MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASES APLICADOS NO DESIGN DE TECIDOS INTELIGENTES

XXVI PRÊMIO JOVEM CIENTISTA Tema: Inovação Tecnológica nos Esportes

Linha de pesquisa: Tecnologias têxteis com a geração de "tecidos inteligentes" aplicados aos esportes

AUTORA: PRISCILA ARIANE LOSCHI

http://lattes.cnpq.br/4014122529177771

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. ELIANE AYRES

http://lattes.cnpq.br/1370798140664840

INSTITUIÇÃO DE VÍNCULO

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS (**UEMG**)

UNIDADE: ESCOLA DE DESIGN

ENDEREÇO: AV. ANTÔNIO CARLOS, 7545

BAIRRO SÃO LUIZ

BELO HORIZONTE – MG

CEP: 31270-010

TEL: 31 3439 6520

E MAIL: escola.design@uemg.br

INSTITUIÇÕES EXECUTORAS

UEMG E UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)

UNIDADE: ESCOLA DE ENGENHARIA

ENDEREÇO: AV. ANTÔNIO CARLOS, 6627

CAMPUS PAMPULHA

BELO HORIZONTE – MG

CEP: 31270-901

TEL: 31 3409 6520

E MAIL: rorefice@demet.ufmg.br

1. INTRODUÇÃO

Quando a temperatura do corpo se afasta mais de 3^oC da sua temperatura ideal, o corpo humano não se sente confortável. A principal finalidade do design de vestuário é proteger a pele do usuário de aumentos ou quedas excessivas da temperatura. Seria ideal se em alta temperatura o excesso de calor produzido pela pessoa pudesse ser estocado no vestuário e quando a temperatura começasse a cair esse mesmo calor pudesse ser liberado. Materiais de mudança de fases (PCM) têm a função de regular as flutuações de temperatura. Eles absorvem ou liberam calor sem que sua temperatura sofra qualquer variação.

O PCM é uma substância com alto calor de fusão que quando muda de fase em determinada temperatura, é capaz de armazenar ou liberar grande quantidade de energia [1]. Inicialmente materiais deste tipo comportam-se como materiais de armazenagem convencionais sensíveis ao calor (SHS), isto é, à medida que há absorção de calor a temperatura do material se eleva. Ao contrário do SHS, entretanto, quando PCMs alcançam a temperatura na qual ocorre a mudança de fases, eles absorvem grandes quantidades de calor à temperatura praticamente constante. O PCM continua a absorver calor sem variar a temperatura até que a mudança de fases tenha ocorrido completamente. Quando a temperatura ambiente nas vizinhanças do material cai, o PCM retorna para o estado inicial liberando seu calor latente armazenado.

A mudança de fases pode ocorrer nas seguintes formas: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás e vice versa, sendo sólido-líquido a mais utilizada [1]. Para que um material possa ser empregado para armazenagem de calor latente (PCM) é preciso que possua propriedades: termodinâmicas, cinéticas e químicas bem específicas [1]. A Figura 1 representa diferentes tipos de materiais que podem ser utilizados como PCMs.



Figura 1. Classificação de PCMs Fonte: A. Sharma e colaboradores [1].

O termograma de aquecimento, obtido através de calorimetria exploratória diferencial, para a fusão de um PCM está ilustrado no esquema da Figura 2.



Figura 2. Esquema de termograma de DSC para aquecimento de PCM. Fonte: Mondal e colaboradores [2].

Os PCMs que mudam de fase em uma faixa de temperatura ligeiramente acima e abaixo da temperatura da pele humana são adequados para aplicação em têxteis. Esta propriedade é interessante para aplicação em tecidos termo reguláveis que podem ser utilizados em roupas apropriadas para diversas atividades esportivas. Neste caso o tecido deve proporcionar o equilíbrio entre o calor gerado pelo corpo e o calor liberado para o ambiente enquanto se pratica a atividade física (Figura 3). Roupas para escalada, ciclismo e corrida são alguns exemplos dessa utilização.



Figura 3. Esquema ilustrativo da atuação de PCMs.

A incorporação de PCMs na matriz têxtil pode ser feita através da incorporação do PCM nas fibras têxteis, aplicação de um revestimento polimérico contendo o PCM no substrato têxtil ou recobrimento do substrato têxtil com um filme polimérico fino através de laminação [2].

Uma vez que o processo de mudança de fases é dinâmico, os materiais mudam constantemente de um estado para outro dependendo do nível de atividade do corpo e da temperatura exterior. Portanto, qualquer que seja a técnica de incorporação na matriz têxtil, o PCM de transição de fases sólidolíquido precisa de alguma forma de encapsulamento para evitar o vazamento da forma líquida.

PCMs podem ser protegidos quando encapsulados em microcápsulas poliméricas com morfologia do tipo núcleo-casca (Fig.4).



Figura 4. Microcápsulas com morfologia tipo núcleo-casca. Material térmico dissolvido no núcleo.

Segundo Mondal [2], os custos para o encapsulamento, a falta de estabilidade durante o uso e a dificuldade de incorporação das cápsulas na estrutura têxtil além da redução do calor de fusão e condutividade térmica do PCM foram citados como limitações. Além disso, tais cápsulas adicionam "peso morto" ao material ativo.

O polietileno glicol (PEG) é um dos materiais de mudança de fase (PCM) mais estudados. Ele possui temperatura de fusão que abrange uma faixa entre 3,2°C e 68,7°C dependendo de sua massa molar além de um valor alto de entalpia de mudança de fase [3]. Utilizando-se o PEG pode-se preparar um PCM com transição de fases do tipo sólido-sólido. Quando comparados com PCMs sólido-líquido, PCMs sólido-sólido sofrem pequena variação de volume, não necessitam de selagem e não gera líquido ou gás.

colaborador [4] propuseram Q. Cao е como alternativa ao encapsulamento do polietileno glicol (PEG), a utilização de um poliuretano hiper-ramificado, obtido com PEG, cuja transição de fases é do tipo sólidosólido. Basicamente os autores usaram como estratégia de síntese um prépolímero a base de PEG e MDI no qual fizeram a reação de extensão de cadeia com um poliéster hiper-ramificado. O bom resultado para o comportamento de armazenagem de energia do material obtido foi creditado à transição de fases reversível entre a fase amorfa e a fase cristalina dos segmentos macios de PEG. O segmento rígido do material, que serve de esqueleto, restringiu o movimento livre dos segmentos de PEG à temperatura mais alta. Portanto, o material se conservou no estado sólido durante a transição.

Em outro estudo, PEGs de diferentes massas molares foram impregnados em espuma comercial de poliuretano [5]. Neste processo, uma solução aquosa de PEG (30% em massa) foi misturada com solução aquosa de gliceraldeído (GA) (0,1 M) usado como ligante. A solução foi então gotejada sobre a amostra de espuma.

A análise de DSC dos compósitos PU-PEG revelou valores altos de entalpia em certos intervalos de temperatura indicando que a capacidade de absorção/liberação de calor das espumas de poliuretano foi aumentada com a incorporação de PEG. A análise térmica também comprovou que os materiais desenvolvidos continham PCMs ativos. A imobilização do PEG no interior da espuma evitou vazamento da fase líquida e por isso os autores propõem o método como uma alternativa promissora para aplicações industriais.

A pesquisa de W. Wang e colaboradores [6] envolveu a preparação de um compósito PEG (10.000)/sílica.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) mostraram o PEG disperso na rede de dióxido de silício sólido. Os resultados indicaram que o compósito permanecia sólido para teor de dióxido de silício maior que 15%. Neste caso, a sílica serviu de material de suporte para o PEG e proporcionou resistência estrutural suficiente para evitar que houvesse vazamento do PEG fundido.

Seguindo o mesmo princípio, J. Waschull e T. Gulemann [7] também desenvolveram um compósito com PEG (3400) e grãos de cerâmica porosa. A técnica consistiu em impregnar a cerâmica porosa com PEG e uma posterior selagem do grão. Os melhores resultados foram para o revestimento do grão com poliuretano obtido *in situ*. Isto é, selagem do grão com poliisocianato que ao reagir com o PEG produz a selagem de poliuretano. A Figura 5 mostra o resultado obtido pelos autores com grão de corderita impregnado com PEG e selado com poliuretano.



Figura 5. Grãos de corderita; esquerda: puro; meio: impregnado com PEG; direita: impregnado com PEG e revestido com poliuretano. Fonte: J. Waschull e T. Gulemann [7]

Q. Meng e J. Hu [8] utilizaram a própria definição de elastômero de poliuretano (TPU) para produzir o dispositivo de armazenagem de calor à base de PEG.

O PEG 3400 foi usado para construir os segmentos macios de um poliuretano (PU). A transição de fases de tais segmentos entre fase amorfa e fase cristalina foi responsável pela armazenagem e liberação de calor do PEG-PU. Os segmentos rígidos do PU serviram de ligações cruzadas físicas que restringiram o movimento dos segmentos macios de PEG. Como resultado, mesmo a uma temperatura acima do ponto de fusão de PEG o PEG-PU ainda se manteve sólido.

Chen e colaboradores [9] prepararam fibras ultrafinas de acetato de celulose (AC) e teores variados de PEG via eletrofiação. Neste caso, o AC atuou como material de suporte e matriz para formação das fibras tendo o PEG como PCM. As imagens das fibras de CA/PEG eletrofiadas foram apresentadas pelos autores conforme a ilustração da Figura 6.



Figura 6. Imagem das fibras CA/PEG obtidas por eletrofiação coletadas por: (a) folha de alumínio e (b) tambor rotatório.

Şentürk e colaboradores [10] prepararam PCMs com a forma estabilizada através da encapsulamento de PEG em matriz de celulose, agarose e quitosana, isto é, preparando blendas de PEG com tais polímeros. De acordo com os autores, as blendas conservaram suas formas quando o PCM sofreu a mudança de fase de sólido para líquido. Isto foi atribuído ao fato do PEG estar ligado a cada um dos polímeros naturais usados através de ligações de hidrogênio.

O objetivo desta pesquisa é produção de revestimento polimérico com a utilização do PEG como material de mudança de fases (PCM) para aplicação em tecidos termo reguláveis que podem ser utilizados em roupas apropriadas para diversas atividades esportivas.

O revestimento polimérico desenvolvido foi baseado na formação de complexos entre PEG (600, 1000 e 1450) e o poli(ácido itacônico) (PIA). A associação entre ácidos policarboxílicos e polímeros não iônicos via ligações de hidrogênio resulta na formação de complexos poliméricos [11]. Os ácidos mais comuns para preparar tais complexos são o ácido acrílico e o ácido metacrílico [11].

A principal vantagem do uso do ácido itacônico (IA) para substituir os ácidos mencionados é o fato que ele pode ser obtido a partir de fontes renováveis, isto é, a partir da fermentação de carboidratos tais como melaço de cana e amido hidrolisado [12]. Além disso, o IA é conhecido por sua propriedade de melhorar a fixação de cores nas fibras têxteis.

Até onde vai o nosso conhecimento, a presente pesquisa é o primeiro exemplo de utilização destes complexos poliméricos para essa aplicação. Tais complexos são amplamente usados para aplicações farmacêuticas [11].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Polietileno glicol (M_n 600, 1000 e 1450) (PEG), ácido itacônico (IA), tetra etileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) e persulfato de amônio (APS) foram adquiridos na Aldrich (Sigma-Aldrich, MO, USA). Os reagentes foram utilizados conforme recebidos, isto é, sem qualquer tratamento prévio de purificação.

2.2. Síntese do complexo

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 250 mL primeiramente adicionou-se água deionizada (DI). O balão foi colocado em agitador magnético e aquecido a 60°C. O PEG foi então adicionado aos poucos sob agitação. Após dissolução completa do PEG, o IA foi adicionado aos poucos seguido do TEGDMA sempre sob agitação. Após obtenção de uma solução completamente homogênea, adicionou-se APS. A solução foi mantida sob agitação em temperatura de 60°C por 24 h para polimerização do ácido itacônico e formação do complexo. A Tabela 1 mostra as quantidades usadas para obtenção de 100 g do complexo polimérico.

Tabela 1. Composições dos complexos sintetizados.

Amostras	DI	PEG	IA	TEGDM	APS
PCM 600, 1000, 1450	61,54	13,0	23,0	0,77	1,55

Todas as quantidades estão expressas em gramas.

2.3. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet modelo 6700. Os espectros foram obtidos com filmes secos utilizando-se a técnica de ATR (reflexão total atenuada) em que as amostras foram pressionadas contra um cristal de ZnSe. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras com uma resolução de 4 cm⁻¹.

2.4. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi realizada em uma termobalança Seiko-SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200 em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹. Foram utilizados pequenos pedaços dos filmes com cerca de 10 mg. O aquecimento foi efetuado a uma razão de 20 ⁰C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 900 ⁰C.

2.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial foram realizados utilizando-se um equipamento Seiko-SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200 sob atmosfera de nitrogênio.com vazão de 50 mL min⁻¹. Pequenas amostras, com as mesmas características daquelas usadas para os ensaios de TG, foram pesadas em um cadinho de alumínio o qual foi tampado. As amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento até 100 ⁰C (razão de aquecimento = 20 ⁰C min-1) para eliminação de eventuais voláteis residuais: Em seguida as amostras foram resfriadas até uma temperatura de aproximadamente -100 ⁰C. A partir desta temperatura as amostras foram aquecidas até 200 ⁰C usando-se a mesma razão de aquecimento.

2.6. Termografia de infravermelho (IRT)

Foi usada uma câmera de visão térmica Thermocam Flir modelo P 640 High. Este dispositivo permite obter imagens térmicas e visuais na faixa entre -20 e 250⁰C. As imagens foram interpretadas por meio do sofware CAM[™] Quick Report 1.2 SP1 Flir Systems, 2009.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Complexos poliméricos formados através de ligações de hidrogênio podem ser obtidos misturando-se os dois polímeros em um solvente comum a ambos ou por um processo chamado reação de polimerização na matriz. Neste último a polimerização de um polímero ocorre na presença de outro polímero pré-formado (matriz) adicionado ao sistema de reação. Este foi o processo usado para obtenção dos complexos desta pesquisa que visaram dar ao PEG, o material de mudança de fases escolhido para o presente estudo, uma forma estabilizada para sua utilização na elaboração de tecidos termoreguláveis. De acordo com Tomić e colaborador [13], a formação do complexo entre PEG e PIA é atribuída às ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila do PIA (doador de prótons) e os grupos éter do PEG (aceptor de prótons). O FTIR foi usado para identificar as ligações de hidrogênio presentes e caracterizar a formação dos complexos.

Os espectros de FTIR dos complexos PCM 600, PCM 1000 e PCM 1450 estão apresentados na Figura 7. A primeira observação é que eles se mostraram idênticos, independente da massa molar do PEG que foi usado. Deste resultado pode-se inferir que a massa molar do PEG não tem influência na formação do complexo.



Figura 7. Espectros FTIR dos complexos obtidos: (a) PCM 600; (b) PCM 1000; (c) PCM 1450.

Segundo Krušić e colaboradores [12], os espectros de complexos interpolímeros apresentam deslocamentos nas posições das bandas em relação aos espectros dos homopolímeros. De acordo com eles, em decorrência das ligações de hidrogênio, as ligações covalentes tanto do doador como do aceptor de prótons ficam mais fracas, ao passo que a barreira de energia para deformação angular aumenta. Portanto, nos grupos que estão envolvidos na formação de ligações de hidrogênio a freqüência das vibrações de valência diminui com o aumento simultâneo na freqüência das vibrações de deformação.

Devido à formação de ligações de hidrogênio fortes, os ácidos carboxílicos existem como dímeros. A grande contribuição da estrutura de ressonância iônica explica a força da ligação de hidrogênio, anormalmente alta. Isto faz com que a vibração de deformação axial da hidroxila livre (que ocorre mais ou menos em 3520 cm⁻¹) só seja observada em solução muito diluída em solventes apolares ou em fase vapor [14]. Devido a este fato, mesmo para o PIA puro esta banda aparece deslocada para número de onda mais baixo e não se pode inferir a formação do complexo baseando-se apenas no deslocamento desta banda. Krušić e colaboradores [12] reportaram o valor de 3430 cm⁻¹ para a absorção do grupo OH do PIA puro.

Na formação do complexo a ligação de hidrogênio tem uma influência mais forte sobre o doador (neste caso o O-H do poliácido) e a absorção máxima da vibração de estiramento se desloca para número de onda mais baixo quando comparado com aquele relativo ao poliácido puro [12].

Tomić e colaborador [13] reportaram o valor de 3424 cm⁻¹ para a absorção do grupo OH do complexo PEG/PIA. El-Hamshary [15] reportou o valor de 3200 cm⁻¹ para a mesma absorção no copolímero poli(acrilamida-co-ácido itacônico). Em vista disso, é razoável pensar que o valor encontrado no espectro da Figura 6 (3409 cm⁻¹) é indicativo da formação do complexo. A banda em 2921 cm⁻¹ foi atribuída à deformação axial do grupo C-H [14].

A banda correspondente à absorção em 1709 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento da carbonila dos grupos COOH [14]. O estiramento C-O se acopla com o dobramento do O-H resultando em duas bandas, uma em 1420 cm⁻¹ e a segunda na faixa de 1300-1200 cm⁻¹ [12]. A banda em 1420 cm⁻¹ aparece bem acentuada nos espectros da Figura 6, além de absorções em 1251 e 1191 cm^{-1.}

A banda em 1347 cm⁻¹ foi atribuída à deformação angular no plano do grupo C-O-H e ocorre na mesma região em que se observa a vibração de deformação angular simétrica no plano de CH₂ adjacente à carbonila [14].

Uma das bandas características do espectro dos dímeros dos ácidos carboxílicos provém da deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligação de hidrogênio e aparece próxima a 920 cm⁻¹[14].

Na Figura 7 pode-se observar uma banda nessa região em 950 cm⁻¹.

A vibração mais característica do espectro dos éteres alifáticos é uma banda intensa que ocorre entre 1150 e 1085 cm⁻¹ e é devida à deformação axial assimétrica do grupo C-O-C [14]. Tal banda caracteriza a presença do PEG e aparece nos espectros da Figura 7 em 1082 cm⁻¹.

Os alquenos monosubstituídos, isto é, que contêm grupos vinila, absorvem próximo a 1640 cm⁻¹ [14]. A ausência de bandas nessa região indica o sucesso da reação de polimerização do ácido itacônico.

O estudo da estabilidade térmica é um fator importante para aplicação de PCMs. A termogravimetria (TG) foi utilizada para medir a estabilidade térmica dos complexos de PEG produzidos (forma estabilizada). As Figuras 8, 9 e 10 mostram as curvas termogravimétricas e suas derivadas para PCM 600, 1000 e 1450 respectivamente.

Conforme pode ser observado nas Figuras 8, 9 e 10, a degradação térmica dos complexos poliméricos ocorre em três estágios e apresentam uma massa residual em torno de 17% e está de acordo com a caracterização de formação de complexos de PEG com poliácidos conforme relatado na literatura.

Tomić e colaborador [13], por exemplo, relataram curvas de degradação térmica para complexos PEG/PIA em três estágios com massa residual de 17% após 650 ⁰C.

Segundo esses autores, o PEG puro apresenta somente um estágio de degradação térmica na faixa de temperatura entre 250 e 450 °C, com perda final de massa quase total. O PIA puro mostra quatro estágios de degradação na faixa de temperatura entre 50-650 °C, com massa residual de 24%. De acordo com eles, na região de temperatura entre 120-270 °C, foram detectados dois processos; o primeiro é atribuído à eliminação de água adsorvida ao polímero hidrofílico e o segundo a formação do anel anidrido na cadeia de PIA. Na região de temperatura entre 270-450 °C foram percebidos dois estágios de degradação provavelmente relacionados com processos de descarboxilação e carbonização.



Figura 8. Curvas TG e DTG para PCM 600.



Figura 9. Curvas TG e DTG para PCM 1000.



Figura 10. Curvas TG e DTG para PCM 1450.

A Figura 11 mostra as curvas de DSC dos três complexos obtidos e a Figura 12 apresenta a curva de DSC relativa ao aquecimento e refriamento do PEG 1000.



Figura 11. Curvas DSC para: (a) PCM 600; (b) PCM 1000 e (c) PCM 1450.



Figura 12. Curva DSC de aquecimento e resfriamento para PEG 1000 puro.

De acordo com a Figura 11 não foi possível detectar nenhuma transição térmica do PEG. Tal resultado pode ser indicativo da formação do complexo entre o PEG e PIA. Os picos endotérmicos da Figura 11 sugerem picos de degradação do PIA.

De acordo com a literatura, a temperatura de fusão do PEG aumenta com o aumento da massa molar do PEG. Também o calor de fusão cresce com o aumento da massa molar do PEG (exceto para o PEG 20.000) [16]. A Tabela 2 ilustra esta tendência. Pode-se observar que o PEG 1000 exibe o ponto de fusão adequado para a aplicação em tecidos inteligentes.

PEG (massa molar)	Ponto de Fusão (⁰C)	Calor de fusão (KJ/Kg)
400	3,20	91,40
600	22,20	108,40
1000	35,10	149,50
1500	46,50	176,30
2000	51,00	181,40
4000	59,70	189,70
6000	64,80	189,00
10000	66,00	189,60
20000	68,70	187,80

Tabela 2. Comportamento de mudança de fase do PEG de acordo com sua

 massa molar

Fonte: Adaptado de Sarier e colaborador [17].

Alkan e colaboradores [18] utilizaram PEGs com diferentes massas molares para produzir formas estabilizadas de PCMs. Para isso acoplaram PEG com diferentes diisocianatos para obter poliuretanos.

Segundo os autores, as temperaturas de mudança de fase dos poliuretanos costumam ser mais baixas do que do PEG puro. Os segmentos próximos aos segmentos rígidos ficam confinados após a reação dos grupos hidroxila terminais do PEG com o diisocianato.

Consequentemente o arranjo e a orientação das moléculas de PEG ficam parcialmente prejudicados e as regiões cristalinas se tornam menores. Este fato faz com que o ponto de transição e a entalpia apresentem valores mais baixos [18]. Feng e colaboradores [18] produziram a forma estabilizada de PCMs de PEG usando carbono ativo mesoporoso (AC) como suporte. De acordo com eles, os poros muito pequenos impedem a mobilidade das cadeias de PEG e a capacidade de armazenagem de calor latente fica menor. Nos poros muito grandes a força capilar não é suficiente para reter a forma líquida.

Segundo esses autores, geralmente à medida que a massa molar do PEG aumenta, as cadeias de PEG encontram mais facilidade para se empacotar formando cristais. Entretanto, quando a massa molar é muito alta (M_w>6000), as cadeias de PEG tendem a se emaranhar levando a um declínio na cristalinidade.

Em relação às curvas de DSC apresentadas pelos autores para as formas estabilizadas cujo teor de PEG variava entre 30 e 70% de PEG, não foram observados picos endotérmicos ou exotérmicos para 30% de PEG. Conforme ressaltado pelos os autores, tal resultado sugere que quando o teor de PEG fica abaixo de 30% na forma estabilizada ele não consegue se cristalizar.

Na presente pesquisa o teor de PEG sobre o total PEG + PIA é de 36% sugerindo que talvez esse teor de PEG esteja abaixo do requerido para que seja observada a cristalização. Também as ligações de hidrogênio decorrentes da formação do complexo podem estar limitando o movimento das cadeias e impedindo o empacotamento necessário para que ocorra a cristalização.

Por outro lado, é sabido que o PIA possui estabilidade térmica muito baixa. A temperatura de transição vítrea do PIA não pode ser medida porque sua degradação se inicia primeiro com amplos picos endotérmicos no termograma de DSC [12]. De acordo com estudos prévios [12], o primeiro processo de degradação do poli(ácido itacônico) é a formação de anidrido, com a eliminação de água a partir dos dois grupos carboxílicos.

Quando há formação de complexos os grupos carboxílicos estão envolvidos em ligações de hidrogênio, por isso a primeira etapa antes da formação de anidrido deverá ser a quebra de tais ligações de hidrogênio. Portanto, é razoável pensar que o pico relativo à formação de anidrido deverá se apresentar deslocado para temperaturas mais altas e o valor do deslocamento deverá ser proporcional à quantidade de ligações de hidrogênio formadas que deverão ser quebradas. No caso de complexos de poli(ácido itacônico e poliacrilamida (PIA/PAAm), o pico relativo a formação de anidrido se deslocou de 147 ⁰C para 164,7 ⁰C [12].

Em relação às curvas de DSC da Figura 11, observam-se picos endotérmicos que podem ser atribuídos ao processo de degradação do PIA no complexo. Entretanto tais picos só são visíveis na curva referente ao PCM 1450. Para tentar visualizar possíveis picos também nos outros PCMs, foi realizado o tratamento matemático da curva de DSC (diferencial) (Figura 13).



Figura 13. Diferencial da Curva DSC (DDSC) para PCM 600.

Diferenciando-se a curva DSC do PCM 600 foi possível observar um pequeno pico endotérmico em torno de 119 ⁰C indicativo de degradação do PIA além de dois pequenos picos exotérmicos provavelmente decorrentes de processos de decomposição.

Para examinar o efeito termoregulador das amostras de tecidos modificados foi usada a técnica de termografia por infravermelho (IR) utilizando-se uma câmera termográfica (Figura 14). Os termovisores ou câmeras termográficas possibilitam adequar o campo de visão do aparelho às necessidades específicas de cada observação. Desta forma, elas captam por meio de lentes intercambiáveis a radiação infravermelha que é emitida pelo objeto analisado e a decodifica, por meio de algorítimos, em cores. A partir de temperaturas mais altas para mais baixas as cores são branco, vermelho, amarelo, verde e azul.



Figura 14. Câmera de infravermelho (termovisor P640). Fonte: Flir Systems (2009)

A termografia é um processo no qual as diferenças de temperatura podem ser mapeadas em uma imagem bidimensional. O processo detecta a radiação eletromagnética emitida por corpos ou líquidos que estão em temperaturas mais altas e é baseado na lei de Boltzmann. Esta lei estabelece que a radiação térmica emitida por um corpo é proporcional a quarta potência daquela emitida pelo corpo e a quarta potência daquela emitida nas suas vizinhanças [20]. Isso faz da termografia uma poderosa ferramenta para detectar pequenas diferenças na temperatura.

Existem três tipos de termografia: termografia de cristal líquido (LCT), termografia de infravermelho (IRT) e termografia de micro-ondas (MWT) [20]. A termografia LCT baseia-se no princípio que certos compostos orgânicos são opticamente anisotrópicos na fase líquida e a variação de cor está associada com a mudança de temperatura. Por outro lado as termografias IRT e MWT permitem a observação e detecção da luz emitida a partir de objetos quentes nas regiões do infravermelho e micro-ondas do espectro eletromagnético respectivamente. Foram realizadas algumas experiências de termografia com a forma estabilizada produzida com PEG 1000 (PCM 1000) que sofre a mudança de fases na faixa adequada para aplicação em tecidos. A Figura 15 ilustra a termografia inicial das amostras de tecido utilizadas para os experimentos, isto é, amostras de tecido sem PCM (controle) e com PCM a temperatura ambiente.





PCM

Figura 15. Imagens de termografia das amostras do tecido controle e com PCM 1000.

O primeiro experimento foi realizado colocando-se as duas amostras de tecido no interior de uma estufa de laboratório à temperatura de 60 ⁰C durante 5 min. Após esse tempo as amostras foram retiradas para a temperatura ambiente e observou-se a diferença de comportamento entre o controle e o tecido com PCM. A Figura 16 mostra o momento em que as amostras foram retiradas do ambiente aquecido e colocadas em temperatura ambiente. Conforme pode ser observado na Figura 16, o tecido com PCM possui uma alta capacidade de absorver calor.

Ao contrário do tecido controle, o tecido com PCM absorveu calor do ambiente (estufa) e mudou drasticamente a sua temperatura. Tal resultado demonstrou que o tecido não teve uma boa capacidade de regular sua temperatura interior à medida que a temperatura ambiente se altera. Ou seja, o tecido não foi capaz de estocar a energia térmica cedida pelo ambiente sem alterar a sua temperatura.



Figura 16. Imagens de termografia das amostras do tecido: (a) controle e (b) com PCM 1000.

Conforme mostrado na Tabela 2, o PEG 1000 funde em 35 ^oC e absorve 150 kJ Kg⁻¹ de calor enquanto funde. Fica claro que o calor cedido ao tecido com PCM ultrapassou a capacidade de estocagem de calor do PEG 1000 e o excesso foi usado para aumentar a sua temperatura. Na revisão feita por Sarier e colaborador [17], foi apresentado um resultado similar no qual os autores citados reportaram microcápsulas de poliestireno contendo cera de parafina como PCM. Tais microcápsulas foram aplicadas ao tecido através da técnica de revestimento do tecido assim como a presente pesquisa. Conforme pode ser visto na Figura 17, o tecido com PCM dos referidos autores também apresentou aumento da temperatura em relação ao tecido controle.



Figura 17. Imagens de termografia apresentadas por Sarier e colaborador.

De acordo com Sarier e colaborador [17], além do intervalo de temperatura para mudança de fases, a condutividade térmica é um dos parâmetros mais importantes para um PCM aplicado em armazenamento de energia. Segundo eles, a maioria dos PCMs orgânicos tem baixa condutividade térmica, fato que acarreta na redução das taxas de armazenagem e liberação de calor durante os processos de fusão e solidificação dos PCMs restringindo seu limite de aplicabilidade prática. Por outro lado, o microencapsulamento de PCMs também pode causar resistência ao calor entre outros inconvenientes.

Tais observações sugerem que o sistema proposto de complexar o PEG com um polímero tem potencial para funcionar como PCM. No entanto, estudos adicionais ainda precisam ser realizados para que se possa controlar suas variáveis.

A Figura 18 ilustra uma sequência de termografias que registrou o comportamento das amostras durante o resfriamento na temperatura ambiente após a retirada das mesmas da estufa.



Figura 18. Imagens de termografia da sequência do resfriamento após a saída das amostras da estufa.

4

16.9

3

16.9

É nítida a diferença de comportamento entre as duas amostras. A amostra com PCM 1000 absorveu e transferiu calor rapidamente para o ambiente. Já a amostra de tecido controle manteve as características isolantes do algodão apresentando uma transferência de calor mais equilibrada tanto na absorção de calor dentro da estufa quanto na perda de calor para o ambiente ao sair da estufa.

Para observar melhor o comportamento das amostras de tecido, foi realizado um experimento no qual elas foram colocadas em um refrigerador por 5 minutos e retiradas para a temperatura ambiente. A Figura 19 mostra o momento em que as amostras foram retiradas do ambiente frio e colocadas em temperatura ambiente.



Figura 19. Imagens de termografia das amostras do tecido controle (a) e com PCM 1000 (b).

Conforme pode ser observado, ao contrário do tecido controle, o tecido com PCM perdeu calor para o ambiente (refrigerador) e mudou drasticamente a sua temperatura. Novamente o tecido com PCM demonstrou não ter uma boa capacidade de regular sua temperatura interior à medida que a temperatura ambiente se altera. Ou seja, o tecido não foi capaz de liberar a energia térmica para o ambiente sem alterar a sua temperatura. A Figura 20 ilustra uma sequência de termografias que registrou o comportamento das amostras durante o aquecimento na temperatura ambiente após a retirada das mesmas do refrigerador. A diferença de comportamento entre as duas amostras se manteve durante o aquecimento. A amostra com PCM 1000 perdeu calor rapidamente no refrigerador e absorveu calor rapidamente do ambiente. Já a amostra de tecido controle perdeu bem menos calor no refrigerador e ao sair para temperatura ambiente foi absorvendo calor de maneira mais controlada do que a amostra de tecido com PCM.

A amostra de controle comportou-se conforme o esperado tanto durante o aquecimento como no resfriamento. Tecidos tradicionais tais como o algodão, lã, linho e poliéster, entre outros, são isolantes térmicos passivos [17]. Tal comportamento não está relacionado com as fibras propriamente ditas e sim com as bolsas de ar presentes entre as fibras já que o ar remanescente funciona como um excelente isolante devido a sua baixa condutividade térmica.





Figura 20. Imagens de termografia da sequência do aquecimento após a saída das amostras do refrigerador.

Quando um tecido é incorporado com materiais termicamente ativos tais como os PCMs, devem fornecer um aumento extra da capacidade térmica, além daquela já existente devido ao isolamento térmico passivo da própria fibra. Sarier e colaboradores [17] ressaltam que tais materiais devem absorver calor do corpo humano ou do ambiente durante altos graus de atividade física e/ou condições climáticas quentes. Da mesma forma devem redistribuir e liberar calor em ambientes frios. Devem, portanto, agir como tampões contra as variações de temperatura.

Foram realizados experimentos com termografia para verificar o comportamento do tecido com PCM 1000 quando em contato com a pele. A Figura 21 mostra o início do experimento com o usuário em repouso à sombra.



Figura 21. Imagem de termografia do início do experimento com usuário: braço esquerdo (tecido com PCM) e braço direito (tecido controle).

A diferença de temperatura inicial entre os dois tecidos em contato com a pele foi atribuída à posição do usuário em relação ao vento. À medida que o tempo de contato dos tecidos com a pele aumenta a temperatura tende a se estabilizar conforme mostra a Figura 22.



Figura 22. Imagens de termografia com 5 minutos e 10 minutos após o início do experimento com usuário. Tecido controle (25,9 e 25,8 ⁰C) e tecido com PCM (26,1 e 26,2 ⁰C).

Após o início dos experimentos o usuário foi exposto ao sol onde permaneceu por 5 minutos. A termografia da Figura 23 mostra o comportamento do tecido em contato com o usuário nesta situação.



Figura 23. Imagem de termografia do usuário exposto ao sol por 5 min: braço esquerdo (tecido com PCM) e braço direito (tecido controle).

Segundo Sarier e colaborador [17], uma das funções fundamentais do vestuário é criar um microclima estável próximo a pele a fim de manter o sistema a termoregularidade do corpo, mesmo quando o ambiente externo ou o nível de atividade física variam muito.

Portanto, a vestimenta é essencial para conservar o corpo humano em um ambiente térmico apropriado e para auxiliar na manutenção do balanço térmico sob as várias combinações de condições ambientais e atividades físicas.

As propriedades térmicas dos materiais têxteis para vestuário envolvem condutividade térmica, isolamento térmico, e a transferência de calor entre o corpo vestido e o ambiente. O conforto térmico é proporcionado pela transferência rápida de calor e umidade entre o corpo, o tecido e o meio ambiente.

Conforme pode ser observado, o comportamento do tecido com PCM em contato com o usuário é o mesmo demonstrado nos primeiros experimentos, isto é, demonstra uma rápida capacidade de absorção de calor. Da mesma forma o tecido perde muito rapidamente o calor que absorveu quando o usuário foi colocado novamente à sombra (Figura 24).



Figura 24. Imagens de termografia da sequência de resfriamento dos tecidos após a saída do usuário do sol e volta para sombra.

Em relação ao acompanhamento do comportamento do tecido com PCM em contato com a pele do usuário, pode-se concluir que o PCM não contribuiu para o aumento da capacidade térmica passiva do tecido. Tal resultado pode estar relacionado com o caráter polimérico da forma estabilizada do PCM. O PCM foi aplicado ao tecido pela técnica de recobrimento, portanto, pode estar alterando muito as características da superfície do tecido.

A fim de realizar um estudo preliminar das possíveis alterações da superfície do tecido com a incorporação do PCM, foi feito um teste de molhabilidade do tecido através da medida de ângulo de contato da superfície do tecido com a água. A Figura 25 mostra o momento em que a gota se desprende da micro-seringa usada no goniômetro e toca a superfície do tecido.



Figura 25. Ângulo de contato da água com a superfície do tecido controle(superior) e com PCM 100 (inferior). Valor do ângulo de contato Θ = 68 $^{\circ}$ C.

Não foi possível medir o ângulo de contato do tecido controle já que a gota de água era rapidamente absorvida pelo tecido de algodão. Conforme está ilustrado na Figura 25, o recobrimento do tecido com a forma estabilizada do PCM alterou drasticamente a característica da superfície do tecido tornando-a mais hidrofóbica.

O material proposto se comporta como os materiais de armazenagem convencionais sensíveis ao calor (SHS), isto é, à medida que há absorção de calor a temperatura do material se eleva. Estudos futuros devem ser realizados para investigação do potencial desse material como PCM.

4. CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos revestimentos poliméricos baseados na formação de complexos entre PEG (600, 1000 e 1450) e o poli(ácido itacônico) (PIA). A associação entre ácidos policarboxílicos e polímeros não iônicos via ligações de hidrogênio resultou na formação de complexos poliméricos.

Tais complexos foram propostos para utilização como forma estabilizada do PEG que foi usado como material de mudança de fases (PCM). Materiais de mudança de fases (PCM) têm a função de regular as flutuações de temperatura. Eles absorvem ou liberam calor sem que sua temperatura sofra qualquer variação.

PEG 1000 é um material que possui as características adequadas para ser usado como PCM em aplicações têxteis. Possui a faixa de mudança de fases próxima as variações de temperatura que podem ocorrer no corpo humano e, além disso, é muito usado como biomaterial por não causar nenhum tipo de reação quando em contato com a pele.

Os complexos foram chamados de PCM 600, 1000 e 1450 e foram desenvolvidos para o design de materiais têxteis inteligentes, principalmente aqueles aplicados no vestuário esportivo.

Os PCMs produzidos foram caracterizados através de FTIR, TG e DSC. As análises de FTIR indicaram que ocorreu a formação do complexo entre o PEG e o PIA. As análises térmicas (TG e DSC) não foram conclusivas devido à facilidade de degradação do PIA.

Em todos os experimentos com termografia (IR) que foram realizados com o PCM 1000, observou-se que o material proposto se comporta como os materiais de armazenagem convencionais sensíveis ao calor (SHS), isto é, à medida que há absorção de calor a temperatura do material se eleva.

Estudos futuros devem ser realizados para investigação do potencial desse material como PCM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, *13*, 318.

[2] S. Mondal Applied Thermal Engineering, 2008, 28, 1536.

[3] J.Hu, H. Meng, Y. Zhu, Y. Liu Carbohidrate Polymers, 2010, DOI 10.1016.

[4] Q. Cao, P. Liu European Polymer Journal, 2006, 42, 2931.

[5] N. Sarier, E. Onder Thermochimica Acta, 2008, 475, 15.

[6] W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding Applied Energy, 2009, 86, 170.

[7] J. Waschull, T. Guhlemann 2nd International Renewable Energy Storage Conference (IRES II), 19-21 nov. 2007. Bonn, Germany.

[8] Q. Meng, J. Hu Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92, 1260.

[9] C. Chen, L. Wang, Y. Huang Applied Energy, 2011, 88, 3133.

[10] SB. Şentürk, D. Kahraman, C. Alkan, I. Gökçe *Carbohydrate Polymers*, 2011, *84*, 141.

[11] VV. Khutoryanskiy International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334, 15.

[12] MK. Krušić, E. Džunuzović, S. Trifunović, J. Filipović *European Polymer Journal*, 2004, *40*, 793.

[13] SLj. Tomić, JM. Filipović, *Polymer Bulletin*, 2004, *5*2, 355.

[14] RM. Silverstein, FX. Webster. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora LTC, 2000,6^a edição.

[15] H. El-Hamshary European Polymer Journal, 2007, 43, 4830.

[16] K. Pielichowski, K. Flejtuch *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13, 690.

[17] N. Sarier, E. Onder Thermochimica Acta, 2012, 540, 7.

[18] C. Alkan, E. Günther, S. Hiebler, OF. Ensari, D. Kahraman, Solar Energy, 2012, 86, 1761.

[19] L. Feng, J. Zheng, H. Yang, Y. Guo, W. Li, X. Li, *Solar Energy Materials* & *Sollar Cells*, 2011, *95*, 644.

[20] AK. Saxena, GH. Willital, European Journal of Pediatrics, 2008, 167, 757.