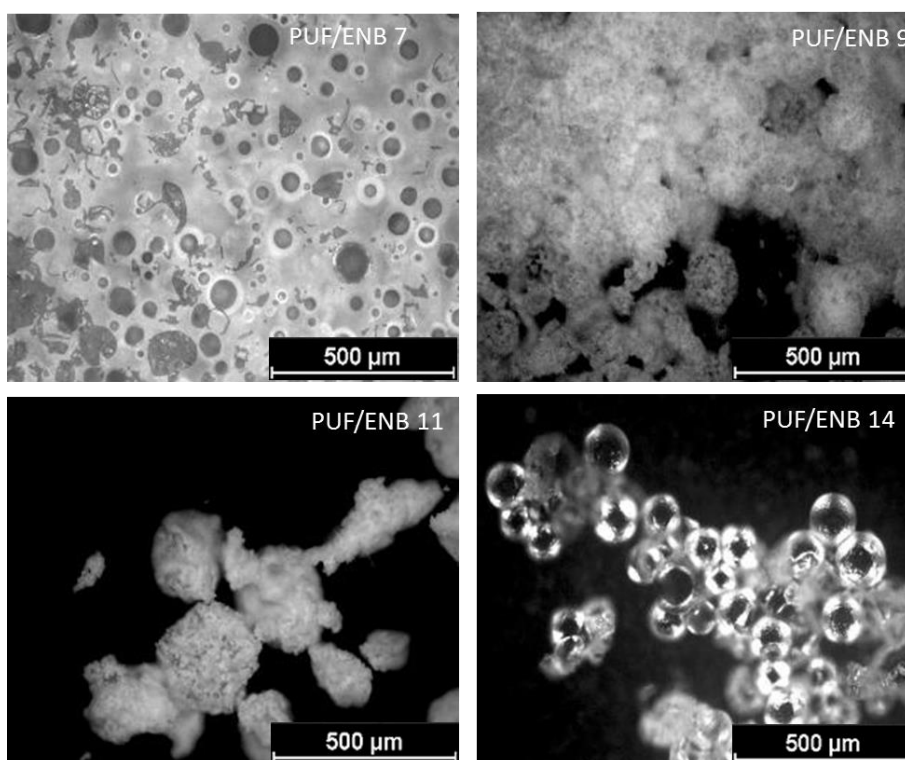


Figura 29- Imagens de microscopia ótica de algumas amostras de microcápsulas de PUF/ENB, para algumas condições experimentais. Fonte: Própria.

As análises de microscopia ótica mostraram que houve formação de microcápsulas em todas as condições de síntese (todas as imagens estão mostradas no Apêndice). Pode-se afirmar que as diferentes condições de síntese, selecionadas a partir da matriz de planejamento montada, resultam na obtenção de microcápsulas. É importante destacar, no entanto, que cada condição de síntese gera microcápsulas com características diferentes em relação ao aspecto morfológico e à quantidade de microcápsulas formadas

(alguns experimentos formaram poucas microcápsulas e muita resina U/F). Com bases nestes resultados, foi possível identificar as melhores condições de síntese com relação à estas características. As amostras obtidas nas sínteses PUF/ENB 7, PUF/ENB 13 e PUF/ENB 15 apresentaram microcápsulas mais simétricas e com menor quantidade de resíduos, enquanto as amostras obtidas nas sínteses PUF/ENB 4, PUF/ENB 6 e PUF/ENB 11 apresentaram microcápsulas mais assimétricas e maior quantidade de resíduos. As análises de MEV foram realizadas para complementar estes resultados.

4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Resultados relacionados com a eficiência das sínteses como distribuição de tamanho, forma das microcápsulas, rugosidade e presença de resíduos de polímeros puderam ser melhor avaliadas por MEV. Respostas quantitativas sobre o diâmetro médio das microcápsulas, que serão relatadas mais à frente nas análises estatísticas do planejamento experimental, foram obtidas através do *software* ImagemJ, utilizando as imagens de MEV.

As Figuras 30 e 31 mostram as imagens de alguns experimentos realizados seguindo os parâmetros de síntese propostos pelo planejamento experimental (PB 12). Foram escolhidas imagens de condições experimentais que apresentaram os melhores e os piores resultados. Para uma melhor visualização das diferenças obtidas para cada condição de síntese, todas as imagens de MEV estão mostradas no Apêndice.

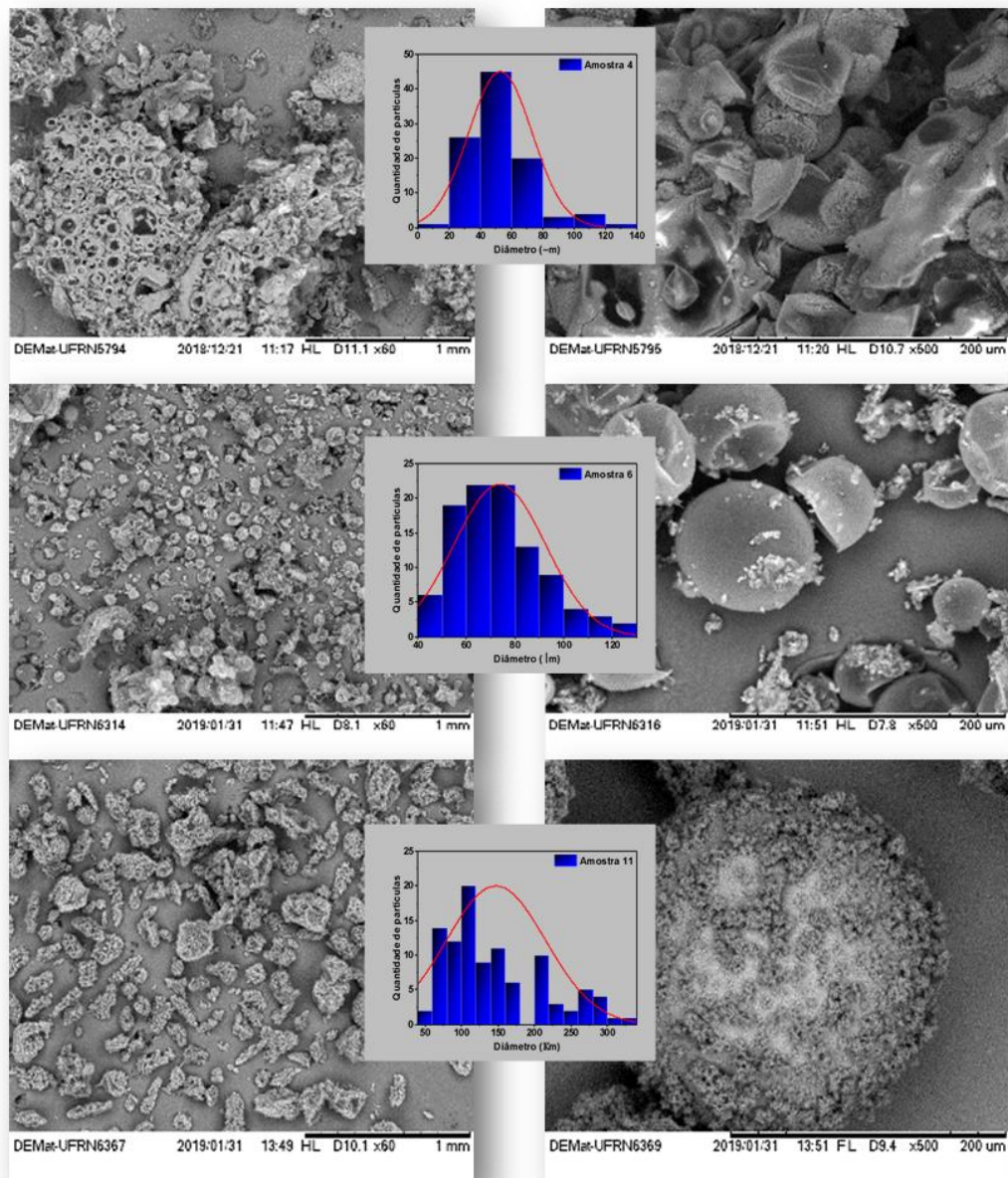


Figura 30- Imagens de MEV de três amostras do planejamento consideradas com piores qualidades: (a) PUF/ENB 4; (b) PUF/ENB 6; (c) PUF/ENB 11, apresentando mais resíduo e formas assimétricas.
Fonte: Própria.

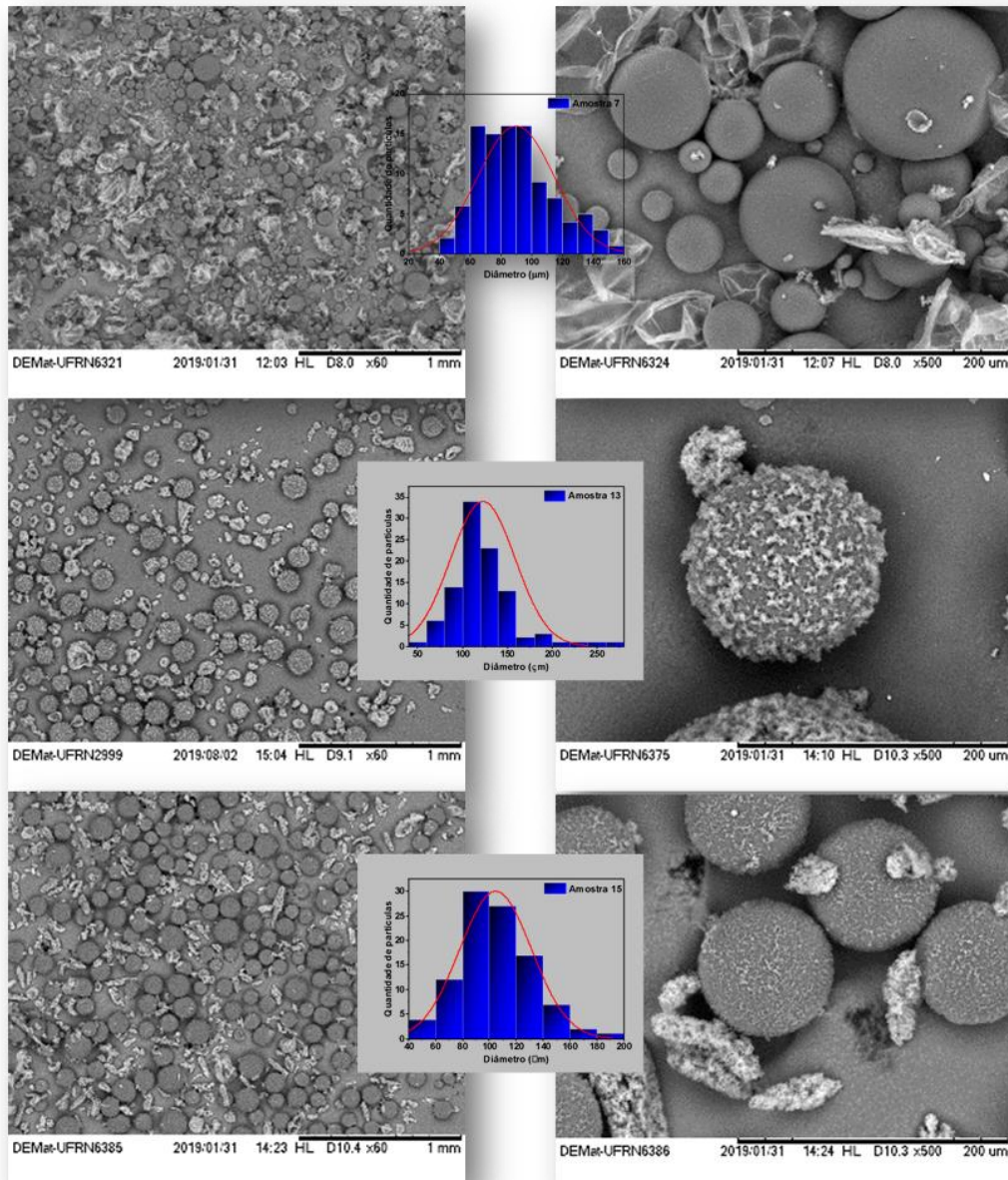


Figura 31- Imagens de MEV de três amostras do planejamento consideradas com melhores qualidades: (a) PUF/ENB 7; (b) PUF/ENB 13; (c) PUF/ENB 15, apresentando-se com menos resíduo e com forma mais simétrica.
Fonte: Própria.

A Figura 30 mostra microcápsulas com características inferiores, contendo grande quantidade de resíduos de resina U/F que se aglomeram, aprisionando as microcápsulas. Também é possível identificar muitas microcápsulas com forma irregular e assimétrica, amostras rugosas e outras pouco rugosas, e pode-se observar que as amostras apresentaram diferentes resultados de distribuição de partículas, algumas com distribuição mais larga e outras, mais estreita. Microcápsulas deformadas e quebradas também foram encontradas para algumas amostras, porém, em todas as condições de síntese foram obtidas microcápsulas.

Na Figura 31 tem-se microcápsulas com características superiores e em maior quantidade, apresentando pouco resíduo de U/F, menor aglomeração, com características rugosas e em alguns casos pouco rugosas, com distribuição de tamanho mais estreita quando comparadas com outros resultados, e esferas simétricas e regulares. Assim, as análises de MEV, permitiram determinar as condições de síntese que resultam em microcápsulas com características morfológicas mais uniformes.

4.4 – Planejamento experimental

Após as sínteses e as caracterizações das microcápsulas de PUF/ENB obtidas a partir do delineamento experimental Plackett-Burman com 12 experimentos e 3 pontos centrais (PB 12), foi possível identificar as variáveis que exercem maior influência nas características do produto final. As caracterizações apresentadas anteriormente mostraram diferenças entre os tamanhos, o nível de rugosidade da superfície externa da casca, forma das microcápsulas, os aglomerados e as microcápsulas frágeis que se romperam ou que estavam deformadas.

Entre as variáveis dependentes avaliadas, pode-se citar: o rendimento, o teor de encapsulado, o diâmetro médio das microcápsulas, a temperatura de degradação e a estabilidade térmica, como mostrado na Tabela 6. Os efeitos dos fatores foram avaliados para um nível de confiança de 90%, sendo assim considerados significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% ($<0,1$).

Tabela 6- Respostas do planejamento experimental PB12.

Condições de síntese com o planejamento PB								Resposta				
Experimentos	Agitação	pH	EMA	U/F	Cloreto de amônio	Resorcinol	1-Octanol	Rendimento (%)	Teor de encapsulado (%)	Diâmetro Médio (µm)	Estabilidade Térmica (°C)	Temperatura de degradação (°C)
PUF/ENB 1	+	-	+	-	-	-	+	13,23%	4,90%	30.902	203°C	269°C
PUF/ENB 2	+	+	-	+	-	-	-	5,75%	1,30%	70.739	196°C	256°C
PUF/ENB 3	-	+	+	-	+	-	-	5,89%	1,20%	61.193	196°C	258°C
PUF/ENB 4	+	-	+	+	-	+	-	34,66%	18,00%	52.957	207°C	269°C
PUF/ENB 5	+	+	-	+	+	-	+	30,46%	61,00%	100.288	197°C	246°C
PUF/ENB 6	+	+	+	-	+	+	-	10,63%	24,00%	73.778	200°C	275°C
PUF/ENB 7	-	+	+	+	-	+	+	17,19%	61,30%	64.628	192°C	265°C
PUF/ENB 8	-	-	+	+	+	-	+	78,01%	37,70%	89.799	195°C	263°C
PUF/ENB 9	-	-	-	+	+	+	-	19,92%	25,40%	140.847	195°C	250°C
PUF/ENB 10	+	-	-	-	+	+	+	35,02%	24,10%	87.169	194°C	270°C
PUF/ENB 11	-	+	-	-	-	+	+	30,44%	25,00%	147.448	195°C	242°C
PUF/ENB 12	-	-	-	-	-	-	-	21,04%	30,60%	184.968	192°C	262°C
PUF/ENB 13	0	0	0	0	0	0	0	40,26%	63,10%	122.801	212°C	246°C
PUF/ENB 14	0	0	0	0	0	0	0	49,10%	78,50%	120.366	210°C	248°C
PUF/ENB 15	0	0	0	0	0	0	0	40,15%	60,60%	104.669	211°C	251°C

Fonte: Própria.

4.4.1 – Análise do rendimento (%)

A Tabela 6 mostra os rendimentos em porcentagem para cada condição experimental, calculados utilizando a Equação 1, descrita na metodologia. As amostras com rendimento maior que 40% foram a PUF/ENB 8 e as amostras obtidas nos três pontos centrais (PUF/ENB 13, 14 e 15). Entretanto, de acordo com as análises de MEV, a amostra PUF/ENB 8 contém muito resíduo de polímero (U/F) aprisionando as microcápsulas. Diante disto, conclui-se que o rendimento de 78% da amostra PUF/ENB 8 não foi apenas de microcápsulas, mas também de resíduos de resina de ureia-formaldeído. Já para a condição dos pontos centrais (13, 14 e 15), que apresentou rendimento de 40-49%, as análises de MEV mostraram que as microcápsulas apresentaram pouco resíduo, forma esférica, com média rugosidade e com tamanhos bem distribuídos. A Figura 32

mostra o gráfico de Pareto obtido na análise estatística para a variável resposta Rendimento.

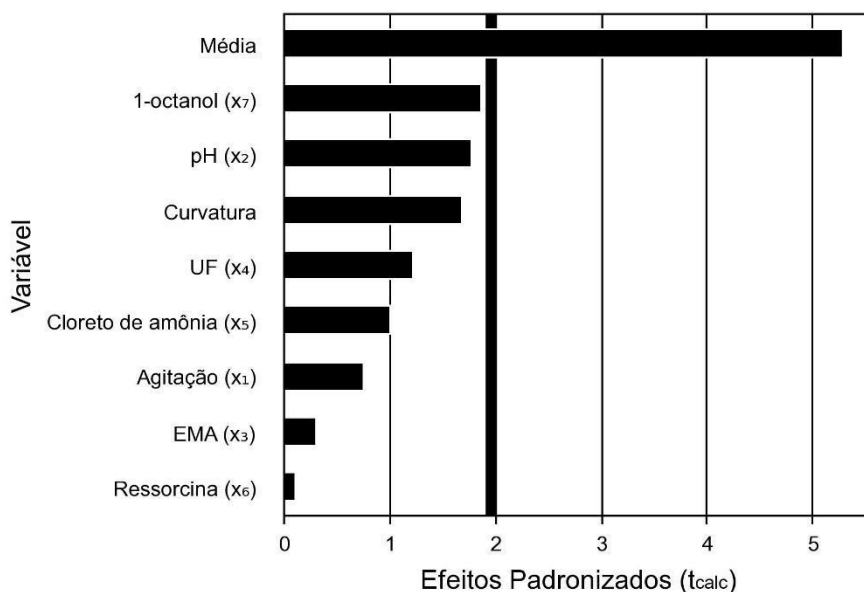


Figura 32- Gráfico de Pareto para o Rendimento das microcápsulas, com nível de confiança de 90%.

Fonte: Programa Protimiza.

O efeito dos parâmetros de síntese no Rendimento (%) (Figura 32) indica que, para este nível de confiança, nenhuma variável foi estatisticamente significativa a 90% de confiança. No entanto, dentre todos os fatores analisados, X₇ e X₂ (1-octanol e pH) foram os que apresentaram os efeitos mais significativos. De acordo com os p-valores, pode-se constatar que o 1-octanol e o pH são significativos para o nível de confiança de aproximadamente 89% e 88%, respectivamente (Tabela 7), de forma que o Rendimento aumenta quando o 1-octanol está no nível superior e o pH está no nível inferior. Como o 1-octanol é responsável por estabilizar a emulsão, controlando assim a formação de bolhas no processo, o rendimento aumenta quando o 1-octanol está em o nível superior. Por outro lado, o nível de pH mais baixo contribui para a formação de uma emulsão mais ácida, favorecendo um rendimento mais alto.

Com isso, a inclusão destes fatores em uma estratégia sequencial para realização de um planejamento completo é indicada.

Tabela 7- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor, para rendimento (%).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	25,19	4,76	5,29	0,0019
Curvatura	35,97	21,3	1,69	0,1423
Agitação (X1)	-7,12	9,53	-0,75	0,4829
pH (X2)	-16,92	9,53	-1,78	0,1261
EMA (X3)	2,83	9,53	0,3	0,7764
Razão molar U/F (X4)	11,62	9,53	1,22	0,2682
Cloreto de amônio (X5)	9,6	9,53	1,01	0,3523
Resorcinol (X6)	-1,09	9,53	-0,11	0,9129
1-octanol (X7)	17,74	9,53	1,86	0,1118

Fonte: Adaptado do Programa Protimiza.

Dados listados na Tabela 7, como efeito, erro padrão, t calculado e valor de p, foram obtidos para todas as variáveis resposta, através de uma análise estatística utilizando o programa Protimiza. Os resultados experimentais foram alimentados no software e os cálculos estatísticos foram realizados. Dentro de cada tabela de efeitos, a média corresponde à média do valor para cada variável de resposta (Tabela 6), considerando todas as condições experimentais, apresentadas na Tabela 4. A curvatura fornece a importância da condição do ponto central, uma vez que, para uma determinada variável de resposta analisada, quando a curvatura é estatisticamente significativa, há uma grande possibilidade da região otimizada estar no ponto central. Em um planejamento composto central, esta curvatura está relacionada às superfícies de resposta.

4.4.2 – Análise do teor de encapsulado (%)

Para o cálculo do teor de encapsulado, utilizou-se 1 g de microcápsulas para cada condição do planejamento experimental. Essa padronização foi necessária devido à variação no rendimento de cada síntese.

Como visto na Tabela 6, as microcápsulas com teor de encapsulado abaixo de 20% foram as amostras de PUF/ENB 1, 2, 3 e 4. Como observado nas análises de MEV, essas amostras continham muita resina U/F como resíduo, formando aglomerados e aprisionando microcápsulas em seu interior, e poucas microcápsulas intactas, principalmente as amostras PUF/ENB 1 e 4. A amostra 4 apresentou muitas microcápsulas rompidas, acarretando o baixo teor de encapsulado.

Teor de encapsulado acima de 60% foi obtido para as amostras de PUF/ENB 5, 7 e para os pontos centrais 13,14 e 15. As amostras PUF/ENB 5 e 7 apresentaram teor de encapsulado de 61% e, de acordo com a análise de MEV, essas amostras continham um pouco de resíduo de resina U/F, mas não tinham aglomerados e suas paredes apresentaram-se pouco rugosas. Os pontos centrais 13, 14 e 15 apresentaram teor de encapsulado na faixa de 60-78%, e suas imagens de MEV exibiram muitas microcápsulas, com pouquíssimo resíduo, com rugosidade média e, aparentemente, com paredes firmes e boa capacidade de armazenamento do agente reparador.

Na Figura 33 está mostrado o gráfico de Pareto para o Teor de encapsulado (%), que mostra os efeitos das variáveis para um nível de confiança de 90%. Pode-se observar que nenhuma das variáveis apresentou-se estatisticamente significativa, mas as variáveis X_4 e X_7 (relação molar U/F e 1-octanol) foram significativas a um nível de confiança de aproximadamente 85 e 81%, respectivamente, sendo selecionadas como as variáveis com maior efeito no teor de encapsulado.

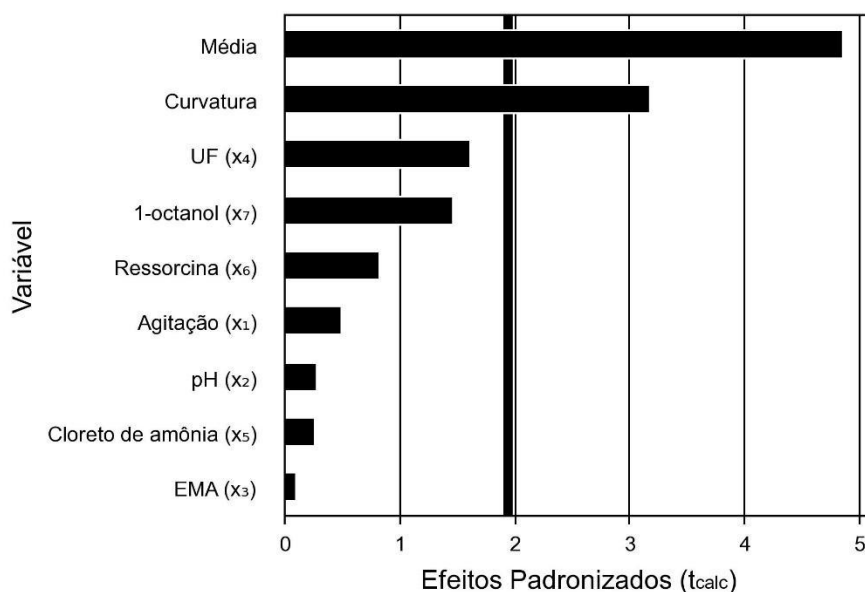


Figura 33- Gráfico de Pareto para o teor de encapsulado, com nível de confiança de 90%.

Fonte: Programa Protimiza.

Por fim, a significância da curvatura para esta variável (Figura 33) indica que melhores resultados de teor de encapsulado foram obtidos nas condições dos pontos centrais. Entretanto, a Tabela 8 mostra que a relação molar U/F e as gotas de 1-octanol podem afetar o teor de encapsulado, para níveis de confiança em torno de 80%, quando estas variáveis se encontram no nível superior. As amostras (PUF/ENB 5 e 7) exemplificam esta afirmação.

Tabela 8- Tabela dos efeitos, do erro, do t calculado e do p-valor para o teor de encapsulado com nível de significância $\alpha = 10\%$.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	27,38	5,63	4,86	0,0028
Curvatura	80,05	25,2	3,18	0,0192
Agitação (X1)	-5,65	11,27	-0,5	0,634
pH (X2)	3,18	11,27	0,28	0,7871
EMA (X3)	-1,05	11,27	-0,09	0,9288
Razão molar U/F (X4)	18,15	11,27	1,61	0,1584
Cloreto de amônio (X5)	3,05	11,27	0,27	0,7957
Resorcinol (X6)	9,18	11,27	0,81	0,4463
1-octanol (X7)	16,58	11,27	1,47	0,1916

Fonte: Adaptado do Programa Protimiza.

Conforme mencionado anteriormente, a adição de 1-octanol favorece a estabilização da reação de polimerização, portanto, controla a formação de bolhas durante a síntese de PUF, aumentando o conteúdo encapsulado.

4.4.3 – Análise do Diâmetro médio

Para a determinação do Diâmetro médio, 100 microcápsulas foram consideradas para cada amostra. Logo, após as caracterizações, foi possível observar que a maioria das sínteses apresentaram microcápsulas com diâmetro médio em torno de 100 μm . As amostras PUF/ENB 5, 9, 11, 12 e as amostras obtidas nas condições dos pontos centrais apresentaram um diâmetro médio maior que 100 μm , enquanto as outras amostras tiveram diâmetros menores. As amostras PUF/ENB 1 e 4 apresentaram diâmetro médio menor que 55 μm (Tabela 6).

A Figura 34 mostra o gráfico de Pareto para o Diâmetro médio das microcápsulas. Verifica-se que as variáveis X_3 e X_1 (EMA e Agitação) são estatisticamente significativas para um nível de confiança de 90%. Como

esperado segundo CARVALHO et al. (2019), o EMA (emulsificante) e a agitação exerceram efeito significativo no tamanho das microcápsulas. De acordo com os valores dos efeitos (Tabela 9), foi possível concluir que, quando a quantidade de EMA e a Agitação aumentam, obtém-se microcápsulas com diâmetros menores ($<73 \mu\text{m}$) (amostras de PUF/ENB 1, 4 e 6). Pois, uma quantidade maior de emulsificante favorece uma maior quantidade de partículas, uma vez que o emulsificante atua na estabilidade da emulsão, evitando a aglomeração das microcápsulas. Por outro lado, quando estes parâmetros são reduzidos, obtém-se um número menor de microcápsulas com maior diâmetro, podendo chegar a diâmetros maiores que $140 \mu\text{m}$. As amostras obtidas nas condições dos pontos centrais tiveram diâmetro médio na faixa entre $104\text{-}122 \mu\text{m}$. Já a velocidade de agitação mais alta, facilita a dispersão das partículas, causando a formação de microcápsulas com diâmetros menores.

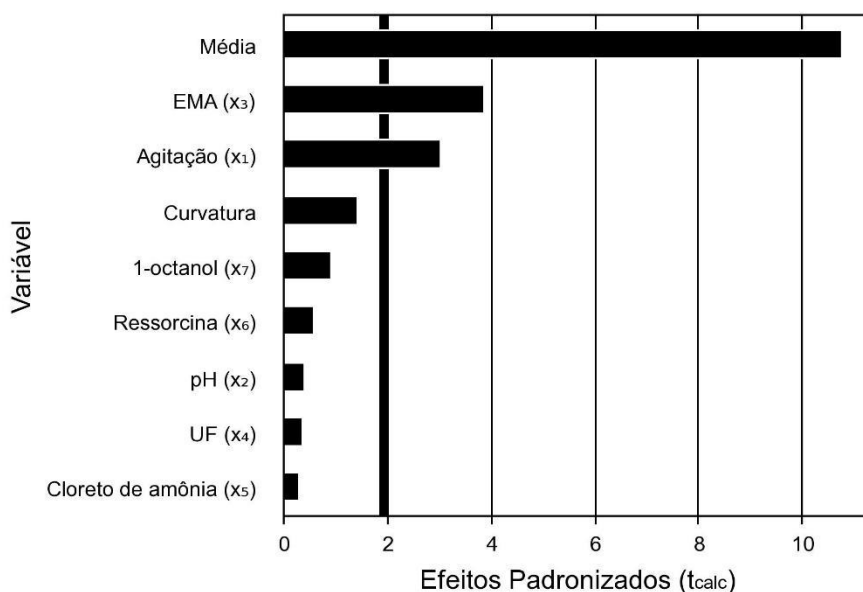


Figura 34- Gráfico de Pareto para o Diâmetro médio, com nível de confiança de 90%.

Fonte: Programa Protimiza.

Tabela 9- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para o Diâmetro médio.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	89,69	8,33	10,77	0
Curvatura	52,51	37,26	1,41	0,2084
Agitação (X1)	-50,24	16,66	-3,02	0,0235
pH (X2)	-6,7	16,66	-0,4	0,7014
EMA (X3)	-64,43	16,66	-3,87	0,0083
Razão molar U/F (X4)	-6,3	16,66	-0,38	0,7183
Cloreto de amônio (X5)	4,96	16,66	0,3	0,776
Resorcinol (X6)	9,55	16,66	0,57	0,5875
1-octanol (X7)	-15,43	16,66	-0,93	0,3902

Fonte: Adaptado do Programa Protimiza.

4.4.4 – Análise da Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das microcápsulas é importante para futuras aplicações em materiais compósitos à base de polímeros que requerem ciclos de cura térmica (OLLIER et al., 2016).

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) foi possível determinar as perdas mássicas das microcápsulas, quantificando assim sua estabilidade térmica antes da degradação do material. As curvas obtidas nas análises de TGA para as amostras de PUF ocas e de PUF contendo ENB encapsulado (Figura 35), indicam que a estabilidade das microcápsulas PUF/ENB foi menor do que os das PUF ocas, o que se deve ao fato que, a uma determinada temperatura (abaixo de 200 °C), a microcápsula explode liberando o agente de cura que é, em seguida, degradado completamente. LIU et al. (2009) observaram que por TGA o ENB puro não encapsulado degrada em torno de 110 °C, o que justifica a queda abrupta do pico de temperatura da microcápsula de PUF/ENB ilustrado na Figura 35.

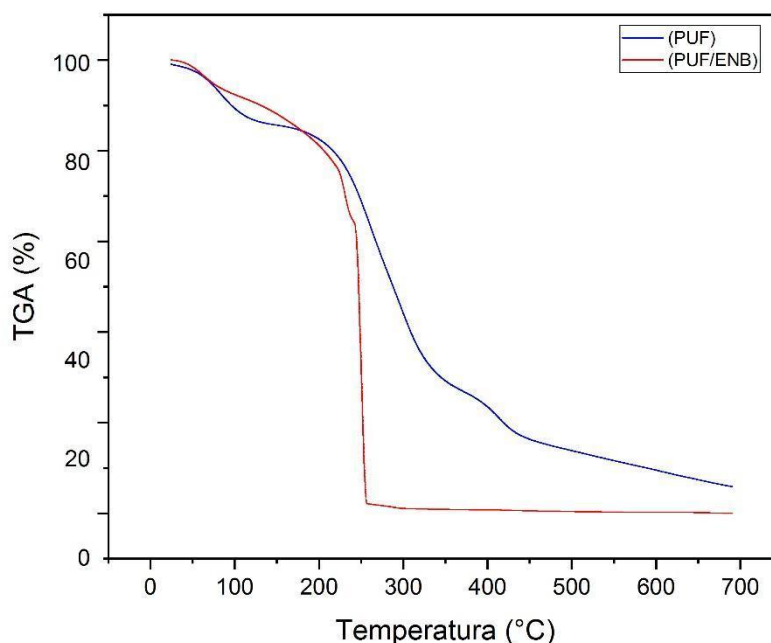


Figura 35- Gráfico da análise de TGA de microcápsula de PUF oca e microcápsula de PUF/ENB.
Fonte: Própria.

Os gráficos das análises de TGA das amostras (todos os gráficos estão no Apêndice) apresentam as temperaturas de estabilidade térmica das amostras de microcápsulas PUF/ENB (Tabela 6) que foram utilizadas para o cálculo estatístico dos efeitos dos fatores sobre essa variável. As temperaturas de estabilidade térmica variaram de 192 à 212 °C. Observou-se também que algumas amostras (1,2,3,4,6,8,10,12) apresentam as curvas de TGA semelhantes às da amostra de PUF oca, enquanto as outras amostras (5,7,9,11,13,14,15) apresentaram duas quedas, a primeira uma pequena queda e a segunda bem mais acentuada, como observado na Figura 35 para a amostra PUF/ENB. Acredita-se que algumas microcápsulas apresentaram comportamento semelhante ao da microcápsula de PUF oca devido ao seu menor diâmetro médio e a um menor teor de ENB encapsulado (Tabela 6). A Figura 36 mostra o gráfico de Pareto para a estabilidade térmica das microcápsulas.

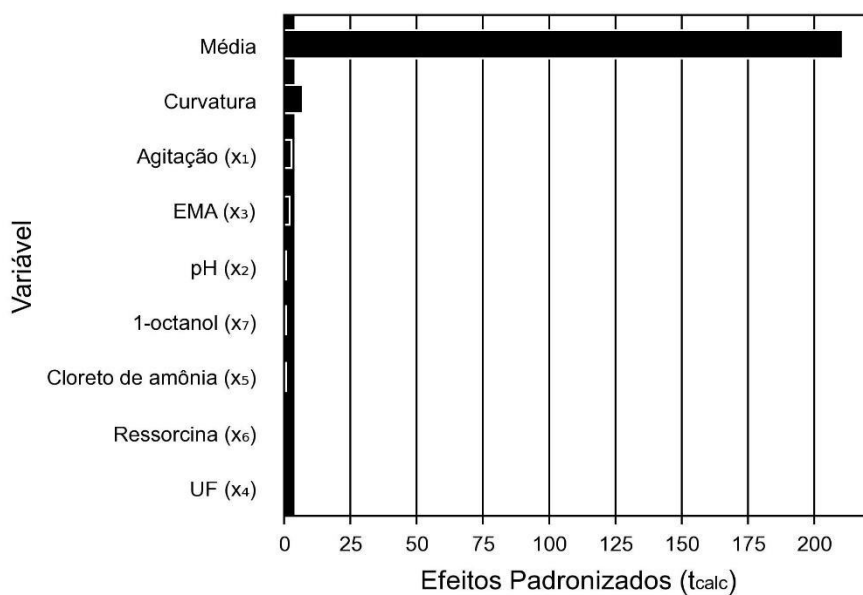


Figura 36- Gráfico de Pareto para a estabilidade térmica com nível de confiança 90%.

Fonte: Protimiza.

A Tabela 10 mostra os efeitos dos diferentes parâmetros investigados na estabilidade térmica das microcápsulas. Fica evidenciado que a Agitação e o EMA (X_1 e X_3) exercem efeito significativo, a um nível de confiança de 90% (p-valor de 0,0289 e 0,0758, respectivamente), a estabilidade térmica aumenta com o aumento da agitação e do teor de EMA. Entretanto, a elevada significância da curvatura indica que microcápsulas com maior estabilidade térmica foram obtidas nas condições dos pontos centrais.

Tabela 10- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para a estabilidade térmica.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	196,83	0,93	210,98	0
Curvatura	28,33	4,17	6,79	0,0005
Agitação (X1)	5,33	1,87	2,86	0,0289
pH (X2)	-1,67	1,87	-0,89	0,4061
EMA (X3)	4	1,87	2,14	0,0758
Razão molar U/F (X4)	0,33	1,87	0,18	0,8641
Cloreto de amônio (X5)	-1,33	1,87	-0,71	0,5017
Resorcinol (X6)	0,67	1,87	0,36	0,7331
1-octanol (X7)	-1,67	1,87	-0,89	0,4061

Fonte: Adaptado do programa Protimiza.

Os dados da Tabela 6 visto anteriormente, indicam que as amostras sintetizadas nas condições dos pontos centrais apresentaram maior estabilidade térmica, seguidas das amostras de PUF/ENB 1, 4 e 6, sintetizadas com condições experimentais no nível superior de agitação e teor de EMA. Estas mesmas amostras (PUF/ENB 1, 4 e 6) apresentaram baixos diâmetro médio (< 75µm) e teor de encapsulado (< 24%), indicando que amostras com diâmetro médio pequeno e um teor de encapsulado reduzido apresentam uma maior estabilidade térmica. Este comportamento foi atribuído ao fato das amostras com menores diâmetros tenderem a apresentar cascas mais espessas, e um elevado teor de encapsulado tende a tornar as microcápsulas mais instáveis termicamente devido às características térmicas do ENB, que degrada em torno de 110 °C (LIU et al., 2009). Entretanto, esta relação entre estabilidade térmica e diâmetro médio das microcápsulas, assim como teor de encapsulado, não ocorreu para as amostras sintetizadas na condição dos pontos centrais. As microcápsulas obtidas nesta condição apresentaram um elevado teor de encapsulado e um elevado diâmetro médio. É possível que estas possuam uma casca/parede com características satisfatórias (mais espessas e com menos defeitos) e, conseqüentemente, mais estáveis termicamente.

Os níveis mais altos de agitação e conteúdo de EMA estudados mostraram melhorar a estabilidade da emulsão, resultando na formação de microcápsulas com menos defeitos e conchas mais uniformes. Por causa disso, em alguns casos, amostras com pequeno diâmetro médio e um conteúdo encapsulado reduzido apresentaram a menor, ao invés da maior, temperatura de estabilidade térmica.

4.4.5 – Análise da Temperatura de degradação

As temperaturas de degradação das microcápsulas foram obtidas através dos picos da derivada das curvas de TGA (DTG – Termogravimetria Derivada), levando-se em consideração o primeiro pico de perda de massa do material. Como relatado anteriormente, foram obtidas amostras que apresentaram apenas um pico acentuado, que acredita-se que esteja associado à ruptura repentina de microcápsulas a uma temperatura específica, causando a rápida liberação dos materiais do núcleo (LIU et al., 2009) (JONG et al., 2004); bem como obtidas amostras com mais de um pico de degradação.

Segundo YUAN et al. (2006), ao analisar a curva termogravimétrica da parede da microcápsula (PUF), a perda de massa a aproximadamente 100 °C se deve à remoção da água residual aprisionada e à eliminação de formaldeído livre, enquanto a perda de massa entre as temperaturas de 238 °C à 300 °C se deve à decomposição das paredes das microcápsulas de PUF.

As amostras de PUF/ENB apresentaram um primeiro pico de perda de massa, seguido de um segundo pico de perda de massa de PUF e ENB. Como descrito anteriormente, o ENB puro degrada aproximadamente em 110 °C, dessa forma, com o aumento da temperatura, a parede da microcápsula tende a se romper, liberando o ENB, que logo se degrada. Temperaturas de degradação variando entre 242 °C e 275 °C foram obtidas para as microcápsulas de PUF/ENB, como mostrado nos gráficos de DTG (Apêndice). Algumas amostras apresentaram um terceiro pico, possivelmente devido à degradação do material residual restante do poli (ureia/formaldeído).

A Figura 37 mostra o gráfico de Pareto para a temperatura de degradação das microcápsulas.

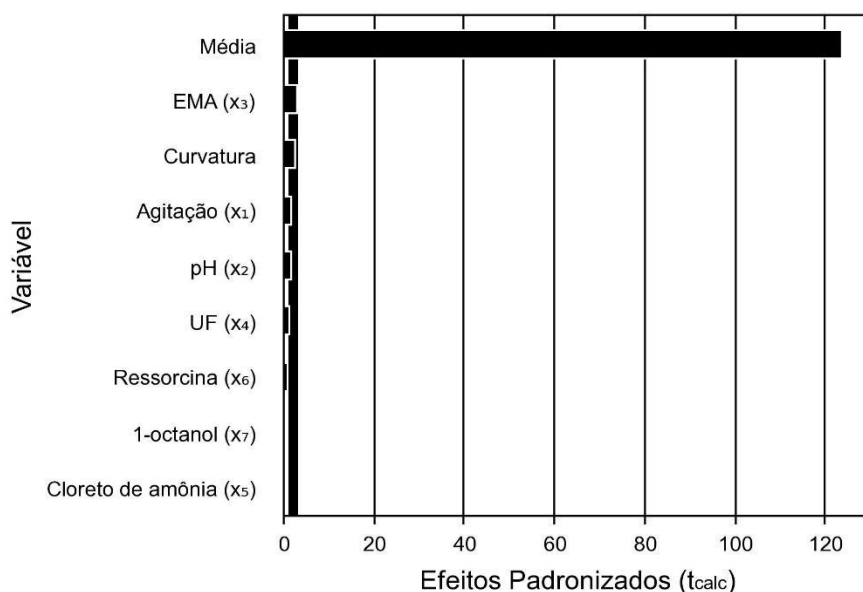


Figura 37- Gráfico de Pareto para a temperatura de degradação das microcápsulas de PUF/ENB.

Fonte: Protimiza.

A Tabela 11 evidencia que o EMA é a única variável que exerce efeito estatisticamente significativo na temperatura de degradação, a um nível de confiança de 90%, de forma que o aumento do teor de EMA aumenta a temperatura de degradação. Como mencionado anteriormente, o aumento do EMA tende a reduzir o tamanho das microcápsulas, uma vez que uma maior concentração de emulsificante, maior será o número de partículas e mais rápida a polimerização. A agitação e o pH apresentaram-se significativos para níveis de confiança de aproximadamente 87% e 85%, respectivamente. É importante destacar ainda a significância estatística da curvatura, que indica que maiores temperaturas de degradação também são obtidas nas condições dos pontos centrais.

Tabela 11- Tabela dos efeitos, do erro padrão, do t calculado e do p-valor para a temperatura de degradação.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	260,42	2,1	123,72	0
Curvatura	-24,17	9,41	-2,57	0,0425
Agitação (X1)	7,5	4,21	1,78	0,1251
pH (X2)	-6,83	4,21	-1,62	0,1557
EMA (X3)	12,17	4,21	2,89	0,0277
UF (X4)	-4,5	4,21	-1,07	0,3262
Cloreto de amônio (X5)	-0,17	4,21	-0,04	0,9697
Resorcinol (X6)	2,83	4,21	0,67	0,526
1-octanol (X7)	-2,5	4,21	-0,59	0,5743

Fonte: Adaptado do Protimiza.

Capítulo 5.0 – CONCLUSÕES

A influência das variáveis de síntese de microcápsulas de PUF/ENB foi avaliada através da análise estatística, com o auxílio do programa *Protimiza Experimental Design*. Entre as conclusões do trabalho, estão:

- Análises de FTIR mostraram que microcápsulas de PUF/ENB foram obtidas;
- Análises de MO e MEV mostraram que algumas amostras obtidas nas sínteses apresentaram microcápsulas mais simétricas e com menor quantidade de resíduos, enquanto outras amostras, apresentaram microcápsulas mais assimétricas e maior quantidade de resíduos.
- Observou-se que, a velocidade de agitação e o teor de EMA foram os que mais exerceram efeitos significativos nas variáveis resposta analisadas, a um nível de confiança de 90%.
- O rendimento das microcápsulas teve efeito significativo das variáveis 1-octanol e pH para o nível de confiança de aproximadamente 89% e 88%, respectivamente, de forma que o rendimento aumenta quando o 1-octanol está no nível superior e o pH está no nível inferior. O teor de encapsulado não obteve nenhum efeito significativo a um nível de confiança de 90% (nem próximo), ou seja, nenhuma variável foi estatisticamente significativa para esta resposta do planejamento.
- Microcápsulas com maiores diâmetros foram obtidas quando a agitação e o teor de EMA encontravam-se no nível inferior do planejamento PB.
- A estabilidade térmica das microcápsulas aumentou com o aumento da agitação e do teor de EMA .
- A temperatura de degradação aumentou com o aumento do teor de EMA, para 90% de confiança. Já para o nível de confiança de 87% e 85%, a agitação no nível superior e o pH no nível inferior obteve um aumento na temperatura de degradação.
- A elevada significância da curvatura nos gráficos de Pareto de algumas variáveis resposta analisadas indicaram que microcápsulas com propriedades satisfatórias como simetria, pouco resíduo de U/F, casca

mais uniforme, bom rendimento, entre outras, foram obtidas nas condições dos pontos centrais desse planejamento.

Por fim, os objetivos deste trabalho foram atendidos. Os resultados mostraram que um planejamento fatorial sequencial completo pode ser desenvolvido para a obtenção das condições otimizadas. Entretanto, a influência exercida pelos fatores manipulados no Planejamento PB ficou bem conhecida para cada variável resposta analisada.

TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um planejamento composto central rotacional (DCCR), variando agitação, teor de EMA, 1-octanol e pH, e fixando, nas condições dos pontos centrais do planejamento PB realizado, as outras variáveis;
- Obter modelos matemáticos para as variáveis resposta estudadas;
- Utilizar a metodologia de superfície de resposta para obter microcápsulas nas condições otimizadas;
- Avaliar a eficiência de autorreparo das microcápsulas obtidas nas condições otimizadas, realizando testes de resistência mecânica.

REFÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BALAZS, A. C. Modeling self-healing materials. **Materials Today**, v. 10, n. 9, p. 18–23, 2007.
- BEKAS, D. G. et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B: Engineering**, v. 87, p. 92–119, 2016.
- BICAS, J. L.; BARROS, F. F. C.; WAGNER, R.; GODOY, H. T.; PASTORE, G. M. Optimization of R-(+)- α -terpineol production by the biotransformation of R-(+)-limonene. **Journal Ind Microbiologic Biotechnol**, v. 35, p. 1061–1070, 2008.
- BILLIET, S. et al. Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 34, n. 4, p. 290–309, 2013.
- BROWN, E. N. et al. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of microencapsulation**, v. 20, n. 6, p. 719–30, 2003.
- BROWN, E. N.; SOTTOS, N.; WHITE, S. R. Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite. **Experimental Mechanics**, v. 42, n. 4, p. 372–379, 2002.
- CARVALHO, A.C. M.; FERREIRA, E.P.C.; BOMIO M.R.; MELO J.D.D.; BARBOSA A.P.C.; COSTA, M.C.B. Influence of synthesis parameters on properties and characteristics of poly (urea-formaldehyde) microcapsules for self-healing applications. **Journal Microencapsuled**, v. 36, p. 410-419, 2019.
- DROSSEL, W. G. et al. Smart materials for smart production - A cross-disciplinary innovation network in the field of smart materials. **Procedia Manufacturing**, v. 21, p. 197–204, 2018.
- DU, W. et al. Preparation and application of microcapsules containing toluene-diisocyanate for self-healing of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 202, p. 762–769, 2019.
- HAN, W. et al. Research progress of field-induced soft smart materials. **International Journal of Modern Physics B**, v. 32, p. 1–22, 2018.
- HUANG, M.; YANG, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11123–11130, 2011.
- JIN, H. et al. Thermally stable autonomic healing in epoxy using a dual-microcapsule system. **Advanced Materials**, v. 26, n. 2, p. 282–287, 2014.
- JIN, Z. et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials. **Polymer**, v. 49, n. 12, p. 2903–2910, 2008.
- JONG, K. L. et al. Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules. **Macromolecular Research**, v. 12, n. 5, p. 478–483, 2004.
- KAMPHAUS, J. M. et al. A new self-healing epoxy with tungsten (VI) chloride catalyst. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, n. 18, p. 95–103, 2008.

- KANU, N. J. et al. Self-healing composites : A state-of-the-art review. v. 121, n. November 2018, p. 474–486, 2019.
- KARDAR, P. Preparation of polyurethane microcapsules with different polyols component for encapsulation of isophorone diisocyanate healing agent. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 271–276, 2015.
- KATOUEIZADEH, E.; ZEBARJAD, S. M.; JANGHORBAN, K. Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 541–552, 2019.
- KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing structural composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 8, p. 743–753, 2003.
- KOSARLI, M. et al. Microcapsule-based self-healing materials: Healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size. **Composites Part B: Engineering**, 2019.
- LI, J. et al. Preparation and application of poly(melamine-formaldehyde) microcapsules filled with sulfur. **Huagong Xuebao/CIESC Journal**, v. 62, n. 6, p. 1716–1722, 2011.
- LIU, X. et al. Synthesis and characterization of melamine- urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 6–7, p. 389–395, 2009.
- LIU, X. et al. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4976–4980, 2012.
- LV, Z.; LI, S.; CHEN, H. Analytical model for effects of capsule shape on the healing efficiency in self-healing materials. p. 1–15, 2017.
- MAULDIN, T. C. et al. Self-healing kinetics and the stereoisomers of dicyclopentadiene. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 4, n. 13, 2007.
- NAEBE, M. et al. Crack Damage in Polymers and Composites: A Review. **Polymer reviews**, v. 56, n. 1, p. 31–69, 2016.
- OLLIER, R. P.; PENOFF, M. E.; ALVAREZ, V. A. Microencapsulation of epoxy resins: Optimization of synthesis conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 511, p. 27–38, 2016.
- PUROHIT, R. et al. An Investigation on Manufacturing of Self-healing Materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 3371–3377, 2015.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 1ª ed. Campinas-SP: Casa do Pão Editora, 2005.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental Design and Process Optimization**, CRC Press, New York, 2014.
- RULE, J. D.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. **Polymer**, v. 48, n. 12, p. 3520–3529, 2007.

SAMADZADEH, M. et al. Progress in Organic Coatings A review on self-healing coatings based on micro / nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 159–164, 2010.

SILVA, A. C. M. et al. Self-healing composite coatings based on in situ micro–nanoencapsulation process for corrosion protection. **Journal of Coatings Technology Research**, p. 1–29, 2017.

SILVA, D. A. L. et al. Environmental performance assessment of the melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin manufacture: A case study in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, n. 2015, p. 299–307, 2015.

SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Self healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 57–67, 2015.

SONJA, T.; NEON, G. S.; KASIM, N. H. A. Optimization of Microencapsulation Process for Self-Healing Polymeric Material. v. 40, n. 7, p. 795–802, 2011.

TAN, P. S. et al. Healing efficiency characterization of self-repairing polymer composites based on damage continuum mechanics. **Composite Structures**, v. 208, n. August 2018, p. 367–376, 2019.

THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, v. 69, p. 369–383, 2015.

TONG, X. M. et al. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, n. 1–3, p. 91–97, 2010.

URBAN, M. W. Dynamic materials: the chemistry of self-healing. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 80–82, 2012.

VAN STAPPEN, J. et al. The microstructure of capsule containing self-healing materials: A micro-computed tomography study. **Materials Characterization**, v. 119, p. 99–109, 2016.

WHITE, S. R. et al. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. February, p. 794–797, 2001.

WHITE, S. R. et al. Autonomic healing of polymer composites. **Nature**, v. 409, n. 6822, p. 794–797, 2001.

WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.

YANG, G.; LEE, J. K. Evaluation of 5-ethylidene-2-norbornene with an adhesion promoter for self-healing applications. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 12, p. 1170–1179, 2016.

YOSHIZAWA, H. et al. Membrane formation mechanism of cross-linked polyurea microcapsules by phase separation method. **Journal of Microencapsulation**, v. 21, n. 3, p. 241–249, 2004.

YUAN, H. et al. Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment. **Colloids and**

Surfaces B: Biointerfaces, v. 128, p. 149–154, 2015.

YUAN, L. et al. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. **Polymer**, v. 47, p. 5338–5349, 2006.

YUAN, L.; GU, A.; LIANG, G. Preparation and properties of poly (urea – formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. v. 110, p. 417–425, 2008.

ZAMAL, H. H. et al. Cure kinetics of poly (5-ethylidene-2-norbornene) with 2nd generation Hoveyda-Grubbs' catalyst for self-healing applications. **Polymer**, v. 153, n. July, p. 1–8, 2018.

ZHAO, Q.; LI, X.; GAO, J. Surface degradation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) containing 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) as diene in artificial weathering environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 692–699, 2008.

ZHAOGO J. et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials. **Polymer**, v. 49, p. 2903-2010, 2008.

ZHENG, H. et al. Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide – poly (urea – formaldehyde) composites. **Corrosion Science**, v. 123, n. May, p. 267–277, 2017.

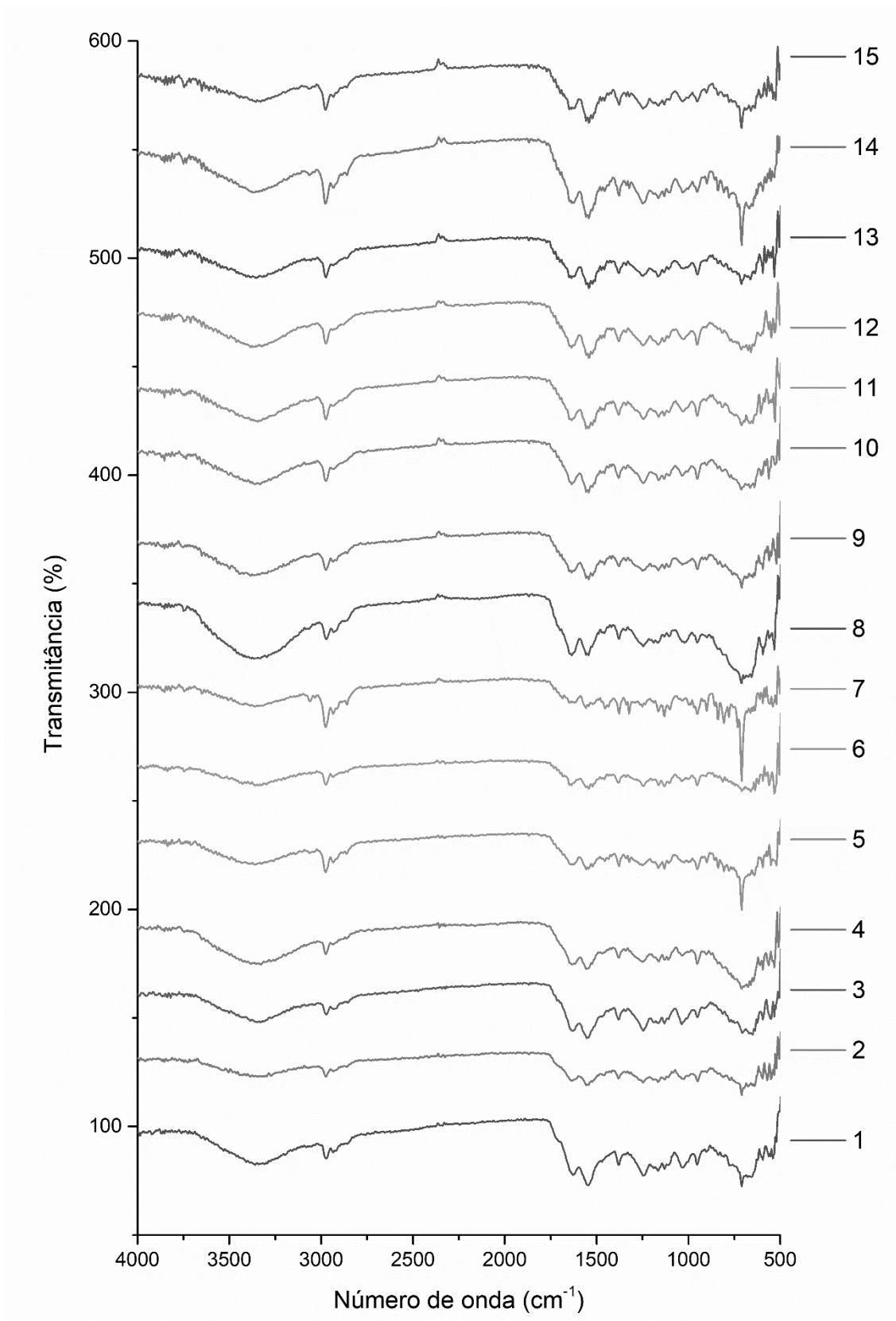
ZHENG, H. et al. Graphene oxide – poly (urea – formaldehyde) composites for corrosion protection of mild steel. **Corrosion Science**, v. 139, n. December 2017, p. 1–12, 2018.

ZHU, D. Y.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49–50, p. 175–220, 2015.

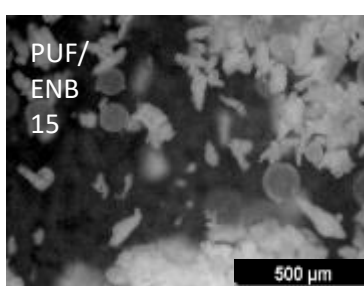
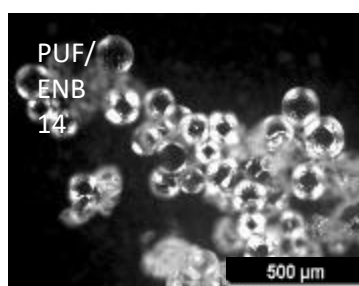
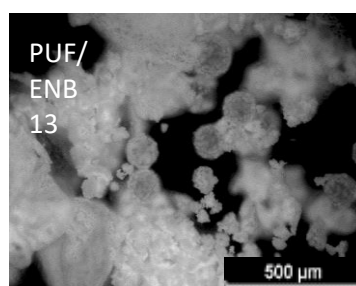
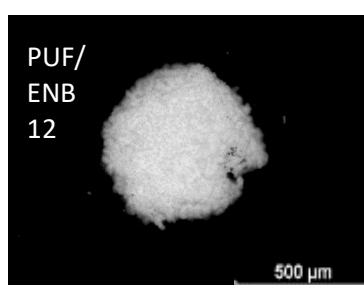
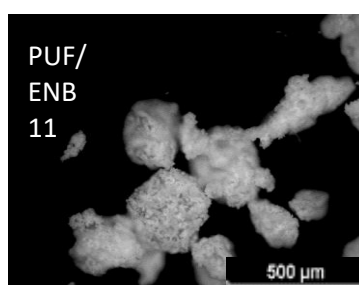
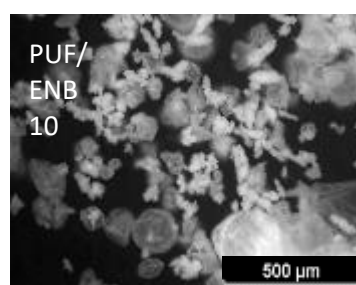
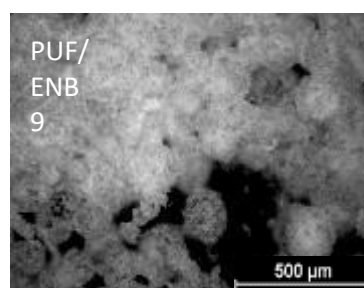
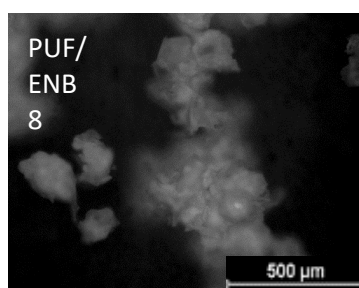
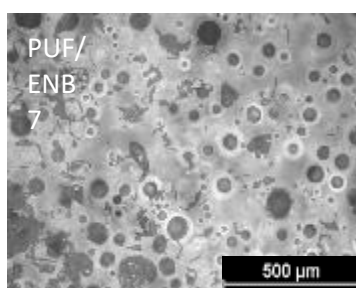
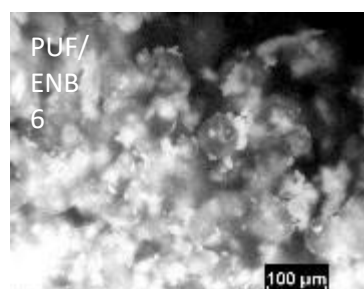
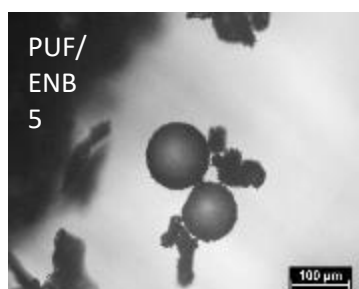
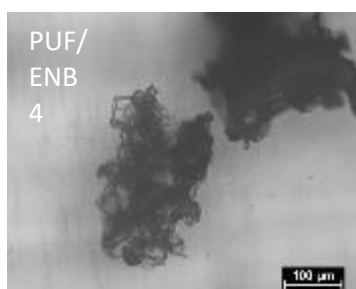
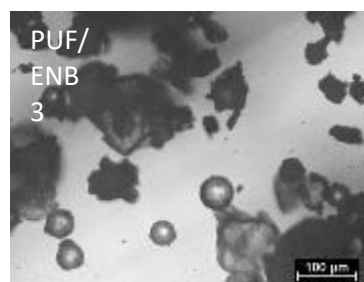
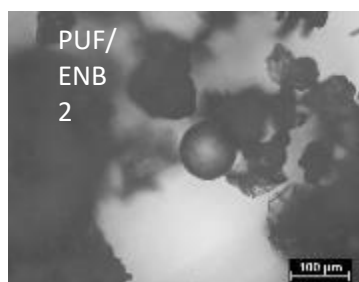
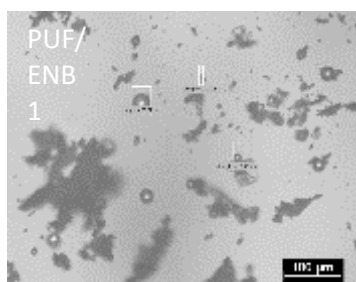
ZUEV, V. V. et al. Statistical analysis of the self-healing epoxy-loaded microcapsules across their synthesis. **Materials Letters**, v. 94, p. 79–82, 2013.

APÊNDICE

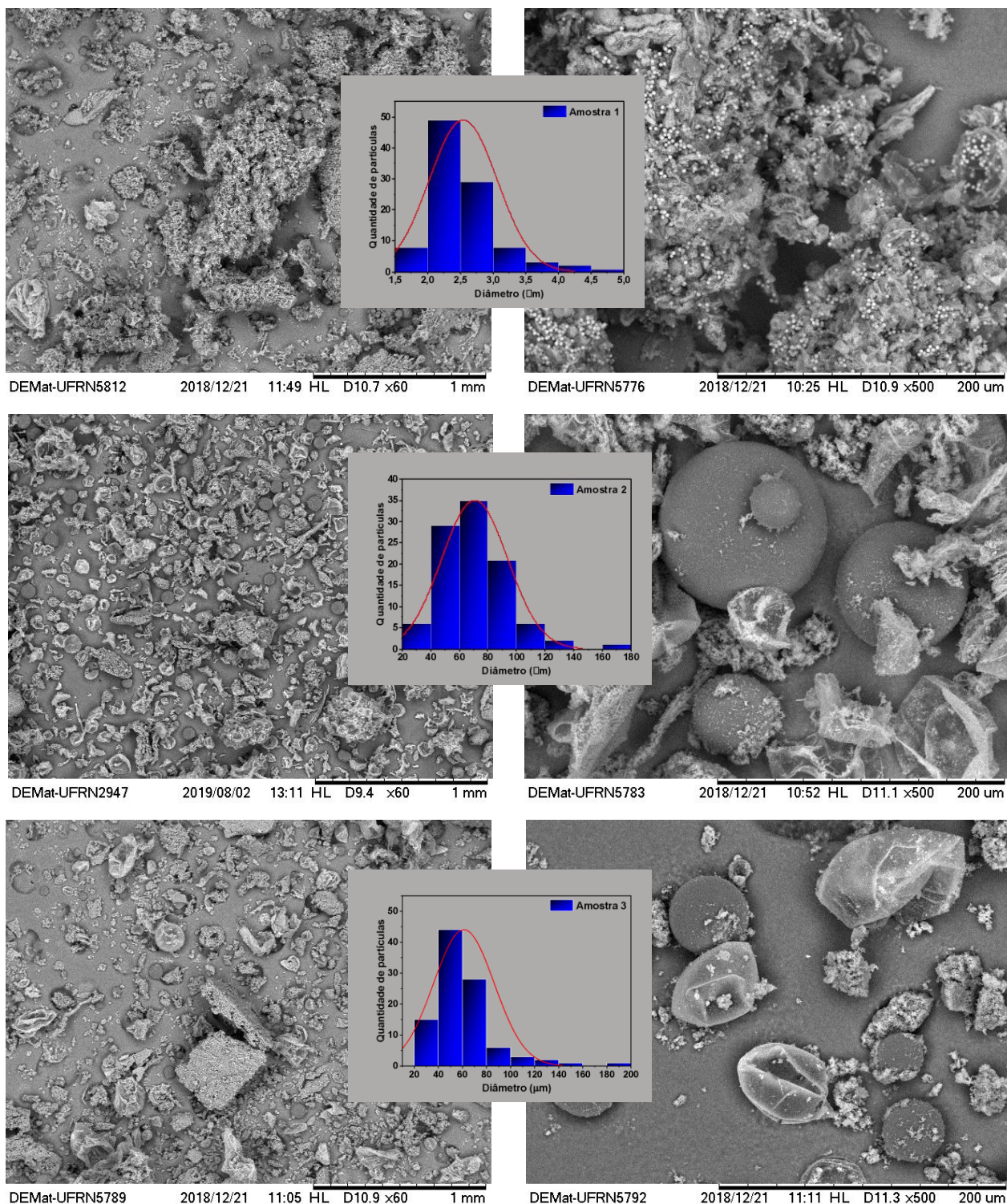
FTIR – de todas as 15 amostras

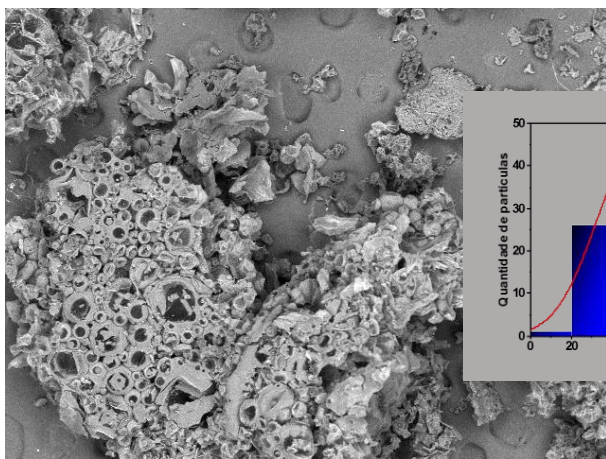


Microscopia Óptica – de todas as 15 amostras com aproximação de 100x (com escala de 500µm) e 200x (com escala de 100 µm)

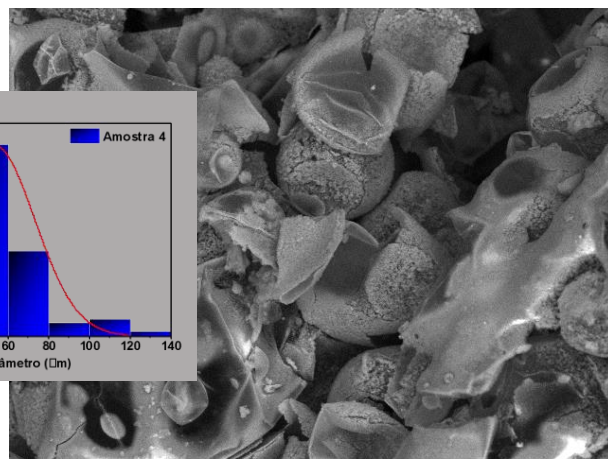


Microscopia Eletrônica de Varredura – de todas as 15 amostras com aproximação de 60x e 500x

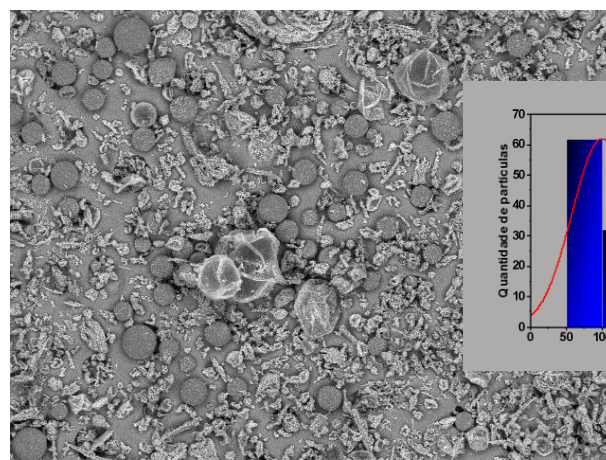
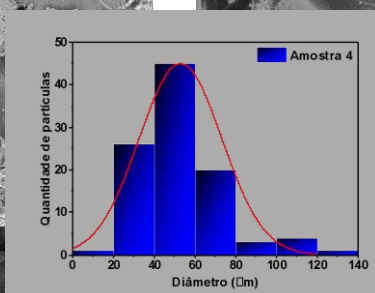




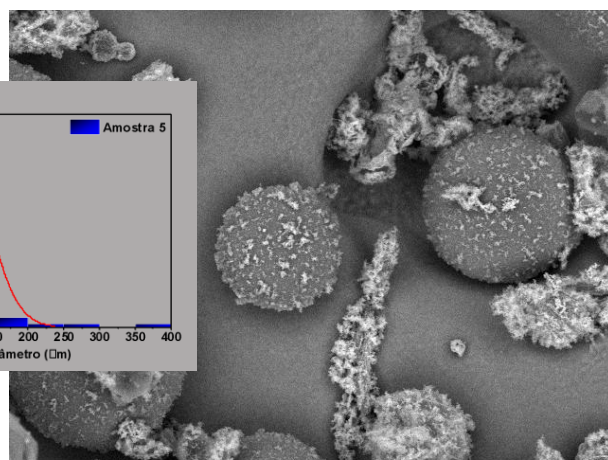
DEMat-UFRN5794 2018/12/21 11:17 HL D11.1 x60 1 mm



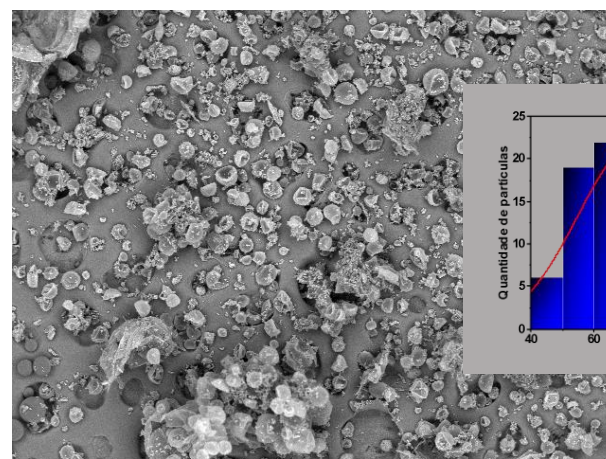
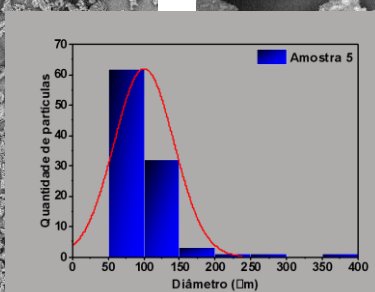
DEMat-UFRN5795 2018/12/21 11:20 HL D10.7 x500 200 um



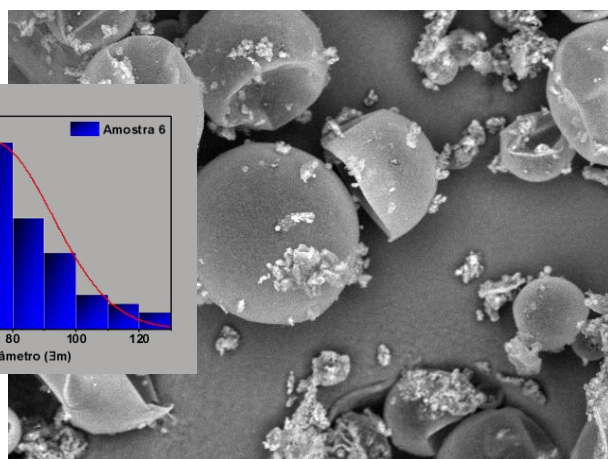
DEMat-UFRN5805 2018/12/21 11:39 HL D11.1 x60 1 mm



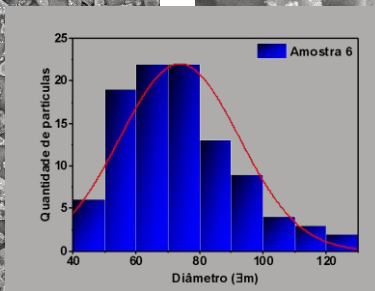
DEMat-UFRN5807 2018/12/21 11:41 HL D11.1 x500 200 um

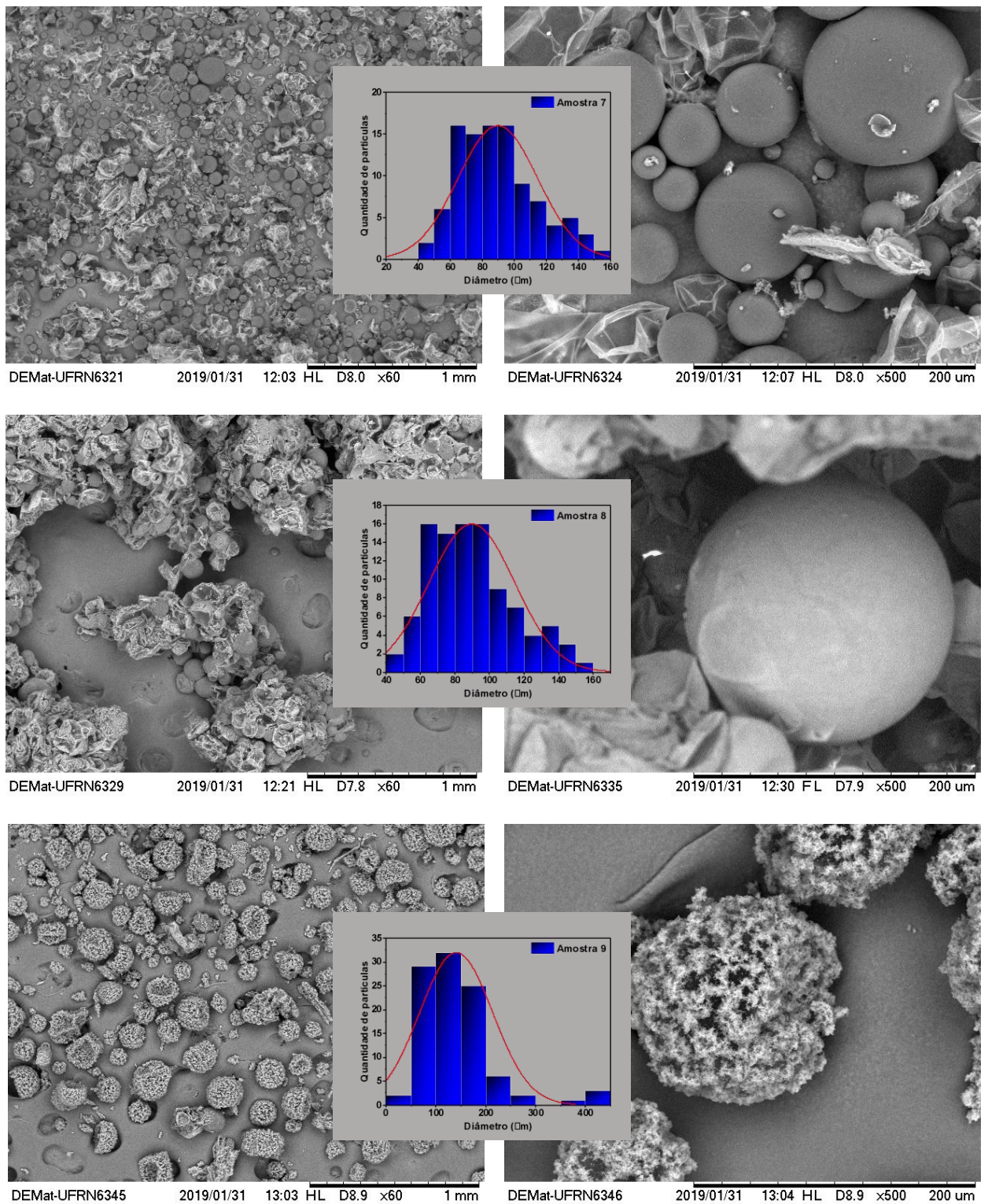


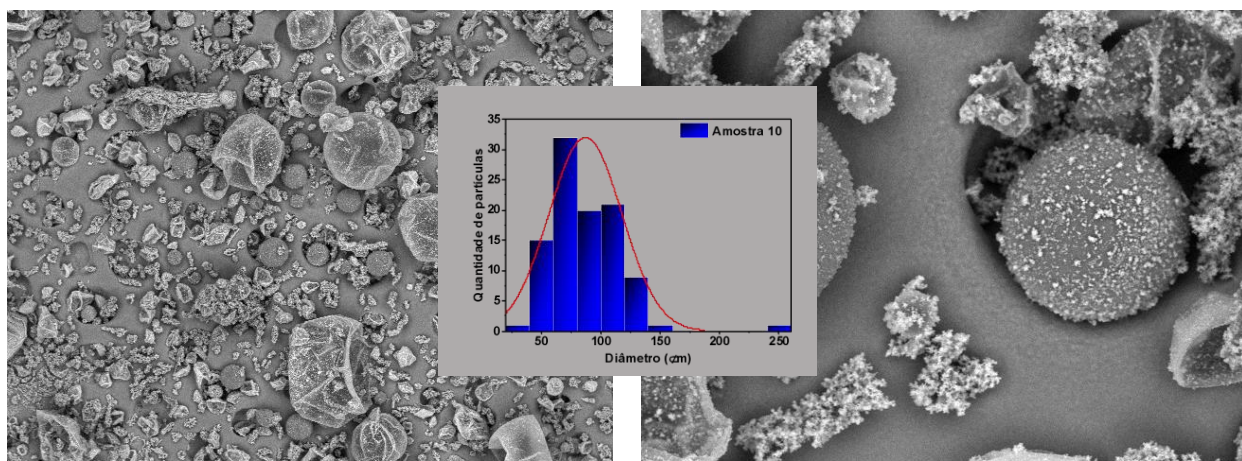
DEMat-UFRN6314 2019/01/31 11:47 HL D8.1 x60 1 mm



DEMat-UFRN6316 2019/01/31 11:51 HL D7.8 x500 200 um

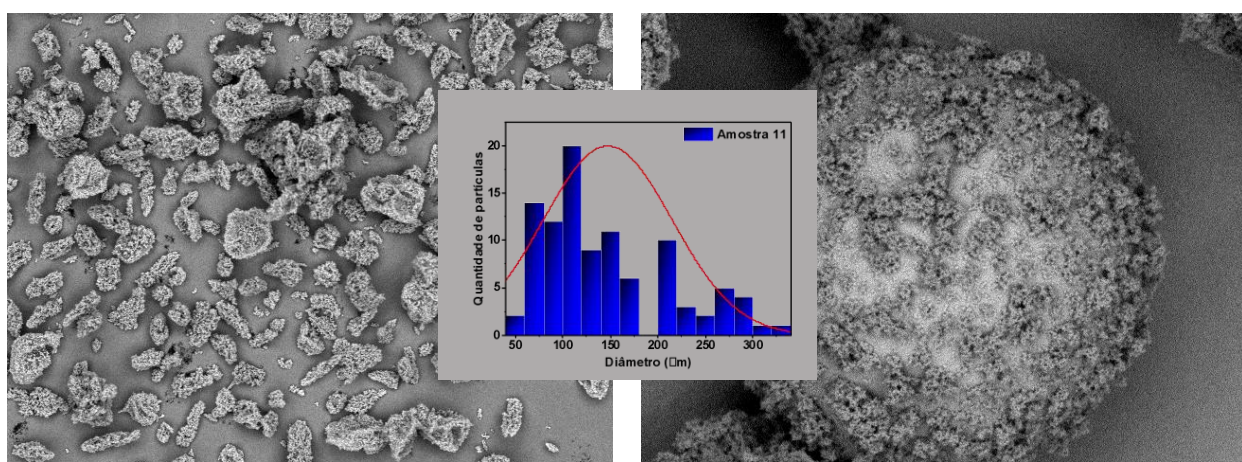






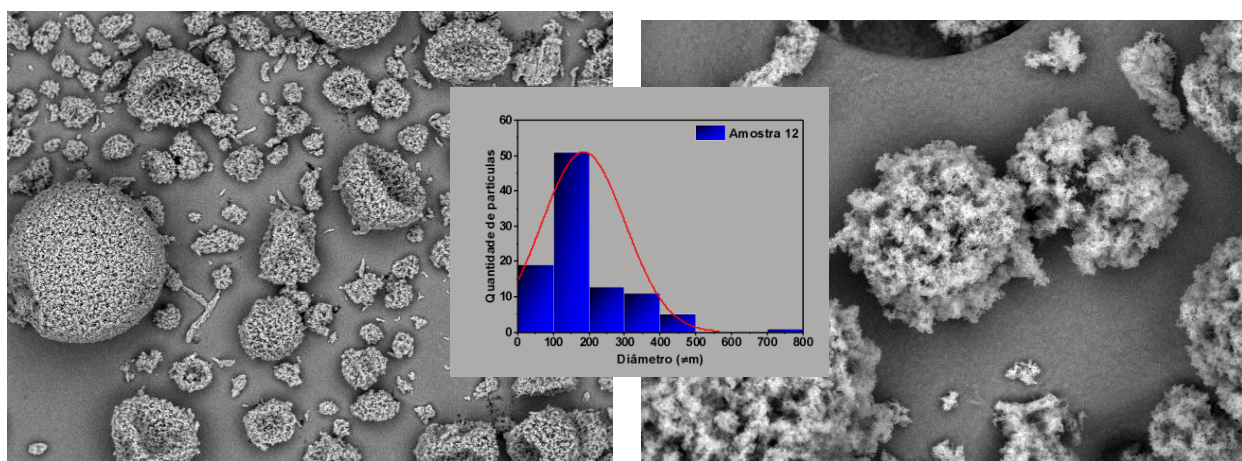
DEMat-UFRN6349 2019/01/31 13:10 HL D8.9 x60 1 mm

DEMat-UFRN6350 2019/01/31 13:10 HL D8.9 x500 200 μm



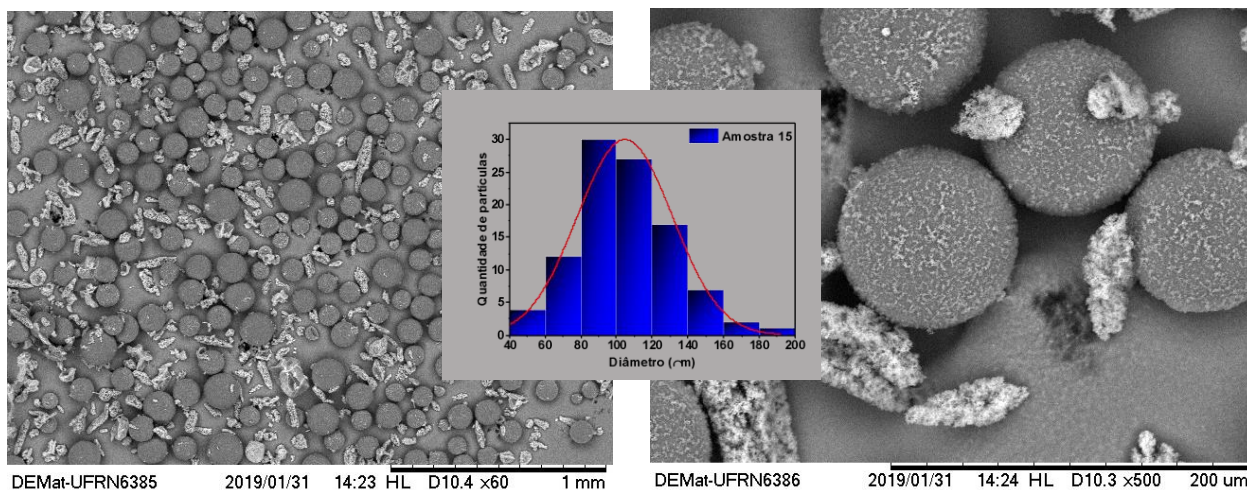
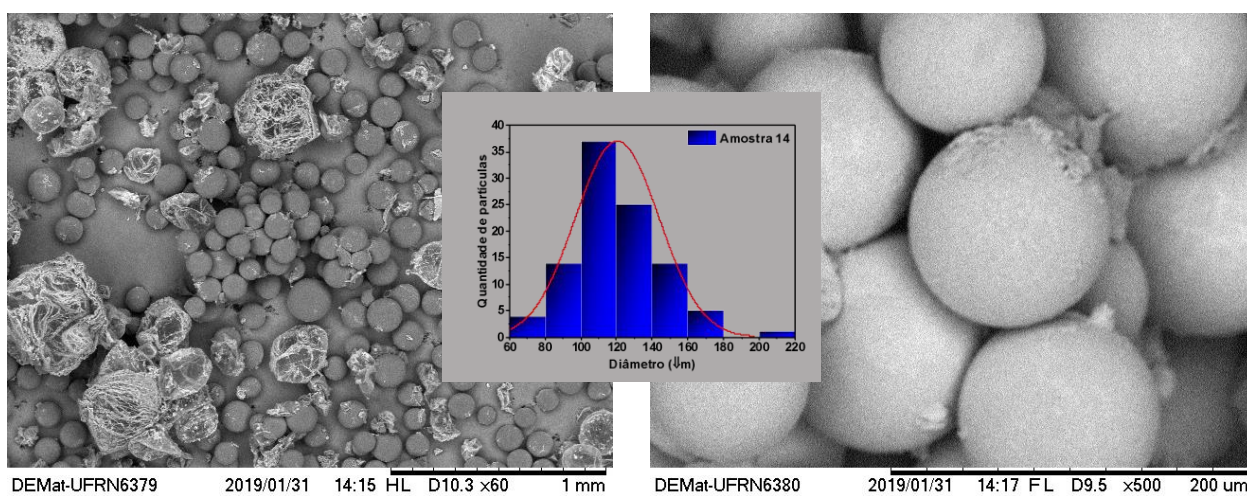
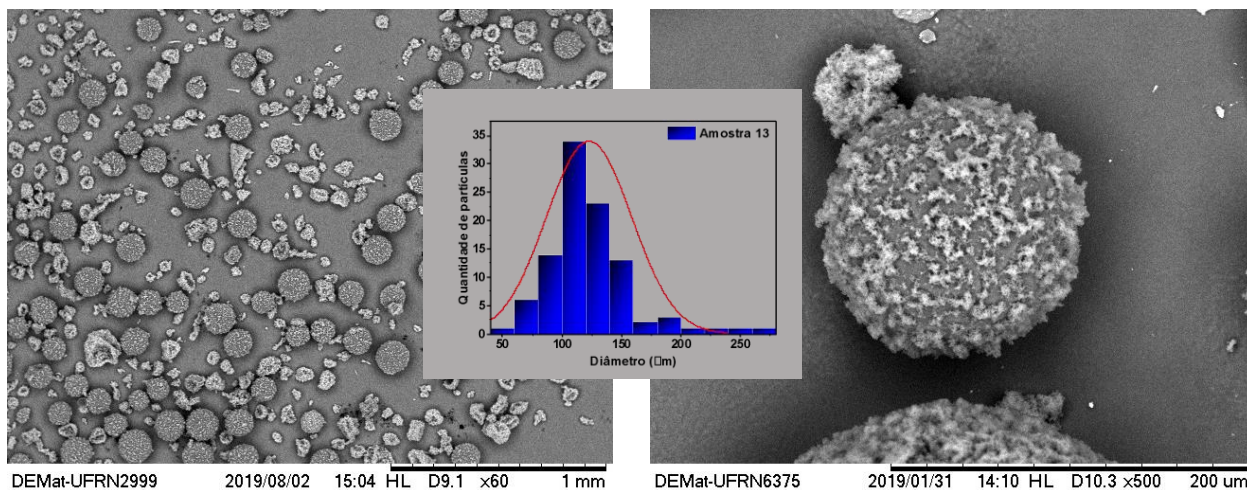
DEMat-UFRN6367 2019/01/31 13:49 HL D10.1 x60 1 mm

DEMat-UFRN6369 2019/01/31 13:51 FL D9.4 x500 200 μm



DEMat-UFRN6371 2019/01/31 13:55 HL D9.4 x60 1 mm

DEMat-UFRN6365 2019/01/31 13:30 HL D8.9 x500 200 μm



Análise Termogravimétrica – TGA/DTG de todas as 15 amostras, 10°C/min, de 24° à 700°C.

