



Joana Rafaela Ramos Cerqueira

# PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DE MATERIAIS TÊXTEIS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, sob orientação das  
Professoras Doutoradas Maria Helena Gil e Maria Margarida Figueiredo, e co-orientação do  
Dr. Alexandre Beirão, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Março de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Rafaela Ramos Cerqueira

# PREPARAÇÃO DE MICROCÁPSULAS PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DE MATERIAIS TÊXTEIS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, sob orientação das Professoras Doutoradas Maria Helena Gil e Margarida Figueiredo, e co-orientação do Dr. Alexandre Beirão, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Supervisores:**

Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Helena Gil  
Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Margarida Figueiredo  
Dr. Humberto Alexandre Beirão

Março de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



*“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes.”*

Isaac Newton



## Agradecimentos

A elaboração da dissertação é um dos marcos mais importantes da nossa formação académica, é algo que fica connosco e que sempre lembraremos, juntamente com aqueles que nos apoiaram. Por isso, é importante agradecer a todos que contribuíram para a realização desta tarefa, sem os quais a sua concretização seria impossível.

Em primeiro lugar, à Doutora Ana Carreira, uma pessoa fantástica, que conheci durante este período, que nunca esquecerei por todo o seu contributo neste trabalho, quer a nível de conhecimentos e formação, quer a nível de simpatia e amizade.

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Maria Helena Gil e Professora Doutora Maria Margarida Figueiredo, cujo rácio (sabedoria e conhecimento):(disponibilidade e amabilidade) é muito próximo de um.

A toda a equipa e à própria Devan-Micropolis, pela disponibilidade de material e instalações, a partilha de informação e as valiosas análises de caracterização concedidas. Em especial, ao Dr. Alexandre Beirão pela disponibilidade e tempo despendido.

A todos os meus amigos, que me acompanham em qualquer momento e ocasião. Sinto-me uma pessoa privilegiada neste campo, porque sei que tenho amigos para a vida. Claro que, neste caso, dentro dos meus amigos tenho que realçar as amigades criadas em Coimbra, laços que foram crescendo e fortalecendo, e hoje somos todos uma grande família.

Ao meu Diogo, que aconteça o que acontecer, será sempre muito especial para mim. Diogo, o teu apoio nos últimos anos foi essencial. Quando o mundo desabava sobre os meus pés, eras sempre tu que estavas lá para me dar a mão e nunca me deixaste cair. Gosto muito de ti e ocuparás sempre um lugar muito importante no meu coração.

Ao meu irmão Hernâni. Irmão, imagino que não o saibas, mas sempre foste para mim, o exemplo a seguir e, provavelmente foste a pessoa que mais contribuiu para a minha formação pessoal. Sempre quis seguir os teus passos, tanto na tua forma de estar, de ser, gosto pela vida e pela música, assim como no interesse em te cultivares e manteres-te informado.

Ao meu sobrinho Tiago, que me dá uma alegria interminável cada vez que o estou com ele. Tudo o que é mau se dissipa quando ele esboça aquele sorriso. Titi, tens uma visão muito especial do mundo, que espero que nunca a percas.

À minha mãe, que apesar de ser minha mãe e isto parecer muito pouco imparcial, tem a personalidade mais fenomenal que já conheci. Mi, és o meu grande suporte e o grande amor da minha vida. O teu pior e único defeito é não seres eterna, se bem que tenho a certeza que para mim e para quem te conhece o serás. Gostaria de um dia conseguir ser metade do que tu és, enquanto pessoa, mãe, mulher e profissional. Sempre me fizeste muito feliz e proporcionaste-me tudo, mesmo que para ti não sobrasse nada e espero um dia o puder retribuir.

Ao meu pai. Pai, apesar de tudo eu gosto muito de ti. Não me esqueço dos bons momentos que me proporcionaste e tento que esses prevaleçam. Para além de um agradecimento, isto serve também de apelo para que voltes a ser o que eras.

A todos vocês o meu mais sincero e profundo obrigada!

## Resumo

Nas últimas décadas, a indústria têxtil tem-se concentrado numa busca incessante de melhoramento do seu produto final, incrementando assim, a competitividade no mercado. Como exemplo, pode citar-se a produção de materiais têxteis com novas propriedades e funcionalidades, sem afectar o seu toque, aspecto e propriedades originais. As novas propriedades/funcionalidades podem ser alcançadas através da aplicação de micropartículas contendo compostos activos às fibras do tecido.

Este trabalho tem como objectivo a preparação de micropartículas para a funcionalização termorreguladora de materiais têxteis, nomeadamente através da encapsulação de materiais de mudança de fase, conhecidos por PCMs (sigla de *Phase Change Materials*). Como o PCM terá que ficar retido de forma definitiva, a parede das micropartículas terá que ser não porosa e, além disso, resistente a agressões, designadamente ao processo de aplicação.

Assim, este trabalho dividiu-se em três fases: após uma extensa pesquisa bibliográfica sobre métodos de microencapsulação de PCM, seleccionou-se a técnica de polimerização em suspensão para obter as micropartículas, tendo-se posteriormente montado a instalação experimental. Em seguida, testaram-se várias formulações, avaliando-se após cada teste algumas características das partículas, nomeadamente a sua morfologia, a sua composição química e as suas propriedades térmicas. Esta caracterização permitiu escolher as melhores micropartículas para, posteriormente, serem aplicadas nos materiais têxteis.

O PCM escolhido para encapsular foi o octadecano, um PCM que apresenta uma temperatura de fusão por volta dos 28°C e que portanto se adequa à aplicação final pretendida. O método seleccionado para a microencapsulação foi, conforme referido, a polimerização radicalar em suspensão, através da reacção de adição de monómeros vinílicos. Até se obterem micropartículas com propriedades satisfatórias e promissoras, foram realizados vários ensaios, onde se combinaram diversos reagentes em diferentes proporções e condições experimentais. Por fim, obtiveram-se partículas que pareciam cumprir os pré-requisitos: aprisionar o PCM de forma permanente, terem forma esférica e granulometria apropriada para posterior incorporação em fibras. Durante este estudo realizou-se uma caracterização completa das amostras, através de técnicas de microscopia óptica e electrónica de varrimento, granulometria laser, intrusão de mercúrio e análise térmica (TGA e DSC).

No final, obtiveram-se partículas não porosas, com um valor de calor de latente de cerca de 144 J/g. Além disso, as partículas também demonstraram uma boa estabilidade térmica até cerca de 190°C. As partículas com melhores características foram aplicadas num material

têxtil, verificando-se que estas aguentaram bem ao processo de aplicação e se encontravam ligadas às fibras.

Em suma, este trabalho mostrou ser possível encapsular o PCM usando monómeros vinílicos, através da técnica de polimerização em suspensão. Embora os resultados obtidos tenham sido bastantes promissores, reconhece-se que este foi apenas um primeiro passo na busca da formulação óptima.

## Abstract

Over the last decades, the textile industry has been focused on a constant search on the improvement of their final products, in order to increase the market competitiveness. For instance, special attention has been devoted to the production of materials with new properties and functionalities, without affecting their touch, appearance and original properties. These new properties/functionalities can be achieved by applying microparticles containing active compounds on the fabric.

The aim of this work is the preparation of microparticles to promote the thermo-regulating effect on textile materials, namely, through the encapsulation of phase change materials (PCMs). To provide thermo-regulating effect, the PCM must be permanently entrapped in the microparticles. So, the microparticles shell must be non-porous and resistant to aggressions, namely those of the process of their application in the textile.

This work can be mainly divided into three parts: after an extensive literature research about PCM microencapsulation methods, the suspension polymerization was selected and the experimental apparatus to obtain the microparticles was implemented. After that, several formulations were tested, evaluating after each experiment some of the particles properties, namely morphology, chemical composition and thermal properties. Finally, after characterization that allowed to elect the most promising microparticles, their application in a textile material was performed.

The PCM chosen to encapsulate was the octadecane, which is a PCM with a melting point around 28°C, thus suitable for the intended final application. As mentioned, the suspension polymerization was the method selected for the PCM microencapsulation. However, in order to obtain microparticles with satisfactory and promising properties, several reagents were tried in different proportions and conditions. Finally, particles that seemed to fulfill the pre-requisites were obtained, that is, exhibiting permanent entrapment of PCM, spherical shape and a particle size suitable for the application onto a textile substrate.

At this stage, a complete characterization of the samples was performed, through optical and scanning electron microscopy, mercury intrusion and thermal analysis (differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis). These experiments led to nonporous and spherical particles, with 144 J/g of latent heat and with good thermal stability up to 190°C.

The most promising microparticles were applied onto a textile material and it was verified that the capsules did not break during the application process and they were well linked to the fibers. However, these results need more research, in order to draw definitive conclusions.

In short, this work demonstrated that it is possible to encapsulate PCM through suspension polymerization. Although the results were quite promising, it is recognized that it is only a first step in order to achieve the optimal formulation.

# Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract.....	v
Índice .....	vii
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	x
Lista de Abreviaturas.....	xi
Capítulo 1 .....	1
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação e objectivos .....	1
1.2. Organização da tese .....	2
Capítulo 2 .....	3
2. Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Funcionalização de têxteis .....	3
2.2. Tecidos termorreguladores e materiais de mudança de fase.....	4
2.3. Microencapsulação .....	6
2.4. Técnicas de Microencapsulação .....	7
2.4.1. <i>Métodos físicos</i> .....	8
<i>Spray drying</i> .....	8
<i>Spray cooling</i> .....	9
Evaporação de Solvente.....	10
Coacervação.....	10
2.4.2. Métodos químicos .....	11
Polimerização Interfacial.....	12
Polimerização Radicalar em Emulsão .....	13
Polimerização Radicalar em Suspensão .....	14
2.5. Microencapsulação de PCMs: Estado da Arte.....	15
Capítulo 3 .....	19
3. Materiais e Métodos .....	19
3.1. Reagentes .....	20
3.1.1. PCM.....	20
3.1.2. Monómero .....	20
3.1.3. Meio de Suspensão .....	21
3.1.4. Iniciador.....	21

3.1.5.	Surfactante .....	22
3.1.6.	Agente reticulante .....	23
3.2.	Procedimento Experimental .....	24
3.2.1.	Lavagem do Monómero .....	24
3.2.2.	Preparação das Micropartículas .....	25
a)	Unidade Experimental .....	25
b)	Metodologia Experimental .....	26
3.2.3.	Lavagem das Micropartículas .....	26
3.3.	Técnicas de Caracterização .....	26
3.3.1.	Microscópio óptico .....	27
3.3.2.	Microscópio Electrónico de Varrimento .....	27
3.3.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier .....	27
3.3.4.	Intrusão de mercúrio .....	28
3.3.5.	Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	29
3.3.6.	Análise Termogravimétrica.....	30
3.4.	Aplicação das micropartículas num substrato têxtil.....	30
Capítulo 4.....		31
4.	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	31
4.1.	Desenvolvimento da formulação.....	31
4.1.1.	Micropartículas de homopolímero .....	31
a)	Avaliação dos Ensaios .....	32
b)	Caracterização química.....	35
4.1.2.	Micropartículas de copolímero .....	37
a)	Avaliação dos ensaios.....	37
b)	Caracterização química.....	39
c)	Porosidade.....	41
d)	Análise térmica .....	42
4.2.	Aplicação das micropartículas num substrato têxtil?? .....	46
Capítulo 5.....		47
5.	Conclusões e sugestões de trabalho futuro .....	47
5.1.	Conclusões Gerais .....	47
5.2.	Sugestões de trabalho futuro .....	48
Bibliografia .....		49

## Índice de Figuras

Figura 2-1 – Libertação e absorção de calor em microcápsulas com PCM .....	5
Figura 2-2 - Classificação das micropartículas pela sua morfologia, baseado em [14] .....	6
Figura 2-3 - Esquema da Microencapsulação por <i>Spray drying</i> , baseado em [14].....	9
Figura 2-4 - Esquema da Microencapsulação por Evaporação de Solventes, imagem cedida por Ana Carreira [23]. .....	10
Figura 2-5 - Esquema da Microencapsulação por Coacervação, adaptado de [14].....	11
Figura 2-6 – Esquema da Microencapsulação por Polimerização Interfacial, imagem cedida por Ana Carreira [23] .....	12
Figura 2-7 - Esquema da Microencapsulação por Polimerização em Emulsão, imagem cedida por Ana Carreira [23] .....	13
Figura 2-8 - Esquema da Microencapsulação por Polimerização em Suspensão, imagem cedida por Ana Carreira [23] .....	14
Figura 3-1 – Reacção de polimerização por adição.....	20
Figura 3-2 – Mecanismo de reacção do iniciador com o monómero, elaborado no <i>software ChemBioDraw</i> . .....	22
Figura 3-3 – Mecanismo de interligação das cadeias poliméricas com um agente reticulante.	23
Figura 3-4 - Esquema representativo da metodologia utilizada para a preparação das micropartículas. ....	24
Figura 3-5 - Esquema da unidade experimental utilizada para a polimerização em suspensão, elaborado no <i>software sigmaplot</i> .....	25
Figura 3-6 – Representação do sistema FT-IR ATR, baseado em [78].....	28
Figura 4-1 – Aspecto final da suspensão. ....	32
Figura 4-2 - Imagem microscópio óptico com ampliação de 40x a) ensaio H1 b) ensaio H2 c) ensaio H3, d) ensaio H4, e) ensaio H5. ....	33
Figura 4-3 - Espectro de FT-IR do monómero, PCM e da amostra do ensaio H5. ....	36
Figura 4-4 - Imagem microscópio óptico com ampliação 40x a) ensaio C1 b) ensaio C2 c) ensaio C3, d) ensaio C4, e) ensaio C5, f) ensaio C6. ....	38
Figura 4-5 – Imagem SEM com ampliação 350x e 2000x do ensaio C6 .....	38
Figura 4-6 - Espectro de FT-IR do PCM e do ensaio C6. ....	40
Figura 4-7 – Distribuição de tamanho de poros das micropartículas do C6. ....	41
Figura 4-8 – Curvas DSC do PCM e do ensaio C6. ....	42
Figura 4-9 - Curvas TGA (em cima) e DTG (em baixo) do PCM e das amostras dos ensaios Branco e C6. ....	44
Figura 4-10 – Imagem SEM das partículas C6 aplicadas às fibras do tecido, com ampliação de 1000x. ....	46

## Índice de Tabelas

Tabela 2-1 – Técnicas de microencapsulação de principio activo, adaptado de [14].	8
Tabela 2-2- Estudos sobre a preparação de partículas contendo PCMs por polimerização interfacial, polimerização em emulsão e em suspensão.	17
Tabela 4-1 – Bandas características de absorção no infravermelho de alguns grupos funcionais	35
Tabela 4-2 – Temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ );, entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e conteúdo de PCM (determinados por DSC).	43
Tabela 4-3 – Valores de temperaturas <i>onset</i> extrapoladas, temperatura correspondente a 10% de perda de massa, temperatura do pico da curva DTG e a percentagem de perda de massa em cada intervalo, obtidos pela análise TGA	45

## Lista de Abreviaturas

ATR	( <i>Attenuated Total Reflectance</i> )	- Reflectância total atenuada
DSC	( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )	- Calorimetria Diferencial de Varrimento
DTG	( <i>Differential Thermogravimetric</i> )	- Diferencial Termogravimétrica
FT-IR	( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )	-Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
PCM	( <i>Phase change materials</i> )	- Materiais de mudança de fase
SEM	( <i>Scanning electron microscope</i> )	- Microscópio electrónico de varrimento
TGA	( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )	- Análise Termogravimétrica



## Capítulo 1

### 1. Introdução

#### 1.1. Motivação e objectivos

A utilização de peças de vestuário tem como objectivo, para além do sentido estético e decorativo, a protecção contra agressões do meio exterior, como por exemplo as agressões térmicas. Em ambientes frios podem ser vestidas várias peças de roupa, o que, além de causar desconforto, prende os movimentos e é desagradável quando se oscila entre ambientes temperados e frios. Por sua vez, em ambientes quentes, o instinto é tirar a roupa, mas isso, para além de não ser eticamente aceite, não é aconselhável porque a pele fica sujeita às radiações solares, podendo mesmo originar queimaduras, causando sérios problemas para a saúde humana. Neste sentido, surgiu a necessidade de incrementar o conforto térmico dos tecidos, nomeadamente, utilizando materiais de mudança de fase, vulgarmente conhecidos pela sigla PCM, que em linguagem anglo-saxónica significa *Phase Change Materials*. Os PCMs são materiais que quando mudam de fase libertam ou absorvem calor.

A principal motivação deste trabalho é o desenvolvimento de micropartículas poliméricas com PCM no seu interior, como tentativa, de melhorar o desempenho térmico de substratos têxteis numa gama de temperaturas adequada ao ser humano, com o intuito de fornecer ao utilizador uma sensação de bem-estar. Este trabalho realizou-se no Departamento de Engenharia Química da FCTUC e nas instalações da Devan-Micropolis S. A., no âmbito de um estágio curricular.

O PCM que se pretende encapsular é o octadecano porque, para além de ser uma parafina, um material estável, não tóxico, nem corrosivo, tem um ponto de fusão cerca dos 28°C. As micropartículas deverão possuir paredes resistentes e não porosas, de modo a aprisionar o PCM de forma definitiva. O processo de produção das micropartículas terá que ser optimizado de forma a encapsular o máximo de PCM no seu interior. Embora as partículas produzidas em cada ensaio sejam alvo de uma caracterização prévia, a melhor formulação será exaustivamente caracterizada, em termos de estrutura e morfologia composição e propriedades térmicas. Finalmente, a que obtiver melhores resultados será aplicada a um substrato têxtil.

## **1.2. Organização da tese**

A presente tese está organizada em 5 capítulos. Para além deste capítulo inicial que apresenta em termos genéricos a motivação e objectivos deste trabalho, segue-se o Capítulo 2, onde são abordados os fundamentos teóricos necessários para um melhor enquadramento deste assunto, tais como: funcionalização de têxteis, PCMs, principais técnicas de microencapsulação e o estado da arte no que respeita à microencapsulação de PCMs.

No terceiro capítulo são descritos os materiais e reagentes utilizados, bem como os procedimentos seguidos na produção das micropartículas, terminando com a descrição das técnicas de caracterização e condições subjacentes.

No Capítulo 4, descrevem-se os vários processos de produção das micropartículas, apresentando e discutindo os respectivos resultados que, permitirão seleccionar a melhor formulação. Em seguida, procede-se à sua caracterização mais aprofundada. Por fim, e conforme referido, as micropartículas serão incorporadas nos têxteis.

No capítulo final (Capítulo 5) são expostas as conclusões finais e algumas sugestões para trabalho futuro.

## Capítulo 2

### 2. Fundamentos Teóricos

#### 2.1. Funcionalização de têxteis

A maior parte dos mamíferos têm o corpo coberto de pêlo, uma protecção que lhes proporciona a capacidade de regulação da temperatura corporal. O ser humano é uma excepção. Assim, e desde tempos ancestrais, os humanos usam protecções complementares, como, por exemplo, peles de animais, para se protegerem do frio. O desenvolvimento da indústria têxtil surgiu dessa necessidade. No entanto, esta indústria não se ocupa do curtume das peles, mas sim da transformação de fibras em tecidos, cuja aplicação, não é apenas em vestuário, mas também em têxteis domésticos (toalhas, roupa de cama e de mesa) e em aplicações específicas, como em veículos automóveis, construção civil, saúde, desporto e lazer, fins militares, entre outras [1].

A evolução científico-tecnológica das duas últimas décadas impulsionou a necessidade de desenvolver os processos e produtos têxteis, aumentando a sua competitividade neste mercado. Actualmente, procura-se uma reinvenção contínua dos produtos, de forma a produzir materiais têxteis com novas funcionalidades sem afectar o seu toque, aspecto e propriedades iniciais. O mercado actual está em constante mudança, apesar do aumento dos pontos de venda orientados para o comércio de grandes quantidades, o consumidor procura também produtos únicos, inovadores, com boa qualidade e desempenho [2], [3].

O desempenho dos tecidos pode ser melhorado através de, por exemplo, a adição de produtos para melhorar a sensação ao toque, como a maciez e a suavidade, ou adição de novas funcionalidades tais como: a capacidade de libertar fragrâncias, propriedades retardante de chama, propriedades antimicrobianas ou anti ácaros, capacidade de proteger a pele de radiações ultra violeta, repelir insectos ou capacidade termorreguladora. Com a demanda de novas funcionalidades para os produtos têxteis, surgiu o novo conceito de “tecidos inteligentes”. Os tecidos inteligentes, para além das finalidades térmicas, estéticas e decorativas, comuns aos têxteis tradicionais, têm a capacidade de reagir e adaptar as suas respostas a vários estímulos externos [3], [4], como se descreve de seguida.

## 2.2. Tecidos termorreguladores e materiais de mudança de fase

A temperatura do corpo é o resultado da troca de calor entre o corpo e o meio envolvente, sendo que a temperatura interior do corpo humano deve ser mantida entre os 36,5 e os 37°C devido à homeostase térmica<sup>1</sup> corporal.

Em ambientes frios, o corpo humano vai actuar de forma a manter a temperatura, inicialmente com a contracção dos vasos sanguíneos (para diminuir a perda de calor para o exterior) e depois aumentando a produção de calor com tremores (que são contracções involuntárias do músculo esquelético que geram calor). Se a exposição ao frio continuar, há um aumento da secreção da noradrenalina (substância que influencia o humor, ansiedade, sono e alimentação), provocando alterações mentais e diminuição da performance metabólica e motora, como a respiração, frequência cardíaca, pressão arterial, e, em último caso, a perda de consciência e entrada na chamada hipotermia [5]. Por sua vez, a exposição prolongada a ambientes demasiadamente quentes leva o corpo humano a transpirar para regular a temperatura. O suor é um fluido constituído principalmente por água, cloreto de sódio e ureia. A água é o elemento mais importante para o corpo humano, e quando esta não é restituída, por exemplo com a ingestão de líquidos, ocorre a desidratação do corpo e, conseqüentemente, a denominada exaustão pelo calor. Alguns sintomas característicos da exaustão pelo calor são: fadiga, náuseas, tonturas, dores de cabeças, câibras e descontrolo da temperatura corporal. A exaustão pelo calor pode evoluir para a insolação (quando a temperatura rectal excede os 40,6°C) que poderá ser mortal [6].

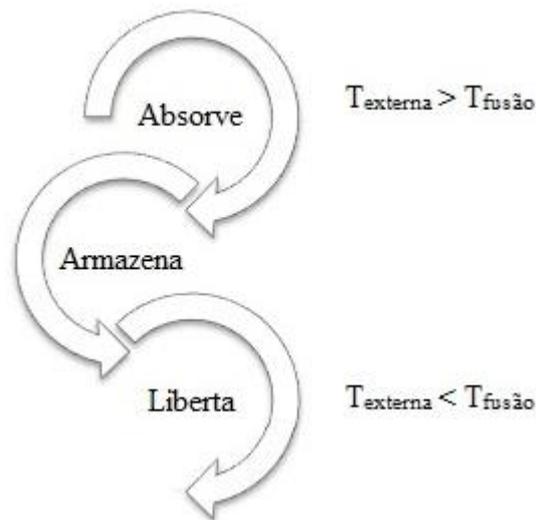
Perante isto, facilmente se conclui que o vestuário é fundamental para a protecção do corpo humano das agressões térmicas do meio externo. De entre os tecidos denominados “inteligentes”, destacam-se os tecidos termorreguladores, que oferecem conforto térmico mediante uma resposta adequada às mudanças da temperatura externa ou a estímulos ambientais externos [7]. Com efeito, os tecidos termorreguladores têm a capacidade de proporcionar conforto térmico, tanto em ambientes frios como em ambientes quentes.

Para a produção de materiais têxteis com capacidade termorreguladora são utilizados os materiais de mudança de fase (PCM). Os PCMs são compostos que tem a capacidade de armazenar ou libertar energia na forma de calor latente ( $\Delta H$ ) durante uma mudança de estado físico, que ocorre numa determinada gama de temperaturas. Estes compostos são especialmente atractivos devido à grande quantidade de calor que conseguem armazenar num volume bastante compacto [8], [9].

---

<sup>1</sup> A homeostase térmica consiste na manutenção da temperatura do corpo constante para que certos sistemas termo sensíveis possam funcionar, como por exemplo, o metabolismo celular e o processo de digestão.

Quando o PCM no estado sólido é submetido a uma temperatura externa superior à sua temperatura de fusão, ocorre a passagem para o estado líquido, absorvendo e armazenando calor durante esse processo. Pelo contrário, quando a temperatura externa é inferior ao ponto de fusão do PCM, ocorre a passagem de estado líquido para sólido, promovendo a libertação de calor do PCM para o exterior. Na Figura 2-1 está esquematizado o processo de libertação e absorção de calor nestes materiais.



**Figura 2-1** – Libertação e absorção de calor em microcápsulas com PCM

Existem vários tipos de PCMs, que podem ser divididos quanto à sua natureza orgânica ou inorgânica. Os compostos inorgânicos (sais hidratados e compostos inorgânicos eutéticos) apresentam um alto valor de calor latente por unidade de volume e uma boa condutividade térmica, não são inflamáveis e podem ser adquiridos a um baixo custo. No entanto, estes compostos são corrosivos para a maioria dos metais e podem sofrer decomposição. Para que as suas propriedades de mudança de fase não sejam afectadas, utilizam-se agentes de nucleação e espessantes, mas que tornam o processo mais dispendioso [10]–[13].

Nos compostos orgânicos estão incluídos as parafinas, os ácidos gordos e os compostos orgânicos eutéticos. Entre estes destacam-se as parafinas, que apresentam uma gama de temperaturas de fusão entre os 0°C e os 40°C, alcançando um maior calor latente de mudança de fase que muitos compostos químicos com igual ponto de fusão. A sua temperatura de fusão depende do tamanho da cadeia, quanto mais carbonos tiver a molécula, maior o ponto de fusão. Como não há reacção química na mudança de fase, o processo é reversível e estável. Estes compostos são inodoros, insípidos, não tóxicos e não corrosivos, sendo ainda considerados bons materiais para isolamento devido à sua baixa condutividade eléctrica. De referir no entanto, que as parafinas são materiais inflamáveis, mas com pontos de inflamação bastante

altos ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ), não apresentando por isso riscos em aplicações que não alcancem essas temperaturas.

Para que nas aplicações têxteis não se perca o PCM com as sucessivas alterações de temperatura e lavagens, surge a necessidade de se criar uma protecção externa, por exemplo criando-se um revestimento através de técnicas de microencapsulação.

### 2.3. Microencapsulação

A microencapsulação trata da imobilização de pequenas quantidades de um dado material (princípio activo), no estado líquido, sólido ou gasoso, com um revestimento inerte. Esse revestimento forma uma parede contínua que poderá ter como objectivo: proteger o material encapsulado, por exemplo evitando a oxidação ou desactivação devido a reacções com o meio envolvente; tornar o composto activo compatível com meio envolvente; mascarar o odor, sabor e actividade do composto activo; ou promover a sua libertação de modo controlado [14], [15].

Os produtos finais obtidos através das técnicas de microencapsulação são micropartículas formadas pelo composto activo e a parede de protecção. Estas podem ser classificadas quanto à sua morfologia em microcápsulas e microesferas [11], [15], [16], como se pode ver na Figura 2-2.

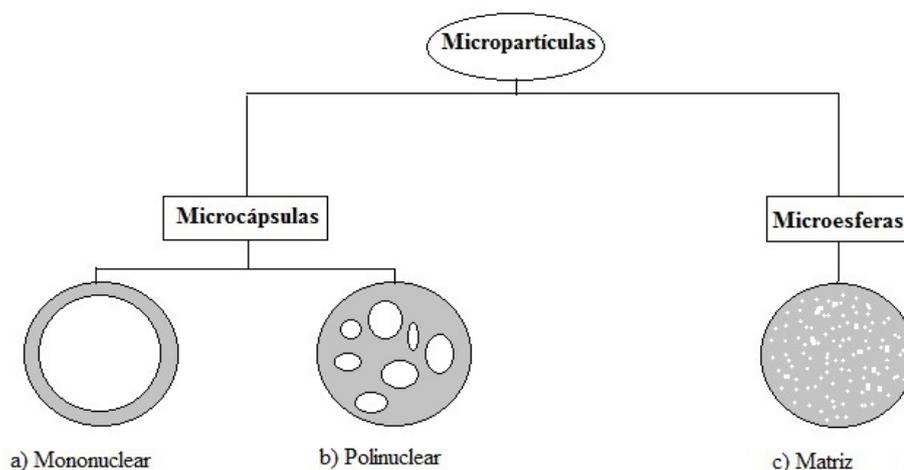


Figura 2-2 - Classificação das micropartículas pela sua morfologia, baseado em [14]

No caso das microcápsulas mononucleares apenas há um núcleo (composto activo) envolvido por uma ou múltiplas paredes de protecção; por sua vez as microcápsulas polinucleares, tal como o nome indica, apresentam vários núcleos no seu interior. As microesferas têm o núcleo heterogeneamente disperso ou solubilizado no interior de uma matriz polimérica. Assim, enquanto nas microcápsulas é possível identificar o núcleo, nas

microesferas isso já não é possível [14]. Todavia, é de salientar que esta classificação não é unânime: há autores que as dividem em microcápsulas e microesferas [15], [17], enquanto que outros consideram que são todas microcápsulas, sendo as que apresentam uma morfologia semelhante às microesferas denominadas microcápsulas do tipo matriz [11], [14].

Dependendo da aplicação final, as micropartículas podem aprisionar o material do núcleo de forma definitiva ou permitir a libertação controlada deste. O primeiro caso é utilizado quando se pretende que o material do núcleo não se misture com o meio envolvente (como por exemplo o caso dos PCMs). Com as micropartículas de libertação controlada pretende-se que o composto activo seja retido temporariamente, para definir um perfil de libertação (como as fragrâncias e repelentes, por exemplo) ou para atrasar a libertação até as partículas receberem um determinado estímulo mecânico, químico ou térmico (como o caso da libertação de medicamentos ou retardantes de chama).

As propriedades finais das micropartículas dependem da escolha do material do núcleo e da parede. O material do núcleo influencia a funcionalidade que se quer dar à micropartícula, como é o caso vertente de utilizar os PCMs para conferir propriedades termorreguladoras, enquanto a parede influencia factores como a estabilidade química e térmica, as propriedades de libertação e a compatibilidade com o material do substrato. A estrutura da parede das micropartículas depende da sua composição química e das técnicas de microencapsulação utilizadas na sua síntese [18].

Os principais problemas relacionados com as técnicas de microencapsulação são os altos custos relacionados com o processamento global, a legislação ambiental para processos químicos, o uso de solventes orgânicos (na sua maioria, prejudiciais para a saúde e para o ambiente) e a pouca durabilidade do efeito de protecção [4], [14]. As metodologias utilizadas têm sido optimizadas e melhoradas ao longo do tempo, sendo evidente a enorme evolução dos processos desde a criação do primeiro produto com microcápsulas.

## **2.4. Técnicas de Microencapsulação**

Para a microencapsulação de um princípio activo estão relatadas na literatura as mais diversas técnicas, que podem ser divididas em dois grupos principais, dependendo dos métodos subjacentes à sua produção: métodos físicos (quando envolve maioritariamente processos físicos) ou métodos químicos (quando envolve reacções químicas a partir de monómeros ou pré-polímeros) [19]. Na Tabela 2-1 são apresentadas as principais técnicas de microencapsulação.

**Tabela 2-1** – Técnicas de microencapsulação de principio activo, adaptado de [14].

Químicos	Físicos	
	Físico-Químicos	Físico-Mecânicos
Polimerização Interfacial	Coacervação	<i>Spray drying</i>
Polimerização em Suspensão	Encapsulação Sol-Gel	<i>Spray cooling</i>
Polimerização em Emulsão	<i>Layer-by-layer assembly</i>	Evaporação de Solvente
Polimerização por Miniemulsão	Encapsulação com CO <sub>2</sub> Supercrítico	Revestimento em Leito Fluidizado

A selecção da técnica e do material de revestimento (materiais poliméricos que podem incluir polímeros naturais, semi-sintéticos e sintéticos) para a preparação de micropartículas depende das propriedades do material do núcleo, das condições de produção e dos requisitos do produto final. Durante esta selecção é ainda necessário ter em conta a estabilidade química e física das partículas, a sua concentração, o seu tamanho e os custos de produção [20].

Alguns exemplos de técnicas de microencapsulação serão descritos de seguida.

#### **2.4.1. Métodos físicos**

Como foi referido anteriormente, os métodos de encapsulação físicos podem ser distinguidos em Físico-Químicos e Físico-Mecânicos e em alguns casos requerem a utilização de equipamentos específicos (como por exemplo o *spray drying*).

##### ***Spray drying***

A técnica de *spray drying* é bastante utilizada para o encapsulamento de fragâncias, óleos e aromas [14]. Esta técnica apresenta uma metodologia simples, rápida, económica e de fácil aplicação industrial [21]. Após a produção das partículas não são necessárias operações adicionais, como a lavagem do produto final para a recuperação das micropartículas e a eliminação de possíveis resíduos de solvente.

O funcionamento deste método inicia-se pela adição do composto activo a uma solução de polímero. Em seguida, esta mistura é bombeada e pulverizada para uma câmara de secagem onde o solvente é evaporado por secagem com ar quente, como representado na Figura 2-3. Durante esta etapa ocorre a passagem das gotículas do estado líquido para sólido, formando microcápsulas polinucleares ou microesferas. A morfologia do produto final (microcápsulas ou microesferas) depende se a formulação inicial estava na forma de solução, suspensão ou emulsão [19].

A utilização de calor pode ser considerada uma desvantagem, uma vez que não permite utilizar este método quando o composto activo ou o agente encapsulante não suporta grandes

alterações de temperatura [19]. Outra desvantagem é a possível perda de produto devido à adesão das micropartículas à parede interna do pulverizador, ou à agregação das partículas formadas ou ainda devido à formação de partículas sem revestimento. Para contornar essas perdas podem ser usados dois dispositivos de injeção e adicionado manitol com antiaderente [8], [14], [19].

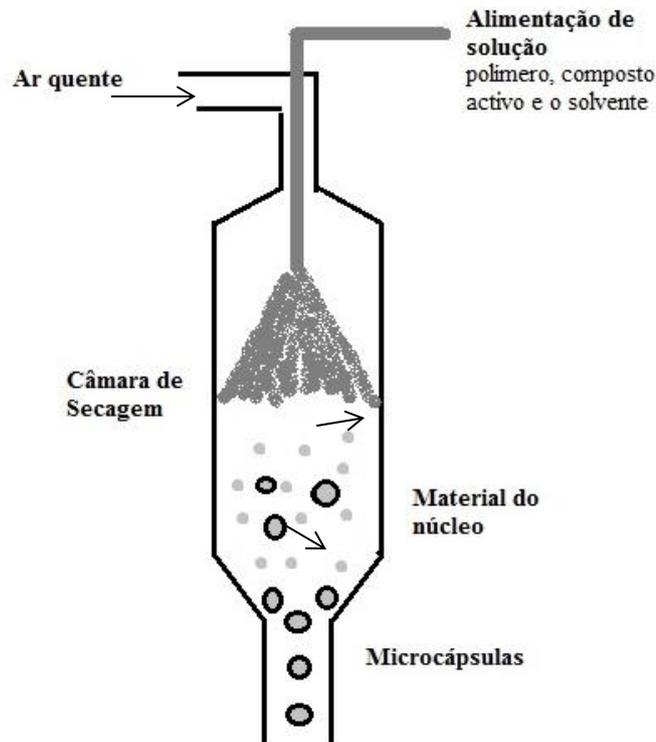


Figura 2-3 - Esquema da Microencapsulação por *Spray drying*, baseado em [14].

### **Spray cooling**

A tecnologia usada no método de *spray cooling* tem muitos pontos em comum com a técnica tratada anteriormente, a maior diferença está na forma como ocorre a solidificação das partículas. Nesta técnica é preparada uma mistura dispersando/dissolvendo o composto ativo no agente encapsulante fundido. Esta mistura é depois nebulizada por uma corrente de ar frio, onde o agente encapsulante migra para a superfície do princípio ativo, solidifica e forma o revestimento. Este processo não utiliza água ou solventes orgânicos, requer menos fornecimento de energia em relação à técnica anterior e necessita de pouco tempo de processamento [22].

Esta técnica de microencapsulação pode ser realizada num equipamento de *spray drying*, quando o revestimento de protecção é aplicado no estado fundido [15].

## Evaporação de Solvente

A técnica de evaporação de solvente pode ser elaborada usando diferentes métodos, dependendo da hidrofobicidade do composto que se quer encapsular. Por exemplo, para encapsular um composto activo insolúvel ou pouco solúvel em água, utiliza-se uma emulsão do tipo óleo-em-água, método que se encontra representado na Figura 2-4. Neste processo, e numa primeira etapa, o agente encapsulante e o princípio activo são dissolvidos num solvente orgânico volátil, formando assim a fase dispersa. Esta fase apresenta uma solubilidade limitada na fase contínua, que normalmente é composta por água e um surfactante (composto que previne a coalescência e a agregação das gotículas). Em seguida, a fase dispersa é emulsionada na fase contínua formando pequenas gotículas. Estas gotículas são, posteriormente, transformadas em partículas sólidas através da evaporação do solvente orgânico e precipitação do agente encapsulante [13], [15], [17].

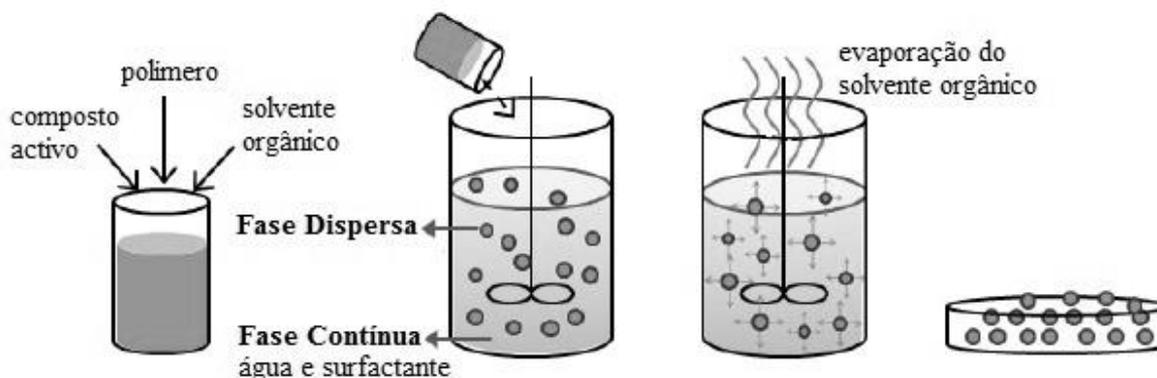


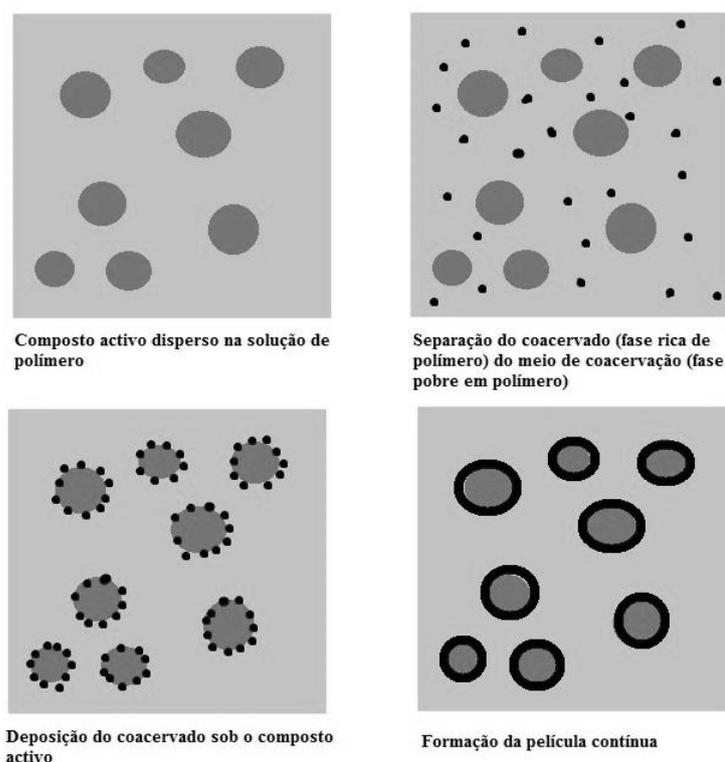
Figura 2-4 - Esquema da Microencapsulação por Evaporação de Solventes, imagem cedida por Ana Carreira [23].

## Coacervação

A técnica de coacervação foi o primeiro processo a ser adaptado à indústria para a preparação de microcápsulas de gelatina, usando também outros produtos, como os derivados de celulose.

Nesta técnica inicialmente tem-se uma solução com o polímero, o composto activo disperso (insolúvel no solvente) e o solvente adequado. Para iniciar a formação das partículas promove-se a redução da solubilidade do polímero no solvente, através de alterações das propriedades da mistura. Como por exemplo, a alteração de temperatura ou pH, ou com a adição de uma solução aquosa concentrada num sal iónico [17]. Com esta redução de solubilidade, ocorre uma separação de fases, formando uma fase rica no polímero (o coacervado) e uma fase pobre (o meio de coacervação). A fase com maior concentração de polímero apresenta-se dispersa sob a forma de gotículas que irão coalescer e formar uma

película contínua revestindo o composto activo. As micropartículas formam-se com a solidificação das gotículas e respectivo isolamento, Figura 2-5.



**Figura 2-5** - Esquema da Microencapsulação por Coacervação, adaptado de [14]

Actualmente há dois métodos de coacervação conhecidos, o simples e o complexo. Os mecanismos de formação das micropartículas são semelhantes, estando a diferença no modo como se efectua a separação de fases. Na coacervação simples utiliza-se um único polímero e a separação dá-se com a adição de um agente de dessolvatação, enquanto na complexa a separação ocorre por complexação de dois polímeros de cargas opostas [14].

#### 2.4.2. Métodos químicos

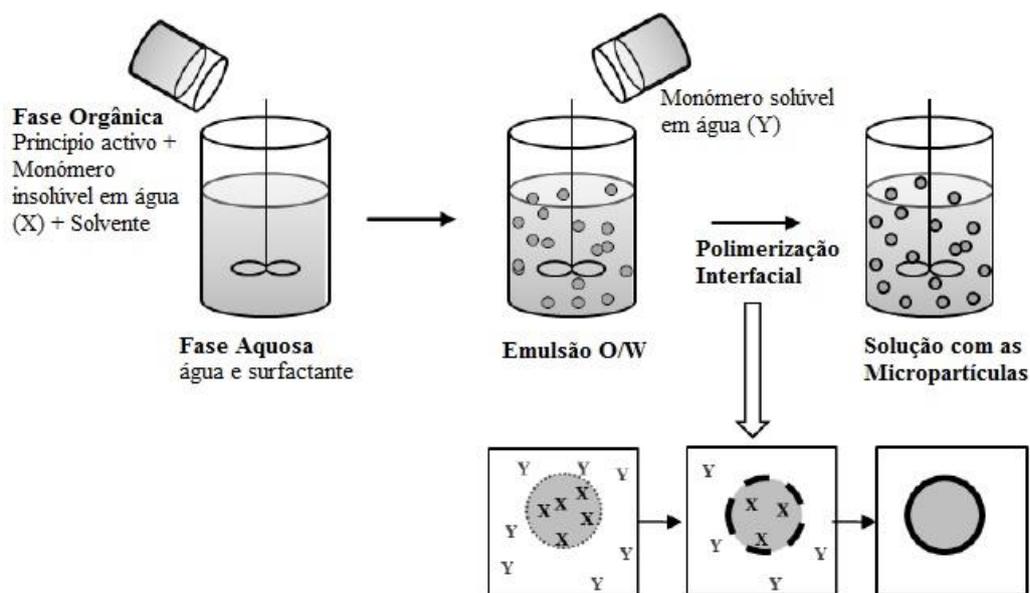
A maioria das polimerizações por reacções químicas dão-se por reacções de adição ou por condensação. A diferença entre estas duas técnicas está no modo como ocorre a combinação dos monómeros na cadeia polimérica. Na polimerização por adição, utilizam-se monómeros com ligações duplas que se combinam pela quebra destas. Na polimerização por condensação, cada monómero utilizado tem pelo menos dois grupos funcionais que se combinam pela eliminação de pequenas moléculas, como a água [24].

## Polimerização Interfacial

Na técnica de polimerização interfacial ou policondensação interfacial, o polímero é formado na interface de dois líquidos imiscíveis, através de uma reacção por condensação de dois monómeros reactivos (um monómero solúvel e um insolúvel em água). Normalmente, utilizam-se monómeros multifuncionais, como os diácidos, dióis, diaminas e triaminas [24], permitindo sintetizar, por exemplo, microcápsulas de poliamidas, poliésteres, policarbonatos e poliuretanas.

A obtenção das microcápsulas com um princípio activo hidrofóbico, dá-se em dois passos [20], [25], [26], Figura 2-6:

1. No primeiro passo é adicionada uma fase dispersa (contendo o monómero insolúvel em água e o composto activo) a uma fase contínua (solução aquosa contendo emulsionantes), fornecendo agitação à mistura de modo a produzir uma emulsão óleo-em-água, O/W;
2. De seguida o monómero solúvel em água é adicionado à emulsão, reagindo rapidamente na interface das gotículas e formando o polímero, insolúvel em ambas as fases.



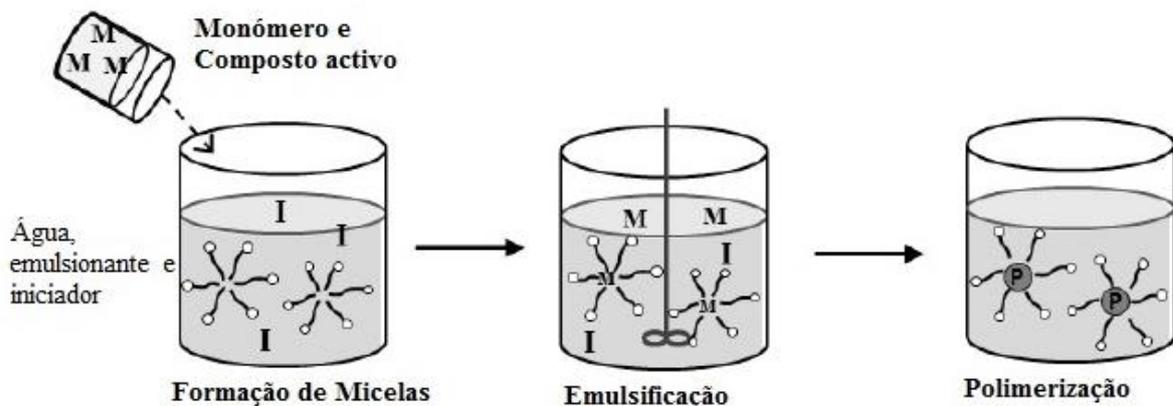
**Figura 2-6** – Esquema da Microencapsulação por Polimerização Interfacial, imagem cedida por Ana Carreira [23]

Esta técnica tem como vantagem a rápida e fácil obtenção do polímero, mas com a desvantagem de os monómeros que não reagirem serem altamente tóxicos e a parede de polímero obtida ser bastante frágil [19].

## Polimerização Radicalar em Emulsão

Na polimerização radicalar em emulsão, os monómeros combinam-se por reacção de adição, sendo a emulsão mais utilizada do tipo O/W. Nesta técnica utiliza-se um iniciador para gerar radicais livres, que contribuem para a quebra das ligações duplas do monómero, e um emulsionante que é composto normalmente, por uma cadeia hidrocarbonada hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica. Quando ultrapassada uma certa concentração de emulsionante atinge-se a chamada concentração micelar crítica e formam-se pequenas micelas, Figura 2-7.

Os monómeros e o composto activo são adicionados à fase aquosa que contém o iniciador e emulsionante, e promovendo agitação formam-se gotículas de óleo. Como o iniciador é insolúvel no óleo, a formação dos radicais ocorre na fase aquosa, ou seja, fora das gotículas. Quando se combinam os radicais do iniciador e os monómeros dá-se a difusão para o interior das micelas (parte hidrofóbica), nucleação micelar, e ocorre a reacção de polimerização. Os restantes monómeros migram também para dentro da micela, continuando a reacção até que, por exemplo, um novo radical termine a cadeia polimérica, formando assim as partículas [27], [28].



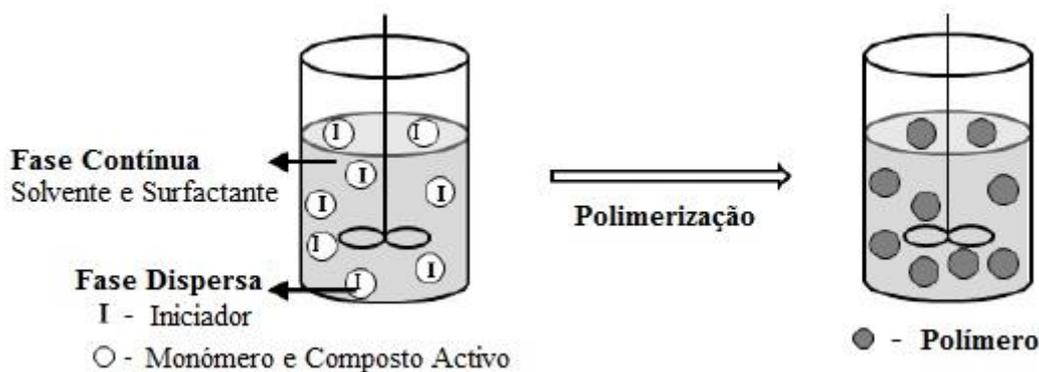
**Figura 2-7** - Esquema da Microencapsulação por Polimerização em Emulsão, imagem cedida por Ana Carreira [23]

Este método de polimerização apresenta vantagens como, a boa dissipação de calor, facilitando o controlo da temperatura, a não utilização de solventes orgânicos voláteis e as baixas viscosidades, mesmo para pesos moleculares elevados [27].

## Polimerização Radicalar em Suspensão

A maior diferença entre a polimerização em emulsão e em suspensão é o tipo de iniciador. No primeiro caso o iniciador é solúvel em água e no segundo, é solúvel na fase orgânica.

Na polimerização em suspensão, os monómeros (imiscíveis na fase contínua), o composto activo e o iniciador (solúvel na fase dispersa e não na fase contínua) são adicionados, sob vigorosa agitação, a uma solução com surfactante e solvente (normalmente água). Durante esta adição, são formadas gotículas que funcionam como pequenos reactores individuais de polimerização em massa, Figura 2-8. Deste modo, ao longo da reacção o polímero vai-se formando nas gotículas, produzindo as micropartículas contendo o princípio activo no seu interior. A agitação deve ser mantida até ao fim da reacção para garantir, em conjunto com o surfactante, a suspensão das partículas formadas. Por fim, as micropartículas podem ser separadas por filtração.



**Figura 2-8** - Esquema da Microencapsulação por Polimerização em Suspensão, imagem cedida por Ana Carreira [23]

Uma boa formulação dos reagentes iniciais e optimização das condições de operação torna-se imprescindível para obter as micropartículas. Uma vez que, as suas propriedades físicas (porosidade, densidade, peso molecular, tamanho e forma) dependem de factores como a configuração do reactor e do agitador, a velocidade de agitação, o tempo e a temperatura de reacção, o rácio da fase orgânica/fase aquosa e a escolha dos reagentes e aditivos (monómero, iniciador, agente de reticulação, surfactante e meio de suspensão) [29].

Esta técnica apresenta a vantagem de fácil controlo da temperatura processual e de obtenção de um produto final com baixo grau de impurezas, podendo ainda ser considerada económica, pois permite o uso de água como meio de suspensão e não requer operações complicadas para a separação do produto final.

O facto deste processo ser em descontínuo apresenta-se com uma desvantagem para a sua aplicação industrial. Quando terminada a reacção e após a obtenção das microcápsulas é

necessário o tratamento dos resíduos e a manutenção do equipamento, como por exemplo, a sua limpeza quando o polímero se acumula neste [13].

## 2.5. Microencapsulação de PCMs: Estado da Arte

O primeiro produto bem-sucedido contendo microcápsulas foi o papel de cópia sem carbono, criado por uma empresa norte americana, a *National Cash Register*, na década de 50. Este papel tinha incorporado microcápsulas de tinta com uma pequena porção de pigmento, as quais libertavam o pigmento contido no seu núcleo quando se aplicava pressão com uma caneta sobre o papel [30]. Esta invenção permitiu à empresa ganhar milhões de dólares e despertou inúmeras pesquisas na área.

A primeira patente de microcápsulas com PCM impregnadas em fibras têxteis, através de uma solução líquida de polímero, foi desenvolvida pela empresa *Triangle Research and Development*, para o programa espacial da NASA (*US National Aeronautics and Space Administration*) no final da década de 80, para incorporação em fatos de astronautas [9], [31]. Na mesma década, outra patente foi publicada, consistindo na incorporação de PCM no interior das fibras, mas sem ser previamente encapsulado [32]. Estas invenções apresentavam uma durabilidade muito baixa do efeito termorregulador, devido à remoção do PCM nos processos de lavagem, na sequência da quebra da fraca ligação com as fibras. Assim, não podiam ser aplicadas em têxteis usados repetidamente, como o caso das roupas do dia-a-dia. Por isso, os estudos posteriores concentraram-se essencialmente na optimização do tempo de vida útil do efeito termorregulador.

Os estudos envolvendo a encapsulação do PCM continuaram na década de 90. Em 1992 foi desenvolvido por Salyer [33] um pó de PCM numa matriz de sílica. Ainda que não aplicado a nenhum substrato específico, foram propostas diversas aplicações para este produto, como o revestimento de árvores contra os efeitos da temperatura, o fabrico de tabuleiros usado no serviço de *catering* de aviões, as estruturas de edifícios, misturas de solos, agasalhos, cobertores e mantas. Em alguns destes casos a mistura teria que ser condicionada num revestimento adequado, para que não vazasse. Posteriormente, em 1994, os investigadores Yvonne Bryant e David Colvin, desenvolveram um revestimento externo, com um ligante polimérico flexível no qual as micropartículas estavam dispersas. Este revestimento era usado como uma capa que se aplicava às fibras individuais, aos tecidos ou aos não tecidos e, tinha como objectivo, incrementar a durabilidade do efeito térmico nestes substratos [34]. Em 1995, os mesmos investigadores publicaram uma patente de uma peça de roupa para o frio, com compartimentos que continham PCM hermeticamente fechado no seu interior [35]. No entanto,

apenas em 1999, foram comprovados os benefícios termorreguladores do PCM, através de um modelo matemático no qual foi estudado o efeito térmico de um fato de mergulho com e sem microcápsulas de PCM [36].

Na primeira década do século XXI, foram elaborados vários trabalhos de desenvolvimento e melhoria de tecidos termorreguladores, sendo estudadas diversas abordagens para a aplicação do PCM. Por exemplo, em 2001, foi publicada uma patente de um tecido com 3 camadas, em que na camada intermédia estavam fibras que continham microesferas de PCM [37]. No mesmo ano, foi elaborado um estudo quantitativo do efeito térmico de um tecido de espuma de poliuretano com PCM, durante as mudanças de estado [38]. Em 2006, ponderou-se a combinação de um tecido termocondutor e PCM. Os investigadores utilizaram um modelo de pele biónica para medir a propagação do calor em tecidos com e sem PCM. O tecido termocondutor com PCM foi o que apresentou melhores resultados já que conduziu a menos 30% de calor perdido no processo [5].

Contudo, a maioria dos estudos envolvendo a produção de microcápsulas contendo PCM são baseados em microcápsulas de paredes de melanina e de poliureia [39]–[44], que envolvem o uso de formaldeído no processo de síntese. No entanto, hoje em dia, a utilização do formaldeído para a produção destas partículas é evitada. Como tal, nesta revisão bibliográfica, deu-se ênfase às microcápsulas cuja preparação não inclui a utilização deste composto.

Os métodos de microencapsulação de PCM encontrados na bibliografia são maioritariamente processos químicos. Envolvendo métodos físicos, apenas se encontraram algumas referências à técnica de coacervação [45], [46], para a preparação de cápsulas de gelatina. Na Tabela 2-2 estão resumidos os principais estudos efectuados para a encapsulação de PCMs através de métodos químicos, na última década. Uma forma de comparar a performance térmica das micropartículas produzidas é através da percentagem de PCM nelas contido (% PCM) [47]. Este parâmetro é determinado experimentalmente pelo rácio entre a entalpia obtida para as micropartículas e a entalpia do PCM em estado puro, sendo indicador da capacidade de armazenamento de calor.

**Tabela 2-2-** Estudos sobre a preparação de partículas contendo PCMs por polimerização interfacial, polimerização em emulsão e em suspensão.

Método	Referência	Constituição da parede	PCM	Entalpia de fusão (J/g)	%PCM* (%)
Polimerização interfacial	Cho <i>et al.</i> [48]	Poliureia	Octadecano	63	46
	Zhang <i>et al.</i> [49]	Poliureia	Octadecano	189	87
	Su <i>et al.</i> [50]	Poliureia	Octadecano	117	95
	Kwon <i>et al.</i> [51]	Poliuretana-ureia	Hexadecano	64	33
	Octadecano		79	34	
	Eicosano		88	31	
Polimerização radicalar em emulsão	Alkan <i>et al.</i> [52]	Poli(metacrilato de metilo)	Docosano	55	28
	Alkan <i>et al.</i> [53]	Poli(metacrilato de metilo)	Eicosano	84	35
	Sari <i>et al.</i> [54]	Poli(metacrilato de metilo)	Octacosano	86	43
	Sari <i>et al.</i> [47]	Poli(metacrilato de metilo)	Heptadecano	82	38
	Alay <i>et al.</i> [55]	Poli(metacrilato de metilo)	Hexadecano	145	61
	Alay <i>et al.</i> [56]	Poli(acrilato de butilo)	Hexadecano	120	51
	Alay <i>et al.</i> [10]	Poli(metacrilato de metilo-co-metacrilato de glicidilo)	Hexadecano	148	63
Polimerização radicalar em suspensão	Sanchez <i>et al.</i> [7], [57]–[61]	Poliestireno	Cera parafínica	102	50
	Sanchez <i>et al.</i> [13]	Poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo-co-ácido metacrílico)	Cera parafínica	88	43
	Sanchez <i>et al.</i> [62]	Poli(estireno-co-metacrilato de metilo)	Cera parafínica	96	48
	Sanchez <i>et al.</i> [63]	Poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de metilo-co-ácido	Cera parafínica	95	47

metacrílico)				
You <i>et al.</i> [64]	Poli(estireno-co-divilbenzeno)	Octadecano	125	57
Qiu <i>et al.</i> [65]	Poli(metacrilato de metilo-co-metacrilato de butilo)	Octadecano	174	77
Qiu <i>et al.</i> [66]	Poli(metacrilato de metilo-co-tetraacrilato pentaeritritol)	Octadecano	156	75
Qiu <i>et al.</i> [67]	Poli(metacrilato de butilo-co-acrilato de butilo)	Octadecano	126	56

$$*\%PCM = (\Delta H_{\text{micropartícula}} / \Delta H_{\text{PCM puro}}) \times 100$$

Como se pode verificar nesta tabela, os processos de microencapsulação através de polimerização interfacial, envolvem paredes de poliureias ou poliuretanas, devido às reacções de condensação. Contudo, um dos objectivos deste trabalho é produzir micropartículas cujas paredes sejam acrílicas e para tal, o método a utilizar terá que ser decidido entre a polimerização radicalar em emulsão e a polimerização radicalar em suspensão.

Contudo, a polimerização radicalar em suspensão é mais fácil de controlar e mais económica em relação à polimerização radicalar em emulsão, permitindo além disso obter valores superiores de entalpia de fusão e de percentagens de incorporação de PCM. Com efeito, e tal como se conclui da tabela, os valores máximos da entalpia de fusão e do conteúdo de PCM correspondentes à polimerização radicalar em emulsão foram obtidos por Alay *et al.* [10], sendo, respectivamente, 148 J/g e 63%. No entanto, Qiu *et al.* [65], conseguiram ultrapassar estes valores, através da polimerização radicalar em suspensão (174 J/g e 77%).

A microencapsulação radicalar em suspensão mostra, assim, ser uma técnica promissora que deve ser mais explorada, e por isso, foi o método escolhido para a preparação das micropartículas contendo PCM, no âmbito deste trabalho.

## Capítulo 3

### 3. Materiais e Métodos

Para alcançar os objectivos propostos, foram levados a cabo diversos ensaios, seguindo um mesmo método, a polimerização radicalar em suspensão, mas usando diferentes formulações, por forma a obter micropartículas esféricas, com diâmetros próximos dos 10  $\mu\text{m}$ , capazes de encapsular convenientemente o PCM de forma definitiva. Assim, em todos os ensaios, foram utilizados monómeros com um grupo vinílico e um mesmo PCM, o octadecano.

Para a produção das micropartículas tentou-se, numa primeira fase, uma homopolimerização. Após uma série de ensaios onde se alteraram o iniciador, a relação mássica monómero:PCM e o agente reticulante, verificou-se que a rigidez da parede das partículas não era a adequada. De salientar que, no final de cada ensaio, as partículas eram analisadas fundamentalmente do ponto de vista morfológico e o ensaio considerado, ou não, satisfatório. No último caso, procedia-se a um novo ensaio, com reagentes diferentes, na tentativa de ultrapassar o problema detectado.

Como com a homopolimerização não se atingiram as características apropriadas para as partículas, procedeu-se a outro conjunto de ensaios envolvendo uma copolimerização. Mais uma vez, para cada ensaio foi efectuada a caracterização morfológica das micropartículas. Conforme os resultados obtidos foram alterados: o agente reticulante, o surfactante e a relação mássica monómeros:PCM, até que se chegou a uma formulação final com partículas esféricas, individualizadas, de parede rugosa e sem a presença PCM e/ou polímero livres.

As micropartículas mais promissoras foram depois caracterizadas em termos de morfologia, porosidade e de propriedades térmicas, através de uma análise termogravimétrica e por calorimetria diferencial de varrimento.

Neste capítulo descrevem-se genericamente os materiais e metodologias empregados para a preparação das micropartículas. No que diz respeito aos reagentes utilizados, esclarece-se a função de cada um, do PCM, dos monómeros, do iniciador, do agente reticulante e do surfactante.

### 3.1. Reagentes

#### 3.1.1. PCM

Dado que a funcionalidade têxtil que se procura obter é a termorregulação numa gama de temperaturas entre os 25 e 30°C, foi necessário encontrar um PCM cujo ponto de fusão esteja nesta gama. O PCM escolhido para este trabalho foi o octadecano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ), um alcano com uma cadeia de 18 carbonos, que apresenta uma temperatura de fusão aproximada de 28°C e um calor latente de fusão de 245 J/g [9], [13].

#### 3.1.2. Monómero

Um dos objectivos iniciais deste trabalho é a preparação de micropartículas usando monómeros vinílicos do tipo  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , em que R pode ser, por exemplo, um grupo ácido carboxílico (-COOH) ou éster (-COOR'). A utilização deste tipo de monómeros permite obter uma gama de produtos desde elastómeros macios e flexíveis a polímeros duros e termorrígidos, e desde materiais altamente polares a resinas oleofílicas. A reacção de polimerização por adição de um monómero vinílico está exemplificada na Figura 3-1.

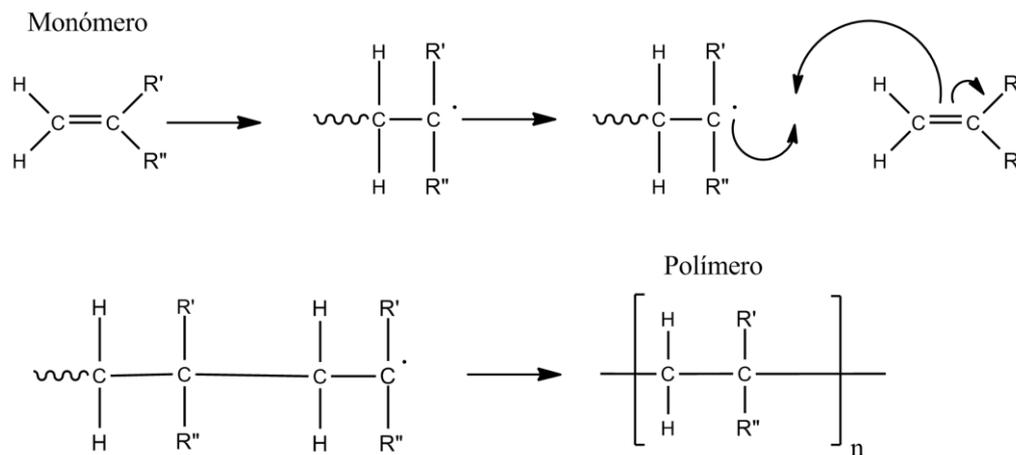


Figura 3-1 – Reacção de polimerização por adição.

### 3.1.3. Meio de Suspensão

Embora a fase contínua e a fase dispersa devam ser imiscíveis, elas devem ter densidades próximas para evitar a separação de fases por gravidade.

O agente de suspensão seleccionado foi a água destilada que, para além de cumprir as especificidades necessárias é um composto inóculo, barato e disponível. A baixa viscosidade da água permite um controlo eficiente da temperatura reaccional [13].

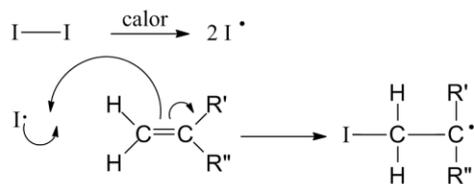
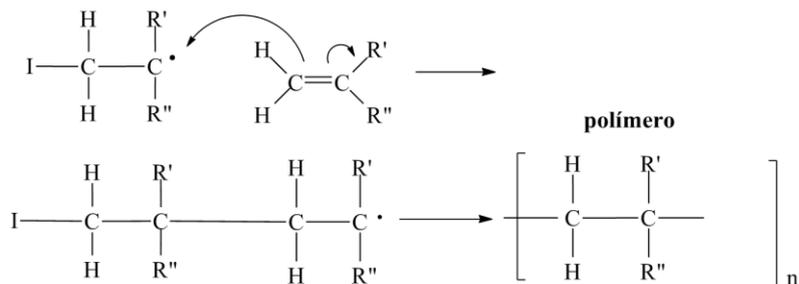
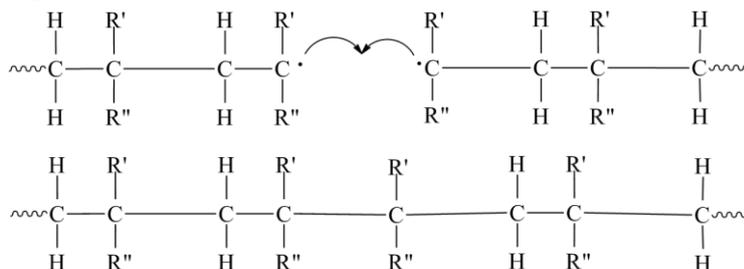
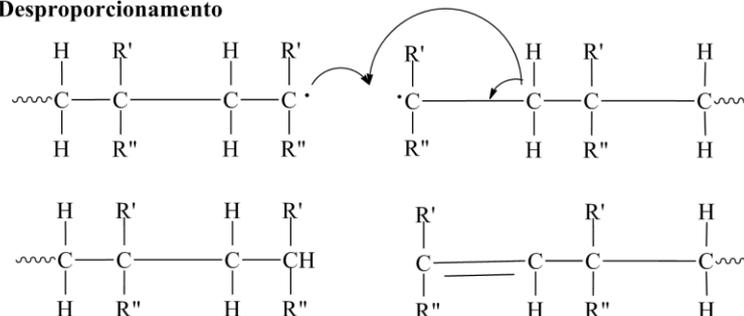
### 3.1.4. Iniciador

Para que a reacção de polimerização se inicie é necessário o monómero adquirir radicais livres (electrões desemparelhados). Para isso utilizam-se pequenas quantidades de compostos orgânicos, conhecidos por “iniciadores”, de forma a desencadear a reacção de polimerização mais rapidamente. Estes iniciadores produzem radicais livres por uma suave cisão homolítica, como representado na Figura 3-2, que pode ocorrer, por exemplo, por via térmica. Contudo, e uma vez que os iniciadores são compostos reactivos e pouco selectivos, se o meio apresentar resistência à difusão do iniciador, os radicais podem ligar-se entre eles sofrendo terminação antes de se ligarem ao monómero ou ao polímero [68].

Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos, os azo-compostos, os ácidos de Lewis e os reagentes organometálicos [27].

Na Figura 3-2 está representado o mecanismo de reacção de polimerização iniciada termicamente por um iniciador genérico. Este processo, que é comum a este tipo de reacções pode ser dividido em três passos:

- iniciação, que corresponde à decomposição do iniciador formando dois radicais livres; estes radicais formados vão reagir com a ligação dupla do monómero, criando um novo radical livre;
- propagação, que corresponde à ligação em cadeia dos monómeros, formando o polímero; e
- terminação, que se dá com o encontro de dois radicais livres e que pode ocorrer por acoplamento ou desproporcionamento, conforme se combinem os radicais (representado na Figura 3-2).

**Iniciação****Propagação****Terminação****Acoplamento****Desproporcionamento**

**Figura 3-2** – Mecanismo de reacção do iniciador com o monómero, elaborado no *software ChemBioDraw*.

### 3.1.5. Surfactante

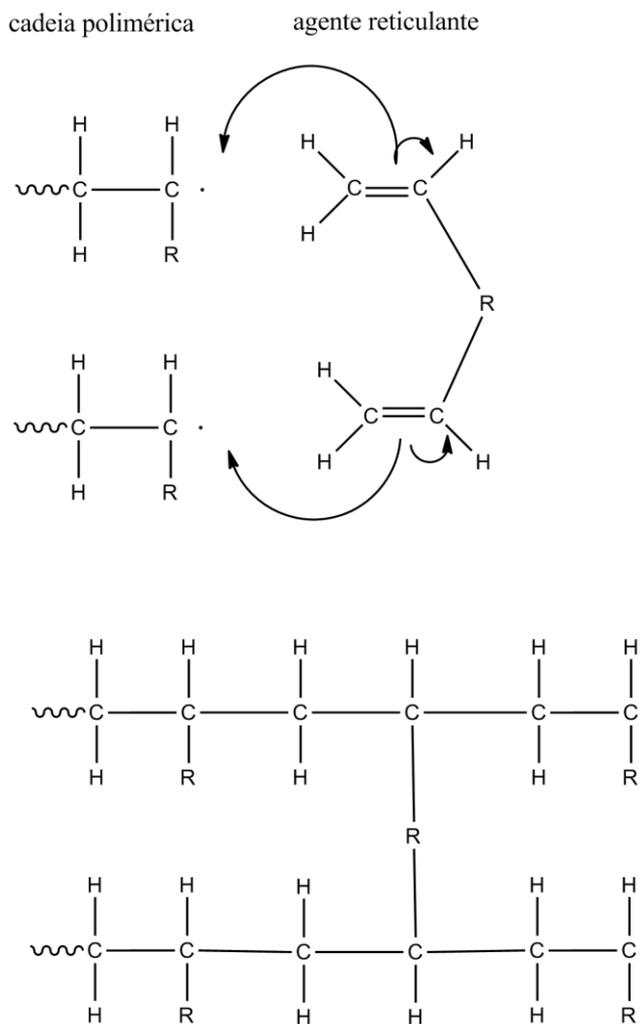
Os surfactantes (agentes de suspensão, estabilizantes, tensoactivos) diminuem a tensão interfacial entre a fase dispersa e a contínua, dispersando as gotículas de monómero e evitando a sua coalescência e quebra. Assim é possível manter o tamanho inicial das gotículas primitivamente formadas até a parede da partícula ganhar a rigidez desejada.

Os surfactantes utilizados são essencialmente de dois tipos: polímeros parcialmente solúveis em água com carácter hidrofílico e hidrofóbico e os compostos inorgânicos solúveis e insolúveis em água, de carácter aniónico ou catiónico.

### 3.1.6. Agente reticulante

A utilização do agente reticulante neste processo deve-se à necessidade de reticular a cadeia polimérica, por forma a tornar a sua estrutura mais rígida. Isto é, as cadeias poliméricas lineares são interligadas por ligações covalentes produzindo uma estrutura reticulada e com maior peso molecular.

Na Figura 3-3, está representado o mecanismo de reacção de uma cadeia polimérica com um agente reticulante. Os radicais livres formados nas cadeias poliméricas lineares “quebram” as ligações duplas do agente reticulante, unindo as duas cadeias poliméricas e formando dois novos radicais livres para continuar a reacção de polimerização.



**Figura 3-3** – Mecanismo de interligação das cadeias poliméricas com um agente reticulante.

## 3.2. Procedimento Experimental

Em todas as tentativas elaboradas para a obtenção de micropartículas acrílicas com PCM, independente do tipo de reagentes utilizado, houve um conjunto de passos comuns, resumidos na Figura 3-4 e posteriormente detalhados.

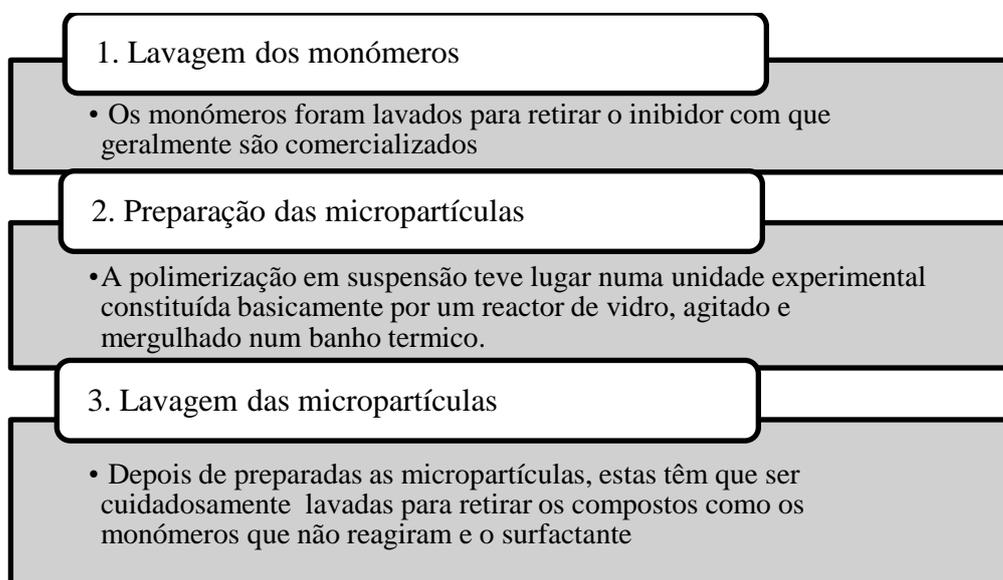


Figura 3-4 - Esquema representativo da metodologia utilizada para a preparação das micropartículas.

### 3.2.1. Lavagem do Monómero

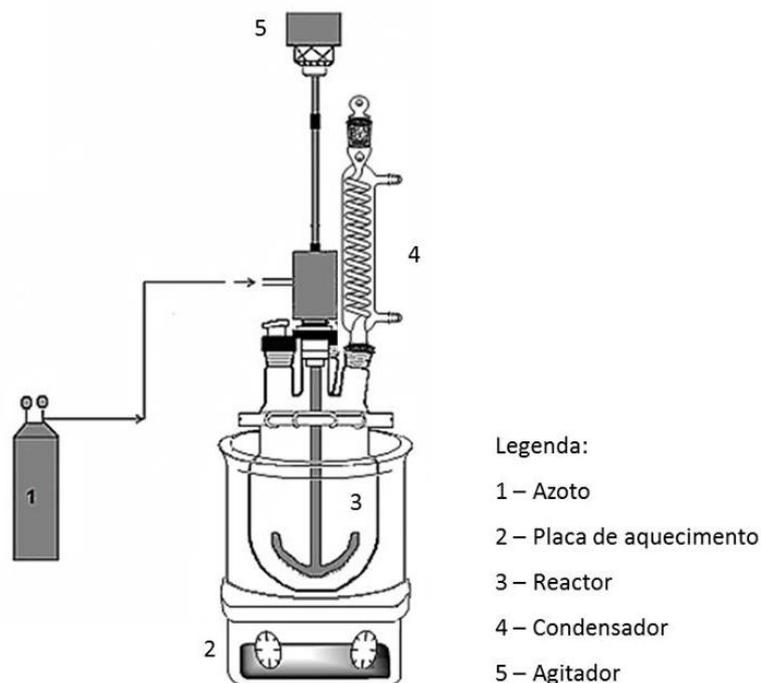
Os monómeros são, geralmente, comercializados com um inibidor que impede a sua reacção durante a armazenagem. Para que a reacção de polimerização não seja influenciada por este composto, é aconselhável lavar exaustivamente o monómero antes de o utilizar, por forma a retirar o inibidor. O procedimento de remoção do inibidor é diferente caso o monómero seja, ou não, solúvel em água.

Uma vez que se trata de um monómero hidrofóbico, para a sua lavagem preparou-se uma solução aquosa de lavagem com 2% (w/v) de hidróxido de sódio (NaOH) e 10% (w/v) de cloreto de sódio (NaCl) [69], [70] e executou-se o seguinte procedimento: num funil de separação introduziu-se a solução preparada e o monómero, num rácio volumétrico monómero/solução aquosa de 40:12,5; agitou-se o funil até se misturarem as fases e deixou-se em repouso até ocorrer a separação das duas fases; em seguida, separaram-se as fases por gravidade, sendo a fase aquosa rejeitada. Este processo foi repetido pelo menos 5 vezes. Em seguida, corrigiu-se o pH da solução orgânica para 7, através de lavagens de água destilada, num rácio volume de monómero/água de 40:10 e, por fim, secou-se o monómero com cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), filtrou-se e armazenou-se a 4°C, protegido da luz.

### 3.2.2. Preparação das Micropartículas

#### a) Unidade Experimental

Todo o trabalho experimental realizado no âmbito desta tese para a obtenção das microcápsulas por polimerização radicalar, teve lugar numa unidade experimental semelhante à representada na Figura 3-5:



**Figura 3-5** - Esquema da unidade experimental utilizada para a polimerização em suspensão, elaborado no software *sigmaplot*.

Para garantir a temperatura desejada no meio reaccional, utilizou-se um banho de óleo térmico aquecido por uma placa de aquecimento. A placa estava ligada a um termopar que permitia controlar a temperatura do banho. O reactor estava mergulhado no banho térmico garantindo um aquecimento mais uniforme, sendo a base do reactor e a respectiva tampa fixadas por uma braçadeira metálica.

O reactor era composto por uma tampa com orifícios para a alimentação de azoto, do condensador, do agitador e ainda para a alimentação de reagentes. A alimentação de azoto gasoso teve como objectivo manter o ambiente no reactor inerte, evitando que o oxigénio reagisse com os radicais livres, retardando ou inibindo a reacção de polimerização. O condensador de refluxo com serpentina foi usado para recuperar o monómero que se evaporava ou que era arrastado pelo azoto. Ao reactor forneceu-se ainda um sistema de agitação mecânica.

## **b) Metodologia Experimental**

A obtenção das micropartículas foi iniciada com base num estudo preliminar de Ana Carreira [23] e no trabalho desenvolvido por Sanchez e colaboradores [62]. Durante este estudo foram alterados diversos parâmetros, como por exemplo os monómeros, o iniciador, o agente de reticulação e a razão monómero/PCM.

O produto final foi obtido sob a forma de suspensão e, em geral, as partículas deslocaram-se para a superfície de suspensão. Estas foram separadas e lavadas de acordo com o procedimento em baixo.

### **3.2.3. Lavagem das Micropartículas**

Conforme referido, as micropartículas obtidas no final da reacção têm que ser lavadas para retirar os monómeros que não reagiram, o surfactante e o PCM livre. Só depois do processo de lavagem, é possível verificar se a parede das micropartículas resistiu e quantificar o PCM nelas contido, através de análises térmicas.

Para lavar as micropartículas utilizou-se água destilada quente, a uma temperatura entre 60 – 70°C (a água quente arrasta o PCM livre fundido e tem a vantagem que não ataca o polímero da parede). O procedimento de lavagem foi seguinte:

-adicionou-se cerca de 5 g de amostra a 250 mL de água (previamente aquecida) sob agitação magnética durante 20 minutos. Isolou-se o sistema termicamente para diminuir a transferência de calor;

-após este período filtrou-se a solução por vácuo, com um filtro com porosidade de aproximadamente 5 µm e colocou-se numa estufa a 40 °C.

Depois de as micropartículas serem lavadas procedeu-se à sua caracterização através de diversas técnicas como se descreve de seguida. O procedimento de lavagem e a caracterização mais exaustiva das amostras apenas foi executado nos ensaios que, numa primeira análise, se mostraram mais promissores.

## **3.3. Técnicas de Caracterização**

Das várias técnicas utilizadas para análise das partículas, destacam-se as técnicas de caracterização morfológica e estrutural, como a microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento, e intrusão de mercúrio (para contabilização da porosidade), e as técnicas de caracterização química, como a espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier

(FTIR) e as técnicas de caracterização térmica, como a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

### **3.3.1. Microscópio óptico**

A microscopia óptica foi utilizada, desde logo, para observar melhor as partículas, e avaliar qualitativamente a sua esfericidade e tamanho, bem como o seu grau de agregação. Para tal foi retirada uma amostra da fase em suspensão, com uma pipeta, e utilizado um microscópio óptico da Leica, modelo DM2000.

### **3.3.2. Microscópio Electrónico de Varrimento**

O microscópio electrónico de varrimento (SEM) é constituído por uma coluna electroóptica, que emite os electrões (electrões primários), uma câmara de vácuo onde se encontra a amostra para que não haja dispersão ou atenuação de electrões, um detector de sinais e um sistema de geração da imagem. O feixe de electrões, geralmente produzidos pelo aquecimento de um filamento metálico, é direccionado para a amostra revestida por um metal, varrendo a superfície da amostra. A interacção dos electrões primários com os átomos da amostra provoca a emissão de electrões (electrões secundários), que são recolhidos por um detector e enviados para o sistema de geração de imagem. Assim, é possível conhecer a topografia da amostra, através da observação do número de electrões produzidos por cada ponto da superfície da amostra e a direcção em que são emitidos. Este tipo de microscópio tem uma grande profundidade de campo e uma maior resolução e ampliação relativamente ao microscópio óptico, fornecendo imagens tridimensionais [71]–[73].

Para a obtenção das imagens SEM, a amostra foi depositada seca, numa fita de carbono de dupla fase fixada num suporte apropriado e revestida com uma camada de ouro. Estas análises foram realizadas num SEM de modelo Leica Cambridge S360, usando uma voltagem 15kV.

### **3.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier**

A espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), por ATR é uma técnica de caracterização qualitativa, utilizada para a detecção dos grupos funcionais presentes numa amostra, sólida, líquida ou gasosa. Cada composto químico tem um espectro próprio, que se diz ser a sua impressão digital.

A radiação no espectro do infravermelho não tem energia suficiente para excitar os electrões, conseguindo apenas, que as ligações químicas dos grupos funcionais vibrem (por alongamento, flexão, oscilação, etc) a frequências características, denunciando assim os grupos funcionais presentes na amostra.

O feixe infravermelho atinge a superfície da amostra, sendo uma parte dessa radiação absorvida enquanto a restante é transmitida. Este comportamento específico do feixe é correlacionado com a referência, dando origem ao espectro de FT-IR. Posteriormente, o espectro é analisado e relacionado com dados históricos que catalogam o número de onda do pico de absorvância/transmitância com o respectivo tipo de molécula ou grupo [74], [75].

Neste trabalho utilizou-se FT-IR com reflectância total atenuada (ATR), onde foi utilizado um cristal com alto índice de refração e um determinado ângulo de incidência. O feixe de infravermelho atingiu a amostra dando-se o fenómeno de reflexão total que se propaga ao longo de toda a superfície do cristal até sair na extremidade oposta, como ilustrado na Figura 3-6 [74].

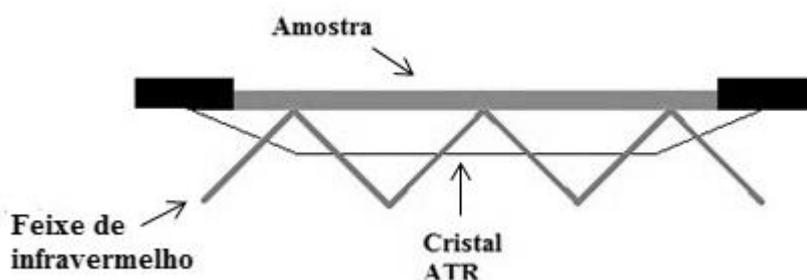


Figura 3-6 – Representação do sistema FT-IR ATR, baseado em [76]

Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos na região média de infravermelho, entre os 500 e os 4000 $\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente com o equipamento *Jasco FT/IR-4200 spectrometer* equipado com *Golden Gate Single Reflection Diamond ATR*, com uma resolução espectral de 4 $\text{cm}^{-1}$  e usando 64 scans. A determinação do background/branco foi efectuada antes de cada análise usando o suporte vazio.

### 3.3.4. Intrusão de mercúrio

A porosimetria de mercúrio permite avaliar a porosidade das partículas, por intrusão de mercúrio a pressões controladas na estrutura porosa. Se a parede da partícula for porosa vai permitir a entrada do mercúrio caso contrário, o mercúrio não atravessa a estrutura da parede. É possível obter dados de distribuição de tamanho de poros, diâmetro médio e volume total dos poros, e a densidade da amostra. Se as partículas forem porosas vão permitir a libertação do PCM o que é indesejado [77].

A análise de porosimetria foi efectuada num equipamento da Micromeritics, modelo *AutoPore IV 9500 v1.07*, numa gama de pressão de 0,50 a 30000psia.

### 3.3.5. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é um método que mede o fluxo de calor associado a transições dos materiais, através de alterações das energias de rotação, translação e vibracionais, permitindo a determinação das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ). Para determinar essas temperaturas submete-se, simultaneamente, a amostra e um material de referência, a um programa de aquecimento e arrefecimento. A diferença da energia requerida para manter a temperatura igual nas duas células, será a quantidade de excesso de calor absorvido (processo endotérmico) ou libertado pela amostra (processos exotérmico) [74].

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de fusão e de cristalização, é determinada pela integração numérica da área do pico da transição térmica, e as temperaturas  $T_m$ ,  $T_c$ , correspondem aos picos do programa de aquecimento e arrefecimento, respectivamente. Os deslocamentos da linha da base da curva, caracterizados pela variação da capacidade calorífica, indicam a  $T_g$ .

A percentagem de PCM contido nas micropartículas pode ser determinada através dos valores de calor latente das curvas DSC, pela Equação 3.1 [66]:

$$\%PCM = \frac{\Delta H_{f_{\text{microPCM}}} + \Delta H_{c_{\text{microPCM}}}}{\Delta H_{f_{\text{PCM}}} + \Delta H_{c_{\text{PCM}}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

onde,  $\Delta H_{f_{\text{PCM}}}$  e  $\Delta H_{c_{\text{PCM}}}$  são as entalpias de fusão e cristalização do octadecano puro, respectivamente;  $\Delta H_{f_{\text{microPCM}}}$  e  $\Delta H_{c_{\text{microPCM}}}$ , são as entalpias de fusão e cristalização das micropartículas com octadecano, respectivamente.

O equipamento utilizado para a análise DSC foi o *Netzsch DSC 200 F3*, com programa de aquecimento e arrefecimento no intervalo de temperaturas de  $-10^\circ\text{C}$  até  $50^\circ\text{C}$ , com incrementos de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.6. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um método que determina a perda de massa de uma amostra perante alterações de temperatura, numa atmosfera de azoto controlada. Assim, é possível avaliar a estabilidade térmica do material [74].

A curva de TGA pode ser representada de duas formas, através da perda de massa da amostra em função da temperatura, curva termogravimétrica, e através da derivada da perda de massa em função da temperatura, curva DTG. Esta última representa a taxa de degradação e tem um pico que representa a taxa máxima de perda de massa da amostra.

O equipamento utilizado foi o *TA Instruments TGA Q500* (sensibilidade da termobalança: 0.1µg), a análise foi realizada no intervalo de temperatura de 25 a 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, usando cadinhos abertos de alumina e um caudal de purga de azoto. As amostras foram previamente secas na estufa, usando-se aproximadamente 5-8mg.

### 3.4. Aplicação das micropartículas num substrato têxtil

As partículas com propriedades mais promissoras foram aplicadas ao substrato têxtil através de uma tecnologia patenteada pela Devan-Micropolis SA [78]. Nesta tecnologia são introduzidos compostos com dois ou mais grupos funcionais sobre as micropartículas que se ligam quimicamente aos grupos funcionais das fibras, criando ligações directas entre as micropartículas e as fibras, sem ser necessário a utilização de colas, *binders*.

A aplicação das micropartículas no substrato têxtil foi realizada por *padding*, usando uma pressão dos rolos de 4 bar. As micropartículas foram aplicadas num tecido composto por viscosa e poliéster, muito usado, por exemplo, em colchões.

## Capítulo 4

### 4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Apesar de se ter optado logo de princípio por um dado PCM (octadecano) e por um tipo de polímero, baseados num estudo preliminar de Ana Carreira [23], a escolha dos restantes reagentes que compõem as formulações testadas bem como as suas proporções, foi feita por tentativas. Assim, e conforme referido anteriormente, após cada teste, observaram-se as partículas por microscopia (de luz e SEM) e, nalguns casos também se procedeu a uma análise por FTIR. Mediante os resultados, decidiu-se o que se devia alterar, em termos da formulação, tendo em mente o objectivo final: produzir partículas perfeitamente individualizadas e resistentes, de modo a poder encapsular o PCM de forma definitiva. Os problemas mais comumente encontrados foram exactamente a pouca resistência da parede e a aglomeração das partículas. As micropartículas mais promissoras foram, posteriormente, aplicadas num substrato têxtil.

Por forma a facilitar a análise dos resultados estes estão agrupados em três subsecções correspondentes ao: desenvolvimento da formulação do homopolímero e do copolímero e, por fim, a aplicação das micropartículas em fibras têxteis.

#### 4.1. Desenvolvimento da formulação

Como se referiu, a formulação final foi alcançada após várias tentativas que englobaram inicialmente apenas o monómero, e posteriormente uma mistura monómeros. Também em termos de iniciador, agente de reticulação, a razão monómero/PCM e surfactante houve alterações.

Por forma a facilitar a análise dos resultados correspondentes ao desenvolvimento da formulação, estes serão divididos em dois grupos:

- os que incluem a homopolimerização ( 5 ensaios) ;
- os que incluem a copolimerização ( 6 ensaios)

##### 4.1.1. Micropartículas de homopolímero

Para a preparação das micropartículas de homopolímero foram realizados 5 ensaios (H1 a H5) com diferentes combinações de reagentes e relações mássicas.

Os parâmetros alterados nos vários ensaios de homopolimerização foram os seguintes:

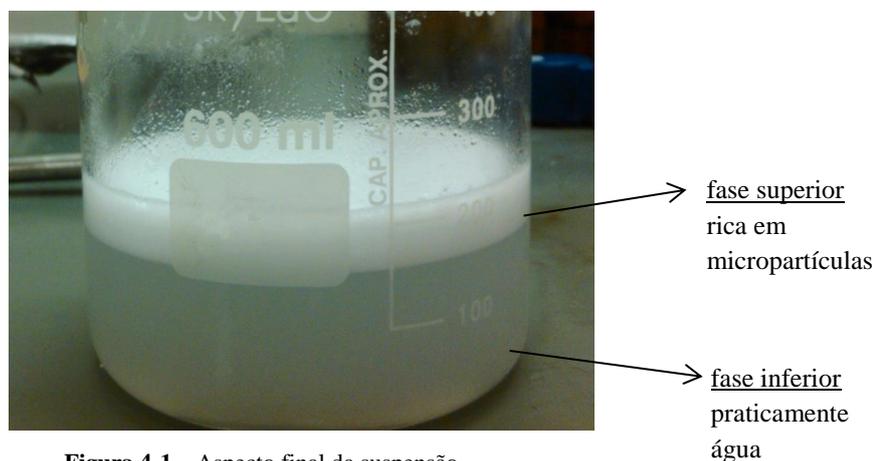
- o **iniciador**: tipo de iniciador e temperatura reaccional;
- o **PCM**: a razão mássica monómero/PCM foi alterada, devido ao excesso de PCM observado na suspensão final de alguns ensaios;
- a **agente reticulante**: a quantidade do agente reticulante foi também alterada.

De notar que o surfactante e respectiva quantidade mantiveram-se constantes durante estes ensaios. Tendo em conta que, em cada ensaio foi alterado apenas um parâmetro de modo a verificar directamente a sua influência.

### a) Avaliação dos Ensaios

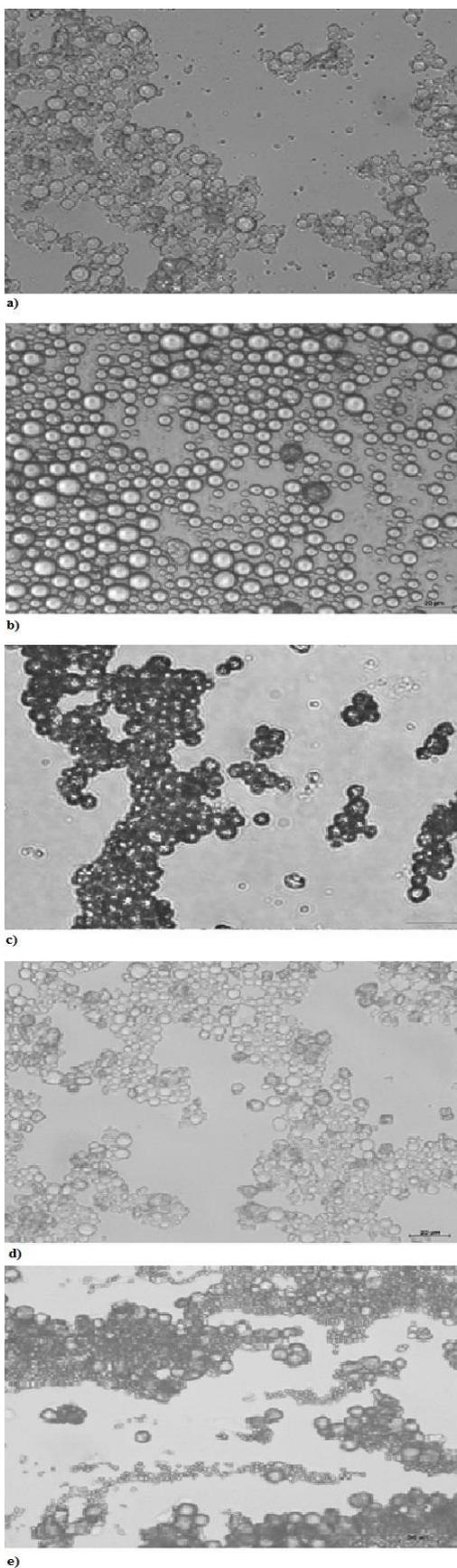
No final de cada ensaio, avaliou-se a suspensão obtida, verificando se ocorria, ou não, separação de fases. Por exemplo, se fosse observada a formação de uma camada sólida de PCM à superfície da solução, seria um indicador que a encapsulação do PCM não teria ocorrido com sucesso.

Em todos os ensaios apresentados verificou-se a formação de duas fases distintas, uma fase translúcida (fase inferior) e outra branca (fase superior) que migrou para a superfície da solução (efeito *creaming*), como se pode ver na Figura 4-1. Em nenhum dos ensaios se observou a presença da camada de PCM livre.



**Figura 4-1** – Aspecto final da suspensão.

Assim, ao fim de cada ensaio, retiraram-se amostras da fase superior que se observaram ao microscópio óptico e posteriormente, após secagem (à temperatura ambiente), se visualizaram por SEM. Se as partículas obtidas não estivessem individualizadas e/ou não exibissem parede rígida, modificava-se a formulação. Na Figura 4-2 estão algumas das imagens mais representativas das suspensões finais dos vários ensaios, obtidas por microscopia óptica..



**Figura 4-2** - Imagem microscópio óptico com ampliação de 40x a) ensaio H1 b) ensaio H2 c) ensaio H3, d) ensaio H4, e) ensaio H5.

Como já foi dito, se os resultados de uma dada formulação não fossem satisfatórios, esta era alterada de modo a tentar resolver o problema detectado. As principais alterações e as suas razões foram as seguintes:

Ensaio H1 – Apesar das imagens de microscopia óptica mostrarem a formação de algumas partículas esféricas (Figura 4-2 (a)), nas imagens de SEM apenas foi possível observar o que pareceu ser uma camada de polímero e/ou PCM. Concluiu-se então, que as partículas observadas inicialmente não tinham uma parede suficientemente resistente, tendo sofrido degradação durante a preparação/análise por SEM;

Ensaio H2 – No final notou-se uma melhoria na formação de micropartículas, obtendo-se partículas individuais e em maior quantidade do que no ensaio anterior (Figura 4-2 (b)). No entanto, por SEM, apenas se observou novamente o que pareceu ser uma camada de polímero e PCM;

Ensaio H3 – Nesta fase questionou-se se não haveria um excesso da quantidade de PCM. Assim, neste ensaio reduziu-se a quantidade do material do núcleo. Neste caso, nas imagens de SEM já se detectou a presença de algumas partículas, embora escassas.

Ensaio H4 – Uma vez mais, verificou-se a formação de algumas partículas esféricas individualizadas no microscópio óptico (Figura 4-2 (d)), que não se observaram em SEM.

Ensaio H5 – Neste ensaio, observaram-se alterações logo durante a reacção, com a formação de aglomerados. No final, surgiram três fases distintas, uma sólida (aglomerados) e duas líquidas (de aspecto semelhante às obtidas nos ensaios anteriores). Após a análise de SEM, confirmou-se a presença de partículas esféricas e bem definidas na fase superior e verificou-se que os aglomerados eram compostos por pequenas partículas ligadas por PCM e/ou polímero.

Após confirmar a presença de partículas nos aglomerados obtidos no ensaio H5, procedeu-se à lavagem da amostra, como enunciado anteriormente (secção 3.2.3.), não só para remover o PCM livre e os monómeros que não reagiram, mas também para avaliar a resistência da parede. No final da lavagem, a amostra foi de novo analisada por SEM tendo-se verificado que a parede das micropartículas não suportou a lavagem. Apenas foi possível observar o que aparenta ser fragmentos de polímero.

Por forma a complementar o estudo desta amostra e também delinear uma estratégia alternativa, decidiu-se analisar o resultado desta formulação por FT-IR. A ideia subjacente é a de que se for detectada a presença de monómeros por reagir, a estratégia a seguir será a de promover a polimerização, caso contrário, terá que se melhorar a resistência da parede.

## b) Caracterização química

Com base nas principais reacções de polimerização que ocorreram no ensaio H5 e por forma a melhor interpretar os resultados de FTIR, é necessário ter em conta que:

- o polímero formado será uma repetição dos monómeros interligados, sendo que a diferença dos grupos funcionais do monómero e do polímero está no grupo vinílico. Com efeito, os monómeros possuem ligações duplas C=C que são substituídas por uma ligação simples durante a formação do polímero. Assim, a estrutura final do polímero não possui ligações duplas.

- os radicais livres formados nas cadeias poliméricas lineares podem reagir com as ligações duplas do reticulante.

A caracterização por espectroscopia FT-IR à suspensão final do ensaio H5 não lavada, será apresentada em seguida. Esta análise permite identificar a estrutura química da amostra através do aparecimento de bandas a frequências características de determinadas ligações dos compostos. Por comparação com os espectros do monómero e do PCM foi possível observar as diferenças e/ou semelhanças estruturais entre estes e a amostra do ensaio H5, tentando averiguar se a reacção de polimerização ocorreu de facto. Mais, como esta análise foi feita à amostra não lavada será, em princípio, possível investigar a eventual presença de monómeros que não reagiram.

Na Tabela 4-1, estão representadas as bandas de absorção características no infravermelho dos grupos funcionais do monómero e PCM utilizados neste ensaio [75], [79], [80].

**Tabela 4-1 – Bandas características de absorção no infravermelho de alguns grupos funcionais**

Zona de Absorção, $\text{cm}^{-1}$	Vibração
Éster	
1740-1715	Alongamento C=O
1300-1100	Alongamento C-O
Grupo Vinílico	
1660-1600	Alongamento C=C
Alcano (PCM)	
3000-2850	Alongamento C-H (dos grupos $-\text{CH}_2-$ )

1470-1450	Flexão $-\text{CH}_2$
1450-1375	Flexão $-\text{CH}_3$
$\sim 720$	Oscilação do cadeia $-\text{CH}_2-$ (Banda de cadeia longa)

Na Figura 4-3 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para o monómero, para o PCM e para a amostra do ensaio H5.

O monómero apresenta uma banda correspondente ao alongamento da ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$ , normalmente este pico de absorvância é de baixa a média intensidade e aparece imediatamente a seguir ao pico que corresponde à ligação  $\text{C}=\text{O}$ , para este espectro foi observado aos  $1638\text{ cm}^{-1}$ , como se pode ver na Figura 4-3.

O PCM é um alceno, logo apenas apresenta ligações entre carbonos e hidrogénios. O espectro FT-IR deste composto é caracterizado por dois picos com forte intensidade, que correspondem ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações  $\text{C}-\text{H}$  do grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), e que se observaram aos  $2912$  e  $2847\text{ cm}^{-1}$ . No espectro do PCM destacaram-se também os picos correspondentes à flexão das ligações  $\text{C}-\text{H}$  dos grupos metileno e metil ( $\text{CH}_3$ ) nos números de onda  $1470$  e  $1369\text{ cm}^{-1}$  e o pico correspondente à oscilação da cadeia longa aos  $716\text{ cm}^{-1}$ .

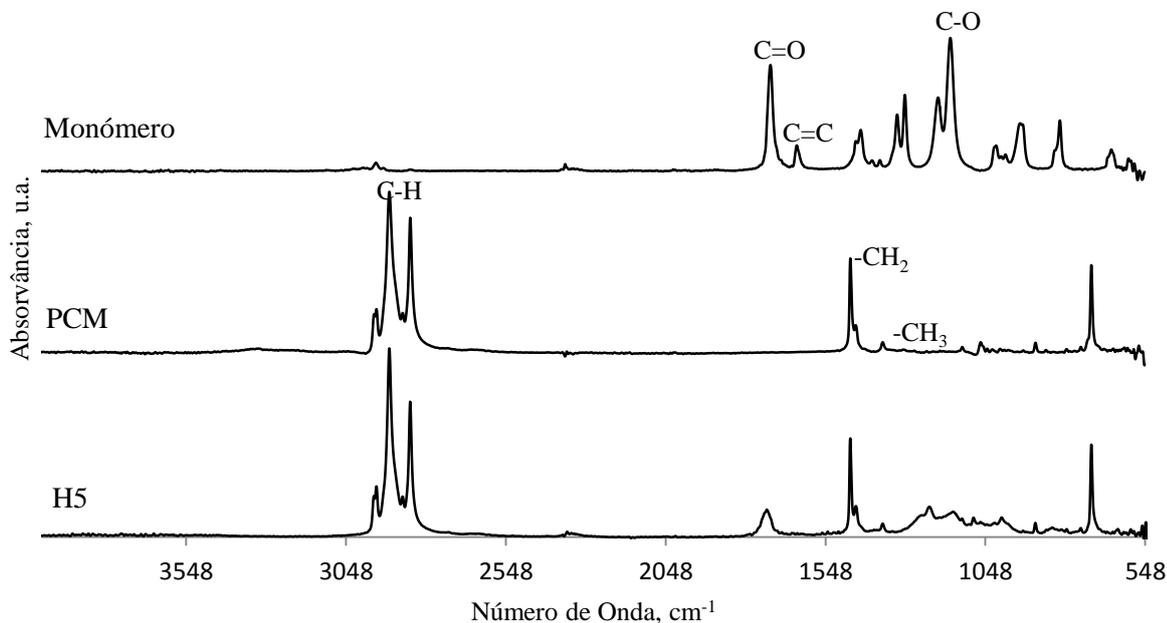


Figura 4-3 - Espectro de FT-IR do monómero, PCM e da amostra do ensaio H5.

O espectro de FT-IR da amostra do ensaio H5, quando comparado com os espectros do monómero e do PCM, permitiu confirmar a presença de PCM na amostra, devido ao aparecimento dos picos que lhe são característicos, nomeadamente aos  $2912$ ,  $2847$  e  $716\text{ cm}^{-1}$ .

No entanto, a confirmação da presença do PCM na amostra não garante que este esteja encapsulado. Para além disso, esta análise permitiu verificar que a reacção de polimerização ocorreu pela cisão das ligações duplas C=C e respectivo consumo do monómero, devido ao desaparecimento do seu pico (que se tinha observado na zona dos  $1638\text{ cm}^{-1}$ ).

Deste modo, confirmou-se a formação do polímero, a ausência de monómero e a presença de PCM nas micropartículas. Porém, verificou-se anteriormente que a parede formada era bastante frágil, não aguentando a lavagem, não correspondendo por isso aos requisitos finais desejados para as micropartículas. Assim, testou-se uma outra formulação, com o intuito de tentar aumentar a resistência da parede das micropartículas.

#### 4.1.2. Micropartículas de copolímero

Com base nos dados da literatura, optou-se por adicionar novos monómeros à formulação anterior. Para a preparação destas micropartículas foram realizados 6 ensaios, genericamente formulação designados C1 a C6 com diferentes combinações de reagentes e relações mássicas. Os parâmetros alterados foram:

- a **quantidade de PCM**: alterou-se razão monómero/PCM, conforme se detectou PCM ou polímero em excesso;

- quantidade de **surfactante**: foi alterada para aumentar a estabilidade da suspensão.

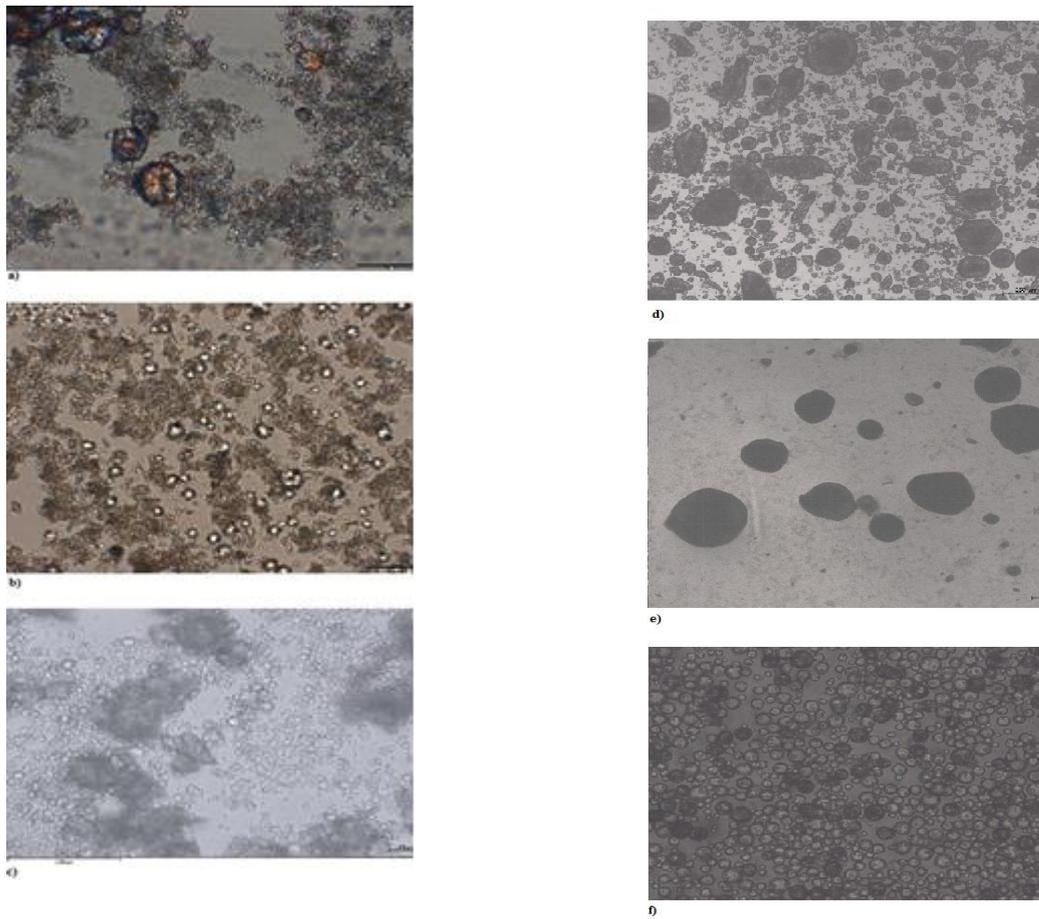
- a quantidade de **agente reticulante**;

O iniciador e os monómeros mantiveram-se sempre os mesmos ao longo dos 6 ensaios.

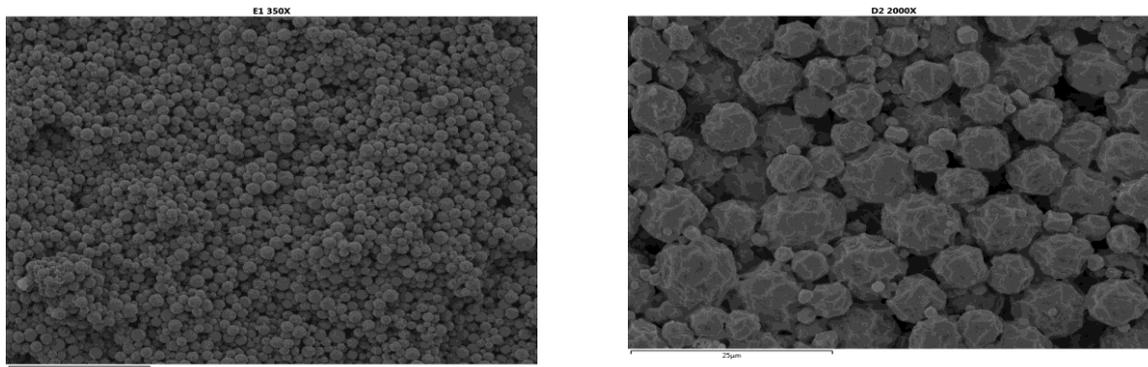
Do mesmo modo que na secção anterior, os ensaios foram avaliados em primeiro lugar através da caracterização morfológica.

##### a) Avaliação dos ensaios

Praticamente em todos os ensaios deste grupo obtiveram-se aglomerados, semelhantes ao do ensaio H5 da homopolimerização. Na Figura 4-4, estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica.



**Figura 4-4** - Imagem microscópio óptico com ampliação 40x a) ensaio C1 b) ensaio C2 c) ensaio C3, d) ensaio C4, e) ensaio C5, f) ensaio C6.



**Figura 4-5** – Imagem SEM com ampliação 350x e 2000x do ensaio C6

Dos resultados dos diversos ensaios, documentados pelas imagens apresentadas na Figura 4-4 retiraram-se as seguintes conclusões:

Ensaio C1: Os aglomerados obtidos com esta formulação mostraram o que pareceu ser “fios” de polímero a ligar os aglomerados de partículas, o que indicia que se deve diminuir a quantidade de polímero, por exemplo, aumentando a quantidade de PCM;

Ensaio C2: No ensaio C 2 aumentou-se a quantidade de PCM, contudo os resultados não diferiram muito do ensaio anterior.

Ensaio C3: Como o aumento da quantidade de PCM no ensaio anterior não pareceu suficiente para evitar os aglomerados. Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos dos ensaios anteriores. Resolveu-se então proceder à lavagem da amostra. Ao contrário do que ocorreu na amostra do ensaio H5, as micropartículas resistiram à lavagem. De facto, apesar de se observarem ainda alguns aglomerados foi possível distinguir partículas esféricas individualizadas.

Ensaio C4 e C5: Apesar das alterações realizadas nestes ensaios os resultados continuaram não satisfatórios. O ensaio C4 aparentou ter uma camada de PCM por encapsular e apenas no ensaio C5 foram observadas partículas, embora pouco definidas e de grandes dimensões.

Ensaio C6: O aspecto final deste ensaio era de duas fases líquidas, uma praticamente incolor e outra de cor branca que migrou para a superfície. Como se pode comprovar através da análise da imagem de microscopia óptica da Figura 4-4 e de SEM da Figura 4-5, verificou-se a formação de partículas esféricas bem definidas, com parede rugosa, sem aglomerados e aparentemente sem PCM ou polímero livre. A parede destas partículas resistiu bem à lavagem, pois a sua morfologia permaneceu praticamente iguais após o processo de lavagem.

Após a obtenção destes resultados foi realizado um ensaio em branco, em que se usou a mesma formulação do ensaio C6, mas sem adicionar PCM. De modo a estudar as propriedades das micripartículas compostas apenas pelo polímero.

Em suma, após os diversos ensaios realizados a formulação do ensaio C6 parece ser bastante promissora para os objectivos pretendidos

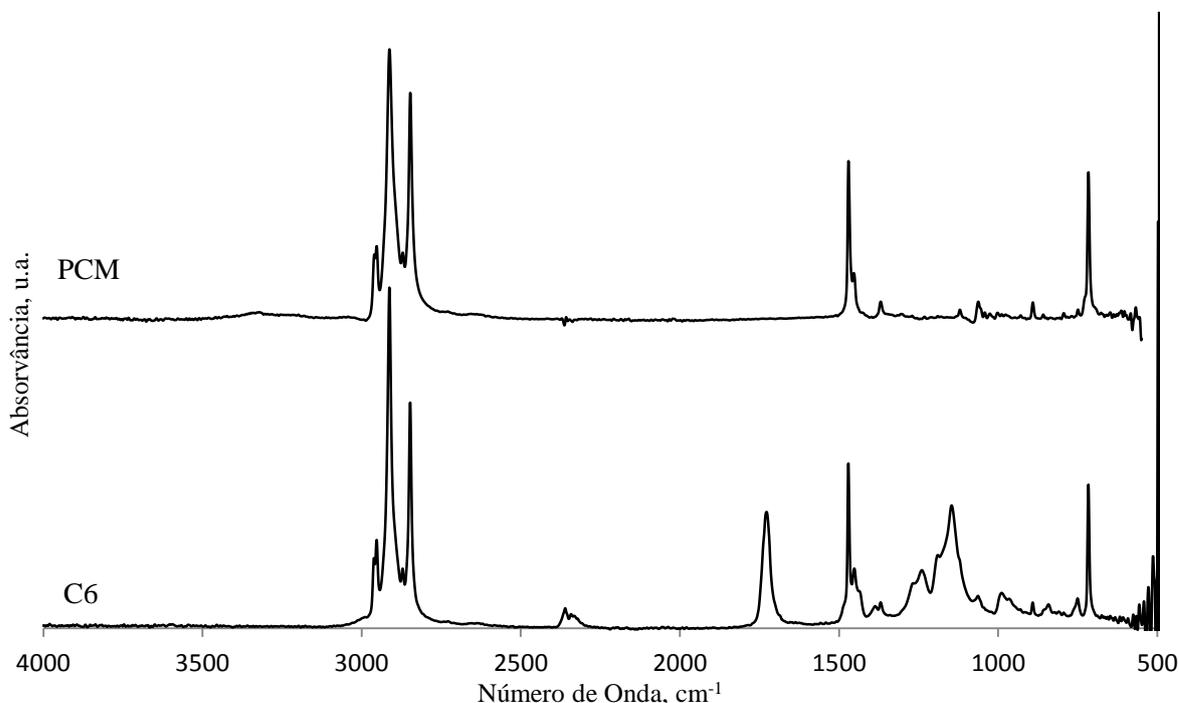
## **b) Caracterização química**

Uma vez encontrada a melhor formulação procedeu-se à sua caracterização tão detalhada quanto possível. Assim, e de forma semelhante ao que foi seguido para as micropartículas de anteriores, também para o copolímero se procedeu ao estudo das amostras por FTIR.

As reacções para a formação do copolímero do ensaio C6 são semelhantes às da homopolimerização, ou seja, também ocorrem em três etapas (iniciação, propagação e terminação). A diferença está que o polímero agora formado é constituído pela repetição da estrutura dos vários monómeros em vez de um.

A análise foi efectuada à amostra não lavada para apurar a presença de monómero que eventualmente não tenha reagido, que se irá reflectir no aparecimento do pico correspondente ao alongamento da ligação C=C do grupo vinílico.

Na Figura 4-6 estão ilustrados os espectros de infravermelho obtidos para o PCM e para a amostra do ensaio C6.



**Figura 4-6** - Espectro de FT-IR do PCM e do ensaio C6.

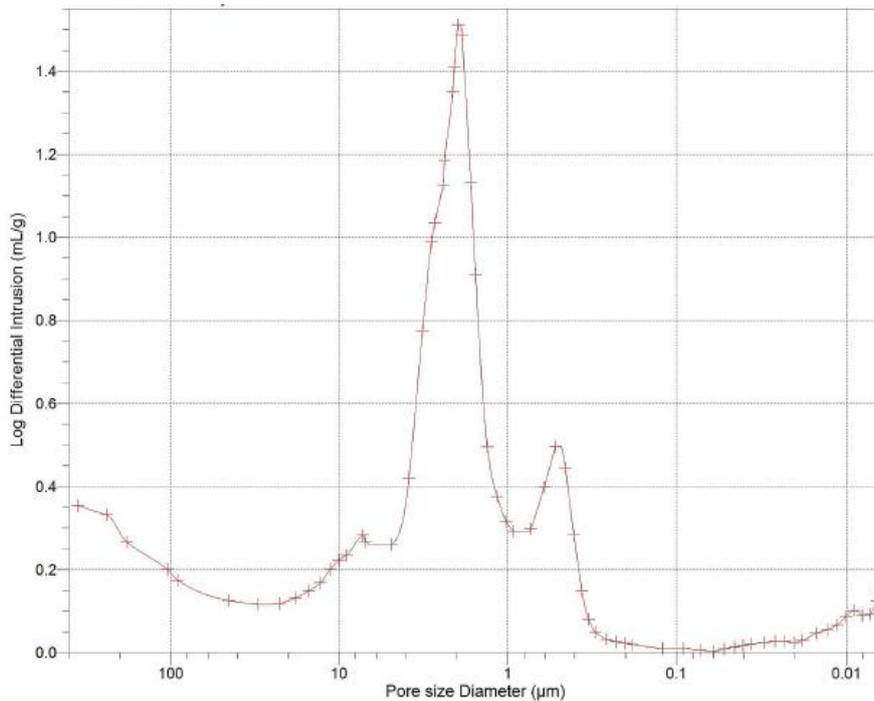
O espectro do ensaio C6 apresentou os picos característicos do PCM, que indicou a sua presença na amostra. Para além dos picos correspondentes às vibrações das ligações C-H do PCM, apresentou também um pico na zona de número de onda correspondente ao alongamento da ligação C=O ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) e um pico correspondente ao alongamento da ligação simples C-O do grupo éster ( $1143\text{ cm}^{-1}$ ). O pico de absorção referente ao alongamento da ligação C=C foi inexistente no ensaio C6, o que indicou que os monómeros devem ter sido consumidos na reacção de polimerização, ocorrendo também a quebra das mesmas ligações para os agentes reticulantes.

As caracterizações, morfológica e química, efectuadas para o ensaio C6, confirmaram melhorias bastante significativas em relação aos ensaios anteriores. Deste modo, decidiu-se prosseguir o estudo com este ensaio.

Posteriormente determinou-se também para o ensaio C6, a porosidade por intrusão de mercúrio e procedeu-se à caracterização térmica por TGA e DSC.

### c) Porosidade

Pelo programa ilustrado na Figura 4-7, obtido por intrusão de mercúrio, verifica-se que a curva de distribuição de tamanhos dos poros apresenta um pico em valores de diâmetros próximos do diâmetro das partículas, o que é indicativo que os poros detectados são interparticulares, isto é, correspondem aos espaços entre as partículas. Para tamanhos mais pequenos a intrusão de mercúrio parece não ser significativa. Isto confirma o que foi observado por SEM, isto é, que as partículas não se apresentam porosas.



**Figura 4-7** – Distribuição de tamanho de poros das micropartículas do C6.

Após a análise morfológica das micropartículas recorreu-se à análise térmica para prever a quantidade de PCM encapsulado e analisar a estabilidade térmica das micropartículas.

#### d) Análise térmica

As análises térmicas (DSC e TGA) foram realizadas às amostras dos ensaios C6, à amostra de PCM puro e à amostra de micropartículas de polímero sem PCM (branco), antes e após lavagem, com o objectivo de averiguar as consequências desta operação.

#### Calorimetria diferencial de varrimento

O estudo das entalpias de fusão e cristalização torna-se crucial no âmbito deste trabalho, sendo que quanto maior for a entalpia das micropartículas, maior será a capacidade termorreguladora do tecido após a sua aplicação.

Na Figura 4-8 estão representadas as curvas DSC obtidas e na Tabela 4-2 estão resumidos os valores obtidos para as entalpias de fusão e cristalização, as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) e as percentagens de PCM contido nas amostras, calculadas através da Equação 3.1 (apresentada na secção 3.3.6.).

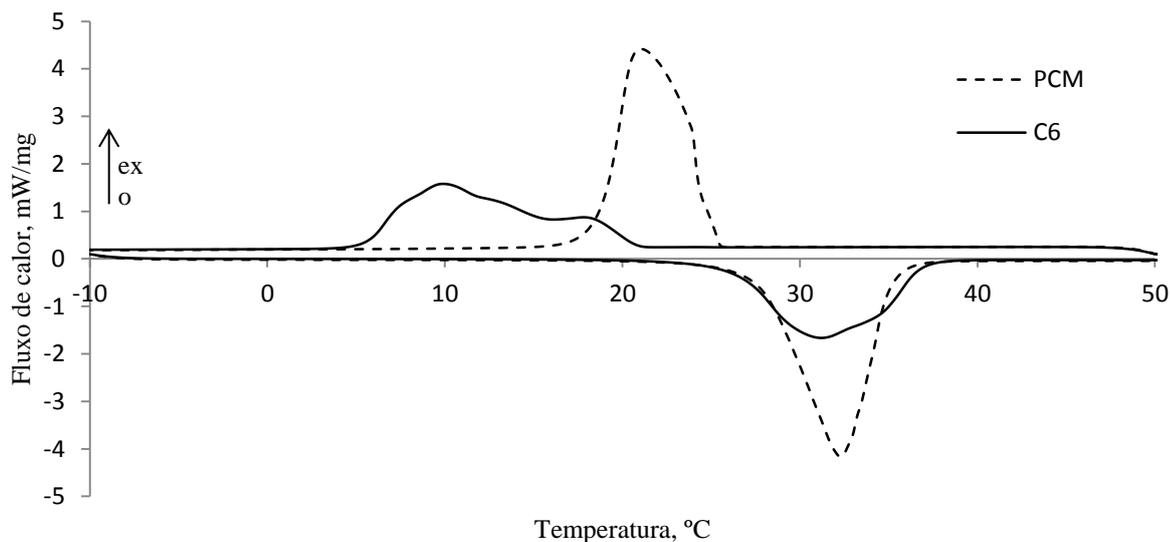


Figura 4-8 – Curvas DSC do PCM e do ensaio C6.

Através das curvas da Figura 4-8 detecta-se o efeito de *supercooling*, isto é, o desfasamento entre as temperaturas de fusão (32,4°C) e de cristalização (21,1°C) do octadecano e das micropartículas [81]. Contudo, a temperatura de fusão das micropartículas com PCM (32,7 °C) não variou muito em relação à do PCM puro (32,4°C). Em contrapartida, a temperatura de cristalização é bastante menor nas micropartículas do que no PCM puro, devido ao efeito de *supercooling* da microencapsulação [64], [81].

Como se vê na Tabela 4-2, os valores da entalpia de fusão e de cristalização do PCM puro são semelhantes, correspondendo a um valor de 224 J/g. Os correspondentes valores determinados para o ensaio é inferior, o que era expectável porquanto as amostras não contêm só PCM mas sim PCM e polímero (a entalpia é ponderada em massa, nas micropartículas, o valor do calor não é medido apenas tendo em conta a massa de PCM mas sim a do polímero também).

**Tabela 4-2** – Temperaturas de fusão (Tm) e de cristalização (Tc), entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) e conteúdo de PCM (determinados por DSC).

Ensaio	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	%PCM (%) *
PCM	32,4	224,4	21,1	224,4	---
C6 (Não Lavada)	32,6	140,2	9,6	140,3	---
C6 (Lavada)	32,7	143,8	9,9	144,5	64,2

$$* \%PCM = \frac{(\Delta H_{f,microPCM} + \Delta H_{c,microPCM})}{(\Delta H_{f,octadecano} + \Delta H_{c,octadecano})} \times 100$$

Comparando agora os valores das amostras não lavadas e lavadas, foi possível apurar que não houve perda de PCM durante a lavagem. Se isso ocorresse, o valor de entalpia na amostra lavada seria menor. De facto, como se pode ver pelos valores de entalpia não só estes são muito próximos, como se verificou que a entalpia das amostras lavadas foi ligeiramente superior à das amostras não lavadas. Este resultado significa que o PCM não foi removido na lavagem, e que provavelmente se removeram outros compostos, como por exemplo, monómeros e surfactantes.

Por fim, será de sublinhar os valores alcançados no C6 (amostra lavada) onde se atingiu uma entalpia de cerca de 144 J/g.

### Análise termogravimétrica

No processo de aplicação das micropartículas às fibras do tecido poderão utilizar-se temperaturas elevadas, sendo por isso imprescindível determinar o seu comportamento térmico, de modo a que estas não sejam destruídas durante processo de aplicação. Por forma a avaliar a estabilidade térmica das amostras, estas foram analisadas por TGA.

Para facilitar a análise e comparação das curvas termogravimétricas do PCM, do ensaio Branco (polímero) e das partículas com PCM lavadas, estas encontram-se representadas na Figura 4-9 (em cima). Na mesma figura (em baixo) estão ilustradas as respectivas curvas da derivada DTG.

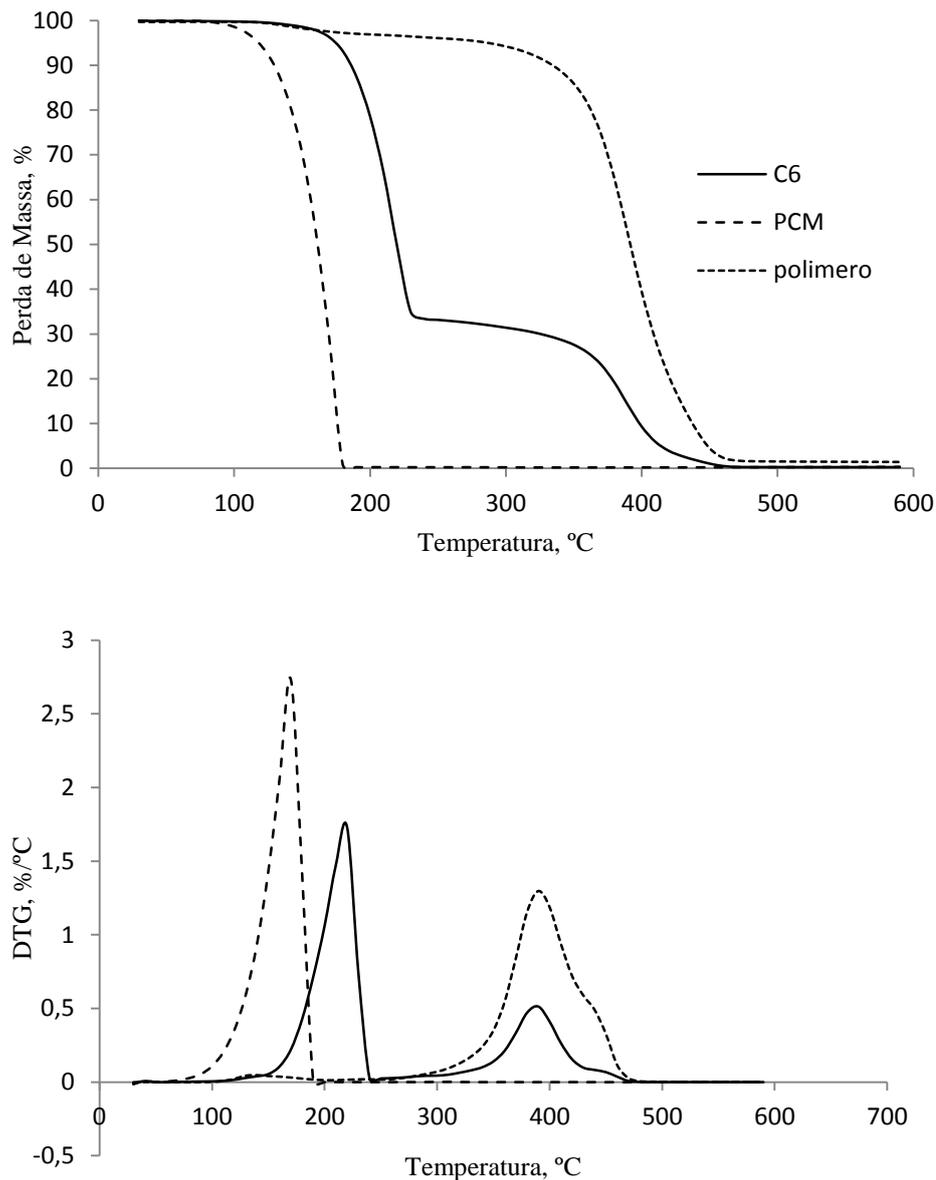


Figura 4-9 - Curvas TGA (em cima) e DTG (em baixo) do PCM e das amostras dos ensaios Branco e C6.

Pelas curvas TGA representadas na Figura 4-9 foi possível retirar a temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ), que indica a temperatura extrapolada à qual se inicia a perda de massa em cada patamar, a temperatura que corresponde a 10% da perda de massa ( $T_{10\%}$ ) e a percentagem de perda de massa em cada patamar. Pelas curvas DTG de cada ensaio, determinou-se a temperatura do pico ( $T_{pico}$ ) da derivada que indica a temperatura onde se deu a maior taxa de perda de massa. Os valores determinados encontram-se listados na Tabela 4-3. As temperaturas e a percentagem de perda de massa em cada intervalo foram retiradas através do *software TA Instruments Universal Analysis 2000* versão 4.2.

**Tabela 4-3** – Valores de temperaturas *onset* extrapoladas, temperatura correspondente a 10% de perda de massa, temperatura do pico da curva DTG e a percentagem de perda de massa em cada intervalo, obtidos pela análise TGA

Ensaio	$T_{onset}(^{\circ}C)$	Perda de Massa (%)			Ensaio	$T_{onset}(^{\circ}C)$	Perda de Massa (%)		
		$T_{10\%}(^{\circ}C)$	$T_{pico}(^{\circ}C)$				$T_{10\%}(^{\circ}C)$	$T_{pico}(^{\circ}C)$	
<b>PCM</b>	145	99,76	130	174					
<b>Branco</b>	119	3,160							
	358	95,00	334	390					
<b>C6</b> (Não Lavada)	193	66,62			<b>C6</b> (Lavada)	191	66,76		
	362	32,78	187	386		359	32,80	186	388

Destes resultados podem retirar-se as seguintes conclusões:

- Pela análise da curva de TGA do PCM verificou-se que a sua perda de massa ocorreu em apenas um degrau, iniciando-se aos 145°C ( $T_{onset}$ ). Isto era de algum modo expectável pois o PCM é um alcano de cadeia linear, que não necessita de uma temperatura elevada para iniciar a volatilização;

- As micropartículas compostas apenas por polímero (Branco) mostraram uma boa estabilidade térmica até os 358°C ( $T_{onset}$ ) e degradaram-se em dois degraus: o primeiro (pouco representativo - cerca de 3%) poderá ser originado pela volatilização da água e/ou dos monómeros que não reagiram; e o segundo devido à degradação do polímero;

- As micropartículas lavadas PCM/polímero degradaram em dois degraus distintos: o primeiro foi originado pela libertação e volatilização do PCM; e o segundo devido à degradação do polímero da parede. Contudo, o PCM nas micropartículas começou a volatilizar a temperaturas mais elevadas do que em estado puro, como se pode ver na Figura 4-9 e pelos valores de  $T_{onset}$  (1º valor) e  $T_{10\%}$ . Esta diferença é provavelmente originada pela resistência da parede polimérica à volatilização e consequente perda do PCM [59].

- Ao nível das percentagens mássicas perdidas na degradação térmica, o ensaio C6 registou um perda de massa no primeiro degrau, cerca de 67%;

- As temperaturas dos primeiros picos das derivadas, isto é, a temperatura onde ocorreu uma maior perda de massa de PCM, são superiores nas micropartículas do que o PCM puro. Estes resultados indicaram, mais uma vez, uma maior resistência térmica do PCM quando encapsulado, devido provavelmente, à resistência da parede;

- Comparando agora as  $T_{onset}$  das amostras não lavadas e lavadas, é possível verificar que no ensaio C6 a lavagem não influenciou o comportamento térmico das micropartículas;

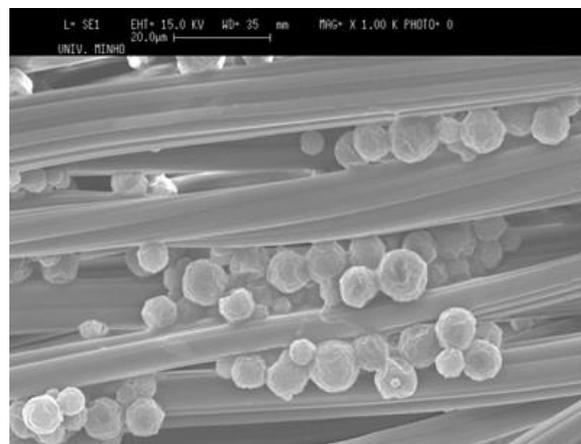
Por fim, é de salientar que as amostras de micropartículas com PCM analisadas por TGA apresentaram-se estáveis aos 100°C, o que indica que poderão ser aplicadas aos substratos têxteis segundo a tecnologia desenvolvida e patenteada pela Devan-Micropolis S.A [78].

## 4.2. Aplicação das micropartículas num substrato têxtil

As micropartículas obtidas parecem ter potencial para aplicação têxtil, pois exibem boa aparência e resistência ao processo de lavagem; são não porosas; e têm boa capacidade termorreguladora e boa estabilidade térmica.

Como já se referiu, para confirmar o seu potencial para a preparação de têxteis com capacidade termorreguladora, é necessário assegurar que resistem ao processo de aplicação às fibras, que envolve temperatura e pressão relativamente elevadas.

Após a aplicação destas micropartículas no tecido, este foi analisado por SEM, estando os resultados ilustrados na Figura 4-10.



**Figura 4-10** – Imagem SEM das partículas C6 aplicadas às fibras do tecido, com ampliação de 1000x.

A partir destas imagens foi possível verificar que as partículas do ensaio C6 não se quebraram durante a aplicação, ou seja, aguentaram a pressão criada pelos rolos. No que se refere à ligação com as fibras, as partículas parecem estar bem ligadas.

## Capítulo 5

### 5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

#### 5.1. Conclusões Gerais

Os resultados obtidos no âmbito deste trabalho mostraram que é possível a microencapsulação do octadecano usando monómeros acrílicos através de um processo de polimerização radicalar em suspensão. As micropartículas obtidas têm características físicas adequadas e potencial para a aplicação em substratos têxteis, por forma a originar os tecidos termorreguladores.

As micrografias das amostras produzidas mostraram partículas esféricas, bem definidas, isto é, individualizadas, de parede rugosa, não se detectando a presença de PCM e/ou polímero livres. Quando sujeitas a um processo de lavagem, as micropartículas mantiveram a sua integridade. A respectiva análise de porosimetria revelou ainda que estas micropartículas não são porosas, resultado de acordo o pretendido.

Pela análise DSC determinaram-se as entalpias e temperaturas de mudança de fase, bem como a percentagem de PCM contido na amostra, atingido um valor de entalpia de 144 J/g .

Os estudos da estabilidade térmica das micropartículas, através da análise térmica (TGA), foram satisfatórios, mostrando que a perda de massa se dá em dois patamares: a primeira perda, relativa ao PCM, começou a cerca de 190°C, e o segundo patamar de perda de massa correspondente ao polímero, teve início cerca dos 350°C.

No que diz respeito à aplicação têxtil, e após a análise por SEM do tecido incorporando as partículas, verificou-se que as micropartículas aguentaram bem ao processo de aplicação e se encontravam ligadas às fibras. Em suma, as partículas obtidas no ensaio C6 são, muito satisfatórias.

Conclui-se portanto que, embora tendo alcançado resultados bastante promissores, há ainda que continuar a otimizar a formulação.

## 5.2. Sugestões de trabalho futuro

Como se acabou de referir, e apesar do muito trabalho feito, muito há ainda para fazer. De facto, apenas um semestre é manifestamente pouco para se poderem testar todos os parâmetros em jogo. Para além de testar diferentes formulações, que influenciam as características da parede das partículas, seria desejável otimizar também as condições processuais como a temperatura, o tempo reaccional ou a velocidade de homogeneização e de agitação mecânica, que vão condicionar o tamanho das partículas e, conseqüentemente, a sua capacidade para armazenar PCM.

Outro ponto que não foi possível averiguar foi a reprodutibilidade dos ensaios. De facto, a necessidade de encontrar uma formulação que originasse resultados satisfatórios dominou o trabalho e, dada a escassez de tempo, impediu que se efectuassem réplicas.

Após a síntese das micropartículas contendo o PCM seria também importante estudar a confiabilidade e reprodutividade térmica das micropartículas, sujeitando as amostras a ciclos sucessivos de aquecimento e arrefecimento e medir a entalpia de mudança de fase após cada ciclo, verificando se a sua performance se mantinha.

Um outro aspecto muito importante é a aplicação têxtil das partículas. Este factor é de primordial importância, as operações subsequentes de incorporação nos tecidos são exigentes e merecem ser melhor investigadas. Após aplicação das micropartículas no substrato têxtil, para além da caracterização por SEM, seria fundamental realizar a análise de DSC ao tecido e proceder à sua lavagem. Estas análises possibilitam determinar a capacidade termorreguladora dos tecidos e determinar o grau de adesão das partículas às fibras. Pois, a análise de DSC ao tecido lavado permite calcular, através da diminuição do valor de entalpia, a quantidade de partículas perdidas.

## Bibliografia

- [1] M. de Araújo, R. Figueiro, and H. Hong, “Têxteis técnicos: materiais do novo milénio,” Williams/D., Braga, 2000.
- [2] N. Sarier and E. Onder, “Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials,” *Thermochim. Acta*, vol. 454, no. 2, pp. 90–98, Mar. 2007.
- [3] A. K. Prasad, “Novel effects in garment procesing and value added finishes,” *J. Text. Assoc.*, no. June, pp. 39–42, 2007.
- [4] G. Nelson, “Application of microencapsulation in textiles,” vol. 242, no. 1, pp. 55–62, 2002.
- [5] S. X. Wang, Y. Li, J. Y. Hu, H. Tokura, and Q. W. Song, “Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing,” *Polym. Test.*, vol. 25, no. 5, pp. 580–587, Aug. 2006.
- [6] H. Grogan and P. M. Hopkins, “Heat stroke: implications for critical care and anaesthesia,” *Br. J. Anaesth.*, vol. 88, pp. 700–707, 2002.
- [7] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, “Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules,” *Thermochim. Acta*, vol. 498, no. 1–2, pp. 16–21, 2010.
- [8] N. Sarier and E. Onder, “Organic phase change materials and their textile applications: An overview,” *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 7–60, 2012.
- [9] S. Mondal, “Phase change materials for smart textiles – An overview,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 11–12, pp. 1536–1550, Aug. 2008.
- [10] S. Alay, F. Gode, and C. Alkan, “Preparation and Characterization of Poly(methylmethacrylate-co-glycidyl methacrylate)/n-hexadecane Nanocapsules as a Fiber Additive for Thermal Energy Storage,” *Fibers Polym.*, vol. 11, no. 8, pp. 1089–1093, 2010.
- [11] K. Keyan, T. Ramachandran, O. L. Shumugasundaram, M. Balasubramaniam, and T. Ragavendra, “Microencapsulation of PCMs in Textiles: A Review,” vol. 7, no. 3, pp. 1–10, 2012.
- [12] D. V. Hale, M. M. J. Hoover, and M. J. O’Neill, “NASA CONTRACTOR REPORT NASA CR-51363 - PHASE CHANGE MATERIALS HANDBOOK,” Alabama, 1971.
- [13] M. L. S. Silva, “Microencapsulación de materiales de cambio de fase para su aplicación textil,” Universidad de Castilla-La Mancha, 2009.
- [14] S. K. Ghosh, *Functional Coatings and Microencapsulation*. Zelzate, Bélgica: Wiley-VCH, 2006.
- [15] N. V. N. Jyothi, P. M. Prasanna, S. N. Sakarkar, K. S. Prabha, P. S. Ramaiah, and G. Y. Srawan, “Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency,” *J. Microencapsul.*, vol. 27, no. 3, pp. 187–97, May 2010.
- [16] P. C.-L. Hui, W.-Y. Wang, C.-W. Kan, F. S.-F. Ng, E. Wat, V. X. Zhang, C.-L. Chan, C. B.-S. Lau, and P.-C. Leung, “Microencapsulation of Traditional Chinese Herbs-PentaHerbs extracts and potential application in healthcare textiles,” *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 111C, pp. 156–161, May 2013.
- [17] N. Agnihotri, R. Mishra, C. Goda, and M. Arora, “Microencapsulation – A Novel Approach in Drug Delivery : A Review,” vol. 2, no. 1, pp. 1–20, 2012.
- [18] J. Wei, Z. Li, L. Liu, and X. Liu, “Preparation and characterization of novel polyamide paraffin MEPCM by interfacial polymerization technique,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 6, pp. 4588–4593, Mar. 2013.
- [19] S. Benita, *Microencapsulation Methods and Industrial Applications*. New York: Taylor & Francis, 2006.
- [20] S. N. Rodrigues, I. Fernandes, I. M. Martins, V. G. Mata, F. Barreiro, and A. E. Rodrigues, “Microencapsulation of Limonene for Textile Application,” no. i, pp. 4142–4147, 2008.

- [21] A. Nesterenko, I. Alric, F. Silvestre, and V. Durrieu, "Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness," *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, pp. 469–479, Mar. 2013.
- [22] M. K. Patel, K. N. Patel, K. M. Raval, K. J. Patel, S. Krishna, and J. M. Pha, "Pharma Research Library International Journal of Medicine and Pharmaceutical Research Microencapsulation : A Vital Technique in Novel Drug Delivery System," vol. 1, no. 1, pp. 117–126, 2013.
- [23] A. D. S. Carreira, "Development of polymeric particles to enhance high performance textiles," Universidade de Coimbra, 2012.
- [24] A. J. Peacock and A. Calhoun, *Polymer Chemistry - Properties and Application*. Ohio: Hanser Gardner Publications, 2006.
- [25] S. S. Bansode, S. K. Banarjee, D. D. Gaikwad, S. L. Jadhav, and R. M. Thorat, "MICROENCAPSULATION : A REVIEW," vol. 1, no. 2, pp. 38–43, 2010.
- [26] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," vol. 130, pp. 324–330, 2003.
- [27] R. Ebewele, *Polymer Science and Technology*. Benin: CRC Press, 2000.
- [28] G. Odian, *Principles of polymerization*. New Jersey, 2004, pp. 209–212.
- [29] E. Vivaldo-lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, A. Penlidis, and P. B. Equation, "An Updated Review on Suspension Polymerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, pp. 939–965, 1997.
- [30] B. K. et al Green, "OIL-CONTAINING. MICROSCOPIC CAPSULES AND METHOD OF MAKING THEM," 2,800,457,1957.
- [31] Y. G. Bryant and D. P. Colvin, "Fiber with reversible enhanced thermal storage properties and fabrics made therefrom," US Pat. 4 756 958, 1988.
- [32] T. L. Vigo, C. M. Frost, J. S. Bruno, and G. F. Danna, "Temperature adaptable textile fibers and method of preparing same," US Pat. 4 851 291, 1989.
- [33] I. O. Salyer, "Dry powder mixes comprising phase change materials," US Pat. 5 106 520, 1992.
- [34] Y. G. Bryant and D. P. Colvin, "Fabric with reversible enhanced thermal properties," US Pat. 5 366 801, 1994.
- [35] D. P. Colvin and Y. G. Bryant, "Microclimate cooling garment," US Pat. 5 415 222, 1995.
- [36] M. L. Nuckols, "Analytical modeling of a diver dry suit enhanced with micro-encapsulated phase change materials," *Ocean Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 547–564, Jun. 1999.
- [37] B. Pause, "Interactive thermal insulating system having a layer treated with a coating of energy absorbing phase change material adjacent a layer of fibers containing energy absorbing phase change material," US Pat. 6 217 993 B2001.
- [38] H. Shim, "Using Phase Change Materials in Clothing," *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 6, pp. 495–502, 2001.
- [39] Y. Shin, D.-I. Yoo, and K. Son, "Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 3, pp. 910–915, 2005.
- [40] N. Sarier and E. Onder, "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics," *Thermochim. Acta*, vol. 452, no. 2, pp. 149–160, Jan. 2007.
- [41] Y. Shin, D.-I. Yoo, and K. Son, "Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 6, pp. 2005–2010, Jun. 2005.

- [42] X. X. Zhang, Y. F. Fan, X. M. Tao, and K. L. Yick, "Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing n-octadecane," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2–3, pp. 300–307, Dec. 2004.
- [43] F. Yu, Z.-H. Chen, and X.-R. Zeng, "Preparation, characterization, and thermal properties of microPCMs containing n-dodecanol by using different types of styrene-maleic anhydride as emulsifier," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 287, no. 5, pp. 549–560, Jan. 2009.
- [44] G. Fang, H. Li, F. Yang, X. Liu, and S. Wu, "Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage," *Chem. Eng. J.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 217–221, 2009.
- [45] E. Onder, N. Sarier, and E. Cimen, "Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics," *Thermochim. Acta*, vol. 467, no. 1–2, pp. 63–72, Jan. 2008.
- [46] L. Bayés-García, L. Ventolà, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet, and M. a. Cuevas-Diarte, "Phase Change Materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: Preparation, characterization and thermal stability," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 7, pp. 1235–1240, Jul. 2010.
- [47] A. Sari, C. Alkan, and A. Karaipekli, "Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 5, pp. 1529–1534, 2010.
- [48] J.-S. Cho, A. Kwon, and C.-G. Cho, "Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 280, no. 3, pp. 260–266, Mar. 2002.
- [49] H. Zhang and X. Wang, "Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1366–1376, Aug. 2009.
- [50] X. W. Su, J. F., Wang, L. X., Ren, L., Huang, Z. and Meng, "Preparation and characterization of polyurethane microcapsules containing n-octadecane with styrene-maleic anhydride as a surfactant by interfacial polycondensation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 5, pp. 4996–5006, 2006.
- [51] J.-Y. Kwon and H.-D. Kim, "Preparation and application of polyurethane-urea microcapsules containing phase change materials," *Fibers Polym.*, vol. 7, no. 1, pp. 12–19, Mar. 2006.
- [52] C. Alkan, A. Sari, A. Karaipekli, and O. Uzun, "Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 143–147, 2009.
- [53] C. Alkan, A. Sari, and A. Karaipekli, "Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-icosane as novel phase change material for thermal energy storage," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 1, pp. 687–692, 2011.
- [54] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, and O. Uzun, "Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 10, pp. 1757–1763, 2009.
- [55] S. Alay, C. Alkan, and F. Gode, "Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics," *Thermochim. Acta*, vol. 518, no. 1–2, pp. 1–8, 2011.
- [56] S. Alay, F. Gode, and C. Alkan, "Synthesis and Thermal Properties of Poly(n-butyl acrylate)/n-Hexadecane Microcapsules Using Different Cross-Linkers and Their Application to Textile Fabrics," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 5, pp. 2821–2829, 2011.

- [57] L. Sanchez-Silva, M. Carmona, A. de Lucas, P. Sanchez, and J. F. Rodriguez, "Scale-up of a suspension-like polymerization process for the microencapsulation of phase change materials," *J. Microencapsul.*, vol. 27, no. 7, pp. 583–593, 2010.
- [58] L. Sanchez, P. Sanchez, M. Carmona, A. de Lucas, and J. F. Rodriguez, "Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 8–9, pp. 1019–1027, 2008.
- [59] L. Sanchez-Silva, J. F. Rodriguez, M. Carmona, A. Romero, and P. Sanchez, "Thermal and Morphological Stability of Polystyrene Microcapsules Containing Phase-Change Materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 291–297, 2011.
- [60] L. Sanchez, E. Lacasa, M. Carmona, J. F. Rodriguez, and P. Sanchez, "Applying an Experimental Design to Improve the Characteristics of Microcapsules Containing Phase Change Materials for Fabric Uses," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 23, pp. 9783–9790, 2008.
- [61] L. Sanchez, P. Sanchez, A. de Lucas, M. Carmona, and J. F. Rodriguez, "Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 285, no. 12, pp. 1377–1385, 2007.
- [62] L. Sánchez-Silva, J. F. Rodríguez, A. Romero, A. M. Borreguero, M. Carmona, and P. Sánchez, "Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation," *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 216–222, 2010.
- [63] L. Sanchez-Silva, J. Tsavalas, D. Sandberg, P. Sanchez, and J. F. Rodriguez, "Synthesis and Characterization of Paraffin Wax Microcapsules with Acrylic-Based Polymer Shells," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 23, pp. 12204–12211, 2010.
- [64] M. You, X. C. Wang, X. X. Zhang, L. Zhang, and J. P. Wang, "Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells," *J. Polym. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 49–58, 2011.
- [65] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, and G. Tang, "Microencapsulated n-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage," *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 188–199, Oct. 2012.
- [66] X. Qiu, W. Li, G. Song, X. Chu, and G. Tang, "Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 283–293, Mar. 2012.
- [67] X. Qiu, G. Song, X. Chu, X. Li, and G. Tang, "Preparation, thermal properties and thermal reliabilities of microencapsulated n-octadecane with acrylic-based polymer shells for thermal energy storage," *Thermochim. Acta*, vol. 551, pp. 136–144, Jan. 2013.
- [68] M. D. Besteti, "Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensão e emulsão," Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [69] J. M. Johnson and A. G. Robinson III, "Caustic Washing as a method of purifying organic unsaturated compounds," US 3,576,848/1971.
- [70] A. Denizli, H. Yavuz, and Y. Arica, "Monosize and non-porous p(HEMA-co-MMA) microparticles designed as dye- and metal-chelate affinity sorbents," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 174, no. 3, pp. 307–317, Dec. 2000.
- [71] F. da S. Rouxinol, "Preparação de nanopartículas para sistemas de libertação controlada de substâncias activas usadas no tratamento de doenças oftalmológicas," Universidade de Coimbra, 2009.
- [72] J. P. T. Freire, "Preparação de um sistema de libertação controlada e localizada de um antibiótico de largo espectro para aplicação em cirurgias ortopédicas reconstitutivas," Universidade de Coimbra, 2012.
- [73] I. Fonseca, "Modificação Superficial de Ossos para Aplicações em Ortopedia," Universidade de Coimbra, 2011.
- [74] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization*. Noyes Publications, 1996.

- [75] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Third Edit. Washington, 2001.
- [76] “FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR),” *PerkinElmer Life and Analytical Sciences*, 2005. [Online]. Available: [http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf). [Accessed: 10-Feb-2014].
- [77] Micromeritics, *AutoPore™ IV Series - Automated Mercury Porosimeters*. .
- [78] J. I. N. R. Gomes, R. M. M. V. Vieira, and S. M. P. C. Barros, “Microcapsules with functional reactive groups for binding to fibres and process of application and fixation,” US 8 404 345 B2, 2013.
- [79] L. B. S. Kardono, T. Wikara, and S. Tursiloadi, “Synthesis of Dihydroartemisinin using Ni / TiO<sub>2</sub> catalyst Prepared by Sol Gel Method,” vol. 4, no. 01, pp. 1–8, 2014.
- [80] Shimadzu scientific instruments, “Quantification of organic peroxide using FTIR and attenuated total reflectance.” 2013.
- [81] X. Zhang, Y. Fan, X. Tao, and K. Yick, “Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes.” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 2, pp. 299–306, Jan. 2005.



