



## **Microcápsulas com função biocida para o controlo da bioincrustação**

**Raquel Filipa Grilo Barra Feio**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

Orientadores: Dr.<sup>a</sup> Elisabete Ribeiro Silva Geraldes

Dr.<sup>a</sup> Ana Clara Lopes Marques

**Júri**

Presidente: Prof. João Carlos Moura Bordado

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Elisabete Ribeiro Silva Geraldes

Vogais: Prof.<sup>a</sup> Patrícia Dias de Mendonça Rijo

Prof. António José Boavida Correia Diogo

**Novembro 2015**

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à Doutora Ana Clara Marques e à Doutora Elisabete Silva por toda a orientação, dedicação, motivação, disponibilidade e apoio dado no decorrer desta dissertação.

Gostaria de agradecer também ao Professor João Bordado pelos seus conselhos, críticas e vasta experiência académica e profissional e ao Senhor Aster De Schrijver pela oportunidade de realizar este estágio na empresa Greenseal Research, Ltd.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório das instalações piloto do piso -2 e -1 do Instituto Superior Técnico, especialmente à Olga Ferreira, a quem expresso o meu sincero obrigado pela sua disponibilidade de acompanhamento, nomeadamente na realização dos testes microbiológicos.

Gostaria também de agradecer à Professora Patrícia Rijo por ter disponibilizado o seu laboratório para a realização dos testes microbiológicos e pelos seus comentários sobre os resultados obtidos que foram fundamentais para este trabalho.

Ao Professor Luís Santos e Dr. Auguste Fernandes por permitirem a realização das análises FTIR e por toda a disponibilidade demonstrada.

Gostaria também de expressar o meu agradecimento à Hempel SA, empresa que forneceu as tintas marítimas, permitindo a realização da última etapa desta dissertação.

A todos os meus colegas e amigos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, pela amizade, apoio e incentivo que foram fundamentais para conseguir concretizar este desafio.

Ao meu BU, sempre presente nesta caminhada, pelas suas palavras essenciais de força e apoio incondicional.

Finalmente, mas não menos importante, expresso a minha gratidão aos meus pais por terem sempre acreditado em mim, pelo seu apoio, pela sua paciência inesgotável, pela compreensão e pelas oportunidades que me proporcionaram em toda a minha vida. Também pelos momentos que não lhes pude dedicar, pela compreensão de outras prioridades que me foram impostas no decorrer desta e de outras jornadas e por sempre desculparem as minhas maiores ausências. A eles muito o devo. Especialmente à minha mãe, pelo seu importante suporte psicológico e pela força transmitida nos momentos de maior desânimo. A ela, devo o que sou hoje.

A todos, família, amigos e colegas, renovo os meus profundos agradecimentos.

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Resumo

Esta dissertação teve como objetivo fornecer uma solução inovadora e “amiga do ambiente” para o controlo/prevenção da bioincrustação. Este trabalho teve como propósito principal, a imobilização de biocidas, nomeadamente Ecomea e Irgarol, em microcápsulas (MC's) de poliuretano-poliureia. Foram seguidas duas estratégias distintas: a) Encapsulação de biocidas, de modo a proporcionar uma libertação controlada do biocida numa superfície protegida, reduzindo assim os efeitos colaterais de uma libertação contínua e não controlada de agentes biocidas para o meio ambiente; b) Imobilização de biocidas na membrana polimérica das microcápsulas, atuando como agentes anti-incrustantes por contacto, evitando ao mesmo tempo a libertação de agentes tóxicos para o meio ambiente. Estas MC's biocidas foram sintetizadas através do método de microemulsão combinado com polimerização interfacial, depois de otimizados vários parâmetros experimentais, a fim de alcançar MC's com função biocida com propriedades adequadas para serem incorporadas em tintas anti-incrustantes.

A imobilização de teores mais elevados de biocidas (> 20% (m/m)) parece degradar algumas das propriedades das MC's. Foram, contudo, alcançadas MC's promissoras, em particular, aquelas preparadas com 20% (m/m) de biocidas. As análises microbiológicas demonstraram que todas as MC's desenvolvidas contendo Ecomea possuíam atividade biocida, mas dependendo do meio em que se encontram e do teor de biocida encapsulado. Para água do mar artificial e água (*MilliQ*) as MC's apresentaram atividade biocida apenas para quantidades de Ecomea encapsulado/imobilizado superior a 10% (m/m). Para o Irgarol ainda não foi encontrado um micro-organismo adequado para validar a sua atividade biocida à escala laboratorial.

As MC's biocidas mais promissoras foram incorporadas em tintas marítimas de base de poliuretano e de silicone isentas de qualquer composto biocida (fornecidas pela Hempel, SA), sendo que as formulações resultantes foram usadas no revestimento de placas de policloreto de vinilo (PVC), a fim de serem avaliadas em termos de atividade biocida e efeito anti-incrustante. Os testes microbiológicos realizados a filmes de tinta da formulação preparada evidenciaram resultados encorajadores, filmes de tinta contendo MC's com 20% e 40% (m/m) de Ecomea encapsulado apresentaram atividade biocida, seguindo-se MC's com 20% (m/m) de Ecomea imobilizado. Foram também realizados testes de lixiviação de placas revestidas com tinta contendo MC's, em água do mar artificial, sendo que após cerca de 30 dias não foi detetada qualquer atividade biocida nessas águas. Este resultado está associado à baixa concentração de biocida presente nas águas de lixiviação, em quantidade insuficiente para ser detetado. Além disso, e a fim de se provar o conceito, em condições reais e/ou simuladas, as placas revestidas serão testadas, num futuro próximo, em aquários marinhos e no mar Atlântico.

*Palavras-chave:* Bioincrustação, Imobilização de biocidas, Microencapsulação, Polimerização interfacial, Poliuretano-poliureia, Tintas anti-incrustantes.

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Abstract

The main goal of this dissertation was to provide a newly and “environmentally friendly” antifouling solution for biofouling control/prevention. The main idea was to immobilize biocides, Irgarol and Ecomea, within microcapsules (MC's) of polyurethane-polyurea. Two main strategies have been followed: a) The encapsulation of biocides in order to provide a controlled release of the biocide in a protected surface, and by this way reducing the side effects of a continuous and not controlled releasing of biocidal agents into the environment; b) The immobilization of biocides within the shell of microcapsules, thus acting as antifoulants by contact, and avoiding at the same time the releasing of toxic agents in the environment. These biocidal microcapsules were synthesized through a microemulsion method combined with interfacial polymerization, after the optimization of several experimental parameters, in order to achieve biocidal MC's with suitable properties to be applied as antifoulants additives.

The immobilization of higher biocides contents (> 20 wt.%) seems to degrade some of the MC's properties. Nonetheless, promising biocidal MC's have been achieved, in particular those prepared with 20 wt.% of biocides. Microbiological analysis demonstrated that all developed biocidal MC's containing Ecomea exhibit bioactivity, however depending on the medium and the encapsulated biocide content. For simulated seawater and purified water (*MilliQ*) biocidal MC's were only bioactive for biocide contents higher than 10 wt.%. For Irgarol biocide, a suitable microorganism could not be found, in order to validate its bio-effect at a lab scale.

The promising biocidal MC's were incorporated into a biocide free polyurethane and silicone based marine paints (provided by HEMPEL, SA) and the resulting formulations were used to coat PVC plates, in order to assess the bioactivity or antifouling effect of the resulting coatings. Microbiological analysis on paint films of those prepared formulations evidenced some encouraging results, paint films containing MC's with encapsulated Ecomea at 20wt.% or 40wt.% showed the highest biocide activity, followed by 20 wt.% of immobilized Ecomea. Leaching tests of the coated plates in artificial seawater have also been performed, however after 30 days no biocide release could be detected in the seawater. This fact suggests a low biocide concentration in the leaching waters, not enough to be detected. In addition, and in order to prove the concept in real and/or simulated conditions, coated plates will be in a near future tested in seawater aquariums and in the Atlantic sea.

*Keywords:* Biofouling, Biocides immobilization, Microencapsulation, Interfacial polymerization, Polyurethane-Polyurea, Antifouling paints.

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*



# Índice de Conteúdos

|          |                                                                                                   |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.       | Introdução .....                                                                                  | 1  |
| 1.1.     | A dimensão do problema da bioincrustação industrial .....                                         | 1  |
| 1.2.     | Enquadramento e principais objetivos .....                                                        | 3  |
| 1.3.     | Estrutura da dissertação .....                                                                    | 3  |
| 2.       | Estado da Arte .....                                                                              | 5  |
| 2.1.     | Bioincrustação marinha.....                                                                       | 5  |
| 2.1.1.   | Controlo/prevenção da bioincrustação.....                                                         | 6  |
| 2.2.     | Microencapsulação .....                                                                           | 7  |
| 2.2.1.   | Material encapsulante .....                                                                       | 8  |
| 2.2.2.   | Material encapsulado .....                                                                        | 9  |
| 2.2.3.   | Métodos de microencapsulação.....                                                                 | 9  |
| 2.2.4.   | Polimerização interfacial .....                                                                   | 10 |
| 2.2.5.   | Poliuretanos e poliureias .....                                                                   | 12 |
| 2.2.6.   | Mecanismo de libertação do material encapsulado .....                                             | 13 |
| 2.2.7.   | Aplicações .....                                                                                  | 14 |
| 2.3.     | Tintas.....                                                                                       | 15 |
| 2.3.1.   | Características gerais e classificação de tintas .....                                            | 17 |
| 2.3.2.   | Tintas anti-incrustantes (tintas marítimas) .....                                                 | 20 |
| 3.       | Métodos e procedimentos experimentais.....                                                        | 23 |
| 3.1.     | Microencapsulação de biocidas.....                                                                | 23 |
| 3.1.1.   | Produção de microcápsulas .....                                                                   | 24 |
| 3.1.2.   | Caracterização de microcápsulas .....                                                             | 26 |
| 3.1.2.1. | Microscopia ótica.....                                                                            | 26 |
| 3.1.2.2. | Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) .....                                                  | 26 |
| 3.1.2.3. | Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....                    | 27 |
| 3.1.2.4. | Testes de lixiviação de microcápsulas .....                                                       | 29 |
| 3.1.2.5. | Testes microbiológicos de microcápsulas.....                                                      | 30 |
| 3.2.     | Incorporação de microcápsulas numa matriz polimérica (tintas marítimas).....                      | 31 |
| 3.2.1.   | Testes de lixiviação em placas revestidas com tinta marítima contendo microcápsulas biocidas..... | 32 |
| 3.2.2.   | Testes microbiológicos em filmes poliméricos.....                                                 | 34 |
| 4.       | Resultados e discussão.....                                                                       | 36 |
| 4.1.     | Microencapsulação de biocidas.....                                                                | 36 |
| 4.1.1.   | Produção de microcápsulas .....                                                                   | 36 |
| 4.1.2.   | Caracterização de microcápsulas .....                                                             | 46 |
| 4.1.2.1. | Microscopia ótica.....                                                                            | 46 |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV) .....                                                                                         | 50  |
| 4.1.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....                                                           | 53  |
| 4.1.2.4. Testes de lixiviação e microbiológicos de microcápsulas .....                                                                            | 63  |
| 4.2. Incorporação de microcápsulas numa matriz polimérica (tintas marítimas).....                                                                 | 67  |
| 4.2.1. Testes de lixiviação e microbiológicos em filmes de tinta marítima contendo<br>microcápsulas biocidas .....                                | 69  |
| 5. Conclusões e Trabalho futuro.....                                                                                                              | 72  |
| 6. Referências bibliográficas.....                                                                                                                | 74  |
| Anexos.....                                                                                                                                       | A-1 |
| A.1. Ficha técnica do Econea.....                                                                                                                 | A-1 |
| A.2. Ficha técnica do Irgarol.....                                                                                                                | A-3 |
| A.3. Estruturas moleculares dos tensoativos .....                                                                                                 | A-7 |
| A.4. Espectros de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) de compostos/<br>reagentes usados para a síntese de microcápsulas ..... | A-8 |

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Bioincrustação no casco de um navio [3] .....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1  |
| Figura 2.1. Organismos marinhos incrustantes [Adaptado de 10] .....                                                                                                                                                                                                                                                           | 5  |
| Figura 2.2. (1) - Estrutura química do biocida ECONEA ( <i>Tralopyril</i> : 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrole-3-carbonitrilo), N° CAS: 122454-29-9); (2) – Estrutura química do biocida IRGAROL ( <i>N-terc-butil- N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina</i> , N° CAS: 28159- 98-0)..... | 6  |
| Figura 2.3. Estrutura de uma microcápsula (à esquerda) e de uma microsfera (à direita) .....                                                                                                                                                                                                                                  | 8  |
| Figura 2.4. Tipos de microemulsões. (1) Microemulsão água-em-óleo (A/O); (2) Microemulsão óleo-em-água (O/A).....                                                                                                                                                                                                             | 11 |
| Figura 2.5. Etapas do método de polimerização interfacial [Adaptado de 18].....                                                                                                                                                                                                                                               | 12 |
| Figura 2.6. Aplicação dos revestimentos marítimos a nível mundial em 2012 [45] .....                                                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| Figura 2.7. Composição básica das tintas [Adaptado de 42].....                                                                                                                                                                                                                                                                | 18 |
| Figura 2.8. Mecanismo de ação dos revestimentos de matriz solúvel e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12] .....                                                                                                                                                                 | 21 |
| Figura 2.9. Mecanismo de ação dos revestimentos de matriz insolúvel e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12] .....                                                                                                                                                               | 21 |
| Figura 2.10. Mecanismo de ação dos revestimentos de “auto-polimento” e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12] .....                                                                                                                                                              | 22 |
| Figura 3.1. Esquematização da produção e caracterização das microcápsulas biocidas .....                                                                                                                                                                                                                                      | 23 |
| Figura 3.2. Esquematização da aplicação das microcápsulas biocidas desenvolvidas em tintas marítimas e respetiva caracterização.....                                                                                                                                                                                          | 23 |
| Figura 3.3. Representação dos dois métodos usados: biocida encapsulado no núcleo da microcápsula e biocida imobilizado na membrana polimérica da microcápsula.....                                                                                                                                                            | 24 |
| Figura 3.4. Microscópio ótico A. Kruss – MSZ 5600. ....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 26 |
| Figura 3.5. Microscópio eletrónico de varrimento JEOL 7001F (JEOL, Tóquio, Japão).....                                                                                                                                                                                                                                        | 27 |
| Figura 3.6. Espectrómetro Nicolet 5700 FTIR (à esquerda) e espectrómetro Nexus Thermo Nicolet FTIR (à direita) .....                                                                                                                                                                                                          | 28 |
| Figura 3.7. Microcápsulas biocidas em lixiviação em água do mar artificial.....                                                                                                                                                                                                                                               | 29 |
| Figura 3.8. Exemplo de placas de PVC revestidas com tinta de base poliuretano, contendo microcápsulas 40E1, para testes de lixiviação (6x3cm) e testes microbiológicos (2x2cm).....                                                                                                                                           | 32 |
| Figura 3.9. Testes de lixiviação das placas de PVC (6x3cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano, contendo microcápsulas biocidas.....                                                                                                                                                                            | 33 |
| Figura 4.1. Amostra de uma microemulsão obtida a 5000 rpm .....                                                                                                                                                                                                                                                               | 37 |
| Figura 4.2. Microcápsulas 20E1 obtidas a 600 rpm (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas a 800 rpm (à direita) .....                                                                                                                                                                                                        | 37 |
| Figura 4.3. Microcápsulas 20E3 obtidas a 55-60°C (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas a 70°C (à direita).....                                                                                                                                                                                                            | 38 |
| Figura 4.4. Microcápsulas 20E1 obtidas para o rácio 1 (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas para o rácio 2 (à direita).....                                                                                                                                                                                               | 39 |
| Figura 4.5. Microcápsulas 20I obtidas para o rácio 1 (à esquerda) e microcápsulas 20I obtidas para o rácio 2 (à direita) .....                                                                                                                                                                                                | 39 |

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.6. Microcápsulas 40E3 dispersas em etanol (à esquerda) e microcápsulas 40E3 dispersas em tolueno (à direita) .....                                                         | 41 |
| Figura 4.7. Microcápsulas 20E1 obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas com DC193 (à direita).....                                                             | 42 |
| Figura 4.8. Microcápsulas 20E3 obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas com DC193 (à direita).....                                                             | 42 |
| Figura 4.9. Microcápsulas 20EM obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20EM obtidas com DC193 (à direita).....                                                             | 42 |
| Figura 4.10. Microcápsulas 20E20I obtidas com SPAN 80 e TWEEN 85 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I obtidas com SPAN 80 e DC193 (à direita) .....                                  | 43 |
| Figura 4.11. Microcápsulas 20E3 obtidas com 7,40% (m/m) de DC193 na fase aquosa (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas com 5,65% (m/m) de DC193 na fase aquosa (à direita) ..... | 45 |
| Figura 4.12. Microcápsulas 40E1 obtidas com 2,83% (m/m) de DC193 na fase aquosa (à esquerda) e microcápsulas 40E1 obtidas com 1,43% (m/m) de DC193 na fase aquosa (à direita).....  | 45 |
| Figura 4.13. Formação da microemulsão na síntese de microcápsulas 20E3 .....                                                                                                        | 47 |
| Figura 4.14. Formação (fase de polimerização) das microcápsulas 20E3 .....                                                                                                          | 47 |
| Figura 4.15. Microcápsulas de Referência (1) (à esquerda) e microcápsulas de Referência (2) (à direita).....                                                                        | 47 |
| Figura 4.16. Microcápsulas 10E1 (à esquerda) e microcápsulas 10E10I (à direita). .....                                                                                              | 48 |
| Figura 4.17. Microcápsulas 20E1 (à esquerda) e microcápsulas 20E3 (à direita). .....                                                                                                | 48 |
| Figura 4.18. Microcápsulas 20I (à esquerda) e microcápsulas 40E1 (à direita). .....                                                                                                 | 48 |
| Figura 4.19. Microcápsulas 40E3 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I (à direita). .....                                                                                              | 48 |
| Figura 4.20. Microcápsulas de Referência (3). .....                                                                                                                                 | 49 |
| Figura 4.21. Microcápsulas 20EM (à esquerda) e microcápsulas 20IM (à direita).....                                                                                                  | 49 |
| Figura 4.22. Econe comercial observado por microscopia eletrônica de varrimento. ....                                                                                               | 50 |
| Figura 4.23. Microcápsulas 10E1 observadas por microscopia eletrônica de varrimento.....                                                                                            | 51 |
| Figura 4.24. Microcápsulas 10E10I observadas por microscopia eletrônica de varrimento.....                                                                                          | 51 |
| Figura 4.25. Microcápsulas 20E1 observadas por microscopia eletrônica de varrimento.....                                                                                            | 51 |
| Figura 4.26. Microcápsulas 20E3 (à esquerda) e microcápsulas 20I (à direita) observadas por microscopia eletrônica de varrimento .....                                              | 52 |
| Figura 4.27. Microcápsulas 20EM (à esquerda) e microcápsulas 40E1 (à direita) observadas por microscopia eletrônica de varrimento .....                                             | 52 |
| Figura 4.28. Microcápsulas 40E3 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I (à direita) observadas por microscopia eletrônica de varrimento .....                                           | 53 |
| Figura 4.29. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Econe comercial.....                                                                            | 54 |
| Figura 4.30. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Irgarol comercial.....                                                                          | 54 |
| Figura 4.31. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas de Referência (1).....                                                           | 55 |
| Figura 4.32. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas de Referência (2).....                                                           | 56 |
| Figura 4.33. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20E1, 40E1, de referência (1) e do biocida. ...                                  | 58 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 4.34. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20E3, 40E3, de referência (3) e do biocida.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 59   |
| Figura 4.35. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20E1, 20E3, 40E1 e 40E3.....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 60   |
| Figura 4.36. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20I, referência (1) e do biocida. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 61   |
| Figura 4.37. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20E1, 20I e 20E20I.....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 62   |
| Figura 4.38. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) das microcápsulas 20EM, de referência (3) e do biocida modificado.....                                                                                                                                                                                                                                                        | 63   |
| Figura 4.39. Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às microcápsulas biocidas em água do mar artificial (à esquerda) e em água <i>MilliQ</i> (à direita).....                                                                                                                                                                                                                            | 64   |
| Figura 4.40. Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às microcápsulas biocidas em dimetilsulfóxido (DMSO).....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 65   |
| Figura 4.41. Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados aos lixiviados das microcápsulas biocidas após 24 horas (à esquerda) e após cerca de 30 dias (à direita).....                                                                                                                                                                                                                        | 67   |
| Figura 4.42. Placa de PVC (6x3 cm) revestida com tinta de referência (tinta marítima de base poliuretano sem microcápsulas) e placa de PVC (6x3 cm) revestida com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas de referência (microcápsulas sem biocida) (à esquerda) e placas de PVC (6x3 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas biocidas (à direita)..... | 68   |
| Figura 4.43. Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às águas de lixiviação das placas de PVC (6x3 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas biocidas.....                                                                                                                                                                                             | 69   |
| Figura 4.44. Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados aos filmes de tinta contendo microcápsulas, em água do mar artificial (à esquerda) e em dimetilsulfóxido (DMSO) (à direita).....                                                                                                                                                                                                     | 71   |
| Figura A-1. Estrutura molecular do DC193.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | A-7  |
| Figura A-2. Estrutura molecular do SPAN 80.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | A-7  |
| Figura A-3. Estrutura molecular do TWEEN 85.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | A-7  |
| Figura A-4. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do tolueno.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | A-8  |
| Figura A-5. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Ongronat 2500®.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | A-9  |
| Figura A-6. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) da n-metilpirrolidona (NMP).....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | A-9  |
| Figura A-7. Espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do dietilenoglicol (DEG).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | A-10 |

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1. Métodos de microencapsulação [Adaptado de 18].....                                                                                                                                 | 10 |
| Tabela 2.2. Aplicações de biocidas microencapsulados em revestimentos anti-incrustantes ...                                                                                                    | 15 |
| Tabela 2.3. Componentes básicos das tintas e suas funções principais [48].....                                                                                                                 | 18 |
| Tabela 3.1. Microcápsulas biocidas sintetizadas .....                                                                                                                                          | 25 |
| Tabela 3.2. Teor de microcápsulas na solução de água do mar artificial e teor de biocida nas microcápsulas .....                                                                               | 30 |
| Tabela 3.3. Massas das microcápsulas utilizadas para os testes microbiológicos .....                                                                                                           | 31 |
| Tabela 3.4. Composição em microcápsulas e biocida nas diferentes formulações de tinta de base poliuretano usadas no revestimento de placas de PVC (6x3cm e 2x2cm).....                         | 32 |
| Tabela 3.5. Teor de microcápsulas e de biocida nas placas de PVC 6x3cm (base poliuretano).....                                                                                                 | 33 |
| Tabela 3.6. Massas dos filmes de tinta contendo microcápsulas biocidas utilizadas para os testes microbiológicos .....                                                                         | 35 |
| Tabela 4.1. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1: influência da velocidade de rotação .....                                                                            | 37 |
| Tabela 4.2. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E3: influência da temperatura da reação .....                                                                            | 38 |
| Tabela 4.3. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1 e 20I: influência do rácio em volume entre as fases dispersante e dispersa .....                                      | 40 |
| Tabela 4.4. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 40E3: influência do solvente de suporte .....                                                                              | 41 |
| Tabela 4.5. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1, 20E3, 20EM e 20E20I: influência dos tipos de tensoativo. ....                                                        | 43 |
| Tabela 4.6. Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E3 e 40E1: influência da quantidade de tensoativo .....                                                                  | 45 |
| Tabela 4.7. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Econe comercial [54]. ....                                                                       | 54 |
| Tabela 4.8. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Irgarol comercial [54] .....                                                                     | 55 |
| Tabela 4.9. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) representado na Figura 4.31 [54, 58] .....                                                          | 55 |
| Tabela 4.10. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) representado na Figura 4.32 [54, 58] .....                                                         | 57 |
| Tabela 4.11. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) representado na Figura 4.33 [54, 58] .....                                                         | 58 |
| Tabela 4.12. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) representado na Figura 4.34 [54, 58] .....                                                         | 59 |
| Tabela 4.13. Halos de inibição para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> obtidos para as microcápsulas em diferentes meios .....                                                            | 64 |
| Tabela 4.14. Meios de lixiviação das microcápsulas analisadas nos testes microbiológicos.....                                                                                                  | 66 |
| Tabela 4.15. Halos de inibição para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> obtidos para os lixiviados das microcápsulas após 24 horas e após cerca de 30 dias.....                            | 66 |
| Tabela 4.16. Halos de inibição para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> obtidos para as águas de lixiviação das placas revestidas com tinta marítima contendo microcápsulas biocidas ..... | 69 |



|                                                                                                                                                                       |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabela 4.17. Halos de inibição para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> obtidos para os filmes de tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas ..... | 70   |
| Tabela A-1. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do tolueno [54]. .....                                                     | A-8  |
| Tabela A-2. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do Ongronat 2500® [54]. .....                                              | A-9  |
| Tabela A-3. Análise do espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) da n-metilpirrolidona (NMP) [54]. .....                                    | A-10 |
| Tabela A-4. Análise espectro de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do dietilenoglicol (DEG) [54]. .....                                          | A-10 |

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

## Lista de abreviaturas

A – Água

Ac – Acetona

A/O – Água-em-óleo

DEG – Dietilenoglicol

DMSO - Dimetilsulfóxido

E – Etanol

HLB – Balanço hidrófilo-lipofílico

OMI – Organização Marítima Internacional

MC's – Microcápsulas

NMP – N-metilpirrolidona

O – Ongronat 2500<sup>®</sup>

O/A – Óleo-em-água

PU – Poliuretano

PVC – Policloreto de vinilo

Tol - Tolueno

TBT – Tributil-estanho

*Esta página foi deixada intencionalmente em branco.*

# 1. Introdução

## 1.1. A dimensão do problema da bioincrustação industrial

A bioincrustação (*biofouling*) é definida como a adesão e crescimento de organismos aquáticos sob superfícies em contacto com a água [1].

Desde há muitos anos atrás que a incrustação biológica representa um dos mais graves problemas na indústria naval, dado que a sua acumulação nos cascos dos navios promove a sua deterioração bem como a introdução de espécies invasivas, podendo causar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos [2].

Efeitos subsequentes que advêm da bioincrustação no transporte marítimo são por exemplo:

(i) consumo de combustível elevado, porque o aumento da resistência de atrito devido à incrustação faz com que o casco do navio se torne mais áspero e mais pesado. A título de exemplo, um navio sem um revestimento anti-incrustante pode conduzir a um aumento no seu consumo de combustível na ordem dos 40%, podendo chegar aos 70% em viagens de longo percurso. Com o aumento do consumo de combustível, aumentam as emissões dos gases de efeito de estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ), o que poderá causar um grande impacto no meio ambiente [2, 3]. A Organização Marítima Internacional (OMI) estima que as emissões de  $\text{CO}_2$  associadas ao elevado consumo de combustível do transporte marítimo global e sob cenários mais extremos podem duplicar em 2030, o que causará um grande impacto no meio ambiente [1, 4];

(ii) aumento da frequência das operações de reparação e manutenção do casco, desperdiçando-se recursos quando são aplicadas medidas corretivas. Por outro lado, durante o processo de manutenção é ainda emitida uma grande quantidade de substâncias tóxicas para o mar [2];

(iii) aumento da corrosão do casco do navio, devido à deterioração do revestimento superficial de proteção [2].

Face ao exposto, têm sido realizados esforços no sentido de combater e prevenir a bioincrustação marinha. Na Figura 1.1 ilustra-se um casco de um navio afetado pela bioincrustação.



**Figura 1.1** – Bioincrustação no casco de um navio [3].

A forma mais comum de impedir a bioincrustação faz-se recorrendo à incorporação de biocidas na formulação das tintas, e desde cedo que esta estratégia tem vindo a ser seguida, originando vários métodos que visam combater este problema. O desenvolvimento da solução mais revolucionária ocorreu por volta de 1960, consistindo em tintas à base de tributílo-estanho (TBT), devido à sua elevada eficácia anti-incrustante e versatilidade. Este biocida foi considerado o antivegetativo mais eficaz,

permitindo uma limpeza eficiente até cinco anos, levando a economias operacionais significativas. No entanto, embora o TBT seja muito eficaz, é persistente no meio ambiente e a sua toxicidade provou ser deveras prejudicial ao ecossistema marinho, devido à sua lenta degradação. Como resultado, a utilização do TBT em tintas anti-incrustantes foi globalmente banida pela OMI desde 2008 [3]. Desde a sua proibição, vários esforços têm sido feitos para preencher a lacuna deixada por este biocida, que conduziu ao desenvolvimento de uma nova geração de revestimentos anti-incrustantes isentos de derivados de TBT, tais como os compostos de cobre, que se caracterizaram por serem eficazes contra cracas, vermes tubulares e a maioria das algas. Contudo, a atuação isolada destes agentes de cobre não se revelou eficiente para combater a incrustação marinha, tornando-se necessário desenvolver tintas anti-incrustantes de maior espectro de ação, tendo conduzido, à utilização de biocidas como reforço, tais como o Diuron e Irgarol 1051 [4-6]. Todavia, um dos principais problemas associados às tintas anti-incrustantes, continua a ser o seu mecanismo de ação, que se baseia na libertação de elevadas concentrações de biocidas potencialmente tóxicos e bioacumuláveis no meio marinho, podendo deste modo, os seus efeitos nocivos abrangerem os organismos alvo (ex: bactérias, algas e moluscos) como também os organismos inofensivos, traduzindo-se em consequências sérias para o ecossistema marinho. Por esta razão, a legislação a nível mundial tem vindo a impor limitações crescentes sobre o uso de biocidas, a fim de proteger o meio ambiente [7]. Neste contexto, surgem então, novas tecnologias isentas de biocidas, em particular polímeros à base de flúor e silicones, que parecem possuir propriedades peculiares de anti-aderência desejadas para promover o efeito anti-incrustante. No entanto o elevado custo e as débeis propriedades mecânicas destes revestimentos têm causado um impacto não totalmente satisfatório [1, 2].

Deste modo, uma grande variedade de novas tecnologias está a ser explorada para combater a incrustação biológica de uma forma eficiente e ambientalmente amigável. De entre estas, especial atenção tem sido dada à microencapsulação de agentes biocidas com o intuito de prolongar e promover um maior controlo na libertação destes agentes nas superfícies dos filmes poliméricos.

Nos últimos anos, a encapsulação de biocidas tem-se mostrado muito promissora no controlo e prevenção da bioincrustação. Exemplos disso são os recentes trabalhos desenvolvidos, por exemplo por *M. A. Trojer et al.* [8], onde biocidas como Medetomidina e 4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT) são encapsulados em MC's de Polimetacrilato de metilo (PMMA) e por *S. Jämsä et al.* [9], onde se procede à imobilização de 4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT) e 3-iodo-2-propinilbutilcarbamato (IPBC) em MC's de polietilenoimina (PEI). Ambos os trabalhos recorrem à encapsulação de biocidas para aplicação em tintas anti-incrustantes. Outros exemplos de encapsulação de biocidas, em particular para tintas anti-incrustantes, podem-se encontrar na secção 2.2.7. Contudo muito se encontra por desenvolver, nomeadamente a libertação controlada de biocidas atualmente em uso, com vista a um desempenho mais duradouro das tintas de proteção e a um menor impacto no ambiente. Neste trabalho, seguiram-se duas estratégias inovadoras de combate à bioincrustação, através da encapsulação de Econeá, biocida recentemente introduzido no mercado e de elevado potencial, e de Irgarol que está a sofrer restrições no seu uso, devido à sua toxicidade. A segunda estratégia e que se revela bastante inovadora é a imobilização dos biocidas na membrana polimérica das microcápsulas, o que pode controlar e diminuir a quantidade libertada de biocida para o meio marítimo.

## 1.2. Enquadramento e principais objetivos

Teve-se como principal objetivo deste trabalho para dissertação a microencapsulação de biocidas comerciais de reconhecido efeito anti-incrustante, designadamente o ECONEA e o IRGAROL, para promover não só um maior controlo da sua libertação, bem como explorar a sua potencial imobilização na própria constituição da microcápsula (microcápsula biocida). Estas vias de imobilização de biocidas por encapsulação em microcápsulas surgem como uma abordagem promissora, que pode superar alguns problemas associados às formas mais tradicionais de incorporação do agente anti-incrustante numa matriz polimérica. Em particular, a sua potencial imobilização na própria constituição da microcápsula constitui uma inovação na área, pois evita a total libertação do biocida para o meio aquático permitindo o efeito biocida por contacto, e como tal, pode vir a constituir uma alternativa “amiga do ambiente”.

A microencapsulação de biocidas em alternativa a biocidas dispersos livremente na tinta é ainda uma forma de proteção dos biocidas contra potenciais degradações (microbianas), bem como de controlo da quantidade libertada para o meio ambiente, prolongando o tempo de vida útil do efeito biocida no revestimento anti-incrustante e consequentemente o efeito de proteção da superfície (ex: casco de navio).

O método de microencapsulação utilizado neste trabalho para a produção de MC's foi a microemulsão/ polimerização interfacial. Esta técnica foi selecionada por promover a formação de MC's de elevada resistência mecânica e estabilidade, logo difíceis de quebrar, e sendo o objetivo posterior a sua introdução em revestimento poliméricos, faz todo o sentido serem resistentes e estáveis. Para a imobilização de biocidas em microcápsulas foram seguidas duas estratégias distintas, uma das estratégias envolve a encapsulação direta do biocida na microcápsula, a segunda envolve a sua fixação por ligação química na matriz polimérica da microcápsula. Neste processo de desenvolvimento de MC's com efeito biocida foram otimizados vários parâmetros e condições experimentais com a finalidade de se produzir microcápsulas com as propriedades desejadas. Com a obtenção destas microcápsulas, contendo o agente biocida, procedeu-se à sua caracterização. As principais técnicas utilizadas para a caracterização das microcápsulas desenvolvidas foram: microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento (MEV), testes de lixiviação e testes microbiológicos. Com base nesta caracterização foram selecionadas as microcápsulas consideradas mais promissoras, sendo estas posteriormente introduzidas na formulação base de tintas anti-incrustantes (de base poliuretano), livres do agente biocida, com o intuito de avaliar se contendo as MC's, os filmes de tinta obtidos possuíam efeito biocida, protegendo os navios da bioincrustação durante um longo período de tempo.

## 1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se estruturada de acordo com os seguintes capítulos:

O capítulo 2 pretende ilustrar a dimensão do problema que é a bioincrustação, apresentando ainda as principais estratégias convencionais para o seu controlo/prevenção. Neste capítulo também se faz particular referência à microencapsulação como estratégia de encapsulamento de agentes biocidas,

fazendo-se uma breve descrição sobre o material encapsulante, o material encapsulado, métodos de microencapsulação, e suas aplicações. Por último faz-se referência às tintas num âmbito geral, descrevendo as características gerais e classificação das mesmas, com especial foco nas tintas marítimas anti-incrustantes.

No capítulo 3 descrevem-se os procedimentos experimentais desenvolvidos para a produção de microcápsulas à escala laboratorial e sua posterior incorporação em tintas marítimas.

O capítulo 4 expõe os principais resultados obtidos e respetiva discussão.

Em última análise, no capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões e os trabalhos futuros a serem desenvolvidos neste campo, e por fim no capítulo 6 encontram-se as principais referências consultadas.



## 2. Estado da Arte

### 2.1. Bioincrustação marinha

A bioincrustação marinha define-se como um processo dinâmico complexo, resultante da colonização ou do crescimento de bactérias, algas e/ou invertebrados sob superfícies submersas e/ou em contacto com a água, sejam elas naturais (como por exemplo, rochas, madeiras, outros organismos, etc.) ou feitas pelo homem (cais, plataformas, cascos de navios, bóias, etc.). Sabe-se que cerca de 4000 espécies podem colonizar superfícies em meio marinho [1].

A bioincrustação depende de vários fatores do meio onde se desenvolve (ex: substrato, nutrientes, temperatura, pH, sais dissolvidos, salinidade, concentração de oxigénio, etc.) [1].

A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 2.1, a gama diversificada de organismos representativos da bioincrustação e o tempo necessário para a colonização da superfície causada por organismos incrustantes.

A bioincrustação é também precursora da deterioração e/ou corrosão dos cascos dos navios fazendo com que exista rugosidade de superfície nos cascos, o que aumenta a resistência por fricção na deslocação dos navios, estima-se que na ordem dos 40%, isso faz com que mais energia seja requerida para manter a mesma velocidade de movimento, refletindo-se num aumento do consumo de combustível. Tendo em conta que o consumo de combustível é uma das maiores frações de custo na operação de navios, chegando a 50% do custo total, traduz-se num impacto económico muito significativo para o transporte marítimo. Por outro lado, o aumento do consumo de combustível conduz ao aumento das emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera, tais como o CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, podendo constituir um risco para a saúde humana e para o meio ambiente. Para além de facilitar a deterioração dos cascos dos navios por biocorrosão, a bioincrustação promove também a introdução de espécies invasivas através dos diferentes oceanos, podendo causar um impacto negativo nos ecossistemas aquáticos [3, 7, 11, 12].

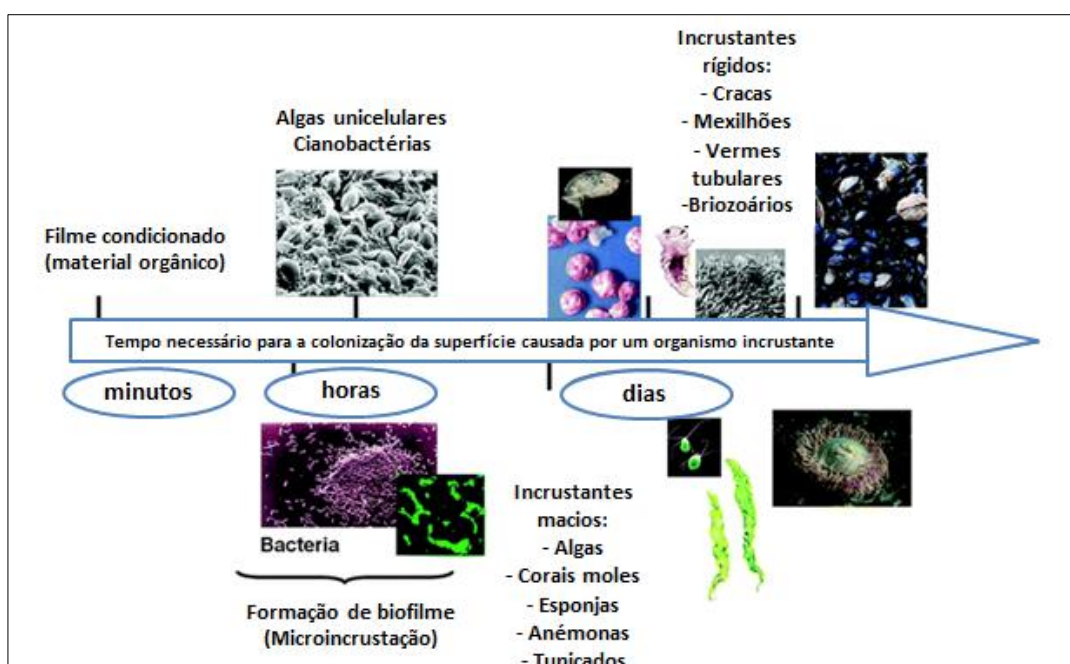


Figura 2.1 – Organismos marinhos incrustantes [Adaptado de 10].

O impacto causado pela bioincrustação é algo preocupante o que faz com que haja uma crescente preocupação em mitigar este efeito, passando por aplicar estratégias “amigas do ambiente” mas igualmente eficazes no combate à bioincrustação [3].

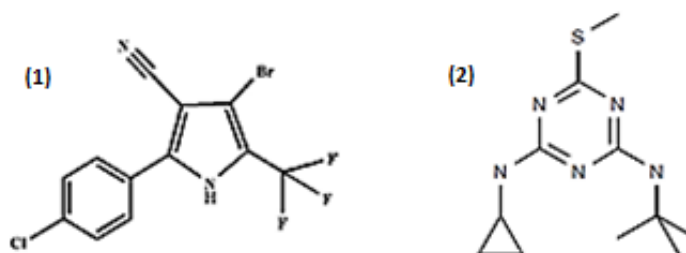
### 2.1.1. Controlo/prevenção da bioincrustação

A bioincrustação é cada vez mais um problema de grande dimensão que depende de diversos parâmetros, tais como a temperatura e salinidade da água, luz, geografia, profundidade ou mesmo, por exemplo, da velocidade do navio. Geralmente, a incrustação biológica é mais agressiva em áreas em que a temperatura da água é mais elevada, uma vez que é a condição predominante para a criação e crescimento de organismos incrustantes. Todos estes fatores, dificilmente podem ser contornados, sendo necessário desenvolver métodos baratos e amigos do ambiente para resolver este problema [2].

A forma mais comum de controlar/prevenir a bioincrustação é incorporar biocidas (anti-incrustantes) na tinta. Os biocidas são produtos químicos usados para inibir o crescimento de microrganismos que são prejudiciais à saúde humana ou animal, ou que causam danos materiais naturais ou manufacturados. A sua especificidade alvo é um dilema complexo, dado que biocidas altamente específicos só afetarão um espectro estreito de organismos incrustantes, já biocidas não específicos e com toxicidade ampla afetarão organismos não-alvo. Exemplos de biocidas que são atualmente incorporados na formulação de tintas anti-incrustantes, essencialmente marítimas, são a Medetomidina, Sea-Nine, Irgarol, Econea, entre outros, sendo o Econea e o Irgarol os aplicados neste trabalho.

O Econea é um agente anti-incrustante que possui uma excelente estabilidade, baixa solubilidade em água e uma taxa de libertação reduzida, contribuindo assim para uma libertação lenta na matriz da tinta [Ficha técnica, Anexo A.1].

O Irgarol é um algicida formulado especificamente para uso em revestimentos anti-incrustantes marinhos, inibidor específico e eficaz no controlo da bioincrustação de superfícies causadas por algas marinhas. Possui baixa solubilidade em água e a sua taxa de libertação é lenta permitindo adquirir uma boa ação anti-incrustante [Ficha técnica, Anexo A.2].



**Figura 2.2** – (1) - Estrutura química do biocida Econea (*Tralopyril*: 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1H-pirrole-3-carbonitrilo, N<sup>o</sup> CAS: 122454-29-9); (2) – Estrutura química do biocida Irgarol (*N-terc-butil- N-ciclopropil-6-(metiltio)-1,3,5-triazina-2,4-diamina*, N<sup>o</sup> CAS: 28159- 98-0).

Contudo, um dos principais problemas das tintas anti-incrustantes convencionais é o fraco controlo na libertação dos agentes anti-incrustantes, bem como a potencial degradação destes agentes na tinta, o que poderá resultar numa perda da função anti-incrustante do revestimento, antes do tempo de vida

a que se destina. Uma alternativa para alcançar os tempos de vida útil necessários é a utilização de elevadas quantidades de biocidas no revestimento, mas tal pode não ser economicamente, nem ambientalmente aceitável, pois a sua toxicidade e acumulação nos meios aquáticos conduz a efeitos adversos. Assim, tem havido uma pressão exaustiva no sentido da redução da excessiva libertação e/ou exposição destes agentes tóxicos, ou mesmo da restrição ao seu uso [8].

Deste modo, várias investigações têm sido feitas com o intuito de compreender o problema e criar novas metodologias anti-incrustantes. Uma descrição mais detalhada dos métodos atualmente utilizados na indústria marítima encontra-se na subsecção 2.3.2. Um método relativamente recente, e no qual se foca todo este trabalho, consiste na encapsulação de biocidas em microcápsulas, prevenindo a sua degradação e permitindo que uma concentração inibitória mínima seja mantida na superfície do revestimento, durante um período prolongado de tempo, o que permite controlar a quantidade libertada para o meio ambiente, aumentando assim o efeito anti-incrustante [9, 13, 14]. De referir que uma libertação controlada do biocida da microcápsula assegura a presença de uma quantidade constante de biocida na matriz da tinta, sendo esta a suficiente para manter o desejado efeito biocida [15, 16]. A microencapsulação pode resolver tanto o problema da libertação prematura como a questão da compatibilidade ao usar vários biocidas na formulação. A taxa de libertação dos biocidas a partir do revestimento é determinada pela libertação lenta a partir das microcápsulas para a matriz de revestimento circundante [16, 17].

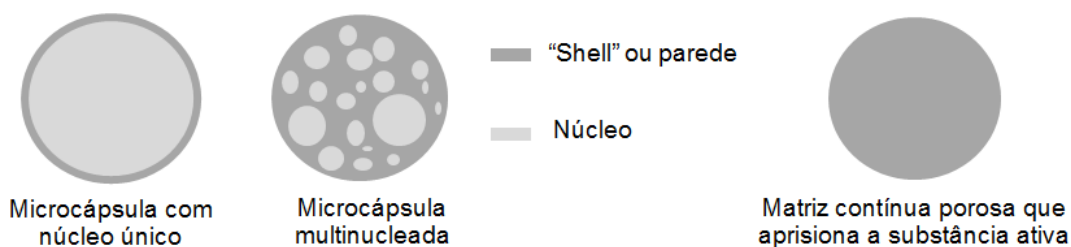
Neste trabalho pretende-se encapsular dois biocidas diferentes, Econea e Irgarol, que são atualmente aplicados livremente na matriz polimérica das tintas, e também, a possibilidade de promover a imobilização destes biocidas na parede das microcápsulas, atuando neste caso por contacto. Ambas as estratégias seguidas são inovadoras, em particular a estratégia de imobilização de biocidas na parede das MC's, que se pode revelar bastante promissora na área.

## **2.2. Microencapsulação**

A microencapsulação é uma tecnologia muito promissora nos dias que correm e que se baseia em isolar substâncias, que podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, dentro de uma membrana polimérica. Esta tecnologia é utilizada principalmente para efeitos de proteção da substância a encapsular das condições do meio externo (ex: humidade, luz, interações com outros compostos que possam danificar ou reagir com o material encapsulado) e libertação controlada do seu conteúdo, aumentando o seu tempo de vida útil [18-20].

A microencapsulação envolve um conjunto de técnicas específicas que permitem a preparação de partículas funcionais, constituídas por um material encapsulante (contido na membrana polimérica) e um material encapsulado (contido no núcleo). Do processo de microencapsulação resulta a formação de microesferas e microcápsulas. As microesferas são partículas compactas constituídas por uma rede polimérica na qual a substância a encapsular (substância ativa) se encontra dispersa por toda a matriz (porosa), as microcápsulas são partículas constituídas por um núcleo interno que contém a substância ativa e que se encontra envolvido por uma camada de polímero (membrana polimérica). As microcápsulas podem ser mononucleadas, quando são constituídas por um único núcleo, ou polinucleadas, quando apresentam mais do que um núcleo no interior do invólucro [18-21].

A Figura 2.3 representa a estrutura de uma microesfera e de uma microcápsula.



**Figura 2.3** – Estrutura de uma microcápsula (à esquerda) e de uma microesfera (à direita).

A utilização das microcápsulas tem uma série de vantagens interessantes, para além das já referidas, como por exemplo: - aumento da estabilidade, quando se trata de um material sensível ao ambiente; - melhor capacidade de processamento (melhor solubilidade, dispersibilidade, fluidez); - tempo de vida útil superior; - evita reações de degradação (desidratação, oxidação) do material encapsulado; - permite obter uma libertação mais controlada desse material; - manipulação mais segura e conveniente de materiais tóxicos; - e separação de componentes incompatíveis, entre outros [22].

### 2.2.1. Material encapsulante

Um ponto importante na produção de um produto microencapsulado é a escolha do material encapsulante. Este pode ser um polímero, que deve ser selecionado em função das propriedades físico-químicas do material encapsulado, do método de formação das microcápsulas e da aplicação pretendida. De referir ainda que, a estrutura do invólucro (ex: espessura, porosidade, resistência mecânica) influencia o comportamento da libertação do material encapsulado [19].

A eficiência das microcápsulas depende de diversos fatores e, em particular no caso do material encapsulante, pode-se considerar como propriedades que regem a eficiência das microcápsulas as seguintes: baixa viscosidade para concentrações elevadas; fácil manipulação durante o processo de produção; pouco higroscópicas, e deste modo prevenir a aglomeração; inerte para com o material a ser encapsulado; capacidade de selar e reter o material encapsulado dentro da estrutura da cápsula; libertar completamente o solvente ou outros materiais utilizados durante o processo de encapsulação; proporcionar a máxima proteção do seu conteúdo, ou material retido, contra condições adversas, tais como luz, pH, oxigénio, ingredientes reativos; ser económico e possuir as propriedades desejadas para uma libertação controlada do material encapsulado. O material encapsulante dever ser insolúvel e não reativo com o núcleo, com vista a uma maior estabilidade do produto [19, 23].

De entre os materiais mais utilizados como encapsulantes incluem-se: - carboidratos (ex: amido, dextrinas, açúcar, xarope de milho); - celulosas (ex: carboximetilcelulose, etil-celulose, metil-celulose, acetilcelulose, nitrocelulose); - lípidos (ex: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicérides e diglicérides, óleos e gorduras hidrogenados); - proteínas (ex: glúten, caseína, gelatina e albumina, e algumas fontes alternativas recentes como a quitosana extraída da casca de crustáceos e as proteínas do soro de leite), entre outros [18, 19, 22].

### **2.2.2. Material encapsulado**

Os materiais que constituem o núcleo das microcápsulas podem existir sob a forma de um sólido, líquido ou gás e são utilizados na maioria das vezes sob a forma de uma solução, dispersão ou emulsão. A compatibilidade do material do núcleo com o material do invólucro é um critério importante para melhorar a eficiência da microencapsulação, sendo que o pré-tratamento do material do núcleo é muitas vezes realizado para melhorar essa compatibilidade. O tamanho do material do núcleo também desempenha um papel importante para a difusão, permeabilidade ou aplicações de libertação controlada. Dependendo da aplicação, uma ampla variedade de materiais podem ser encapsulados, incluindo compostos bioativos farmacêuticos, proteínas, pigmentos, corantes, pesticidas, monómeros, catalisadores, agentes de cura, retardadores de chama, plastificantes, entre outros. É o material do núcleo que determina a finalidade, funcionalidade e benefícios da utilização da microcápsula [18, 22, 24].

### **2.2.3. Métodos de microencapsulação**

A escolha do método mais adequado depende de vários aspetos, tais como das propriedades físico-químicas (principalmente, a solubilidade), da composição do material encapsulante e a encapsular, da aplicação pretendida, do mecanismo de libertação do material encapsulado, do tamanho das microcápsulas, entre outros. O objetivo é ser um método simples, económico, rápido e fácil de reproduzir à escala industrial [19].

Existem numerosas tecnologias para a obtenção de microcápsulas. Em geral, as técnicas de microencapsulação estão divididas em dois grupos básicos, ou seja, químicas e físicas, com o último subdividido em técnicas físico-mecânicas e físico-químicas. A principal diferença entre os métodos existentes está no tipo de aprisionamento do material a encapsular pelo material encapsulante [18, 19]. Alguns dos principais processos de microencapsulação estão resumidos na Tabela 2.1. De salientar que irá ser dada particular importância ao método de Polimerização Interfacial, visto ser esta a técnica utilizada neste trabalho. A escolha desta técnica residuiu no facto de se conseguirem obter microcápsulas com significativa resistência mecânica e térmica e, logo, uma maior versatilidade de aplicação, bem como permitir controlar a morfologia e a espessura da membrana polimérica através da seleção dos monómeros mais apropriados e do controlo dos vários parâmetros reacionais.

**Tabela 2.1** - Métodos de microencapsulação [Adaptado de 18].

| <b>Método de microencapsulação</b>              | <b>Estado do material do núcleo</b> | <b>Tamanho da partícula (µm)</b> |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| <b>Métodos Físicos</b>                          |                                     |                                  |
| <i>Spray drying</i>                             | Líquido/Sólido                      | 600                              |
| <i>Pan coating</i>                              | Sólido                              | 600-5000*                        |
| Leito fluidizado                                | Sólido                              | >100                             |
| Extrusão centrífuga com múltiplos orifícios     | Líquido/Sólido/Gasoso               | 125-3000                         |
| <b>Métodos Químicos</b>                         |                                     |                                  |
| Inclusão molecular                              | Líquido/Sólido                      | 1-500                            |
| Polimerização interfacial                       | Líquido                             | 5-50                             |
| <b>Métodos Físico-Químicos</b>                  |                                     |                                  |
| Coacervação                                     | Líquido/Sólido                      | 3-5000*                          |
| Emulsificação seguida da evaporação do solvente | Líquido/Sólido                      | 5-5000*                          |
| Sol-Gel                                         | Líquido/Sólido                      | 0,5-500                          |

\*5000 µm não corresponde ao tamanho limite dado que este método também se aplica à macroencapsulação.

#### **2.2.4. Polimerização interfacial**

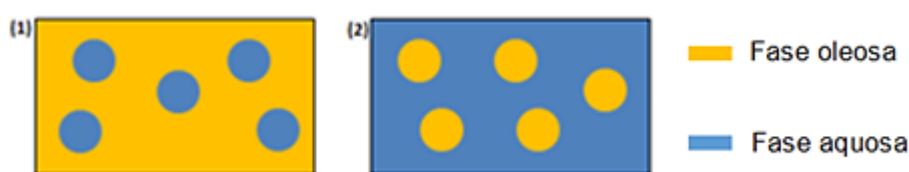
O método de Polimerização interfacial envolve uma reação de polimerização entre dois monómeros reativos na interface de duas fases imiscíveis, sendo que um monómero é solúvel na fase aquosa e o outro é solúvel na fase orgânica. A fase orgânica entra em contacto com a fase aquosa e os respetivos monómeros reagem rapidamente entre si na interface das fases aquosa e orgânica, levando deste modo à formação de uma membrana polimérica na superfície da gotícula [18-25].

Basicamente este método desenrola-se em três etapas:

- 1) Preparação de duas soluções, em que uma se designa de fase contínua/dispersante e que contém um solvente compatível com um dos monómeros que participam na reação, e uma outra que se designa de fase dispersa, que contém a substância a encapsular (líquido ou sólido), o monómero e um solvente compatível com esse monómero [18].
- 2) A mistura destas duas fases imiscíveis com a adição de um tensoativo conduz à formação de uma microemulsão estável. Uma microemulsão é definida como um sistema termodinamicamente estável e transparente de duas fases líquidas imiscíveis, normalmente água e óleo, onde a fase dispersa ou interna é dividida e distribuída numa fase contínua ou externa [26].

A propriedade mais importante de uma microemulsão é a sua estabilidade, sendo que para preparar uma microemulsão estável é necessário um terceiro componente, chamado de agente emulsionante/tensioativo. Um tensioativo é designado como um composto que tem a capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Este forma um filme interfacial em torno das “gotículas” dispersas, impedindo a floculação ou coalescência destas, através da criação de forças de repulsão entre as mesmas, promovendo a formação de uma microemulsão estável. Os tensioativos são tipicamente moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que contêm partes hidrófilas e hidrofóbicas [26, 27]. Deste modo, a formulação de microemulsões envolve geralmente a combinação de três componentes: óleo, água e tensioativo [26]. A mistura destes componentes (fase oleosa, fase aquosa e tensioativo) pode formar diferentes estruturas internas. A estrutura formada é influenciada pelas propriedades físico-químicas dos componentes utilizados e da razão entre estes [26, 27].

Quando as moléculas hidrossolúveis estão localizadas no interior de reduzidas gotículas esféricas de água e envolvidas por moléculas de tensioativos num meio contínuo de óleo, a fase aquosa é designada de fase interna, dispersa ou descontínua, ao passo a fase oleosa consiste na fase externa, dispersante ou contínua. Neste caso, estamos perante uma microemulsão do tipo água-em-óleo (A/O). Contrariamente, uma microemulsão do tipo óleo-em-água (O/A) ocorre quando as moléculas lipossolúveis estão localizadas no interior de reduzidas gotículas esféricas de óleo e envolvidas por moléculas de tensioativos num meio contínuo de água [26, 27]. A Figura 2.4 ilustra os dois tipos de microemulsões referidos.



**Figura 2.4** – Tipos de microemulsões. (1) Microemulsão água-em-óleo (A/O);  
(2) Microemulsão óleo-em-água (O/A).

Para selecionar o tensioativo mais adequado a utilizar recorre-se ao parâmetro balanço hidrófilo-lipofílico (HLB), que permite, dependendo do seu valor, reconhecer entre um tensioativo com maior afinidade para a fase aquosa ou para a fase orgânica, em função do tipo de microemulsão que se quer promover e estabilizar (O/A ou A/O). É de extrema importância conhecer o valor do HLB para uma boa seleção do tensioativo mais adequado à aplicação que se pretende. O valor do HLB é dado numa escala de 0 a 20 em que o 0 corresponde a tensioativos totalmente lipofílicos e 20 a tensioativos totalmente hidrófilos [28, 29].

Caso se pretenda estabilizar uma microemulsão A/O, pode-se incorporar um tensioativo na fase dispersante com um valor baixo de HLB (3 a 6), ou então incorporar um tensioativo na fase dispersa de valor elevado de HLB (8 a 18) [30].

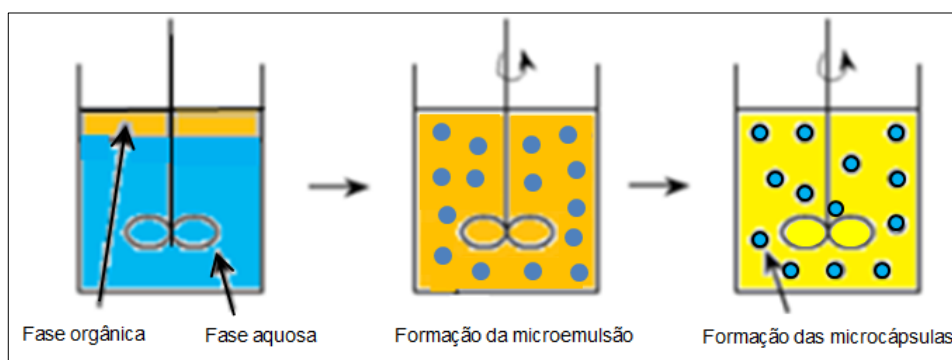
No presente trabalho, testaram-se três tensioativos diferentes: DC193, SPAN 80 e TWEEN 85 (estruturas moleculares dos tensioativos, Anexo A.3). O DC193 apresenta um valor de HLB de 12 [31], sendo por isso incorporado na fase dispersa, assim como o TWEEN 85 que possui um HLB de 11 [32],

já o SPAN 80, tem um HLB de 4,3 [32], sendo por isso incorporado na fase dispersante, isto tendo em conta que as microemulsões preparadas foram do tipo água-em-óleo (A/O).

De referir ainda que, a agitação da mistura (fase dispersante, fase dispersa e tensoativo) deve ser suficientemente forte para promover a estabilidade da microemulsão e evitar a agregação e coalescência das gotículas, antes de ocorrer a polimerização, passando lentamente a uma mistura viscosa e depois a uma dispersão de partículas sólidas (microcápsulas) na fase dispersante, ou no respetivo solvente (etapa 3).

3) Na terceira etapa ocorre a formação da membrana polimérica na interface das gotículas, conduzindo à formação das MC's. A formação da membrana polimérica depende de vários fatores, como por exemplo, do tempo e temperatura da reação, do uso de catalisadores, da natureza dos monómeros envolvidos na reação, rácio em volume das duas fases, velocidade de agitação, etc.). No âmbito deste trabalho a composição da parede das MC's é um polímero à base de poliuretano-poliureia.

Na Figura 2.5 apresenta-se um esquema com as diferentes etapas acima descritas.



**Figura 2.5** – Etapas do método de polimerização interfacial [Adaptado de 18].

Como já foi referido anteriormente uma das principais vantagens deste método reside na sua versatilidade nas matérias-primas (ex. monómeros), permitindo modelar as propriedades das MC's obtidas, tais como o tamanho e espessura da sua membrana, consoante a sua aplicação final. Contudo, este método também apresenta alguns inconvenientes que se terão de ter em conta aquando do desenvolvimento de novas cápsulas, tais como: a toxicidade, a possibilidade de ocorrerem reações secundárias com os monómeros, originando outros produtos, a complexidade e velocidade de reação, que muitas vezes pode ser demasiado elevada ou demasiado reduzida, afetando a reprodutibilidade dos produtos obtidos, agregação das microcápsulas obtidas, etc. De salientar que estas desvantagens podem ser superadas por otimização do processo [16, 25].

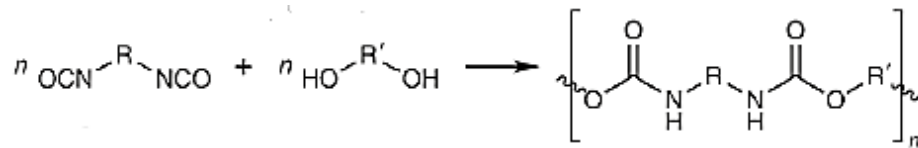
### 2.2.5. Poliuretanos e poliureias

Como foi referido anteriormente, a parede das microcápsulas é constituída por poliuretano-poliureia, sendo estes polímeros uns dos mais investigados no que diz respeito a processos de microencapsulação [19].

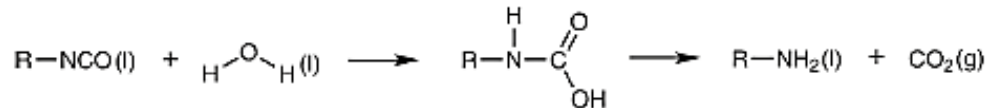
Os poliuretanos (PU) constituem uma classe muito importante no setor dos polímeros e são utilizados para a produção de um grande número de produtos.



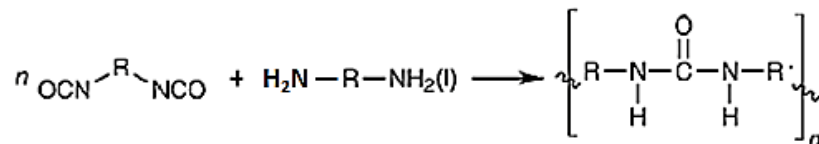
Industrialmente, os PU são produzidos a partir da reação de um diisocianato com um polioliol, através da interação entre o grupo funcional isocianato (-N=C=O) do diisocianato e o grupo funcional hidroxilo (OH) do polioliol, formando a ligação uretano -O-CO-NH- [33].



Quando a reação ocorre entre o grupo isocianato e a água forma-se o ácido carbâmico (intermediário) que se decompõe, originando as aminas, com libertação de dióxido de carbono [33].



Na reação de polimerização, quando o diol é substituído por uma diamina obtém-se a poliureia [33].



Às formulações de PU podem ser adicionados catalisadores, agentes de cura, e outros aditivos que melhorem as propriedades e a estrutura do polímero formado e/ou acelerem a reação. As propriedades dos PU (ex: estabilidade, resistência mecânica) dependem principalmente da escolha do polioliol e do diisocianato [34, 35].

Neste trabalho teve-se como um dos principais objetivos desenvolver MC's com uma membrana polimérica que possua resistência mecânica e que permita o seu posterior manuseamento sem causar danos, em particular, aquando da sua incorporação em formulações de tintas anti-incrustantes, permitindo contudo, uma libertação controlada do seu conteúdo, isto é, do biocida encapsulado nas microcápsulas, e/ou imobilização do biocida na estrutura da sua membrana polimérica, atuando neste caso por contacto. Deste modo, é necessário um certo grau de reticulação e rigidez da parede das MC's, o qual é tanto maior quanto maior a funcionalidade dos isocianatos e polióis empregues na formulação.

### 2.2.6. Mecanismo de libertação do material encapsulado

Qualquer uma das técnicas referenciadas na subsecção 2.2.3 permite que o núcleo esteja isolado do meio externo, de modo a obter um perfil de libertação desejado do material encapsulado.

Assim, é possível que a libertação do material do núcleo ocorra no momento pretendido, na quantidade certa e no período de tempo adequado [18].

O conteúdo das microcápsulas pode ser libertado através da rutura mecânica, por ação da temperatura e do pH, pela solubilidade no meio, através da biodegradação e também por difusão [19].

Existem diversos fatores que interferem na velocidade de libertação do conteúdo da microcápsula, estando estes relacionados com a interação entre o material encapsulado e o material encapsulante. Exemplos destes fatores são, a volatilidade do material do núcleo, a proporção entre o núcleo e o material encapsulante (i.e. a espessura da parede), a viscosidade, e a natureza da parede (composição, porosidade, etc.). De salientar que quando o agente encapsulante é hidrossolúvel a

libertação do conteúdo do núcleo é, geralmente, rápida, dado que se atinge o equilíbrio químico com mais facilidade, devido à presença constante de humidade na atmosfera. Já quando o agente encapsulante é hidrofóbico, a libertação é mais lenta [18].

Na prática, na maior parte dos casos, não existe um mecanismo dominante responsável para libertação do material encapsulado, mas sim uma combinação de dois ou vários mecanismos que atuam simultaneamente, para isso, existem quatro modelos teóricos que explicam a libertação do conteúdo da microcápsula. O primeiro considera a existência de um mecanismo de disparo que inicia a libertação, onde segundo este modelo, o disparo é acionado através de fatores tais como o calor, a luz, o pH e possíveis degradações químicas da microcápsula. O segundo modelo assume que a parede da microcápsula atua como um reservatório, considerando uma taxa de libertação constante. O terceiro modelo pressupõe a migração através da parede da microcápsula, todavia considera um efeito adicional de libertação causado por pequenos rompimentos desta, fazendo com que o seu conteúdo seja libertado. Por fim, o quarto modelo considera que a parede é como uma membrana semipermeável e seletiva para diferentes massas moleculares de compostos [18, 19, 23].

No presente trabalho, pretende-se imobilizar biocidas no núcleo das MC's, e deste modo, é esperado um efeito biocida por difusão e/ou imobilizar biocidas na estrutura polimérica das MC's, e neste caso, a ação biocida será por contacto.

### **2.2.7. Aplicações**

No ano de 1930 foram feitas as primeiras tentativas de aplicação da técnica de microencapsulação, todavia só em 1954 é que surgiu o primeiro processo de microencapsulação, desenvolvido pela empresa norte americana, *National Cash Register*, que se baseou na imobilização de pigmentos em papel [18]. Este papel apresentava uma fina camada de microcápsulas contendo um pigmento, que era libertado das MC's por efeito de pressão, ou seja, quando se pressionava a ponta do lápis na superfície do papel, rompendo a membrana das MC's [18]. O sucesso deste produto despertou o interesse na investigação da microencapsulação em diversas áreas. Atualmente, esta técnica é largamente utilizada no setor farmacêutico, alimentar, agrícola, na área dos cosméticos, na indústria do papel, em isolantes, adesivos, revestimentos anti-corrosivos, etc. [18, 19, 23]. Nos últimos anos tem-se referido a encapsulação de biocidas como um método muito promissor para a prevenção da bioincrustação. Na Tabela 2.2 encontram-se alguns exemplos de biocidas encapsulados para aplicação em tintas anti-incrustantes. A encapsulação de biocidas constitui um dos objetivos deste trabalho, com o intuito de aumentar a eficiência biocida, através da proteção dos biocidas do ambiente químico agressivo da matriz da tinta, prolongando assim o tempo de vida do biocida no revestimento, bem como controlar a sua libertação para o meio aquático e subsequentemente prolongar a sua função anti-incrustante [36].

Por outro lado, e que constitui outra inovação deste trabalho, é a possibilidade de promover a imobilização de biocidas na parede das microcápsulas, atuando neste caso por contacto. Esta nova estratégia, que evita a libertação total do biocida, bem como a obtenção de uma libertação mais controlada de atuais biocidas que atuam por simples libertação da matriz polimérica (tintas), será uma vantagem significativa e que vai ao encontro das estratégias "amigas do ambiente".

**Tabela 2.2** - Aplicações de biocidas microencapsulados em revestimentos anti-incrustantes.

| <b>Método de encapsulamento</b>                                                      | <b>Material encapsulado (agente biocida)</b>                                                      | <b>Material encapsulante</b>                                                                                   | <b>Aplicação das MC's (tipo de tinta)</b>                                   | <b>Referência</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Coacervação:<br>1) Método de separação de fase interna<br>2) Método de emulsão dupla | Medetomidina;<br>4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT)                                 | Poli(metacrilato de metilo – PMMA                                                                              | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes (tinta de base solvente) | [8]               |
| Polimerização interfacial                                                            | 1) 4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT);<br>2) 3-iodo-2-propinilbutilcarbamato (IPBC) | Poli(etileno)iminas ramificadas (PEIs);<br>1) Amino-ureia-formaldeído;<br>2) Poli(metacrilato de metilo - PMMA | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes                          | [9]               |
| Sol-Gel                                                                              | 3-iodo-2-propinilbutilcarbamato (IPBC)                                                            | Sílica                                                                                                         | Tintas para madeira-revestimentos anti-incrustantes                         | [15]              |
| Emulsificação seguida da evaporação do solvente                                      | Medetomidina                                                                                      | Poli(metacrilato de metilo – PMMA                                                                              | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes                          | [16]              |
| Técnica de auto montagem camada-a-camada (LBL)                                       | Cloreto de benzil-dimetil-dodecil-amónia (BDMDAC)                                                 | Poliestireno                                                                                                   | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes                          | [37]              |
| Sol-Gel                                                                              | 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e 4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT)                    | Sílica                                                                                                         | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes                          | [38]              |
| Coacervação: Método de separação de fase interna                                     | 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT)                                                               | Poli(metacrilato de metilo – PMMA                                                                              | Revestimentos anti-incrustantes                                             | [39]              |
| Polimerização interfacial                                                            | 4,5- dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona (DCOIT)                                                  | Poli(acetato de vinilo) - PVA                                                                                  | Tintas marítimas – revestimentos anti-incrustantes                          | [40]              |
| Emulsificação seguida da evaporação do solvente                                      | Piritionato de zinco e Irgarol                                                                    | Poli(metacrilato de metilo – PMMA, poliestireno, poli(cloreto de vinilo), etil-celulose                        | Tintas para exteriores (incluem tintas marítimas) e interiores              | [41]              |

### 2.3. Tintas

Tendo em conta que o tema desta dissertação passa pela prova do conceito através da incorporação das microcápsulas desenvolvidas, com propriedades biocidas, em tintas anti-incrustantes, acaba por ser essencial fazer uma breve introdução sobre as tintas num âmbito geral, descrevendo as características gerais e classificação das mesmas, com especial foco para as tintas marítimas anti-incrustantes.

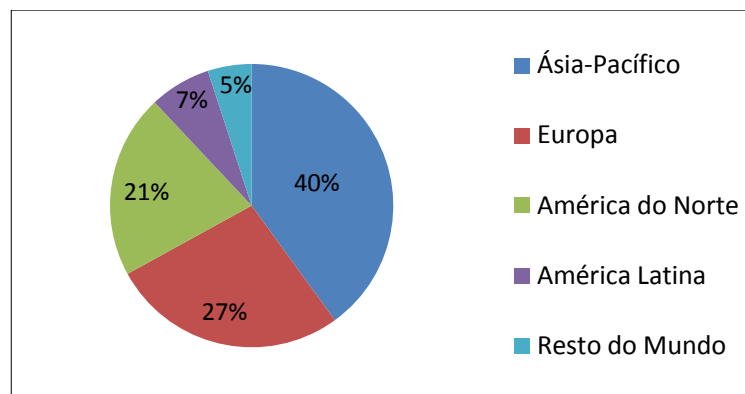
A utilização de tintas pelo Homem remonta ao Período Paleolítico, quando os homens primitivos começaram a pintar figuras nas paredes das cavernas para fins decorativos. Com o passar dos anos novas invenções têm surgido, incluindo novas formulações, entre outros aperfeiçoamentos e inovações, sendo que nos últimos anos a tecnologia das tintas tem sofrido uma mudança drástica devido à introdução de regulamentos que visam a proteção do ambiente, saúde e segurança da população, como por exemplo regulamentos relacionados com partículas de pó e decapagem abrasiva, emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) e materiais perigosos como o chumbo e outros metais pesados. Por outro lado, as relações custo/benefício também se tornaram mais importantes num mercado mundial cada vez mais competitivo [42, 43].

Os fabricantes de tintas são obrigados a formular os seus produtos por forma a cumprir com os novos e futuros regulamentos, o que tem conduzido ao desenvolvimento de uma larga gama de materiais de pintura de alta tecnologia, que são mais sensíveis à preparação das superfícies e às técnicas ambientais de aplicação. A indústria de tintas investiu fortemente na investigação e desenvolvimento de produtos com menor impacto no ambiente e na saúde humana, passando na sua maioria pela alteração da composição dos respetivos sistemas. Por exemplo, o teor de solventes nas tintas tem sido substancialmente reduzido, sendo muitas das vezes as tintas de base aquosa mais requisitadas em substituição das tintas de base solvente, existindo mesmo alguns produtos isentos de solvente, tais como as tintas em pó e algumas de cura UV [42, 43].

Atualmente, as tintas, vernizes ou produtos similares são utilizados com diferentes objetivos, seja por razões de decoração ou para melhorar o aspeto estético de superfícies ou objetos, para a proteção da superfície usada como substrato (ex: corrosão), ou ainda por razões especiais como o melhoramento das condições ambientais ou de segurança pela utilização ou introdução de características específicas (tais como: efeitos anti-incrustantes, resistência mecânica, resistência química, etc.) [42, 43].

Fazendo agora um breve estudo de mercado verifica-se que a indústria de tintas evoluiu muito nos últimos anos, atendendo às necessidades do mercado global. Deste modo, tem-se investido na pesquisa e inovação que conduzem a novas criações, acompanhando as principais tendências internacionais que se lançam constantemente no mercado, oferecendo produtos de grande qualidade e “amigos do ambiente”.

No que diz respeito aos revestimentos marítimos (tintas marítimas), estes têm maior aplicação na Ásia-Pacífico de acordo com os dados estimados e ilustrados na Figura 2.6. Isto deve-se principalmente à expansão do comércio global através de rotas marítimas, aumentando a construção de novos navios, e também o facto de existir um grande número de navios em doca seca. Tudo isto faz com que a Ásia-Pacífico esteja a liderar o mercado de revestimentos marinhos. Os principais países que contribuem para a indústria de revestimentos marinhos na Ásia-Pacífico são a China, o Japão e a Coreia do Sul. Em 2019 estima-se que a junção destes três países corresponda a aproximadamente 85% do consumo de revestimentos marinhos na Ásia-Pacífico e a mais de 65% ao nível do mercado mundial [44].



**Figura 2.6** – Aplicação dos revestimentos marítimos a nível mundial em 2012 [45].

Atualmente, os analistas preveem que o Mercado Global de Revestimentos Marítimos cresça cerca de 11,29% no período de 2013-2018. Um dos fatores fundamentais que contribuem para este crescimento é a expansão do mercado de petróleo e gás. Este mercado também tem vindo a assistir a uma crescente preferência dos consumidores por produtos “amigos do ambiente”, no entanto as restritas normas ambientais representam um desafio para o crescimento deste mercado [46].

### 2.3.1. Características gerais e classificação de tintas

A norma ISO 4618 define *tinta* como “-um produto de pintura pigmentado que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca que tem propriedades protetoras, decorativas ou técnicas específicas”. Noutros contextos, o termo *tinta* é geralmente usado para distinguir formulações de revestimentos líquidos dos revestimentos em pó. Não interessa como o revestimento é curado, como é aplicado, que outros componentes contem, se é líquido ou pó ou se tem base solvente, base aquosa ou é livre de solventes, será sempre denominada de *tinta* [42].

As tintas são compostas fundamentalmente por duas fases: um extrato seco e um veículo volátil. Cada uma destas fases inclui diferentes componentes, que interagem física e quimicamente entre si, conferindo à tinta as propriedades necessárias para um bom desempenho de acordo com a função desejada [42, 47].

As resinas, os pigmentos e os aditivos constituem a parte sólida numa tinta, designada por extrato seco. O veículo volátil é o componente líquido da formulação, constituído por solventes e diluentes, que se evaporam durante o processo de secagem e cura [42, 47].

Existem quatro componentes que estão presentes na maioria das tintas, conforme se representa na Figura 2.7 e se explicita a sua função na Tabela 2.3. Destes componentes, os solventes e as resinas estão presentes em maior teor, representando os restantes componentes uma pequena percentagem na totalidade da composição da tinta [42].



**Figura 2.7** – Composição básica típica das tintas [Adaptado de 42].

**Tabela 2.3** - Componentes básicos das tintas e suas funções principais [48].

| <b>Componente</b> | <b>Função</b>                                                            |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>Solvente</b>   | Ajuste da viscosidade, secagem                                           |
| <b>Resina</b>     | Flexibilidade, brilho, secagem, dureza, aderência, resistência           |
| <b>Pigmento</b>   | Endurecimento da película, brilho, resistência a abrasão e à radiação UV |
| <b>Aditivo</b>    | Antipele, Anti-sedimentante, Nivelante, Antiespumante                    |

Uma tinta é preparada por mistura de uma determinada resina ou combinação de resinas, um solvente ou mistura de solventes e frequentemente aditivos e pigmentos. Esta mistura é feita segundo uma formulação específica, de modo que aquando da aplicação da tinta e depois de corretamente curada, possa adquirir determinadas características de desempenho e apresentar propriedades físicas específicas, como por exemplo: dureza, cor, resistência à tração, adesão e brilho [42].

A vasta diversidade de formulações de produtos para revestimentos de superfícies existentes no mercado, com distintas aplicações e com as mais variadas características, permite ter produtos adaptáveis a diversas condições e para diferentes fins. Quando se pretende especificar um determinado produto de pintura recorre-se geralmente a um dos tipos de classificação usuais e que têm por base: a natureza do solvente, a natureza do ligante ou o fim a que se destinam.

- Classificação baseada na natureza do solvente

Quanto à natureza do solvente, as tintas podem dividir-se em dois grupos principais:

- Tintas com solvente aquoso – neste grupo incluem-se as tintas de emulsão aquosas (também chamadas de “tintas plásticas”) e todas as tintas aquosas que tenham resinas sintéticas (como as tintas de água acrílicas ou vinílicas e os esmaltes aquosos em geral). As tintas de base aquosa usam principalmente água para dispersar as resinas, embora possam também conter algum solvente. Podem ser usadas resinas incompatíveis com a água desde que sofram previamente uma modificação química. As tintas aquosas têm como propriedades principais não serem combustíveis e não serem

tóxicas, por outro lado carecem de tempos de secagem longos e têm uma elevada tensão superficial, sendo por vezes contra indicadas para aplicação em superfícies de baixa tensão [42, 49].

- Tintas com solvente não aquoso – neste grupo estão incluídas todas as tintas líquidas não-aquosas, as tintas com solvente (tintas acrílicas, vinílicas, epoxídicas, poliuretano e de borracha), as tintas sem solvente e as tintas em pó. As tintas de base solvente são combustíveis, explosivas e tóxicas. A variedade dos solventes utilizados (hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, éteres, ésteres, cetonas) permite a formulação de produtos com diversas aplicações e com maior resistência às alterações ambientais, nomeadamente climáticas [42, 49].

De salientar que nas últimas décadas, as tintas de base aquosa estão a substituir as tintas de base solvente devido aos componentes voláteis empregues nestas, trazendo riscos para a saúde [21].

- Classificação baseada na natureza do ligante

A classificação de acordo com a natureza do ligante da formulação da tinta é a mais utilizada, tendo em conta que o ligante é o componente mais importante numa formulação de tinta, pois determina em particular o método de aplicação, a secagem, o comportamento de endurecimento, a aderência ao substrato, as propriedades mecânicas, de resistência química e resistência à intempérie [50, 51].

De acordo com o tipo de ligante as tintas podem dividir-se em [42]:

- Tintas acrílicas
- Tintas alquídicas, oleosas e oleorresinosas de secagem ao ar;
- Tintas betuminosas;
- Tintas de borracha natural, sintética, modificada ou não;
- Tintas epoxídicas;
- Tintas nitrocelulósicas;
- Tintas de poliésteres;
- Tintas de poliuretano;
- Tintas de silicone;
- Tintas vinílicas.

- Classificação baseada no fim a que se destinam

As tintas são designadas pelo tipo de utilização que têm na sua estrutura/aplicação, sendo as mais frequentes [42]:

- Tintas plásticas;
- Tintas industriais;
- Tintas marítimas;
- Tintas para estruturas metálicas;
- Tintas decorativas;
- Tintas de acabamento (esmaltes);
- Tintas de elevada resistência química;

### 2.3.2. Tintas anti-incrustantes (tintas marítimas)

As tintas anti-incrustantes (*antifouling paints*) são desenvolvidas com a função de difundirem ou dissolverem lentamente um agente biocida que previne a fixação ou o crescimento de organismos incrustantes nas superfícies submersas [12].

É importante salientar que os diferentes parâmetros da água do mar influenciam de forma direta o desempenho de tintas anti-incrustantes. Exemplos desses parâmetros são, a salinidade, que influencia a dissolução de partículas utilizadas como biocidas, ou a temperatura da água do mar, que afeta a velocidade de todas as reações químicas, velocidade de dissolução e processos de transporte [3, 52].

O uso de revestimentos poliméricos tem sido um dos métodos mais aplicados a nível industrial, com o intuito de proteger as superfícies, em resultado da sua simplicidade, eficiência, versatilidade e aplicabilidade aos mais variados tipos de substratos. Em particular, a geração mais revolucionária de tintas anti-incrustantes em aplicações marinhas ocorreu por volta dos anos 60, com o aparecimento de tintas incluindo como biocidas compostos organometálicos de estanho, mais especificamente o tributil-estanho (TBT) devido à sua elevada eficiência e versatilidade, o que permitiu reduzir substancialmente os custos operacionais associados à manutenção e ao consumo de combustível na indústria do transporte marítimo. Todavia, com o passar dos anos verificou-se que a toxicidade e a persistência do TBT no meio aquático estava a ter efeitos nocivos nos ecossistemas marinhos, o que conduziu à sua proibição, tendo sido totalmente banido pela Organização Marítima Internacional (OMI) desde 2008 na União Europeia, bem como em vários outros países a nível mundial [1, 2].

Desde então, vários esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver novas tecnologias e estratégias ao nível dos revestimentos poliméricos. Recentemente tem surgido uma nova geração de revestimentos poliméricos não-tóxicos, que são classificados em função do tipo de propriedades selecionadas para a sua classificação, como o grupo alvo de organismos, o mecanismo de ação química, física, ou físico-química. De maneira a simplificar as alternativas não tóxicas ou “amigas do ambiente” existentes no mercado e/ou em desenvolvimento, foi proposto a seguinte classificação dos principais tipos de revestimento [1, 2]:

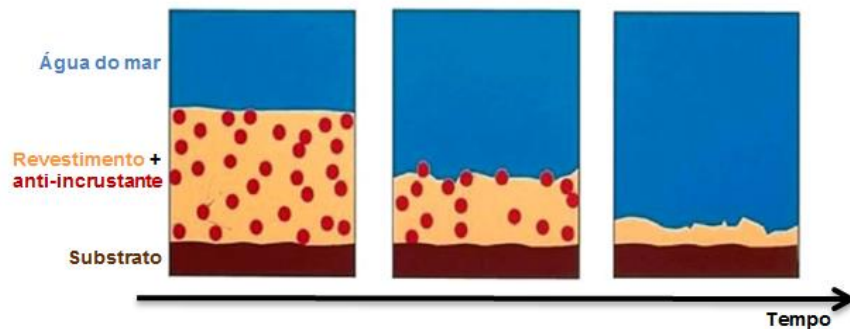
- Revestimentos químicos bioativos: atuam por um mecanismo químico para a inibição ou eliminação de organismos, através do uso de agentes biocidas ou bioativos.
- Revestimentos não biocidas: inibem ou limitam a adesão de organismos envolvendo mecanismos de ação física, sem a inclusão na sua formulação de qualquer tipo de agente biocida.
- Revestimentos híbridos: combinam vários mecanismos ou estratégias por forma a encontrar alternativas que permitam obter revestimentos mais eficazes.

Os revestimentos químicos bioativos são do tipo dos revestimentos usados neste trabalho, por isso, merecem uma descrição mais pormenorizada. Este tipo de revestimentos pode ser classificado em dois métodos principais: lixiviação controlada e revestimento que atuam por contacto [1].

No que diz respeito ao método de lixiviação controlada, as tecnologias atualmente comercializadas, particularmente em aplicações marinhas, atuam por três mecanismos distintos [1]:

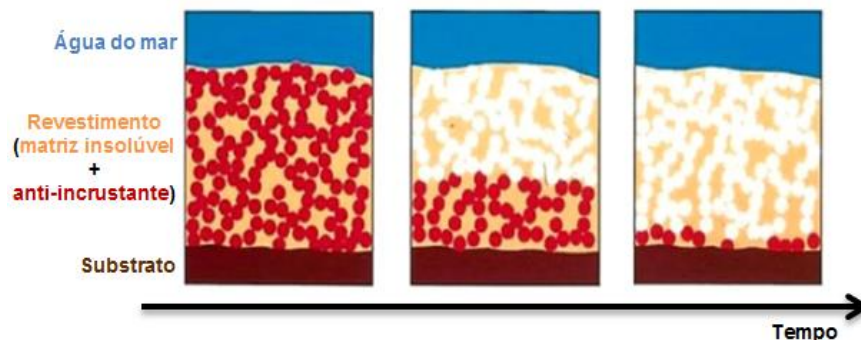


1) Matriz polimérica solúvel – são revestimentos compostos por ligantes poliméricos que se dissolvem lentamente na água, formando uma camada fina que facilmente liberta os biocidas retidos na matriz. Quando a velocidade do navio aumenta, esta camada diminui o que conduz a um aumento da taxa de libertação. Por outro lado, em condições estacionárias, a colonização dos organismos incrustantes é acentuada e os sais insolúveis podem bloquear os poros do revestimento, o que conseqüentemente diminui a taxa de libertação dos biocidas. Contudo, estes revestimentos são menos resistentes que os revestimentos de matriz polimérica insolúvel devido à sua fragilidade e instabilidade à oxidação, e conseqüentemente o tempo de vida deste tipo de revestimentos é curto (12 a 15 meses) [1, 2, 12].



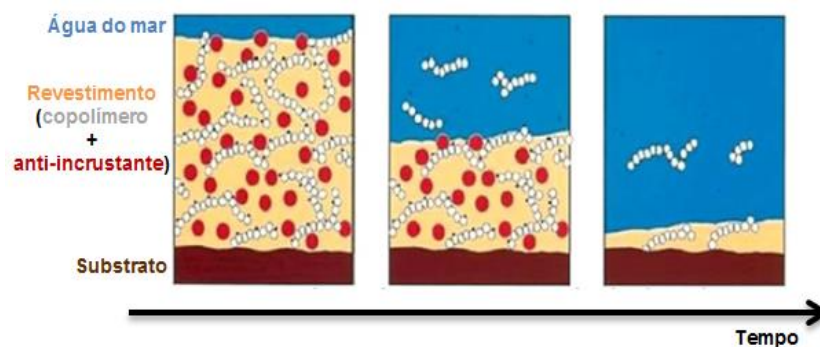
**Figura 2.8** – Mecanismo de ação dos revestimentos de matriz solúvel e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12].

2) Matriz polimérica insolúvel – são revestimentos compostos por polímeros insolúveis em água, por exemplo, à base de acrílicos, vinílicos ou epóxidos. Quando o revestimento é imerso em água do mar, forma-se uma camada multiporosa que permite uma maior penetração da água e conseqüentemente a libertação do agente biocida que se encontra na matriz polimérica. Por sua vez, o espaço vazio deixado pelo agente biocida, vai alterar a rugosidade da superfície, entrando no revestimento contaminantes da água do mar, o que conduz à redução do tempo de vida deste tipo de revestimento. Dependendo das condições a que estão expostos, a duração deste tipo de revestimentos é entre 12 a 24 meses, o que limita a sua aplicação em alguns tipos de navios. A vantagem deste tipo de revestimento é a elevada resistência mecânica e estabilidade à oxidação e à degradação fotoquímica [1, 2, 12].



**Figura 2.9** – Mecanismo de ação dos revestimentos de matriz insolúvel e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12].

3) Revestimentos de “auto-polimento” (*self-polishing coatings – SPC*) – são polímeros que produzem uma microcamada solúvel, através de um mecanismo de “hidrólise” lenta e controlada por grupos laterais de cadeias copoliméricas, o que resulta numa libertação controlada do agente biocida contidos na matriz. Tendo em conta que os revestimentos de matriz solúvel e insolúvel têm algumas desvantagens, os revestimentos de “auto-polimento” surgem como alternativa promissora, para um melhor controlo na lixiviação do biocida [1, 12].



**Figura 2.10** – Mecanismo de ação dos revestimentos de “auto-polimento” e a sua perda de eficiência ao longo do período operacional do navio [Adaptado de 12].

Uma das principais desvantagens destes três tipos de revestimentos é o facto de envolver lixiviação de agentes químicos para o meio aquático, cuja ação não é totalmente compreendida. Por outro lado, são agentes de ação restrita a algumas espécies de organismos, sendo habitualmente combinados com outros agente bioativos, com o intuito de alargar a sua gama de ação. Como alternativa tem-se investido na introdução de agentes anti-incrustantes naturais (*natural antifoulants – NPA’s*). De salientar que compostos à base de furanonas têm demonstrado efeitos anti-incrustantes potenciais, assim como a Capsaicina, componente ativo das pimentas. Contudo, apesar dos benefícios ambientais inerentes ao uso de potenciais agentes anti-incrustantes naturais, a sua potencial aplicação industrial ainda se encontra num estado inicial de desenvolvimento, com algumas limitações essencialmente técnicas e exigindo custos operacionais elevados [1, 12]. Deste modo surge a microencapsulação como uma abordagem inovadora, que permite uma libertação controlada do agente biocida, protegendo-o em simultâneo da matriz polimérica. Neste trabalho pretende-se encapsular Ecomea e Irgarol comerciais.

Relativamente ao método dos revestimentos que atuam por contacto, este tem-se revelado uma abordagem muito promissora. A imobilização química de agentes anti-incrustantes numa matriz polimérica e/ou funcionalização de polímeros por forma a introduzir na sua estrutura funções bioativas tem sido uma das estratégias emergentes “amigas do ambiente”, sendo bem recebidas pela comunidade científica para o combate da bioincrustação, por evitar a libertação de agentes tóxicos para o meio aquático [1]. E assim surge a segunda estratégia inovadora deste trabalho para dissertação, onde se pretende a imobilização do biocida na matriz polimérica das microcápsulas, sendo estas posteriormente incorporadas na tinta, atuando por contacto a fim de evitar a contaminação do meio aquático.

### 3. Métodos e procedimentos experimentais

Neste capítulo faz-se referência aos métodos e procedimentos experimentais adotados e/ou otimizados para a produção, caracterização e aplicação das microcápsulas com propriedades biocidas. Após a obtenção das microcápsulas é necessário proceder à sua caracterização, a fim de selecionar as mais promissoras para a sua posterior incorporação em filmes poliméricos (tintas marítimas). O efeito anti-incrustante das tintas marítimas obtidas contendo MC's biocidas será de seguida avaliado à escala laboratorial, incluindo a avaliação da lixiviação dos agentes biocidas para um meio aquoso. Nas Figuras 3.1 e 3.2 representam-se os principais métodos experimentais usados ao longo deste trabalho.

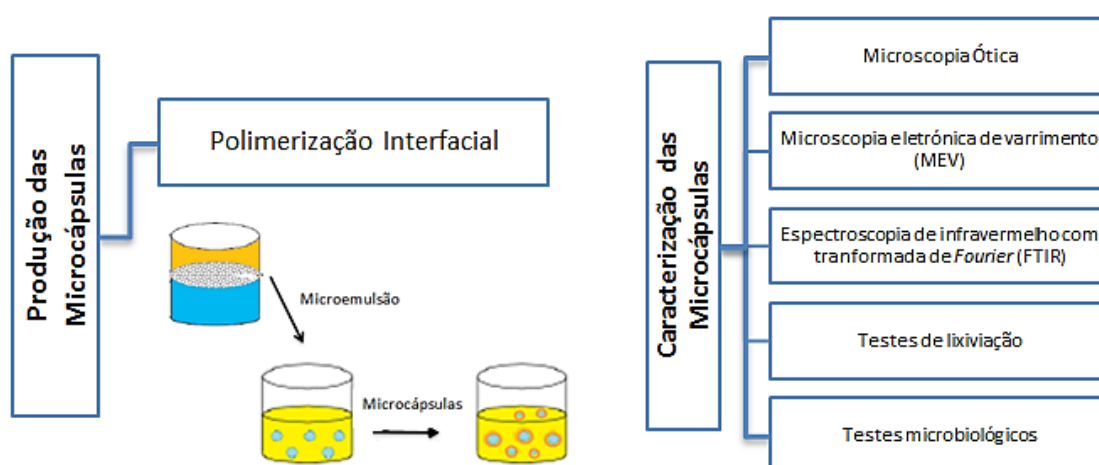


Figura 3.1 – Esquemática da produção e caracterização das microcápsulas biocidas.

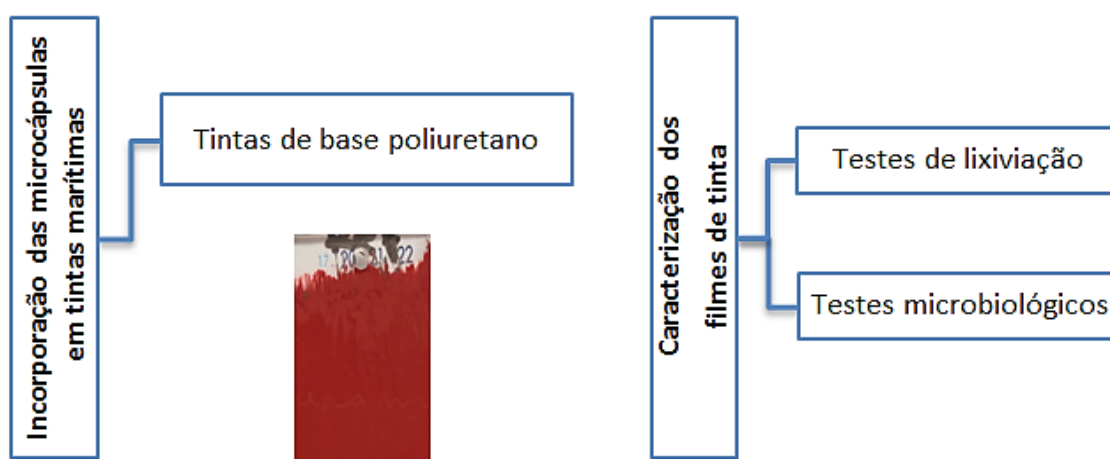
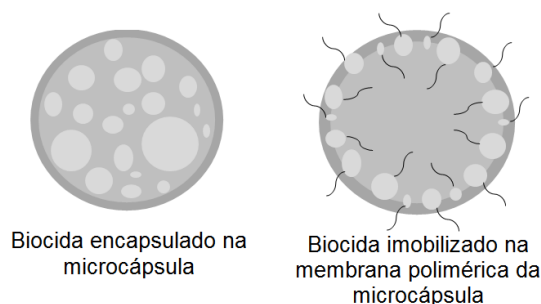


Figura 3.2 – Esquemática da aplicação das microcápsulas biocidas desenvolvidas em tintas marítimas e respetiva caracterização.

#### 3.1. Microencapsulação de biocidas

Nesta secção apresenta-se todo o processo da microencapsulação de biocidas, desde a produção de microcápsulas biocidas à sua caracterização. Os biocidas usados neste trabalho foram o Econeal e Irgarol comerciais, bem como os seus modificados, desenvolvidos recentemente por um processo que permite a sua imobilização numa matriz polimérica por ligação química [1, 53].

Na Figura 3.3 exemplifica-se o que é esperado obter para as diferentes microencapsulações, isto é, encapsulação de biocidas comerciais no núcleo das microcápsulas ou imobilização de biocidas modificados na membrana polimérica das microcápsulas.



**Figura 3.3** – Representação dos dois métodos usados: biocida encapsulado no núcleo da microcápsula e biocida imobilizado na membrana polimérica da microcápsula.

### 3.1.1. Produção de microcápsulas

A produção das MC's com propriedades biocidas foi realizada seguindo duas estratégias distintas, a microencapsulação dos biocidas comerciais no núcleo das MC's e a imobilização dos biocidas modificados na membrana polimérica das MC's. Estas duas estratégias apresentam algumas diferenças no procedimento seguido para a produção das MC's, como por exemplo, na composição das fases (orgânica e aquosa) e na escolha da fase para a introdução dos biocidas. Porém as estratégias envolvem a mistura das fases orgânica e aquosa, da qual resulta uma microemulsão água-em-óleo (A/O), seguida de polimerização interfacial para a obtenção das microcápsulas de poliuretano-poliureia.

De seguida explicita-se em detalhe o método e procedimentos de produção para a microencapsulação de biocidas comerciais e imobilização de biocidas modificados.

- **Microencapsulação de biocidas comerciais (Econea e Irgarol)**

Confidencial

- **Imobilização de biocidas modificados (Econea-m e Irgarol-m)**

Confidencial

Apresentam-se de seguida (Tabela 3.1) algumas das MC's biocidas obtidas, bem como as composições das respetivas fases, orgânica e aquosa. Muitas outras sínteses foram realizadas, contudo destacam-se as mais promissoras.

**Tabela 3.1** - Microcápsulas biocidas sintetizadas.

| Microcápsulas                                                                      | Fase dispersante/orgânica | Fase dispersa/aquosa |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| <b>Contendo biocidas comerciais (Econea e Irgarol) encapsulados</b>                |                           |                      |
| <b>Referência (1)</b> (MC's sem biocida encapsulado)                               | Confidencial              | Confidencial         |
| <b>Referência (2)</b> (MC's sem biocida encapsulado)                               |                           |                      |
| <b>10E1</b> – 10% (m/m) de Econea comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>10E10I</b> – 10% (m/m) de Econea e 10% (m/m) de Irgarol comerciais encapsulados |                           |                      |
| <b>20E1</b> – 20% (m/m) de Econea comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>20E3</b> – 20% (m/m) de Econea comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>20I</b> – 20% (m/m) de Irgarol comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>40E1</b> – 40% (m/m) de Econea comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>40E3</b> – 40% (m/m) de Econea comercial encapsulado                            |                           |                      |
| <b>20E20I</b> – 20% (m/m) de Econea e 20% (m/m) de Irgarol comerciais encapsulados |                           |                      |
| <b>Contendo biocidas modificados (Econea-m e Irgarol-m) imobilizados</b>           |                           |                      |
| <b>20E20I</b> – 20% (m/m) de Econea e 20% (m/m) de Irgarol comerciais encapsulados | Confidencial              | Confidencial         |
| <b>Referência (3)</b> (MC's sem biocida encapsulado)                               |                           |                      |
| <b>20EM</b> – 20% (m/m) de Econea-m imobilizado                                    |                           |                      |
| <b>20IM</b> – 20% (m/m) de Irgarol-m imobilizado                                   |                           |                      |

Foram sintetizadas MC's com diferentes teores de biocida encapsulado ou imobilizado, 5, 10, 20 e 40% (m/m), por forma a avaliar o seu efeito nas MC's obtidas. Porém será de referir que as MC's com baixos teores de biocidas, ou seja, 5 e 10% (m/m) não foram incorporadas em tintas, uma vez que

seria necessário adicionar uma quantidade de MC's elevada por forma a atingir o teor mínimo de biocida na matriz da tinta passível de promover ação biocida. Também é de referir que tal quantidade conduziria a alterações significativas nas propriedades da tinta, tais como a sua rugosidade. Deste modo só MC's contendo 20 e 40% (m/m) de biocida foram selecionadas para posterior aplicação em tintas marítimas.

### 3.1.2. Caracterização de microcápsulas

Nesta secção descrevem-se os métodos/técnicas usados (as) para a caracterização das microcápsulas, que incluem: Microscopia ótica, Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV), Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR), testes de lixiviação e testes microbiológicos.

#### 3.1.2.1. Microscopia ótica

As microcápsulas obtidas foram visualizadas num microscópio estéreo zoom – *A. Kruss*, MSZ 5600 (Figura 3.3), com um par de lentes oculares 20x *A.Kruss* e um par de lentes objetivas 2x *A.Kruss*.



**Figura 3.4** – Microscópio ótico *A. Kruss* – MSZ 5600.

**Procedimento:** Recolheu-se uma pequena amostra de microcápsulas e colocou-se numa lamela de vidro (1x3cm). De seguida, as MC's foram dispersas em etanol (*Aga*, 99%) e procedeu-se à sua observação. As amostras foram observadas com uma graduação de 20x. De salientar que entre análises e no fim das mesmas era feita a limpeza do vidro de observação do microscópio com etanol.

#### 3.1.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A MEV baseia-se num microscópio eletrónico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra. As imagens resultantes têm uma aparência tridimensional característica, que são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. O princípio de funcionamento consiste em utilizar um feixe de eletrões de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra

ponto a ponto por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detetor a uma tela catódica cujo varrimento está sincronizado com o feixe incidente. A imagem obtida resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra.

A MEV surge como um método de caracterização das microcápsulas sintetizadas com função biocida, por forma a avaliar pormenorizadamente a sua estrutura, morfologia, dimensão e qualidade. Foi utilizado um microscópio *JEOL 7001F* (JEOL, Tóquio, Japão) MEV-FEG (*Field Emission Gun*), representado na Figura 3.5.



**Figura 3.5** – Microscópio eletrônico de varrimento *JEOL 7001F* (JEOL, Tóquio, Japão).

**Procedimento:** As amostras foram dispostas sob o porta-amostras utilizando fita-cola condutora de dupla face. Seguidamente foram colocadas num equipamento (*Quorum Technologies Q150T ES*) onde é depositado um filme condutor de Au/Pd sob as amostras, com cerca de 20 nm de espessura. Por fim foram introduzidas no microscópio, seguindo-se a sua observação. Todas as observações foram realizadas com feixes de 15 kV.

### 3.1.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma das técnicas de caracterização mais usadas na indústria química, pois é uma técnica rápida e fiável. É um tipo de espectroscopia de absorção em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético e pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se no facto das ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, às quais correspondem níveis de energia específicos da molécula [54].

O FTIR, isto é, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*, surge como uma técnica bastante auspiciosa na medida em que melhorou drasticamente a qualidade dos espectros infravermelho e minimizou o tempo necessário para a obtenção de dados, ou seja, permite recolher o espectro infravermelho mais rapidamente. O FTIR deteta a presença dos grupos funcionais que compõem a amostra, dependendo da interação das moléculas (ou átomos) com a radiação eletromagnética. Neste caso particular, a radiação infravermelha faz com que as ligações covalentes vibrem, aumentando a sua amplitude. Assim a absorção da ligação da radiação infravermelha irá



ocorrer em diferentes frequências, consoante o tipo de átomos e as suas ligações. Cada grupo funcional pode ser identificado pelo seu comprimento de onda e pela sua posição no espectro IV.

As ligações de uma amostra podem vibrar, por exemplo, do seguinte modo [54]:

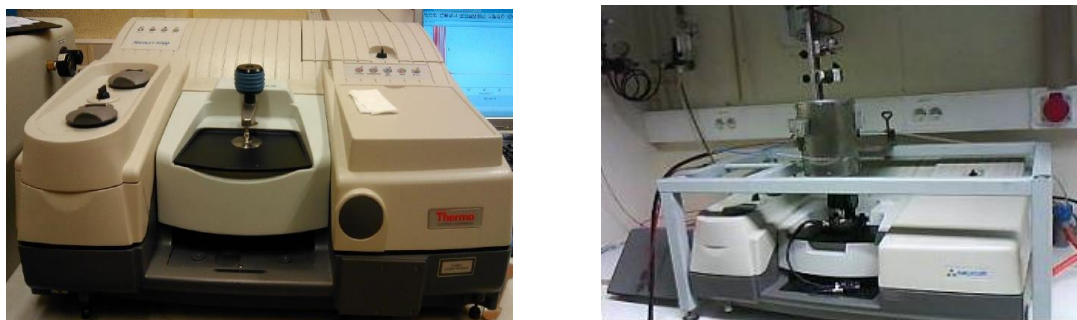


Como se pode constatar, as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a vibrações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem [54].

De um modo sucinto, um espectrofotómetro permite fazer passar, sob condições controladas, um feixe de infravermelhos através da amostra. Os espectros de infravermelhos resultantes são representados pela percentagem de transmitância (ou absorvância) versus o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), que é o inverso do comprimento de onda e proporcional à frequência. A transmitância é dada pela razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide [54].

As microcápsulas desenvolvidas neste trabalho foram caracterizadas por dois espectrómetros: um espectrómetro *Nicolet 5700 FTIR Thermo Electron Corporation*, com um separador de feixe de KBr e um detetor DTGS-TEC na região média do infravermelho (Figura 3.6). As amostras foram analisadas por ATR, recorrendo a um cristal de diamante, com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras; e um espectrómetro de infravermelhos com transformada de *Fourier* (FTIR) *Nexus Thermo Nicolet* (Figura 3.7) acoplado a uma unidade de refletância total atenuada *Smart Miracle<sup>TM</sup> – Pike Technologies*. As análises, neste caso, foram realizadas com um cristal individual de ZnSe e com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

Os espectros de infravermelho foram traçados em transmitância num comprimento de onda compreendido entre  $600$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.6** - Espectrómetro *Nicolet 5700 FTIR* (à esquerda) e espectrómetro *Nexus Thermo Nicolet FTIR* (à direita).

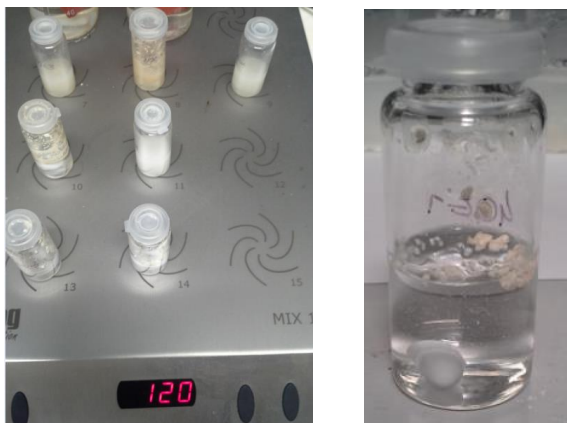


**Procedimento:** As amostras não sofreram qualquer tratamento prévio. Antes de cada análise é traçado um espectro sem qualquer amostra (*background*) por forma a eliminar possíveis interferências na análise. Ao espectro obtido para a amostra é reduzido (automaticamente pelo *software*) o espectro do *background*.

#### 3.1.2.4. Testes de lixiviação de microcápsulas

Outro método de caracterização das microcápsulas foram os testes de lixiviação, dos quais se pretende verificar a ocorrência de libertação do biocida através da microcápsula para o meio envolvente, neste caso, água do mar artificial.

**Procedimento:** Introduziu-se uma determinada quantidade de microcápsulas (ver Tabela 3.2) em 7,5 mL de água do mar artificial (proporção: 0,1L água *MilliQ* / 3,25g de sal [*sera marin salt*, pH=8,3]). É de salientar que se utilizou uma massa de MC's por forma a ter um teor de biocida similar em todos os testes de lixiviação (cerca de 2-3%). De seguida colocou-se a mistura numa placa de agitação (2 *MAG* - magnetic motion, Mix 15 eco), com uma velocidade de rotação de 120 rpm. Ao fim de 24 horas foram recolhidas amostras que seguiram para os testes microbiológicos, por forma a verificar se a água detinha atividade biocida, comprovando assim a lixiviação do biocida da microcápsula para o meio envolvente. Voltaram-se a fazer testes microbiológicos às águas de lixiviação ao fim de 30 dias.



**Figura 3.7** – Microcápsulas biocidas em lixiviação em água do mar artificial.

**Tabela 3.2** – Teor de microcápsulas na solução de água do mar artificial e teor de biocida nas microcápsulas.

| Microcápsulas  | Teor de microcápsulas (%m/m) | Teor de biocida nas microcápsulas (%m/m) |
|----------------|------------------------------|------------------------------------------|
| Referência (1) | 12,76                        | -                                        |
| 20E1           | 20,05                        | 2,01                                     |
| 20E3           | 20,22                        | 2,02                                     |
| 40E1           | 12,89                        | 2,58                                     |
| 40E3           | 12,86                        | 2,57                                     |
| 20E20I         | 12,87                        | 2,57                                     |
| 20EM           | 20,02                        | 2,00                                     |

Será de referir que foram realizados testes preliminares de lixiviação em meio de dimetilsulfóxido (DMSO) (*Lab-Scan, Analytical Sciences*, 99,5%) para algumas microcápsulas, em particular, 20E1 e 20E3, com o intuito de averiguar se este tipo de meio, preferencialmente usado na execução dos testes microbiológicos, promoveria algum efeito adicional, por exemplo, promover a lixiviação do biocida através da membrana polimérica das microcápsulas, o que invalidaria a sua posterior utilização nos testes microbiológicos. Outros solventes raramente são passíveis de serem usados neste tipo de testes, pois por regra, são tóxicos para os micro-organismos. Nestes testes preliminares mantiveram-se as quantidades que constam na Tabela 3.2.

### 3.1.2.5. Testes microbiológicos de microcápsulas

Estes testes microbiológicos tiveram como objetivo avaliar se as microcápsulas e as águas de lixiviação (referidas na secção 3.1.2.4) tinham efeito biocida. Para avaliar a atividade biocida foi utilizado o método de difusão em poços.

**Procedimento:** Inicialmente, os micro-organismos foram inoculados em meio de Mueller-Hinton para a bactéria *Staphylococcus aureus* (ref. ATCC 25923). De seguida, foram utilizados 100 µL de uma suspensão de micro-organismo padronizado, correspondente a 0,5 McFarland, para inocular uma placa de Petri com meio de Mueller-Hinton sólido. Estas suspensões foram espalhadas sobre uma superfície usando uma zaragatoa estéril. Posteriormente, os poços foram feitos no agar-agar com aproximadamente 5 mm de diâmetro, com uma pipeta de Pasteur. De seguida 50 µL de cada amostra, do controlo negativo (DMSO) e do controlo positivo (Econea comercial) para a bactéria *Staphylococcus aureus*, foram adicionados em cada um dos poços. As placas foram incubadas a 37°C durante 24 horas. Após este período, foram medidos os diâmetros das zonas de inibição (ausência de crescimento) e os resultados foram expressos em milímetros (mm). Os ensaios foram realizados sob condições assépticas e em triplicado [55, 56].

No que diz respeito aos testes microbiológicos realizados às microcápsulas, estes sofreram algumas alterações ao procedimento apresentado anteriormente. Tendo em conta que no método de

difusão em poços não podem ser colocados sólidos e dado que as microcápsulas são sólidas, teve de seleccionar um meio condutor. Foram realizados ensaios com três meios condutores: água do mar artificial, água *MilliQ* e DMSO com uma duração de 24 horas. A justificação para o uso destes três meios é plausível, uma vez que a água do mar artificial é o solvente onde se irão realizar os testes de lixiviação e é um meio que se aproxima da realidade (água do mar), a água *MilliQ* teve como objetivo compreender se o sal poderia estar a afetar o resultado do efeito biocida, e por fim o DMSO foi escolhido por ser um solvente onde se realizaram alguns testes de lixiviação às microcápsulas, bem como por ser reconhecido como sendo um bom solvente para o meio microbiológico.

A massa de cada uma das microcápsulas analisadas encontra-se na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Massas das microcápsulas utilizadas para os testes microbiológicos.

| <b>Microcápsulas</b>  | <b>Média da massa do triplicado (mg)</b> |
|-----------------------|------------------------------------------|
| <b>Referência (1)</b> | 14,70                                    |
| <b>20E1</b>           | 4,53                                     |
| <b>20E20I</b>         | 6,60                                     |
| <b>10E1</b>           | 5,30                                     |
| <b>20E3</b>           | 19,43                                    |
| <b>10E10I</b>         | 10,77                                    |
| <b>40E1</b>           | 9,93                                     |
| <b>40E3</b>           | 14,20                                    |

### **3.2. Incorporação de microcápsulas numa matriz polimérica (tintas marítimas)**

As microcápsulas mais promissoras (20E1, 20E3, 20EM, 40E1, 40E3, 20E20I) foram incorporadas em revestimentos poliméricos, nomeadamente, tinta marítima de base poliuretano. Para tal, placas de PVC de dimensões 6x3cm foram revestidas com a respetiva tinta contendo as MC's biocidas, para testes de lixiviação posteriores, assim como placas de dimensões 2x2cm, para realização de testes microbiológicos.

**Procedimento:** Previamente à incorporação das MC's nas tintas, estas foram sujeitas a dispersão para promover a sua desaglomeração. Quantidades pretendidas de MC's (secas à temperatura ambiente) foram dispersas em etanol recorrendo a um UltraTurrax (*IKA T18 digital*) com uma velocidade de rotação de 4000 rpm. Deixou-se evaporar parte do etanol, e adicionou-se de seguida um solvente (neste caso, DMSO) por forma a incorporar as microcápsulas na matriz polimérica de um modo mais homogéneo possível, evitando ou reduzindo problemas posteriores, como por exemplo, formação de grumos e rugosidade nos filmes poliméricos obtidos. Por fim, adicionou-se a dispersão (MC's em DMSO) à base de tinta (poliuretano) e agente de cura. De salientar que este método de dispersão foi otimizado, chegando à conclusão que era o mais eficaz, após se ter realizado várias tentativas com outros solventes (por exemplo: xileno, tolueno, n-metilpirrolidona).

As proporções mássicas de base poliuretano (*F0038 Base – F0032*) e agente de cura (*F0038 Cure - 95580*), recomendadas pelo fabricante de tinta (HEMPEL, SA) e usadas neste trabalho foram de 11:1.

De salientar ainda que para todos os ensaios foi revestida uma placa de referência, contendo somente a tinta marítima (base poliuretano e agente de cura), para posteriormente se comparar com as placas revestidas com MC's biocidas, com o objetivo de perceber se existem alterações na sua textura, como por exemplo, brilho e rugosidade, bem como no efeito anti-incrustante.

**Tabela 3.4** – Composição em microcápsulas e biocida nas diferentes formulações de tinta de base poliuretano usadas no revestimento de placas de PVC (6x3cm e 2x2cm).

| Formulação | Teor de microcápsulas no solvente (DMSO) (% m/m) | Teor de microcápsulas na tinta (% m/m) | Teor de biocida na tinta (% m/m) |
|------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 20E1       | 41,83                                            | 25,08                                  | 2,51                             |
| 20E3       | 42,76                                            | 25,35                                  | 2,54                             |
| 40E1       | 35,42                                            | 14,79                                  | 2,96                             |
| 40E3       | 35,41                                            | 14,76                                  | 2,95                             |
| 20E20I     | 35,71                                            | 14,77                                  | 2,95                             |
| 20EM       | 37,84                                            | 20,93                                  | 2,09                             |



**Figura 3.8** – Exemplo de placas de PVC revestidas com tinta de base poliuretano, contendo microcápsulas 40E1, para testes de lixiviação (6x3cm) e testes microbiológicos (2x2cm).

### 3.2.1. Testes de lixiviação em placas revestidas com tinta marítima contendo microcápsulas biocidas

Os testes de lixiviação tiveram como objetivo avaliar a ocorrência de lixiviação do biocida de placas revestidas com as formulações de tinta contendo as MC's desenvolvidas. O meio usado foi água do mar artificial, de modo a simular as condições marinhas.

**Procedimento:** As placas revestidas (PVC 6x3cm) foram mergulhadas em copos de 100 mL contendo água do mar artificial (proporção: 0,1L água *MilliQ* / 3,25g de sal [*sera marin salt*, pH=8,3]) sob condições controladas ao longo do tempo. Estas foram colocadas numa placa de agitação (2 MAG - magnetic motion, Mix 15 eco), com uma velocidade de rotação de 120 rpm, durante cerca de 30 dias. Por fim, as águas de lixiviação obtidas foram sujeitas a testes microbiológicos para detetar qualquer atividade biocida.



**Figura 3.9-** Testes de lixiviação das placas de PVC (6x3cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano, contendo microcápsulas biocidas.

**Tabela 3.5** – Teor de microcápsulas e de biocida nas placas de PVC 6x3cm (base poliuretano).

| Formulação | Teor de microcápsulas na placa (% m/m) | Teor de biocida na placa (% m/m) |
|------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| 20E1       | 20,05                                  | 2,01                             |
| 20E3       | 20,22                                  | 2,02                             |
| 40E1       | 12,89                                  | 2,58                             |
| 40E3       | 12,86                                  | 2,57                             |
| 20E20I     | 12,87                                  | 2,57                             |
| 20EM       | 20,02                                  | 2,00                             |

O teor de MC's foi calculado através da seguinte equação:

$$\text{Teor de MC's (\%)} = \frac{\text{Massa de MC's na placa}}{\text{Massa de tinta na placa} + \text{Massa de MC's na placa}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo a massa de tinta na placa e a massa de MC's na placa dadas por:

$$\text{Massa de tinta na placa} = \text{Massa da placa com tinta} - \text{Massa da placa sem tinta} \quad (2)$$

$$\text{Massa de MC's na placa (g)} = \text{Massa de tinta na placa} \times \text{Teor de MC's na formulação da tinta} \quad (3)$$

Tendo o teor de MC's foi possível calcular um valor aproximado para o teor de biocida através da seguinte equação:

$$\begin{aligned} \text{Teor de biocida (\%)} &= \\ &= \frac{\text{Teor de MC's (\%)} \times (\text{Teor de biocida (encapsulado/imobilizado) na microcápsula /100})}{2} \end{aligned} \quad (4)$$

De salientar que o valor 2 referido na estimativa do teor de biocida, expresso pela equação (4), surge pelo facto de se considerar que uma microcápsula é composta por duas fases, i.e., a membrana polimérica e o núcleo, correspondendo cada uma a 50% da sua massa. Como tal, no caso em que o biocida se encontra encapsulado no núcleo, o seu teor será determinado considerando que este contribui com metade da massa total da microcápsula. No caso de se encontrar imobilizado na membrana polimérica, admite-se que o núcleo se encontra vazio, e deste modo a contribuição do biocida será, de igual modo, de cerca de metade da massa total da microcápsula.

### 3.2.2. Testes microbiológicos em filmes poliméricos

Estes testes microbiológicos tiveram como principal objetivo avaliar a atividade biocida de:

- Filmes de tinta com MC's biocidas (pequenos pedaços de tinta retirados de placas de PVC 2x2cm).
- Águas de lixiviação obtidas após a submersão em água do mar artificial de placas de PVC (6x3cm) revestidas com tinta contendo MC's biocidas.

Os testes microbiológicos realizados em filmes poliméricos contendo MC's biocidas foram muito importantes, dado que é através destes que se irá concluir se a tinta apresenta atividade biocida, validando assim o conceito deste trabalho a nível laboratorial. Por outro lado, também permitiram verificar se o(s) biocida(s) são lixiviados através das MC's para o meio envolvente aquoso. Para avaliar a atividade biocida recorreu-se mais uma vez ao método de difusão em poços, também usado aquando da avaliação da atividade biocida nas MC's.

**Procedimento:** Inicialmente, os micro-organismos foram inoculados em meio de Mueller-Hinton para a bactéria *Staphylococcus aureus* (ref. ATCC 25923). De seguida, foram utilizados 100 µL de uma suspensão de micro-organismo padronizado, correspondente a 0,5 McFarland, para inocular uma placa de Petri com meio de Mueller-Hinton sólido. Estas suspensões foram espalhadas sobre uma superfície usando uma zaragatoa estéril. Posteriormente, os poços foram feitos no agar-agar com aproximadamente 5 mm de diâmetro, com uma pipeta de Pasteur. De seguida 50 µL de cada amostra, do controlo negativo (DMSO) e do controlo positivo (Econea comercial) para a bactéria *Staphylococcus aureus*, foram adicionados em cada um dos poços. As placas foram incubadas a 37°C durante 24 horas. Após este período, foram medidos os diâmetros das zonas de inibição (ausência de crescimento) e os resultados foram expressos em milímetros (mm). Os ensaios foram realizados sob condições assépticas e em triplicado [55, 56].

No que diz respeito aos testes microbiológicos realizados aos filmes de tinta, estes sofreram algumas alterações ao procedimento, pelo mesmo motivo mencionado aquando da descrição dos testes microbiológicos realizados às microcápsulas. Deste modo, foram realizados ensaios com dois meios condutores: água do mar artificial e DMSO.

É de referir que para estes testes se considerou as microcápsulas 40E1 e 40E3 com um teor de biocida superior na placa revestida, neste caso 5%, com o objetivo de averiguar a atividade biocida, se por algum motivo as placas revestidas com teor inferior (Tabela 3.5) não apresentassem esta atividade.

A massa utilizada para os testes microbiológicos dos filmes de tinta contendo MC's biocidas encontra-se na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6** – Massas dos filmes de tinta contendo microcápsulas biocidas utilizadas para os testes microbiológicos.

| <b>Microcápsulas contidas em cada filme de tinta</b> | <b>Média da massa do triplicado de cada filme de tinta (mg)</b> |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Referência (1)                                       | 5,3                                                             |
| 40E1                                                 | 5,1                                                             |
| 40E3*                                                | 5,7                                                             |
| 20E1                                                 | 5,4                                                             |
| 40E3                                                 | 5,6                                                             |
| 20E3                                                 | 5,3                                                             |
| 40E1**                                               | 5,4                                                             |
| 20E20I                                               | 5,7                                                             |
| 20EM                                                 | 5,5                                                             |

\* 40E3 com um teor de biocida de 5% (m/m) na placa revestida; \*\* 40E1 com um teor de biocida de 5% (m/m) na placa revestida.

## **4. Resultados e discussão**

Neste capítulo apresentam-se os resultados que foram obtidos através dos métodos e procedimentos experimentais descritos no capítulo anterior e posterior discussão dos mesmos.

### **4.1. Microencapsulação de biocidas**

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos no processo de microencapsulação de biocidas, desde a produção de microcápsulas biocidas à sua caracterização.

#### **4.1.1. Produção de microcápsulas**

Para a produção de MC's biocidas de poliuretano-poliureia foram estudados e otimizados vários parâmetros, como a velocidade de rotação, temperatura de reação, rácio em volume das fases (dispersante e dispersa), solvente de suporte (solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração) e tipo e quantidade de tensoativo (DC193, SPAN 80, TWEEN 85), com o objetivo de obter MC's com propriedades adequadas para serem posteriormente incorporadas em tintas marítimas (i.e., boa morfologia, uniformes, elevada capacidade de encapsulação, membrana polimérica bem definida e capaz de libertar o biocida de acordo com o pretendido e/ou atuar por contacto).

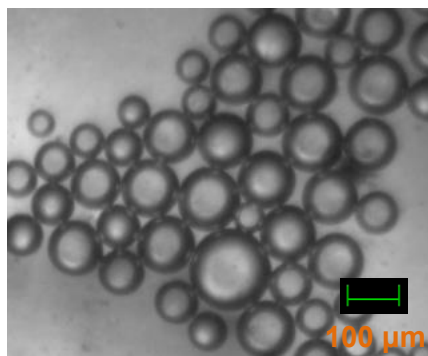
Por forma a fazer uma análise pormenorizada sobre cada um dos parâmetros referidos anteriormente foram realizados, para cada síntese de MC's, vários estudos, que na impossibilidade de enumerar todos, apresentam-se os mais promissores. De referir que foi através da microscopia ótica que se monitorizou todo o processo de síntese das microcápsulas.

- **Velocidade de rotação**

No processo de microencapsulação otimizou-se a velocidade de rotação quer no UltraTurrax, quer na placa de aquecimento/agitação com o intuito de promover uma microemulsão estável e subsequentemente a formação de MC's com as propriedades desejadas, isto é boa morfologia, bem definidas, uniformes, etc.

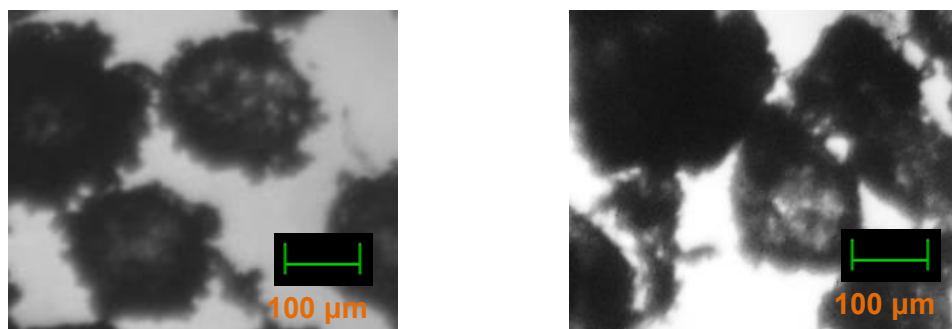
No UltraTurrax, passo de formação da microemulsão, foram efetuados ensaios com velocidades de rotação compreendidas entre 3200 rpm e 7000 rpm, contudo foi a 5000 rpm que se verificou a formação de uma microemulsão mais estável e razoavelmente uniforme, tal como se ilustra na imagem representativa da Figura 4.1.





**Figura 4.1** – Amostra de uma microemulsão obtida a 5000 rpm.

Por outro lado, na placa de agitação, passo de formação das MC's, foram realizados ensaios com velocidades de rotação compreendidas entre 400 e 1000 rpm, contudo só se verificou o início da formação de MC's com velocidades compreendidas entre 600 e 800 rpm. Como exemplo, representa-se na Figura 4.2, ensaios a 600 e a 800 rpm para as MC's 20E1. As condições operatórias para obtenção destas MC's biocidas encontram-se na Tabela 4.1.



**Figura 4.2** – Microcápsulas 20E1 obtidas a 600 rpm (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas a 800 rpm (à direita).

**Tabela 4.1** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1: influência da velocidade de rotação.

| Microcápsulas  | T (°C) | Tensioativo | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (μm) <sup>2</sup> |
|----------------|--------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 20E1 (600 rpm) | 55-60  | DC193       | Confidencial                                | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20E1 (800 rpm) | 55-60  | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-200                         |

<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 μm, colocado sob a amostra em análise.

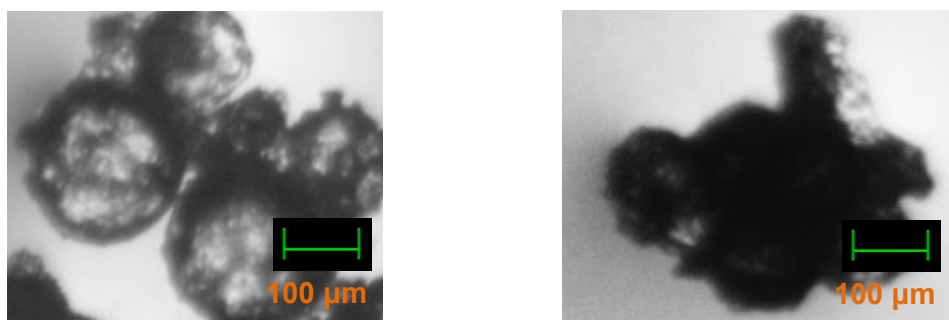
Após a análise da Figura 4.2 verifica-se que é a 600 rpm que se obtêm MC's mais uniformes e definidas. A 800 rpm as MC's não são uniformes e não possuem uma parede bem definida. Isto poderá

ser justificado pelo facto de para velocidades de rotação mais elevadas (neste caso, 800 rpm) poder ocorrer a destruição da microemulsão antes de se iniciar o processo de microencapsulação, isto é, polimerização interfacial para a formação das MC's, impedindo deste modo a correta formação destas. Sendo assim, as condições ótimas de agitação encontradas para a realização das sínteses de MC's foram:

- a) Passo de formação da microemulsão: velocidade de rotação de 5000 rpm no Ultraturrax
- b) Passo de polimerização interfacial: velocidade de rotação de 600 rpm na placa de agitação.

- **Temperatura da reação**

A temperatura da reação é também um dos parâmetros que requer otimização no processo de microencapsulação, pois só através de um bom controlo de temperatura se consegue obter, de igual modo, uma microemulsão estável e a formação de MC's com as propriedades desejadas sem que ocorra polimerização antecipada. Para isso, efetuaram-se vários ensaios com temperaturas que variaram entre 50 a 70°C. A título de exemplo apresentam-se as MC's 20E3, onde as condições operatórias se encontram na Tabela 4.2.



**Figura 4.3** – Microcápsulas 20E3 obtidas a 55-60°C (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas a 70°C (à direita).

**Tabela 4.2** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E3: influência da temperatura da reação.

| Microcápsulas  | Tensioativo | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (μm) <sup>2</sup> |
|----------------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 20E3 (55-60°C) | DC193       | Confidencial                                | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20E3 (70°C)    | DC193       |                                             | Tolueno                          | -                               |

<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 μm, colocado sob a amostra em análise.

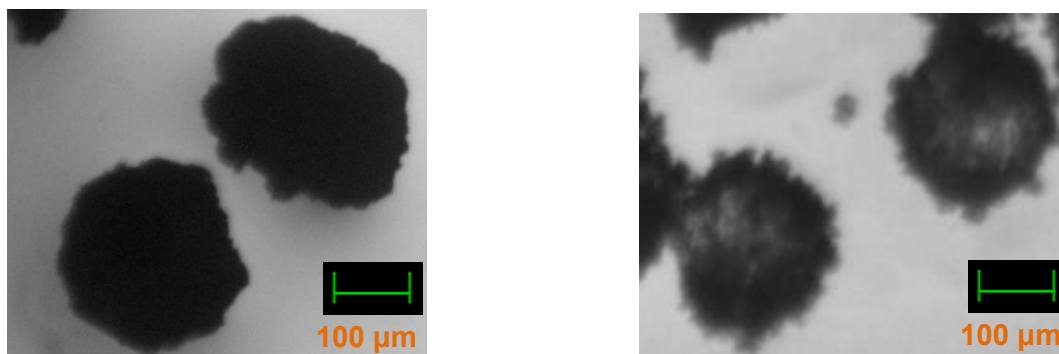
Através da análise à Figura 4.3, verifica-se que a 55-60°C existe a formação de MC's bem definidas e com boa morfologia. Por sua vez, a 70°C ocorre a polimerização antecipada, não se visualizando a

formação de MC's, mas sim de um aglomerado polimérico de fraca definição, comprovando assim que temperaturas mais elevadas não favorecem a formação das MC's. Posto isto, a temperatura ótima para a obtenção de MC's relativamente uniformes e bem definidas está compreendida entre 55-60°C.

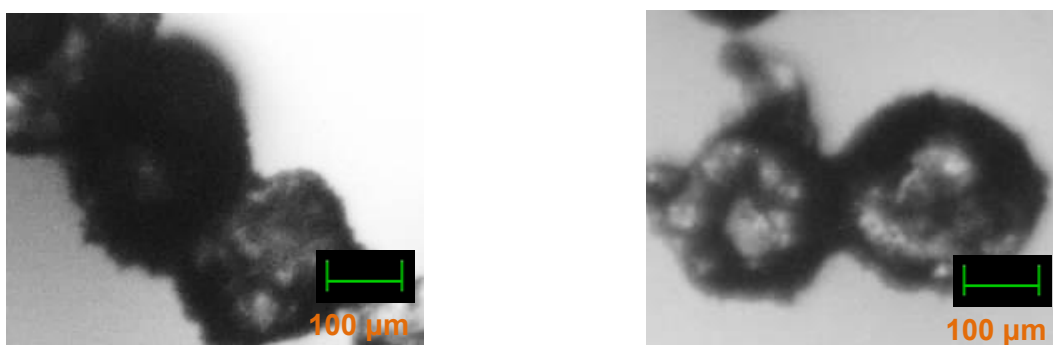
- **Rácio em volume das fases dispersante e dispersa**

Para a otimização deste parâmetro foram efetuados ensaios para dois rácios diferentes, para microcápsulas 20E1 (20% (m/m) Econeá) e 20I (20% (m/m) Irgarol). Estes rácios foram estudados através da dissolução do biocida num solvente, neste caso, a n-metilpirrolidona, ou seja, o objetivo seria executar uma síntese em que a fase aquosa seria apenas constituída por água e biocida, contudo, e uma vez que o biocida não é solúvel em água, teve de se adicionar um solvente adequado para o dissolver e só depois adicionar a água. Deste modo, a fase aquosa ficou a ser constituída por água, n-metilpirrolidona e o biocida a encapsular (Econeá ou Irgarol comerciais).

Nas figuras 4.4 e 4.5 encontram-se imagens representativas das MC's obtidas para os diferentes rácios. As condições operatórias dos respetivos ensaios encontram-se na Tabela 4.3.



**Figura 4.4** – Microcápsulas 20E1 obtidas para o rácio 1 (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas para o rácio 2 (à direita).



**Figura 4.5** – Microcápsulas 20I obtidas para o rácio 1 (à esquerda) e microcápsulas 20I obtidas para o rácio 2 (à direita).

Por análise das MC's 20E1 (Figura 4.4) verifica-se que com o rácio 1 estas apresentam-se pouco uniformes, não tendo uma parede bem definida, além da elevada aglomeração, ao invés, para o segundo rácio estudado (rácio 2) verifica-se a formação de microcápsulas relativamente mais definidas

e esféricas. Para as MC's 20I (Figura 4.5) acontece de igual modo o que foi referido para as MC's 20E1.

Para o rácio 1, em que se aumentou a fase orgânica, mantendo-se a fase aquosa, não se obtiveram MC's com boa qualidade, associando-se ao facto de aquando do aumento da fase óleo existisse a necessidade de aumentar a quantidade de tensioativo, por forma a garantir condições para a formação de MC's esféricas e bem definidas. Não se tendo alterado o teor de tensioativo, por forma a analisar apenas o efeito da variação do rácio, seria de algum modo esperado tal feito. De facto, através da literatura [26] pode-se comprovar que a estrutura formada é influenciada pela razão entre as fases, uma vez que pode resultar numa microemulsão água-em-óleo ou óleo-em-água, o que altera a estrutura da microcápsula.

**Tabela 4.3** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1 e 20I: influência do rácio em volume entre as fases dispersante e dispersa.

| Microcápsulas  | Rácio em volume (fase dispersante / fase dispersa) | Tensioativo | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (µm) <sup>2</sup> |
|----------------|----------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 20E1 (rácio 1) | Confidencial                                       | DC193       | Confidencial                                | Tolueno                          | 100-150                         |
| 20E1 (rácio 2) |                                                    | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20I (rácio 1)  |                                                    | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-150                         |
| 20I (rácio 2)  |                                                    | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-200                         |

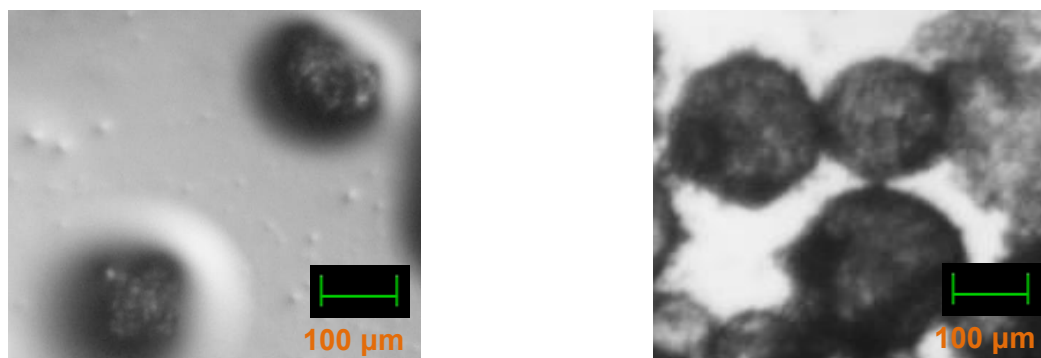
<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 µm, colocado sob a amostra em análise.

- **Solvente de suporte**

O solvente de suporte (solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração) é um parâmetro a ter em conta, dado que se pretende através da redispersão das MC's num solvente, promover a sua desagregação, bem como manter a dispersão estável, e em simultâneo evitar a sua degradação. Deste modo, foram testados dois tipos de solventes de suporte, o etanol que é um solvente caracterizado por ter bom poder dispersante e o tolueno que é um solvente constituinte da fase dispersante e como tal tem boa afinidade para com a parede das microcápsulas, favorecendo a manutenção da dispersão.

Na Figura 4.6 encontram-se imagens representativas das MC's obtidas para os diferentes solventes de suporte. As condições operatórias dos ensaios respetivos encontram-se na Tabela 4.4.



**Figura 4.6** – Microcápsulas 40E3 dispersas em etanol (à esquerda) e microcápsulas 40E3 dispersas em tolueno (à direita).

**Tabela 4.4** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 40E3: influência do solvente de suporte.

| Microcápsulas | Tensioativo | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (µm) <sup>2</sup> |
|---------------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 40E3          | DC193       | Confidencial                                | Etanol                           | 100-150                         |
| 40E3          | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-200                         |

<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 µm, colocado sob a amostra em análise.

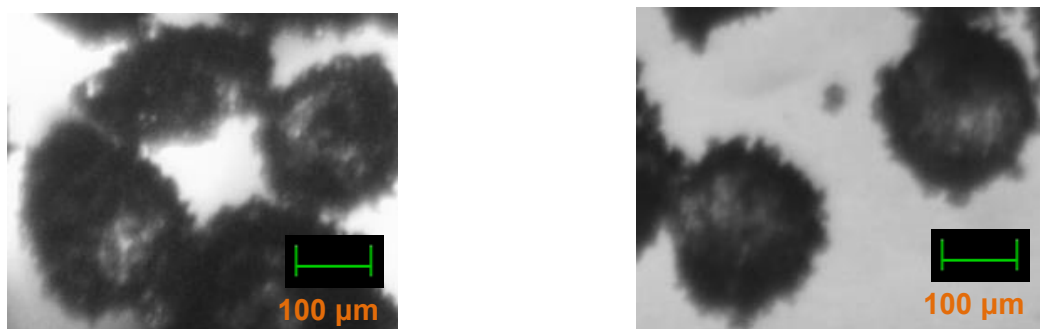
Ao analisar a Figura 4.6 comprova-se o que já foi referido anteriormente, ou seja, quando se utiliza o etanol como solvente de suporte, as MC's apresentam-se mais dispersas do que quando se utiliza tolueno. Contudo, o etanol apresenta um peso molecular de cerca de metade do peso molecular do tolueno e é um composto hidrófilo, ao contrário do tolueno, o que pode fazer com que ocorra o fenómeno de lixiviação do conteúdo das MC's, ficando estas mais vazias e por isso de menores dimensões, como se pode verificar na Tabela 4.4. O etanol também pode ter outro inconveniente que é o facto do seu grupo OH poder reagir com os grupos isocianato residuais (que não reagiram), provocando a deformação das MC's ou formação de resíduos de poliuretano. Posto isto, optou-se por escolher o tolueno como solvente de suporte, pois atua somente como solvente inerte, mantendo a morfologia das MC's. De referir que, tendo em conta as características do etanol descritas acima, este foi, contudo, o solvente utilizado na lavagem/filtração das MC's, por forma a promover a sua desaglomeração, porém garantindo que o processo de lavagem é suficientemente rápido para que não ocorra a deformação das microcápsulas.

- **Tipo e quantidade de tensioativo**

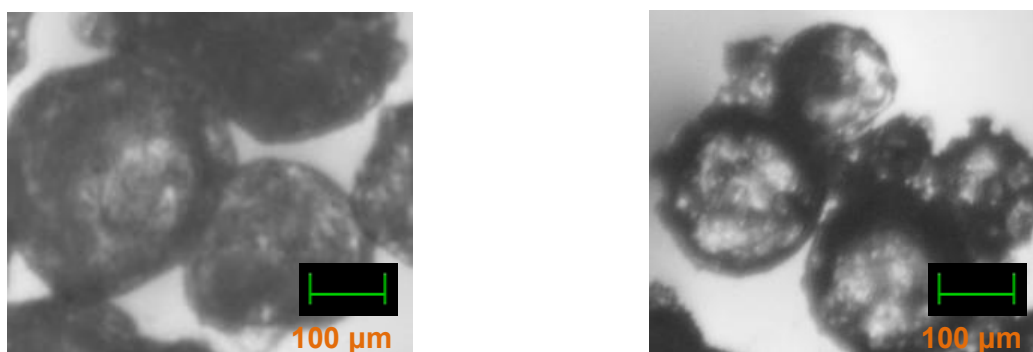
Outro dos parâmetros estudados e otimizados foi o tipo e quantidade de tensioativo usado para a produção das MC's.

Os tensoativos estudados foram o SPAN 80, o DC193 e o TWEEN 85. Como as microemulsões formadas foram do tipo água-em-óleo (A/O), incorporou-se um tensoativo na fase dispersante com um valor de HLB relativamente baixo (3 a 6), ou um tensoativo na fase dispersa de valor de HLB relativamente elevado (8 a 18) [30]. Como o SPAN 80 tem um HLB baixo (4,3) [32] foi incorporado na fase dispersante/orgânica, por sua vez o DC193 ou o TWEEN 85 foram incorporados na fase dispersa/aquosa dado possuírem um HLB elevado, de 12 [31] e 11 [32], respetivamente. De referir que uma escolha acertada do tensoativo a utilizar é muito importante pois este promove a estabilidade da microemulsão e evita a agregação e coalescência das gotículas, antes de ocorrer a polimerização.

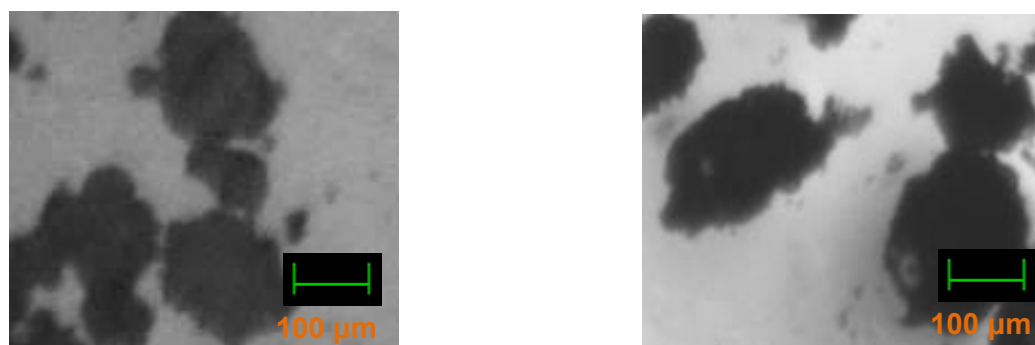
Nas Figuras seguintes apresentam-se alguns exemplos de otimizações realizadas, no que diz respeito ao tensoativo utilizado. Na Tabela 4.5 encontram-se as condições operatórias dos respetivos ensaios.



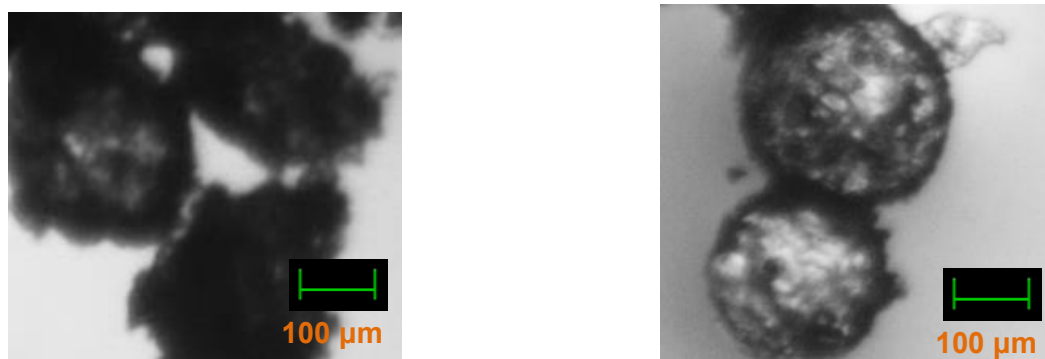
**Figura 4.7** – Microcápsulas 20E1 obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20E1 obtidas com DC193 (à direita).



**Figura 4.8** – Microcápsulas 20E3 obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas com DC193 (à direita).



**Figura 4.9** – Microcápsulas 20EM obtidas com SPAN 80 (à esquerda) e microcápsulas 20EM obtidas com DC193 (à direita).



**Figura 4.10** – Microcápsulas 20E20I obtidas com SPAN 80 e TWEEN 85 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I obtidas com SPAN 80 e DC193 (à direita).

**Tabela 4.5** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E1, 20E3, 20EM e 20E20I: influência dos tipos de tensioativo.

| Microcápsulas | Tensioativo        | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Teor de tensioativo na fase orgânica, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (μm) <sup>2</sup> |
|---------------|--------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 20E1          | SPAN80             | Confidencial                                | Confidencial                                  | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20E1          | DC193              |                                             |                                               | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20E3          | SPAN80             |                                             |                                               | Tolueno                          | 150-200                         |
| 20E3          | DC193              |                                             |                                               | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20EM          | SPAN80             |                                             |                                               | Tolueno                          | 50-150                          |
| 20EM          | DC193              |                                             |                                               | Tolueno                          | 100-150                         |
| 20E20I        | SPAN 80 e TWEEN 85 |                                             |                                               | Tolueno                          | 150-200                         |
| 20E20I        | SPAN 80 e DC193    |                                             |                                               | Tolueno                          | 150-200                         |

<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 μm, colocado sob a amostra em análise.

Conforme se pode observar nas Figuras 4.7 a 4.10, qualquer tipo de tensioativo conduz à formação de MC's, com variações ao nível da sua estrutura/morfologia.

Através da análise da Figura 4.7 referente às MC's 20E1, consegue-se perceber que quando se utiliza o tensioativo DC193, as microcápsulas são mais uniformes e possuem uma melhor morfologia (mais esféricas) do que quando se utiliza o SPAN 80. O mesmo se verifica para as MC's 20E3, ou seja, quando se utiliza o SPAN 80, as MC's apresentam uma morfologia irregular, são pouco uniformes, e como tal de menor qualidade. Com o DC193, apesar das MC's possuírem um tamanho inferior, são mais esféricas, uniformes e menos rugosas, como tal de melhor qualidade. É de notar ainda que

quando se utiliza o SPAN 80 as MC's possuem um tamanho médio superior face à utilização de DC193, isto pode estar associado ao facto de se estar a introduzir o tensoativo (SPAN 80) na fase dispersante e deste modo na fase dispersa não está presente nenhum tensoativo, não resultando em nenhum impedimento estereoquímico para o biocida a encapsular, e deste modo é possível que o biocida possa estar melhor encapsulado, o que provoca o aumento do tamanho da microcápsula.

De salientar que também se realizaram ensaios com o tensoativo TWEEN 85 para as MC's 20E, contudo resultaram em MC's de tamanho médio muito reduzido (aproximadamente 50 µm). Tal comportamento poderá estar relacionado com o facto deste tensoativo apresentar uma estrutura molecular de maior dimensão relativamente ao DC193 [Anexo A.3], o que pode resultar num impedimento estereoquímico, limitando o crescimento das MC's.

Posto isto, selecionou-se o DC193 como tensoativo a usar na produção das MC's, visto promover a formação de MC's com uma morfologia mais adequada e uniforme. Este efeito do tensoativo DC193 pode estar associado ao facto da sua estrutura molecular possuir apenas um grupo hidroxilo [Anexo A.3], reduzindo a sua reatividade para com os grupos NCO do Ongronat 2500®, face ao SPAN 80 que apresenta três grupos hidroxilo. Além disso, o SPAN 80 possui um valor de HLB reduzido (4,3), não apresentando compatibilidade com a fase dispersa, contrariamente ao DC193 (HLB de 12), o que se repercute numa menor estabilidade da microemulsão, ou seja, quando se utiliza o DC193, obtém-se uma microemulsão mais estável em resultado da sua introdução na fase dispersa.

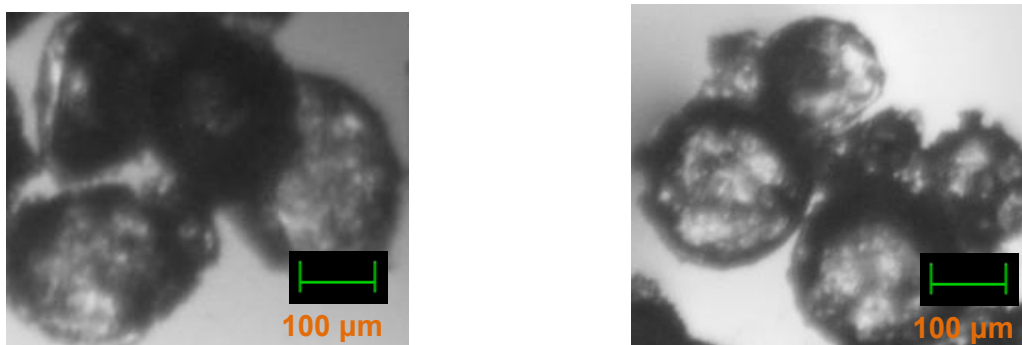
Para as MC's 20EM, em que ocorre a imobilização química do biocida modificado na estrutura das MC's, também se optou por utilizar como tensoativo o DC193, uma vez que se revelou de igual modo adequado, promovendo a formação de MC's mais uniformes, face à síntese que inclui o tensoativo SPAN 80 (Figura 4.9). De referir que esta síntese originou MC's de tamanho inferior face a outras sínteses, que poderá ter a ver com o facto de o biocida estar imobilizado na membrana polimérica e não encapsulado, o que se traduz num núcleo mais pequeno e conseqüentemente num tamanho de microcápsula mais reduzido.

Face aos resultados, optou-se por utilizar o DC193 na produção de MC's, tendo sempre em conta a verificação com outro tensoativo para se comprovar efetivamente que o DC193 é o mais indicado.

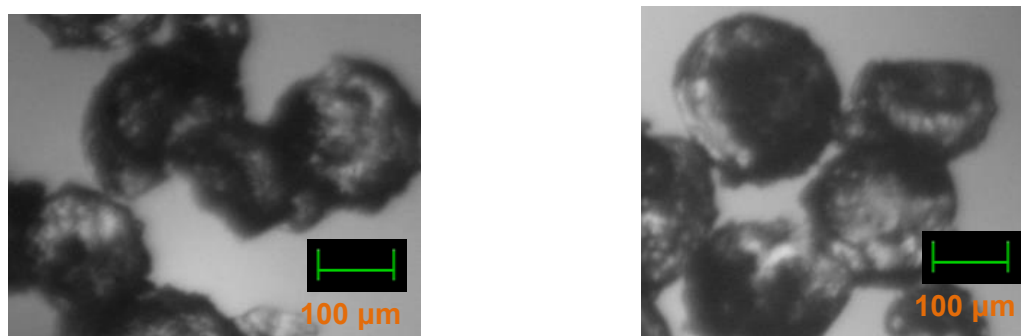
Por último, para o caso das MC's 20E20I, que incluem uma mistura de biocidas (Econea e Irgarol), as primeiras sínteses foram realizadas com apenas um tensoativo, contudo teve de se recorrer à utilização de dois tensoativos para a obtenção de uma microemulsão estável, bem como de MC's com propriedades aceitáveis, em particular ao nível da sua morfologia. Optou-se assim por utilizar um tensoativo em cada uma das fases: na fase dispersante o SPAN 80 e na fase dispersa o DC193.

No que diz respeito à quantidade de tensoativo, esta foi de algum modo variável ao longo das várias sínteses, uma vez que foram realizados vários estudos para a obtenção de MC's de melhor qualidade possível, optando-se por apresentar os melhores resultados. Por outro lado, e em similaridade ao caso das MC's 20E20I, a utilização de diferentes biocidas e o aumento do seu teor nas microcápsulas, também exigiu um ajuste na quantidade de tensoativo a usar. Apresentam-se de seguida, dois exemplos de como a quantidade de tensoativo pode alterar a morfologia e tamanho das MC's (Figuras 4.11 e 4.12, Tabela 4.6).





**Figura 4.11** – Microcápsulas 20E3 obtidas com maior teor de DC193 na fase aquosa (à esquerda) e microcápsulas 20E3 obtidas com menor teor de DC193 na fase aquosa (à direita).



**Figura 4.12** – Microcápsulas 40E1 obtidas com maior teor de DC193 na fase aquosa (à esquerda) e microcápsulas 40E1 obtidas com menor teor de DC193 na fase aquosa (à direita).

**Tabela 4.6** - Condições operatórias para a obtenção das microcápsulas 20E3 e 40E1: influência da quantidade de tensioativo.

| Microcápsulas | Tensioativo | Teor de tensioativo na fase aquosa, % (m/m) | Solvente de suporte <sup>1</sup> | Tamanho médio (µm) <sup>2</sup> |
|---------------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 20E3          | DC193       | Confidencial                                | Tolueno                          | 100-200                         |
| 20E3          | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-200                         |
| 40E1          | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-150                         |
| 40E1          | DC193       |                                             | Tolueno                          | 100-150                         |

<sup>1</sup> Solvente de suporte - solvente onde são mantidas as MC's obtidas após filtração.

<sup>2</sup> Tamanho médio obtido para uma amostra representativa das microcápsulas, e determinado através da observação direta ao microscópio ótico recorrendo a uma rede com uma malha de 100 µm, colocado sob a amostra em análise.

A fim de estudar o efeito do teor de tensioativo (DC193), foram realizados ensaios com vários teores de tensioativo presente na fase dispersa/aquosa. Pelas Figuras 4.11 e 4.12 verifica-se que existe a formação de MC's de melhor qualidade (i.e. uniformes, mais esféricas e com membrana polimérica definida) para menores teores de tensioativo, o que vai ao encontro do referido na literatura [30]. Para

maiores teores de tensoativo na fase dispersa, menor será a capacidade de encapsulação da substância pretendida (neste caso, o biocida), em resultado do maior volume ocupado pelo tensoativo. Subsequentemente conduz à formação de MC's de menor dimensão, podendo provocar o rompimento da microcápsulas e libertar o biocida. Deste modo, interessa utilizar a menor quantidade possível de tensoativo, por forma a garantir uma encapsulação efetiva do biocida.

- **Rendimento**

O rendimento da microencapsulação é um parâmetro que permite avaliar a eficiência da produção das MC's, tendo em conta a quantidade de MC's obtidas e a quantidade de reagentes envolvidos na reação. O rendimento foi calculado a partir da seguinte equação [57]:

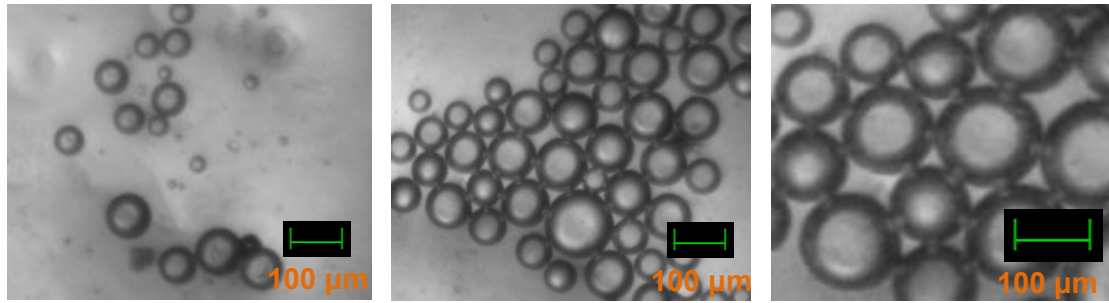
$$\eta(\%) = \frac{m_{microcápsulas}}{m_{compostos\ reativos}} \times 100 \quad (1)$$

Em que  $m_{microcápsulas}$  é a massa das microcápsulas obtida após filtração e  $m_{compostos\ reativos}$  é a massa dos reagentes utilizados na produção das MC's. De salientar que, a massa das MC's poderá estar em excesso, uma vez que foram pesadas após filtração e como tal ainda se poderiam encontrar húmidas. O rendimento obtido na produção de MC's biocidas já com todos os parâmetros otimizados foi de aproximadamente 97-98%

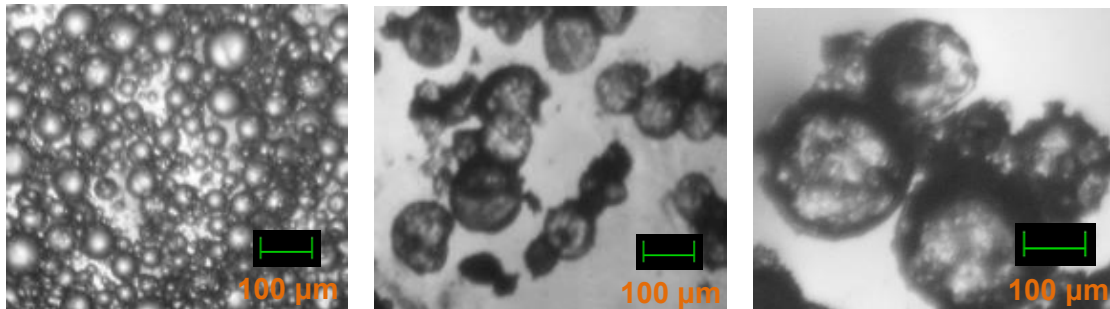
#### **4.1.2. Caracterização de microcápsulas**

##### **4.1.2.1. Microscopia ótica**

A microscopia ótica é uma técnica de caracterização muito importante neste trabalho, visto que é por observação ao microscópio ótico que se visualiza todo o processo de produção das MC's biocidas, sendo igualmente utilizado na otimização dos vários parâmetros envolvidos, tal como se pode verificar na discussão anterior. Nesta secção avalia-se o recurso desta técnica para a monitorização do processo de produção de MC's nos diferentes passos. Nas Figuras 4.13 e 4.14 exemplifica-se para o caso da síntese de MC's 20E3 (composição no Capítulo 3, Tabela 3.1 (página 26). Na Figura 4.13 verifica-se a formação de uma microemulsão estável, possuindo gotículas com uma estrutura esférica regular. Posteriormente, na fase seguinte do processo (Figura 4.14) ocorre a formação das MC's, que se caracterizam, neste caso, por possuírem boa morfologia, estrutura esférica e com uma membrana polimérica bem definida.



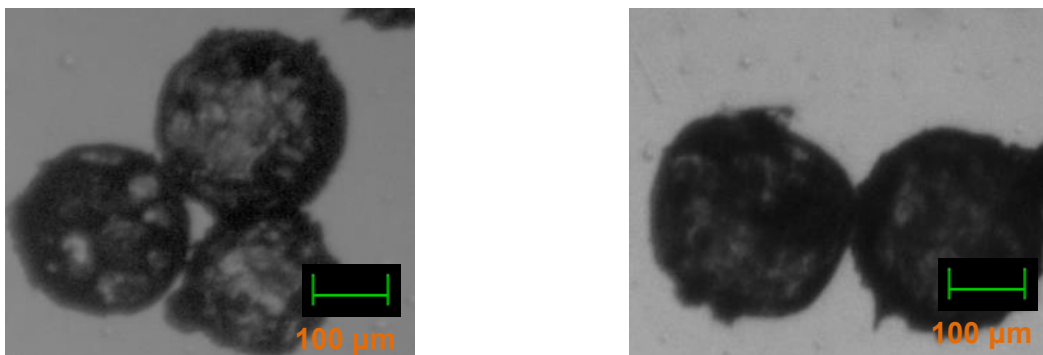
**Figura 4.13** – Formação da microemulsão na síntese de microcápsulas 20E3.



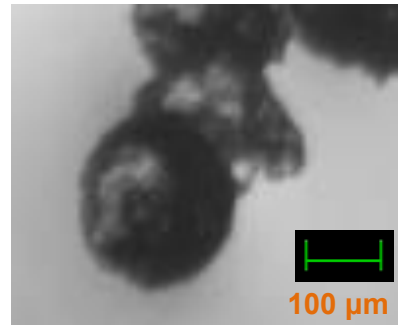
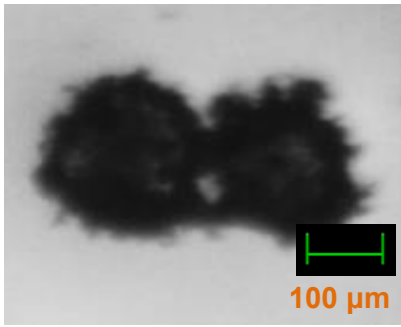
**Figura 4.14** – Formação (fase de polimerização) das microcápsulas 20E3.

Na secção anterior, 4.1.1, já se referiu a microscopia ótica como um método de caracterização que acompanha todo o processo de síntese, dado que foi através dela que se visualizaram as MC's obtidas à medida que se iam otimizando as condições do processo. Foi também através de uma análise ao microscópio ótico que se percebeu quais as melhores MC's para serem posteriormente aplicadas em tintas marítimas.

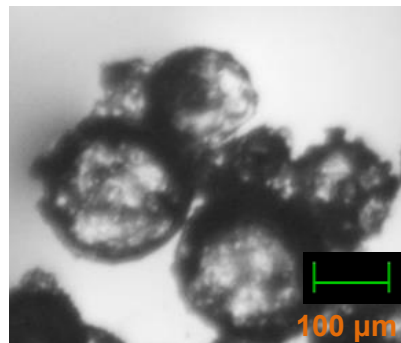
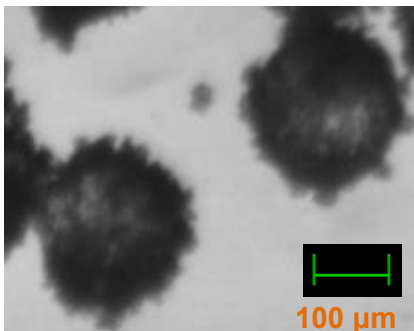
Apresenta-se de seguida algumas imagens obtidas ao microscópio ótico das MC's mais promissoras para os diferentes casos, isto é, para biocidas comerciais e sua mistura e biocidas modificados. As composições das diferentes sínteses que conduziram a estas MC's encontram-se no Capítulo 3, Tabela 3.1 (página 26). Para efeitos comparativos inclui-se também as MC's de referência, isto é, sem imobilização/encapsulação de biocidas.



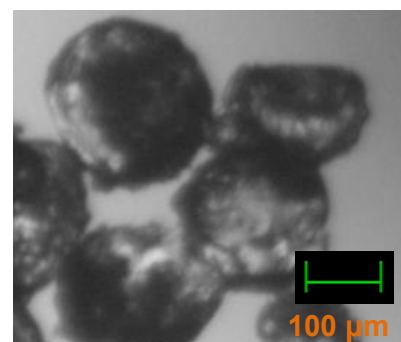
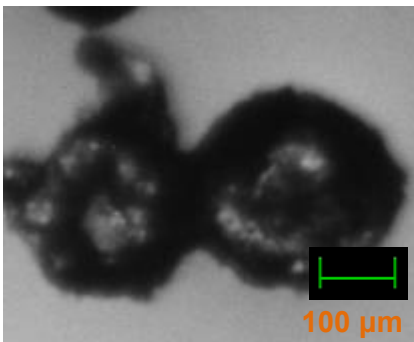
**Figura 4.15** – Microcápsulas de Referência (1) (à esquerda) e microcápsulas de Referência (2) (à direita).



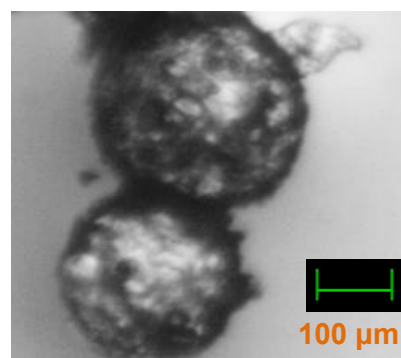
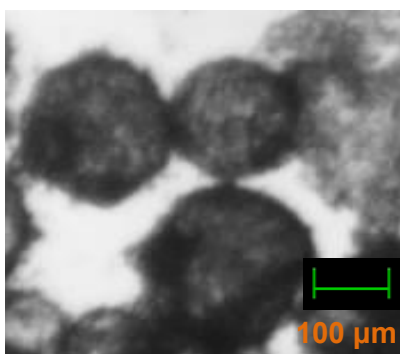
**Figura 4.16** – Microcápsulas 10E1 (à esquerda) e microcápsulas 10E10I (à direita).



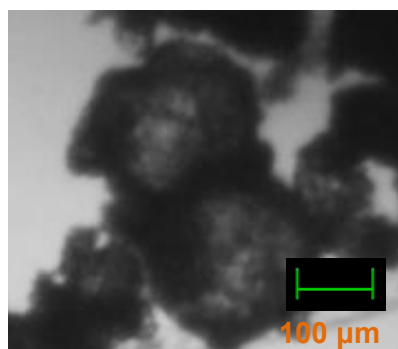
**Figura 4.17** – Microcápsulas 20E1 (à esquerda) e microcápsulas 20E3 (à direita).



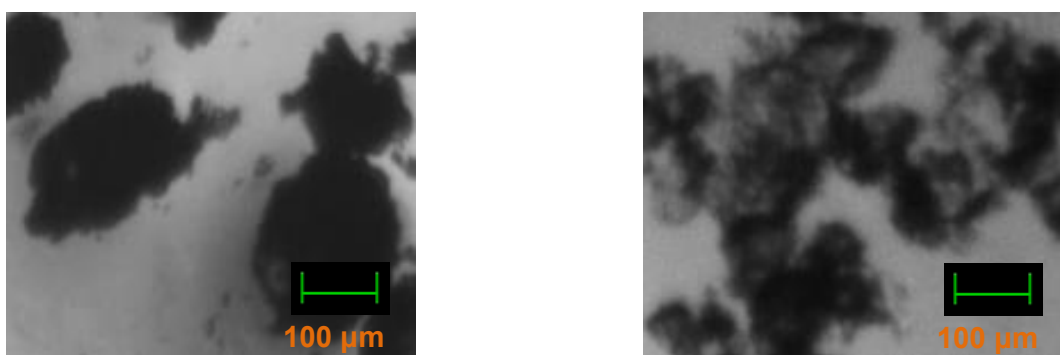
**Figura 4.18** – Microcápsulas 20I (à esquerda) e microcápsulas 40E1 (à direita).



**Figura 4.19** – Microcápsulas 40E3 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I (à direita).



**Figura 4.20** – Microcápsulas de Referência (3).



**Figura 4.21** – Microcápsulas 20EM (à esquerda) e microcápsulas 20IM (à direita).

De notar que as MC's 20IM (20% (m/m) de Irgarol-m) não se apresentam no Capítulo 3, Tabela 3.1 (página 26), visto não se ter obtido bons resultados (i.e, microcápsulas esféricas e uniformes, com uma membrana polimérica bem definida, etc.), apesar de várias tentativas, e deste modo não se avançou com estas MC's para a próxima fase (testes microbiológicos e incorporação em tintas marítimas). De qualquer modo, apresenta-se o resultado obtido por microscopia ótica (Figura 4.21) para efeitos comparativos. Esta síntese é em tudo similar à realizada para as MC's 20EM (Figura 4.21), apenas se substituiu o Ecomea modificado por Irgarol modificado.

Analisando em conjunto as Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 correspondentes às MC's 10E1, 20E1 e 40E1, respetivamente, onde apenas se aumentou a quantidade de biocida (Ecomea) encapsulado (fase dispersa constituída por água *MilliQ*), verifica-se que à medida que o teor de biocida aumenta, as MC's tendem a apresentar uma membrana polimérica pouco definida. Este comportamento associa-se ao facto da quantidade de biocida encapsulado ser elevada, podendo estar a deformar a membrana e consequentemente conduzir à libertação do biocida.

No que diz respeito às MC's 20E3 e 40E3 (Figuras 4.17 e 4.19), que diferem das anteriores essencialmente na composição da fase dispersa (dietilenoglicol (DEG) + água *MilliQ*) constata-se que, com o aumento da quantidade de biocida encapsulado as MC's tornam-se mais opacas e revelam uma morfologia similar às anteriores, em termos de forma esférica e membrana polimérica bem definida.

No caso das MC's 10E10I e 20E20I (Figuras 4.16 e 4.19), estas mostram algumas semelhanças, contudo as primeiras apresentam-se mais aglomeradas e menos translúcidas. Apesar de existirem algumas diferenças entre as várias MC's biocidas apresentadas, constata-se que no geral estas apresentam uma estrutura esférica, com uma membrana polimérica bem definida. Outra conclusão

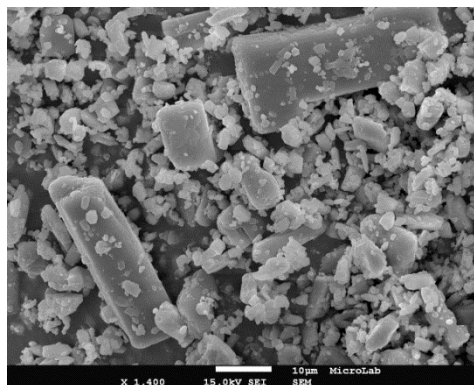
importante é o facto da introdução de dois biocidas encapsulados tornar as microcápsulas com tamanho médio mais irregular.

Fazendo agora uma comparação entre as microcápsulas de referência (isentas de biocida) e as microcápsulas com biocida encapsulado/imobilizado verifica-se que a introdução de biocida (s) parece degradar algumas propriedades das MC's (como por exemplo, uniformidade e esfericidade), principalmente para teores mais elevados de biocida encapsulado (> 20% (m/m)) ou imobilizado na membrana polimérica. Tal seria de esperar pois o biocida apresenta-se na forma de um pó fino e, apesar de se dissolver bem em n-metilpirrolidona, tem impacto à escala micro. Por outro lado, a estabilidade mecânica das microcápsulas aparenta aumentar com a presença de biocidas, possivelmente devido ao facto de o biocida imobilizado na membrana polimérica das microcápsulas contribuir para a formação de um compósito poliuretano-poliureia / biocida. O tamanho médio das MC's de referência encontra-se compreendido entre 150-250  $\mu\text{m}$ .

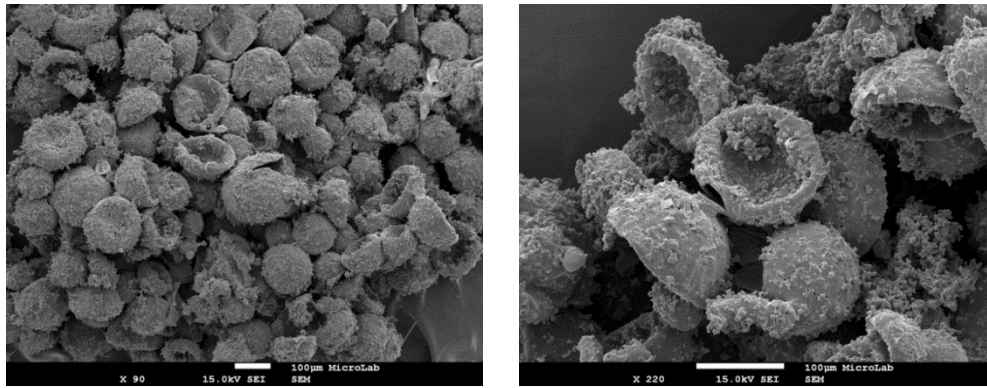
Relativamente à dimensão média das MC's, é de referir que as MC's 20EM (Figura 4.21) possuem um tamanho médio inferior (100-150  $\mu\text{m}$ ) e são menos uniformes que as restantes, o que poderá ter a ver com o facto de o biocida estar a ser imobilizado na membrana polimérica e não encapsulado na microcápsula, causando impacto na formação da membrana polimérica da microcápsula e na sua uniformidade, resultando num núcleo mais pequeno e conseqüentemente num tamanho de microcápsula inferior. As restantes microcápsulas apresentam um tamanho médio compreendido entre os 100-200  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

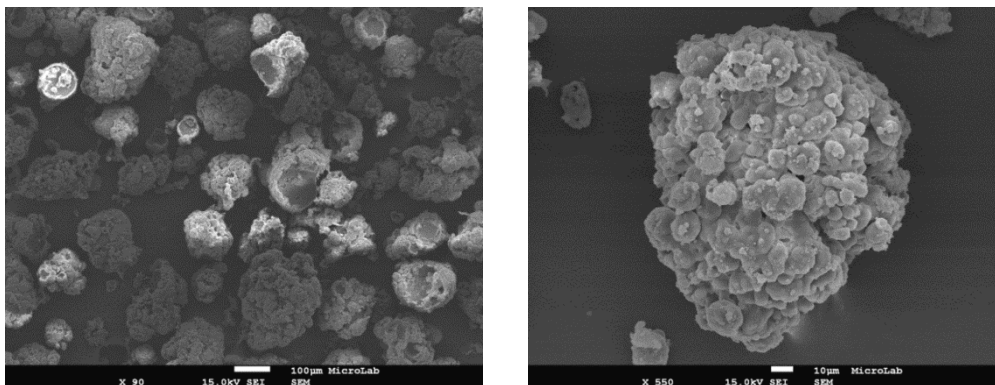
A MEV é outra técnica utilizada para a caracterização das MC's, que permite fazer uma análise mais rigorosa dos parâmetros morfológicos e tamanho das microcápsulas. A análise das observações obtidas foi realizada recorrendo a uma comparação com a microscopia ótica, por forma a complementar as duas técnicas de caracterização. As MC's que se apresentam são as seguintes: 10E1, 10E10I, 20E1, 20E3, 20I, 20EM, 40E1, 40E3, 20E20I. A composição destas microcápsulas encontra-se no Capítulo 3, Tabela 3.1 (página 26). Apresenta-se também o Econe comercial para efeitos de comparação.



**Figura 4.22** – Econe comercial observado por microscopia eletrónica de varrimento.

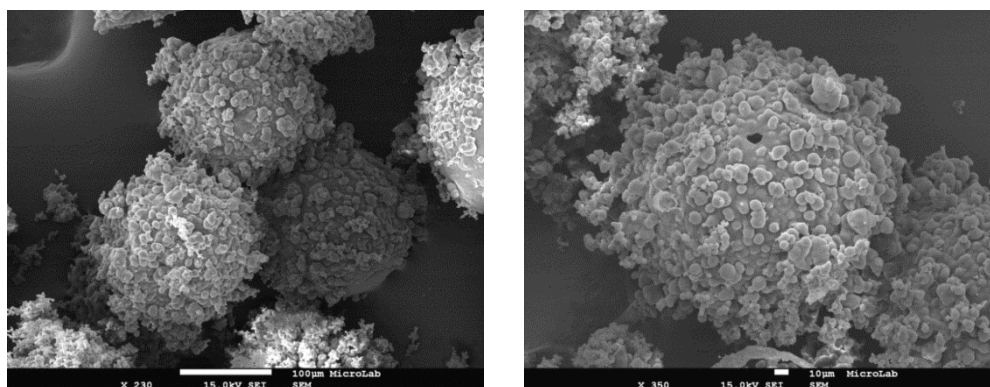


**Figura 4.23** – Microcápsulas 10E1 observadas por microscopia eletrônica de varrimento.



**Figura 4.24** – Microcápsulas 10E10I observadas por microscopia eletrônica de varrimento.

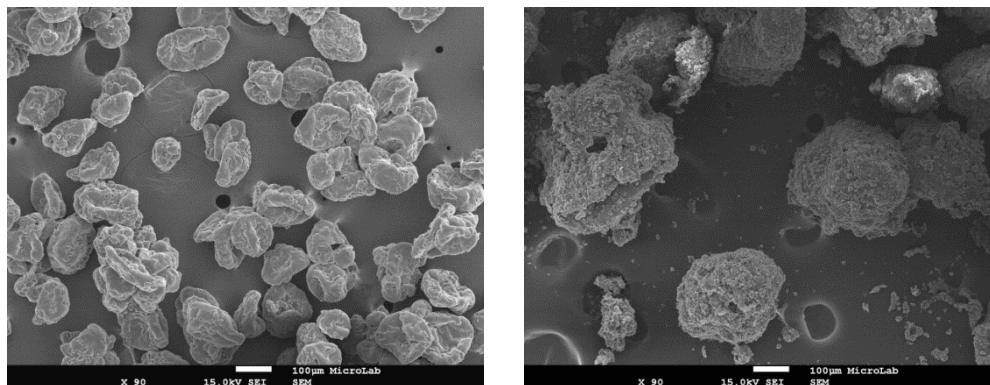
As MC's 10E1 (Figura 4.23) apresentam uma morfologia regular e uniforme (as MC's apresentam um tamanho médio de 100  $\mu\text{m}$ ), no entanto esta técnica permite discernir a existência de pequenas microcápsulas coalescidas em torno de microcápsulas maiores, bem como possivelmente de alguns "cristais" de Econeá, pois na sua representação em MEV (Figura 4.22) também se observam tais "cristais". As MC's 10E10I (Figura 4.24) apresentam também uma superfície rugosa, resultante da presença e aglomeração de pequenas microcápsulas, bem como uma formação mais imperfeita da sua membrana polimérica, e formação de aglomerados, conferindo-lhes uma morfologia irregular e uma encapsulação dos biocidas menos efetiva (Econeá e Irgarol). Estas MC's biocidas apresentam um tamanho médio de 100-150  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.25** – Microcápsulas 20E1 observadas por microscopia eletrônica de varrimento.

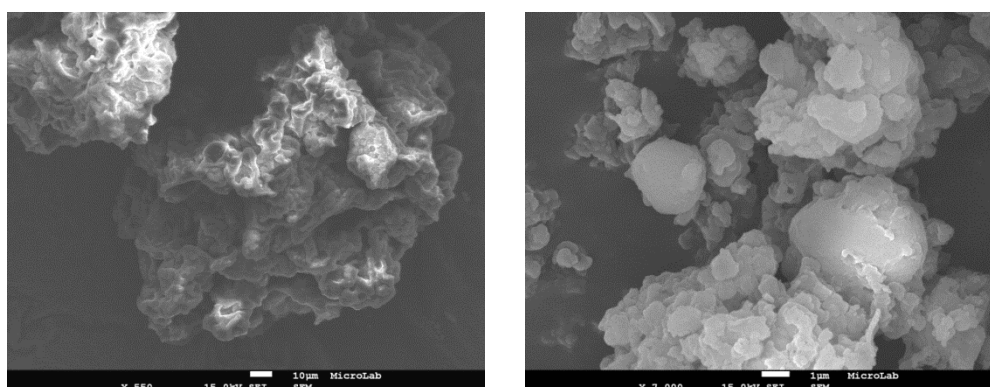


Na Figura 4.25, referente às MC's 20E1, a presença e a aglomeração de pequenas microcápsulas à superfície de microcápsulas maiores torna-se ainda mais evidente. Estas microcápsulas apresentam uma superfície esférica com uma estrutura uniforme. Uma pequena falha de material na microcápsula (Figura 4.25, à direita) pode dever-se à extração de uma microcápsula pequena da sua superfície durante a preparação das amostras para a observação por MEV. Conclui-se que as MC's têm um tamanho médio de 100-200  $\mu\text{m}$ , o que está de acordo com o observado na microscopia ótica (Figura 4.17, à esquerda), sendo que variações no tamanho médio das MC's estão associadas à quantidade de poliuretano-poliureia presente na membrana polimérica da microcápsula, bem como à quantidade de biocida encapsulado.



**Figura 4.26** – Microcápsulas 20E3 (à esquerda) e microcápsulas 20I (à direita) observadas por microscopia eletrônica de varrimento.

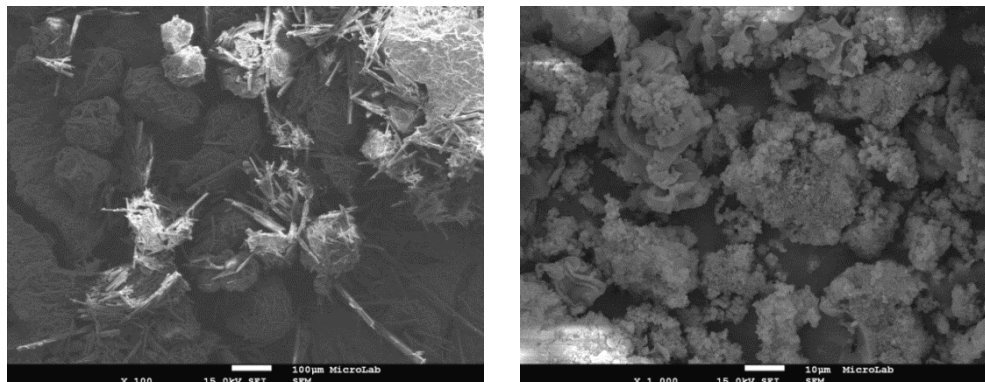
A Figura 4.26 (à esquerda) ilustra que as MC's 20E3 perderam esfericidade e uniformidade, apresentando uma estrutura deformada, muito provavelmente devido à passagem pela câmara de vácuo no microscópio eletrônico, o que se pode traduzir no facto da sua resistência mecânica não ser tão elevada com a das MC's 20E1 e 10E1. Estas MC's possuem um tamanho médio entre 100-150  $\mu\text{m}$ . As MC's 20I (Figura 4.26, à direita) possuem uma estrutura pouco definida. De referir que o Irgarol não parece estar tão bem encapsulado como o Ecomea e além disso parece ter um efeito desestabilizador na microemulsão.



**Figura 4.27** – Microcápsulas 20EM (à esquerda) e microcápsulas 40E1 (à direita) observadas por microscopia eletrônica de varrimento.



As MC's 20EM, ilustradas na Figura 4.27 (à esquerda), possuem uma estrutura rugosa e irregular, talvez devido ao facto de neste caso, o biocida com função isocianato [1, 53] poder reagir com a membrana polimérica da microcápsula, ficando imobilizado quimicamente, o que se pode refletir numa morfologia pouco uniforme e numa desestabilização da microemulsão.



**Figura 4.28** – Microcápsulas 40E3 (à esquerda) e microcápsulas 20E20I (à direita) observadas por microscopia eletrónica de varrimento.

Por último, as Figuras 4.27 (à direita) e 4.28, correspondentes às MC's 40E1, 40E3 e 20E20I, ilustram que estas MC's possuem uma estrutura rugosa e bastante irregular face às MC's com 20% (m/m) de biocida(s) encapsulado(s), que poderá estar associado ao aumento da quantidade de biocida encapsulado (de 20% (m/m) para 40% (m/m)) e deste modo, alguma percentagem de biocida pode não estar efetivamente encapsulada, verificando-se a presença de uma espécie de “cristais” na superfície externa das microcápsulas, nomeadamente para as MC's 40E3, dado que para as MC's 40E1 e 20E20I estes cristais são praticamente inexistentes. A natureza destes “cristais” e a razão para a sua formação ainda não está bem definida, sendo para isso necessário a realização de uma análise da sua composição. De salientar que para o caso do Econea verifica-se a presença desta espécie de “cristais”, com dimensões máximas de 40 µm (Figura 4.22), contudo para o caso das MC's 40E3 estes são mais longos, com cerca de mais de 100 µm de comprimento. Pensa-se que podem também ser impurezas do Econea comercial, visto este não ser totalmente puro (95%). As MC's 40E3 apresentam uma estrutura pouco uniforme com cerca de 100-200 µm de diâmetro. No caso das MC's 40E1 e 20E20I, estas não aparentam ter uma estrutura esférica, crê-se que o que se observa possam ser partículas de Econea (e Irgarol) revestidas com o polímero formado, o que até pode ser interessante para a aplicação em questão.

#### 4.1.2.3 Espetroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Neste trabalho foram analisados os compostos/reagentes utilizados, com o intuito de ajudar na análise dos espectros das MC's biocidas obtidas [Anexo A.4]. É de referir que a composição das MC's biocidas presentes nos espectros encontra-se no Capítulo 3, Tabela 3.1 (página 26).

Antes de prosseguir para a análise por FTIR das MC's biocidas e para efeitos comparativos, apresentam-se de seguida os espectros FTIR dos biocidas utilizados neste trabalho, ou seja, o Econea e o Irgarol.

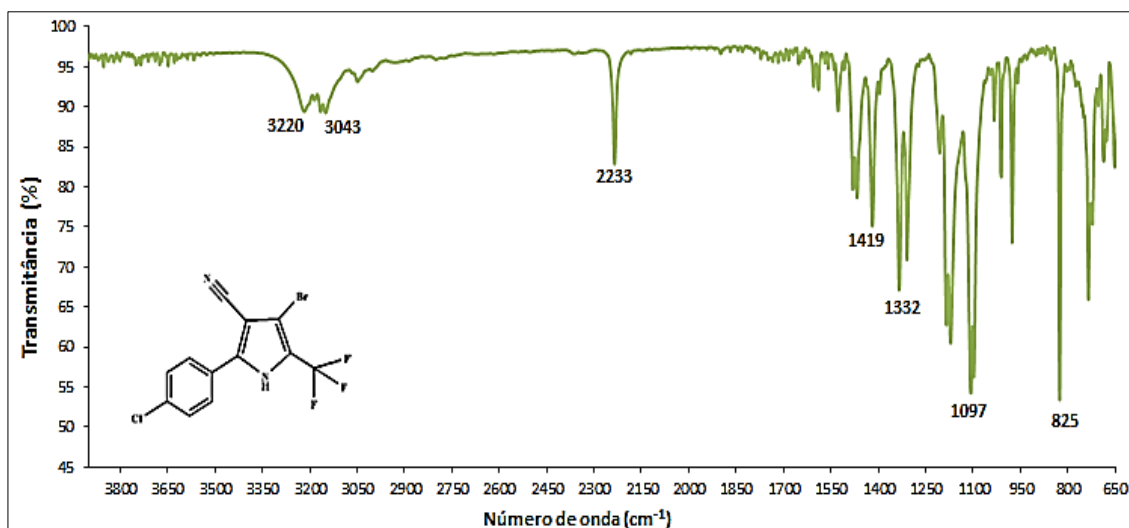


Figura 4.29 – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Econea comercial.

Tabela 4.7 – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Econea comercial [54].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3220                                                   | N-H deformação axial                 |
| 3043                                                   | C-H deformação axial, anel aromático |
| 2233                                                   | C≡N deformação axial                 |
| 1419                                                   | C-C deformação axial, anel aromático |
| 1332                                                   | C-N deformação axial, anel aromático |
| 1097                                                   | C-F deformação axial                 |
| 825                                                    | C-Cl deformação axial                |

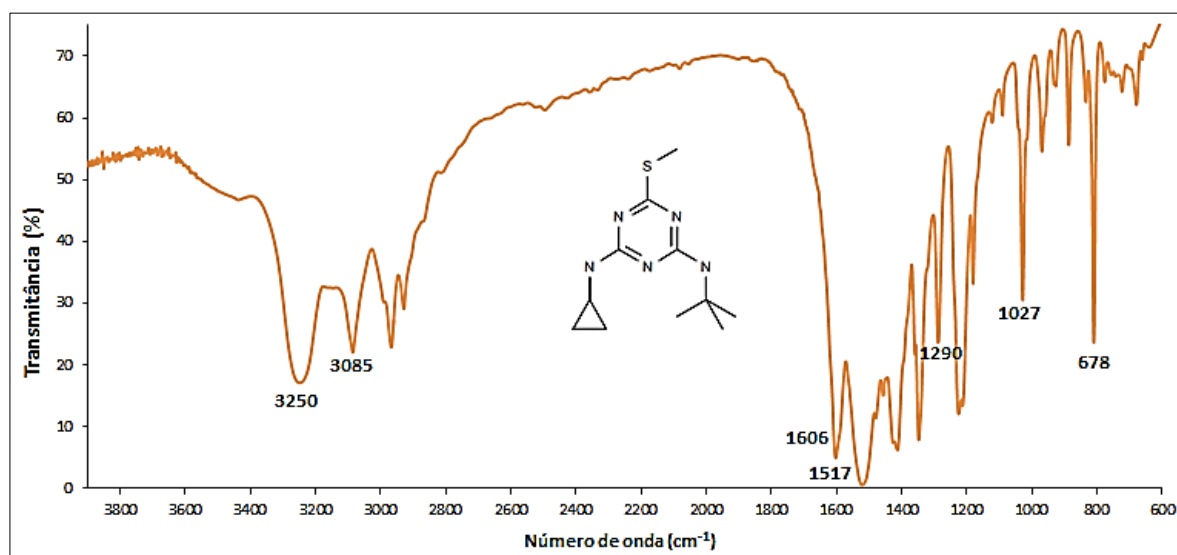
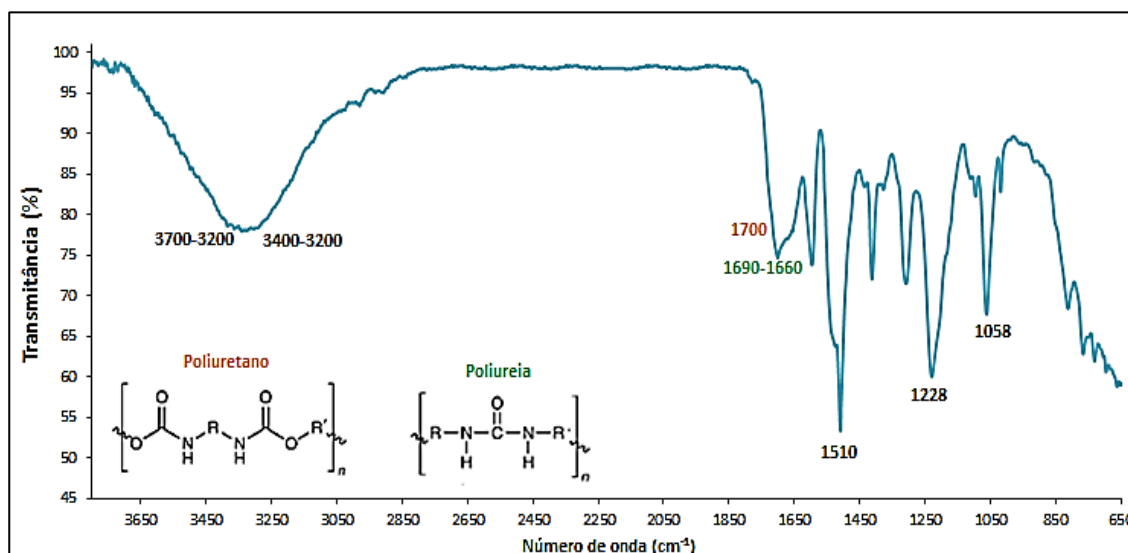


Figura 4.30 – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Irgarol comercial.

**Tabela 4.8** – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Irgarol comercial [54].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3250                                                   | N-H deformação axial                 |
| 3085                                                   | C-H deformação axial, anel aromático |
| 1606                                                   | C=N deformação axial                 |
| 1517                                                   | C-C deformação axial, anel aromático |
| 1290                                                   | C-N deformação axial, anel aromático |
| 1027                                                   | C-N deformação axial                 |
| 678                                                    | C-S deformação axial                 |

Na Figura seguinte, apresenta-se o espectro FTIR referente às MC's de referência (1) (com água na fase dispersa, isenta de biocida comercial). Este espectro foi traçado com o objetivo de fazer uma comparação com os espectros referentes às MC's biocidas, que surgem mais adiante, pois assim consegue-se ter uma análise mais concreta e retirar conclusões mais assertivas.



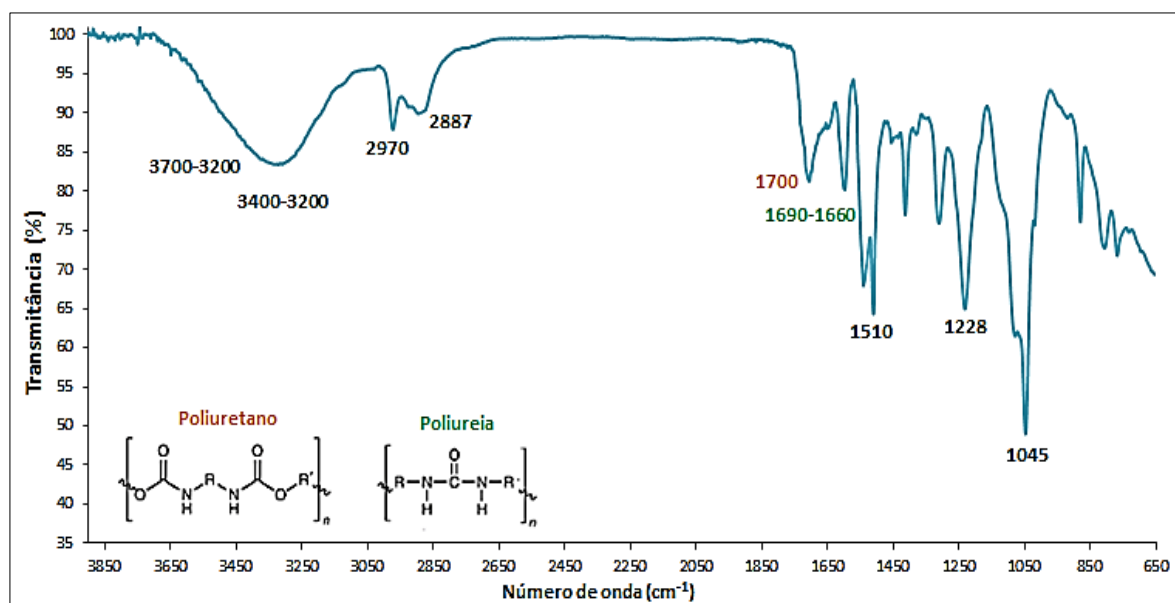
**Figura 4.31** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas de Referência (1).

**Tabela 4.9** – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) representado na Figura 4.31 [54, 58].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                 |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 3700-3200                                              | O-H deformação axial                  |
| 3400-3200                                              | N-H deformação axial                  |
| 1700                                                   | C=O deformação axial<br>(Poliuretano) |
| 1690-1660                                              | C=O deformação axial<br>(Poliureia)   |
| 1510                                                   | N-H deformação angular                |
| 1228                                                   | C-O deformação axial                  |
| 1058                                                   | C-N deformação axial                  |

Como se pode verificar na Figura 4.31, o espectro FTIR das MC's de referência (1) apresenta bandas de deformação axial na região dos 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à ligação O-H da água (reagente usado na fase dispersa) confirmando assim a sua presença. Entre os 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  e aos 1510  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se a presença da ligação N-H do poliuretano e poliureia. Aos 1700  $\text{cm}^{-1}$  evidencia-se a formação do poliuretano (mais corretamente de ligações uretano) através da banda de deformação axial C=O e aos 1690-1660  $\text{cm}^{-1}$  a formação de poliureia. Deste modo, sugere-se que para o caso das MC's de referência (1), a membrana polimérica das microcápsulas é maioritariamente constituída por poliureia, que advém da reação dos grupos NCO do Ongronat 2500<sup>®</sup> com os grupos hidroxilo da água, com subsequente formação de grupos amina. Por outro lado, a banda relativa à deformação axial C=O, para ligações uretano (-O-CO-NH-), pode dever-se à reação dos grupos NCO com o grupo do tensoativo DC193. Note-se que também ocorre a presença da banda de deformação axial C-O aos 1228  $\text{cm}^{-1}$ , referente às ligações uretano. É de referir ainda, que não existem vestígios do pico a 2237  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação NCO do Ongronat 2500<sup>®</sup>, refletindo a sua reação completa na polimerização interfacial para formar a membrana polimérica. Neste espectro ainda se verifica a presença de um pico máximo a ca.1058  $\text{cm}^{-1}$  característico da deformação axial da ligação C-N referente aos grupos uretano e ureia, comprovando mais uma vez a presença destes compostos na membrana polimérica [54, 58].

Na Figura 4.32 apresenta-se o espectro FTIR das MC's de referência (2) (com água e dietilenoglicol na fase dispersa, isenta de biocida). O objetivo desta representação é o mesmo do das MC's de referência (1) referidas acima, ou seja, fazer uma comparação com o espectro das MC's biocidas, que se apresentam posteriormente e que foram preparadas com base na formulação destas referências.



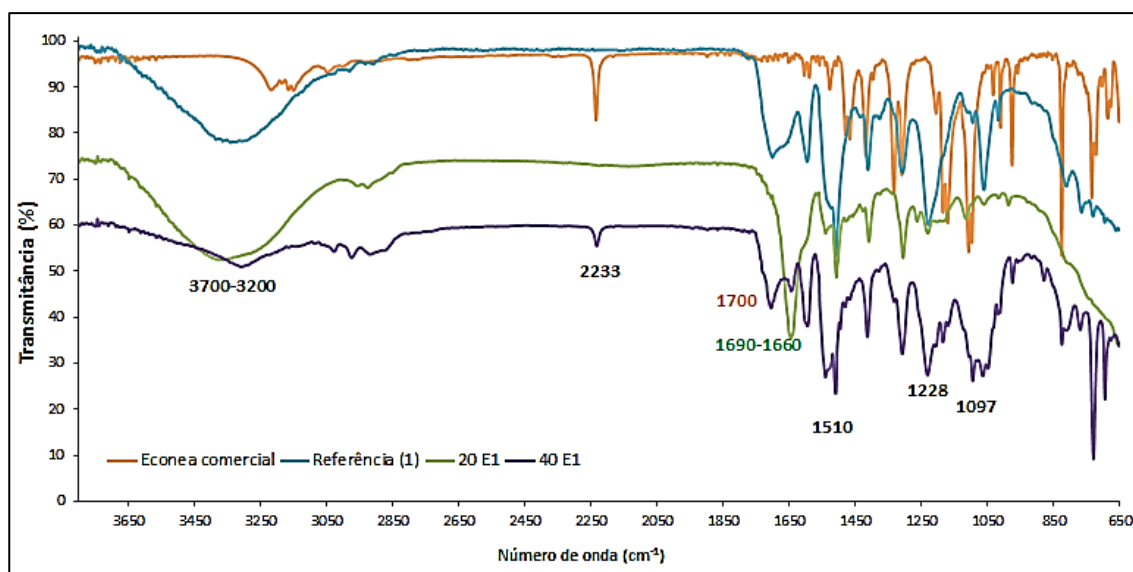
**Figura 4.32** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas de Referência (2).

**Tabela 4.10** – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) representado na Figura 4.32 [54, 58].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                        |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3700-3200                                              | O-H deformação axial                         |
| 3400-3200                                              | N-H deformação axial                         |
| 2970                                                   | CH <sub>2</sub> deformação axial assimétrica |
| 2887                                                   | CH <sub>2</sub> deformação axial simétrica   |
| 1700                                                   | C=O deformação axial<br>(Poliuretano)        |
| 1690-1660                                              | C=O deformação axial<br>(Poliureia)          |
| 1510                                                   | N-H deformação angular                       |
| 1228                                                   | C-O deformação axial                         |
| 1045                                                   | C-N deformação axial                         |

Como se pode verificar na Figura 4.32 estão presentes bandas de deformação axial na região dos 3700-3200 cm<sup>-1</sup> que corresponde à ligação O-H da água e do dietilenoglicol (DEG) (constituintes da fase dispersa). De notar que esta banda não é tão intensa como a equivalente na Figura 4.31, Referência (1). Também se consegue comprovar a presença de DEG através da ligação CH<sub>2</sub> de deformação axial assimétrica aos 2970 cm<sup>-1</sup> e da ligação CH<sub>2</sub> de deformação axial simétrica aos 2887 cm<sup>-1</sup>. No intervalo 3400-3200 cm<sup>-1</sup> está presente a ligação de deformação axial do N-H correspondente ao poliuretano e poliureia e aos 1510 cm<sup>-1</sup> a ligação N-H de deformação angular também correspondente a estes dois compostos. Aos 1700 cm<sup>-1</sup> evidencia-se a formação de poliuretano através da banda de deformação axial C=O e aos 1690-1660 cm<sup>-1</sup> a formação de poliureia. Como se pode averiguar a banda de deformação axial da ligação C=O está mais deslocada para os 1700 cm<sup>-1</sup>, do que para a gama entre 1690-1660 cm<sup>-1</sup>, o que sugere que a membrana polimérica da microcápsula é maioritariamente constituída por poliuretano. A presença de poliuretano deve-se ao facto dos grupos NCO do diisocianato presentes na reação reagirem com os grupos OH do DEG formando poliuretano, por sua vez a formação de poliureia dá-se através de uma reação intermediária entre a ligação NCO do diisocianato e a ligação O-H da água. Como a água está em menor quantidade, era expectável que a membrana polimérica fosse constituída maioritariamente por poliuretano. É de referir ainda, que não se verifica nenhum pico intenso a 2237 cm<sup>-1</sup> correspondente à ligação NCO do ongronat 2500<sup>®</sup>, uma vez que este reage para formar a membrana polimérica. Neste espectro ainda se verifica a presença da ligação de deformação axial C-O aos 1228 cm<sup>-1</sup> característica do poliuretano e aos 1045 cm<sup>-1</sup> a ligação de deformação axial C-N que corresponde ao poliuretano e à poliureia, reforçando assim mais uma vez a sua presença na membrana polimérica [54, 58].

O espectro exposto na Figura 4.33 apresenta as seguintes MC's: MC's de referência (1), 20E1 e 40E1. A representação deste espectro teve como objetivo perceber se o aumento de Econeá encapsulado alterava ou não a constituição da membrana polimérica. Deste modo é de extrema importância apresentar o espectro do Econeá comercial por forma a se conseguir identificar as suas bandas nos espectros das MC's e confirmar assim a sua encapsulação.



**Figura 4.33** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20E1, 40E1, de referência (1) e do biocida.

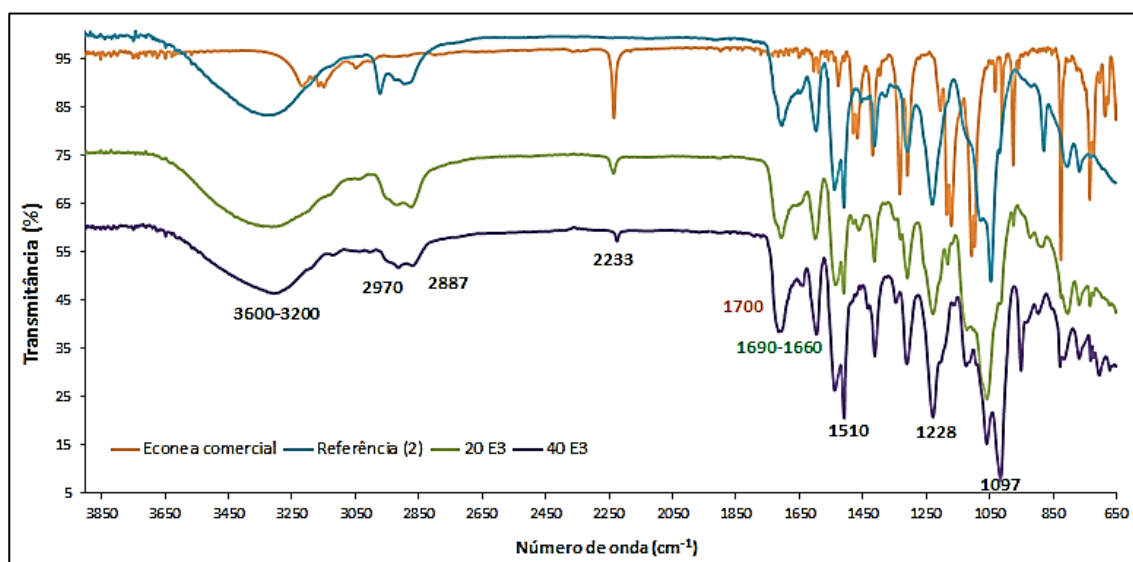
**Tabela 4.11** – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) representado na Figura 4.33 [54, 58].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                 |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 3700-3200                                              | O-H deformação axial                  |
| 2233                                                   | C≡N deformação axial                  |
| 1700                                                   | C=O deformação axial<br>(Poliuretano) |
| 1690-1660                                              | C=O deformação axial<br>(Poliureia)   |
| 1510                                                   | N-H deformação angular                |
| 1228                                                   | C-O deformação axial                  |
| 1097                                                   | C-F deformação axial                  |

Analisando os espectros da Figura 4.33, onde apenas se apresentam as principais bandas que permitem tirar conclusões, pode-se verificar se existe Econea comercial encapsulado ou não, através da presença da banda de deformação axial, com pico máximo aos 2233 cm<sup>-1</sup> que corresponde à deformação da ligação C≡N característica do Econea. Tal banda é detetada nas microcápsulas com 40% (m/m) de Econea encapsulado, o mesmo não se verifica para as microcápsulas sintetizadas com um menor teor de biocida, isto é, inferior a 20% (m/m). Este resultado sugere que apesar do Econea se encontrar encapsulado nestas microcápsulas, o teor de biocida não é detetável, associando ao facto de este poder estar mascarado pelo maior teor de polímero que constitui a própria microcápsula. A presença de Econea comercial também se evidencia através do pico máximo aos 1097 cm<sup>-1</sup> que corresponde à deformação axial da ligação C-F, todavia de forma menos evidente, em resultado da presença de muitas outras bandas nas proximidades. Para além disso, é possível retirar outras conclusões importantes deste espectro, como o facto de que quando o teor de Econea encapsulado aumenta, a membrana polimérica é maioritariamente constituída por poliureia. Isto demonstra-se pelo facto da banda de deformação axial da ligação C=O estar mais deslocada para a gama entre 1690-

1660  $\text{cm}^{-1}$ , característica da poliureia, do que para 1700  $\text{cm}^{-1}$ , característica do poliuretano. Este resultado é expectável, dada a reação envolvida entre os grupos NCO do diisocianato e o grupo N-H do biocida (Econea) para formar poliureia, além da sua reação com os grupos O-H da água. Por último, também se pode comprovar a presença de água, através da banda de deformação axial na região de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  pertencente à ligação O-H, mais notória para as MC's de Referência (1) e 20E1 [54, 58]. Para as MC's 40E1 sugere-se que não houve formação de microcápsulas contendo água (ausência da banda a ca. 3400  $\text{cm}^{-1}$ ), contudo o espectro exhibe o pico característico do Econea a 2233  $\text{cm}^{-1}$ , concluindo-se assim que este está revestido com o polímero formado, corroborando-se os resultados obtidos por MEV.

Os espectros apresentados na Figura 4.34 têm como objetivo, em semelhança ao anterior, perceber se o aumento de Econea encapsulado alterava ou não a constituição da membrana polimérica, mas agora quando o núcleo é constituído por água e DEG.



**Figura 4.34** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20E3, 40E3, de referência (3) e do biocida.

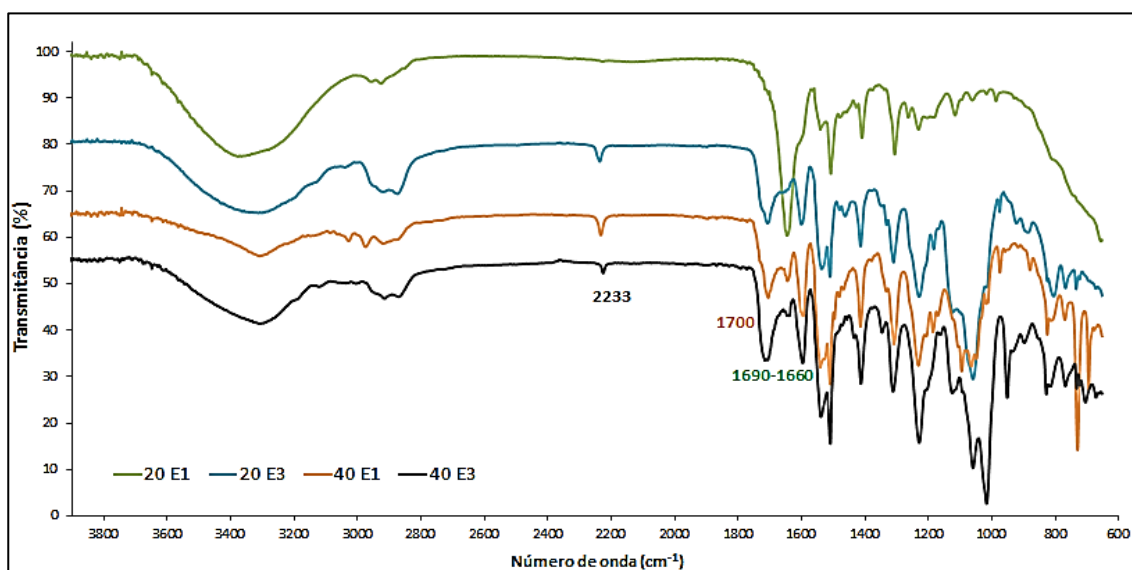
**Tabela 4.12** – Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) representado na Figura 4.34 [54, 58].

| Pico máximo de comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuição das bandas                                 |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 3600-3200                                               | O-H deformação axial                                  |
| 2970                                                    | $\text{CH}_2$ deformação axial assimétrica            |
| 2887                                                    | $\text{CH}_2$ deformação axial simétrica              |
| 2233                                                    | $\text{C}\equiv\text{N}$ deformação axial             |
| 1700                                                    | $\text{C}=\text{O}$ deformação axial<br>(Poliuretano) |
| 1690-1660                                               | $\text{C}=\text{O}$ deformação axial<br>(Poliureia)   |
| 1510                                                    | N-H deformação angular                                |
| 1228                                                    | C-O deformação axial                                  |
| 1097                                                    | C-F deformação axial                                  |



Após análise dos espectros FTIR presentes na Figura 4.34 pode-se verificar que o Econe comercial se encontra encapsulado através da banda de deformação axial, com pico máximo aos  $2233\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Nestes espectros FTIR, e contrariamente aos anteriores, pode-se observar que qualquer que seja o teor de Econe, a membrana polimérica das microcápsulas é maioritariamente constituída por poliuretano, devido à presença de grupos OH derivados do DEG, como reagente utilizado. Tal é demonstrado pelo facto da banda de deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{O}$  estar mais deslocada para os  $1700\text{ cm}^{-1}$  (característico das ligações uretano). Também nestes espectros é possível comprovar a presença de água, através da banda de deformação axial na região de  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  pertencente à ligação O-H, bem como a presença do DEG através desta mesma banda e da banda de deformação axial assimétrica a  $2970\text{ cm}^{-1}$  e simétrica a  $2887\text{ cm}^{-1}$  referentes à ligação  $\text{CH}_2$  do DEG [54, 58].

A representação dos espectros FTIR da Figura 4.35 teve como objetivo a comparação das MC's contendo Econe comercial encapsulado com material de núcleo diferente, ou seja, as MC's 20E1 e 40E1 possuem no seu núcleo apenas água, enquanto as MC's 20E3 e 40E3 apresentam no seu núcleo água e DEG. Assim pode-se concluir sobre o facto de o material do núcleo poder estar a afetar ou não a constituição da membrana polimérica.



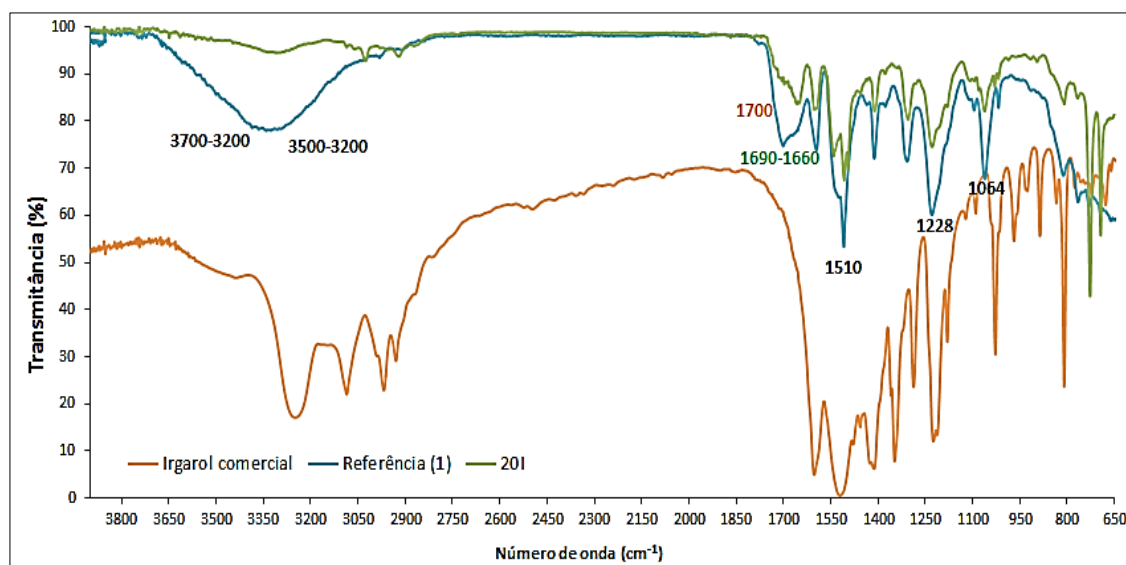
**Figura 4.35** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20E1, 20E3, 40E1 e 40E3.

O espectro da Figura 4.35 permite retirar observações interessantes. Como se pode verificar, quando o núcleo das MC's biocidas é constituído por água e DEG (MC's 20E3 e 40E3), a membrana polimérica é maioritariamente constituída por poliuretano, pois a banda de deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{O}$  encontra-se mais próxima do máximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  que na gama de  $1690\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ . Isto explica-se pelo facto de o núcleo ser constituído principalmente por DEG face à quantidade de água, como tal a reação predominante é a dos grupos NCO do diisocianato com o grupo O-H do DEG formando poliuretano, sendo por isso a quantidade de poliureia mais reduzida. Nas MC's 20E1 a membrana polimérica é maioritariamente constituída por poliureia, o que por um lado, se pode justificar pelo facto



do núcleo das MC's ser constituído apenas por água (sem DEG). Por outro lado, a presença de biocida e respetiva ligação N-H, também contribui significativamente para a formação de ligações ureia, sendo que o facto de o biocida estar dissolvido num solvente poderá favorecer ainda mais esta reação.

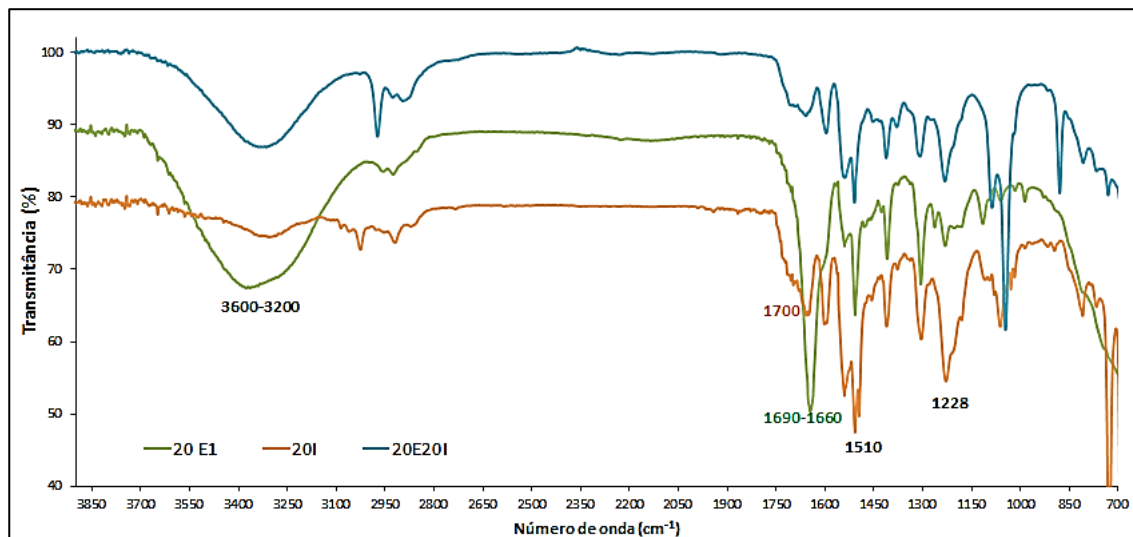
Outro espectro que se analisa é o das MC's contendo Irgarol comercial encapsulado (Figura 4.36), mais uma vez com o objetivo de perceber se a presença do biocida se traduz nalguma alteração da constituição da microcápsula, ou qualquer outro efeito. Apresentam-se de seguida os espectros correspondentes às microcápsulas 20I, à referência (1) e ao Irgarol comercial.



**Figura 4.36** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20I, referência (1) e do biocida.

Tal como para as MC's contendo Econe commercial encapsulado (20E1), sugere-se que a membrana polimérica das MC's 20I é constituída essencialmente por poliureia, podendo demonstrar-se pelo facto da banda de deformação axial C=O estar mais deslocada para a gama entre 1690-1660  $\text{cm}^{-1}$  do que para os 1700  $\text{cm}^{-1}$ , contrariamente ao espectro das MC's de referência (1), em que a banda se encontra mais deslocada para o pico máximo a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando a presença maioritária de poliuretano na membrana polimérica. Tal poderá dever-se ao facto de somente a água (e não o DEG) ter sido utilizada como reagente, o que favorece a formação de poliureia e também pelo facto do biocida (Irgarol) estar a reagir através da ligação N-H com a ligação NCO do Ongronat 2500<sup>®</sup>, favorecendo a formação de poliureia, sendo que o facto de o biocida estar dissolvido num solvente, poderá favorecer ainda mais esta reação. Neste espectro também se verifica a presença da água através da banda de deformação axial na região de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação O-H. O espectro das MC's 20I evidencia a ausência da banda de deformação axial na região de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$ , característica dos grupos OH, o que pode estar relacionado com a formação de microcápsulas não contendo água encapsulada, ou com uma encapsulação menos efetiva.

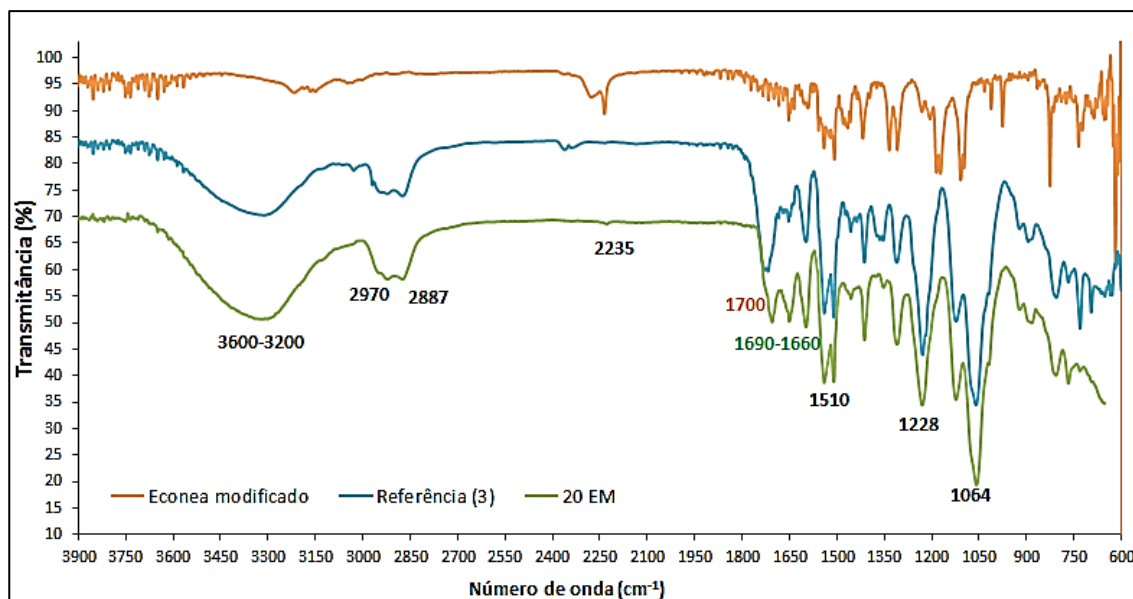
O espectro FTIR que se apresenta de seguida (Figura 4.37) teve como objetivo compreender a diferença entre as MC's com Irgarol comercial encapsulado (MC's 20I), as MC's com Econeia comercial encapsulado (MC's 20E1) e as MC's com mistura dos dois biocidas encapsulados (MC's 20E20I), no que diz respeito à constituição da membrana polimérica da microcápsula.



**Figura 4.37** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20E1, 20I e 20E20I.

Da interpretação dos espectros representados na Figura 4.37 sugere-se que a membrana polimérica das MC's biocidas é maioritariamente constituída por poliureia, uma vez que a banda de deformação axial da ligação C=O está mais deslocada para a gama entre 1690-1660  $\text{cm}^{-1}$  do que para 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Tal, faz todo o sentido, tendo em conta o que foi referido anteriormente, isto é, dado que o núcleo destas MC's é constituído apenas por água (sem DEG), favorece a formação de poliureia e também pelo facto do biocida (ou biocidas) estar a reagir através da ligação N-H com a ligação NCO do Ongronat 2500<sup>®</sup>, favorecendo a formação de poliureia, sendo que o facto de o biocida estar dissolvido num solvente, poderá favorecer ainda mais esta reação. Neste espectro também se verifica a presença da água através da banda de deformação axial na região de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação O-H.

Por último, mas não menos importante, apresenta-se o espectro correspondente às microcápsulas com Econeia modificado (MC's 20EM), isto é, passível de ser imobilizado na membrana polimérica, tendo em conta que a síntese destas microcápsulas se revela outra grande inovação neste trabalho.



**Figura 4.38** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) das microcápsulas 20EM, de referência (3) e do biocida modificado.

Através dos espectros representados na Figura 4.38 consegue-se averiguar a presença de água através da banda de deformação axial da ligação O-H na região de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ , bem como a presença de DEG através da banda referida anteriormente e das bandas de deformação axial assimétrica (máximo a 2970  $\text{cm}^{-1}$ ) e simétrica (máximo a 2887  $\text{cm}^{-1}$ ) da ligação  $\text{CH}_2$  do DEG. Com a imobilização do Econeia modificado na membrana polimérica verifica-se que esta é maioritariamente constituída por poliureia, dado a banda da ligação C=O ser mais notória na gama de 1690-1660  $\text{cm}^{-1}$ . Tal pode dever-se ao facto do Econeia modificado possuir um grupo NCO reagindo este mais ativamente com o grupo OH da água do que com o grupo OH do DEG.

De referir ainda que não se confirma a presença de Econeia modificado no espectro das MC's 20EM, uma vez que não se verifica a banda de deformação axial aos 2235  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação NCO e que está presente no espectro do Econeia modificado, o que pode estar associado ao seu teor reduzido na membrana polimérica (20% m/m).

#### 4.1.2.4. Testes de lixiviação e microbiológicos de microcápsulas

Com os testes de lixiviação realizados com as MC's, pretendeu-se perceber se ocorria a libertação do biocida encapsulado através da microcápsula para o meio envolvente, neste caso, água do mar artificial e DMSO. Foram recolhidas amostras das águas de lixiviação ao fim de 24 horas e ao fim de cerca de 30 dias, que foram posteriormente analisadas em testes microbiológicos.

Com o intuito de estudar o efeito biocida fizeram-se testes microbiológicos não só às águas de lixiviação, mas também às próprias MC's.

- **Microcápsulas: efeito biocida para com a bactéria *Staphylococcus aureus***

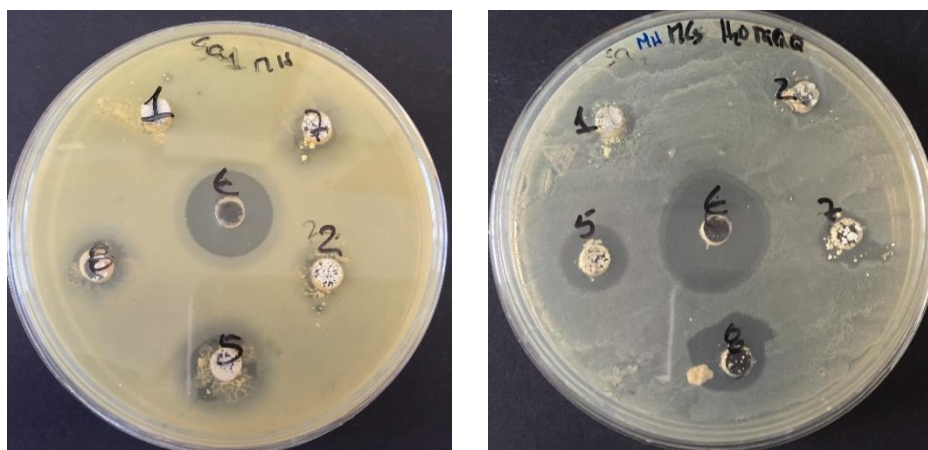
Como já foi descrito anteriormente (secção 3.1.2.5) os testes microbiológicos de MC's foram realizados em três meios diferentes: água do mar artificial, DMSO e água *MilliQ*. Apresenta-se de

seguida na Tabela 4.13, os resultados obtidos para cada um destes meios, que se representam através dos halos de inibição da bactéria *Staphylococcus aureus* (em milímetros) e posteriormente um exemplo representativo destes testes microbiológicos para cada um dos meios estudados. É de referir ainda que quando o halo de inibição é de 5mm, isto quer dizer que a amostra não demonstra atividade, uma vez que o seu valor é igual ao do controlo negativo (MC's de referência sem biocida).

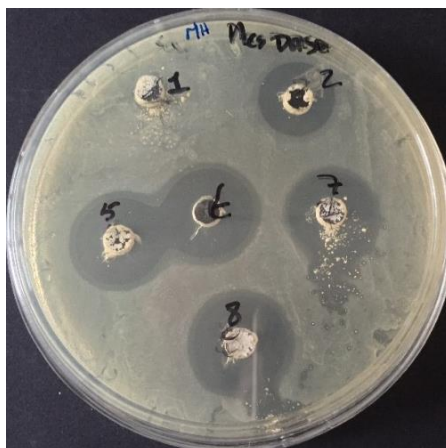
**Tabela 4.13** – Halos de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus*, obtidos para as microcápsulas em diferentes meios.

| Amostra | Microcápsulas  | Ensaio em água do mar artificial       | Ensaio em DMSO | Ensaio em água MilliQ |
|---------|----------------|----------------------------------------|----------------|-----------------------|
|         |                | Halo de inibição <i>S. aureus</i> (mm) |                |                       |
| 1       | Referência (1) | 5                                      | 5              | 5                     |
| 2       | 20E1           | 9                                      | 14             | 12                    |
| 3       | 20E20I         | 10                                     | 16             | 9                     |
| 4       | 10E1           | 5                                      | 12             | 5                     |
| 5       | 20E3           | 14                                     | 18             | 12                    |
| 6       | 10E10I         | 5                                      | 7              | 5                     |
| 7       | 40E1           | 12                                     | 16             | 12                    |
| 8       | 40E3           | 12                                     | 19             | 15                    |
| 9       | 20EM           | 13                                     | 15             | 11                    |
| E       | -              | 20                                     | 19             | 23                    |

E - E-conea comercial (controlo positivo); DMSO – Dimetilsulfóxido.



**Figura 4.39** – Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às microcápsulas biocidas em água do mar artificial (à esquerda) e em água MilliQ (à direita).



**Figura 4.40** – Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às microcápsulas biocidas em dimetilsulfóxido (DMSO).

Através da análise à Tabela 4.13, verifica-se que praticamente todas as MC's biocidas contendo Econeia encapsulado possuem atividade biocida, dependendo do meio onde se encontram. Em água do mar artificial e água *MilliQ*, as MC's demonstram atividade apenas quando a percentagem de biocida (Econeia) encapsulado é superior a 10% (m/m) (Amostras 2, 3, 5, 7, 8 e 9). Em água do mar artificial denota-se a seguinte ordem de atividade: 5>9>7≅8>3>2. A caracterização através da MEV sugere que as MC's 40E1 (Amostra 7) apresentam o biocida revestido com o polímero formado, e o comportamento expresso pelo teste microbiológico para a bactéria *Staphylococcus aureus* (quando o meio de contacto é água do mar artificial) é muito similar às MC's 40E3 (Amostra 8), que por sua vez através da MEV sugerem que estas contêm o biocida encapsulado. É de salientar que quer em água do mar artificial, quer em água *MilliQ*, o comportamento das MC's é similar, o que revela que a salinidade não está a interferir na difusão do biocida através das microcápsulas.

Outra conclusão que se pode retirar é que todas as MC's biocidas possuem atividade quando o meio utilizado é o DMSO, o que sugere que em DMSO o biocida é passível de lixiviar com maior facilidade através da microcápsula, o que é expectável, já que por regra os biocidas são muito pouco solúveis em água, mas são solúveis em DMSO. Por outro lado, tal é evidenciado pela dimensão dos halos obtidos em MC's similares mas em meios distintos, como por exemplo as MC's 20E3 (Amostra 5), é notório que estas apresentam mais atividade em DMSO.

Importante é de referir que para o Irgarol ainda não foi encontrado um micro-organismo que permita validar a sua atividade à escala laboratorial, por isso não foram consideradas para qualquer teste microbiológico MC's com Irgarol encapsulado.

- **Águas de lixiviação**

Os testes microbiológicos realizados às águas de lixiviação obtidas das MC's biocidas tiveram como objetivo avaliar se o biocida estava a ser libertado da microcápsula para o meio envolvente, neste caso água do mar artificial e DMSO. Os testes foram realizados após 24 horas e após cerca de 30 dias. O objetivo da realização de testes após 24 horas foi com o intuito de se poder comparar com os resultados dos testes microbiológicos às microcápsulas, que foram realizados em cerca de 24 horas. Na tabela 4.14 apresentam-se as MC's biocidas caracterizadas por estes testes de lixiviação, bem como o meio de lixiviação.

**Tabela 4.14** – Meios de lixiviação das microcápsulas analisadas nos testes microbiológicos.

| <b>Amostra</b> | <b>Microcápsulas</b> | <b>Meio de lixiviação</b> |
|----------------|----------------------|---------------------------|
| 1              | 20E1                 | DMSO                      |
| 2              | 20E1 (*)             | DMSO                      |
| 3              | 20E3                 | DMSO                      |
| 4              | 20E3 (**)            | DMSO                      |
| 5              | 20E1                 | Água do mar artificial    |
| 6              | 20E3                 | Água do mar artificial    |
| 7              | 40E1                 | Água do mar artificial    |
| 8              | 40E3                 | Água do mar artificial    |
| 9              | 20E20I               | Água do mar artificial    |
| 10             | Referência (1)       | Água do mar artificial    |
| 11             | 20EM                 | Água do mar artificial    |

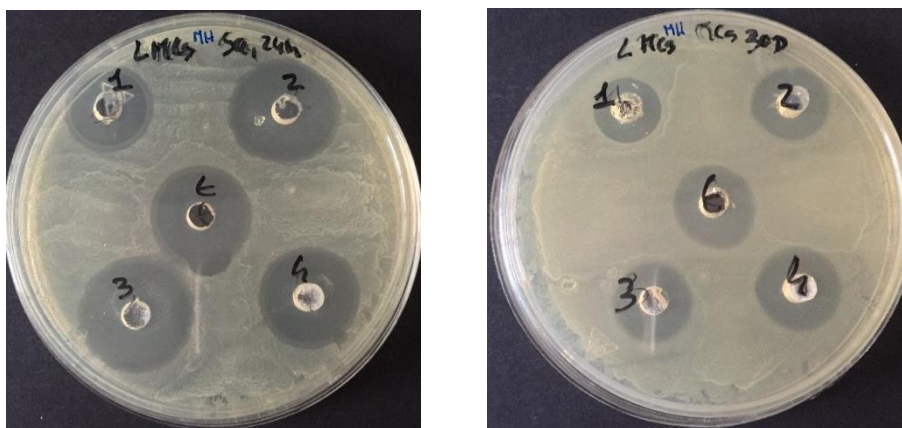
\* 20E1 com um teor de biocida nas microcápsulas de 7% (m/m) na solução de dimetilsulfóxido (DMSO); \*\* 20E3 com um teor de biocida nas microcápsulas de 7% (m/m) na solução de dimetilsulfóxido (DMSO). O teor de biocida referente às restantes microcápsulas apresenta-se no Capítulo 3, Tabela 3.2.

Apresentam-se, de seguida, os resultados obtidos para os testes microbiológicos realizados às águas de lixiviação das MC's biocidas após 24 horas e após cerca de 30 dias, que se representam através dos halos de inibição da bactéria *Staphylococcus aureus* (em milímetros).

**Tabela 4.15** – Halos de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus* obtidos para os lixiviados das microcápsulas após 24 horas e após cerca de 30 dias.

| <b>Amostra</b> | <b>Microcápsulas</b> | <b>Halo de inibição <i>S. aureus</i> (mm)</b> |                             |
|----------------|----------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|
|                |                      | <b>após 24 horas</b>                          | <b>após cerca e 30 dias</b> |
| 1              | 20E1                 | 19                                            | 17                          |
| 2              | 20E1 (*)             | 20                                            | 20                          |
| 3              | 20E3                 | 21                                            | 20                          |
| 4              | 20E3 (**)            | 20                                            | 21                          |
| 5              | 20E1                 | 5                                             | 5                           |
| 6              | 20E3                 | 5                                             | 5                           |
| 7              | 40E1                 | 5                                             | 5                           |
| 8              | 40E3                 | 5                                             | 5                           |
| 9              | 20E20I               | 5                                             | 5                           |
| 10             | Referência (1)       | 5                                             | 5                           |
| 11             | 20EM                 | 5                                             | 5                           |
| E              | -                    | 21                                            | 20                          |

E - Econeia comercial (controlo positivo)



**Figura 4.41** – Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados aos lixiviados das microcápsulas biocidas após 24 horas (à esquerda) e após cerca de 30 dias (à direita).

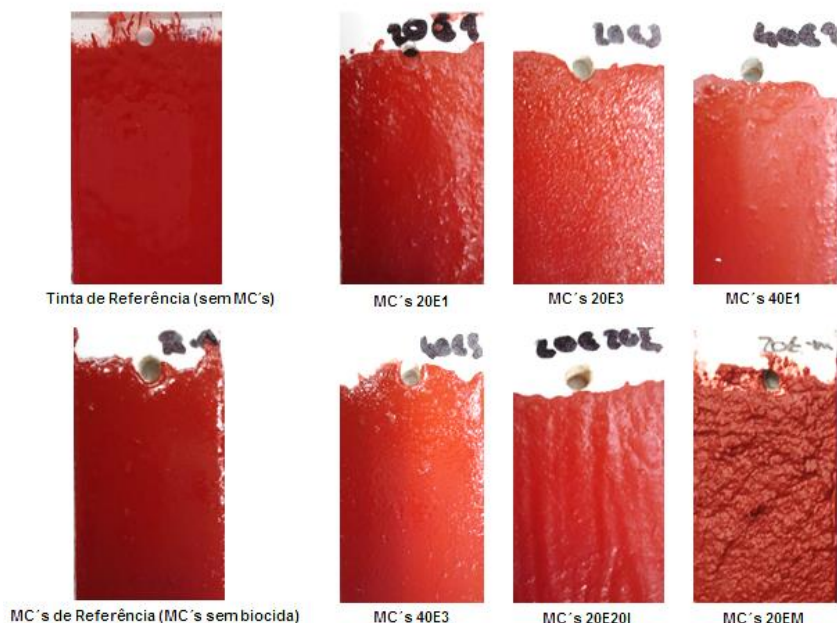
Através da análise à Tabela 4.15, referente aos testes microbiológicos realizados ao fim de 24 horas, verifica-se que quando o meio de lixiviação das MC's é o DMSO (Amostras 1, 2, 3 e 4) o biocida é libertado através da microcápsula, apresentando assim atividade biocida. Isto verifica-se, de igual modo, ao final de 30 dias. É de referir que as amostras 2 e 4 foram testadas com o objetivo de se estudar vários teores de biocida nas MC's, para permitir retirar conclusões mais concretas do efeito do teor na libertação do biocida através das microcápsulas. O motivo pelo qual se manifesta atividade biocida nas quatro amostras iniciais está associando à maior solubilidade do biocida para com o solvente, dado que os biocidas são muito pouco solúveis em água, mas são solúveis em DMSO, sugerindo assim que o biocida é passível de ser lixiviado, com maior facilidade, através da microcápsula, quando o meio selecionado é o DMSO.

Quando as microcápsulas são colocadas em água do mar artificial (Amostras 5, 6, 7, 8, 9, e 11) as águas de lixiviação após 24h e após cerca de 30 dias não demonstram qualquer atividade biocida. Tal é explicado pelo facto das microcápsulas libertarem o biocida a uma taxa muito menor em meio aquoso do que em DMSO, o que faz com que num simples teste de 24 horas em meio aquoso o resultado seja negativo. Contudo após 30 dias também não se verifica bioatividade, podendo tal estar associado ao facto do teor de biocida ser demasiado baixo nessas águas de lixiviação, não sendo por isso, detetável nestes testes.

## **4.2. Incorporação de microcápsulas numa matriz polimérica (tintas marítimas)**

Nesta secção irão ser analisadas as placas de PVC (6x3 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano, onde foram incorporadas as MC's biocidas mais promissoras (i.e., 20E1, 20E3, 40E1, 40E3, 20E20I e 20EM); os testes de lixiviação realizados a essas placas revestidas; e os testes microbiológicos realizados com pequenos filmes de tinta, com o objetivo de se provar o conceito de MC's biocidas.





**Figura 4.42** – Placa de PVC (6x3 cm) revestida com tinta de referência (tinta marítima de base poliuretano sem microcápsulas) e placa de PVC (6x3 cm) revestida com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas de referência (microcápsulas sem biocida) (à esquerda) e placas de PVC (6x3 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas biocidas (à direita).

Através da análise à Figura 4.42, pode-se comprovar que as placas revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's apresentam uma textura diferente da placa de referência (placa revestida com tinta marítima sem MC's). Este resultado era esperado, já que ao incorporar as MC's está-se a introduzir novos componentes na formulação da tinta, como por exemplo os compostos constituintes das MC's, os biocidas e o DMSO (solvente utilizado para dispersar as MC's antes da sua incorporação na tinta). As placas revestidas com tinta marítima contendo MC's perderam algum brilho e/ou apresentaram alguma rugosidade face à placa de referência (só com tinta marítima sem MC's), que piora com o aumento do teor em MC's, em resultado da dificuldade da sua dispersão na matriz polimérica. No entanto, é de salientar, que as MC's com maior teor de biocida encapsulado (40% (m/m)) apresentam menos rugosidade, o que se justifica pelo facto de não ser necessário adicionar tanta quantidade de microcápsulas para se obter o mesmo teor de biocida na tinta (cerca de 2-3%), o que favorece uma melhor dispersão das microcápsulas na matriz polimérica da tinta.

Estas dificuldades poderão ser ultrapassadas com otimização da formulação da tinta, mas tal estudo sai fora do âmbito deste trabalho e requeria técnicos especializados na área. Por outro lado, as empresas fornecedoras das tintas não revelaram a sua composição, o que dificultaria tal tarefa.



#### 4.2.1. Testes de lixiviação e microbiológicos em filmes de tinta marítima contendo microcápsulas biocidas

Os testes de lixiviação realizados às placas de PVC (6x3cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's biocidas tiveram como objetivo estudar a ocorrência ou não de libertação do biocida da microcápsula e conseqüentemente da matriz da tinta para o meio envolvente, neste caso, água do mar artificial. Ao fim de 30 dias foram recolhidas amostras das águas de lixiviação e analisadas por testes microbiológicos, que irão comprovar, ou não, se estas águas detêm alguma atividade biocida. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos de seguida.

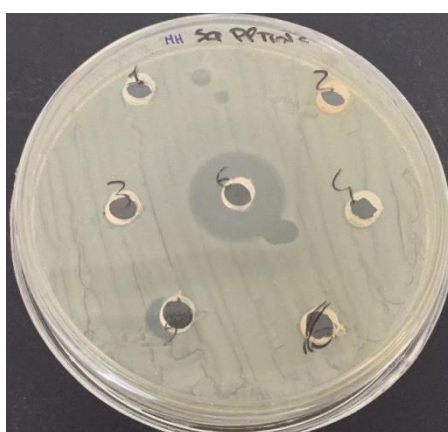
- **Águas de lixiviação**

Na Tabela 4.16 apresentam-se os resultados obtidos nos testes microbiológicos das águas de lixiviação das placas revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's biocidas.

**Tabela 4.16** – Halos de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus* obtidos para as águas de lixiviação das placas revestidas com tinta marítima contendo microcápsulas biocidas.

| Amostra | Placa de tinta contendo microcápsulas | Halo de inibição <i>S. aureus</i> (mm) cerca de 30 dias |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1       | 20E1                                  | 5                                                       |
| 2       | 20E3                                  | 5                                                       |
| 3       | 40E1                                  | 5                                                       |
| 4       | 40E3                                  | 5                                                       |
| 5       | 20E20I                                | 5                                                       |
| 6       | 20EM                                  | 5                                                       |
| E       | -                                     | 20                                                      |

E - Eccone comercial (controlo positivo)



**Figura 4.43** – Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados às águas de lixiviação das placas de PVC (6x3 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas biocidas.

Como se pode observar na Tabela 4.16 as águas de lixiviação das placas revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's não revelaram bioatividade, o que sugere que após cerca de 30 dias não houve libertação do biocida para o meio envolvente (neste caso, água do mar artificial). Este resultado, porém, poderá sugerir a ocorrência de alguma libertação de biocida, mas a sua concentração efetiva em solução pode ser baixa o suficiente para que não se detete efeito biocida. Tal poderia ficar provado para tempos de lixiviação longos, bem como através de ensaios em condições reais e/ou simuladas. Com efeito, as placas serão testadas, num futuro próximo, em aquários marinhos e no mar Atlântico.

- **Filmes de tinta contendo MC's biocidas**

Os testes microbiológicos foram realizados em filmes de tinta retirados de placas de PVC (2x2 cm) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's biocidas. Estes testes microbiológicos foram realizados em dois meios diferentes: água do mar artificial e DMSO.

Na Tabela 4.17 encontram-se os halos de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus* (em milímetros) obtidos para ambos os meios. É de referir que quando o halo de inibição é de 5mm, isto quer dizer que a amostra não demonstra atividade, sendo igual ao controlo negativo (placa revestida com tinta marítima de base poliuretano com MC's sem biocida).

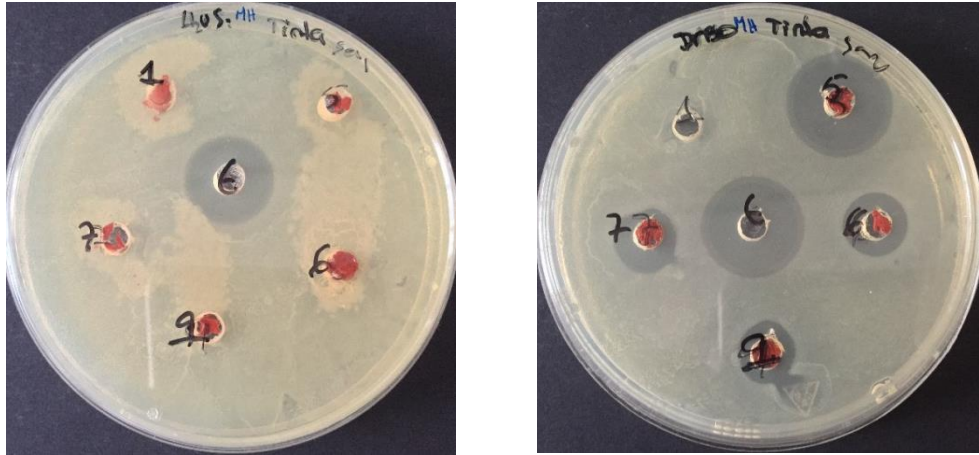
**Tabela 4.17** – Halos de inibição para a bactéria *Staphylococcus aureus* obtidos para os filmes de tinta marítima de base poliuretano contendo microcápsulas.

| Amostra | Filmes de tinta contendo microcápsulas | Ensaio em água do mar artificial       | Ensaio em DMSO |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------|
|         |                                        | Halo de inibição <i>S. aureus</i> (mm) |                |
| 1       | Referência (1)                         | 5                                      | 5              |
| 2       | 40E1                                   | 5                                      | 5              |
| 3       | 40E3 *                                 | 5                                      | 13             |
| 4       | 20E1                                   | 5                                      | 5              |
| 5       | 40E3                                   | 5                                      | 17             |
| 6       | 20E3                                   | 5                                      | 11             |
| 7       | 40E1 **                                | 5                                      | 13             |
| 8       | 20E20I                                 | 5                                      | 5              |
| 9       | 20EM                                   | 5                                      | 10             |
| E       | -                                      | 18                                     | 20             |

E - E-conea comercial (controlo positivo); DMSO – Dimetilsulfóxido; \* 40E3 com um teor de biocida de 5% (m/m) na placa revestida; \*\* 40E1 com um teor de biocida de 5% (m/m) na placa revestida. O teor de biocida na placa revestida referente às restantes microcápsulas apresenta-se no Capítulo 3, Tabela 3.5.

Analisando a Tabela 4.17, verifica-se que quando o meio usado é água do mar artificial, as amostras não demonstram qualquer atividade biocida. Este resultado está em concordância com o comportamento das MC's biocidas, onde se verificou que teriam uma taxa de lixiviação de biocida em água relativamente baixa, por exemplo, relativamente ao DMSO. Por outro lado, o teor efetivo de biocida no filme de tinta é relativamente baixo face à matriz polimérica, o que significa que se corre o risco de se estar a testar pedaços de filme que não contenham MC's, e como tal não se deteta

bioatividade. Efetivamente só com ensaios de campo seria provado, em particular, se os biocidas ficam retidos na matriz e atuam por contacto (MC's 20EM), pois neste caso a realização dos testes microbiológicos pelo método de difusão em poços não será o mais adequado, já que é indicado para amostras que libertem o seu conteúdo.



**Figura 4.44** – Exemplo representativo dos testes microbiológicos realizados aos filmes de tinta contendo microcápsulas, em água do mar artificial (à esquerda) e em dimetilsulfóxido (DMSO) (à direita).

Quando o meio utilizado é o DMSO, os filmes de tinta evidenciam resultados encorajadores, nomeadamente filmes de tinta contendo MC's com 20% (m/m) e 40% (m/m) de Ectocarpus encapsulado (Amostras 3, 5, 6 e 7) apresentaram atividade biocida, seguindo-se os filmes de tinta contendo MC's com 20% (m/m) de Ectocarpus modificado imobilizado (Amostra 9). Neste caso, a solubilidade do biocida em DMSO é o fator impulsionador, que promove a lixiviação do biocida do filme de tinta para o meio envolvente. No caso particular dos filmes contendo Ectocarpus modificado imobilizado na membrana polimérica, este pode conter algum biocida encapsulado, que se associa à bioatividade encontrada.

## 5. Conclusões e Trabalho Futuro

Com o objetivo de controlar/prevenir a bioincrustação marinha, foram desenvolvidas microcápsulas (MC's) biocidas, seguindo estratégias inovadoras na área. Estas MC's destinam-se a prevenir a degradação dos biocidas na matriz da tinta, permitindo que seja mantida, durante um longo período de tempo, uma concentração inibitória mínima na superfície do revestimento e assim se torne possível uma funcionalidade biocida ao mesmo tempo que se controla a quantidade libertada para o meio marítimo, aumentando assim o tempo de vida do revestimento com efeito anti-incrustante.

Neste trabalho para dissertação foram sintetizadas microcápsulas biocidas de poliuretano-poliureia pelo método de microemulsão combinado com polimerização interfacial. A escolha deste método residiu no facto de se conseguir obter microcápsulas com elevada resistência mecânica e permitir controlar a morfologia e a espessura da membrana polimérica através da utilização de diversos monómeros. Visto que a aplicação final das MC's biocidas é a incorporação em tintas marítimas (anti-incrustantes) é de extrema importância que se cumpram os requisitos referidos anteriormente.

A produção das MC's com propriedades biocidas foi realizada seguindo duas estratégias distintas, a microencapsulação dos biocidas comerciais no núcleo das MC's e a imobilização dos biocidas modificados na membrana polimérica das MC's. Para ambas as estratégias foram otimizados parâmetros de produção, como a velocidade de rotação, a temperatura de reação, o rácio em volume entre as fases dispersante e dispersa, o solvente de suporte e o tipo e quantidade de tensoativo a utilizar, com o objetivo de obter microcápsulas com melhor qualidade possível, isto é, microcápsulas como melhor estrutura, melhor morfologia, melhor capacidade de encapsulação e que melhor retenham o biocida, de maneira a evitar uma libertação prematura do biocida da microcápsula para a matriz da tinta e posteriormente para o meio marítimo. No que diz respeito à velocidade de agitação no UltraTurrax, concluiu-se que foi a 5000 rpm que se obteve uma microemulsão estável e bem definida. Por sua vez, na placa de agitação a velocidade ótima foi de 600 rpm. Verificou-se que a temperatura de reação ótima para a formação das MC's estava compreendida entre 55-60°C. O solvente de suporte (solvente onde se armazenam as MC's depois de serem previamente filtradas) selecionado foi o tolueno, pois para além de promover e manter a desagregação das MC's, também evita a sua degradação e secagem. Por fim, também foi otimizado o tipo e quantidade de tensoativo, tendo-se selecionado o DC193, com um valor de HLB elevado e, portanto, a ser incorporado na fase dispersa. A quantidade de tensoativo a utilizar foi variável de síntese para síntese, dependendo do tipo e quantidade de biocida (s) a encapsular. O rendimento obtido nas produções de MC's biocidas já com todos os parâmetros otimizados foi de aproximadamente 97-98%, mas tal valor pode estar sobreestimado.

Quanto à caracterização das microcápsulas obtidas neste trabalho, concluiu-se que a microscopia ótica foi fundamental para monitorizar a evolução da polimerização interfacial durante o processo de formação das microcápsulas, enquanto a microscopia eletrónica de varrimento (MEV) permitiu uma observação pormenorizada da morfologia, superfície e tamanho das microcápsulas, levando a concluir que as microcápsulas com 20% (m/m) de Ecomea encapsulado possuíam uma melhor morfologia face às que contêm 40% (m/m), isto é, são mais esféricas e uniformes.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) permitiu concluir quanto à composição da membrana polimérica das microcápsulas e ao encapsulamento de água, DEG e biocidas. Quando a fase aquosa contém DEG e água sugere-se que a membrana polimérica das microcápsulas é maioritariamente constituída por poliuretano. Por sua vez, se só contiver água (sem DEG), a membrana polimérica das microcápsulas é dominada pela presença de poliureia. De salientar que a presença de biocida (s) contendo grupos N-H podem reagir com os grupos N=C=O do Ongronat 2500® formando poliureia, o que sugere a imobilização do biocida na membrana polimérica das microcápsulas, em simultâneo com a sua encapsulação no núcleo das microcápsulas. Por outro lado, a presença de biocida modificado (com grupos N=C=O) é responsável pela formação de poliureia através da reação com os grupos OH da água.

Por último foram realizados testes microbiológicos às MC's e às águas de lixiviação. No que diz respeito às águas de lixiviação, estas demonstraram atividade biocida quando o meio envolvente é o dimetilsulfóxido (DMSO), não apresentando qualquer atividade em água do mar artificial, o que está associado ao facto de os biocidas serem pouco solúveis em água, contudo são solúveis em DMSO, incutindo assim que o biocida é passível de ser lixiviado com maior facilidade, através das microcápsulas, quando o meio selecionado é o DMSO. Também pode ser explicado pelo facto do teor de biocida ser demasiado baixo nestas águas de lixiviação, não sendo por isso, detetável neste tipo de testes. Relativamente aos testes microbiológicos realizados às microcápsulas estes demonstraram atividade biocida, mas dependendo do meio em que se encontram. Para água do mar artificial e água *MilliQ*, as MC's apresentaram atividade biocida apenas para quantidades de Ecomea superiores a 10% (m/m). Quando o meio utilizado é o DMSO todas as MC's testadas apresentaram bioatividade, facto que se justifica pelo que foi referido anteriormente.

A última fase deste trabalho incluiu a incorporação das MC's biocidas mais promissoras (nomeadamente com 20% e 40% de biocida (s) encapsulado (s)), numa matriz polimérica (tinta marítima de base poliuretano). As placas de policloreto de vinilo (PVC) revestidas com tinta marítima de base poliuretano contendo MC's revelaram alterações na textura e brilho comparativamente à referência (tinta de base poliuretano isenta de MC's), bem como na sua rugosidade, sendo que estas propriedades se degradam para maiores teores de MC's e/ou MC's menos uniformes. Testes microbiológicos foram também realizados a águas de lixiviação obtidas, após cerca de 30 dias, das placas revestidas, não tendo revelado qualquer atividade biocida, o que se associa à inexistência de lixiviação e/ou à obtenção de águas muito diluídas com teores de biocida indetectáveis com as técnicas usadas. Por outro lado, filmes de tinta contendo as MC's biocidas (20% e 40% (m/m)), demonstraram atividade biocida, o que é um resultado promissor e que revela o potencial das MC's desenvolvidas.

Posto isto é necessário a realização de novos estudos para sustentar todo o trabalho realizado nesta dissertação, de modo a validar alguns resultados obtidos e complementar com novos testes, para se conseguir retirar conclusões mais assertivas acerca do efeito anti-incrustante e assim existir possibilidade de uma aplicação a nível industrial. O trabalho futuro pode compreender as seguintes etapas:

Confidencial

## 6. Referências bibliográficas

- [1] E. R. Silva, O. Ferreira, J. C. Bordado, M. J. Calhorda, *Revestimentos poliméricos para o controlo da bioincrustação industrial: novas estratégias amigas do ambiente*, Boletim da Sociedade Portuguesa da Química, 134 (2014) 43-49.
- [2] C. Shan, W. JiaDao, C. HaoSheng and C. DaRong, *Progress of marine biofouling and antifouling technologies*, Chinese Science Bulletin, Vol. 56 (2011) 598-612.
- [3] D. M. Yebra, S. Kiil and K. Dam-Johansen, *Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*, Progress in Organic Coatings, Vol. 50 (2004) 75–104.
- [4] N. Voulvoulis, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, *Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints*, Chemosphere, Vol. 47 (2002) 789–795.
- [5] K. A. Dafforn, J. A. Lewis and E. L. Johnston, *Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation*, Marine Pollution Bulletin, Vol. 62 (2011) 453–465.
- [6] M. Löschau and R. Krätke, *Efficacy and toxicity of self-polishing biocide-free antifouling paints*, Environmental Pollution, Vol. 138 (2005) 260 – 267.
- [7] J. E. Gittens, T. J. Smith, R. Suleiman, R. Akid, *Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment*, Biotechnology Advances, Vol.31 (2013) 1738-1753.
- [8] M. A. Trojer, L. Nordstierna, J. Bergek, H. Blanck, K. Holmberg, M. Nydén, *Use of microcapsules as controlled release devices for coatings*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 222 (2014) 18-43.
- [9] S. Jämsä, R. Mahlberg, U. Holopainen, J. Ropponen, A. C. Ritschkoff, *Slow release of a biocidal agent from polymeric microcapsules for preventing biodeterioration*, Progress in Organic Coatings, Vol. 76 (2013) 269-276.
- [10] A. Rosenhahn, S. Schilp, H. J. Kreuzer, M. Grunze, *The role of “inert” surface chemistry in marine biofouling prevention*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12 (2010) 4275-4286.
- [11] J.P. Maréchal, C. Hellio, *Challenges for the Development of New Non-Toxic Antifouling Solutions*, International Journal of Molecular Sciences. Vol. 10 (2009) 4623-4637.
- [12] E. Almeida, T. C. Diamantino and O. Sousa, *Marine paints: The particular case of antifouling paints*, Progress in Organic Coatings, Vol. 59 (2007) 2–20.
- [13] M. Masuda, *Microencapsulation of pesticides for controlling release from coatings*, Dissertação de Mestrado, Chalmers University of Technology, Suécia, pp. 16-39, 2011.
- [14] M. A. Trojer, *Modification of microcapsules for controlled release*, Dissertação de Doutoramento, Chalmers University of Technology, Suécia, pp. 13-17, 2011.
- [15] G. Sørensen, A.L. Nielsen, Morten Møller Pedersen, S. Poulsen, H.Nissen, M. Poulsen, S.D. Nygaard, *Controlled release of biocides from silica microparticles in wood paint*, Progress in Organic Coatings, Vol. 68 (2010) 299-306.
- [16] L. Nordstierna, A. A. Abdalla, M. Masuda, G. Skarnemark, M. Nydén, *Molecular release from painted surfaces: Free and encapsulated biocides*, Progress in Organic Coatings, Vol. 69 (2010) 45-48.

- [17] L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh and R. J. Wood, *Modern approaches to marine antifouling coatings*, Surface & Coatings Technology, Vol. 201 (2006) 3642–3652.
- [18] J. S. L. Brasileiro, *Microencapsulação de compostos bioativos: Inovação em diferentes áreas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Fernando Pessoa, Porto, pp. 16-39, 2011.
- [19] J. Suave, E. C. Dall'agnol, A. P. T. Pezzin, D. A. K. Silva, M. M. Meier, V. Soldi, *Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas*, Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal, Vol. 7 (2006) 12-20.
- [20] N. Jyothi, P. Prasanna, S. Sakarkar, K. Prabhai, P. Ramaiah, G. Srawan, *Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency*, Journal of Microencapsulation, Vol. 27 (2010) 187-197.
- [21] T. Szabó, L. Molnár-Nagy, J. Bognár, L. Nyiko, J. Telegdi, *Self-healing microcapsules and slow release microspheres in paints*, Progress in Organic Coatings, Vol. 72 (2011) 52-57.
- [22] W. Rossi, *Estudo de aplicações e testes de durabilidade de microcápsulas em tecidos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pp. 16-30, 2012.
- [23] A. Santo, V. Ferreira, C. Grosso, *Biotechnologia ciência e desenvolvimento, Microcápsulas uma alternativa viável*, Brasília, Vol. 3 (2000) 26-30.
- [24] L. C. Marcuzzo, *Obtenção, caracterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando o conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [25] S. K. Ghosh, *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, Wiley-VCH, 1ª edição, 2006.
- [26] B. O. G. L. Damasceno, J. A. Silva, E. E. Oliveira, W. L. L. Silveira, L. B. Araújo, A. G. Oliveira, E. S. T. Egito, *Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis*, Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, Vol. 32 (2011) 9-18.
- [27] W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, *Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, Vol.142 (2007) 1-15.
- [28] T. Schmidts, D. Dobler, A.-C. Guldán, N. Paulus, F. Runkel, *Multiple W/O/W emulsions – Using the required HLB for emulsifier evaluation*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.372 (2010) 48-54.
- [29] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols: Microscience and Applications*, Wiley-VCH, 2ª edição, 2014.
- [30] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Surfactant Research Institute, 3ª edição, Nova Iorque, 2004.
- [31] <http://www.embrafarma.com.br/novo/modules/pdf/a733fa9b25f33689e2adbe72199f0e62.pdf>, consultado em **Agosto de 2015**.
- [32] <http://pharmcal.tripod.com/ch17.htm> , consultado em **Agosto de 2015**.
- [33] M. Pinto, *Formulation, Preparation, and Characterization of Polyurethane Foams*, Journal of Chemical Education, Vol. 87 (2010) 212-215.
- [34] A. T. Chen, R. T. Wojcik, *Polyurethane coatings for metal and plastic substrates*, Metal Finishing, Vol. 108 (2010) 108-121.
- [35] E. Sharmin, F. Zafar, *Polyurethane: An Introduction*, Intech, Capítulo 1, 2012.

- [36] N. Y. A. Mok, *Microencapsulation for controlling biocide release from protective coatings*, Dissertação de Mestrado, Chalmers University of Technology, Suécia, **2010**.
- [37] C. Ferreira, A. M. Pereira, M. C. Pereira, M. Simões, L. F. Melo, *Biofilm control with new microparticles with immobilized biocide*, Heat Transfer Engineering, Vol. 34 (**2013**) 712-718.
- [38] F. Maia, A. P. Silva, S. Fernandes, A. Cunha, A. Almeida, J. Tedim, M.L. Zheludkevich, M.G.S Ferreira, *Incorporation of biocides in nanocapsules for protective coatings used in maritime applications*, Chemical Engineering Journal, Vol. 270 (**2015**) 150-157.
- [39] J. Bergek, M. A. Trojer, A. Mok, L. Nordstierna, *Controlled release of microencapsulated 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one from coatings: Effect of microscopic and macroscopic pores*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 458 (**2014**) 155-167.
- [40] R. L. Hart, D. R. Virgallito, D. E. Work, *Microencapsulation of biocides and antifouling agents*, Patente US nº 7938897 B2, **2011**.
- [41] S. P. Gajanan, S. Sivaram, *Microcapsules containing biocide and preparation thereof by solvent evaporation technique*, Patente US nº 8722071 B2, **2014**.
- [42] F. P. F. M. Marques, *Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria de betão*, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, **2013**.
- [43] R. Lambourne and T. A. Strivens, *Paint and surface coatings*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2<sup>o</sup> edição, **1999**.
- [44] Markets and Markets, *Marine Coatings Market by Type and Based on Chemistry – Global Trends & Forecasts to 2019*, ID: 3037283, 137 páginas, **2014**. (Online: <http://www.researchandmarkets.com/reports/3037283/marine-coatings-market-by-type-and-based-on>, consultado em **Outubro de 2015**).
- [45] C. Bangert, S. Detiveaux, *The State of the Global Coatings Industry*, Products Finishing, **2014**. (Online: <http://www.pfonline.com/articles/the-state-of-the-global-coatings-industry>, consultado em **Outubro de 2015**).
- [46] TechNavio, *Global Marine Coatings Market 2014-2018*, ID: 2776307, 53 páginas, **2014**. (Online: [http://www.researchandmarkets.com/research/6tbzrj/global\\_marine](http://www.researchandmarkets.com/research/6tbzrj/global_marine), consultado em **Outubro de 2015**).
- [47] C. Hellio and D. Yebra, *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, **2009**.
- [48] ABRAFATI, *Tintas e Vernizes*, Volume 2, 2<sup>a</sup> edição, 1995.
- [49] <http://www.tintasepintura.pt/conheca-os-varios-tipos-de-tinta/#more-11>, consultado em **Agosto de 2015**.
- [50] D. Stoye, W. Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Wiley-VCH, Second completely revised edition, **1998**.
- [51] A. Philip, P. E. Schweitzer, *Paint and Coatings*, Applications and Corrosion Resistance, Taylor & Francis, 1<sup>a</sup> Edição, **2006**.
- [52] H.-C. Flemming, P. S. Murthy, R. Venkatesan, K.E. Cooksey, *Marine and Industrial Biofouling*, Springer Series on Biofilms, Vol. 4, Los Angeles, USA, **2009**.
- [53] E. R. Silva, O. Ferreira, J. C. Bordado, *Processo de funcionalização de biocidas para imobilização em matrizes poliméricas*, Patente PT nº108096, **2015**.



- [54] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, INC., 7<sup>a</sup> edição, **2005**.
- [55] P. Rijo, D. Matias, A. S. Fernandes, M. F. Simões, M. Nicolai, C. P. Reis, *Antimicrobial Plant Extracts Encapsulated into Polymeric Beads for Potential Application on the Skin*, *Polymers*, Vol. 6 (**2014**) 479-490.
- [56] M. Pereira, D. Matias, F. Pereira, C. P. Reis, M. F. Simões, P. Rijo, *Antimicrobial screening of *Plectranthus madagascariensis* and *P. neochilus* extracts*, *Biomedical and Biopharmaceutical Research*, Vol. 12 (**2015**) 127-138.
- [57] S. Lu, J. Xing, Z. Zhang, G. Jia, *Preparation and Characterization of Polyurea/Polyurethane Double-Shell Microcapsules Containing Butyl Stearate Through Interfacial Polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121 (**2011**) 3377-3383.
- [58] C. S. Wong, K. H. Badri, *Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer*, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 3 (**2012**) 78-86.

# Anexos

## A.1. Ficha técnica do Econea

### PRODUCT INFORMATION

#### Marine Antifouling

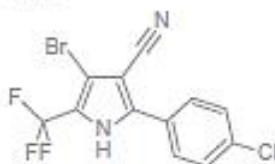


### Product Description

ECONEA® is a metal-free antifouling agent for use in antifouling paints for ship hulls or other marine structures. ECONEA® has a broad spectrum of activity against hard-shelled and soft-bodied invertebrate animal fouling organisms. Because of its chemical and physical stability in coatings, the low water solubility and leachability, ECONEA® containing antifouling paints can often be specified for multi-year dry-docking intervals comparable to those achieved with copper-based products.

### General Information

|                    |                                                                           |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Common Name (ISO)  | Tralopyril                                                                |
| IUPAC Name         | 4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile  |
| CAS Name           | 1H-Pyrrole-3-carbonitrile, 4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl) |
| CAS Registry No.   | 122454-29-9                                                               |
| Molecular Formula  | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BrClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub>          |
| Molecular Weight   | 349.5                                                                     |
| Structural Formula |                                                                           |



### Chemical And Physical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications:

|                                                |                                                                      |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Appearance                                     | White to off-white powder                                            |
| Purity (Chromatography)                        | Minimum 95.0% w/w                                                    |
| Water Content (Karl-Fisher Titration)          | Maximum 0.5% w/w                                                     |
| Particle Size Distribution (Laser Diffraction) | D <sub>50</sub> : 4.0-10.0 µm; D <sub>w</sub> : maximum 25.0 µm      |
| Oil Absorption Value (ISO 787-5)               | 28 ml per 100 g                                                      |
| Density                                        | 1.714 g/ml at 20°C                                                   |
| Vapour Pressure                                | 1.9 x 10 <sup>-6</sup> Pa at 20°C; 4.6 x 10 <sup>-6</sup> Pa at 25°C |
| Dissociation Constant                          | pK <sub>a</sub> = 7.08 at 26°C                                       |
| pH                                             | 5.16 at 22°C (0.1% w/v dispersion in distilled water)                |

## Solubility In Water And Organic Solvents

### Solubility in Water

#### Column Elution

|                              | Solubility, in mg/l, at 20°C |
|------------------------------|------------------------------|
| Distilled Water (pH 4.9)     | 0.17                         |
| Artificial Seawater (pH 8.1) | 0.16                         |

### Solubility in Organic Solvents

|               | Solubility, in g/l, at 20°C |
|---------------|-----------------------------|
| Acetone       | 300.5                       |
| Ethyl acetate | 236.0                       |
| Methanol      | 109.1                       |
| n-Octanol     | 85.2                        |
| n-Heptane     | 7.2                         |
| Xylene        | 5.6                         |

© JANSSEN PHARMA/OUTLINE ANY 2010

## Chemical Stability And Compatibility

There are no known incompatibilities between ECONEA® and binder resins, pigments, fillers, solvents or additives that are commonly used in antifouling paints. ECONEA® is prone to hydrolysis and photolysis in dilute aqueous solutions. However, it has been demonstrated that ECONEA® can be used in water-borne antifouling paints without any stability issues. Photolysis of ECONEA® will normally not occur in pigmented coating systems.

## Thermal Stability

ECONEA® exhibits excellent thermal stability. In dynamical Differential Scanning Calorimetry (DSC) in open atmosphere only melting ( $\pm 249^{\circ}\text{C}$ ) and endothermal decomposition was observed. In a dynamical DSC run under closed conditions a large exotherm was measured from  $\pm 230^{\circ}\text{C}$  (325 J/g), with melting during the exotherm.

## Shelf Life

If stored at ambient temperature, in the original sealed container, ECONEA® Technical has an initial shelf life of five years.

## Antifouling Paint Formulation

ECONEA® is fit for use in different types of antifouling paint including traditional rosin-based Controlled Depletion Polymer (CDP) paint types, as well as Self-Polishing Copolymer (SPC) systems.

It is recommended to use ECONEA® in conjunction with a soft fouling agent to ensure complete protection against both hard and soft fouling.

## Recommended Use Levels

Effective use levels of ECONEA® in copper-free antifouling paints are typically between 4 and 6 per cent by weight (on total formula, wet paint). Alternatively, ECONEA® can be used in conjunction with a copper-based biocide, either to reduce the copper level without sacrificing performance or to increase the performance and/or service life of copper-based products.

US EPA Reg. No. 43813-27 and 43813-52  
Use biocides safely. Always read the label and product information before use.  
ECONEA® may not be registered for certain uses in certain countries.  
For more information on the regulatory status in your country of interest,  
we invite you to contact us.



[info@janssenpmp.com](mailto:info@janssenpmp.com)  
[www.janssenpmp.com](http://www.janssenpmp.com)

## A.2. Ficha técnica do Irgarol

Ciba Specialty Chemicals  
Coating Effects Segment

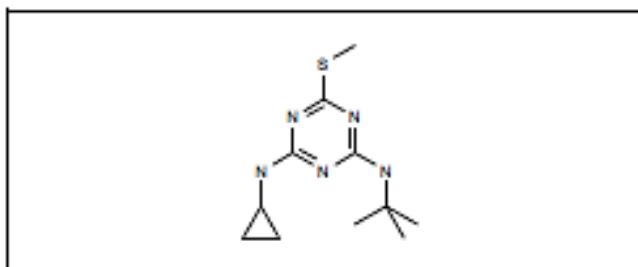


### Ciba® IRGAROL® 1051 Algicide

#### General

IRGAROL 1051 is an algicide specifically designed for use in marine antifouling coatings. It is a highly specific and effective inhibitor of photosynthesis which can control fouling of marine surfaces caused by algae. Its very low water solubility contributes to very slow leaching rates and therefore extended antifouling action.

#### Chemical Composition



*N'*-WHUW-butyl-*N*-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Molecular weight: 253.4

CAS No. 28159-98-0

#### Physical Properties (typical values)

Appearance: white to slightly yellow powder

Melting point: 133°C

Solubility at 20°C (g/100 g solution):

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| butylene glycol             | 15 |
| propylene glycol            | 1  |
| octanol                     | 5  |
| butylacetate                | 15 |
| ethylglycolmonomethylether  | 10 |
| methylisobutylketone (MIBK) | 9  |
| xylene                      | 5  |

Solubility as a function of temperature (g/100 g solution):

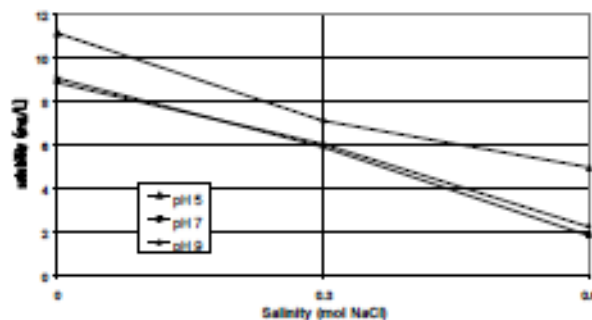
|      | Xylene | MIBK | diethyleneglycol<br>monobutylether |
|------|--------|------|------------------------------------|
| 20°C | 5      | 9    | 14                                 |
| 40°C | 10     | 18   | 20                                 |
| 60°C | 24     | 31   | 34                                 |

Solubility in water at 20°C (mg/liter)



## Ciba® IRGAROL® 1051 Algicide

| Salinity (NaCl) | pH 5 | pH 7 | pH 9 |
|-----------------|------|------|------|
| 0.0 mol/liter   | 11.1 | 9.0  | 8.8  |
| 0.3 mol/liter   | 7.1  | 5.9  | 6.0  |
| 0.6 mol/liter   | 4.9  | 1.8  | 2.2  |



### Applications

IRGAROL 1051 is a highly specific and effective inhibitor of photosynthesis. This makes it ideal, combined with its very low water solubility, for use in long-life antifouling coatings for marine applications to prevent the growth of algae.

Fouling can significantly increase water resistance to boats which can result in up to 40% higher fuel consumption. Fouling can also decrease maneuverability (a safety hazard) and it can damage the ship's body. In the process of fouling, algae form a substrate for macro-fouling.

While IRGAROL 1051 shows outstanding performance in the control of algae, it has comparatively low biological activity to animals in general, including fish, shellfish, and humans. It is therefore an ideal active substance for the formulation of biocide packages with a designed performance profile, where it is combined with other active ingredients to control additional target organisms.

In antifouling paints IRGAROL 1051 is often combined with copper, or copper compounds such as cuprous oxide or copper thiocyanate. While IRGAROL 1051 effectively controls algae, copper is effective at controlling animals.

IRGAROL 1051 may also be used as the sole biologically active ingredient in coatings for mariculture devices such as fish nets or oyster racks.

Recommended concentrations are highly dependant on several factors.



## Ciba® IRGAROL® 1051 Algicide

such as the fouling challenge, salinity, leaching rate from the coating, and desired life time of the coating. Marine coatings with levels of 1 to 6% based on binder solids have shown to exhibit leaching rates of around 1 to 16 mg/cm<sup>2</sup> /day. The amount of IRGAROL 1051 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

### Recommended concentration:

(concentrations are based on weight percent binder solids)

**1.0 - 6.0 % IRGAROL 1051**

### Toxicological and Ecotoxicological Data

#### Designed biological activity of IRGAROL 1051

IRGAROL 1051 is exceptionally active towards algae, the target organism to be controlled, and is less active by a factor of typically 100 or more against animals in general. Therefore at typical use levels IRGAROL 1051 offers a large margin of safety. This makes it an environmentally acceptable and safe alternative to many other biocides.

The concentration at which algae growth is reduced by 50% (EC50) is around 1µg/liter; the concentration at which no effects are observed (NOEC) is around 0.1 µg/liter.

#### Fate of IRGAROL 1051 after release to the environment

The octanol/water coefficient of IRGAROL 1051, log Pow is 2.8, which is close to the classification requirement of Directive 67/548/EEC and indicates a moderate preference of the compound to adsorb to organic substances. Laboratory studies conducted with fish demonstrated the bioconcentration maximum (BCF) to be between 60x and 240x. The observation that the bioconcentration of IRGAROL 1051 is reversible through a fast excretion, however, leads to the conclusion that IRGAROL 1051 does not bioaccumulate in the food chain.

IRGAROL 1051 is classified as "not readily biodegradable". As part of its Responsible Care program Ciba Specialty Chemicals conducted several further degradation studies. Two main degradation processes for IRGAROL 1051 were identified: microbial metabolism and photolysis. The speed of the degradation in the natural environment depends on various factors, the most important ones being temperature, the microbial activity of the



## Ciba® IRGAROL® 1051

### Algicide

environment (sediment and water) and presence of daylight.

The results of the extended studies demonstrated that in parallel to degradation of the active substance, the biological activity to algae diminishes, irrespective to the temporary appearance of metabolites. The metabolites are therefore biologically far less active than IRGAROL 1051 itself. The half-life of the active substance and each major degradation metabolite was found to typically vary between 1 and 3 months.

Further ecological and toxicological properties of IRGAROL 1051 have been extensively investigated by Ciba Specialty Chemicals and also by independent parties. More detailed information can be provided upon request.

#### **Safety and Handling**

IRGAROL 1051 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Material Safety Data Sheet.

#### **Trademark**

IRGAROL is a registered trademark.

#### **Important Notice**

**IMPORTANT:** The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

### A.3. Estruturas moleculares dos tensoativos

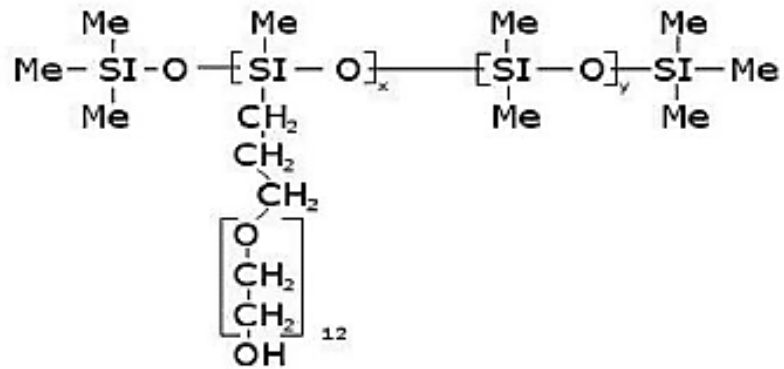


Figura A-1 – Estrutura molecular do DC193.

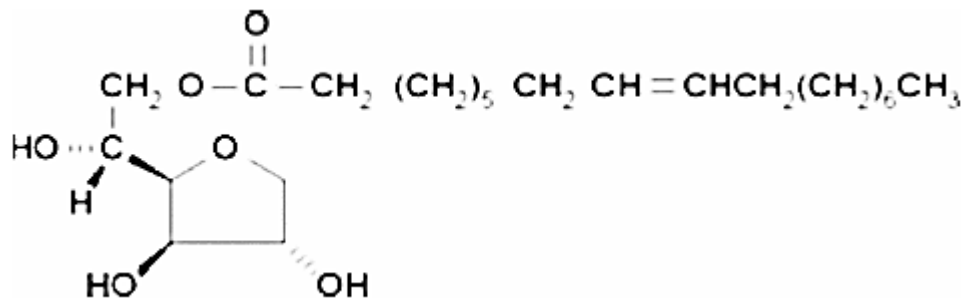


Figura A-2 – Estrutura molecular do SPAN 80.

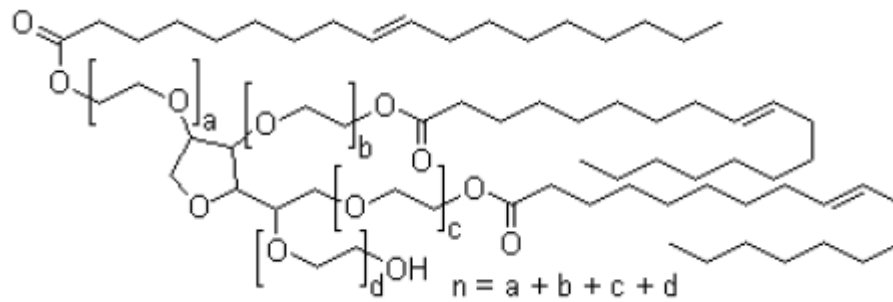
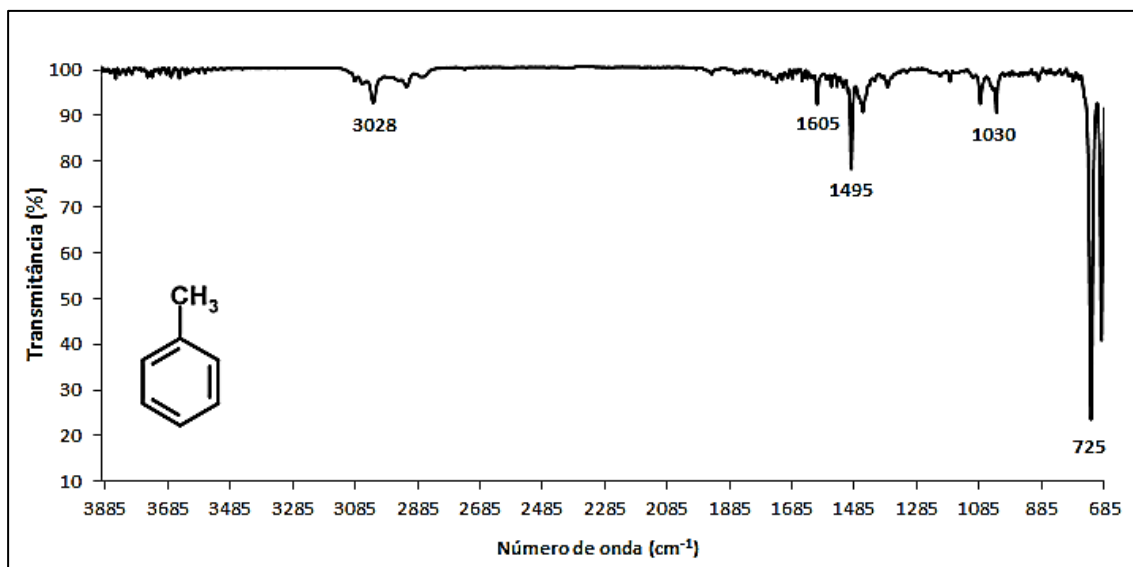


Figura A-3 – Estrutura molecular do TWEEN 85.



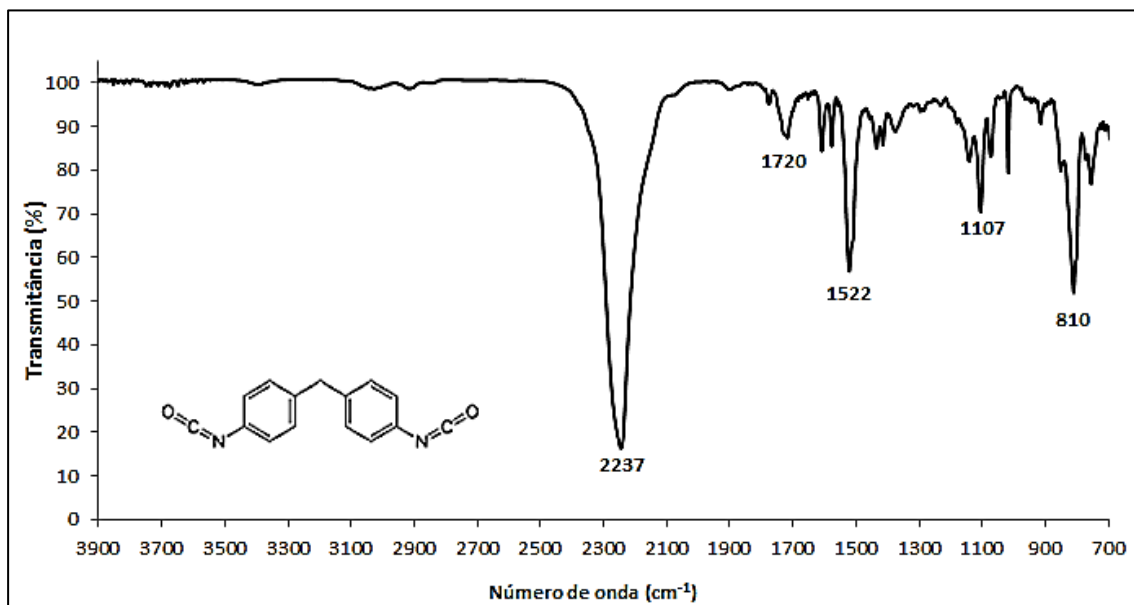
**A.4. Espectros de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) de compostos/reagentes usados para a síntese de microcápsulas**



**Figura A-4** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do tolueno.

**Tabela A-1** - Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do tolueno [54].

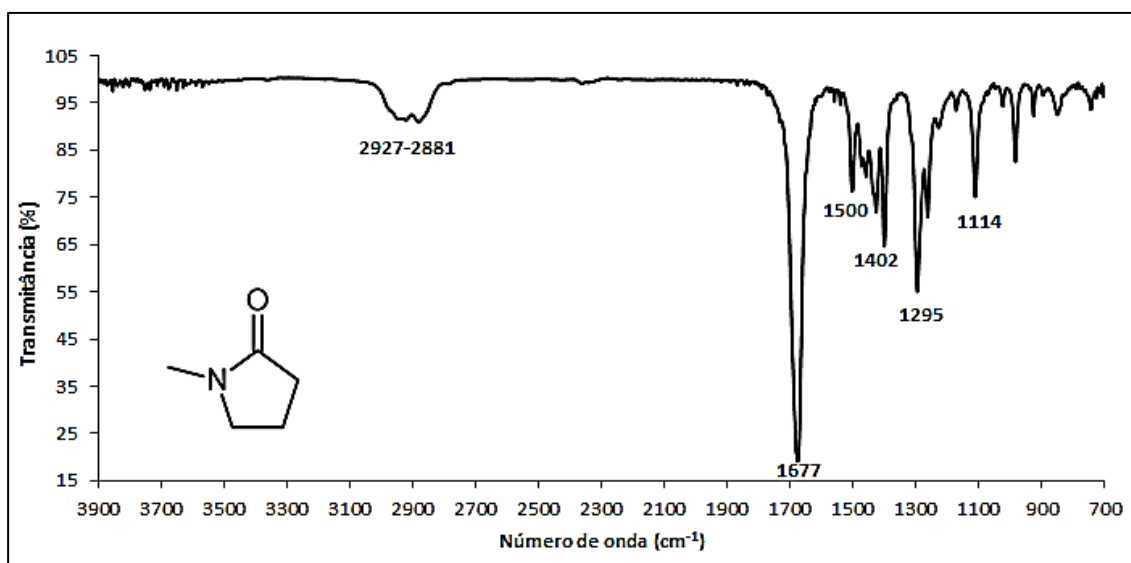
| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3028                                                   | O-H deformação axial, anel aromático |
| 1605                                                   | C-C deformação axial, anel aromático |
| 1495                                                   | C-C deformação axial, anel aromático |
| 1030                                                   | C-H deformação angular               |
| 725                                                    | C-H deformação angular               |



**Figura A-5** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Ongronat 2500<sup>®</sup>

**Tabela A-2** - Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do Ongronat 2500<sup>®</sup> [54].

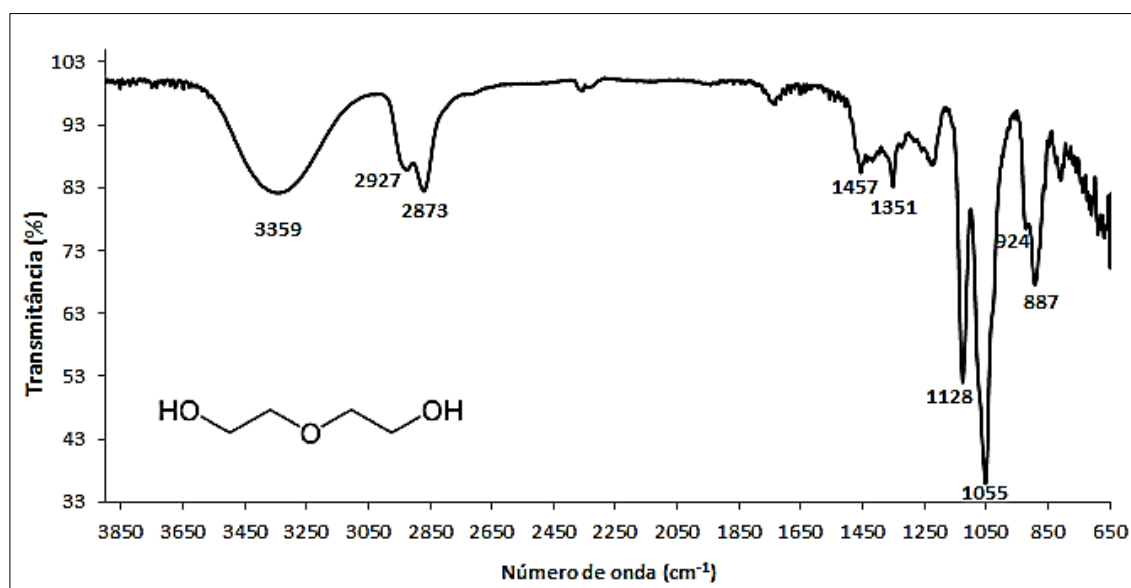
| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 2237                                                   | N=C=O deformação axial               |
| 1720                                                   | C=O deformação axial                 |
| 1522                                                   | C=C deformação axial, anel aromático |
| 1107                                                   | C-N deformação axial                 |
| 810                                                    | C-H anel aromático dissustituído     |



**Figura A-6** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) da n-metilpirrolidona (NMP).

**Tabela A-3** - Análise do espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) da n-metilpirrolidona (NMP) [54].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 2927-2881                                              | C-H deformação axial                 |
| 1677                                                   | C=O deformação axial                 |
| 1500                                                   | C=C deformação axial, anel aromático |
| 1402                                                   | C=C deformação axial, anel aromático |
| 1295                                                   | C-N deformação axial                 |
| 1114                                                   | C-N deformação axial                 |



**Figura A-7** – Espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do dietilenoglicol (DEG).

**Tabela A-4** - Análise espectro de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) do dietilenoglicol (DEG) [54].

| Pico máximo de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição das bandas                        |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3359                                                   | O-H deformação axial                         |
| 2927                                                   | CH <sub>2</sub> deformação axial assimétrica |
| 2873                                                   | CH <sub>2</sub> deformação axial simétrica   |
| 1457                                                   | CH <sub>2</sub> deformação angular           |
| 1351                                                   | CH <sub>2</sub> deformação angular           |
| 1128                                                   | C-O deformação axial                         |
| 1055                                                   | C-O deformação axial                         |
| 924                                                    | C-O-H deformação axial                       |
| 887                                                    | -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>              |