



Nuno Gonçalo Freitas dos Santos

# Preparação de partículas poliméricas termocrómicas

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Arménio Serra e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Nuno Gonçalo Freitas dos Santos

# PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS TERMOCRÓMICAS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Arménio Serra e pelo Professor Doutor Jorge Coelho apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



# Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado foi um caminho longo e árduo, que teria sido muito mais difícil sem o apoio incondicional das pessoas ao meu redor, toda a minha família, amigos e colegas. A todos os que contribuíram para tal, quero transmitir os meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

Ao Professor Doutor Arménio Serra e ao Professor Doutor Jorge Coelho quero agradecer a enorme disponibilidade para partilhar comigo os mais diversos conhecimentos e o interesse e apoio ao longo de todo este trajecto. Queria ainda expressar a minha gratidão por me ajudarem a formar enquanto homem e profissional, fomentando o meu espírito crítico e de cooperação, devido ao exemplo que são de dedicação e rigor, bem como por me integrarem e permitirem aprender no grupo de polímeros do Departamento de Engenharia Química.

Um agradecimento muitíssimo especial à Mestre Joana Mendes que esteve presente desde o primeiro ao último minuto, com incansável disponibilidade para todas as tarefas propostas, partilha de conhecimento, paciência, rigor e amizade.

Ao Mestre Francisco Catalão agradeço todo o apoio e ajuda, com a sua disponibilidade para debate de ideias, colaboração na realização de tarefas laboratoriais e pelo excelente colega e amigo que foi ao longo de todo este trajecto.

Quero agradecer ainda a todos os membros do grupo de polímeros do Departamento de Engenharia Química pela forma como me acolheram, trataram e acarinharam como um dos demais.

Aos meus Pais quero demonstrar a minha gratidão, sem eles nada disto teria sido possível.

À Paula Silva agradeço pela ajuda e disponibilidade na partilha de conhecimentos sempre que foi necessário.

Agradeço ainda ao meu amigo João Duarte pelo apoio, inspiração e por me transmitir sempre valores como a persistência, dedicação e rigor.



# Resumo

Esta dissertação de mestrado teve como objectivo preparar partículas poliméricas termocrómicas. O termocromismo é o fenómeno que descreve a mudança de cor de um material quando este é sujeito a variações de temperatura. A mudança de estado físico é resultado das variações de temperatura (condição sem a qual não existe alteração da cor). Para evitar que os materiais termocrómicos (TEMs) se percam e/ou se degradem, consequência da alteração do estado físico no meio onde estão inseridos, optou-se por realizar uma encapsulação polimérica.

Foram testados métodos de polimerização *in situ* com resinas de melamina-formaldeído (MF), polimerização radicalar com metacrilato de metilo, estireno, copolímero de acrilato de laurilo/ metacrilato de isobornilo e ainda testado o revestimento de TEMs liofilizados através de um método físico com BOPSIL<sup>®</sup> 1, elastómero à base de silicones usado para o tratamento de superfície de rolhas de cortiça.

Para a caracterização das partículas termocrómicas utilizaram-se diversas técnicas com o objectivo de analisar a morfologia (microscopia electrónica de varrimento), a composição química (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier), a estabilidade térmica das partículas (termogravimetria) e as propriedades térmicas das partículas (calorimetria diferencial de varrimento).

A partir da mistura de três compostos, corante leuco (CVL), desenvolvedor de cor (BA) e solvente (HD), numa proporção mássica de 1:2:50 respectivamente, foi possível obter TEMs estáveis com alto contraste e rapidez na mudança entre estados de coloração. A utilização de surfactantes iónicos na emulsificação dos TEMs em água originou uma emulsão homogénea e estável, com uma coloração próxima do material que lhe deu origem.

A polimerização *in situ* deu origem a microcápsulas com comportamento termocrómico, de forma esférica e superfície regular. As microcápsulas de MF apresentam estabilidade térmica até cerca de 400 °C. A polimerização radicalar afecta inevitavelmente o efeito termocrómico dos TEMs. O revestimento físico dos TEMs liofilizados confirmou que é possível utilizar este método para revestir sem afectar o comportamento termocrómico.



# Abstract

This master's thesis aim was to prepare thermochromic polymer particles. The concept of thermochromism describes the colour change of a material when subject to temperature changes. This temperature changes originate a physical state change (condition necessary for the colour change). In order to avoid the loss and/or degradation of thermochromic energy-storage materials (TEMs), which is a consequence of the physical state change alteration occurring in the environment where they are contained, it was decided to perform a polymeric encapsulation.

Polymerization methods were used, such as in situ polymerization with melamine-formaldehyde (MF) resins, radical polymerizations with methyl methacrylate, styrene, and lauryl acrylate/isobornyl methacrylate copolymer. Additionally, it was tested a lyophilized TEMs coating by means of a physical method with BOPSIL® 1, a silicon based elastomer used for the surface treatment of cork stoppers.

For the purpose of characterizing the thermochromic polymer particles, several techniques were used aiming to analyse the morphology (scanning electron microscopy), the chemical composition (Fourier transform infrared spectroscopy), the thermal stability of particles (thermogravimetric analysis), and the thermal properties of particles (differential scanning calorimetry).

The mixture of three compounds, leuco-dye (CVL), developer (BA), and solvent (HD), with a mass proportion of 1:2:50, respectively, made it possible to obtain stable TEMs with high contrast and speed regarding the colour state changes. The use of ionic surfactants in the TEMs emulsification in water originated a homogeneous and stable emulsion, with a colour similar to its origin material.

The in situ polymerization originated microcapsules with thermochromic behaviour, spherical shape, and a smooth surface. The MF microcapsules offer thermic stability until approx. 400 °C. Radical polymerization inevitably affects the thermochromic effect of TEMs. The physical coating of lyophilized TEMs showed that it is possible to use this method for the purpose of coating without affecting the thermochromic behaviour.





# Conteúdo

<b>Siglas/Acrónimos</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Materiais termocrómicos . . . . .	2
1.2 Mudança de cor e de fase. Os TEMs e os PCMs . . . . .	3
1.3 Microencapsulação Polimérica . . . . .	5
1.3.1 Etapa I: Preparação da emulsão e surfactantes . . . . .	7
1.3.2 Etapa II: Polimerização por métodos químicos . . . . .	8
1.3.2.1 Polimerização interfacial . . . . .	8
1.3.2.2 Polimerização em emulsão . . . . .	9
1.3.2.3 Polimerização em suspensão . . . . .	10
<b>2 Parte Experimental</b>	<b>11</b>
2.1 Materiais . . . . .	11
2.2 Procedimentos experimentais . . . . .	12
2.2.1 Preparação de TEMs . . . . .	12
2.2.2 Preparação da emulsão . . . . .	12
2.2.3 Procedimento tipo da preparação do pré-polímero de MF . . . . .	12
2.2.4 Polimerização com MF . . . . .	12
2.2.5 Polimerização com MMA . . . . .	13
2.2.6 Síntese de filmes termocrómicos . . . . .	13
2.3 Técnicas de caracterização . . . . .	14
2.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier . . . . .	14
2.3.2 Microscopia electrónica de varrimento . . . . .	14
2.3.3 Termogravimetria . . . . .	15
2.3.4 Calorimetria de varrimento diferencial (DSC) . . . . .	16
<b>3 Resultados e discussão</b>	<b>17</b>
3.1 Preparação de TEMs . . . . .	17

3.1.1	Formulação de TEMs: estudo da alteração do solvente . . . . .	19
3.2	Emulsão . . . . .	21
3.2.1	Rácio TEMs em água . . . . .	21
3.2.2	Homogeneização . . . . .	22
3.2.3	Surfactantes não-iônicos . . . . .	22
3.2.4	Surfactantes iônicos . . . . .	24
3.2.5	Co-surfactante . . . . .	26
3.2.6	Influência do pH na coloração da emulsão . . . . .	27
3.3	Polimerização . . . . .	28
3.3.1	Polimerização com resinas de MF . . . . .	29
3.3.1.1	Síntese de microcápsulas poliméricas termocrômicas . . . . .	31
3.3.2	Polimerização radicalar . . . . .	42
3.3.2.1	Polimetilmetacrilato . . . . .	42
3.3.2.2	Poliestireno . . . . .	43
3.3.2.3	Acrilato de laurilo/ metacrilato de isobornilo . . . . .	44
3.3.3	Preparação de TEMs para polimerização por método físico: TEMs lio- filizados . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>Trabalho futuro</b>	<b>49</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>50</b>

# Lista de Figuras

1.1	Exemplo prático de um material termocrómico constituído por lactona de cristal violeta, bisfenol A e 1-tetradecanol. . . . .	2
1.2	Estruturas dos compostos usados numa formulação tipo de TEMs. <b>(a)</b> Lactona Cristal Violeta (corante leuco), <b>(b)</b> Bisfenol A (desenvolvedor) e <b>(c)</b> 1-Hexadecanol (solvente). . . . .	3
1.3	Comportamento molecular do sistema sob o estímulo da temperatura. . . . .	4
1.4	Representação do mecanismo de mudança de cor nos TEMs. . . . .	4
1.5	Tipos de morfologia das microcápsulas. . . . .	10
3.1	Imagens de TEMs nos dois estados de coloração, azuis a $T < T_T$ <b>(a)</b> e transparentes a $T > T_T$ <b>(b)</b> . . . . .	18
3.2	Emulsão resultante da utilização de surfactantes não-iónicos (11,5% (m/m)). . .	24
3.3	Estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS). . . . .	24
3.4	Emulsão resultante da utilização maioritária de surfactante iónico (11,5% (m/m)).	26
3.5	Mecanismo de estabilização de gotículas de HD com PVA. . . . .	26
3.6	Representação das reacções características da etapa de metilolação: <b>(a)</b> Formaldeído, <b>(b)</b> Melamina e <b>(c)</b> Metilolamina. . . . .	29
3.7	Representação das reacções características da etapa de condensação. . . . .	30
3.8	Amostra #28. . . . .	32
3.9	Amostra #33 a $T < T_T$ <b>(a)</b> e a $T > T_T$ <b>(b)</b> . . . . .	33
3.10	Imagens SEM da Amostra #28, 2000x <b>(a)</b> e Amostra #33, 2000x <b>(b)</b> . . . . .	34
3.11	Imagem SEM da amostra #33, sob uma ampliação de 4790x. . . . .	34
3.12	Espectro FTIR das amostras de TEMs e resina MF. . . . .	35
3.13	Espectro FTIR das amostras #33 e #28. . . . .	36
3.14	Análise de TGA e DTG da amostra dos TEMs <b>(a)</b> e da amostra de resina de MF <b>(b)</b> . . . . .	37
3.15	Análise de TGA da amostra #28 <b>(a)</b> e da amostra #33 <b>(b)</b> . . . . .	38
3.16	Gráfico relativo à análise DSC dos TEMs. . . . .	39

## LISTA DE FIGURAS

---

3.17	Curvas dos gráficos da análise DSC da amostra #28 <b>(a)</b> e da amostra #33 <b>(b)</b> . . .	40
3.18	Imagem de SEM da amostra #41, sob uma ampliação de 25000x. . . . .	42
3.19	Figuras relativas a uma emulsão dos TEMs antes <b>(a)</b> e depois <b>(b)</b> de ser colocado o monómero estireno. . . . .	43
3.20	Figuras relativas aos TEMs liofilizados sujeitos a $T < T_T$ <b>(a)</b> e a $T > T_T$ <b>(b)</b> . . . .	45

# Lista de Tabelas

1.1	Técnicas mais comuns utilizadas para microencapsulação de materiais. . . . .	6
3.1	Estruturas moleculares e temperaturas de fusão dos compostos utilizados como possíveis substituintes dos álcoois de cadeia longa . . . . .	19
3.3	Resultados qualitativos provenientes da síntese de TEMs realizada com outros solventes. . . . .	20
3.4	Resultados qualitativos de vários rácios TEMs <sup>a</sup> em água. . . . .	21
3.5	Valor de HLB e estruturas dos surfactantes escolhidos para a realização de testes de estabilização com surfactantes não-iónicos. . . . .	23
3.7	Resumo dos resultados relativos aos testes com Brij <sup>®</sup> 98. . . . .	24
3.9	Resultados da variação de pH na emulsão com $T \geq T_{\text{fusão do solvente}}^a$ e com $T = T_{\text{ambiente}}^b$ . . . . .	27
3.11	Condições testadas para a síntese do pré-polímero MF e resultados qualitativos.	30
3.12	Condições de reacção das sínteses realizadas com MF. . . . .	32
3.14	Dados relevantes retirados das curvas termoanalíticas apresentadas nas figuras 3.14 e 3.15. . . . .	38
3.16	Dados térmicos dos TEMs e da amostra #33 e percentagem de encapsulamento.	41
3.17	Testes com solventes orgânicos em contacto com TEMs liofilizados. . . . .	46



# Siglas/Acrónimos

BA	Bisfenol A
CMC	Concentração micelar crítica
CVL	<i>Cristal Violet Lactone</i> (Lactona Cristal Violeta)
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetria de varrimento diferencial)
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
HD	Hexadecanol
HLB	<i>Hydrophilic-lipophilic-balance</i> (Balanço hidrofílico-lipofílico)
LDDSS	<i>Leuco dye-developer-solvent systems</i> (Sistemas corante leuco-desenvolvedor-solvente)
MF	Melamina-formaldeído
PCMs	<i>Phase change materials</i> (Materiais de mudança de fase)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PSt	<i>Polystyrene</i> (Poliestireno)
PU	Poliuretano
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i> (Álcool polivinílico)
SDS	<i>Sodium dodecyl sulfate</i> (Dodecil sulfato de sódio)
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia electrónica de varrimento)
T <sub>T</sub>	Temperatura de transição



## SIGLAS/ACRÓNIMOS

---

TEMs            *Thermochromic energy-storage materials* (Materiais termocrómicos)

TGA            *Thermogravimetric analysis* (Termogravimetria)

UF             Ureia-formaldeído

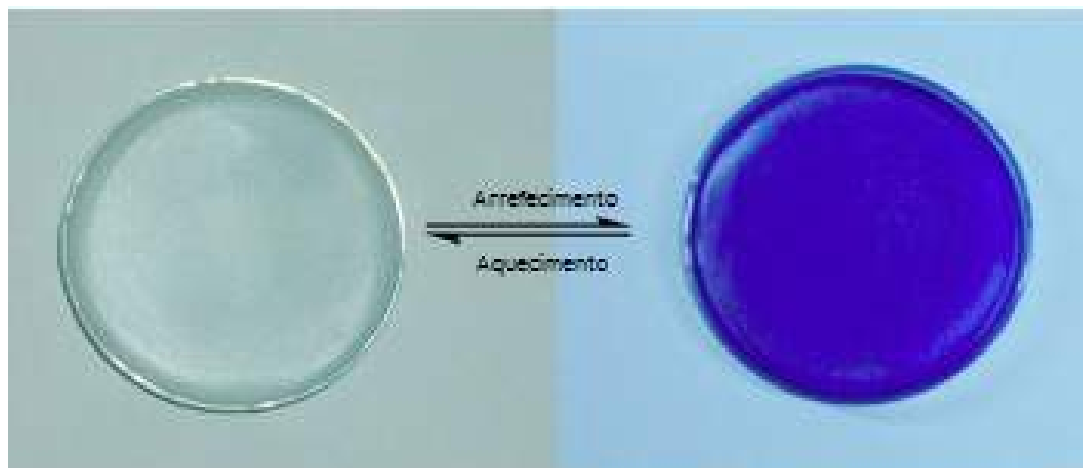
# Capítulo 1

## Introdução

O termocromismo é o fenómeno de mudança de cor de um material, sob o estímulo da temperatura (Seeboth et al., 2008). Relatos deste tipo de transição não são recentes, desde a antiguidade são conhecidas mudanças de cor em pedras preciosas quando sujeitas a altas temperaturas. Normalmente este fenómeno é reversível e pode ser de dois tipos: directo ou indirecto. Nos sistemas directos a única causa da mudança de cor é o calor, enquanto nos sistemas indirectos o calor é responsável por uma alteração no ambiente à volta do conjunto de átomos da molécula responsável pela mudança da cor, cromóforo (Bamfield and Hutchings, 2010).

Neste tipo de fenómeno termocrómico em que associada à mudança de cor está a mudança de fase, de sólido para líquido, pode originar-se a perda do material no meio onde está inserido e/ou a sua degradação. Este problema pode ser solucionado através do revestimento do material termocrómico, com recurso a microcápsulas, que é o objectivo deste trabalho.

O aspecto óptico da mudança de cor e a sua relação com um estímulo externo, neste caso a temperatura, tornam possível a aplicação destes materiais em inúmeras áreas tais como os têxteis, revestimentos inteligentes e tintas, podendo prever-se assim que materiais com esta característica venham a ter um enorme potencial económico (Seeboth and Löttsch, 2013; Kulčar et al., 2010; Zhu and Wu, 2005). Na figura 1.1 representa-se o comportamento típico de material termocrómico sob o efeito da temperatura.



**Figura 1.1:** Exemplo prático de um material termocrômico constituído por lactona de cristal violeta, bisfenol A e 1-tetradecanol.

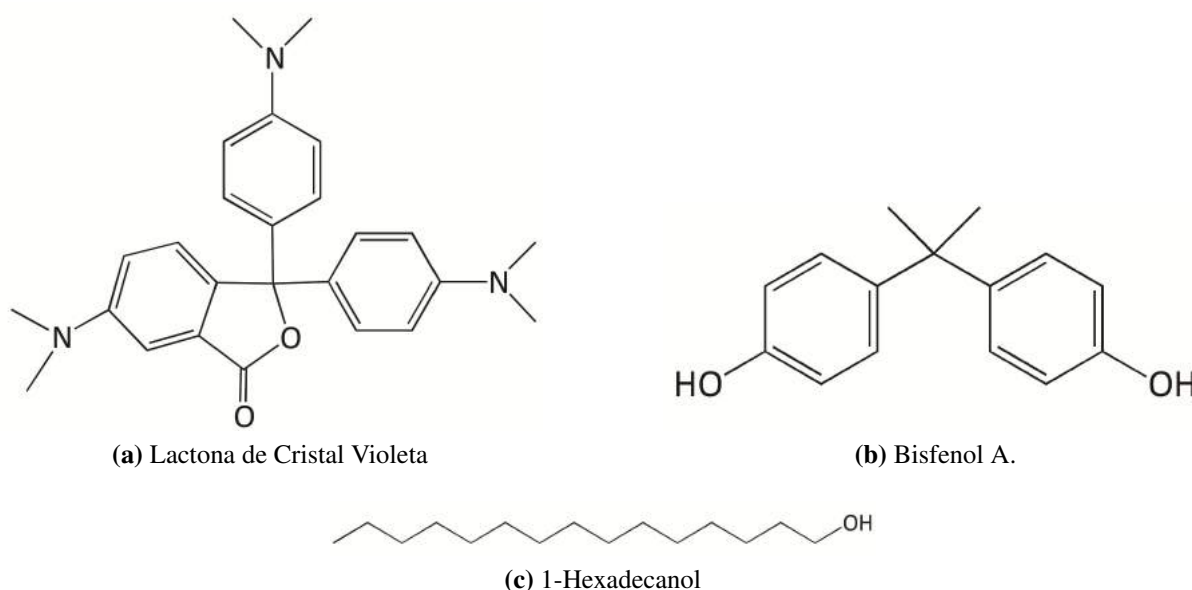
(adaptado de Li et al., 2010)

## 1.1 Materiais termocrômicos

Os materiais termocrômicos (TEMs) podem ser de origem inorgânica (metais de transição ou organometálicos) ou de origem orgânica (Carragher, 2003). Os materiais de origem orgânica são os mais utilizados a nível industrial, nomeadamente na indústria têxtil e de revestimentos inteligentes (Bamfield and Hutchings, 2010; Zhu and Wu, 2005). Por este motivo, os materiais termocrômicos de origem orgânica serão objecto de estudo neste trabalho .

Na formulação dos TEMs de origem orgânica existem três componentes base: um composto cromogénico dador de electrões (corante leuco), um composto que promove o desenvolvimento da cor e um solvente.

Um dos corantes leuco mais citados na literatura é a lactona de cristal violeta (CVL) (M. Burkinshaw et al., 1998; MacLaren and White, 2003b,a, 2005). O desenvolvedor de cor apresenta um papel de aceitador de electrões e da interacção com o corante leuco resulta uma nova estrutura que absorve na zona do visível, surgindo um sistema colorido. As moléculas mais usadas como desenvolvedores de cor são ácidos fracos, como o bisfenol A ou galatos (Kulčar et al., 2010; MacLaren and White, 2003b). O solvente é responsável por controlar a temperatura, coincidente com a temperatura de fusão, à qual a mistura muda de cor e serve de matriz para que a reacção de mudança de cor ocorra. Os solventes comumente usados nestes sistemas são álcoois ou ésteres (MacLaren and White, 2003b,a; Zhu and Wu, 2005). Na literatura estes sistemas de três componentes são muitas vezes denominados de *leuco dye-developer-solvent systems* (LDDSS). A figura 1.2, apresenta as estruturas de uma possível composição. Neste trabalho o termo TEMs será utilizado genericamente para identificar estes sistemas.

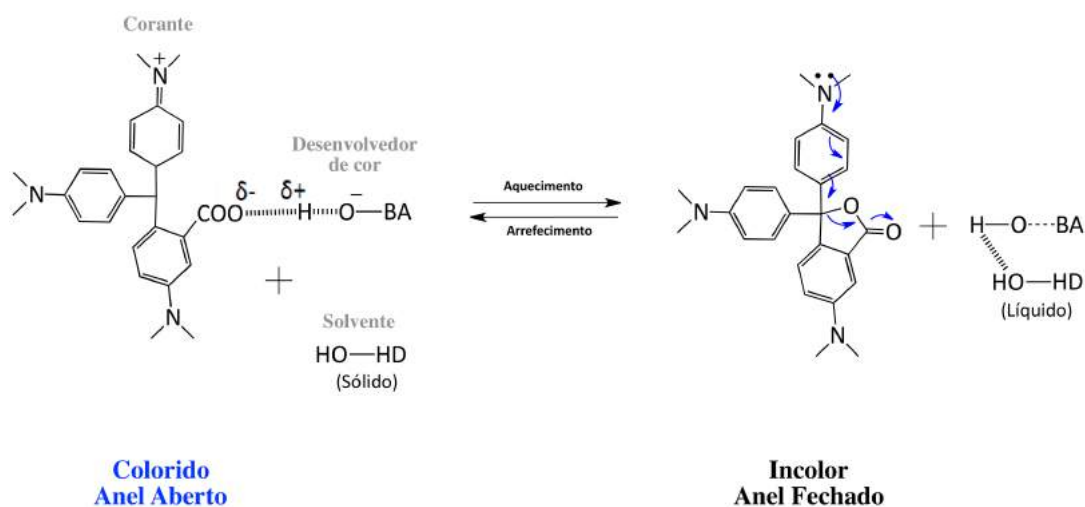


**Figura 1.2:** Estruturas dos compostos usados numa formulação tipo de TEMs. **(a)** Lactona Cristal Violeta (corante leuco), **(b)** Bisfenol A (desenvolvedor) e **(c)** 1-Hexadecanol (solvente).

## 1.2 Mudança de cor e de fase. Os TEMs e os PCMs

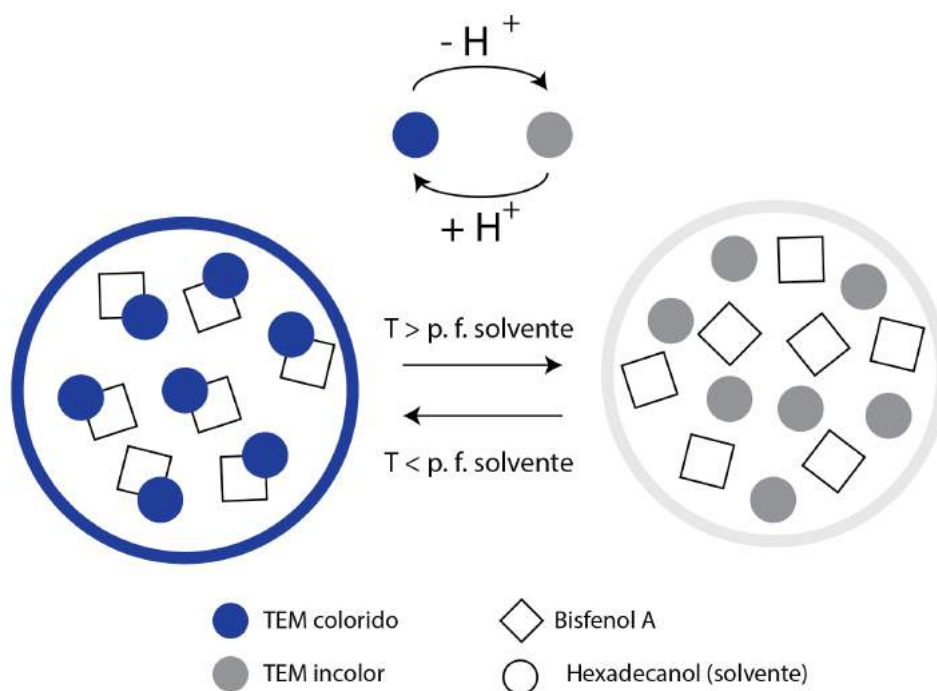
Como referido, os TEMs variam entre o estado colorido e o incolor. Esta variação está relacionada com a mudança de estado físico do sistema devido à temperatura, já que no estado sólido os TEMs se encontram coloridos e no estado líquido incolores. No caso da CVL, o corante é possuidor de um éster cíclico (lactona), que quando se encontra aberto o torna colorido e quando está fechado confere propriedades incolores ao material (Seeboth et al., 2008).

A reversibilidade da cor provém de duas interações competitivas entre os três componentes do sistema, onde tem influência o estado físico no qual está a mistura. O solvente e o corante leuco concorrem pela interação com o desenvolvedor de cor, resultando dois conjugados, que representam os dois estados de coloração do sistema. A interação corante-desenvolvedor de cor estabelece-se a temperaturas abaixo do ponto de fusão do solvente. O estado sólido do solvente favorece a formação de complexos coloridos (Kulčar et al., 2010). Nesta reacção o anel presente na lactona é aberto resultando na formação de uma estrutura zwitteriónica. Esta estrutura é um conjugado entre o corante leuco e o desenvolvedor de cor que estabelece a posição de maior comprimento de onda de absorção (Seeboth et al., 2008). Na figura 1.3 representa-se o mecanismo de formação do composto com cor (Zhu and Wu, 2005).



**Figura 1.3:** Comportamento molecular do sistema sob o estímulo da temperatura.

A interação solvente-desenvolvedor é favorecida a uma temperatura acima do ponto de fusão, resultando um sistema sem cor. Assim, a temperatura à qual ocorre a coloração/descoloração é controlada pela temperatura de fusão do solvente. Na literatura existem algumas formas de definir esta temperatura: temperatura de comutação ou temperatura de descoloração. No presente estudo será denominada de temperatura de transição ( $T_T$ ). Na figura 1.4 estão representadas esquematicamente as interações entre os componentes da mistura termocrômica em função da temperatura.



**Figura 1.4:** Representação do mecanismo de mudança de cor nos TEMs.

Os três componentes da mistura termocrômica devem ser misturados sob uma proporção ótima para que entre os estados colorido/incolor o contraste seja máximo e a resposta ao estímulo da temperatura seja a mais rápida possível (Kulčar et al., 2010; M. Burkinshaw et al., 1998).

Nos TEMs, para além do fenómeno de mudança de cor, ocorre em simultâneo uma mudança de fase, fenómeno fundamental para a alteração da cor. Materiais que apenas mudam de fase (sem mudança de cor) são designados por PCMs (*phase changed materials*). Existe um extenso estudo sobre a microencapsulação polimérica de PCMs, que será muito útil para perceber parte do comportamento dos TEMs.

Os PCMs são materiais que quando alteram o estado físico têm capacidade de reter/fornecer uma grande quantidade de energia. Esta é a sua característica de maior relevo em termos de utilização, a qual se pretende manter também nos TEMs, além da mudança de cor. Os PCMs têm a capacidade de absorver energia térmica num determinado momento, libertando-a posteriormente sob a forma de calor latente. O calor latente, quantidade de calor necessária para mudar a fase de uma quantidade de material, é um dos meios mais eficazes de armazenamento de energia térmica. A sua eficiência de armazenamento é 5-14 vezes superior por unidade de volume à de materiais de armazenamento sensível, onde o calor é armazenado através do aumento da temperatura de um líquido ou sólido. Quanto maior for o calor necessário para a mudança de estado de um material, maior será a energia fornecida no processo inverso (Sharma et al., 2009).

As primeiras aplicações desta tecnologia datam da década de 1980. A NASA aplicou este tipo de materiais em fatos de astronautas para evitar as flutuações extremas de temperatura no espaço (Mondal, 2008). As aplicações de TEMs, de origem orgânica, já citadas na literatura referem-se à utilização de microcápsulas poliméricas em revestimentos para edifícios (Ma et al., 2001) e incorporadas em cimento (Ma and Zhu, 2009).

A aplicação destes materiais ocorre sempre quando já se encontram encapsulados, pois a mudança de fase faz com que seja necessário revestir os PCMs e os TEMs, a fim de evitar que se percam no meio. Para isso recorre-se a processos de microencapsulação polimérica, tópico abordado a seguir (secção 1.3), onde se usam normalmente materiais como melamina-formaldeído, metil metacrilato ou estireno.

## 1.3 Microencapsulação Polimérica

A microencapsulação é o processo pelo qual pequenas gotas ou partículas são revestidas por um filme contínuo e inerte, que as protege e isola do meio envolvente. As cápsulas produzidas podem apresentar uma gama alargada, que pode ir da macro à nanoescala (Jamekhorshid et al., 2014; Ghosh, 2006). Consideram-se micropartículas, partículas que estão compreendidas

entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ . As macro e nanopartículas estão acima de 1 mm e abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Na estrutura final podem identificar-se duas zonas principais, a fase interna, que se denomina por núcleo, onde está o material termocrômico (no caso particular dos TEMs), e a fase externa normalmente definida por parede, que pode ser polimérica ou de origem inorgânica.

Na literatura científica são citados inúmeros métodos para encapsulação de micropartículas (Mittal, 2013). De acordo com o método de síntese podem distinguir-se três principais sistemas de encapsulação: métodos físicos, sendo o processo mais comum o *spray-drying*, métodos físico-químicos, onde a coacervação assume especial relevo, e métodos químicos, baseados em técnicas de polimerização interfacial, nomeadamente polimerização *in situ* (Jamekhorshid et al., 2014). Na tabela 1.1 resumem-se as principais técnicas usadas num processo de microencapsulação.

**Tabela 1.1:** Técnicas mais comuns utilizadas para microencapsulação de materiais.

<b>Métodos químicos</b>	<b>Métodos físico-químicos</b>	<b>Métodos físicos</b>
Polimerização interfacial	Método sol-gel	<i>Spray-drying</i>
Polimerização em suspensão	Congelamento iónico	Evaporação de solvente
Polimerização em emulsão	Coacervação	Extrusão centrífuga

A microencapsulação por via química, abordada neste trabalho, é um processo que passa por algumas etapas. Numa primeira fase, o material do núcleo é emulsionado e estabilizado numa fase contínua, com utilização de surfactantes, capazes de garantir a estabilidade da dispersão, reduzindo a tensão interfacial entre as duas fases e prevenindo a sua coalescência. Nesta etapa, é definida a distribuição de tamanhos presentes nas partículas sintetizadas, definindo parâmetros como a velocidade de agitação, o volume relativo e total das duas fases, ou as propriedades físico-químicas, como a densidade, a viscosidade e a tensão interfacial (Mittal, 2013). O processo de formação de microcápsulas é muito influenciado pela escolha do surfactante.

A segunda fase do processo de encapsulação passa por revestir as gotículas recorrendo a processos físico-químicos, esta aplicação de uma barreira física é um dos meios que permite tanto aos TEMs como aos PCMs aumentar a sua estabilidade, porque previne a ocorrência de reacções de degradação dos materiais do núcleo. Nos materiais em que existe mudança de fase, como no caso em estudo, a microencapsulação evita de uma forma eficaz a perda de material para o meio envolvente (Kulčar et al., 2010; Ghosh, 2006).

### 1.3.1 Etapa I: Preparação da emulsão e surfactantes

A primeira etapa no processo de revestimento por microencapsulação é a preparação de uma emulsão. Uma emulsão é a dispersão de dois líquidos não miscíveis, sob agitação forte, na presença de um (ou mais) surfactante(s) por forma a evitar a coalescência e consequente desestabilização da mistura.

A miscibilidade dos compostos está normalmente relacionada com a polaridade ou apolaridade das moléculas. As moléculas são constituídas por ligações químicas entre átomos que compõem uma estrutura com geometria bem definida e a sua polaridade depende de ambos os factores. Numa ligação química onde participam átomos de dois elementos, as forças de atracção dos núcleos sobre os electrões de ligação são diferentes. A diferença de electronegatividade provoca um deslocamento estatístico dos electrões envolvidos na direcção do átomo mais electronegativo. A ligação é mais polar quanto maior for a diferença de electronegatividade dos átomos envolvidos. Quando os átomos não apresentam diferenças de electronegatividade, existe uma distribuição electrónica homogénea na região entre os átomos e a molécula é apolar. A geometria das moléculas é outro dos factores que influenciam a polaridade. Moléculas constituídas por átomos de electronegatividade diferente podem resultar em compostos apolares. Esta situação ocorre se a soma vectorial dos deslocamentos electrónicos for zero, e assim, no global, as cargas se anularem (Daltin, 2011).

Geralmente, uma mistura constituída por um composto polar e por um composto apolar não são miscíveis. Para dispersar a mistura é necessário fornecer-lhe energia (p. ex. agitação mecânica), bem como adicionar substâncias capazes de alterar as propriedades superficiais e interfaciais das fases, aumentando a estabilidade cinética da mistura. Este procedimento terá como consequência a estabilização da mistura durante um período de tempo, durante o qual não ocorrem fenómenos como a sedimentação, a floculação ou a coalescência, pois as forças intermoleculares são momentaneamente disfarçadas por substâncias capazes de alterar as propriedades superficiais e interfaciais das fases, denominadas de surfactantes (Rosen and Kunjappu, 2012).

Surfactantes (*surface active agent* ou tensioactivos) são moléculas em que podemos identificar duas zonas distintas: uma zona apolar e uma zona polar. A zona apolar é normalmente caracterizada por uma cadeia carbonada. A parte polar apresenta atracção electrostática com a água, tornando esta parte da molécula hidrofílica (Daltin, 2011).

A razão entre o segmento hidrofílico e hidrofóbico de cada surfactante dá origem a um valor denominado de HLB (*hydrophilic-lipophilic-balance*). Este conceito não é uma propriedade fundamental, baseia-se sobretudo na experiência, contudo pode ser muito útil na escolha de surfactante(s) a utilizar, pois identifica o comportamento preferencial da molécula, como hidrofílica ou lipofílica. Para uma emulsão de água em óleo os valores de HLB devem es-



tar compreendidos entre 3 e 6, enquanto para emulsões de óleo em água o intervalo indicado situa-se entre 8 e 18 (Farn, 2006).

Os surfactantes podem ser não-iônicos, aniônicos, catiónicos ou anfotéricos, em função da carga presente na região polar. No caso dos surfactantes aniônicos, a região polar apresenta carga negativa. A polaridade desta região é aumentada por elementos presentes na molécula de alta electronegatividade (p. ex. oxigénio), que atraem os electrões dos átomos vizinhos. Os surfactantes aniônicos são muito solúveis em água. Se a parte polar apresentar carga positiva, o surfactante denomina-se de catiónico. Os surfactantes catiónicos são normalmente menos solúveis em água do que os surfactantes aniônicos (Daltin, 2011). Os surfactantes não-iônicos não apresentam carga na região polar. Os surfactantes anfotéricos tem comportamento aniônico em meio alcalino e comportamento catiónico em meio ácido (Myers, 2005).

Dada a estrutura dos surfactantes, na presença de água estes compostos têm tendência para formar agregados ou micelas. Para que ocorra formação destas micelas é necessário que se atinja uma concentração mínima de surfactante em água. Esta concentração é denominada por concentração micelar crítica (CMC) e é uma característica de cada surfactante. Assim, acima do CMC as gotículas têm a superfície totalmente ocupada por surfactante o que confere estabilidade à mistura (Daltin, 2011).

### 1.3.2 Etapa II: Polimerização por métodos químicos

A síntese de microcápsulas é um processo que pode ser realizado a partir de vários métodos, conforme resumido na tabela 1.1. Esta dissertação centrou-se em estudar os processos de encapsulamento de TEMs por polimerização. Para realizar a microencapsulação, a polimerização deve ocorrer preferencialmente na interface entre as duas fases (superfície das gotículas) sem interferir nas características do material do núcleo (mudança de cor).

#### 1.3.2.1 Polimerização interfacial

Segundo Thies (2002), existem 5 tipos de processos de encapsulação interfacial: (1) o(s) monómero(s) estão presentes nas duas fases; (2) o monómero presente na fase dispersa reage com o monómero presente na fase contínua e forma um co-reagente que reage com o reagente que não reagiu na fase dispersa; (3) um único monómero na fase contínua é transportado para a interface onde se realiza a polimerização; (4) polimerização *in situ*; (5) o material do núcleo é disperso na fase aquosa na presença de uma solução de monómero vinílico, imiscível em água. Neste caso, a estabilização é assegurada por um agente de dispersão e a polimerização começa devido à influência de um iniciador. As diferenças entre os processos prendem-se sobretudo com a localização e o tipo de monómero(s) ou iniciador. Dos 5 processos de polimerização interfacial referidos na literatura, a polimerização *in situ* é o mais descrito, utilizando resinas

de ureia-formaldeído (UF) e melamina-formaldeído para realizar microencapsulação de PCMs (Yin et al., 2015; Alic et al., 2012; Khakzad et al., 2014) e TEMs (Ma and Zhu, 2009; Wu et al., 2014).

Dos tipos de polimerização interfacial descritos anteriormente, a mais citada caracteriza-se pela formação de um revestimento de pequenas gotículas à superfície, resultante da polimerização rápida de dois monómeros, um hidrofílico e outro lipofílico (*vide* 1.3.2.1 (1)), presentes numa emulsão de óleo em água. O monómero lipofílico presente no material do núcleo dispersa-se na fase aquosa, onde estão presentes emulsificantes, que ajudam à estabilização. Quando o monómero hidrofílico é adicionado dá-se a formação do revestimento na interface das gotículas (Jamekhorshid et al., 2014).

Na polimerização *in situ* (*vide* 1.3.2.1 (4)), a diferença é que o monómero ou pré-polímero está disperso unicamente na fase contínua e a polimerização é iniciada devido a modificações de parâmetros físico-químicos, como o pH, que fazem progredir a formação da cápsula para a interface (Thies, 2002).

#### 1.3.2.2 Polimerização em emulsão

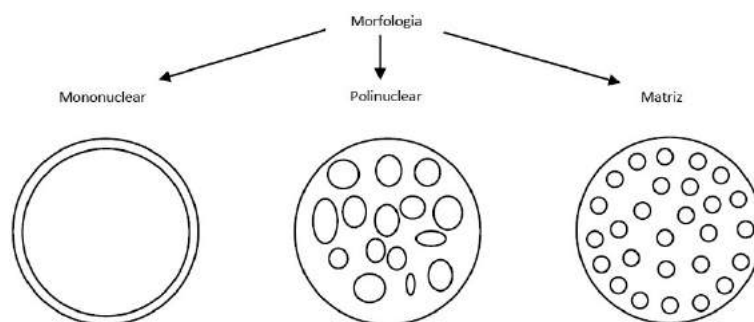
A polimerização em emulsão é outro dos métodos utilizados para realizar a encapsulação de partículas da micro à nanoescala. O processo tem como característica diferenciadora a utilização de um iniciador solúvel em água e depende em grande parte da emulsificação do monómero hidrofóbico na fase aquosa com a utilização de surfactante(s) adequado(s) (Mittal, 2013).

Durante o processo de polimerização, a formação de gotículas de monómero estáveis só é garantida quando se trabalha acima da concentração micelar crítica (CMC), concentração mínima à qual existe a formação de micelas, propriedade característica de cada surfactante (Dominguez et al., 1997). A polimerização inicia-se quando o iniciador, na fase aquosa, forma radicais e fomenta as primeiras adições de moléculas de monómero que se encontram dispersas na mesma fase. As mini-cadeias poliméricas resultantes difundem-se nesse momento para o interior das micelas, continuando o crescimento. Durante a polimerização, a quantidade de monómero dentro das micelas vai diminuindo, sendo restabelecida pelo material presente na fase aquosa. A polimerização terminará quando não existir monómero em nenhuma das fases (Ebewe, 2000). As partículas resultantes apresentam um tamanho médio que depende da quantidade de monómero disperso na fase aquosa, bem como, da concentração de surfactante, concentração de iniciador e temperatura de polimerização (Jamekhorshid et al., 2014).

### 1.3.2.3 Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão é outra das técnicas a que se pode recorrer para realizar encapsulação é a polimerização em suspensão. Esta técnica caracteriza-se pela formação de gotículas de monómero após agitação forte em meio aquoso. O material disperso é insolúvel em água. As partículas formadas têm um diâmetro médio de  $10\ \mu\text{m}$  a  $2\ \text{mm}$  e para as estabilizar são utilizados agentes de suspensão, normalmente álcool polivinílico (PVA) (Mittal, 2013). O iniciador, solúvel no monómero e não em água, incorpora-se nas gotículas dispersas e estabilizadas, originando uma espécie de “*microreactores*” onde ocorre a polimerização. O tamanho médio das partículas é definido por alguns parâmetros, nomeadamente a velocidade de agitação, quantidade de monómero, concentração de agente de suspensão e viscosidade do monómero e do meio de suspensão (Jamekhorshid et al., 2014). Esta técnica apresenta algumas vantagens como a absorção do calor de reacção por parte da fase contínua e a formação de partículas esféricas, contudo, a ineficácia da estabilização, e consequente coalescência no processo de polimerização, pode ser uma desvantagem assinalável. A polimerização em suspensão está normalmente associada a monómeros como o estireno, metacrilato de metilo ou cloreto de vinilo (Mittal, 2013).

É ainda de referir que as cápsulas formadas por qualquer método de encapsulação podem apresentar várias formas e morfologias, que dependem sobretudo do estado físico do material que constitui o núcleo e da natureza do processo de deposição (Ghosh, 2006). Se o material a encapsular estiver no estado sólido a forma da microcápsula resultante é normalmente irregular. Se o material do núcleo for líquido a sua forma vai ser geralmente regular de geometria esférica (Gulrajani, 2013). Quanto à morfologia podem dividir-se as microcápsulas em três grupos distintos, as de morfologia mononuclear, polinuclear e em matriz. As primeiras apresentam unicamente uma parede em redor do núcleo. A morfologia polinuclear caracteriza-se por uma polimerização aleatória, que resulta numa cápsula constituída por outras cápsulas de várias tamanhos no seu interior. Por último, na matriz existe uma distribuição homogénea do material do núcleo nas paredes do encapsulante (Ghosh, 2006). Na figura 1.5 apresentam-se em esquema as três morfologias descritas anteriormente.



**Figura 1.5:** Tipos de morfologia das microcápsulas.

# Capítulo 2

## Parte Experimental

### 2.1 Materiais

Lactona de cristal violeta (CVL) (Tokyo Chemical Industry; > 95%), bisfenol A (BA) (Aldrich Chemistry; 97%), hexadecanol (HD) (Sigma-Aldrich; 95%), Isofol<sup>®</sup> 28, Isofol<sup>®</sup> 32 e óleo de côco utilizados para a síntese dos TEMs. Brij<sup>®</sup> 98 (Aldrich Chemical Company), Lutensol<sup>®</sup> FSA 10 (Sigma-Aldrich), Span<sup>®</sup> 80 (Sigma-Aldrich), Tween<sup>®</sup> 80 (Sigma-Aldrich), Tween<sup>®</sup> 20 (Sigma-Aldrich), dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich; 95%), Triton<sup>™</sup> X-100 (Riedel-deHaën) como surfactantes, estireno (Sigma-Aldrich;  $\geq 99\%$ ), metacrilato de metilo (Acros Organics, 99%), melamina (Riedel-deHaën, 99%), formaldeído (Lab-Scan, 35-40%), dimetacrilato de etilenoglicol (Sigma; 98%), acrilato de laurilo (Sigma-Aldrich, 90%), metacrilato de isobornilo (Sigma-Aldrich), persulfato de potássio (Sigma-Aldrich, > 99%), peróxido de benzoílo (Acros Organics, 75%), sulfato ferroso, persulfato de amônio (M&B laboratory chemicals,  $\geq 98\%$ ), tiosulfato de sódio (Merck,  $\geq 99,5\%$ ), hidroperóxido de terc-butilo (Aldrich Chemistry; 70%), éter etílico (LabSolve) trietilamina (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), ácido fórmico (Acros Organics, 88%), água destilada. BOPSIL<sup>®</sup> 1 (C2M AUROCHS Industrie), acetato de n-butilo (PanReac), éter de petróleo (Fisher Scientific), ciclopentil metil éter (Sigma Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ), terc-butanol (Sigma Chemical co.,  $\geq 99\%$ ), acetato de etilo (Fisher Scientific) e metiltriacetoxissilano-etiltriacetoxissilano (80:20) (Gelest).

## 2.2 Procedimentos experimentais

Esta secção sumariza os procedimentos experimentais utilizados na elaboração deste trabalho de investigação.

### 2.2.1 Preparação de TEMs

A síntese de TEMs teve como base informações citadas em M. Burkinshaw et al. (1998), que descreve a síntese de sistemas de termocrómicos reversíveis. Também foi utilizada informação citada em Wu et al. (2014), que relata as condições de síntese de microcápsulas termocrómicas.

Neste processo utiliza-se CVL, BA e HD numa proporção mássica de 1:2:50, respectivamente. Após serem pesados e adicionados a um copo, coloca-se o copo num banho a 95 °C durante 60 minutos sob agitação magnética (400 rpm).

### 2.2.2 Preparação da emulsão

Neste trabalho a preparação da emulsão foi influenciada por Khakzad et al. (2014), onde são preparadas emulsões com HD para posterior microencapsulação. Coloca-se num copo 0,65 g de SDS, 0,16 g de Brij<sup>®</sup> 98 e 0,19 g de PVA juntamente com 100 ml de água destilada. Posteriormente, submete-se a mistura a agitação magnética vigorosa com aquecimento (60 °C). Quando a mistura está homogénea e a temperatura acima da  $T_T$  (49°C), juntam-se os TEMs à fase aquosa. As duas fases são posteriormente colocadas no homogeneizador a 8000 rpm durante 20 minutos. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente.

### 2.2.3 Procedimento tipo da preparação do pré-polímero de MF

O procedimento de síntese do pré-polímero de MF foi adaptado de Hwang et al. (2006). Ao reator foi adicionada melamina (0,2 M) e formaldeído (0,6 M) em 50 mL de água destilada. O valor de pH foi ajustado, com uma solução de trietilamina, a  $8,8 \pm 0,1$ . O pré-polímero foi preparado colocando o reator a 88 °C durante 60 minutos sob agitação magnética. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. Foram ainda testadas condições de síntese com variações de pH, temperatura e tempo de reacção, resumidas na tabela 3.11.

### 2.2.4 Polimerização com MF

A polimerização *in situ* levada a cabo com MF foi adaptada de vários procedimentos da literatura (Wu et al., 2014; Yin et al., 2015; Lee et al., 2002; Krajnc et al., 2012; Khakzad et al., 2014; Hwang et al., 2006; Alic et al., 2012). Iniciou-se o processo de polimerização

misturando a emulsão com o pré-polímero, ambos sintetizados anteriormente. O pH da mistura (emulsão+pré-polímero) foi ajustado para 6, utilizando para isso uma solução aquosa de ácido fórmico (20% (v/v)). Estando tudo preparado para se iniciar a polimerização, o reactor foi colocado a 70 °C sob agitação magnética (400 rpm), durante 180 minutos. Após a reacção estar concluída, deixou-se arrefecer e as micropartículas foram lavadas com metanol várias vezes. Filtrou-se e colocou-se a secar numa estufa de vácuo a 40 °C.

Foram testadas outras condições de síntese, nomeadamente de pH e de introdução do pré-polímero. O pH foi sendo diminuído ao longo do tempo em algumas sínteses, numa variação em degrau (hora a hora). Outra forma de colocar a resina passou por a introduzir com a emulsão sob as condições de reacção (pH=6 e T=70 °C) faseadamente ao longo do tempo (primeira hora de reacção).

### 2.2.5 Polimerização com MMA

O ensaio realizado com metacrilato de metilo resultou da reprodução da síntese citada em Alay et al. (2011), onde são sintetizadas e caracterizadas microcápsulas de PMMA com hexadecano.

Colocou-se 40 mL (2,8 g de TEMs) de emulsão de TEMs num reactor com agitação mecânica (1000 rpm) a 50 °C. Posteriormente, adicionou-se ao reactor 2,8 g de metacrilato de metilo, 0,28 g de etileno glicol dimetacrilato (reticulante), 0,112 mL de uma solução fresca de sulfato ferroso (0,15 g de sulfato ferroso por 100 mL de água destilada) e 0,028 g de persulfato de amónio. Passados 30 minutos passou-se à etapa posterior, adicionou-se 0,025 g de tiosulfato de sódio e 0,112 g de hidroperóxido de terc-butilo elevando-se a temperatura do meio reaccional a 90 °C sob atmosfera de azoto. A reacção permaneceu nestas condições durante 180 minutos. O resultado foi lavado com éter etílico e colocado a secar numa estufa de vácuo.

### 2.2.6 Síntese de filmes termocrómicos

Colocou-se num vortex 0,15 g de TEMs liofilizados em 4 ml de éter de petróleo para dispersar bem os sólidos. Adicionou-se 2 g de BOPSIL<sup>®</sup> 1 e colocou-se novamente sob agitação. A mistura final foi colocada numa placa de petri e deixada a reticular numa estufa a 40 °C durante 60 minutos. Nos ensaios em que foi utilizado reticulante adicionou-se ainda metiltriacetoxisilano-etiltriacetoxisilano (80:20).

## 2.3 Técnicas de caracterização

Esta secção pretende dar a conhecer de forma sucinta os conceitos subjacentes às técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, as condições gerais em que cada teste foi efectuado, assim como, as características de cada equipamento. Os resultados dos procedimentos experimentais anteriormente descritos foram avaliados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de varrimento (SEM), termogravimetria (TGA) e calorimetria de varrimento diferencial (DSC).

### 2.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*) é uma técnica de caracterização que fornece informação sobre a composição química da amostra analisada (grupos funcionais), seja qual for o estado físico (líquidos, soluções, géis, pós, filmes, fibras, gases). A radiação electromagnética da zona do infravermelho a que o material é sujeito provoca vibrações nos átomos da molécula. O espectro de infravermelho é obtido calculando a fracção da radiação incidente, que é absorvida ou transmitida ao longo da gama de comprimentos de onda a que a amostra é sujeita ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Devido à singularidade de cada espectro de infravermelho, esta técnica permite a identificação de ligações químicas (grupos funcionais). A frequência vibracional gerada nas ligações moleculares pela radiação origina, no espectro resultante, picos que dependem do tipo e dos elementos da ligação (Rouessac and Rouessac, 2013; Nicolet, 2001).

Através das análises realizadas por FTIR, procurou-se por análise comparativa e de uma forma qualitativa comprovar a eficácia dos métodos de encapsulação. Os ensaios foram em modo ATR (FTIR-ATR), sem pré-preparação da amostra. O equipamento utilizado foi Jasco modelo 4000, UK, com 64 varrimentos e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SEM, *Scanning electron microscopy*) é uma técnica analítica muito utilizada quando o objectivo passa por observar características de uma amostra como o tamanho de partícula, a morfologia e a topografia de superfície. Esta técnica consiste em bombardear a amostra com um feixe de electrões, gerado normalmente por um filamento de tungsténio mediante a aplicação de uma diferença de potencial, encaminhado para a direcção pretendida por um conjunto de lentes electromagnéticas e objectivas, varrendo parte da superfície do material. O feixe ao atingir a amostra interage com os electrões de valência dos elementos em análise e gera a ejeção dos electrões externos dos átomos, electrões secundários,

que são captados por um detector. Através dos electrões que são emitidos reproduzem-se imagens virtuais da superfície no monitor do aparelho. Utilizando esta tecnologia é possível analisar a morfologia da amostra com imagens de alta resolução. As amostras constituídas unicamente por metal não necessitam de qualquer preparação. O revestimento da amostra com um metal bom condutor evita a acumulação de electrões sobre a superfície, que impossibilita uma boa observação. Para evitar a interacção dos electrões com o meio envolvente, a realização destas análises é efectuada sob vácuo (Egerton, 2006; Dedavid et al., 2007).

Neste estudo pretendeu provar-se a existência de microcápsulas e observar a sua morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos. As análises SEM foram efectuadas utilizando o equipamento de referência ZEISS MERLIN Compact/VPCcompact presente no Instituto Pedro Nunes. As amostras foram sujeitas a um revestimento com ouro durante três segundos.

### 2.3.3 Termogravimetria

Termogravimetria (TGA, *Thermogravimetric analysis*) é uma técnica analítica que se baseia na monitorização da massa de uma substância quando sujeita a variação das condições de temperatura ao longo do tempo. A taxa de variação da temperatura pode ser constante ao longo do tempo (medição dinâmica) ou a temperatura pode ser mantida constante durante a análise (medição isotérmica). Existe ainda a possibilidade de sujeitar a amostra a programas em que a taxa de variação da temperatura é não-linear. A atmosfera da câmara de aquecimento é controlada, pode ser reactiva (oxidante) ou inerte, e pode influenciar os resultados obtidos (Gabbott, 2008). A amostra é colocada numa balança de precisão que vai registando a sua massa ao longo do tempo. Os resultados são normalmente apresentados num gráfico de massa em função da temperatura ou do tempo. Outra forma de apresentar os resultados é através de um gráfico da primeira derivada da curva do TGA, obtido em função da temperatura ou tempo, que mostra a taxa de variação de massa. As variações de massa podem estar associadas a fenómenos físicos<sup>a</sup> ou químicos<sup>b</sup>.

- Adsorção<sup>a</sup>
- Dessorção<sup>a</sup>
- Transições de fase<sup>a</sup>
- Decomposição<sup>b</sup>
- Quebra de ligações<sup>b</sup>
- Quimiossorção<sup>b</sup>

A estabilidade térmica das amostras sujeitas a microencapsulação é uma característica bastante importante de avaliar, pois os materiais que se propõe desenvolver serão sujeitos a variações de temperatura constantes. Esta análise ajuda também a perceber até que temperatura o material se mantém sem qualquer alteração estrutural. As análises foram efectuadas no



equipamento de referência TA Instruments Q500, sob atmosfera de azoto, num intervalo de temperatura entre 25 °C e 600 °C. A taxa de aquecimento fixou-se em 10 °C por minuto.

### 2.3.4 Calorimetria de varrimento diferencial (DSC)

A calorimetria de varrimento diferencial (DSC, *Differential scanning calorimetry*) é uma técnica de análise térmica que avalia as variações de fluxo de energia quando a amostra é sujeita a temperatura (aquecimento, arrefecimento ou temperatura constante). Estas variações permitem identificar transições nos materiais em função da temperatura e a análise das mesmas pode ser aplicada em materiais orgânicos e inorgânicos, como polímeros, cerâmicos, vidros, fibras, plásticos e compósitos.

Nesta técnica é medido o fluxo de calor referente às transições nos materiais em função do tempo e da temperatura. A amostra e uma referência inerte são sujeitas a um programa controlado de variação de temperatura, numa célula de DSC. Na célula estão incorporados termopares que medem a diferença no fornecimento de calor entre a amostra e a referência em função da temperatura. Esta medida fornece dados que ajudam a identificar processos de absorção de energia calorífica (endotérmicos) e processos de libertação de energia calorífica (exotérmicos). Nos materiais poliméricos é possível identificar propriedades físicas como temperaturas características do material, tais como temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, cristalinidade e estabilidade térmica (Haines and of Chemistry , Great Britain; Brown, 2001; Gabbott, 2008).

Através do método de DSC, procurou observar-se dados quantitativos e qualitativos das amostras como por exemplo, temperaturas de fusão e cristalização e entalpias de transição de fase. As amostras obtidas foram analisadas por DSC através do modelo TA Instruments Q100 equipado com uma unidade de arrefecimento RCS90. As análises foram efectuadas em cadinhos de alumínio e tiveram uma massa de amostra compreendida entre 5 e 10 mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C por minuto sob atmosfera de azoto. As amostras foram aquecidas de -80 °C a 140 °C, após efectuarem um ciclo em que foram aquecidas de 25 °a 140 °C e arrefecidas a -80 °C para eliminar a sua história térmica.

# Capítulo 3

## Resultados e discussão

No âmbito da síntese de partículas poliméricas termocrómicas foram testadas inúmeras condições nas três etapas principais deste trabalho: preparação de TEMs, obtenção de emulsão estável de TEMs em água e posterior encapsulamento através de métodos de polimerização química. Abordou-se outra forma de preparar o material termocrómico em emulsão para encapsulamento, através de polimerização física.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados referentes às etapas anteriormente descritas e fundamentadas as decisões tomadas no decorrer do processo experimental.

A primeira etapa visa preparar os TEMs com base na informação citada em Wu et al. (2014) e M. Burkinshaw et al. (1998), estudando os aspectos que fundamentam o desempenho dos materiais. Na segunda etapa, o objectivo passa por obter uma emulsão de óleo em água estável para os TEMs obtidos anteriormente e discutir a influência de alguns parâmetros como o tipo de surfactante, o rácio TEMs/solvente, a concentração de surfactante e a utilização de co-surfactantes. A emulsão resultante deve ser sujeita a um processo de encapsulamento e portanto, a terceira etapa, diz respeito à realização e discussão dos resultados relativos à polimerização.

### 3.1 Preparação de TEMs

A correcta interacção entre os três compostos da mistura (CVL,BA,HD), que dá origem ao fenómeno termocrómico, depende sobretudo da proporção sob a qual estão combinados. O objectivo é evitar problemas associados, como a falta de contraste entre estados colorido e descolorido, falta de estabilidade e lentidão na mudança de um estado para o outro e vice-versa. Inicialmente, pretendeu-se sobretudo adquirir conhecimento sobre os materiais a utilizar na preparação de TEMs, assim como determinar qual a proporção óptima a que devem estar combinados.

Neste trabalho pretende-se preparar partículas termocrómicas com revestimento polimérico.

Para isso, recorreu-se à informação documentada por Wu e os seus colaboradores (Wu et al., 2014), como ponto de partida para chegar ao objectivo pretendido.

O procedimento experimental, descrito no capítulo 2.2.1, foi reproduzido misturando CVL, BA e HD numa proporção mássica de 1:5:17, respectivamente. Verificou-se que a mistura, a alta temperatura, se encontrava colorida, o que não se enquadra nas características que o material deveria apresentar. Numa base molar, o rácio BA:CVL foi de aproximadamente 9, embora devesse estar compreendido entre 4 e 6 (MacLaren and White, 2003b). Se o desenvolvedor de cor for usado acima da solubilidade que apresenta no solvente, o excesso irá interagir com o corante, tornando o estado líquido colorido e o efeito termocrómico é perdido (MacLaren and White, 2005).

Posteriormente, reproduziu-se a mistura com a proporção mássica entre compostos citada em M. Burkinshaw et al. (1998) de 1:2:50 (CVL:BA:HD). Neste caso, o valor da relação molar BA:CVL estabeleceu-se em aproximadamente 4 e confere à mistura resultante as características pretendidas, transparente acima do ponto de fusão do HD ( $T_f = 49^\circ\text{C}$  (Weast and Grasselli, 1989)) e azul escuro abaixo deste valor, conforme demonstrado na figura 3.1. A mudança de cor ocorre de forma bastante rápida e é bastante estável ao longo do tempo.



**Figura 3.1:** Imagens de TEMs nos dois estados de coloração, azuis a  $T < T_T$  (a) e transparentes a  $T > T_T$  (b).

A partir destas condições foram atingidas as especificações propostas de TEMs e por isso optou-se por definir esta mistura como padrão e avançar para etapas posteriores de preparação de emulsão e encapsulamento por polimerização (tópicos discutidos na secção 3.2 e 3.3).

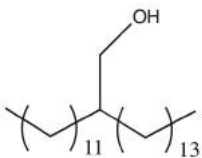
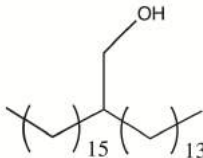
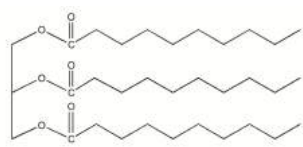
### 3.1.1 Formulação de TEMs: estudo da alteração do solvente

No estudo das misturas ternárias de TEMs, são inúmeras as possibilidades de compostos e proporções a utilizar. A análise dos resultados obtidos de forma combinatória é sempre relativa ao uso de álcoois de cadeia longa (p. ex. HD) no papel de solvente. O solvente para além de controlar a  $T_T$  tem um papel extremamente importante na formação da cor (Tang et al., 2010). Tentou analisar-se o comportamento dos TEMs quando se utilizam outros solventes, como por exemplo, o Isofol<sup>®</sup> 28, Isofol<sup>®</sup> 32 e óleo de coco, na substituição de solventes orgânicos comumente utilizados nestes sistemas (HD e tetradecanol).

Na tabela 3.1, estão representadas as estruturas moleculares dos compostos e respectivas temperaturas de fusão.

**Tabela 3.1:** Estruturas moleculares e temperaturas de fusão dos compostos utilizados como possíveis substituintes dos álcoois de cadeia longa

<sup>1</sup>Sasol (2010) <sup>2</sup>Gopala Krishna et al. (2010).

Isofol <sup>®</sup> 28	Isofol <sup>®</sup> 32	Óleo de coco
		
32-39 °C <sup>1</sup>	44-48 °C <sup>1</sup>	24 °C <sup>2</sup>

As principais diferenças entre os solventes escolhidos e os solventes usados normalmente para as formulações de TEMs são no que diz respeito à estrutura molecular e aos grupos funcionais. As moléculas de Isofol<sup>®</sup> 28 e 32 são álcoois primários saturados com duas cadeias carbonadas (diferem no tamanho dessas cadeias). O óleo de coco é constituído maioritariamente por triacilgliceróis (95% (Rahman, 2000)), sendo que não possui qualquer grupo –OH na sua constituição. A possibilidade de utilização futura dos TEMs em aplicações cuja temperatura seja próxima da ambiente faz com que a temperatura de fusão dos compostos escolhidos esteja nessa gama.

A tentativa de sintetizar TEMs com outros solventes ocorreu segundo o mesmo procedimento que os TEMs padrão (CVL:BA:solvente = 1:2:50), com o objectivo de avaliar o desempenho entre os dois estados, estabilidade no estado colorido e a velocidade de mudança de cor, utilizando os novos solventes. Os resultados qualitativos encontram-se resumidos na tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Resultados qualitativos provenientes da síntese de TEMs realizada com outros solventes.

	Isofol <sup>®</sup> 28	Isofol <sup>®</sup> 32	Óleo de coco
<b>Contraste entre estados</b>	Baixo	Baixo	Muito baixo
<b>Estabilidade de estados colorido</b>	Estável	Estável	Estável
<b>Velocidade mudança de cor</b>	Lento	Lento	Muito lento

Síntese realizada a partir do procedimento experimental descrito no capítulo 2.2.1

Com a alteração de solvente verificou-se que o contraste entre os estados foi pobre e a mudança de cor ocorreu de forma bastante lenta quando comparado com o desempenho dos solventes habitualmente usados (álcoois de cadeia longa). Como os resultados estavam longe dos pretendidos não foi dado seguimento a este estudo.

## 3.2 Emulsão

Após a síntese dos TEMs, foi iniciado um conjunto de testes que visaram a elaboração de uma emulsão óleo em água estável. A estabilidade de uma emulsão depende de inúmeras variáveis, tais como a razão óleo em água, tipo e concentração de surfactante(s), utilização de co-surfactante(s) e velocidade de homogeneização, o que implica uma forte componente experimental. Além disso, é uma das etapas mais importantes para atingir uma microencapsulação bem-sucedida, pois é aqui que se controla a estabilidade das gotículas. Neste trabalho procurou definir-se o rácio TEMs em água, o tipo e concentração de surfactante(s), a utilização de co-surfactante(s) e a velocidade de homogeneização de forma a obter uma emulsão estável.

A escolha destes valores tem influência sobretudo na etapa posterior, a polimerização. Para além do controlo sobre a estabilidade das gotículas, o processo de emulsão é crítico no controlo do tamanho e morfologia das microcápsulas, conteúdo de TEMs encapsulado e eficiência de encapsulação. Como ponto de partida, começaram por utilizar-se as mesmas condições citadas na literatura, nomeadamente o sistema referido por Khakzad et al. (2014), no qual é estudada a preparação de microcápsulas de PCMs, sistema análogo ao estudado nesta dissertação, que foi a base das escolhas apresentadas neste trabalho.

### 3.2.1 Rácio TEMs em água

Na elaboração de uma emulsão de óleo em água é definida a quantidade de óleo a emulsificar. A avaliação dos parâmetros para a escolha deste valor, realizada em testes preliminares, foi baseada apenas numa análise qualitativa da cor da emulsão resultante e da viscosidade obtida. Na literatura consultada, a concentração de óleo em água não é fornecida, pelo que a sua determinação foi feita com base em testes laboratoriais de tentativa e erro. A tabela 3.4 apresenta de forma sumária os resultados das três percentagens utilizadas neste trabalho. Estes resultados foram testados para as mesmas condições de reacção no que diz respeito a tempo, velocidade de agitação (20 min e 8000 rpm) e surfactante iónico (SDS).

**Tabela 3.4:** Resultados qualitativos de vários rácios TEMs<sup>a</sup> em água.

	0,5% (m/m) <sup>b</sup>	2% (m/m) <sup>b</sup>	7% (m/m) <sup>b</sup>
<b>Cor</b>	Azul	Azul	Azul escuro
<b>Viscosidade</b>	Pouco viscoso	Viscoso	Muito viscoso
<b>Termocromicidade</b>	Não	Sim	Sim

Testes realizados utilizando surfactante iónico durante 20 minutos sob agitação de 8000 rpm.

<sup>a</sup> TEMs formados por uma mistura de CVL/BA/HD numa razão mássica de 1/2/50 respectivamente. <sup>b</sup> Razão mássica TEMs/água.

Nestas condições verificou-se que a intensidade da cor e a viscosidade aumentam à medida que se aumenta a carga orgânica (TEMs). O valor escolhido como padrão foi de 7% (m/m), embora esta formulação seja mais viscosa, o que limita a processabilidade da polimerização, apresenta a cor mais próxima dos TEMs (antes da emulsão) e a mudança de cor é rápida.

### 3.2.2 Homogeneização

O processo de homogeneização é uma etapa muito importante para definir o tamanho médio das partículas, que é função do tipo, tempo e velocidade de agitação.

Segundo Khakzad et al. (2014), o diâmetro de partícula diminui com o aumento da velocidade e do tempo de agitação. Os valores padrão escolhidos para esta etapa foram uma velocidade de 8000 rpm e uma duração de 20 minutos (para produção de microcápsulas com uma distribuição de tamanhos de  $3,9 \mu\text{m}^1$ ). Importa salientar que a mistura da fase aquosa (água + surfactantes) com os TEMs é feita a  $\approx 60^\circ\text{C}$ , contudo parte da homogeneização é realizada à temperatura ambiente e à medida que ocorre o arrefecimento da emulsão verifica-se um aumento da viscosidade, num período de tempo de aproximadamente 10 a 15 minutos, fenómeno que pode influenciar o tamanho final das partículas.

### 3.2.3 Surfactantes não-iónicos

A escolha inicial de surfactantes não-iónicos foi baseada no HLB. Segundo Ma and Zhu (2009), o valor de HLB responsável por uma boa estabilização deste tipo de emulsões é de 14. Neste artigo utiliza-se uma mistura de três surfactantes para encapsular TEMs com resinas de ureia-formaldeído. Como estes surfactantes não estavam disponíveis em laboratório, no primeiro teste realizado utilizou-se uma mistura de Tween<sup>®</sup> 80 ( $\text{HLB}_A=15$ ) e Span<sup>®</sup> 80 ( $\text{HLB}_B=4,3$ ) com o intuito de chegar ao valor de HLB pretendido. De notar que a determinação do HLB final da mistura de surfactantes é efectuada com base nas equações 3.1 e 3.2 (ICI Americas, 1984). Genericamente, para atingir o valor de HLB pretendido (X) com uma mistura de surfactantes, é necessário combinar os surfactantes A e B na proporção obtida pela resolução das equações que se seguem.

$$\% (A) = \frac{100 \times (X - \text{HLB}_B)}{(\text{HLB}_A - \text{HLB}_B)} \quad (3.1)$$

$$\% (B) = 100 - \% (A) \quad (3.2)$$

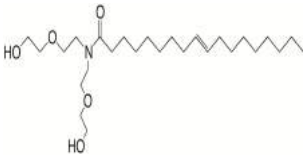
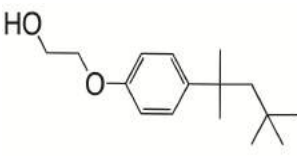
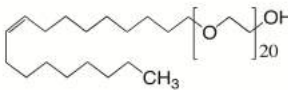
Este ensaio, efectuado com 9,3% de Span<sup>®</sup> 80 e 90,7% de Tween<sup>®</sup>,80 com uma

---

<sup>1</sup>Valor retirado de Khakzad et al. (2014) para encapsulamento de HD

concentração mássica da mistura de surfactantes relativamente a TEMS de 6%(m/m), não reproduziu os resultados esperados, uma vez que a emulsão apresentava duas fases. Segundo Goodwin (2009), para uma emulsão de óleo em água estável, o HLB do surfactante ou da mistura de surfactantes deve estar compreendido entre 8 e 18, contudo este valor depende dos materiais a emulsionar. Os TEMs são maioritariamente constituídos por HD, pelo que, numa primeira abordagem, se optou por tratar o sistema como se fosse composto unicamente por HD. Segundo ICI Americas (1984), para a estabilização de HD, o valor de HLB deve estar compreendido entre 15 e 16. Para verificar este pressuposto e se existe influência, do ponto de vista da estabilização dos outros compostos da mistura, os surfactantes testados foram escolhidos tendo em conta:  $HLB < 15$  e  $15 \leq HLB \leq 16$ . Na tabela 3.5 estão presentes as estruturas dos surfactantes e os respectivos valores de HLB.

**Tabela 3.5:** Valor de HLB e estruturas dos surfactantes escolhidos para a realização de testes de estabilização com surfactantes não-iónicos.

	Lutensol® FSA 10	Triton™ X-100	Brij® 98
<b>HLB</b>	12,1	13,5	15,3
<b>Estruturas</b>			

O teste realizado com Lutensol® FSA 10 (11,5% (m/m)), não produziu uma emulsão estável originando duas fases logo após ser retirada da agitação, pelo que não foi utilizado posteriormente. Para o Triton™ X-100 testou-se a mesma percentagem mássica, relativamente aos TEMs, (11,5% (m/m)) para assegurar que a não ocorrência de estabilização não se deveria a escassez de surfactante. Resultaram igualmente duas fases, ou seja, não se conseguiu obter uma emulsão estável. Efectou-se mais um teste, com 20% (m/m), que levou ao mesmo resultado, pelo que não foram prosseguidos os testes com estes surfactantes.

Com o Brij® 98 foram realizados testes com vários rácios de surfactante relativamente aos TEMs: 5% (m/m), 11,5% (m/m) e 20% (m/m). Com 5% (m/m) obteve-se uma emulsão instável e com 11,5% (m/m) e 20% (m/m) surgiram duas emulsões bastante estáveis, com carácter termocrómico. O azul resultante era, em ambas as emulsões, mais claro que o azul apresentado pelos TEMs e a 20% (m/m) era mais viscoso. Os resultados qualitativos desses testes estão resumidos na tabela 3.7.



**Tabela 3.7:** Resumo dos resultados relativos aos testes com Brij® 98.

5% (m/m)	11,5% (m/m)	20% (m/m)
Não estabilizou. Apresentava duas fases.	Estabilizou bastante bem. Passa de branco (quente) a azul claro (frio) e vice-versa. A viscosidade aumenta pouco.	Estabilizou bastante bem. Passa de branco (quente) a azul claro (frio) e vice-versa. Apresenta maior viscosidade

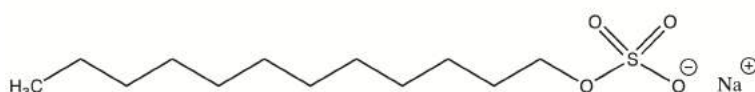
O melhor resultado tendo em conta um compromisso com a viscosidade foi obtido com Brij® 98 a 11,5% (m/m), contudo muito do contraste dos TEMs é perdido após a homogeneização e obtém-se uma emulsão estável, mas azul clara. Na figura 3.2 é apresentado o resultado da emulsão com surfactantes não-iónicos.



**Figura 3.2:** Emulsão resultante da utilização de surfactantes não-iónicos (11,5% (m/m)).

### 3.2.4 Surfactantes iónicos

A utilização de surfactantes iónicos foi iniciada com base numa mistura de surfactantes iónicos e não-iónicos. O surfactante iónico utilizado foi o dodecil sulfato de sódio (SDS), constante na figura 3.3.



**Figura 3.3:** Estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS).

A combinação entre os dois tipos de surfactantes foi realizada numa proporção de 80:20, como citado em Khakzad et al. (2014) para utilização em PCMs. O surfactante não-iónico

inicialmente escolhido foi o Triton™ X-100 (Tabela 3.5). O primeiro teste realizado com esta mistura resultou numa mistura mal dispersa, devido a problemas na homogeneização, mas com uma cor muito mais intensa do que a verificada com a utilização de surfactantes não-iónicos de forma isolada. A única desvantagem, uma vez que a estabilidade foi garantida e o contraste da cor verificado, foi um aumento da viscosidade da emulsão após o arrefecimento. Assim tentou diluir-se a emulsão, aumentando para o dobro o volume de água da amostra, garantindo sempre concentrações de surfactante acima de CMC ( $CMC = 8-8,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (Khan and Shah, 2008)), verificando-se, no entanto, que esta alteração diminuía a intensidade da cor da emulsão, ou seja, existe sempre uma relação entre a concentração de TEMs e a coloração da emulsão.

Os testes de estabilização com surfactantes não-iónicos evidenciaram que o Brij® 98 apresentava melhor desempenho para estabilizar os TEMs do que o Triton™ X-100. Foi elaborado um teste com a mistura de Brij® 98/SDS nas mesmas condições que Khakzad et al. (2014) utiliza para Triton™ X-100/SDS (20:80). Como resultado obteve-se uma emulsão com coloração próxima dos TEMs, o fenómeno termocrómico manteve-se em inúmeros ciclos ( $[\text{coloração/descoloração}]/[\text{arrefecimento/aquecimento}]$ ) e apresenta elevada estabilidade.

A estabilidade da cor nestas emulsões pode ter diferentes origens: (1) com o surfactante aniónico, as gotículas de óleo ficam carregadas negativamente interagindo com os dipolos das moléculas de água. Esta interacção forma uma dupla camada eléctrica à volta de cada micela. Devido à presença de carga à volta de cada micela, gera-se um efeito de repulsão entre gotículas de óleo que evita a coalescência. (2) Os surfactantes não-iónicos, por não possuírem carga, não tem a capacidade de gerar uma dupla camada eléctrica para permitir a estabilização. Neste caso as partes polares deste tipo de surfactante, normalmente bastante longas ou volumosas, provocam um impedimento estérico de modo a estabilizar a emulsão.

A combinação destes dois efeitos faz da mistura SDS/Brij® 98 a escolha adequada para a realização da emulsão. Além disso, Krajnc et al. (2012) refere a necessidade de utilizar surfactantes aniónicos para a formação de cápsulas homogéneas e compactas no caso de polimerização *in situ*. A deposição do pré-polímero é facilitada pela carga negativa do surfactante (Yin et al., 2015). A figura 3.4 mostra a emulsão resultante, realizada com 11,5% (m/m) de uma mistura 20:80 de Brij® 98/SDS.

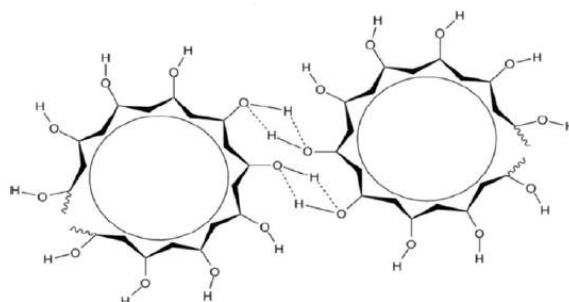
Comparando os resultados registados na utilização de surfactantes não-iónicos (figura 3.2) com os resultados oriundos da utilização maioritária de surfactantes iónicos (figura 3.4) é visível uma grande diferença no contraste no estado colorido. Esta diferença faz com que a utilização de surfactantes iónicos seja escolhida para a etapa de polimerização (secção 3.3).



**Figura 3.4:** Emulsão resultante da utilização maioritária de surfactante iônico (11,5% (m/m)).

### 3.2.5 Co-surfactante

A utilização deste tipo de moléculas é muitas vezes essencial para garantir uma emulsão de carácter estável. As suas propriedades anfifílicas têm um importante papel na redução de tensão interfacial entre as duas fases imiscíveis. O co-surfactante utilizado foi o álcool polivinílico (PVA) de peso molecular compreendido entre 85000-124000 g mol<sup>-1</sup>. Segundo Khakzad et al. (2014), a utilização de PVA de alto peso molecular possibilita a sintetização de microcápsulas com uma morfologia mais adequada e uma maior estabilidade térmica. A utilização de co-surfactante foi definida como padrão e utilizada em todas as formulações. Na figura 3.5 está representada a forma como a molécula de PVA se comporta para estabilizar gotículas de HD (solvente e composto maioritário dos TEMs).



**Figura 3.5:** Mecanismo de estabilização de gotículas de HD com PVA.  
(adaptado de Khakzad et al., 2014)

### 3.2.6 Influência do pH na coloração da emulsão

O pH é um dos parâmetros que influencia a polimerização *in situ* (Alic et al., 2012). Além disso, a constituição dos TEMs apresenta moléculas que são sensíveis à variação do pH, como o CVL (M. Burkinshaw et al., 1998). Assim, é importante analisar se a estabilização promovida pelos surfactantes é suficiente para garantir que nas condições da polimerização ( $7 > \text{pH} \geq 3$ ) não existe variação da cor pela acção da mudança do pH. A tabela 3.9 resume os resultados obtidos.

**Tabela 3.9:** Resultados da variação de pH na emulsão com  $T \geq T_{\text{fusão do solvente}}^a$  e com  $T = T_{\text{ambiente}}^b$ .

pH	$T = T_{\text{ambiente}}$	$T \geq T_{\text{fusão do solvente}}$
3	Azul escura	Azul clara
4	Azul escura	Azul clara
5	Azul escura	Ligeiramente azulada
6	Azul escura	Branca
7	Azul escura	Branca

<sup>a</sup> Temperatura acima do ponto de fusão do solvente ( $\approx 60^\circ\text{C}$ )

<sup>b</sup> Temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ )

Observou-se que a variação do pH, de 3 a 7, não tem influência na cor da emulsão à temperatura ambiente (azul escura). Quando esta variação é promovida sob temperatura acima do ponto de fusão do solvente, a pH de 7 e 6, é atingida a cor branca e a pH de 3 a 4 obtêm-se a cor azul clara. Acima do ponto de fusão do solvente existe relação entre a descida do pH e a coloração, contudo esta variação não anula o efeito termocrómico das partículas.

### 3.3 Polimerização

O processo de polimerização tem como objectivo colocar uma cápsula polimérica em redor de cada partícula de TEMs, por forma a evitar a perda do material para o meio onde está inserido, devido à mudança de estado físico, além de prevenir a sua degradação. Para estas funções estarem asseguradas, os polímeros devem apresentar boas características do ponto de vista mecânico (boa resistência à tracção). Além disso, a mudança de cor tem de ser visível, ou seja, o polímero deve apresentar transparência. Com base nas características que as microcápsulas devem possuir foi efectuada a escolha de monómeros para realizar a polimerização. Neste tipo de sistemas, o mais citado é a utilização de resinas para o encapsulamento de TEMs, nomeadamente resinas de melamina-formaldeído (MF) (Wu et al., 2014) ou de ureia-formaldeído (UF) (Ma and Zhu, 2009).

A escassez de bibliografia no que diz respeito ao encapsulamento de TEMs levou à análise dos sistemas utilizados para encapsulamento de PCMs. Desta análise resultam referências de possíveis materiais a serem testados. Os materiais que se utilizam são sobretudo polimetilmetacrilato (PMMA) (Alay et al., 2011; Shan et al., 2009; Tang et al., 2014; Sari et al., 2010), poliestireno (PSt) (Sánchez et al., 2007), poliuretano (PU) (Su et al., 2007) e copolímeros PMMA-PSt (Sánchez-Silva et al., 2010). Utilizam-se ainda resinas de MF (Khakzad et al., 2014; Alic et al., 2012) e UF (Xin et al., 2013), o que vem reforçar a importância destes materiais em processos de microencapsulação polimérica.

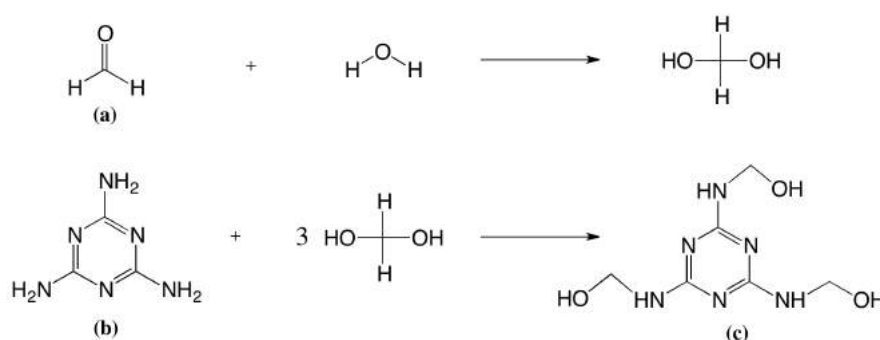
Assim, optou por realizar-se a polimerização de TEMs com MF, PMMA e PSt. Efectuaram-se ainda testes com metacrilato de isobornilo e acrilato de laurilo, sendo os principais resultados discutidos nos capítulos subsequentes.

### 3.3.1 Polimerização com resinas de MF

A polimerização com resinas de melamina-formaldeído é um processo de polimerização *in situ*. Não existem reagentes no material do núcleo da partícula e, como tal, todo o processo de polimerização se realiza na fase contínua. A melamina e o formaldeído interagem e formam um pré-polímero de baixo peso molecular, que se irá depositar na interface do material disperso a encapsular. Existem alguns factores que influenciam a formação da cápsula, como o pH, a temperatura de polimerização, o tipo e a quantidade de surfactante usado e o rácio molar de MF. A estabilidade térmica e a morfologia da parede das microcápsulas também estão relacionadas com estes parâmetros (Alic et al., 2012).

A variabilidade destas condições pode ter influência sobre a polimerização. O objectivo deste trabalho é garantir a síntese de microcápsulas poliméricas com características de coloração tão próximas quanto possível da emulsão. O estudo destes parâmetros (pH, temperatura de polimerização, tipo e quantidade de surfactante usado e rácio molar de MF) tem como finalidade perceber se influenciam de alguma forma o objectivo pretendido.

Antes de ocorrer a polimerização sob a superfície das gotículas, é necessário proceder à condensação da melamina com o formaldeído, etapa conhecida como preparação do pré-polímero de MF. A representação esquemática do sistema reaccional da preparação deste pré-polímero é caracterizada por duas etapas principais (figuras 3.6 e 3.7). A primeira etapa, normalmente designada de etapa de metilolação, caracteriza-se por reacções nucleofílicas de adição entre a melamina e o formaldeído sob condições básicas. Os grupos amina são substituídos de forma aleatória formando metilolamina. Na figura 3.6 está representada a etapa de metilolação.

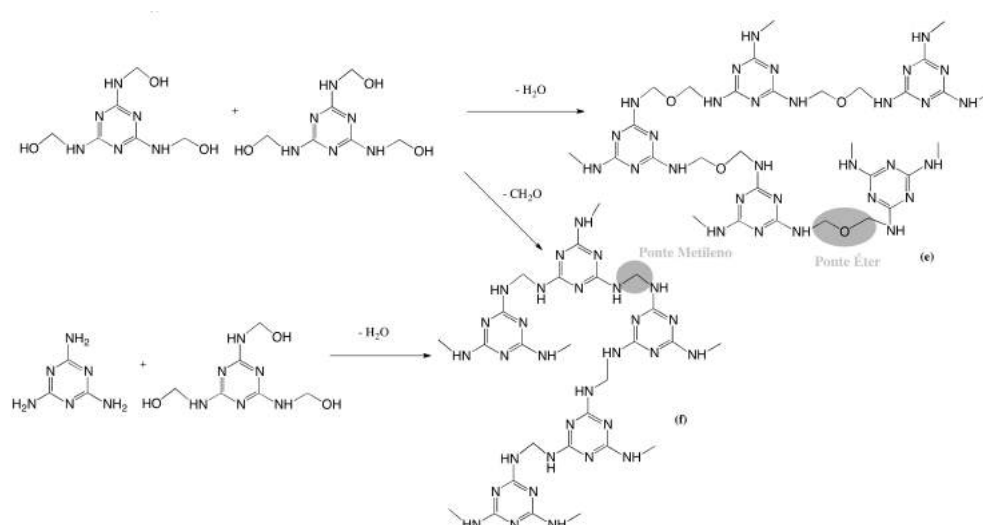


**Figura 3.6:** Representação das reacções características da etapa de metilolação: (a) Formaldeído, (b) Melamina e (c) Metilolamina.

(adaptado de Lee et al., 2002)

A segunda etapa, etapa de condensação, caracteriza-se pela ligação das moléculas de metilolamina entre si. Como resultado da substituição aleatória podem existir, ligados às triazinas, grupos metilol e grupos amina, que se distinguem entre si pelas pontes de ligação resultantes, as quais estão representadas nas figuras 3.7 (e) e 3.7 (f), denominadas por ponte metileno e ponte

éter, respectivamente. O resultado desta mistura é o pré-polímero utilizado para a posterior preparação de micropartículas poliméricas.



**Figura 3.7:** Representação das reacções características da etapa de condensação. (adaptado de Merline et al., 2013)

Neste trabalho, o pré-polímero foi inicialmente preparado com condições de síntese baseadas em referências constantes na literatura, tendo sido escolhido como ponto de partida o rácio molar F/M de 3 (Merline et al., 2013; Wu et al., 2014) e o pH na gama de 8,5-9 a 70 °C. Nestas condições, após 20 minutos de reacção obtém-se um líquido incolor com uma viscosidade baixa. No entanto, a adição do pré-polímero daí resultante à emulsão pré-preparada originava uma perda de cor quando eram misturados por agitação mecânica. A hipótese equacionada foi de que a oligomerização era insuficiente sob estas condições e o baixo peso molecular atingido podia ter influência na perturbação da cor da emulsão. Optou-se então por variar o tempo de oligomerização, o pH e a temperatura para tentar obter maior peso molecular do pré-polímero. As condições testadas estão descritas na tabela 3.11, com o pressuposto de que aumentando o tempo, a temperatura e o pH da reacção os oligómeros obtidos apresentam maior comprimento.

**Tabela 3.11:** Condições testadas para a síntese do pré-polímero MF e resultados qualitativos.

pH	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resultado
8,5	70	20	Líquido incolor com viscosidade baixa.
8,5	70	60	Líquido pouco turvo com viscosidade baixa.
8,8	88	90	Precipitou no fundo do reactor. Bastante turvo
8,8	88	60	Líquido turvo e viscoso. Não ocorreu precipitação.

Os testes foram efectuados com base no procedimento experimental 2.2.3.

A indicação do aumento do peso molecular do pré-polímero foi dada de forma indirecta, através da aumento da turbidez e da viscosidade, devido às dificuldades em calcular o peso

molecular. Os resultados sugerem que quanto maior é o pH, a temperatura e o tempo de reacção maior será o peso molecular, até num caso limite, existir precipitação do mesmo no fundo do reactor. As condições escolhidas para efectuar a reacção foram de uma temperatura de 88 °C e pH de 8,8 durante 60 minutos, pois resultou numa solução turva sem polímero precipitado que apresentou uma perturbação menor da cor da emulsão.

### 3.3.1.1 Síntese de microcápsulas poliméricas termocrómicas

A síntese de microcápsulas poliméricas termocrómicas teve como base o procedimento descrito em Wu et al. (2014). Devido a alguma informação não ser suficientemente esclarecedora (p. ex. quantidade de emulsão utilizada) consultaram-se artigos de sistemas análogos (microencapsulação de HD utilizando MF) para estudar o efeito de parâmetros que podem influenciar o processo de polimerização (pH, rácio MF/TEMs, temperatura) tendo em mente a limitação da literatura de PCMs consultada, pelo facto de não ocorrerem fenómenos de variação da cor e, por isso, este parâmetro não ser avaliado (Khakzad et al., 2014; Yin et al., 2015).

Para além dos parâmetros da literatura (pH, rácio MF/TEMs, temperatura), foi ainda avaliado um quarto parâmetro: a forma como se adiciona o pré-polímero no meio reaccional. Segundo as referências bibliográficas faz-se genericamente a mistura total do pré-polímero com a emulsão antes de iniciar a reacção. Reproduziu-se essa proposta várias vezes e verificou-se que após a mistura entre a emulsão e o pré-polímero, a cor era ligeiramente afectada (azul escuro para azul claro). Assim, equacionou-se testar a colocação do pré-polímero faseadamente ao longo do tempo para não interferir com a cor, prevendo-se que assim esteja o menor tempo possível em contacto com a emulsão. Os resultados descritos estão resumidos na tabela 3.12.

Embora seja importante avaliar a influência destas variações no produto da síntese, a característica mais importante que o material deve apresentar é o termocromismo. Estas variáveis foram sendo alteradas tendo como base algum conhecimento teórico relativo à encapsulação de PCMs e empírico do manuseamento dos TEMs. Na literatura apenas em Ma and Zhu (2009) é possível observar materiais que mudam de cor após serem encapsulados. A amostra #33 é a única que apresenta esta propriedade, embora longe do desempenho dos TEMs antes da polimerização. Para além da amostra #33, foi ainda analisada no que diz respeito à sua morfologia (SEM), estrutura (FTIR), propriedades térmicas (DSC) e estabilidade térmica (TGA), a amostra #28, como exemplo de uma amostra que não responde ao estímulo da temperatura.

## Termocromismo

A avaliação do termocromismo ocorreu em todas as sínteses realizadas. Só a amostra #33 apresentou essa característica. A amostra #28 apresenta sempre coloração azul clara, quer esteja acima ou abaixo da  $T_T$ . A figura 3.8 demonstra o comportamento da referida amostra.



**Tabela 3.12:** Condições de reacção das sínteses realizadas com MF.

Código	Rácio MF/TEMs	pH	Temperatura	Método de introdução do pré-polímero
#28	1,25	6	50°C	Mistura com a emulsão <sup>1</sup>
#30	1,25	6-5,5-5	50°C	Mistura com a emulsão <sup>1</sup>
#31	1,25	6-5	50°C	Mistura com a emulsão <sup>1</sup>
#33	2,5	6	70°C	Adicionado faseadamente <sup>2</sup>
#34	1	6	70°C	Adicionado faseadamente <sup>2</sup>
#35	1	7	70°C	Adicionado faseadamente <sup>2</sup>
#42	0,5	6	70°C	Adicionado faseadamente <sup>2</sup>
#43	2,5	6	70°C	Mistura com emulsão <sup>1</sup>

O rácio TEMs em água utilizado foi de 7% (m/m) e o pré-polímero foi sintetizado com base no procedimento experimental descrito em 2.2.3.

<sup>1</sup>A emulsão e o pré-polímero foram misturados sob agitação mecânica até o aspecto ser homogéneo.

<sup>2</sup>Adicionado nos primeiros 30 minutos de reacção em intervalos de tempo de 5 minutos.



**Figura 3.8:** Amostra #28.

Como é visível na figura 3.8, a cor da emulsão (azul escura, figura 3.4) é bastante afectada após a polimerização. Quando se chegou à síntese #33, verificou-se que ao adicionar a resina faseadamente no reactor após a emulsão estar quente e menos viscosa (o aumento da temperatura ajudou a processabilidade da polimerização), formavam-se duas fases, uma azul escura que precipitou no fundo do reactor e outra azul clara em suspensão. Após a lavagem com metanol, a fase azul clara não respondia ao estímulo da temperatura e a azul escura respondia ligeiramente, como é demonstrado na figura 3.9.



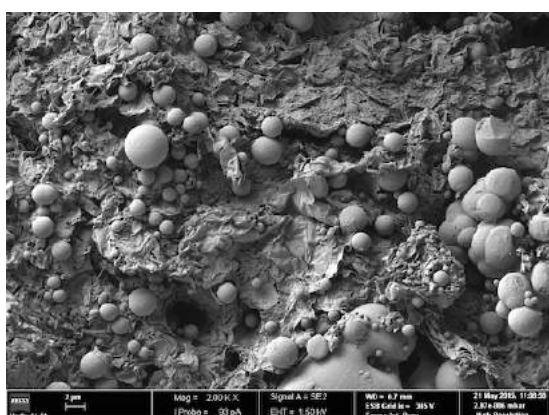
(a) Amostra #33 com  $T < T_T$

(b) Amostra #33 com  $T > T_T$

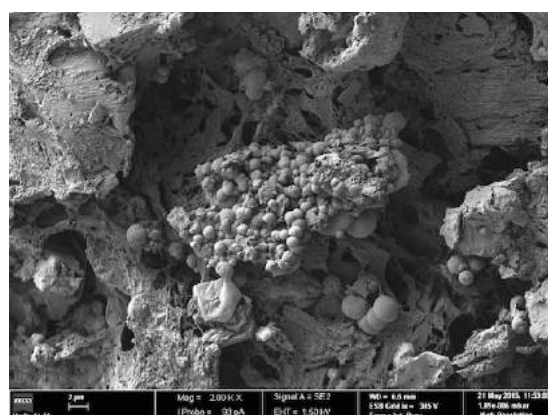
**Figura 3.9:** Amostra #33 a  $T < T_T$  (a) e a  $T > T_T$  (b).

### Morfologia

A análise por SEM permite analisar através de imagem a existência de microcápsulas, a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das mesmas. Na figura 3.10 estão as fotografias SEM retiradas a uma ampliação de 2000x das amostras #28 e #33.



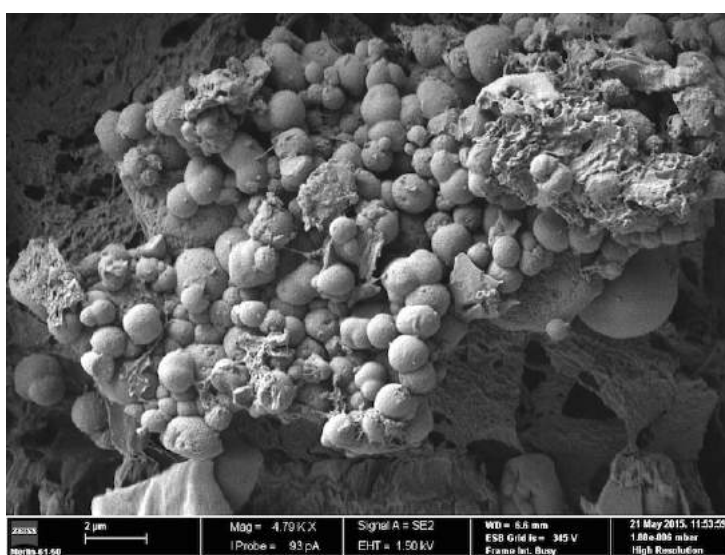
(a) Amostra #28



(b) Amostra #33

**Figura 3.10:** Imagens SEM da Amostra #28, 2000x (a) e Amostra #33, 2000x (b).

Ambas as imagens revelam microcápsulas com um material no fundo, que se supõe ser resina de MF, como consequência da adição de um excesso de pré-polímero. Em ambas as imagens é possível perceber que não existe uniformidade nos tamanhos das microcápsulas, o que pode dever-se a uma ineficiência à etapa de homogeneização. A forma das partículas é esférica e a sua superfície apresenta uma textura compacta. Na figura 3.11 é apresentada uma ampliação de 4790x da amostra #33.

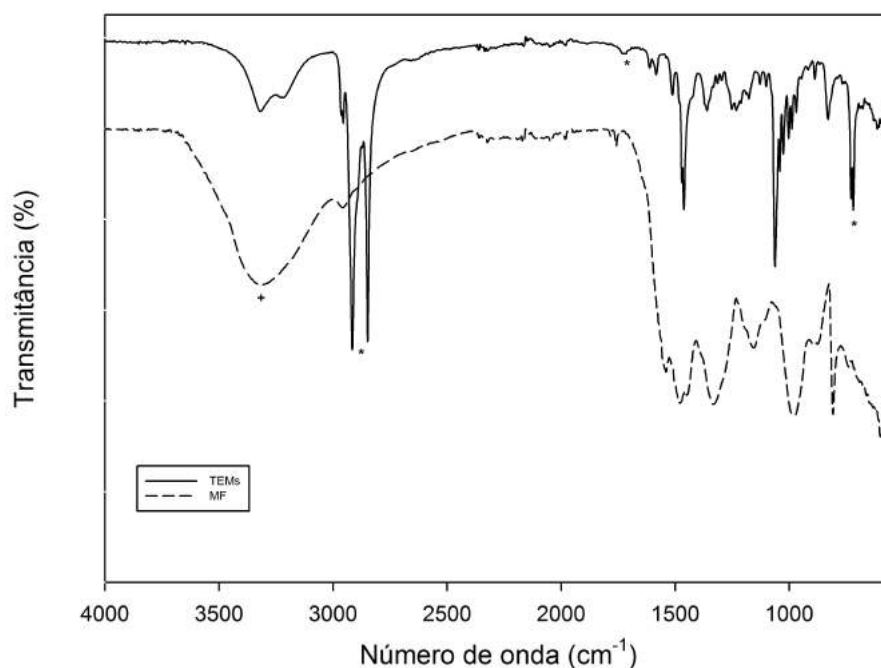


**Figura 3.11:** Imagem SEM da amostra #33, sob uma ampliação de 4790x.

É possível verificar que as microcápsulas estão agregadas. Esta situação pode resultar do excesso de carga orgânica presente em emulsão, que não permite às microgotículas de TEMs estarem suficientemente afastadas para não reticularem entre si durante a polimerização. Assim, existe uma relação entre a cor e a quantidade de carga orgânica (se a quantidade de TEMs for reduzida em emulsão, a cor é afectada), o que pode dificultar a produção de microcápsulas sem formar agregados.

### Estrutura das microcápsulas

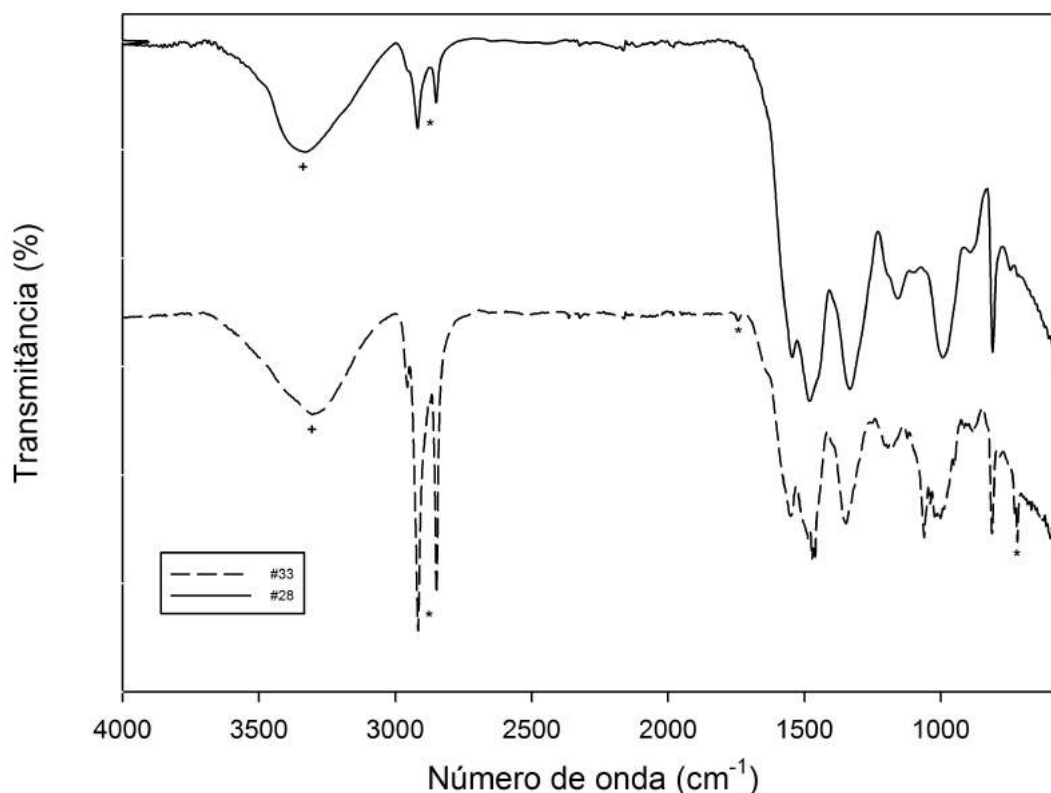
Como forma de provar a síntese das micropartículas revestidas, recorreu-se à análise de espectros de FTIR. Efectuou-se um estudo comparativo entre as amostras de TEMs, resina de MF e as amostras #28 e #33. Na figura 3.12 podemos observar os sinais característicos de TEMs (\* - figura 3.12, linha contínua) e da resina de MF (+ - figura, 3.12 linha descontinua).



**Figura 3.12:** Espectro FTIR das amostras de TEMs e resina MF.

Segundo Wu et al. (2014), o sinal presente entre  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com a vibração de estiramento de C-H (HD) e o sinal presente a  $1731\text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibração de estiramento de C=O da molécula de CVL (figura 3.12, linha contínua). A  $721\text{ cm}^{-1}$ , no espectro de TEMs, estão presentes as vibrações de flexão referentes aos grupos  $\text{CH}_2$ , no entanto, não é possível observar este sinal no espectro da resina, pelo que é um ponto de partida para provar a existência de material encapsulado. No espectro de MF (figura 3.12, linha descontinua) é possível observar um sinal referente à vibração de estiramento da ligação da amina aromática

(-NH) no intervalo de comprimentos de onda de  $3310\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$  (Coates, 2000). Na figura 3.13 estão presentes os espectros das amostras #28 e #33.



**Figura 3.13:** Espectro FTIR das amostras #33 e #28.

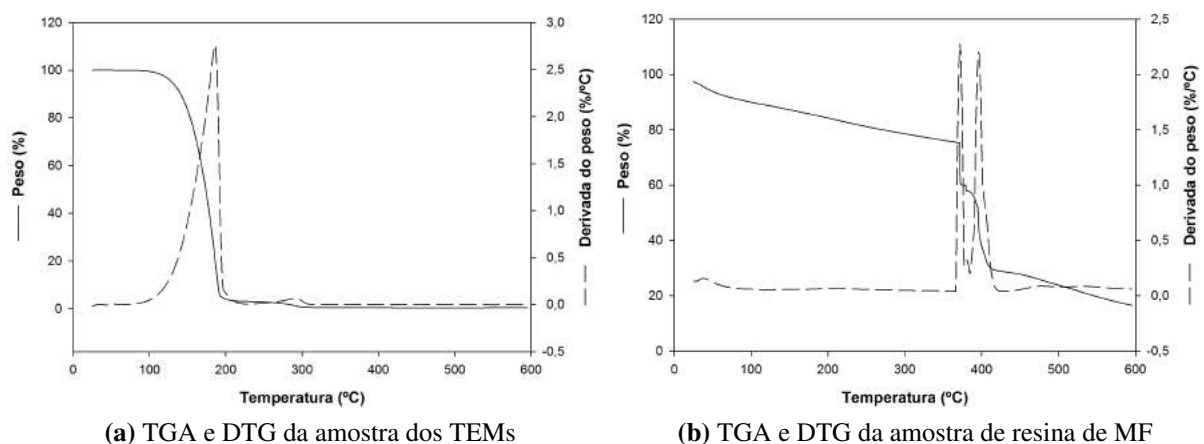
Analisando a figura 3.13, existem sinais comuns a ambas as amostras. No comprimento de onda  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  está presente o sinal relativo à vibração de estiramento de C-H e entre  $3310\text{-}3360\text{ cm}^{-1}$  é identificável a vibração do grupo -NH, o que revela a possível presença de HD e MF, respectivamente. Os elementos diferenciadores das amostras estão presentes nos sinais de comprimento de onda de  $721\text{ cm}^{-1}$  e  $1731\text{ cm}^{-1}$ . A amostra #28 não apresenta qualquer destes sinais. Adicionalmente, a amostra #33 apresenta um pequeno pico a  $721\text{ cm}^{-1}$ , sinal característico dos grupos  $\text{CH}_2$ .

Esta é uma nota que importa salientar e questionar: a ausência (figura 3.13, linha contínua) ou a presença pouco evidente (figura 3.13, linha descontínua) do pico característico de CVL ( $1731\text{ cm}^{-1}$ , C=O) nas amostras #28 e #33, respectivamente. Este aspecto pode explicar o comportamento termocrômico ou a inexistência do mesmo. Da mesma forma existe diferença no sinal a  $721\text{ cm}^{-1}$ , normalmente associado ao grupo  $\text{CH}_2$  presente maioritariamente pela presença de HD, que não é visível na amostra #28 (figura 3.13, linha contínua) mas está presente na amostra #33 (figura 3.13, linha descontínua). Esta situação pode indicar a perda de solvente

no processo de encapsulação. A ausência de CVL e/ou a perda de HD das microcápsulas pode ser a causa da não ocorrência da mudança de cor (amostra #28), ou da ocorrência deficiente (amostra #33). Este fenómeno pode dever-se às condições de polimerização, nomeadamente a instabilidade estrutural, que pode ser criada pela temperatura, um dos parâmetros essenciais para a ocorrência da polimerização de MF.

### Estabilidade térmica das microcápsulas

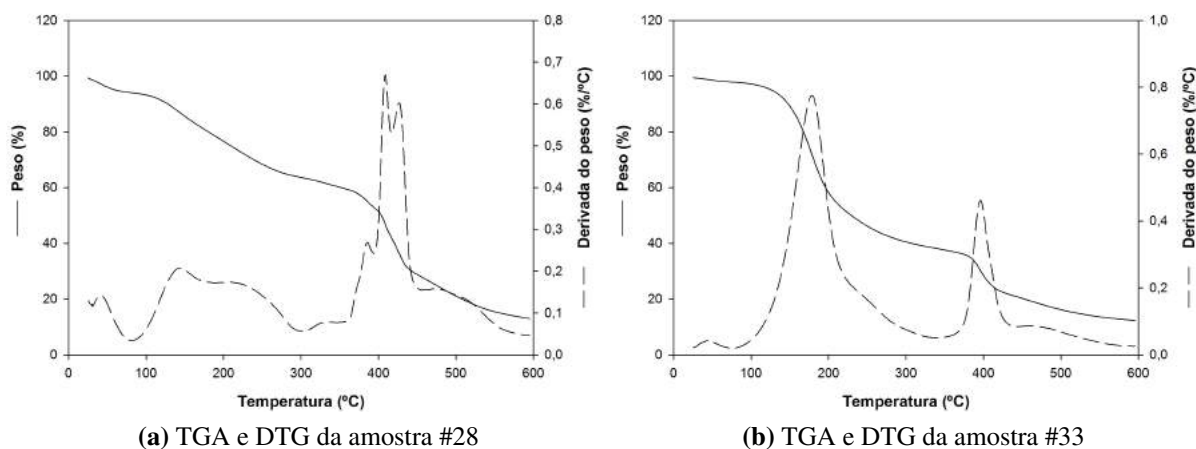
Avaliou-se a estabilidade térmica dos TEMs e resina de MF (brancos) e das microcápsulas a partir da técnica de TGA. As amostras inicialmente colocadas sob análise foram as amostras de TEMs e de MF que estão presentes na figura 3.14.



**Figura 3.14:** Análise de TGA e DTG da amostra dos TEMs (a) e da amostra de resina de MF (b).

É possível observar na figura 3.14 (a) que a perda de massa nos TEMs é iniciada aproximadamente a 140 °C, tendo o seu ponto máximo aos 186 °C. Aos 350 °C a massa de TEMs é residual. Este resultado vem, aproximadamente, ao encontro do que acontece com o HD de forma isolada (composto maioritário da mistura), como está citado em Xing et al. (2008) e Yin et al. (2015). No gráfico relativo à degradação da resina de MF (figura 3.14 (b)), são visíveis dois degraus principais de perda de massa a 372 °C e a 397 °C. Seguiu-se a realização da análise às amostras #28 e #33 para efectuar uma análise comparativa com os brancos já realizados (figura 3.14). Os termogramas resultantes do teste estão presentes na figura 3.15.

A análise dos termogramas foi dividida definindo três zonas principais relativas à perda de massa (zona A: 25-100 °C, zona B: 100-350 °C e zona C: 350-600 °C). Com base na análise da tabela 3.14, no que diz respeito à perda de massa nas curvas termoanalíticas da amostra dos TEMs e da resina de MF, entre 25 °C e 100 °C a perda de massa pode associar-se à volatilização da água residual das amostras, entre 100 °C e 350 °C caracteriza-se pela degradação dos TEMs



**Figura 3.15:** Análise de TGA da amostra #28 (a) e da amostra #33 (b).

e entre 350 °C e 600 °C ocorre a degradação da resina de MF. Na tabela 3.14 estão resumidos os resultados das análises efectuadas aos brancos (TEMs e MF) e às amostras #28 e #33, onde  $T_p$  é a temperatura de pico da curva DTG,  $\Delta m_x$  é a variação de massa percentual na zona X e  $m_r$  é a massa percentual residual.

**Tabela 3.14:** Dados relevantes retirados das curvas termoanalíticas apresentadas nas figuras 3.14 e 3.15.

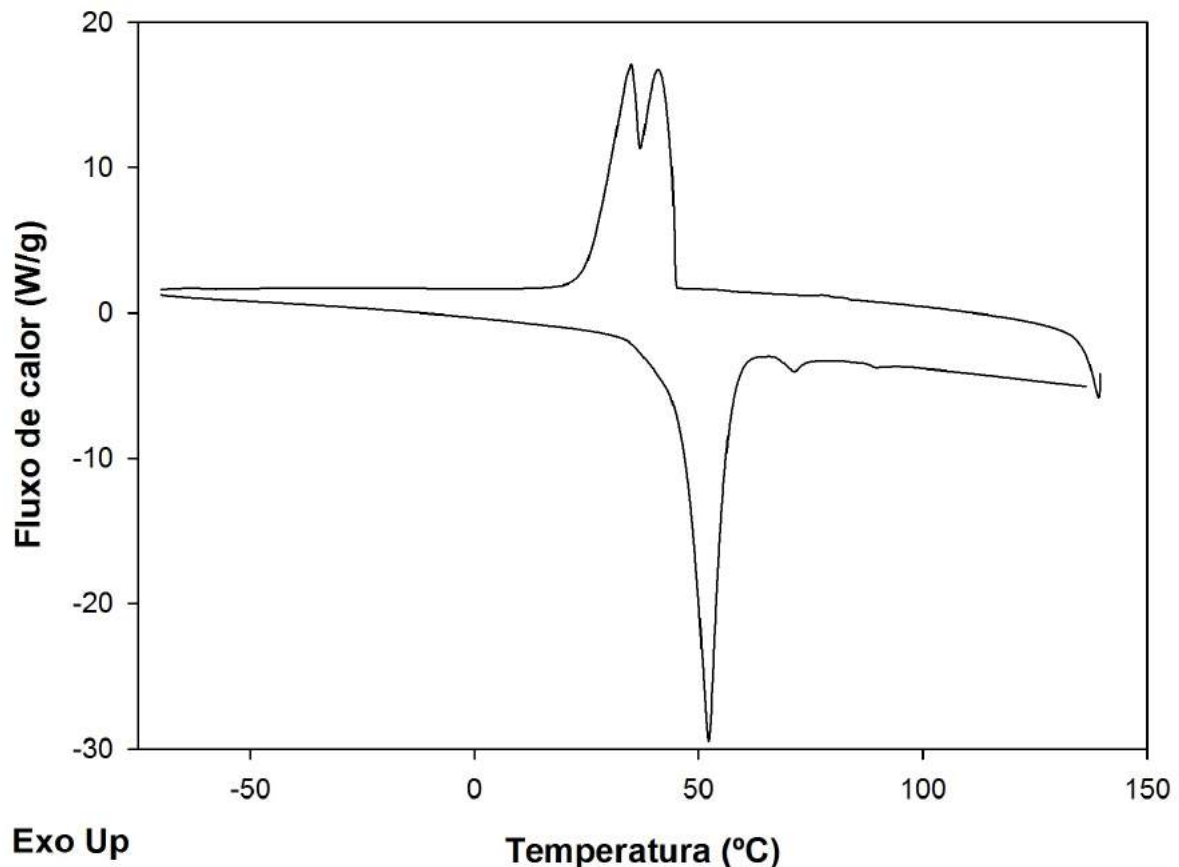
Amostra	$T_p$ (°C)	$\Delta m_A$ (%)	$\Delta m_B$ (%)	$\Delta m_C$ (%)	$m_r$ (%)
TEMs	186	0,46	98,99	0,03	0,49
MF	372/396	7,55	13,78	59,61	19,06
#28	409	6,16	33,11	47,17	13,56
#33	179	2,24	59,59	25,33	12,84

O termograma representado na figura 3.15 (a) revela relativamente à figura 3.15 (b) uma perda bastante menor de TEMs na zona B (figura 3.15 (a) 33,11% vs figura 3.15 (b) 59,59%). A diferença entre os resultados deve-se a uma maior quantidade de TEMs na amostra #33 do que na amostra #28. Em ambas as análises se prova a presença de resina de MF, com a presença do degrau característico a aproximadamente 400°C.



### Propriedades térmicas das microcápsulas

O comportamento térmico dos TEMs e das amostras #28 e #33 foi estudado usando DSC. Na figura 3.16 está presente o gráfico correspondente aos TEMs.



**Figura 3.16:** Gráfico relativo à análise DSC dos TEMs.

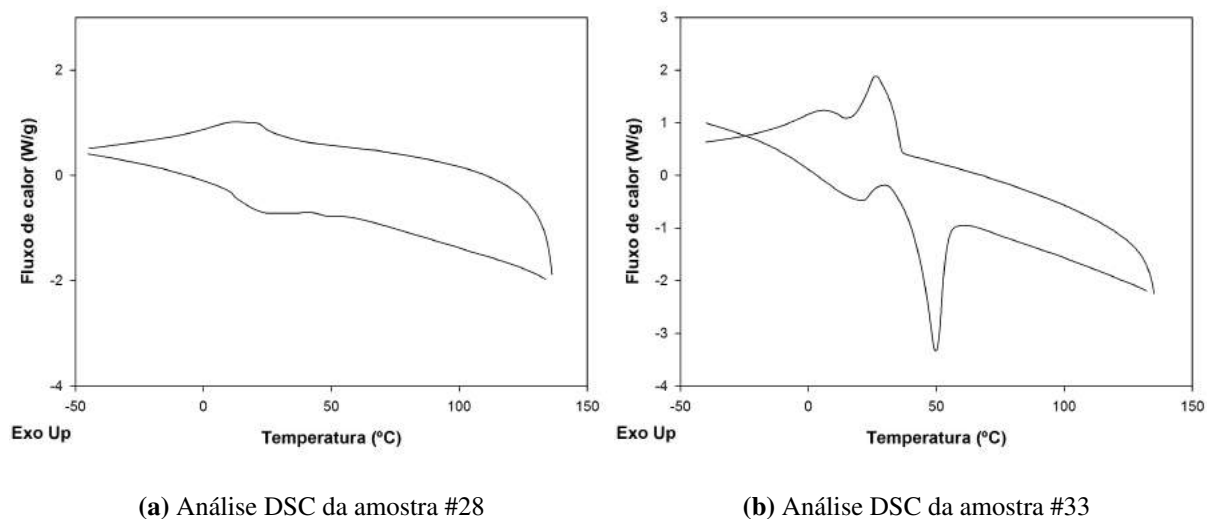
No processo de cristalização (exotérmico) é possível observar dois picos. Segundo Carreto et al. (2002), os álcoois de cadeia longa (p. ex. 1-hexadecanol, 1-tetradecanol, 1-octadecanol) caracterizam-se por apresentar duas transições intercalares durante a mudança de fase líquido-sólido, uma líquido-sólido e outra sólido-sólido. A primeira transição é caracterizada por dar origem a cristais com uma geometria de organização hexagonal e com liberdade rotacional das cadeias (fase  $\alpha$ ) (Tang et al., 2010). Com a diminuição da temperatura é apresentado um segundo pico, justificado pela transição de fase sólido-sólido. Esta transição é caracterizada pela reorganização dos cristais de uma geometria hexagonal para uma geometria ortorrômbica, sem liberdade rotacional das cadeias (fase  $\beta$ ) (Carreto et al., 2002). Os TEMs fundem e apresentam as duas fases de cristalização a aproximadamente 52 °C, 41 °C e 35 °C,



respectivamente. O calor latente, medido durante as transições de fase, é de  $183,5 \text{ J g}^{-1}$  durante a fusão e de  $184,5 \text{ J g}^{-1}$  durante a cristalização. Este valor é bastante próximo do valor da parafina, material normalmente usado em PCMs, que se encontra citado como estando disponível comercialmente entre os 189 e os  $210 \text{ J g}^{-1}$  (Sharma et al., 2009).

Comparando as duas curvas, endotérmica (fusão) e exotérmica (cristalização), é perceptível à qual temperatura se dá o início do processo de cristalização ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) está distante da temperatura à qual se finaliza a fusão ( $61 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas duas temperaturas devem coincidir em sistemas ideais, no quais não há histerese. Segundo Carreto et al. (2002), a histerese pode ser diminuída se a taxa à qual é feita a análise DSC ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) for diminuída.

A partir da análise dos TEMs realizou-se a análise comparativa com as amostras #28 e #33. Na figura 3.17 estão presentes os gráficos relativos à análise DSC de cada uma delas.



**Figura 3.17:** Curvas dos gráficos da análise DSC da amostra #28 (a) e da amostra #33 (b).

A amostra #28 (3.17 (a)) não dá sinal evidente da ocorrência de eventos térmicos, corroborando a conclusão de que o encapsulamento ocorreu de forma ineficiente (também não apresenta termocromismo). Quando se observa a figura 3.17 (b), relativa à amostra #33, são visíveis numa avaliação primária eventos térmicos associados a mudanças de fase. Relativamente ao gráfico da figura 3.16, é evidente que os picos, tanto de fusão como de cristalização, são bastante menos intensos. A amostra #33 funde a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , valor próximo do valor dos TEMs, enquanto no processo de cristalização difere bastante do mesmo. A cristalização é iniciada a uma temperatura mais baixa ( $36 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e prolonga-se por muito mais tempo. Os dois picos, característicos dos álcoois de cadeia longa, são identificados a  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  (transição líquido-sólido) e  $6 \text{ }^\circ\text{C}$  (transição sólido-sólido). A diferença face à curva de DSC dos TEMs pode, eventualmente, dever-se ao facto de a formação e rearranjo dos cristais estar

dificultada pela matriz polimérica e/ou a resistência à transferência de calor por parte da resina ser tão elevada que provoque este efeito. A segunda hipótese levanta contudo, algumas dúvidas, já que o processo de fusão ocorre normalmente, quando comparado com o comportamento dos TEMs (gráfico 3.16). A fenómeno de histerese está mais uma vez presente. Este efeito pode ser agravado pela facto de a taxa de variação da temperatura ao longo do teste ser demasiado elevada ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ) (Carreto et al., 2002).

A percentagem de encapsulação pode ser medida de forma indirecta e aproximada a partir da fórmula 3.3 citada em Wu et al. (2014), em que  $P_{TEMs}$  é a percentagem de encapsulação dos TEMs,  $\Delta H_{microTEMs}$  a entalpia medida através da análise DSC dos TEMs encapsulados e  $\Delta H_{TEMs}$  a entalpia medida dos TEMs.

$$P_{TEMs} = \frac{\Delta H_{microTEMs}}{\Delta H_{TEMs}} \times 100 \quad (3.3)$$

Na tabela 3.16 estão resumidos os dados referentes aos TEMs, à amostra #33 e à percentagem de encapsulamento.

**Tabela 3.16:** Dados térmicos dos TEMs e da amostra #33 e percentagem de encapsulamento.

Amostra	$\Delta H_f$ ( $J\ g^{-1}$ )	$P_{TEMs}$ (%)	$T_{crystalização_{inicial}}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{fusão_{final}}$ ( $^{\circ}C$ )
TEMs	183,5	-	45 $^{\circ}C$	60 $^{\circ}C$
#33	15,3	8,4	36 $^{\circ}C$	55 $^{\circ}C$

A variação de entalpia foi medida no processo de fusão.

A percentagem de encapsulamento da amostra #33 (8,4%) é bastante baixa, o que sugere que existem etapas na síntese das partículas poliméricas que não foram realizadas com sucesso.

### 3.3.2 Polimerização radicalar

A tentativa de encapsulação a partir de resinas de MF não teve a eficiência esperada. Assim, equacionou-se testar outra forma de encapsulamento, a polimerização radicalar. Uma das maiores motivações desta abordagem é o facto de não ser necessário realizar variações de parâmetros como o pH, no meio reaccional, para que seja efectuada a polimerização. Os monómeros escolhidos foram o metilmetacrilato, o estireno e uma mistura entre o acrilato de laurilo e o metacrilato de isobornilo.

#### 3.3.2.1 Polimetilmetacrilato

Neste tópico está descrito o resultado da tentativa de realizar a microencapsulação dos TEMs com metacrilato de metilo, monómero orgânico, muito usado a nível industrial (p. ex. produção de acrílico). A sua utilização é citada sobretudo na microencapsulação de PCMs (Alay et al., 2011; Sari et al., 2010). Assim, pretendeu estudar-se a reprodutibilidade destes resultados para os TEMs. A realização destas experiências seguiram o procedimento descrito em 2.2.5.

Devido ao carácter orgânico do monómero e à sensibilidade dos TEMs em emulsão, no momento da mistura da emulsão com o monómero, a cor poderia ser afectada, devido à deslocação do monómero para as micelas onde se encontram os TEMs. Quando se adicionou à emulsão o metilmetacrilato, a cor foi pouco afectada e seguiu-se a polimerização. No fim da reacção foi obtido um material granular de cor azul clara que não apresenta termocromismo. Embora não mude de cor, pretendeu perceber-se se a síntese produziu cápsulas. Na figura 3.18 está a imagem de SEM da amostra resultante.

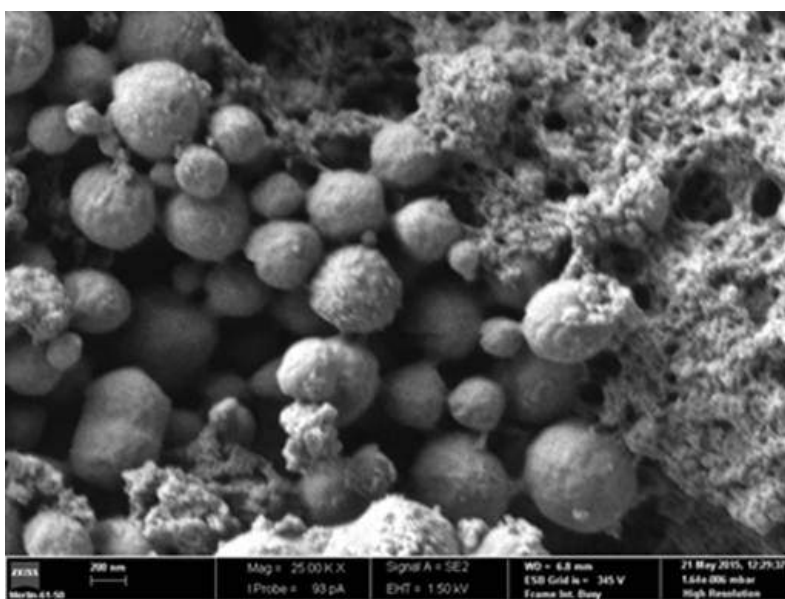


Figura 3.18: Imagem de SEM da amostra #41, sob uma ampliação de 25000x.

É possível comprovar a existência de cápsulas, neste caso à escala nano, contudo não foi atingido o objectivo de produzir partículas termocrómicas. Assim, é possível que esta solução possa ser usada para PCMs, conforme citado na literatura, não sendo viável para TEMs.

### 3.3.2.2 Poliestireno

A motivação deste trabalho (síntese de microcápsulas poliméricas termocrómicas) e o conhecimento adquirido através da literatura, onde é citada a realização da microencapsulação a partir do monómero estireno, na forma de homopolímero (Sánchez et al., 2007) ou copolímero com metilmetacrilato (Sánchez-Silva et al., 2010), levou a que fosse realizado um ensaio para testar a viabilidade da sua utilização na encapsulação de materiais termocrómicos. Na figura 3.19 estão presentes duas figuras relativas a uma emulsão com TEMs antes de ser adicionado o estireno **(a)** e outra após ser adicionado o estireno **(b)**.



**(a)** Emulsão antes de ser colocado o estireno



**(b)** Emulsão após ser colocado o estireno

**Figura 3.19:** Figuras relativas a uma emulsão dos TEMs antes **(a)** e depois **(b)** de ser colocado o monómero estireno.

Antes de colocar o estireno (figura 3.19 **(a)**), a emulsão apresenta-se estável e com carácter termocrómico. Assim que é colocado o monómero, a cor azul passa a branca à mesma temperatura (figura 3.19 **(b)**) e a emulsão deixa de efectuar qualquer mudança de cor. Esta situação indica a existência de uma perturbação da fase orgânica pelo monómero (que tem uma tendência natural para se deslocar para esta fase). Este facto inviabiliza a utilização do estireno para

microencapsulação de TEMs.

### **3.3.2.3 Acrilato de laurilo/ metacrilato de isobornilo**

A utilização do copolímero acrilato de laurilo/metacrilato de isobornilo teve como objectivo analisar a possibilidade de utilização de um monómero, que devido à sua longa cadeia alifática em conjunto com um grupo acrilato, se dispusesse na interface óleo-água, polimerizando a partir do grupo acrilato, aliado às boas características térmicas e mecânicas do metacrilato de isobornilo. Ao adicionar estes monómeros foi visível que existia uma desestabilização do sistema termocrómico, provada pela perda de coloração, o que levou a que não se realizasse a polimerização. Assim, eliminou-se a continuação de testes com estes monómeros.

### 3.3.3 Preparação de TEMs para polimerização por método físico: TEMs liofilizados

Os resultados provenientes das tentativas de encapsulamento dos TEMs por via química (com MF, PMMA, PSt) ficaram aquém do esperado, pois não resultaram na produção de micropartículas com as especificações propostas (alto contraste entre estados de coloração e rapidez na mudança de um estado para outro e vice-versa). Foi equacionada uma nova abordagem, preparar a partir da emulsão um material granular pronto a ser revestido.

Os TEMs em emulsão (figura 3.4) apresentam um excelente comportamento termocrómico. Como tal, seria vantajoso preparar os TEMs para um encapsulamento através de um método físico a partir da emulsão. Como forma de retirar a água, efectuou-se o processo de liofilização (sublimação da água quando sujeita a condições de pressão e temperatura adequadas ( $T=-43\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=0,35\text{ mbar}$ ). Na figura 3.20 estão presentes os TEMs liofilizados.



(a) TEMs liofilizados sujeitos a  $T < T_T$

(b) TEMs liofilizados sujeitos a  $T > T_T$

**Figura 3.20:** Figuras relativas aos TEMs liofilizados sujeitos a  $T < T_T$  (a) e a  $T > T_T$  (b).

O processo de liofilização origina um material que apresenta um contraste muito alto (azul escuro/transparente) entre estados de coloração e uma grande velocidade de mudança de cor, na forma de um material granular. Do ponto de vista do termocromismo este é o material com melhor desempenho.

A grande vantagem dos TEMs liofilizados face aos TEMs sintetizados na secção 3.1, é que os primeiros se encontram na forma de um pó, apresentando maior facilidade de encapsulamento físico. Testou-se a viabilidade do revestimento dos TEMs liofilizados por métodos físicos, através da tentativa de síntese de filmes de BOPSIL<sup>®</sup> 1, um elastómero à base de sili-

cones com TEMs liofilizados. O procedimento experimental utilizado está descrito na secção 2.2.6. O BOPSIL<sup>®</sup> 1 é diluído e colocado numa superfície. Quando o solvente evapora, o silicone reticula devido à humidade do ar e organiza-se sob a forma de um filme. Nessa solução têm de estar presentes os TEMs liofilizados, sem que o solvente interfira no seu comportamento termocrómico. Foram testados alguns solventes para saber quais não interferiam com o material liofilizado. Na tabela 3.17 estão presentes os solventes testados e os respectivos resultados.

**Tabela 3.17:** Testes com solventes orgânicos em contacto com TEMs liofilizados.

<b>Solvente</b>	<b>Resultado em contacto com TEMs liofilizados</b>
Acetato de n-butilo	TEMs perdem a cor azul instantaneamente e não solubilizam
Éter de petróleo	TEMs permanecem azuis e não solubilizam
Ciclopentil metil éter	TEMs perdem a cor azul e solubilizam facilmente
terc-Butanol	TEMs perdem a cor azul e solubilizam facilmente
Acetato de etilo	TEMs perdem a cor azul e solubilizam facilmente

Os testes foram efectuados colocando aproximadamente 30 mg de TEMs liofilizados em contacto com 1 ml de solvente sob agitação.

Dos solventes testados, só em éter de petróleo os TEMs permaneceram azuis e dispersos. O éter de petróleo conseguiu solubilizar também o BOPSIL<sup>®</sup> 1. Assim, testou-se a síntese de um filme termocrómico. A realização deste teste foi efectuada com sucesso, uma vez que as partículas de TEMs, embora mal dispersas pelo filme, permaneceram e responderam ao estímulo da temperatura. A desvantagem desta síntese, é que onde só foi colocado o BOPSIL<sup>®</sup> 1 e os TEMs, é que o silicone apresenta propriedades mecânicas que não corresponderam ao que era desejado, sobretudo quando se aumentava a temperatura (material bastante flexível, alta plasticidade). Desta forma, foi equacionada a junção à mistura silicone/TEMs de um reticulante, por forma a que o filme se tornasse mais rígido. A rigidez do material foi obtida, contudo o reticulante destruía os TEMs liofilizados tornando-os incolores. Não se prosseguiram testes com outros materiais nesta abordagem, contudo é perceptível que os TEMs são bastante sensíveis quando em contacto com outros materiais.

# Capítulo 4

## Conclusões

O objectivo proposto neste trabalho de dissertação de mestrado passou por preparar micro-partículas poliméricas termocrómicas. Para atingir este objectivo teve de efectuar-se um estudo aprofundado sobre as várias etapas inerentes ao processo de produção, nomeadamente sobre a síntese dos TEMs, a produção de uma emulsão estável de TEMs em água e a polimerização.

Os TEMs foram sintetizados através da mistura entre CVL/BA/HD, numa proporção mássica de 1:2:50, respectivamente, dando origem a um material termocrómico de alto contraste entre estados de coloração, com uma velocidade de mudança de estado rápida e estável ao longo do tempo. Esta mistura apresenta as propriedades características desejadas para um material termocrómico. Do estudo efectuado foi possível concluir que o rácio molar BA:CVL deve estar compreendido entre 4-6, como forma de não ser anulado o efeito termocrómico. Das experiências efectuadas com alteração do solvente foi possível observar que o desempenho dos materiais termocrómicos é bastante afectado (contraste e velocidade de mudança de cor) e, assim, que a utilização deste tipo de materiais não é favorável.

A optimização da emulsão dos TEMs foi realizada a partir da análise da influência de alguns parâmetros, tais como o rácio TEMs em água, a escolha de surfactante, o tempo e a velocidade de homogeneização e a utilização de co-surfactante. Através do estudo de vários rácios de TEMs em água foi possível concluir que existe um compromisso entre a quantidade de TEMs em água, a coloração e a viscosidade. Quando se sintetiza uma emulsão com uma carga de TEMs baixa (0,5% (m/m)), surge uma emulsão com baixa viscosidade e coloração fraca (azul clara). Conforme se aumenta a concentração de TEMs em água (7% (m/m)) a cor transforma-se num azul cada vez mais escuro, contudo a viscosidade aumenta e a polimerização é bastante difícil abaixo da  $T_T$ . No que diz respeito à escolha de surfactantes, foram utilizados maioritariamente dois tipos, iónicos e não-iónicos. As emulsões realizadas com surfactante não iónico apresentavam boa estabilidade, contudo o estado colorido caracteriza-se por ser azul claro, sendo a coloração dos TEMs (azul escura) afectada. No caso da utilização maioritária



de surfactantes iónicos, a emulsão é um material azul escuro à temperatura ambiente, muito próximo da coloração dos TEMs. Além disso, a utilização de surfactantes iónicos é uma vantagem no processo de polimerização *in situ*. Desta forma, a inclusão de surfactantes iónicos na produção da emulsão de TEMs em água é preferencial.

A etapa de polimerização por via química foi dividida em duas vias principais, a polimerização *in situ* (com MF) e a polimerização radicalar (com PMMA, PSt).

A polimerização *in situ* é iniciada com a síntese do pré-polímero sob condições de pH e temperatura de 8,8 e 88 °C durante 60 minutos. Existem dois parâmetros que funcionam como forças motriz para que ocorra a formação de microcápsulas: o pH e a temperatura. Do estudo da variação do pH na emulsão verificou-se que não existe inibição do comportamento termocrómico, ou seja, esta variação não é responsável pelo término do efeito termocrómico (caso este efeito exista) após o processo de polimerização. No processo de polimerização com MF foram alterados alguns parâmetros como o rácio de pré-polímero relativamente aos TEMs, o pH, a temperatura ou a forma de colocação do pré-polímero no reactor. Destas variações resultaram diferenças significativas nos resultados das sínteses, sobretudo na forma de colocação do pré-polímero no reactor. A síntese de uma amostra com comportamento termocrómico (amostra #33) ocorreu a partir de uma mudança da forma de colocação da resina no reactor (faseadamente ao longo do tempo), com a utilização de um rácio MF/TEMs de 2,5, a pH 6 e temperatura 70 °C. Através da análise de SEM à amostra #33 é possível observar microcápsulas agregadas, com forma esférica e uma superfície regular. A análise FTIR confirma a presença de material termocrómico, bem como de resina de MF na amostra. A análise TGA confirmou a estabilidade térmica da resina MF até aproximadamente 400°C. A percentagem de material encapsulado foi de 8,4%.

A polimerização radicalar não apresentou bons resultados dado que o efeito termocrómico deixa de existir.

Como alternativa aos métodos químicos experienciou-se outra abordagem para o mesmo fim, o encapsulamento através de um método físico, preparando os TEMs na forma de um material granular por liofilização da emulsão. O teste realizado com BOPSIL® 1 indica que é possível revestir os TEMs liofilizados sem afectar o comportamento termocrómico, utilizando éter de petróleo como solvente.

# Capítulo 5

## Trabalho futuro

Inicialmente, o autor sugere como trabalho futuro, que seja estudado de forma mais aprofundada, o efeito da colocação do pré-polímero faseadamente.

Para a preparação de TEMs devem testar-se diferentes álcoois de cadeia longa no papel de solvente (1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-octadecanol) ou combinações dos mesmos, com o objectivo de procurar obter materiais termocrómicos com diferentes  $T_T$ , bem como estudar o efeito da variação destes solventes relativamente ao contraste entre estados de coloração, velocidade de mudança de cor e estabilidade ao longo do tempo. É pertinente ainda testarem-se diferentes quantidades de desenvolvedor de cor (BA) e a influência da substituição do BA por outras moléculas, como o galato de laurilo.

Para a estabilização da emulsão dos TEMs em água deve testar-se estireno anidrido maleico (SMA) como estabilizante pois é bastante citado na literatura relativa a PCMs.

Relativamente à etapa de polimerização, é importante focar o trabalho futuro no estudo das causas da perda de termocromismo após a polimerização *in situ*. Devido à inviabilidade da polimerização radicalar, os processos físicos de microencapsulação são mais promissores e devem ser estudados, pois durante todo o procedimento não se sujeitam os TEMs a tantos processos que possam anular o efeito termocrómico.



# Bibliografia

- Alay, S., Alkan, C., and Göde, F. (2011). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics. *Thermochimica Acta*, 518(1–2):1 – 8.
- Alic, B., Sebenik, U., and Krajnc, M. (2012). Microencapsulation of butyl stearate with melamine-formaldehyde resin: effect of decreasing the ph value on the composition and thermal stability of microcapsules. *Express Polymer Letters*, 6(10):826–836.
- Bamfield, P. and Hutchings, M. (2010). *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- Brown, E. (2001). *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. Springer.
- Carraher, C. (2003). *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition*. Undergraduate chemistry. Taylor & Francis.
- Carreto, L., Almeida, A. R., Fernandes, A. C., and Vaz, W. L. (2002). Thermotropic mesomorphism of a model system for the plant epicuticular wax layer. *Biophysical journal*, 82(1):530–540.
- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*.
- Daltin, D. (2011). *Tensioativos - Química, propriedades e aplicações*. Edgard Blucher.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., and Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EDIPUCRS.
- Dominguez, A., Fernandez, A., Gonzalez, N., Iglesias, E., and Montenegro, L. (1997). Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques. *Journal of Chemical Education*, 74(10):1227.

- Ebewele, R. (2000). *Polymer Science and Technology*. Taylor & Francis.
- Egerton, R. (2006). *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media.
- Farn, R. (2006). *Chemistry and Technology of Surfactants*. Wiley.
- Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley.
- Ghosh, S. (2006). *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation*. Wiley.
- Goodwin, J. (2009). *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. Wiley.
- Gopala Krishna, A., Raj, G., Bhatnagar, A. S., Prasanth Kumar, P., and Chandrashekar, P. (2010). Coconut oil: chemistry, production and its applications-a review. *Indian Coconut Journal*.
- Gulrajani, M. (2013). *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*. Woodhead Publishing Series in Textiles. Elsevier Science.
- Haines, P. and of Chemistry (Great Britain), R. S. (2002). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. RSC paperbacks. Royal Society of Chemistry.
- Hwang, J.-S., Kim, J.-N., Wee, Y.-J., Yun, J.-S., Jang, H.-G., Kim, S.-H., and Ryu, H.-W. (2006). Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 11(4):332–336.
- ICI Americas, i. (1984). The hlb system: A time-saving guide to emulsifier selection. [http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76\\_Book\\_HLB\\_ICI.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76_Book_HLB_ICI.pdf). Consultado em: 17/10/2014.
- Jamekhorshid, A., Sadrameli, S., and Farid, M. (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (pcms) as a thermal energy storage (tes) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31(0):531 – 542.
- Khakzad, F., Alinejad, Z., Shirin-Abadi, A., Ghasemi, M., and Mahdavian, A. (2014). Optimization of parameters in preparation of pcm microcapsules based on melamine formaldehyde through dispersion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 292(2):355–368.
- Khan, A. M. and Shah, S. S. (2008). Determination of critical micelle concentration (cmc) of sodium dodecyl sulfate (sds) and the effect of low concentration of pyrene on its cmc using origin software. *JOURNAL-CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN*, 30(2):186.

- Krajnc, M., Alic, B., and Sebenik, U. (2012). Microencapsulation of butyl stearate with melamine-formaldehyde resin: Effect of decreasing the ph value on the composition and thermal stability of microcapsules. *eXPRESS Polymer Letters*, 6(10):826–836.
- Kulčar, R., Friškovec, M., Hauptman, N., Vesel, A., and Gunde, M. K. (2010). Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes and Pigments*, 86(3):271 – 277.
- Lee, H. Y., Lee, S. J., Cheong, I. W., and Kim, J. H. (2002). Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of ph and melamine-formaldehyde molar ratio. *Journal of Microencapsulation*, 19(5):559–569. PMID: 12433300.
- Li, F., Song, Y., and Zhao, Y. (2010). *Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning*. INTECH Open Access Publisher.
- M. Burkinshaw, S., Griffiths, J., and D. Towns, A. (1998). Reversibly thermochromic systems based on ph-sensitive functional dyes. *J. Mater. Chem.*, 8:2677–2683.
- Ma, Y. and Zhu, B. (2009). Research on the preparation of reversibly thermochromic cement based materials at normal temperature. *Cement and Concrete Research*, 39(2):90 – 94.
- Ma, Y., Zhu, B., and Wu, K. (2001). Preparation and solar reflectance spectra of chameleon-type building coatings. *Solar Energy*, 70(5):417 – 422.
- MacLaren, D. and White, M. (2005). Design rules for reversible thermochromic mixtures. *Journal of Materials Science*, 40(3):669–676.
- MacLaren, D. C. and White, M. A. (2003a). Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system. *J. Mater. Chem.*, 13:1701–1704.
- MacLaren, D. C. and White, M. A. (2003b). Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. *J. Mater. Chem.*, 13:1695–1700.
- Merline, D. J., Vukusic, S., and Abdala, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer journal*, 45(4):413–419.
- Mittal, V. (2013). *Encapsulation Nanotechnologies*. Wiley.
- Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles – an overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11–12):1536 – 1550.
- Myers, D. (2005). *Surfactant Science and Technology*. Wiley.

- Nicolet, T. (2001). Introduction to fourier transform infrared spectrometry.
- Rahman, H. I. H. A. (2000). The chemistry of coconut oil. *Bruneiana: Anthology of Science Articles*, 1:9–15.
- Rosen, M. and Kunjappu, J. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley.
- Rouessac, F. and Rouessac, A. (2013). *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. John Wiley & Sons.
- Sarı, A., Alkan, C., and Karaipekli, A. (2010). Preparation, characterization and thermal properties of pmma/n-heptadecane microcapsules as novel solid–liquid micropcm for thermal energy storage. *Applied Energy*, 87(5):1529–1534.
- Sasol (2010). Isofol® c12-c32 defined branched guerbet alcohols. <http://www.sasoltechdata.com/tds/ISOFOl.pdf>. Consultado em: 20/11/2014.
- Seeboth, A. and Löttsch, D. (2013). *Thermochromic and Thermotropic Materials*. Pan Stanford.
- Seeboth, A., Löttsch, D., and Limited, R. T. (2008). *Thermochromic Phenomena in Polymers*. Smithers Rapra Updates Series. Smithers Rapra.
- Shan, X., Wang, J., Zhang, X., and Wang, X. (2009). Formaldehyde-free and thermal resistant microcapsules containing n-octadecane. *Thermochimica Acta*, 494(1–2):104 – 109.
- Sharma, A., Tyagi, V., Chen, C., and Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2):318 – 345.
- Sánchez, L., Sánchez, P., de Lucas, A., Carmona, M., and Rodríguez, J. (2007). Microencapsulation of pcms with a polystyrene shell. *Colloid and Polymer Science*, 285(12):1377–1385.
- Sánchez-Silva, L., Rodríguez, J. F., Romero, A., Borreguero, A. M., Carmona, M., and Sánchez, P. (2010). Microencapsulation of {PCMs} with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chemical Engineering Journal*, 157(1):216 – 222.
- Su, J.-F., Wang, L.-X., and Ren, L. (2007). Synthesis of polyurethane micropcms containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1–3):268 – 275.

- Tang, H., MacLaren, D. C., and White, M. A. (2010). New insights concerning the mechanism of reversible thermochromic mixtures. *Canadian Journal of Chemistry*, 88(11):1063–1070.
- Tang, X., Li, W., Zhang, X., and Shi, H. (2014). Fabrication and performances of microencapsulated n-alkanes with copolymers having n-octadecyl side chains as shells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(4):1678–1687.
- Thies, C. (2002). *Microencapsulation*. John Wiley & Sons, Inc.
- Weast, R. and Grasselli, J. (1989). *Handbook of data on organic compounds*. Number vol. 1 in Handbook of Data on Organic Compounds. CRC Press.
- Wu, Z., Ma, X., Zheng, X., Yang, W., Meng, Q., and Zheng, Z. (2014). Synthesis and characterization of thermochromic energy-storage microcapsule and application to fabric. *Journal of the Textile Institute*, 105(4):398–405.
- Xin, C., Tian, Y., Wang, Y., and Huang, X. (2013). Effect of curing temperature on the performance of microencapsulated low melting point paraffin using urea-formaldehyde resin as shell. *Textile Research Journal*, 84(8):831–839.
- Xing, J., Tan, Z., Shi, Q., Tong, B., Wang, S., and Li, Y. (2008). Heat capacity and thermodynamic properties of 1-hexadecanol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(2):375–380.
- Yin, D., Ma, L., Geng, W., Zhang, B., and Zhang, Q. (2015). Microencapsulation of n-hexadecanol by in situ polymerization of melamine–formaldehyde resin in emulsion stabilized by styrene–maleic anhydride copolymer. *International Journal of Energy Research*, 39(5):661–667.
- Zhu, C. and Wu, A. (2005). Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. *Thermochimica Acta*, 425(1–2):7–12.