

**Encapsulação de Materiais de Mudança de Fase (PCM) para
Aplicações no Armazenamento de Energia**

Paulo Jorge Soares Tristão

Relatório Final de Projeto apresentado na
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Novembro de 2014

Encapsulação de Materiais de Mudança de Fase (PCM) para Aplicações no Armazenamento de Energia

Paulo Jorge Soares Tristão

Relatório Final de Projeto apresentado na
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Novembro de 2014

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe por provar o contrário.”
Albert Einstein

Agradecimentos

Tendo em conta todo o árduo trabalho aplicado no desenrolar desta Tese e toda a panóplia de pessoas que ajudaram a que tudo isto fosse possível, gostaria de deixar-lhes o meu agradecimento, pedindo desde já desculpa se alguém estiver em falta.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Rolando Dias, pela oportunidade que me foi concedida e à Doutora Porkodi Kadhivel pela disponibilidade e motivação que demonstraram ao longo da realização deste trabalho de investigação.

O meu obrigado também à Mariana Barbosa e Ainara Saralegi (grupo da Prof. Filomena Barreiro) pela ajuda nas medições por TG e DSC, e ao Miguel Gonçalves pela ajuda prestada no uso do reator e nas análises GPC realizadas neste trabalho experimental.

Um especial agradecimento também à FCT e FEDER, pelo financiamento desta investigação, nomeadamente no âmbito dos programas COMPETE (Project PEst-C/EQB/LA0020/2013), QREN/ON2/Project NORTE-07-0162-FEDER-000050 e QREN/ON2/Project NORTE-07-0124-FEDER- 0000014 - Polymer Reaction Engineering.

Quero agradecer aos meus amigos, pela compreensão e pelo apoio incondicional. E, finalmente, e não menos importante, um especial obrigado aos meus pais, pelo apoio e incentivo que sempre me dispensaram. Foram preponderantes nesta fase da minha vida.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a encapsulação de materiais de mudança de fase (PCM), através de polimerização com reticulação em suspensão aquosa, visando a obtenção de produtos úteis no armazenamento/libertação de energia térmica. Foram usados dois tipos de mecanismos de reação: polimerização radicalar clássica (FRP) e polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT). Usaram-se como monómeros metacrilato de metilo (MMA) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), AIBN (2,2' Azobis (2-metilpropionitrilo)) - como iniciador -, e Poli (álcool vinílico) (PVA) como agente de suspensão. Parafina e octadecano foram considerados como PCM nos estudos de encapsulação realizados.

Relativamente à caracterização, procedeu-se à análise dos produtos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para verificar a presença de PCM nos respetivos espectros. Por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) foi determinado o tamanho e quantidade de moléculas solúveis e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) permitiu avaliar as propriedades térmicas dos produtos sintetizados. Foi ainda realizada a análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais para estudo da sua degradação térmica. As partículas de polímero com PCM encapsulado foram ainda analisadas por SEM para avaliação da sua morfologia.

Foi possível concluir que os materiais obtidos armazenam e libertam, de forma eficiente, energia térmica no decorrer das mudanças de fase dos PCM encapsulados (cerca de 28 °C com octadecano e 55 °C com parafina).

Este trabalho é um contributo para o desenvolvimento de técnicas de encapsulação de PCM, materiais que apresentam diversas aplicações, nomeadamente em edifícios para o melhoramento do conforto térmico interior e aumento da eficiência energética.

Palavras-chave: PCM, encapsulação, armazenamento, libertação, energia térmica, eficiência energética

Abstract

In this work the encapsulation of phase change materials (PCM) was made by crosslinking polymerization in aqueous suspension, in order to obtain useful products for the storage/release of thermal energy. Classical free radical polymerization (FRP) and polymerization via reversible chain transfer by addition-fragmentation (RAFT) were considered as reactions mechanisms. Methyl methacrylate (MMA) and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) were used as monomers, AIBN (2,2'-azobis (2-methylpropionitrile)) - as initiator - and PVA as the suspending agent. Octadecane paraffin were considered as PCM materials in the encapsulation studies performed.

For characterization of the products, it was performed the analysis of the materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to verify the presence of PCM in the respective spectra. By Gel Permeation Chromatography (GPC) was determined the size and the amount of soluble molecules and Differential Scanning Calorimetry (DSC) allowed the evaluation of the thermal properties of the synthesized products. Was also performed the Thermogravimetric analysis (TGA) of materials for study of its thermal degradation. The polymer particles with encapsulated PCM were further analyzed by SEM for evaluation of their morphology.

It was concluded that the materials obtained efficiently store and release thermal energy, during the phase changes of the encapsulated PCM (about 28 ° C to octadecano and 55 ° C to paraffin).

This work is a contribution to the development of techniques for encapsulation of PCM materials having various applications, e.g., in buildings to improve the interior thermal comfort and to increased energy efficiency.

Keywords: PCM, encapsulation, storage, release, thermal energy, energy efficiency;

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract.....	III
Índice de Figuras	VII
Índice de Tabelas	XV
Lista de Anexos	XVI
Lista de símbolos	XVII
Lista de Abreviaturas.....	XVIII
Capítulo 1	1
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Disposição do trabalho.....	3
Capítulo 2	4
2. Fundamentação teórica.....	4
2.1. Introdução	4
2.2. Materiais de Mudança de Fase - PCM.....	4
2.3. Classificação e propriedades dos PCM.....	5
2.3.1. PCM orgânicos	7
2.3.2. PCM inorgânicos	8
2.3.3. Misturas Eutécticas.....	9
2.4. Encapsulamento dos PCM	10
2.4.1. Conceito.....	10
2.4.2. Macroencapsulamento	11
2.4.3. Microencapsulamento.....	11
2.4.3.1. Técnicas de microencapsulamento.....	13

2.5.	Aplicações práticas dos PCM	14
2.5.1.	Telhados	15
2.5.2.	Paredes.....	15
2.5.3.	Tetos	16
2.5.4.	Pavimentos	17
Capítulo 3		18
3.	Encapsulação de PCM através de Polimerização Radicalar	18
3.1.	Introdução	18
3.2.	Instrumentação.....	18
3.3.	Procedimento experimental e reagentes	19
3.3.1.	Tratamento dos produtos	23
3.4.	Discussão	25
Capítulo 4		27
4.	Caraterização dos PCM sintetizados	27
4.1.	Introdução	27
4.2.	Instrumentação.....	27
4.2.1.	FTIR	27
4.2.1.1	Procedimento experimental	27
4.2.2.	SEC.....	28
4.2.2.1.	Procedimento experimental	29
4.3.	Caracterização por Espectroscopia FTIR.....	30
4.3.1.	Comparações dos resultados obtidos dos produtos	34
4.4.	Caracterização por Cromatografia de Exclusão de Tamanho.....	38
4.4.1.	Comparação dos resultados obtidos dos produtos lineares sem PCM	44
4.5.	Discussão	46
Capítulo 5		48
5.	Análise Térmica dos PCM sintetizados	48

5.1.	Introdução	48
5.2.	Instrumentação utilizada	48
5.2.1	TGA	48
5.2.2	DSC	49
5.3.	Análise Termogravimétrica	50
5.4.	Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	55
5.4.1.	Produtos com PCM.....	55
5.4.2.	Produtos sem PCM e linear sem PCM	58
5.4.3.	Análise cíclica dos produtos com PCM.....	60
5.4.4.	Comparações de resultados dos produtos com PCM.....	63
5.5.	Discussão	65
Capítulo 6	67
6.	Análise SEM dos produtos obtidos	67
6.1.	Introdução	67
6.2	Resultados.....	67
6.2.1.	Análise SEM de produtos com PCM.....	67
6.2.2.	Análise SEM de produtos sem PCM	72
6.2.3.	Análise SEM de produtos lineares e sem PCM.....	73
6.3.	Discussão	77
Capítulo 7	79
7.	Conclusões	79
7.1.	Conclusões gerais	79
7.2	Trabalhos futuros	83
8.	Referências	84
9.	Anexos.....	i

Índice de Figuras

Figura 2.1: Ciclo de mudanças de um PCM [10].	4
Figura 2.2: Classificação de materiais de armazenamento de energia [19].	6
Figura 2.3: Distribuição dos diferentes tipos de PCM em função da entalpia de fusão e da temperatura de fusão [6].	6
Figura 2.4: Macro cápsulas plástica com forma esférica (a); macro cápsula com forma de painel revestida a alumínio (b); macro cápsula com forma de bolsa revestida a plástico combinado geralmente com uma camada de metal (c) [29].	11
Figura 2.5: Micro cápsulas para PCM (a) [29]; PCM microencapsulados em solução aquosa (b); Micro cápsulas com PCM incorporado seco (c).	12
Figura 2.6: Processos de Microencapsulamento [23].	13
Figura 2.7: Tubos de PCM impregnados de PCM localizados debaixo da ventoinha [36].	16
Figura 2.8: Sistema free-cooling desenvolvido por Kang [38].	17
Figura 3.1: Reator 5100 da marca Parr utilizado no processo de polimerização radicalar.	18
Figura 3.2: Metacrilato de Metilo (MMA).	19
Figura 3.3: Dimetacrilato de Etilenoglicol (EGDMA)	19
Figura 3.4: Poli (álcool vinílico) (PVA).	20
Figura 3.5: Placa de aquecimento com água desionizada e PVA.	20
Figura 3.6: AIBN (2,2'-Azobis (2-metilpropionitrilo).	20
Figura 3.7: Frasco contendo AIBN, MMA e EGDMA.	20
Figura 3.8: Esquema de funcionamento do Reator 5100.	21
Figura 3.9: Instrumentação usada para a realização do processo de polimerização radicalar.	21
Figura 3.10: Funcionamento do reator 5100 durante procedimento experimental.	21
Figura 3.11: Agente RAFT (2-ciano-2-propil dodecil tritio carbonato).	22
Figura 3.12: Monómeros (EGDMA e MMA) com agente RAFT.	22
Figura 3.13: Funcionamento do reator 5100 durante procedimento experimental com RAFT.	22
Figura 3.14: Produto P1, PCM encapsulado (Parafina) retirado do reator.	23

Figura 3.15: Produto P6, PCM encapsulado com RAFT1 (Octadecano 99%) retirado do reator.....	23
Figura 3.16: Polímero colocado em funis num suporte durante o processo de lavagem e secagem.....	23
Figura 3.17: Processo de lavagem do produto P8 (Sem PCM com RAFT1).	24
Figura 3.18: Processo de lavagem do produto P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3).....	24
Figura 3.19: Produto P4 final (Octadecano 90% encapsulado).....	24
Figura 4.1: Bomba de vácuo.....	28
Figura 4.2: Prensa hidráulica.....	28
Figura 4.3: Suporte para amostra.....	28
Figura 4.4: Espectrómetro MB series da marca ABB Bomem.....	28
Figura 4.5: Sistema de GPC PL-GPC-50.....	29
Figura 4.6: Detetor de dispersão de luz Wyatt Tecnologia DAWN8+ HELEOS 658 MALLS detetor.....	29
Figura 4.7: Esquema básico do procedimento experimental do GPC utilizado neste trabalho.....	29
Figura 4.8: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P1.....	30
Figura 4.9: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P2.....	31
Figura 4.10: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P3.....	31
Figura 4.11: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P4.....	31
Figura 4.12: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P5.....	32
Figura 4.13: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P6.....	32
Figura 4.14: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P7.....	33
Figura 4.15: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P8.....	33

Figura 4.16: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P9.....	34
Figura 4.17: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P10.....	34
Figura 4.18: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo do produto P1 com o espectro da parafina pura.	35
Figura 4.19: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P2 com o espectro da parafina pura.	35
Figura 4.20: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P4 com o espectro do octadecano 90% puro.....	35
Figura 4.21: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P5, P6 e P9 com o espectro do octadecano 99% puro.	36
Figura 4.22: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo dos produtos P3, P7 e P10.	36
Figura 4.23: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P2 com o produto P8.	37
Figura 4.24: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo das amostras P2, P3 e P4 com o espectro do octadecano 90%.....	37
Figura 4.25: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P1.....	38
Figura 4.26: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P2.....	39
Figura 4.27: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P3.....	40
Figura 4.28: Cadeia de MMA (a); Cadeia de MMA com crosslinker (EGDMA).....	40
Figura 4.29: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P4.....	41
Figura 4.30: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P5.....	41
Figura 4.31: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P6.....	42
Figura 4.32: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P7.....	42
Figura 4.33: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P8.....	43
Figura 4.34: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P9.....	43
Figura 4.35: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P10.....	44
Figura 4.36: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os produtos lineares P3, P7 e P10.	44

Figura 4.37: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os resultados obtidos pelos oito detetores de dispersão de luz dos produtos P3, P7 e P10.	45
Figura 4.38: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os produtos P3, P7 e P10 com detecção por dispersão de luz (detetor 8).	45
Figura 5.1: Instrumento TGA da marca Netzsch modelo TG 209 F3.	48
Figura 5.2: Instrumento DSC da marca Netzsch modelo DSC 204 F1.	49
Figura 5.3: Esquema representativo do modo de funcionamento do DSC.	49
Figura 5.4: Cadinho.	50
Figura 5.5: Prensa da marca Netzsch.	50
Figura 5.6: Análise Termogravimétrica (TGA) para o produto P1 (Parafina encapsulada).	51
Figura 5.7: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado).	51
Figura 5.8: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P1 (Parafina encapsulada).	52
Figura 5.9: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1) e P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3).	53
Figura 5.10: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P2 (Sem PCM) e P8 (Sem PCM com RAFT1).	54
Figura 5.11: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P3 (linear sem PCM), P7 (linear sem PCM com RAFT1) e P10 (linear sem PCM com RAFT3).	54
Figura 5.12: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P1 (Parafina encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação da parafina, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e liberação (arrefecimento) de energia térmica.	56
Figura 5.13: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P4 (Octadecano 90% encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 90%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e liberação (arrefecimento) de energia térmica.	56

Figura 5.14: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e liberação (arrefecimento) de energia térmica.	57
Figura 5.15: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e liberação (arrefecimento) de energia térmica.	57
Figura 5.16: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P9 (Octadecano 99% com RAFT3 encapsulada), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e liberação (arrefecimento) de energia térmica.	58
Figura 5.17: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P2 (sem PCM).....	59
Figura 5.18: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P3 (linear sem PCM).....	59
Figura 5.19: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P7 (linear sem PCM com RAFT1).....	59
Figura 5.20: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P8 (sem PCM com RAFT1).....	60
Figura 5.21: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P10 (linear sem PCM com RAFT3).....	60
Figura 5.22: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P1 (Parafina encapsulada) com aquecimento e arrefecimento.	61
Figura 5.23: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado) com aquecimento e arrefecimento.	61
Figura 5.24: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1) com aquecimento e arrefecimento.	62
Figura 5.25: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com	

RAFT1) e P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3) com aquecimento e arrefecimento.	62
Figura 6.1: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 500 μm	67
Figura 6.2: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 100 μm	67
Figura 6.3: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 100 μm	68
Figura 6.4: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 50 μm	68
Figura 6.5: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 20 μm	68
Figura 6.6: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 500 μm	68
Figura 6.7: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 100 μm	69
Figura 6.8: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 100 μm	69
Figura 6.9: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 20 μm	69
Figura 6.10: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P5, na gama dos 500 μm	69
Figura 6.11: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P5 na gama dos 100 μm	70
Figura 6.12: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 500 μm	70
Figura 6.13: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 100 μm	70
Figura 6.14: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 20 μm	70
Figura 6.15: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 500 μm	71

Figura 6.16: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 200 μm .	71
Figura 6.17: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 100 μm .	71
Figura 6.18: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 20 μm .	71
Figura 6.19: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 500 μm .	72
Figura 6.20: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 100 μm .	72
Figura 6.21: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 20 μm .	72
Figura 6.22: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 500 μm .	72
Figura 6.23: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 100 μm .	73
Figura 6.24: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 100 μm .	73
Figura 6.25: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 20 μm .	73
Figura 6.26: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 500 μm .	74
Figura 6.27: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 200 μm .	74
Figura 6.28: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 100 μm .	74
Figura 6.29: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 20 μm .	74
Figura 6.30: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 500 μm .	75
Figura 6.31: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 μm .	75

Figura 6.32: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 μm	75
Figura 6.33: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 μm	75
Figura 6.34: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 20 μm	76
Figura 6.35: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 500 μm	76
Figura 6.36: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 μm	76
Figura 6.37: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 μm	76
Figura 6.38: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 μm	77

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Características importantes dos materiais de armazenamento de energia (PCM) [6,19,20].	5
Tabela 2.2: Temperaturas de mudança de fase e valores de capacidade de armazenamento térmico, de alguns PCM parafínicos [19,23].	7
Tabela 2.3: Ésteres de ácidos gordos com potencial para serem usados como PCM [24].	8
Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens das misturas orgânicas, inorgânicas e eutética [6,20]	10
Tabela 3.1: Quantidades de reagentes utilizados nas experiências de encapsulação de PCM através de polimerização radicalar clássica (FRP) e polimerização RAFT de MMA/EGDMA em suspensão aquosa.	26
Tabela 4.1: Principal absorção IV de certos grupos funcionais [47].	30
Tabela 4.2: Valores das massas moleculares médias em peso dos produtos lineares sem PCM sintetizados neste trabalho.	46
Tabela 5.1: Tabela resumo do início da degradação e a massa final dos dez produtos..	55
Tabela 5.2: Valores de energia específica (J/g), calor específico J/ (g °C) e variação de temperatura Δt (°C) obtidos no armazenamento e libertação de energia térmica.....	63
Tabela 5.3: Valores de energia específica média dos produtos encapsulados.....	63
Tabela 5.4: Valores iniciais e finais e picos máximos de temperatura no armazenamento e libertação.....	64
Tabela 5.5: Resultados da análise cíclica dos produtos com PCM incorporado.	65

Lista de Anexos

Anexo 1. Gráficos do perfil de temperatura observada durante o processo de polimerização.....	ii
Anexo 2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das substâncias puras.	v
Anexo 3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos produtos sintetizados neste trabalho.	vi
Anexo 4. Quantidades usadas na Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos produtos sintetizados neste trabalho.	ix
Anexo 5. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos monómeros.	x
Anexo 6. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos PCM puros.	xi
Anexo 7. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xii
Anexo 8. Quantidades utilizadas na Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xv
Anexo 9. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC), - distribuição de massa molecular dos produtos sintetizados neste trabalho.	xvi
Anexo 10. Gráficos de análise Termogravimétrica (TGA) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xviii
Anexo 11. Quantidades utilizadas na Análise Termogravimétrica (TGA) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xxi
Anexo 12. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xxii
Anexo 13. Quantidades utilizadas na análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) dos produtos sintetizados neste trabalho.	xxv
Anexo 14. Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos dos produtos sintetizados neste trabalho com PCM.	xxvi
Anexo 15. Quantidades utilizadas na caracterização por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), considerando uma análise de 10 ciclos dos produtos sintetizados neste trabalho.	xxviii
Anexo 16. Estruturas químicas e propriedades dos monómeros, iniciador, agente de suspensão, agente RAFT e PCM usados na síntese dos produtos.	xxix

Lista de símbolos

% – percentagem

°C – graus Celsius

mol – mole

kg – Quilograma

kJ – Quilo Joule

g - grama

K – Kelvin

W – Watt

m – metro

h – hora

L - litro

ml - mililitro

m² – metro quadrado

mg - miligrama

nm – nanómetro

µm – micrómetro

t – tempo

Lista de Abreviaturas

AIBN: 2, 2'-Azobis (2-metil-propionitrilo)

CPT: 2-Cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate

DI: Água Desionizada

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria de varrimento diferencial)

DTG: Derivative Thermogravimetry (Derivada em ordem ao tempo)

EGDMA: Dimetacrilato de Elilenoglicol

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)

FRP: Classical Free Radical Polymerization (Polimerização Radicalar Clássica)

GPC: Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação de Gel)

IV: Infravermelho

IR: Infrared

MMA: Metacrilato de Metilo

\bar{M}_w : Massa molecular média em peso

\bar{M}_n : Massa molecular média em número

n.d: não definido

PVA: Poli (álcool vinílico)

PVC: Poli (cloreto de vinilo)

PCM: Phase Change Material (Material de mudança de Fase)

SEC: Size Exclusion Chromatography (Cromatografia de Exclusão de Tamanho)

SEM: Scanning electron microscope (Microscópio eletrônico de varrimento)

THF: Tetrahidrofurano

TGA: Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)

KBr: Brometo de potássio

RAFT: Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization
(Polimerização Radicalar por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação)

Capítulo 1

Introdução

1.1. Motivação

Atualmente, a situação energética e ambiental revela uma necessidade urgente e racional no uso eficiente de energia, pelo que a implementação de formas de a aumentar têm vindo a ser desenvolvidas.

Os edifícios são dos setores de maior consumo de energia final, com cerca de 40% na Europa e cerca de 30% no caso nacional, no entanto, mais de metade deste valores podem ser reduzidos através da implementação de medidas de eficiência energética [1].

O trabalho de investigação aqui desenvolvido é motivado pela potencialidade que os PCM (Materiais de Mudança de Fase) apresentam em ganhos térmicos de aquecimento e arrefecimento de edifícios, em diversos tipos de aplicações.

Este tipo de produtos tem a capacidade de acumular energia térmica através da mudança de fase do estado sólido para o estado líquido, e de a libertar quando é atingida a temperatura de cristalização (líquido-sólido).

Para uma utilização eficiente destes produtos é necessário a sua encapsulação em diferentes tipos de materiais, de acordo com o seu tipo de utilização. A encapsulação é necessária para não ocorrer um derrame do fluído na superfície aplicada, quando ocorre a mudança de fase (sólido – líquido).

Sob o ponto de vista prático, a encapsulação de PCM apresenta inúmeras vantagens e potencialidades. São inúmeras as aplicações, nomeadamente na construção, ao nível das tintas, isolamentos térmicos, pisos radiantes, tijolos e, até mesmo, cimento.

Uma das razões que fundamenta o estudo e desenvolvimento desta forma limpa de armazenamento e libertação de energia térmica é sua ampla gama de temperaturas, dependendo do PCM utilizado.

Existem vários tipos de armazenamento de energia térmica (calor sensível, calor latente e calor termoquímico). O calor latente usado nos PCM apresenta vantagens, tal como a alta densidade de armazenamento de energia [2].

Este trabalho é dedicado à síntese, caracterização e experiências em PCM encapsulados, através do uso de diferentes tipos de PCM com gamas de temperaturas de mudança de fase distintas.

No desenvolvimento destes polímeros foram usados dois reagentes, o Metacrilato de Metilo (MMA) e Dimetacrilato de Etilenoglicol (EGDMA) [3,4]. Ambos foram usados como monómero e crosslinker (reticulante), respetivamente, no processo de encapsulação do PCM.

O estudo e desenvolvimento deste modo eficiente de armazenamento e libertação de energia térmica torna-se essencial para o presente e futuro, no que toca à eficiência energética.

1.2. Objetivos

Este trabalho é dedicado à síntese e caracterização de PCM encapsulados, através do uso de diferentes tipos de PCM com diferentes temperaturas de fusão e cristalização, verificando-se também se os PCM encapsulados apresentam propriedades térmicas úteis. Para esse efeito, foram sintetizados diferentes tipos de produtos, nomeadamente polímeros sem PCM, polímeros lineares sem PCM e polímeros com PCM encapsulado.

A encapsulação de PCM foi realizada utilizando uma suspensão aquosa incluindo polimerização com reticulação na fase orgânica. O mesmo procedimento foi efetuado com os restantes produtos. Foram usados dois tipos de mecanismos de polimerização diferentes, designadamente, a polimerização radicalar clássica (FRP) e a polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT).

Foi averiguado o desempenho apresentado pelo PCM através de análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), na qual é indicada a energia específica obtida quando estes mudam de fase.

Com esta investigação propõe-se seleccionar os produtos com PCM encapsulados que apresentem melhores resultados relativamente à potencialidade de acumulação e libertação de energia térmica, para uma posterior aplicação a nível industrial.

Por último, espera-se contribuir para a divulgação, desenvolvimento e implementação de PCM encapsulados e das suas potencialidades como meio para o aumento da eficiência energética e diminuição dos impactos no ambiente.

1.3. Disposição do trabalho

O trabalho realizado apresenta a seguinte estrutura:

- Capítulo 1 - são resumidas as principais motivações que levaram à realização deste trabalho, bem como os objetivos propostos.
- Capítulo 2 - é descrita a fundamentação teórica do trabalho, na qual são expostos os tipos de matérias utilizadas, as suas características, as suas funções e possíveis aplicações.
- Capítulo 3 - são descritos os métodos utilizados nas reações de polimerização para a encapsulação de PCM e respetivos materiais usados, bem como as quantidades consideradas em cada caso.
- Capítulo 4 - é efetuada a análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e por Cromatografia de Exclusão de Tamanho dos produtos sintetizados.
- Capítulo 5 - é efetuada a análise Termogravimétrica e a análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento dos produtos sintetizados.
- Capítulo 6 - é efetuada uma análise por Microscópio Eletrónico de Varrimento dos produtos sintetizados.
- Capítulo 7 - Conclusões e trabalhos futuros.
- Capítulo 8 - Referências bibliográficas.
- Capítulo 9 – Anexos.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1. Introdução

No capítulo 2 apresenta-se a fundamentação teórica referente ao trabalho desenvolvido ao longo desta tese. Inicia-se com uma descrição de algumas propriedades dos PCM, as causas do seu estudo e modos de implementação nas construções. Seguidamente, apresentam-se os tipos de PCM utilizados ao longo deste trabalho, bem como os restantes materiais na conceção de PCM encapsulados.

2.2. Materiais de Mudança de Fase - PCM

Os materiais de mudança de fase (PCM) são substâncias com a capacidade de armazenar calor na forma de calor latente e fornecer uma densidade de energia térmica elevada durante o processo de mudança de fase. Esta energia pode ser utilizada de forma eficiente para melhoria do conforto térmico [5-7]. Estes materiais apresentam características únicas no que diz respeito à capacidade de armazenamento e posterior libertação de calor a uma temperatura constante, diferenciando-os dos restantes materiais utilizados na construção [6,8,9].

Na Figura 2.1 pode observar-se o princípio de funcionamento de um PCM encapsulado. Inicialmente, o PCM encontra-se no estado sólido, no entanto, com o aumento da temperatura ambiente, o PCM passará para o estado líquido (dependendo da temperatura de fusão de cada PCM) [7].

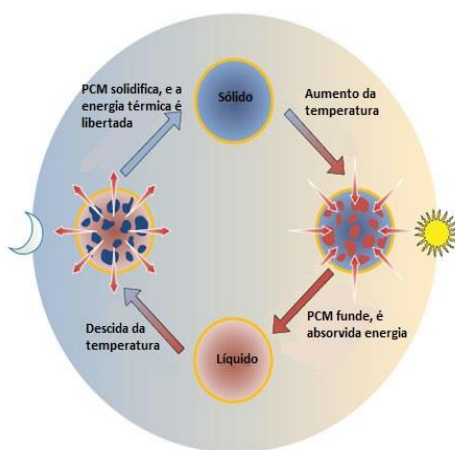


Figura 2.1: Ciclo de mudanças de um PCM [10].

Quando tal fenómeno ocorrer, sem haver quebra de ligações químicas, verifica-se uma mudança de estado físico da matéria [6]. Aquando da mudança de estado (sólido para líquido), ocorrerá uma reação endotérmica, ou seja, o material irá absorver o calor proveniente do exterior [7,11-13]. Assim que a temperatura começar a diminuir, o PCM inicia novamente uma mudança de estado, neste caso, do estado líquido para o sólido, ocorrendo uma reação exotérmica que irá libertar a energia térmica anteriormente armazenada [7,14-16].

Os PCM apresentam inúmeras vantagens, nomeadamente a elevada capacidade de armazenamento de energia térmica [16,17]. Este processo de armazenamento é natural e isotérmico, isto é, ocorre a temperatura constante, indicando que é um sistema fechado, onde há trocas de energia, mas não de matéria. É um material não corrosivo e quimicamente estável [2,18].

Na Tabela 2.1. são apresentadas algumas propriedades importantes dos PCM.

Tabela 2.1: Características importantes dos materiais de armazenamento de energia (PCM) [6,19,20].

Propriedades Térmicas	Condutividade térmica elevada em ambas as fases, líquido e sólido; alta variação da entalpia perto da temperatura de utilização; temperatura de fusão/solidificação próxima da temperatura de conforto; calor latente elevado para a temperatura desejada.
Propriedades Físicas	Baixa variação de densidade; elevada densidade; alteração de volume de mudança de fase reduzida; mudança de fase uniforme na passagem de fase sólido/líquido e líquido/sólido; não sofre subarrefecimento.
Propriedades Químicas	Estabilidade química; não há separação de fases; reversibilidade na passagem de sólido/líquido e de líquido/sólido; não tóxico; não inflamável e não poluente; duráveis - não apresentam degradação ao fim de vários ciclos de utilização; compatibilidade com os materiais de construção.
Propriedades Económicas	Abundante e de baixo custo.

2.3. Classificação e propriedades dos PCM

Relativamente ao armazenamento de calor, a Figura 2.2 apresenta três tipos de armazenamentos de energia térmica: calor sensível, calor latente e calor termoquímico [2]. O primeiro caso - calor sensível - diz respeito à energia térmica reservada através do aumento da temperatura de um sólido ou líquido, isto é, quando um determinado objeto sofre aquecimento, a sua temperatura aumenta à medida que lhe é fornecido mais calor, dependendo do calor específico do material [20,21].

O segundo caso - o calor latente - baseia-se no calor que é armazenado ou libertado durante as mudanças de fase do material, como por exemplo de sólido para líquido e de líquido para sólido [20,22].

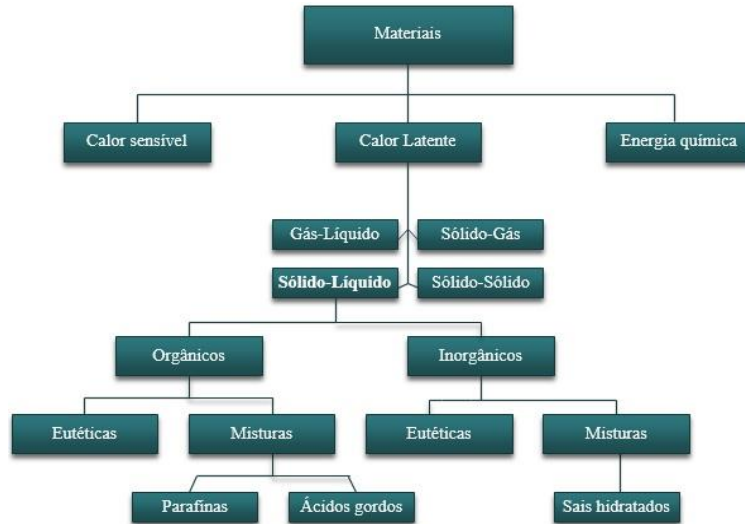


Figura 2.2: Classificação de materiais de armazenamento de energia [19].

No que diz respeito ao calor latente, os PCM podem ser classificados de duas maneiras: orgânicos e inorgânicos [23] como se pode verificar na Figura 2.2.

Os PCM orgânicos são subdivididos em eutéticos e em misturas. Dentro da classificação de misturas existem as parafinas e os ésteres de ácidos gordos. Os PCM inorgânicos, tal como os orgânicos, são subdivididos em eutéticos e em misturas, no entanto, nestas últimas, o exemplo mais comum são os sais hidratados.

A Figura 2.3 apresenta vários tipos de PCM com temperaturas de mudança de fase em função do calor latente.

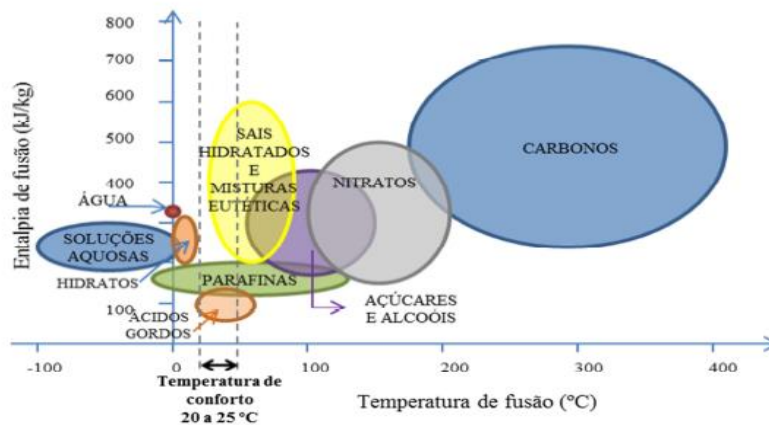


Figura 2.3: Distribuição dos diferentes tipos de PCM em função da entalpia de fusão e da temperatura de fusão [6].

Constata-se que as parafinas, os sais hidratados, os ésteres de ácidos gordos e misturas eutéticas apresentam temperaturas de fusão na gama dos 20 a 25 °C, isto é, na zona da temperatura de conforto.

As misturas eutéticas e os sais hidratados são aqueles que apresentam maior entalpia de fusão, no entanto, as parafinas são aquelas que melhor se adequam para a implementação em habitações, sendo mais vantajosas (quimicamente estáveis e não corrosivas) face às misturas eutéticas e aos materiais inorgânicos [6].

2.3.1. PCM orgânicos

Os materiais de mudança de fase orgânicos são divididos em ésteres de ácidos gordos e em parafinas, sendo que estas últimas são as mais utilizadas e apresentam uma mudança de fase dentro do intervalo térmico dos 15 °C - 30 °C.

Contudo, a temperatura de fusão varia de acordo com o número de átomos de carbono que lhe fazem parte, isto é, verifica-se um aumento no ponto de fusão e do calor latente de fusão com o aumento do comprimento da cadeia de carbonos [20,23].

As parafinas podem ser classificadas em dois tipos, as puras e as ceras parafínicas, sendo que contêm, normalmente, entre 14 e 40 átomos de carbono e 8 a 15 átomos de carbono, respetivamente [23].

Na Tabela 2.2 encontram-se os PCM mais utilizados e economicamente mais viáveis.

Tabela 2.2: Temperaturas de mudança de fase e valores de capacidade de armazenamento térmico, de alguns PCM parafínicos [19,23].

PCM	Nº de átomos de carbono	Condutividade Térmica (W/m·K)	Temperatura de mudança de fase (°C)	Entalpia de mudança de fase (kJ/kg)
Hexadecano	16	0,151	18,5	237
Heptadecano	17	n.d	22,5	213
Octadecano	18	0,151	28,2	244
Nonadecano	19	n.d	32,1	222
Eicosano	20	n.d	36,1	247
Heneicosano	21	n.d	40,5	213
Cera parafínica	n.d	n.d	55,0	n.d

As parafinas exibem um comportamento não corrosivo e não tóxico, sendo quimicamente estáveis quando se encontram abaixo do 500 °C, apresentando uma pequena alteração no volume devido à mudança de fase [20].

As parafinas comerciais apresentam um custo relativamente baixo, com um calor latente moderado, no entanto, as parafinas purificadas tem um custo superior e apresentam gamas de fusão curtas [19], sendo as mais utilizadas como PCM em sistemas de armazenamento de calor latente [20].

Os ésteres de ácidos gordos e misturas de ésteres de ácidos gordos apresentam temperaturas de fusão na ordem dos 20 a 30 °C, como se demonstra na Tabela 2.3.

Comparativamente com as ceras parafínicas, o calor latente dos ésteres de ácidos gordos também apresentam um ponto de fusão e solidificação estável, comportamento este sem subarrefecimento [19]. Os PCM orgânicos, na sua maioria, apresentam baixa condutividade o que origina numa taxa de transferência de calor baixa [20].

Tabela 2.3: Ésteres de ácidos gordos com potencial para serem usados como PCM [24].

Componente	Temperatura de fusão (°C)	Calor latente (kJ/kg)
Estereato de butil	19	140
Palmitato de propilo	19	186
Dimetil sebacato	21	120
Octadecil 3-mencaptopropilato	21	143
Estearato de vinil	29	122

2.3.2. PCM inorgânicos

Relativamente aos materiais de mudança de fase inorgânicos, os sais hidratados são o grupo mais importante e que têm vindo a ser mais investigados para o armazenamento de energia térmica de calor latente [20].

O que faz destes materiais alvo de investigações na área do armazenamento de energia térmica é a sua pequena variação do volume na fusão, condutividade térmica relativamente alta (0,5 W/m °C) - praticamente o dobro da condutividade das parafinas - , elevado calor latente, custo moderado quando comparados com as ceras parafínicas [19,20]. Todavia, os sais hidratados sofrem problemas de segregação, onde se formam sais anídricos pesados. Para solucionar este problema, pode ser adicionada água extra para prevenir que ocorra a separação de fase [19]. Por outro lado, a adição de água tem o inconveniente de reduzir o calor latente e aumentar a gama de temperatura de operação [19].

Estes PCM apresentam uma ligeira toxicidade, não são corrosivos e são compatíveis com contentores de plástico [20].

Na mudança do estado sólido para líquido (fusão), os sais hidratados podem ter três tipos de comportamento: congruente, semi-congruente, e incongruente. A fusão congruente acontece quando o sal anidro é totalmente solúvel na água de hidratação à temperatura de fusão.

A fusão incongruente sucede quando o sal anidro não é totalmente dissolvido na água de hidratação à temperatura de fusão. Na fusão semi-congruente, a fase sólida e líquida estão em equilíbrio durante a mudança de fase. A composição de fusão difere devido à conversão do hidrato num material menos hidratado através da perda de água [20]. Um dos problemas associados à utilização de sais hidratados como PCM é a sua fusão em modo incongruente [20].

Devido ao facto do sal se encontrar no estado sólido e a densidade do sal ser superior à da água, este vai se depositar no fundo do reservatório, ficando indisponível para voltar a ser conjugado com a água no processo inverso de arrefecimento. Deste modo, o processo de fusão e solidificação do sal hidratado vai tornar-se cada vez mais irreversível, diminuindo cada vez mais em cada ciclo de armazenamento e libertação de energia [20].

Outro problema associado a este tipo de PCM é o subarrefecimento, ocorrendo à temperatura de fusão. A taxa de nucleação é normalmente baixa, e para se atingir uma taxa de nucleação aceitável é necessário que a solução seja sobrearrefecida e, assim, a energia armazenada. Em vez de ser libertada à temperatura de fusão, a energia, vai ser libertada a uma temperatura inferior [20]. Para a resolução deste problema são adicionados agentes, para que sejam facilitados a formação de núcleos de cristalização.

Outro modo de solucionar tal obstáculo é manter numa zona mais fria alguns dos cristais, para que estes sirvam de núcleos de cristalização [20]. Outra dificuldade é a formação de sais menos hidratados durante o processo de libertação. Para que seja prevenida esta formação de sais, são adicionados químicos que vão impedir a nucleação dos mesmos, através do aumento da solubilidade dos sais menos hidratados [20].

2.3.3. Misturas Eutécticas

As misturas eutécticas são misturas constituídas por dois ou mais elementos, que se fundem e solidificam de modo congruente, formando uma mistura de cristais do componente durante a cristalização [20,25]. Estas misturas podem ter compostos do tipo orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico e inorgânico-inorgânico [25,26].

Devido à combinação controlada de vários tipos de constituintes, é possível obter temperaturas de transição próximas às das necessidades existentes, ou seja, é possível adquirir um certo ponto de fusão desejado para uma determinada aplicação [23,25].

Estas misturas apresentam, usualmente, temperaturas de fusão entre os 18 e 51 °C e de solidificação entre os 16 e os 51 °C e um calor latente na gama dos 120-160 kJ/kg [26].

Uma das principais desvantagens da utilização das misturas eutécticas é o seu elevado custo - cerca de duas a três vezes mais elevado que os PCM de origem orgânica e inorgânica [23,26].

Na Tabela 2.4, encontra-se um resumo das vantagens e desvantagens das misturas orgânicas, inorgânicas e eutécticas.

Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens das misturas orgânicas, inorgânicas e eutéctica [6,20].

	Misturas Orgânicas	Misturas Inorgânicas	Misturas Eutécticas
Vantagens	Não corrosivos, elevada entalpia de fusão, estabilidade química e térmica, recicláveis, boa compatibilidade com outros materiais, disponibilidade numa gama ampla de temperaturas de fusão;	Entalpia de mudança de fase elevada, melhor condutividade térmica ($\lambda \approx 0,5 \text{ W/(m.K)}$), baixo custo, reduzida variação de volume;	Temperatura de fusão precisa, elevada capacidade de armazenamento de calor, elevada entalpia de fusão;
Desvantagens	Condutividade térmica baixa ($\lambda \approx 0,2 \text{ W/(m.K)}$), alteração do volume, inflamável;	Corrosão, subarrefecimento, falta de estabilidade térmica, segregação de fases, separação de fases;	Custo duas a três vezes mais elevado que os PCM orgânico e inorgânico

2.4. Encapsulamento dos PCM

2.4.1. Conceito

O encapsulamento dos PCM consiste em envolver pequenas partículas de modo a evitar o contacto direto com outros materiais, nomeadamente, os utilizados na construção civil, impedindo a interação entre eles [6]. Estas partículas são de um composto líquido ou sólido, intitulado de núcleo, envolvidos por um material sólido, geralmente um polímero designado de cápsula [23,26].

O tipo de encapsulamento pode ser dividido em duas partes: macro e microencapsulamento. Este tipo de partículas são comumente de forma esférica, com diâmetros a variar entre 1 e 1000 μm [14,23]. Este tipo de processo de encapsulação é

aplicado em vários tipos de ramos industriais, como a indústria agrícola, alimentar, têxtil, farmacêutica e cosmética [23].

2.4.2. Macroencapsulamento

O macroencapsulamento, gerando macrocápsulas, consiste na incorporação de PCM em recipientes, que podem apresentar formas esféricas ou cilíndricas [17,27,28]. Os PCM podem assim ser introduzidos em tubos, bolsas dispostas em matriz, em placas ou painéis [26], como representado na Figura 2.4.

Este tipo de macrocápsulas podem ser produzidas através de materiais como folhas de alumínio ou polímeros, sendo que estas são produzidas individualmente e posteriormente integradas nos materiais de construção [6]. Podem também servir diretamente como permutadores de calor [28].

O principal inconveniente na utilização do macroencapsulamento é o modo de adaptar os sistemas de construção à presença deste tipo de materiais [28]. Estudos efetuados revelaram que o macroencapsulamento com grande volume de contenção não se tratava de uma solução viável, devido à reduzida condutividade térmica da maior parte dos PCM [6,28]. Tendo em conta esta baixa condutividade, há uma maior propensão à cristalização junto às paredes da cápsula, impossibilitando assim a transferência de energia térmica armazenada pelo PCM [6,28].

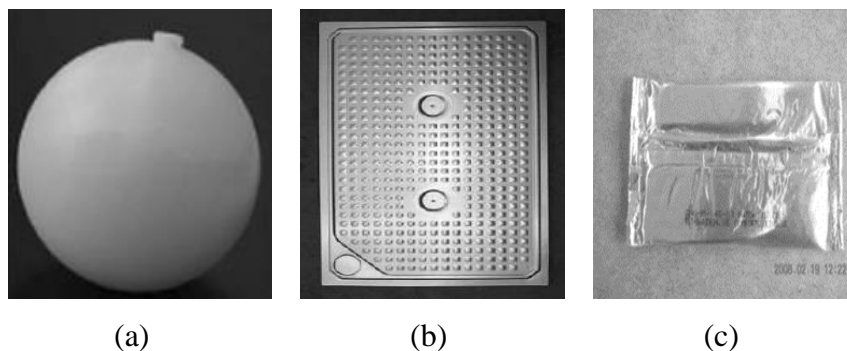


Figura 2.4: Macrocápsulas plástica com forma esférica (a); macrocápsula com forma de painel revestida a alumínio (b); macrocápsula com forma de bolsa revestida a plástico combinado geralmente com uma camada de metal (c) [29].

2.4.3. Microencapsulamento

O microencapsulamento consiste no envolvimento de partículas de pequena dimensão, por microcápsulas com um tamanho entre 1 a 1000 μm [6,30]. As microcápsulas podem apresentar uma forma esférica ou assimétrica, com vários formatos, e possuem a utilidade de envolverem um material num outro, como se pode observar na Figura 2.5.

As microcápsulas são usualmente polímeros, sendo os mais aplicados o poliestireno, PVC, poliuretano e poliureia [26]. Relativamente à cápsula, esta tem como função manter o material encapsulado (PCM) de maneira a preservar as mesmas características, conservando uma interação entre o meio envolvente, não envolvendo troca de matéria, mas sim de energia [11,14,31]

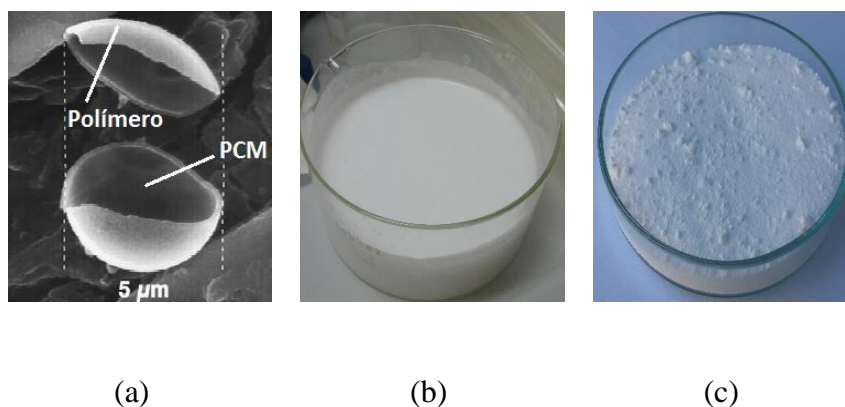


Figura 2.5: Microcápsulas para PCM (a) [29]; PCM microencapsulados em solução aquosa (b); Microcápsulas com PCM incorporado seco (c).

O microencapsulamento apresenta vantagens comparativamente ao macroencapsulamento no que diz respeito à incorporação nos materiais de construção. Possui uma aplicação mais fácil e não necessita de qualquer mudança no modo de construção dos edifícios. Porém, estudos publicados indicam que a incorporação de PCM nos materiais de construção afeta a sua qualidade [6].

Estudos semelhantes realizados concluíram que utilizar diferentes percentagens de PCM microencapsulados diretamente misturados com o betão, levam a um decréscimo da condutividade térmica e a uma maior capacidade de armazenamento de calor, melhorando o desempenho térmico do edifício [32]. Contudo, há uma perda considerável na força de agregação, e uma análise da microestrutura mostrou que a maioria das microcápsulas não toleravam o processo de mistura, um efeito da química e da capacidade de resistência das microcápsulas [32].

Por outro lado, estudos contradizem o assunto supracitado, dizendo que a utilização de PCM microencapsulados, apesar de dispendiosos, são seguros e podem ser utilizados na mistura com o betão, podendo ser considerados como um complemento, não interferindo nas propriedades físicas e químicas do betão [33]. Um dos fatores mais importantes no microencapsulamento é a escolha da substância para a criação da cápsula, uma vez que

esta deve garantir certos requisitos mínimos, tais como a estabilidade física, química e mecânica. Deve também ser levada em conta a escolha do tipo de processo de microencapsulamento [23,28].

Para a produção deste tipo de microcápsulas é necessário usar determinados processos: processos químicos, mecânicos e físico-químicos, tal qual como representado na Figura 2.6.

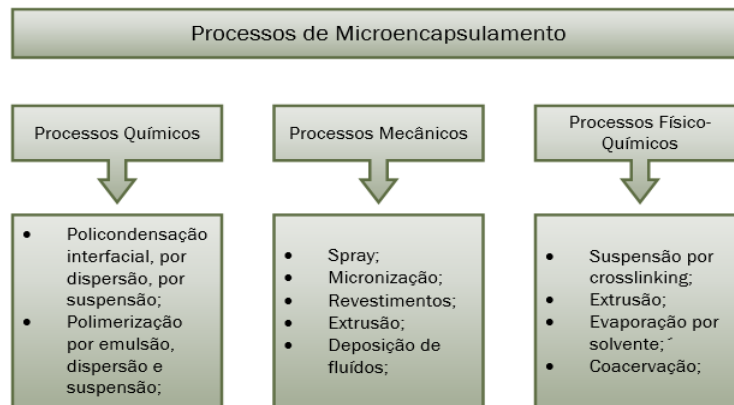


Figura 2.6: Processos de Microencapsulamento [23].

2.4.3.1. Técnicas de microencapsulamento

A utilização de diferentes tipos de técnicas de microencapsulamento é necessária devido à multiplicidade de aplicações que estas microcápsulas apresentam. Estas microcápsulas podem ter aplicações na indústria farmacêutica e cosmética, nomeadamente em fármacos que contêm os produtos inseridos nas microcápsulas para posteriormente haver a libertação controlada dessa substância [23].

Relativamente ao PCM, pretende-se que o material que se encontra no interior da microcápsula, aí se mantenha, mas que este interaja indiretamente com o ambiente que o rodeia [23].

Um dos métodos mais usuais permite a produção de microcápsulas, que podem ter origem em diversos materiais, designadamente em poliuretano, poliestireno, poliureia, polimetilmetacrilato, polivinilacetato, melamina-formaldeído ou gelatina-formaldeído [23]. Este método consiste em dispersar gotas de PCM numa solução aquosa (dispersão óleo em água) e a formação de paredes de polímero ao redor das gotículas suspensas, usando para o efeito, técnicas como a policondensação interfacial, coacervação e outros processos de polimerização *in-situ* [23].

Para a obtenção de uma microcápsula com uma parede resistente e rija são utilizados os processos *in-situ*. A policondensação interfacial consta no uso de resinas de melamina, principalmente a melamina-formaldeído como pré-polímero que dará origem ao invólucro da microcápsula [23]. No processo de policondensação interfacial é emulsionado um óleo em água, empregando polímeros solúveis e agitadores de alta rotação, que geram um emulsão estável, na qual se vão obter pequenas gotas de óleo do tamanho pretendido. À emulsão é adicionada a resina melamina [23].

Para a iniciação do processo de polimerização, é utilizado pH ácido em que a emulsão se encontra, levando então ao início da polimerização, o que conduz à reticulação da resina, que polimeriza na interface entre a fase aquosa e as gotas de óleo, reticulando-se. Assim, há a criação da parede do polímero à volta das gotas de óleo [23].

A utilização de resinas contendo formaldeído é de grande interesse na produção de microcápsulas, devido à sua maior durabilidade. Por outro lado, esta resina tende a libertar o formaldeído, delimitando a sua aplicação [23]. Tipicamente, microcápsulas com PCM incorporado formadas pela resina de melamina-formaldeído apresentam na sua constituição cerca de 59% de massa de PCM e exibem um diâmetro médio de 2,2 μm [23].

2.5. Aplicações práticas dos PCM

Os PCM apresentam incontáveis aplicações em distintas áreas, sendo utilizados inicialmente para o armazenamento de energia térmica em edifícios, podendo também ser utilizados na indústria têxtil, do calçado e, até mesmo, no ramo automóvel [23,28]. A utilização dos PCM visa, principalmente, o aumento do conforto térmico do ser humano, sobretudo através da indústria da construção civil. Com esta utilização, espera-se cooperar para a decréscimo do consumo energético.

Para promover as potencialidades dos PCM na construção é preciso explorar o fenómeno da radiação e convecção.

O fenómeno da radiação é explorado através da integração de PCM's quer nos pavimentos, tetos e paredes. A radiação aí incidente vai modificar o estado em que os PCM encapsulados se encontram, de modo a armazenar energia térmica, para que, posteriormente, ocorra a sua libertação.

No caso da convecção, podem ser usados os PCM como via de transferência em sistemas de ventilação e ar condicionado, no quais se faz passar uma massa de ar quente ou frio pelo PCM [23].

Após saber as especificidades arquitetônicas do edifício, bem como o efeito pretendido, procede-se a um estudo sobre que tipo de PCM a utilizar, temperatura de transição, percentagem, forma de integração do PCM e da localização do mesmo [28]. Um dos modos de agregar os PCM na construção é a sua introdução nos materiais de construção porosos, como é o caso do betão e do gesso, com a finalidade de alterar as características térmicas dos materiais. É de salientar que a incorporação dos PCM nos materiais comuns de construção não conduz a um custo adicional dos mesmos, a não ser o custo de fabricação do PCM microencapsulado [28].

2.5.1. Telhados

Foi realizada uma investigação para avaliar o desempenho térmico de um telhado com a incorporação de PCM. O modelo foi composto por uma placa de betão com furos na vertical com forma de cone (aumenta eficácia térmica), preenchidos com PCM [34].

O objetivo com a introdução dos PCM foi usar o seu elevado calor latente de fusão para diminuir o ganho térmico durante o período de energia excedente. A energia proveniente da radiação incidente no telhado foi assim absorvida e armazenada durante o processo de mudança de fase antes que esta atingisse o interior do telhado [34].

Concluiu-se que no interior do telhado o calor tinham sido reduzido uns 39% comparativamente com um telhado sem PCM incorporado [34].

2.5.2. Paredes

Os elementos preferenciais para a implementação de PCM na construção são as paredes para explorar ao máximo as suas capacidades (área), em especial a integração em revestimento à base de gesso e placas de gesso cartonado. Foi investigado por Kuznik *et al.*[35], o valor ideal e espessura de uma placa de parede de PCM para avaliar o desempenho térmico de uma parede que se encontrava no interior do edifício com baixa inércia.

A placa de parede de PCM era formada por uma base polimérica com 60% de parafina microencapsulada e a sua temperatura de fusão era de 22 °C. Para averiguar qual a espessura ideal da parede foi utilizado o *software* CODYMUR, que fez uma simulação

numérica do comportamento da parede durante o período de 24 h, com as temperaturas interna e externa a variar.

Concluiu-se, através dos resultados obtidos, que a espessura ideal da parede de PCM era de 1 cm, tendo armazenado, em 24 h, aproximadamente 290 Wh/m² [35]. Constatou-se que a aplicação da parede de PCM diminuiu as variações da temperatura interior e exterior e o sobreaquecimento. O conforto térmico aumentou devido aos efeitos da radiação.

2.5.3. Tetos

Para os tetos foram desenvolvidas aplicações que comportam a utilização de sistemas ativos, para a potencialização da capacidade de armazenamento dos PCM. Para potenciar tal capacidade, junto aos PCM fez-se passar tubos capilares, nos quais circula uma massa de ar quente ou fria [23].

Turnepenny *et al* [36], propôs um sistema de ventilação com tubos impregnados com PCM. Este sistema encontra-se alojado no teto e em contacto com o ar interior. No interior da sala fez-se circular uma corrente de ar, usando, para o efeito, uma ventoinha. O ar frio da noite foi usado para restabelecer a capacidade de armazenamento. Com este estudo concluiu-se que para que ocorra a mudança de fase do PCM num determinado intervalo de tempo útil é necessário circular o ar interior de forma forçada [36,37]. Este sistema teve a capacidade de armazenar energia num período de 2 a 3 h de aproximadamente 40 W.



Figura 2.7: Tubos de PCM impregnados de PCM localizados debaixo da ventoinha [36].

Kang *et al* [38] desenvolveu um sistema passivo de *free-cooling*, de modo a aumentar a eficiência energética dos edifícios. O *free-cooling* consiste em explorar as diferenças da temperatura interior e exterior, ou seja, a entalpia para a produção de arrefecimento. Este estudo foi efetuado numa sala com uma área de 10 m². O PCM utilizado era um ácido

gordo com temperaturas de fusão entre os 22 e 26 °C. Estes foram acumulados em camadas, como se pode verificar na Figura 2.8.

No decorrer do dia, o PCM armazenou energia térmica existente na sala, e, durante a noite, o ar frio proveniente da rua teve a capacidade de restabelecer a potencialidade de armazenamento térmico do PCM. Como consequência, a temperatura interior diminuiu e o conforto térmico aumentou, possibilitando a diminuição do consumo energético.

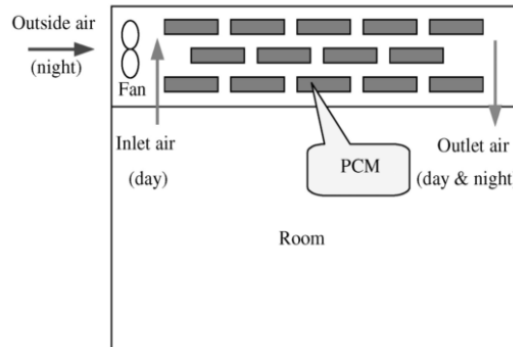


Figura 2.8: Sistema free-cooling desenvolvido por Kang [38].

2.5.4. Pavimentos

Atualmente, as novas construções ou edifícios alvo de reabilitação são integrados com sistemas de piso radiante para aumentar o conforto térmico para o aquecimento do espaço interior. Os PCM podem ser assim utilizados como um complemento ao piso radiante, devido às suas capacidades. É possível a diminuição do tempo de funcionamento do piso radiante, pois, caso contrário, o PCM continuaria a libertar energia térmica depois de atingida a temperatura de cristalização do PCM.

Foi realizado um estudo experimental por Athienitis *et al* .[39], que constatou que num piso com PCM incorporado e com radiação solar a incidir nesse mesmo piso, a temperatura do local incidente era 15 °C superior ao local que se encontrava à sombra.

Capítulo 3

Encapsulação de PCM através de Polimerização Radicalar

3.1. Introdução

Neste capítulo é descrito o tipo de instrumentação utilizada no processo de polimerização radicalar, tipo de reagentes utilizados, quantidades e género de PCM usados na encapsulação. Seguidamente, será referido o tratamento efetuado aos produtos, nomeadamente o procedimento de limpeza e secagem.

3.2. Instrumentação

Para a concretização do processo de polimerização foi necessária a utilização do reator com vaso de vidro, o modelo 5100 da marca Parr.

O reator Parr 5100 possui um vaso de vidro com uma capacidade máxima de 1 L para realizar experiências de suspensão aquosa. O vaso pode ser pressurizado até um máximo de 10,3 bar. Este reator suporta temperaturas máximas de funcionamento de 225 °C, sendo ainda equipado com duas turbinas com seis pás cada uma. Para uma melhor segurança no manuseio deste equipamento é utilizado uma espécie de anel entre o vaso de vidro e o suporte de metal, para assim manter o reator pressurizado.

Na Figura 3.1 pode ser observado o Reator 5100 da Parr utilizado na elaboração das experiências.



Figura 3.1: Reator 5100 da marca Parr utilizado no processo de polimerização radicalar.

3.3. Procedimento experimental e reagentes

Para o processo de polimerização radicalar foi necessário o uso de tipos distintos de reagentes no Reator 5100.

O Metacrilato de Metilo (MMA) e o Dimetacrilato de Elilenoglicol (EGDMA) (ver Figura 3.2 e Figura 3.3) foram usados como monómero e crosslinker (reticulante), respetivamente, no processo de encapsulação de PCM. Foram selecionados como materiais de mudança de fase ideal a Parafina (ponto de fusão 50 - 60 °C) e o Octadecano 90% e 99% (ponto de fusão 26 - 29 °C) para a elaboração deste trabalho experimental.

Usou-se dois tipos de octadecano com purezas diferentes, porque o PCM com 90% de pureza tem um custo inferior ao de 99%, e pretendia se observar o seu comportamento térmico. Como iniciador foi usado o AIBN (2,2' Azobis (2-metilpropionitrilo)), como agente de suspensão o PVA (Poli (álcool vinílico)) e como agente suplementar foi usado o agente RAFT 2-Cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CPT).

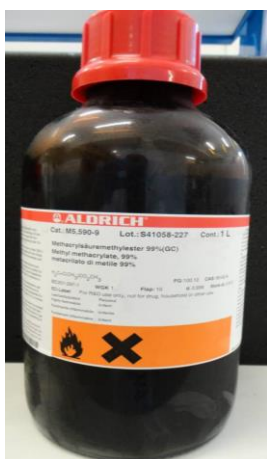


Figura 3.2: Metacrilato de Metilo (MMA).

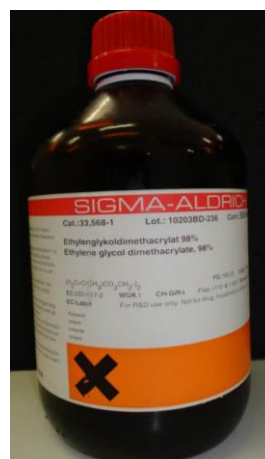


Figura 3.3: Dimetacrilato de Elilenoglicol (EGDMA)

Foram realizadas dez experiências, no entanto, em apenas cinco foi considerada a encapsulação de PCM. As restantes foram realizados com e sem reticulante para analisar o processo de polimerização. As experiências realizadas encontram-se descritas em detalhe na Tabela 3.1.

Inicialmente, colocou-se o PVA (Figura 3.4) juntamente com água desionizada (DI) num goblé com uma capacidade de 1 L numa placa de aquecimento a 40 °C, com um agitador magnético, como se pode verificar na Figura 3.5, para uma melhor dissolução. As experiencias realizadas encontram-se descritas em detalhe na Tabela 3.1.



Figura 3.4: Poli (álcool vinílico) (PVA).

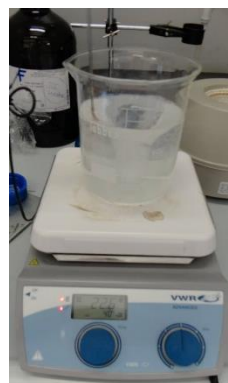


Figura 3.5: Placa de aquecimento com água desionizada e PVA.

O iniciador AIBN (Figura 3.6) foi colocado num frasco com ambos os monómeros, MMA e EGDMA (Figura 3.7). De seguida, foram colocados durante 20 minutos a desgasificar em argon para remover qualquer tipo de gás contido.



Figura 3.6: AIBN (2,2'-Azobis (2-metilpropionitrilo).



Figura 3.7: Frasco contendo AIBN, MMA e EGDMA.

Posteriormente, foi colocada água DI com o PVA dissolvido no vaso de vidro do reator, e de seguida a fase orgânica (PCM, monómeros e iniciador). Foi pressurizado o recipiente de vidro com uma pressão aproximada de 3 bar, e colocada a turbina a mover-se a 600 rotações por minuto (RPM).

Foi usado um computador para programar o banho termostático de óleo a uma temperatura de 85 °C (temperatura de polimerização). A informação foi remetida para o banho termostático e iniciado o aquecimento através dos dados fornecidos entre o termopar, o banho termostático e o computador.

O banho termostático fez circular o óleo dentro do vaso de vidro do reator, circulando continuamente entre o banho termostático e o vaso de vidro, de modo a manter a temperatura pretendida constante, como se pode verificar na Figura 3.8.

A instrumentação utilizada no processo de polimerização encontra-se representada a Figura 3.9.

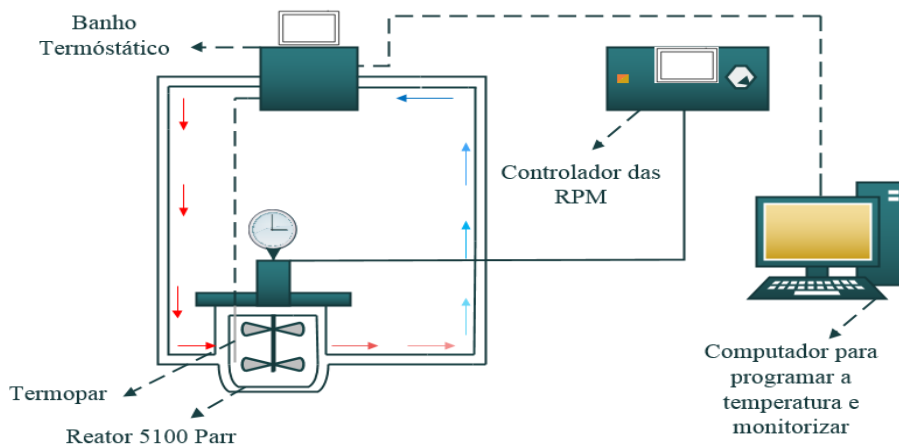


Figura 3.8: Esquema de funcionamento do Reator 5100.



Figura 3.9: Instrumentação usada para a realização do processo de polimerização radicalar.

Na Figura 3.10 é apresentado o reator durante o processo de polimerização, verificando-se que apresenta uma cor branca, o que indica que o polímero já se encontra formado.

As experiências sem PCM, com e sem reticulante (não lineares/lineares), foram realizadas de forma análoga.



Figura 3.10: Funcionamento do reator 5100 durante procedimento experimental.

Adicionalmente, em algumas experiências foi ainda usado um agente RAFT (Figura 3.11) para o controlo da polimerização radicalar, especialmente adequada para a polimerização

de monómeros metacrilatos. O agente RAFT foi adicionado aos monómeros, como se pode observar na Figura 3.12. A utilização de RAFT foi incorporada em diferentes proporções, isto é, as siglas RAFT1 e RAFT3 indicam que contêm, 0.33 ml e 1 ml, respetivamente (Tabela 3.1). O agente RAFT foi usado em produtos com PCM encapsulado e sem PCM encapsulado (lineares e não lineares) como apresentado na Tabela 3.1.

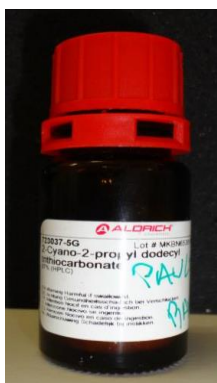


Figura 3.11: Agente RAFT (2-ciano-2-propil dodecil tritiocarbonato).



Figura 3.12: Monómeros (EGDMA e MMA) com agente RAFT.

Na Figura 3.13 pode verificar-se que a incorporação do agente RAFT no processo de polimerização gera uma cor amarelada devido à cor que o agente RAFT possui.



Figura 3.13: Funcionamento do reator 5100 durante procedimento experimental com RAFT.

Relativamente aos produtos sem PCM, estes, tal como os anteriores, passaram pelo mesmo processo de polimerização, no entanto, tal como o nome indica, não possuíam qualquer tipo de PCM incorporado. Nas Figura 3.14 e Figura 3.15 são apresentados os produtos logo após a sua remoção do reator.

Na Tabela 3.1 são apresentados os reagentes e quantidades exatas utilizadas na elaboração de cada produto.

Após terminado o processo de polimerização foi desligado o banho termostático e as turbinas, permitindo assim o seu arrefecimento. Foi feita depois a despressurização. O polímero foi então colocado numa tina.



Figura 3.14: Produto P1, PCM encapsulado (Parafina) retirado do reator.



Figura 3.15: Produto P6, PCM encapsulado com RAFT1 (Octadecano 99%) retirado do reator.

3.3.1. Tratamento dos produtos

Após a extração do polímero, este passou por processos de limpeza e secagem. Para facilitar o processo de limpeza e secagem, os produtos foram dispostos em funis com papel de filtro num suporte, (Figura 3.16) e lavados com água DI, cerca de três vezes.

Quanto ao método de secagem, consistiu na utilização de metanol para desidratar o polímero de qualquer tipo de água DI contida no seu interior, e também na remoção de qualquer tipo de monómero que não tenha reagido.



Figura 3.16: Polímero colocado em funis num suporte durante o processo de lavagem e secagem.

Na Figura 3.17 e Figura 3.18 são demonstrados o produto P8 e o produto P9, e, como se pode observar, o produto P9 apresenta uma cor amarelada devido à utilização de RAFT3 na sua composição.

Posteriormente, o polímero foi colocado numa estufa de vácuo a 50 °C, durante uns dias para garantir que a sua desidratação.



Figura 3.17: Processo de lavagem do produto P8 (Sem PCM com RAFT1).



Figura 3.18: Processo de lavagem do produto P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3).

Logo após a extração do produto da estufa de vácuo, o PCM encapsulado apresentou uma cor branca, e uma textura semelhante à farinha, como se pode ver na Figura 3.19.



Figura 3.19: Produto P4 final (Octadecano 90% encapsulado).

Na Tabela 3.1 é apresentado o rendimento obtido em cada produto, verificando-se que os produtos P2 e P1 são os produtos que apresentam um rendimento maior. Sendo que os produtos com RAFT apresentam de uma um rendimento um pouco inferior ao registado pelos restantes produtos. Este rendimento é calculado pelo peso do produto na fase final (secagem e lavagem) dividido pela soma das massas do PCM e monómeros. Como mostrado na equação 3.1.

$$\eta = \frac{\text{Massa produto final}}{\text{Massa PCM} + \text{Massa monómeros}} \times 100 \quad 3.1$$

Relativamente aos produtos com PCM encapsulado - como são os casos dos produtos P1, P4, P5, P6 e P9 -, o produto P1, com parafina encapsulada, apresenta um rendimento de 96%, o produto P6, com Octadecano 99% encapsulado com RAFT1, ostenta um rendimento de 89%.

Entre os polímeros com PCM encapsulado o que demonstra um rendimento mais baixo é o produto P9 com 82% que contém Octadecano 99% com RAFT3.

Conclui-se que o rendimento com RAFT é em geral mais baixo porque a taxa de conversão de monómero é menor.

3.4. Discussão

Neste capítulo foi descrito o trabalho experimental realizado na encapsulação de PCM (octadecano e parafina), considerando a operação em suspensão aquosa num reator pressurizado (modelo Parr 5100). Realizaram-se no total dez experiências diferentes de síntese envolvendo, os monómeros MMA e EGDMA e considerando o mecanismo de polimerização clássico (FRP) e também a polimerização RAFT (usando o agente CPT).

Em cinco das experiências foi realizada a encapsulação de PCM em partículas de polímero obtidas por reticulação do sistema MMA/EGDMA. Outras cinco experiências foram realizadas na ausência de qualquer PCM, com o intuito de analisar puramente o processo de formação do material de encapsulação (polímero). Neste último grupo, foram realizadas algumas experiências na ausência de reticulante (EGDMA), gerando desta forma polímeros lineares. Tentou-se assim avaliar o impacto do processo de reticulação (presença/ausência de EGDMA) na estrutura e propriedades dos materiais de encapsulação obtidos.

Neste programa experimental pretendeu-se também comparar o efeito do mecanismo de polimerização (FRP ou RAFT) na estrutura e propriedades dos polímeros obtidos e em consequência na morfologia/propriedades/desempenho das partículas de PCM encapsulado. Na encapsulação de octadecano, foi considerado PCM com dois graus de pureza (90 e 99%). Foram assim gerados produtos incluindo este PCM com diferentes graus pureza, visando estudar o impacto deste parâmetro no desempenho dos materiais obtidos (ver capítulos seguintes deste trabalho). Note-se que o octadecano com 90% de pureza é um produto substancialmente mais barato. Todos os produtos sintetizados foram purificados através de lavagens sucessivas com água e metanol e posteriormente secos em estufa de vácuo.

No final obtiveram-se, em cada caso, partículas com/sem PCM encapsulado disponíveis para serem usadas nos testes de caracterização que serão descritos nos próximos capítulos deste trabalho.

Nos Anexo 1 estão apresentados os gráficos dos perfis de temperatura observados durante o processo de polimerização.

Encapsulação de PCM através de Polimerização Radicalar

Tabela 3.1: Quantidades de reagentes utilizados nas experiências de encapsulação de PCM através de polimerização radicalar clássica (FRP) e polimerização RAFT de MMA/EGDMA em suspensão aquosa.

	Siglas	PCM Encapsulado	PCM (g)	RAFT (g)	AIBN (g)	MMA (ml)	EGDMA (ml)	Água DI (ml)	PVA (g)	Temperatura de Polimerização (°C)	Quant. Recolhida (g)	Rendimento (%)
1º Experiência	P1	Parafina	120.05	-	0.4846	115.40	11.42	560	0.5616	85	230.44	96
2º Experiência	P2	-	-	-	0.4805	115.38	11.42	560	0.5616	85	119.97	99
3º Experiência	P3	-	-	-	0.4821	126,80	-	560	0,5600	85	105,27	78
4º Experiência	P4	Octadecano 90%	120	-	0.4814	115.38	11.42	560	0.5613	85	202.68	84
5º Experiência	P5	Octadecano 99%	120	-	0.4831	115.38	11.42	560	0.5616	85	205.99	86
6º Experiência	P6	Octadecano 99%	40	0.33	0.1623	38.46	3.81	710	0.7157	85	71.46	89
7º Experiência	P7	-	-	0.33	0.1627	38.46	-	710	0.7102	85	21.57	63
8º Experiência	P8	-	-	0.33	0.1622	38.46	3.81	710	0.7187	85	24.85	62
9º Experiência	P9	Octadecano 99%	40	1	0.1691	38.46	3.81	710	0.7113	85	65.87	82
10º Experiência	P10	-	-	1	0.1683	38.46	-	710	0.7172	85	11.30	31

Capítulo 4

Caraterização dos PCM sintetizados

4.1. Introdução

Na primeira parte deste capítulo é descrita a instrumentação utilizada nas análises por Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) e por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), sendo também apresentado o procedimento experimental realizado em cada caso. Na segunda parte é realizada a apresentação dos resultados obtidos nas análises FTIR e SEC.

4.2. Instrumentação

4.2.1. FTIR

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier analisa e identifica compostos químicos presentes em distintos tipos de materiais, como produtos alimentares e polímeros [40,41].

Na espectroscopia de infravermelho, a radiação infravermelha (IV) atravessa a amostra e alguma da radiação IV é absorvida (absorvância) ou transmitida (transmitância) pela amostra. O espectro obtido funciona como uma impressão digital da molécula da amostra, não havendo dois espectros idênticos [41,42].

Com a obtenção do espectro, é possível a deteção e caracterização dos grupos funcionais e ligações covalentes [42]. Estes fatores demonstram que a análise FTIR é útil em vários tipos de aplicações.

4.2.1.1 Procedimento experimental

Para a realização da parte experimental, foi necessário pesar as amostras, entre 2 - 4 mg, e o brometo de potássio (KBr), entre 175 - 225 mg. O KBr foi usado, pois é um componente iónico, ou seja, não aparece no espectro IV.

Seguidamente, os dois componentes foram moídos (amostra e KBr) com um pilão num almofariz de pedra de ágata, até apresentar uma forma homogénea. Posteriormente, foi confeccionada uma pellet vítrea da mistura (amostra mais KBr), através da colocação da mistura entre dois pequenos cilíndricos metálicos e usada a bomba de vácuo (Figura 4.1)

para reduzir a pressão. Em seguida, a mistura que se encontrava entre os dois cilindros foi colocada debaixo de uma prensa hidráulica (Figura 4.2) a suportar um peso de cerca de 8 toneladas durante 3 minutos.



Figura 4.1: Bomba de vácuo.



Figura 4.2: Prensa hidráulica.

Posteriormente, foi retirada a amostra em forma de disco de vidro (Figura 4.3) e colocada no suporte para posterior análise no espectrómetro, como se pode observar na Figura 4.4.



Figura 4.3: Suporte para amostra.



Figura 4.4: Espectrómetro MB series da marca ABB Bomem.

4.2.2. SEC

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), também intitulada de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), é uma técnica que tem a capacidade de separar as moléculas que tenham sido dissolvidas, de acordo com o seu tamanho, fazendo-as atravessar colunas especiais, compostas no seu interior por um material microporoso [43,44]. Quando os polímeros atravessam o material microporoso, as moléculas de maior tamanho são as primeiras a passar a coluna.

As moléculas de menor dimensão são suficientemente pequenas para entrarem nos poros da resina ao longo da coluna, sendo removidas pelo fluxo do solvente, necessitando de mais tempo para atravessar a coluna [45]. O GPC permite calcular as massas moleculares

médias em peso (\bar{M}_w) e massas moleculares médias em número (\bar{M}_n), bem como a quantidade e tamanho das moléculas.

O sistema de GPC utilizado inclui o instrumento é o PL-GPC-50, representado na Figura 4.5, integrando um refratômetro diferencial que trabalha a 950 ± 30 nm, ligado a um detector de dispersão de luz Wyatt Tecnologia DAWN8+ HELEOS 658 nm, (Figura 4.6), [46].



Figura 4.5: Sistema de GPC PL-GPC-50.



Figura 4.6: Detetor de dispersão de luz Wyatt Tecnologia DAWN8+ HELEOS 658 MALLS detector.

4.2.2.1. Procedimento experimental

Para a execução desta parte experimental, foi necessário diluir aproximadamente 10 mg de cada amostra em 10 ml de tetrahydrofurano (THF) e filtrar a mistura, a fim de injetar a fração solúvel no sistema SEC/RI/MALLS [46]. Na Figura 4.7 está descrito o procedimento básico do funcionamento do GPC. As amostras do polímero foram fracionadas por tamanho molecular, utilizando um conjunto de três colunas GPC PL de gel (300 mm x 7,5 mm) com um tamanho de partícula nominal de 10 mm e poros tipo MIXEDB-LS, mantido a uma temperatura constante de 30 °C e usando THF como eluente a um caudal de 1 ml/min, durante 45 minutos.

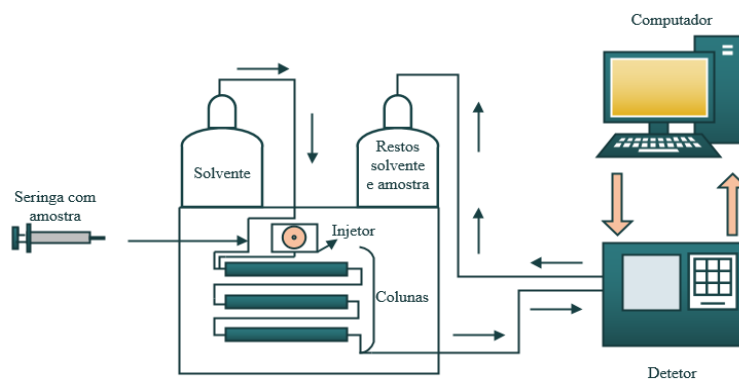


Figura 4.7: Esquema básico do procedimento experimental do GPC utilizado neste trabalho.

4.3. Caracterização por Espectroscopia FTIR

A Tabela 4.1 apresenta as gamas de absorção FTIR associados os alcanos. Na elaboração deste trabalho foram utilizados PCM (parafina e octadecano) que na sua constituição têm presentes alcanos e, através da análise dos espectros de FTIR, procura-se verificar a sua existência nos produtos finais (PCM encapsulados em partículas de polímero).

Tabela 4.1: Principal absorção IV de certos grupos funcionais [47].

Nome do grupo funcional	Gama de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
Alcanos	1440 – 1500	-C-H Scissoring
	2800 – 3000 (*)	-C-H Stretch

(*)Nota: a absorção pode ser vista como vários picos distintos nessa região.

Como demonstrado na Tabela 4.1, os alcanos possuem uma gama de absorção entre 2800 - 3000 cm⁻¹ e 1440 - 1500 cm⁻¹.

Na Figura 4.8, encontra-se representado o espectro FTIR do produto P1, verificando-se que este apresenta na sua constituição alcanos, pois mostra determinados picos na gama de absorção anteriormente referida.

O espectro FTIR do produto P1 apresenta:

- um pico a 1472 cm⁻¹ proveniente do grupo -C-H;
- dois picos na região dos 2800 - 3000 cm⁻¹ com valores de 2849 e 2918 cm⁻¹ com ligações -C-H.

Pela observação deste espectro, é possível certificar a presença de alcanos na sua constituição, evidenciando a presença de unidades -C-H neste produto.

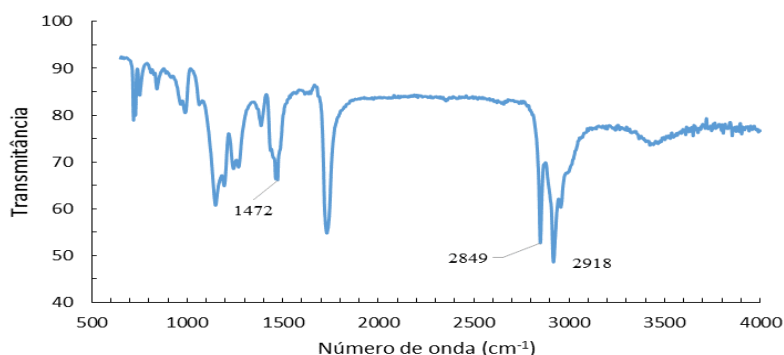


Figura 4.8: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P1.

No espectro FTIR do produto P2, representado na Figura 4.9 verifica-se que, entre as gamas de 1440 - 1500 e 2800 - 3000 cm⁻¹, não apresenta picos significativos,

comprovando assim a ausência de qualquer tipo de PCM encapsulado. O espectro observado deve-se apenas ao polímero MMA/EGDMA.

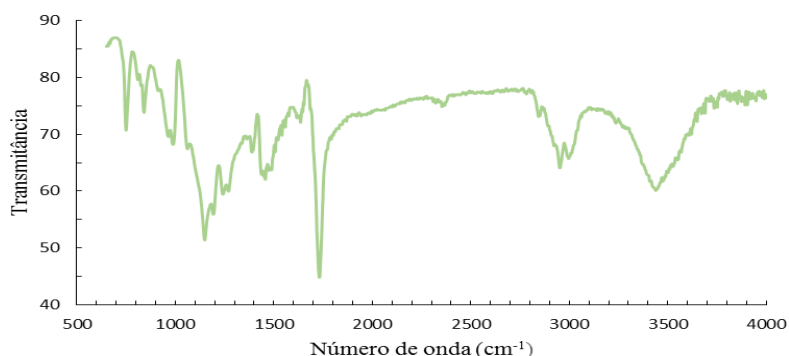


Figura 4.9: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P2.

Tal como o espectro anterior, o espectro representado na Figura 4.10, não demonstra picos significativos na região da gama de absorção dos alcanos, apresentando vários picos entre 1400 e 1500 cm⁻¹ (normalmente um) e apenas um pico na gama de 2800-3000 cm⁻¹.

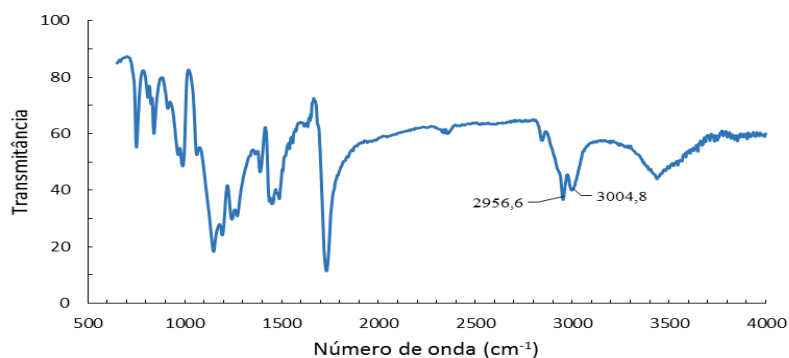


Figura 4.10: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P3.

Relativamente à Figura 4.11:

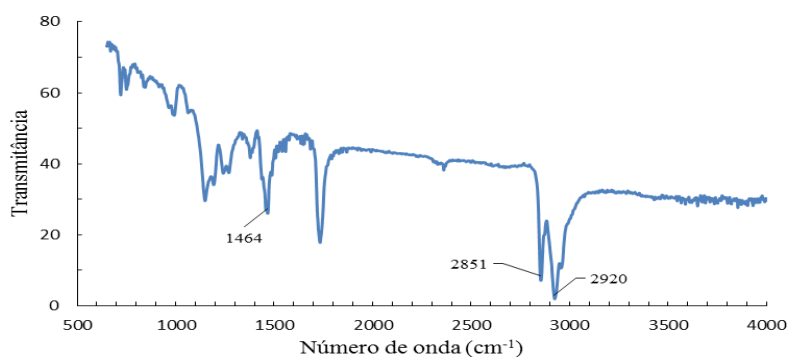


Figura 4.11: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P4.

- é apresentado um sinal de 1464 cm⁻¹ entre os 1440 - 1500 cm⁻¹;

- na região de $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ o espectro mostra um sinal de 2851 e 2920 cm^{-1} ;

Quanto aos resultados dos sinais apresentados, constata-se que estes apresentam alcanos, o que denota que a amostra contém PCM encapsulado (neste caso octadecano 90%).

Na Figura 4.12 é apresentado o espectro FTIR do produto P5, onde se pode observar:

- um pico de 1460 cm^{-1} na zona $-C-H$;
- dois picos de 2854 e 2910 cm^{-1} na região dos $-C-H$;

A observação de um pico entre $1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ e dois picos entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, no espectro do produto indica a presença de PCM.

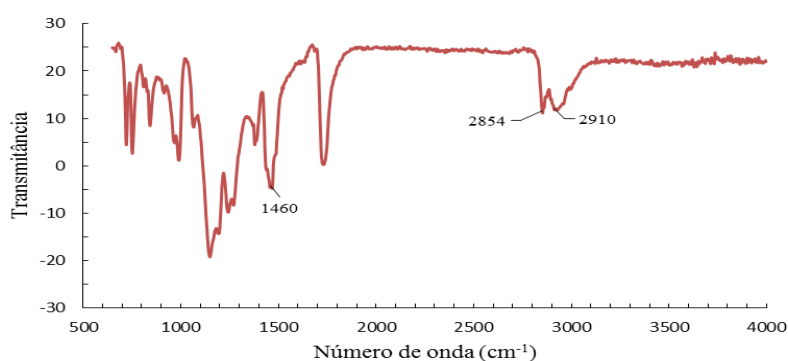


Figura 4.12: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P5.

Quanto ao produto P6, representado na Figura 4.13, exibe picos indicando que possui na sua constituição PCM encapsulado, pois apresenta valores dentro dos intervalos do grupo funcional dos alcanos, nomeadamente:

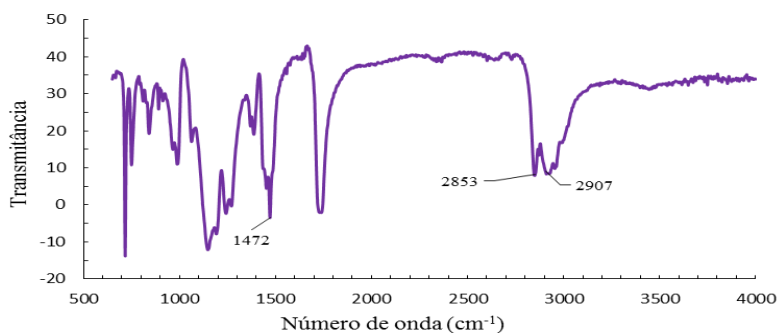


Figura 4.13: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P6.

- 1472 cm^{-1} ($1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$);
- 2853 e 2907 cm^{-1} ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$);

Ambos os resultados correspondem ao grupo dos alcanos com ligações -C-H, assegurando a sua presença.

Na Figura 4.14, verifica-se a presença de dois picos com valores de 1437 e 1481 cm^{-1} e 2957 e 3005 cm^{-1} . Contudo, como constatado anteriormente, os espectros que apresentam um pico intenso entre 1440 - 1500 cm^{-1} e dois picos intensos entre 2800 - 3000 cm^{-1} que indicam a presença de um PCM no espectro, e tal não se verifica neste.

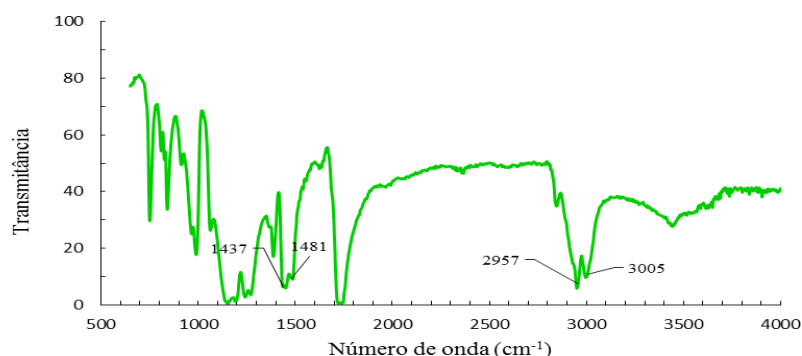


Figura 4.14: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P7.

Tal como a figura anterior, o espectro da Figura 4.15 apresenta picos pouco intensos nas gamas 1440 - 1500 cm^{-1} e 2800 - 3000 cm^{-1} , o que é consistente com a ausência de PCM.

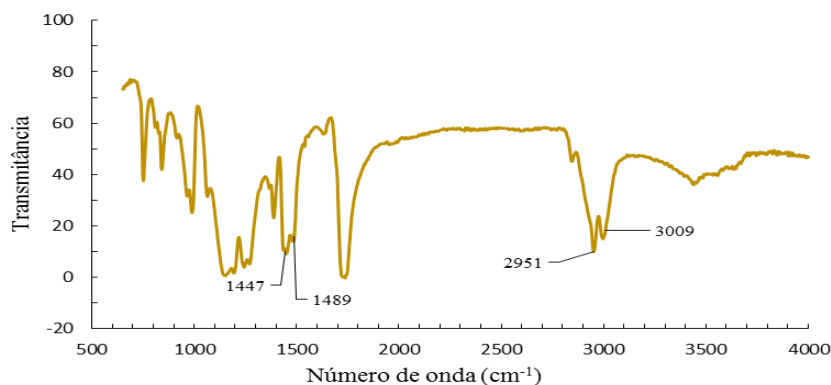


Figura 4.15: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P8.

No que toca ao espectro da Figura 4.16, referente ao produto P9. Verifica-se a existência de um pico intenso na janela de 1440 - 1500 cm^{-1} e dois picos intensos entre 2800 - 3000 cm^{-1} . Confirmando a existência de um PCM no 22produto, pois revela um pico de 1450 cm^{-1} e dois de 2858 e 2916 cm^{-1} , isto é, dentro da gama esperada e com boa intensidade.

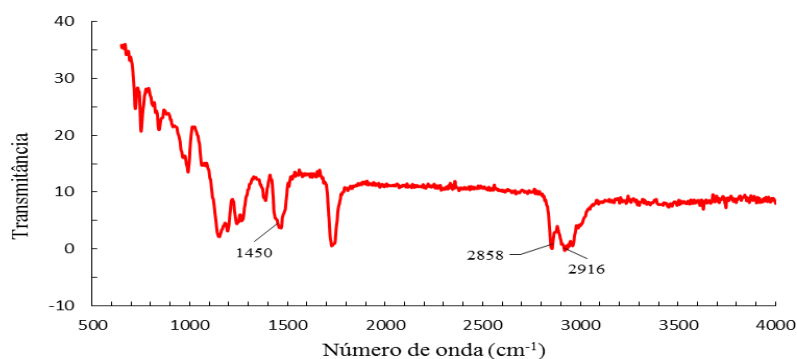


Figura 4.16: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P9.

A Figura 4.17, alusiva ao produto P10, valida o referido anteriormente, pois o espectro apresenta dois picos pouco intensos entre $1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ e dois picos no intervalo $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, corroborando a inexistência de PCM incorporado no polímero, dada a boa intensidade desses picos.

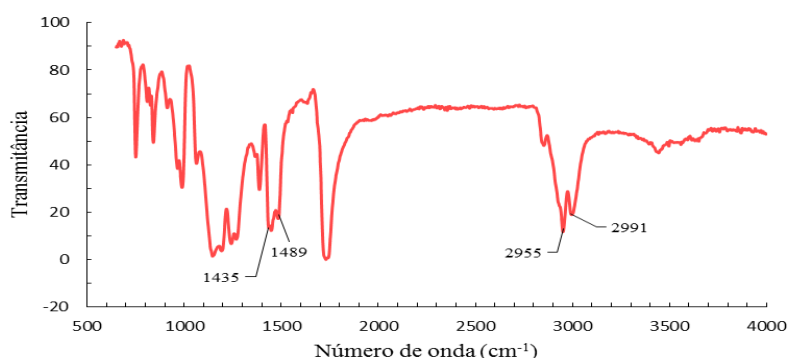


Figura 4.17: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do produto P10.

4.3.1. Comparações dos resultados obtidos dos produtos

As conclusões apresentadas anteriormente ficam mais claras através da sobreposição de espectros de produtos diferentes, como explorado de seguida.

Na Figura 4.18 são mostrados os espectros FTIR do produto P1 e da parafina pura, constatando que o produto P1 apresenta picos entre $1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ e $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, no mesmo intervalo que a parafina pura.

Estes picos apresentam boa intensidade, comprovando assim a existência de parafina encapsulada no produto P1.

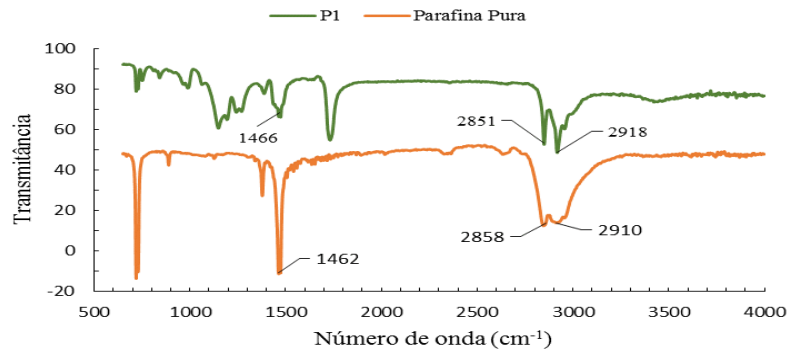


Figura 4.18: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo do produto P1 com o espectro da parafina pura.

A Figura 4.19 apresenta a comparação entre o espectro do produto P2 sem PCM com o da parafina pura. Pelos resultados obtidos graficamente do espectro do produto P2, verifica-se que este não apresenta picos semelhantes ao da parafina entre 1440 - 1500 cm⁻¹ e 2800 - 3000 cm⁻¹, provando a ausência de PCM na sua composição.

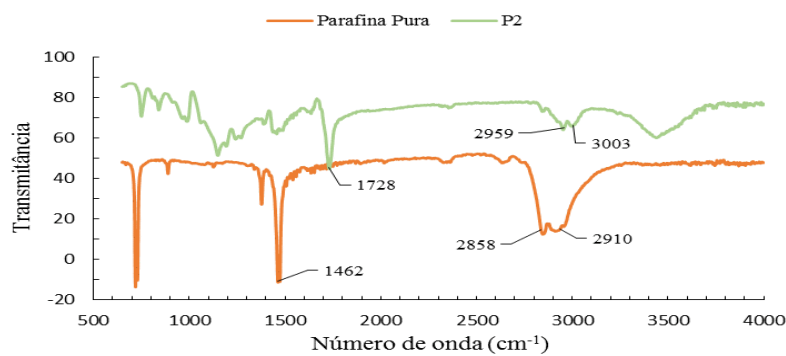


Figura 4.19: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P2 com o espectro da parafina pura.

Por observação do espectro do produto P4 e do octadecano 90% puro (Figura 4.20), a amostra P4 apresenta resultados bastante idênticos ao do espectro do octadecano 90% puro, apresentando características semelhantes nos intervalos da gama de absorção dos alcanos.

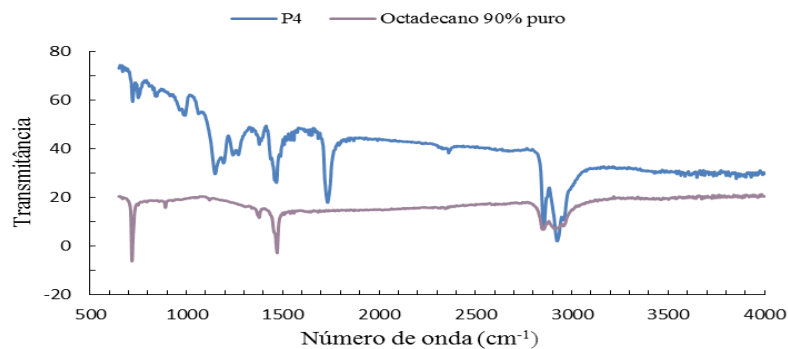


Figura 4.20: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P4 com o espectro do octadecano 90% puro.

Na Figura 4.21 são comparados os espectros dos três produtos com o mesmo tipo de PCM (octadecano 99% puro), no entanto com percentagens distintas.

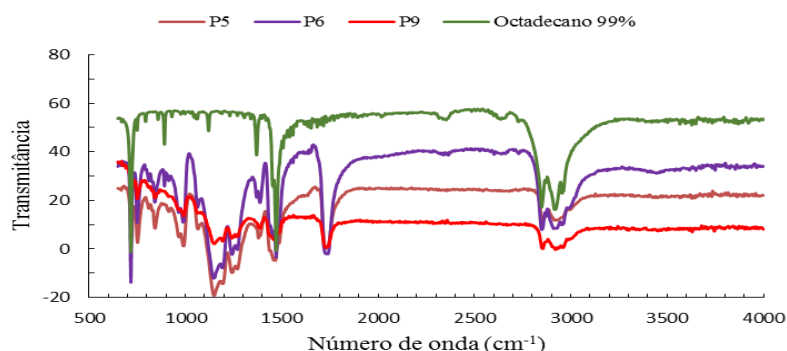


Figura 4.21: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P5, P6 e P9 com o espectro do octadecano 99% puro.

As amostras P6 e P9 apresentam cerca de 67% menos PCM que o produto P5, contudo, estes têm na sua composição RAFT1 e RAFT3 respetivamente. Como se pode verificar, todos os produtos apresentam picos nos intervalos correspondentes ao grupo funcional dos alcanos. É de salientar que na gama dos $1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, o produto P5 apresenta uma transmitância menor que o P6 e P9, já na gama $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ acontece precisamente o contrário.

Nos espectros FTIR da Figura 4.22 são apresentados os três produtos lineares sem PCM, sendo que dois destes, P7 e P10, apresentam na sua constituição RAFT1 e RAFT3.

Denota-se a semelhança entre picos dos três produtos ao longo da gama de absorção, devido à presença dos mesmos materiais na sua constituição, revelando apenas uma variação nos valores da transmitância nos picos mais intensos.

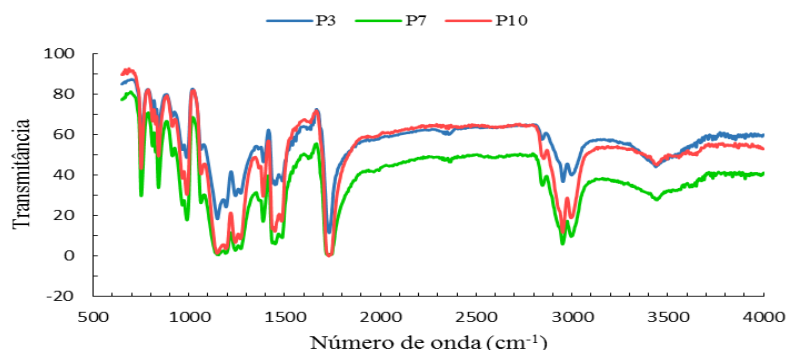


Figura 4.22: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo dos produtos P3, P7 e P10.

Na Figura 4.23 são apresentados os espectros do produto sem PCM (P2) e sem PCM com RAFT1 (P8).

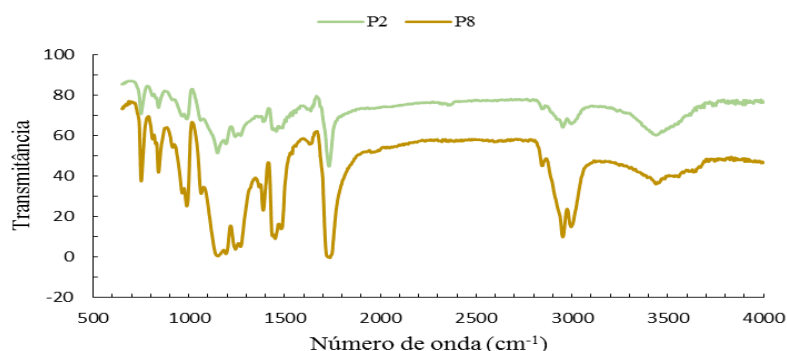


Figura 4.23: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo o produto P2 com o produto P8.

Pela observação dos dados obtidos graficamente, o produto P2 apresenta picos com uma transmitância menor, enquanto o produto P8, no qual tem na sua composição RAFT1, demonstra uma gama de transmitância maior. No entanto ambos parecem identificar os mesmos tipos de grupos funcionais (polímeros idênticos).

Em relação à Figura 4.24, esta apresenta quatro diferentes tipos de espectro FTIR: produtos sem PCM, linear sem PCM, octadecano 90% e octadecano 90% encapsulado. Como constatado, os produtos P2 e P3 apresentam dois picos entre 1400-1500 cm^{-1} , contudo o produto P4 e o octadecano 90% apresentam apenas um pico mais sobressaído nesse intervalo.

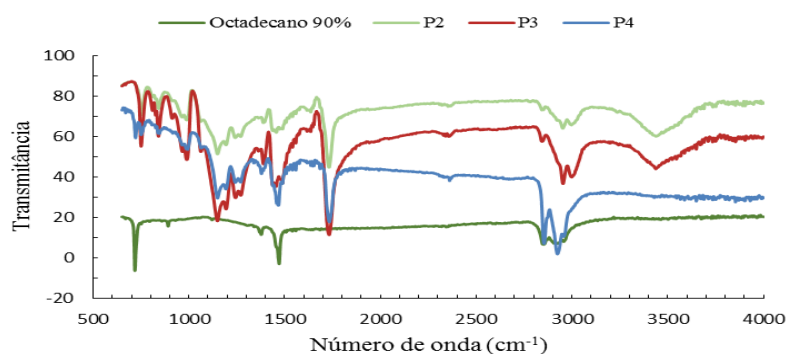


Figura 4.24: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) comparativo das amostras P2, P3 e P4 com o espectro do octadecano 90%.

Relativamente à região 2800 - 3000 cm^{-1} , o produto P4 apresenta picos semelhantes ao espectro do octadecano 90%, não obstante, os produtos P3 e P2 apresentam picos mais reduzidos e fora da região expectável.

Em suma, os espectros que apresentam no intervalo $1440 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ um pico, e na região $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ dois picos, que comprovam a existência de alcanos na sua constituição.

Os espectros que não apresentam tais características, como a presença de mais ou menos picos nos intervalos referidos no espectro, validam a não encapsulação de PCM.

No Anexo 2 encontram-se as análises FTIR dos PCM puros, no Anexo 3 as análises FTIR dos produtos sintetizados neste trabalho e no Anexo 4 as quantidades exatas utilizadas na realização desta análise.

4.4. Caracterização por Cromatografia de Exclusão de Tamanho

A análise por cromatografia por exclusão de tamanho do produto P1, é mostrada na Figura 4.25. Neste cromatograma é possível verificar a existência de oito detetores de dispersão de luz, para maximizar a quantidade de informação que se pode extrair da amostra.

A informação fornecida pelos detetores de dispersão de luz indica o tamanho das moléculas solúveis do produto. Quanto ao índice de refração, este faculta a concentração das moléculas em solução.

Relativamente ao cromatograma do produto P1 (Figura 4.25) todos os detetores apresentam uma linha reta, constatando-se assim que o produto não é solúvel, não sendo possível obter a massa molecular da parte solúvel, na zona do polímero. O pico observado no RI identifica moléculas pequenas (exemplo: parafina que pudesse existir na superfície das partículas ou a que passou para fora devido ao THF) como representado no Anexo 6.

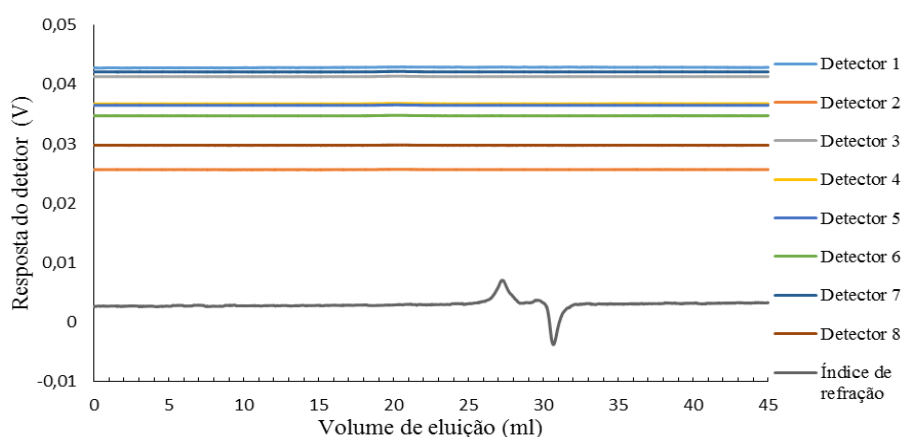


Figura 4.25: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P1.

O cromatograma do produto P2, representado na Figura 4.26, demonstra pelos resultados alcançados pelos detetores de dispersão de luz, que tal como o produto P1, este não apresenta qualquer material solúvel na zona de elevada massa molecular (polímero).

No que se refere ao índice de refração, este apresenta uma concentração baixa de moléculas, entre os 26 e 28 minutos, característica de pequenas moléculas, como por exemplo o monómero por converter, à semelhança com o discutido para P1.

A inexistência de material solúvel confirma por estas análises comprova a eficiência da reticulação de MMA/EGDMA (gel insolúvel).

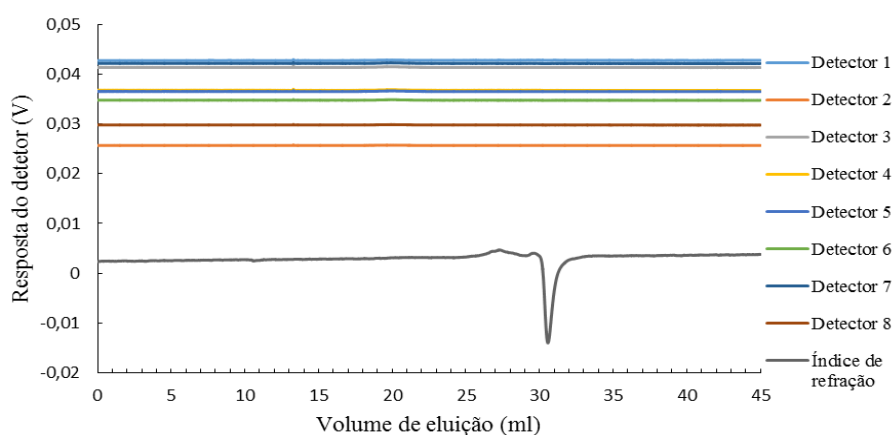


Figura 4.26: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P2.

Em relação ao produto P3 (Figura 4.27), este apresenta resultados díspares dos dois cromatogramas obtidos anteriormente.

Pela observação dos dados alcançados graficamente, é possível reparar na existência de sinais nos detetores de dispersão de luz, indicando a existência de material solúvel. Observa-se assim a existência de moléculas solúveis na zona de polímero (entre 15 e 25 ml de eluição).

Pelo software *Astra* foi possível determinar a massa molecular média em peso (\bar{M}_w) da parte solúvel do produto, obtendo-se um valor de $1,301 \times 10^5$ g/mol.

Em relação ao índice de refração, este apresenta um sinal, entre os 18 e os 23 minutos, determinado a concentração de moléculas solúveis.

Na Figura 4.27 verificou-se a existência de sinais nos detetores de dispersão de luz, isto deve-se à ausência de reticulante na polimerização. O crosslinker tem como função a criação de uma rede de polímero insolúvel.

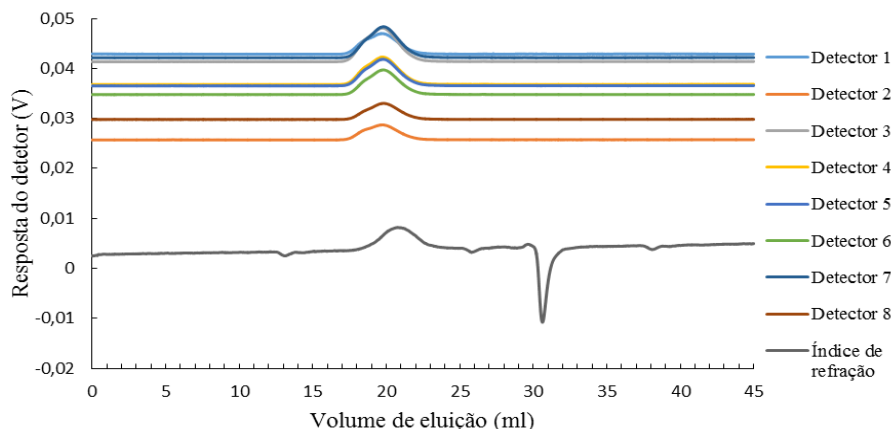


Figura 4.27: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P3.

Na Figura 4.28 (a) é possível observar as cadeias lineares de MMA que se tornam solúveis na presença de um solvente (THF), no entanto, quando é utilizado EGDMA como crosslinker [9], as cadeias de MMA ligam-se umas às outras, como é demonstrado na Figura 4.28 (b), tornando o material insolúvel.

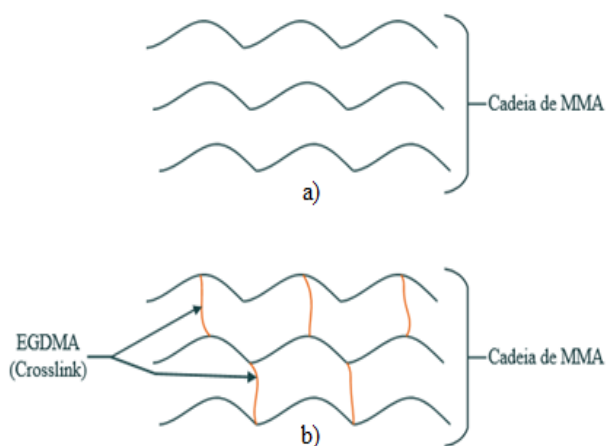


Figura 4.28: Cadeia de MMA (a); Cadeia de MMA com crosslinker (EGDMA).

No cromatograma do produto P4, representado na Figura 4.29, os detetores de dispersão de luz não detetaram qualquer material solúvel, comprovando a existência de EGDMA na sua constituição. A eficiência do processo de reticulação é assim confirmada.

Entre o minuto 27 e o minuto 29, o índice de refração exibe um pico referente a pequenas moléculas, como anteriormente discutido. Neste caso devem ser moléculas de octadecano (ver cromatograma deste PCM no Anexo 6)

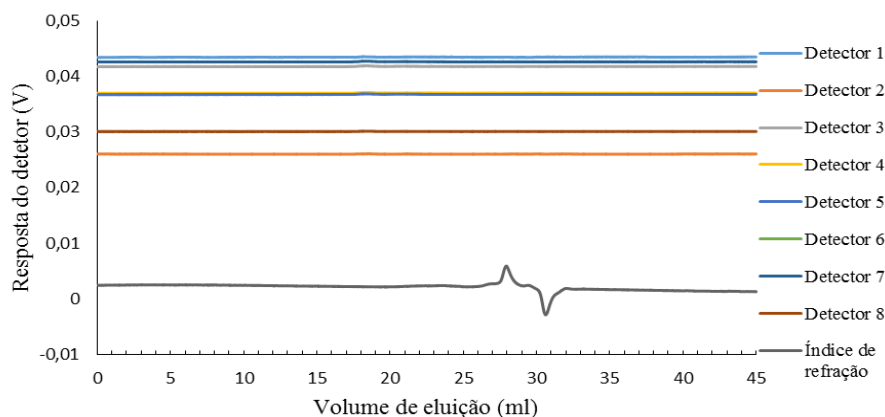


Figura 4.29: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P4.

Tal como o cromatograma do produto anterior (P4), o cromatograma do produto P5, exibido na Figura 4.30, demonstra resultados similares aos adquiridos anteriormente.

No entanto, este apresenta um pico de índice de refração com uma amplitude um pouco maior (evidenciando uma maior passagem de PCM para o THF).

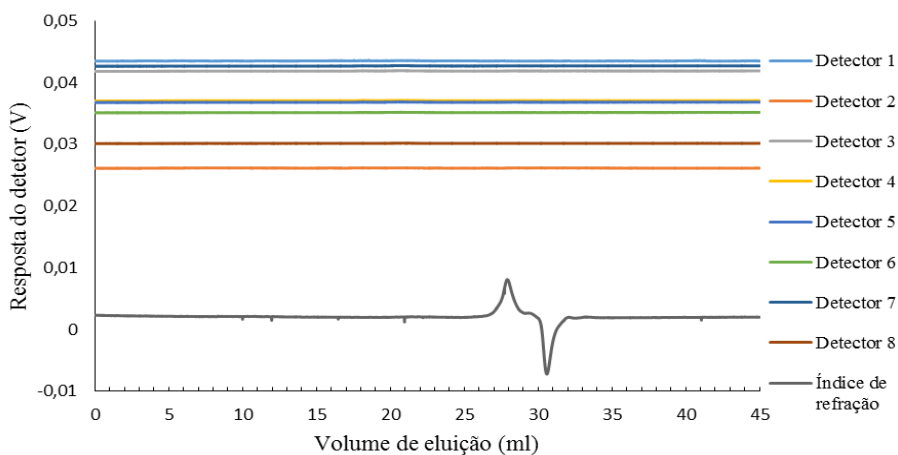


Figura 4.30: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P5.

Na Figura 4.31 é apresentado o cromatograma do produto P6, que contém na sua constituição RAFT1, não manifestando qualquer solubilidade no solvente, como verificado pelos resultados obtidos pelos oito detetores de dispersão de luz.

O sinal de índice de refração, apresenta um pico de concentração de moléculas no mesmo intervalo de tempo que o produto P5 (devido em princípio ao octadecano que passou para o THF).

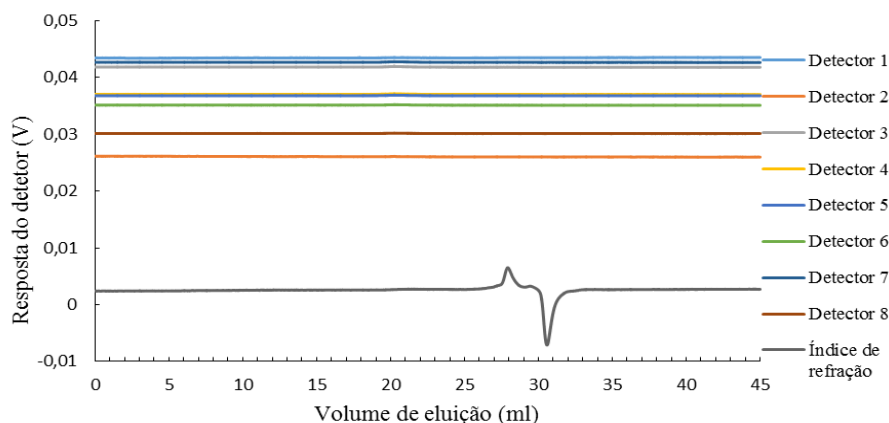


Figura 4.31: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P6.

No cromatograma seguinte (Figura 4.32), representativo do produto P7, verifica-se a presença de sinal nos detetores de dispersão de luz, certificando que o produto analisado é linear (sem crosslinker), contabilizando uma \bar{M}_w de $9,007 \times 10^4$ g/mol.

O índice de refração apresenta um pico referente a moléculas solúveis no mesmo intervalo de tempo, sendo detetada solubilidade de moléculas de polímero.

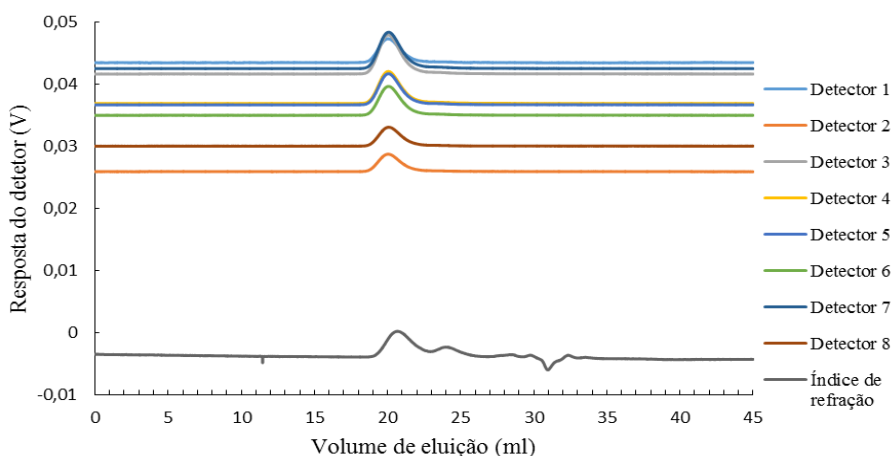


Figura 4.32: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P7.

Na Figura 4.33 é apresentado o cromatograma do produto P8, verificando-se pela observação dos sinais lineares, obtidos pelos detetores de dispersão de luz, que este produto é não linear (com crosslinker).

Quanto ao índice de refração, este não apresenta qualquer tipo de pico significativo, indicando ausência de impurezas na amostra.

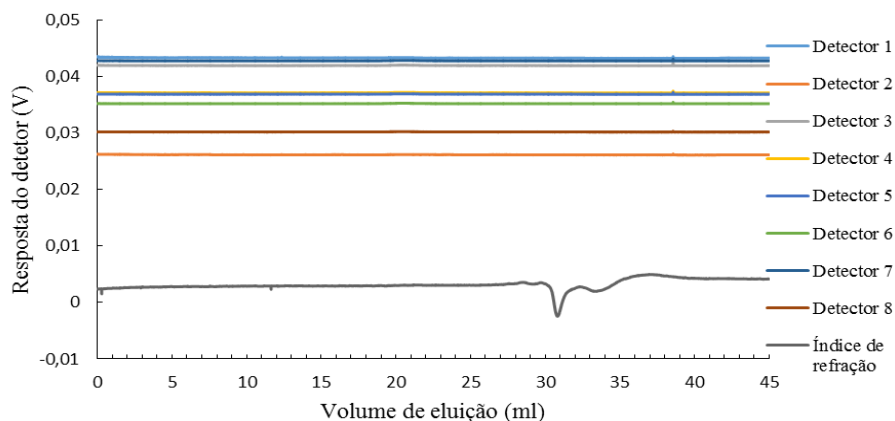


Figura 4.33: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P8.

O produto P9 (Figura 4.34), tal como esperado, não apresenta na sua composição material solúvel, devido à utilização de EGDMA, exibindo linhas retas nos detetores de dispersão de luz. No instante $t = 28$ minutos, este apresenta um pico máximo de concentração de moléculas (sinal RI), mostrando a existência de pequenas moléculas (octadecano que passou para o THF). Estes resultados mostram também a eficiência do processo de reticulação usando o mecanismo RAFT.

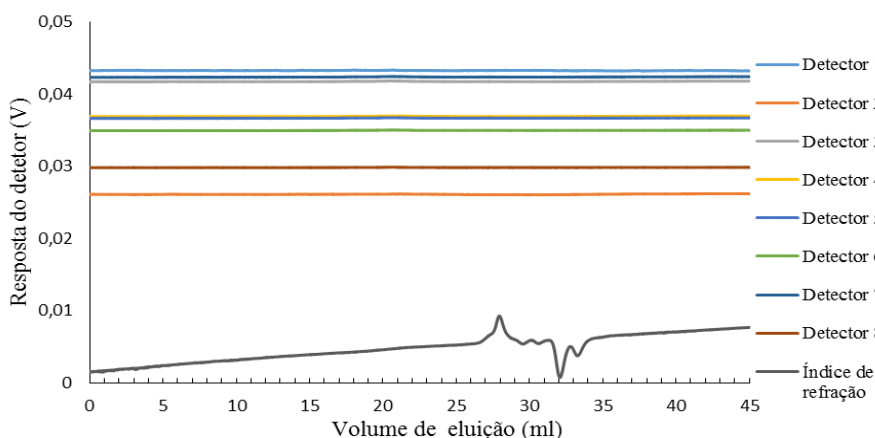


Figura 4.34: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P9

Na Figura 4.35, referente ao produto P10, confirma-se, que se trata de um produto linear, devido à obtenção de sinal nos detetores de dispersão de luz. Apresentando este polímero uma massa molecular em peso \bar{M}_w de $4,359 \times 10^4$ g/mol.

Em síntese, apenas os produtos lineares apresentavam sinal nos detetores de dispersão de luz, confirmando a presença de material solúvel, isto é, asseguravam a presença de cadeias lineares de MMA, sem a presença de EGDMA, que tem a função de as ligar, para tornar o produto insolúvel.

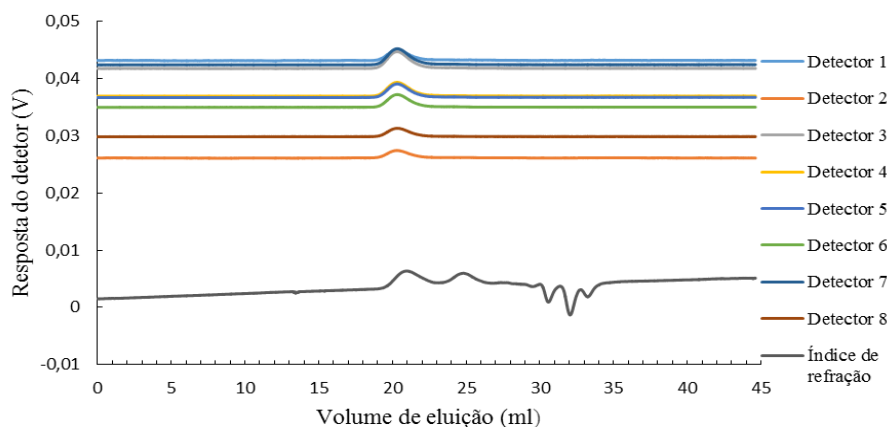


Figura 4.35: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) do produto P10.

4.4.1. Comparação dos resultados obtidos dos produtos lineares sem PCM

Seguidamente são comparados os resultados obtidos dos produtos lineares sem PCM, verificando-se que a utilização de RAFT interfere no tamanho das moléculas de polímero e na sua concentração.

Na Figura 4.36 é apresentado um cromatograma comparativo dos produtos P3, P7 e P10, constatando que a presença de RAFT na sua produção altera, de modo significativo, o tamanho e a concentração de moléculas quantificadas pelos oito detetores de dispersão de luz pelo detector RI.

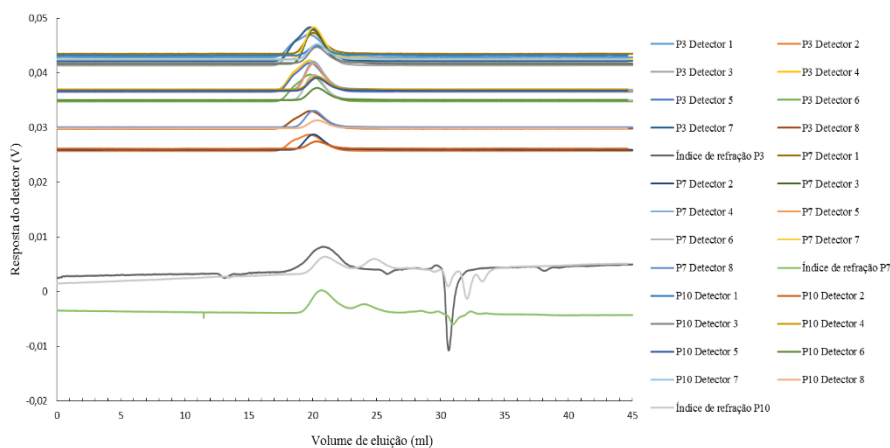


Figura 4.36: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os produtos lineares P3, P7 e P10.

A Figura 4.37 demonstra, de forma mais explícita, a interferência que o RAFT tem na criação do PCM encapsulado, constatando-se que os oito detetores apresentaram amplitudes diferentes, comprovando que a utilização de RAFT interfere no tamanho da molécula obtida.

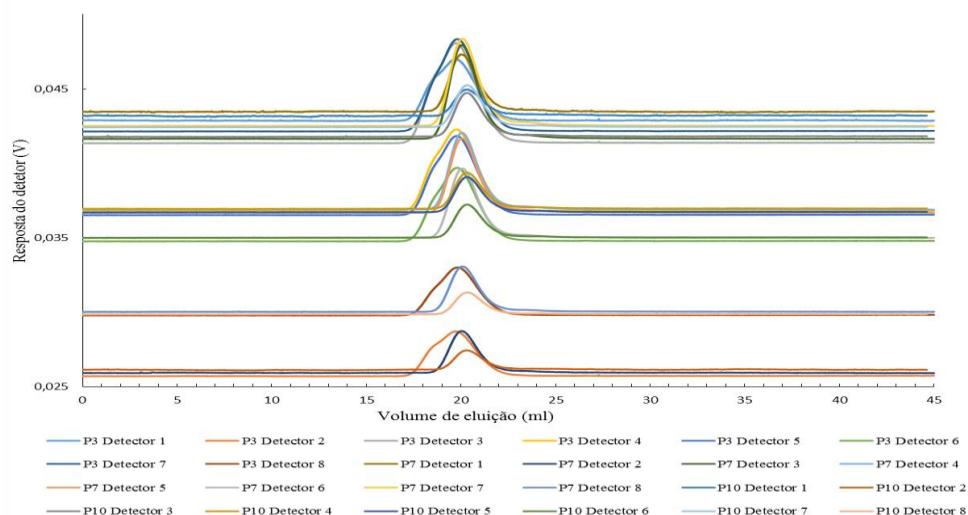


Figura 4.37: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os resultados obtidos pelos oito detetores de dispersão de luz dos produtos P3, P7 e P10.

O cromatograma representado na Figura 4.38 demonstra a influência que o mecanismo RAFT tem quando introduzido no processo de produção. Verifica-se que o produto linear sem PCM (P3) apresenta uma amplitude maior, enquanto que o produto linear sem PCM com RAFT1 (P7) apresenta uma amplitude significativamente menor.

Quanto ao produto P10, que utiliza RAFT3, mostra uma extensão menor, comprovando que, à medida que são aumentadas as proporções de RAFT, menor o tamanho das moléculas, gerando produtos com arquitetura molecular mais homogénea.

Os cromatogramas adicionais, nomeadamente dos monómeros e PCM puros, podem ser encontrados nos Anexo 5 e 6.

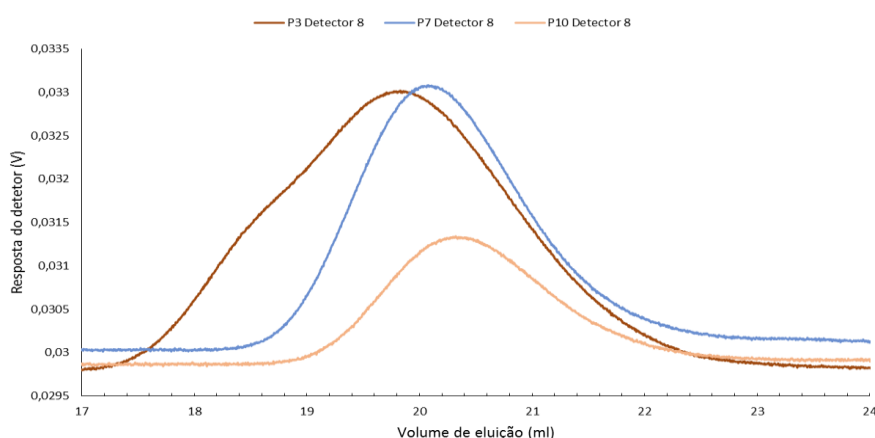


Figura 4.38: Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) comparando os produtos P3, P7 e P10 com deteção por dispersão de luz (detetador 8).

Na Tabela 4.2 é apresentado o valor das massas moleculares médias obtidas dos produtos lineares sem PCM.

Tabela 4.2: Valores das massas moleculares médias em peso dos produtos lineares sem PCM sintetizados neste trabalho.

Produtos	\bar{M}_w (g/mol)
P3	$1,301 \times 10^5$
P7	$9,007 \times 10^4$
P10	$4,359 \times 10^4$

4.5. Discussão

Em conclusão, neste capítulo foram apresentados os resultados da caracterização por FTIR e por SEC/RI/MALLS (cromatografia de exclusão de tamanhos com deteção de índice de refração e oito ângulos de dispersão da luz) dos dez produtos sintetizados. As partículas purificadas (através de lavagem com água DI, metanol e secagem) dos diferentes materiais obtidos (com/sem PCM, com/sem reticulante, obtidas por FRP ou RAFT) foram prensadas com KBr para obtenção dos respetivos espectros de infravermelho (IR). É sabido que os alcanos, que estão presentes nos PCM utilizados (parafina é uma mistura de alcanos de cadeia longa, C₂₀ a C₄₀, e o octadecano um alcano com dezoito carbonos, C₁₈) têm respostas específicas de IR, nomeadamente nas gamas de 1440 - 1500 cm⁻¹ e 2800 - 3000 cm⁻¹.

A comparação entre os espectros de IR obtidos para os diferentes produtos e os espectros dos PCM originais (não encapsulados) permitiu detetar a sua presença nas partículas sintetizadas após a sua purificação. Este facto confirma a eficácia do processo de encapsulação dado que a sua purificação teria removido grande parte do PCM caso não estivesse maioritariamente no interior das partículas. Os espectros IR dos produtos não contendo PCM foram também importantes neste contexto pois permitiram identificar a resposta de infravermelho correspondente aos polímeros sintetizados (material constituinte da parede das partículas contendo os PCM).

A análise por SEC/RI/MALLS baseia-se na dissolução prévia dos produtos num solvente apropriado (ex. THF) para que as moléculas possam ser fracionadas por tamanhos. Este procedimento foi realizado para os dez produtos sintetizados tendo sido possível observar visualmente a não dissolução de alguns materiais, nomeadamente daqueles contendo EGDMA (reticulante). De facto, o crosslinker (reticulante) é propositadamente adicionado na polimerização para gerar uma rede de polímero insolúvel (gel) de forma a obter materiais de encapsulamento de elevada resistência química e mecânica. As análises por SEC/RI/MALLS permitiram confirmar a eficácia deste processo de reticulação

(geração de rede insolúvel) pois os materiais contendo EGDMA não apresentaram resposta de dispersão de luz na zona onde seria expectável observar polímero linear. Desta observação é possível concluir que esses materiais (sintetizados com EGDMA) não contêm moléculas solúveis. Este facto foi adicionalmente evidenciado através das análises SEC/RI/MALLS dos produtos não contendo EGDMA, onde foi sempre possível detetar resposta de dispersão de luz correspondente a moléculas de polímero de elevada massa molecular (da ordem de 10^5 g/mol). A observação do sinal RI nestas análises parece indicar que, para os sistemas com encapsulação de PCM, terá havido a saída de algum deste material para o THF (por difusão através da parede de polímero) dado que os respetivos cromatogramas mostram um pico que parece corresponder ao PCM puro (que pode ser visualizado no Anexo 6 Anexo 6 deste trabalho). A existência de pequenas quantidades de PCM na face externa das partículas é outra explicação para os picos observados no sinal de RI.

Com o plano de investigação aqui realizado foi também possível concluir que é viável o controlo do processo de reticulação através de polimerização RAFT, usando o agente CPT. De facto, as análises SEC/RI/MALLS dos produtos RAFT/MMA/EGDMA mostraram também a formação de redes insolúveis, confirmando a eficácia do processo de reticulação nestas novas condições.

Adicionalmente, as experiências com RAFT/MMA (gerando polímeros lineares) mostram que é possível condicionar a massa molecular (comprimento de cadeia) dos produtos variando a razão molar inicial entre agente RAFT e monómero. Foi assim demonstrado que a polimerização RAFT pode ser usada para condicionar/projetar a arquitetura molecular dos materiais de encapsulação. Esta estratégia poderá ser explorada para otimização do processo de encapsulação, nomeadamente na síntese de materiais com parede mais leve (reduzindo o impacto do polímero no produto final), facilitando também o processo de transferência de calor.

No Anexo 7 encontra-se os cromatogramas dos produtos sintetizados neste trabalho, e no Anexo 8 as quantidades exatas utilizadas na elaboração da análise SEC.

Capítulo 5

Análise Térmica dos PCM sintetizados

5.1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a análise térmica dos produtos sintetizados. Com esse objetivo usou-se a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC). Primeiramente, será descrito o tipo de instrumentação utilizada, bem como a sua função e método de funcionamento. Posteriormente apresentam-se os resultados relativos ao desempenho térmico dos diferentes materiais sintetizados neste trabalho.

5.2. Instrumentação utilizada

5.2.1 TGA

A Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) consiste numa análise térmica, onde é usada uma balança térmica na qual se coloca a amostra para a medição das variações da massa, em função do tempo e/ou da temperatura [48]. Este tipo de análise é usada na pesquisa e desenvolvimento de várias substâncias e materiais de engenharia, quer sejam sólidas ou líquidas, para se obter informação sobre a estabilidade térmica da amostra e sobre a sua composição [48,49].

Através do *software Proteus* é possível monitorizar constantemente a deterioração da massa (%/mg) até à temperatura final pretendida. No entanto, fatores como taxa de aquecimento do forno, atmosfera de gás, quantidade de amostra e tamanho das partículas podem interferir na exatidão dos resultados obtidos [48,49]. Na Figura 5.1 é mostrado o modelo TG 209 F3 da Netzsch utilizado na elaboração deste trabalho.



Figura 5.1: Instrumento TGA da marca Netzsch modelo TG 209 F3.

5.2.2 DSC

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) possibilita a análise do fluxo de calor numa cápsula que possua a amostra. Através do uso do *software Proteus* é possível verificar quando ocorrem as transições térmicas, isto é, quando a amostra armazena (reação endotérmica) ou liberta (reação exotérmica) calor, quando esta é submetida a variações da temperatura [50].

Nesta parte experimental utilizou-se o DSC 204 F1 da marca Netzsch. Este instrumento trabalha numa gama de temperaturas de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, e pode usar-se diferentes tipos de arrefecimento de nitrogénio líquido, como alternativa pode utilizar-se o intercooler que opera na gama dos $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O DSC 204 F1 (Figura 5.2) apresenta características peculiares, de salientar, a determinação de entalpias de transformação, análise das áreas de picos (entalpias) com linha de base seleccionável, análise da área de pico parciais, determinação de início, pico, inflexão e temperaturas finais e temperatura de fusão dos materiais [50].



Figura 5.2: Instrumento DSC da marca Netzsch modelo DSC 204 F1.

No procedimento experimental realizado foi necessária a utilização de duas amostras: a amostra de referência (ar) e a amostra a analisar. Na Figura 5.3 é demonstrado o modo de funcionamento da Calorimetria Diferencial de Varrimento.

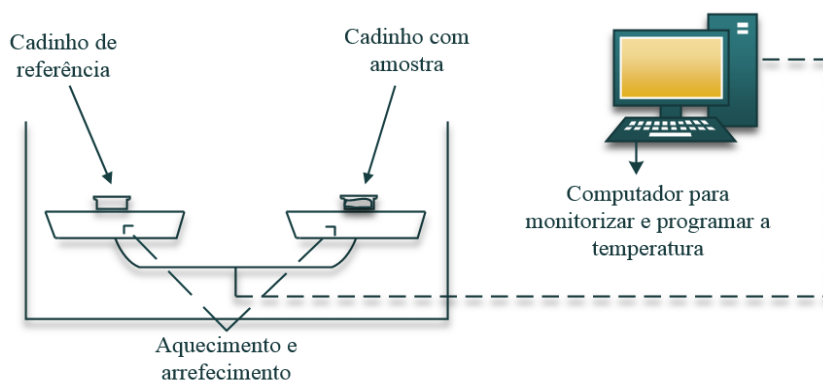


Figura 5.3: Esquema representativo do modo de funcionamento do DSC.

A amostra de referência é necessária para efetuar uma comparação entre amostras quando sujeitas ao aumento ou diminuição da temperatura.

As amostras foram preparadas utilizando um recipiente metálico, denominado de cadinho, como é possível observar na Figura 5.4. O cadinho deve ser constituído por materiais de alta condutividade térmica (alumínio, aço inoxidável para aplicações sobre pressão), para garantir transferência de calor e gradiente térmico ideais entre a amostra, o cadinho e o sensor [51].

A amostra é colocada nos cadinhos e é pesada. Seguidamente, é colocada a tampa e o cadinho é inserido na prensa para o soldar a frio (Figura 5.5). Posteriormente, o cadinho é colocado no DSC juntamente com o cadinho de referência.



Figura 5.4: Cadinho.



Figura 5.5: Prensa da marca Netzsch

5.3. Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica foi efetuada para as dez amostras para temperaturas finais de 600 e 700 °C.

Determinadas amostras foram comparados, de acordo com o seu grau de semelhança, nomeadamente, a utilização de PCM idênticos mas com percentagem de pureza diferentes, a utilização de PCM diferentes (octadecano e parafina), amostras sem PCM e lineares sem PCM, a comparação de amostras com e sem RAFT1 e RAFT3. Nesta análise foram utilizadas amostras com massas de aproximadamente 4 - 12 mg.. Nas seguintes figuras são apresentadas a percentagem de degradação de diferentes produtos.

Na Figura 5.6 é apresentada a curva TGA do produto P1, e pode constatar-se que o início da degradação térmica ocorre entre os 200 e 250 °C. A nível percentual há uma perda de

22% da sua massa inicial, que ocorre entre os 30 e os 236,73 °C. Entre os 236,73 °C e 593,19 °C há uma perda de massa na ordem dos 77,94%. A percentagem de massa residual é de 1,36% da inicial.

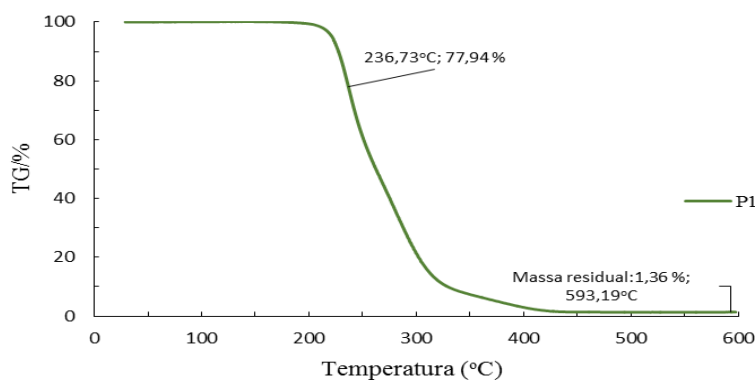


Figura 5.6: Análise Termogravimétrica (TGA) para o produto P1 (Parafina encapsulada).

Na Figura 5.7 é apresentada a comparação entre os produtos P4 e P5. Estas amostras foram comparadas, pois o PCM empregue era igual, no entanto, com percentagens de pureza diferentes, nomeadamente 90 e 99%, respetivamente.

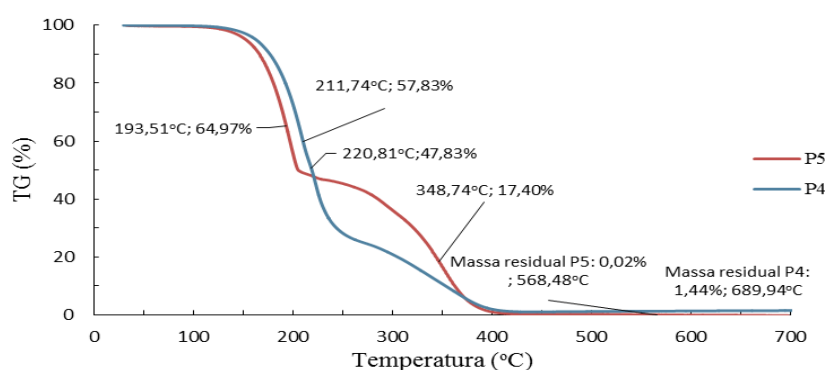


Figura 5.7: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado).

Pela observação dos resultados obtidos, é possível verificar que o produto P5 aos 193,51 °C já tinha perdido 35,03% da massa inicial, enquanto que o produto P4, aos 211,74 °C, tinha perdido sensivelmente 42,1% da massa inicial. Entre os 200 e 250 °C, o produto P4 continuou numa queda acentuada: numa diferença de 9 °C, o produto degradou 10% da massa anterior.

No caso do P5, este demonstra uma degradação entre os 200 e os 400 °C muito menos realçada comparativamente com o produto P4. Contudo, o produto P5 é aquele que se degrada mais rapidamente, pois aos 568,48 °C existe apenas 0,02% da massa inicial inserida, enquanto que o produto P4 aos 689,94 °C ainda possuía 1,44% da amostra.

Em síntese: apesar da pureza do PCM ser maior (P5), este deteriora-se mais rapidamente, apesar de se poder verificar que no intervalo de valores 200 - 400 °C a degradação é menos acentuada.

Na Figura 5.8 é mostrada a comparação da degradação dos três PCM utilizados: Octadecano 90%, Octadecano 99% e Parafina.

Pela análise dos resultados obtidos graficamente, pode verificar-se que o produto P1 leva mais tempo a sofrer degradação com o aumento da temperatura. Isto deve-se a facto da Parafina ter uma temperatura de fusão na ordem dos 58 - 62 °C, temperatura essa mais alta que a dos produtos P4 e P5, que é na gama dos 26 - 29 °C (a parafina é um alcano mais longo).

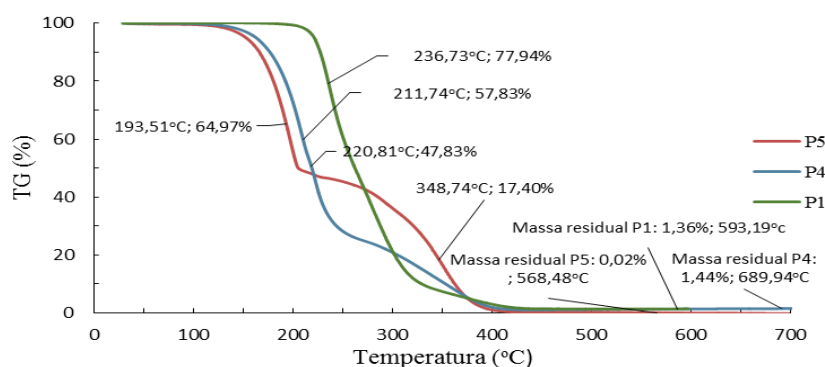


Figura 5.8: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado e P1 (Parafina encapsulada).

Na Figura 5.9 são confrontadas as amostras P5, P6 e P9, que contêm o mesmo PCM encapsulado. O produto P5 contém encapsulado o Octadecano 99%, já os produtos P6 e P9 têm encapsulado o mesmo PCM, mas possuem como complemento o RAFT1 e RAFT3, respetivamente.

Como se pode observar pelos resultados alcançados, o produto P5 é aquele que apresenta uma degradação mais rápida, tendo perdido dos 30-193,51 °C, 35,03% da sua massa inicial, enquanto que o P6, que continha RAFT1, dos 30 - 195,13 °C perdeu 34,09%, isto é, cerca de 1% menos de perda de massa a uma temperatura um pouco superior (1,62 °C).

Relativamente ao P9, com RAFT3, exhibe uma degradação mais lenta, apresentando uma percentagem de perda de massa de 28,38% a uma temperatura de 191,77 °C. Com o uso do RAFT no processo de polimerização, os produtos P6 e P9 conseguem suportar durante

um período de tempo mais amplo o incremento da temperatura, sem que a perda de massa seja significativa.

O resultado da utilização do RAFT como aditivo é traduz-se numa diferença de 6,65% de massa por degradar entre o P5 e P9 para uma diferença de temperatura de apenas 1,74 °C, e entre o P6 e P9 uma diferença de 5,71% de massa para uma diferença de 3,36 °C. É ainda de salientar que entre os 200 - 400 °C é possível verificar que o uso de RAFT aumenta o tempo de degradação da amostra, constatando-se ainda mais este facto quando, aos 568,48 °C, a massa residual de P5 é de apenas 0,02%, enquanto que a massa residual do P9 é 0,49% aos 690,19 °C, originando uma diferença bastante importante. Assim sendo, conclui-se que com o uso e o aumento da percentagem de RAFT utilizada no procedimento de síntese, aumenta o tempo de degradação da amostra.

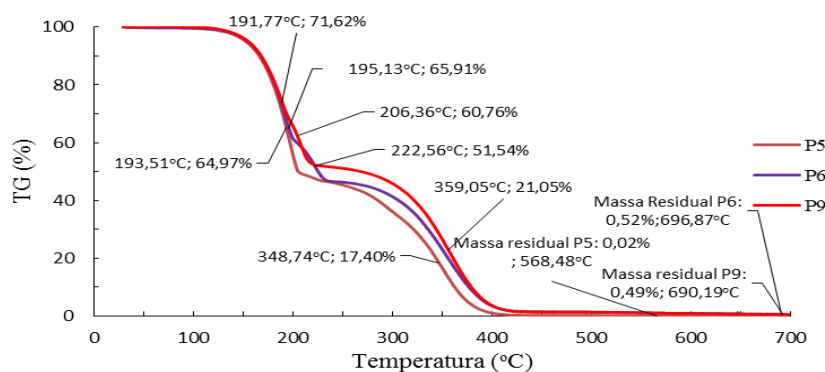


Figura 5.9: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1) e P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3).

Na Figura 5.10 é apresentada a comparação entre dois produtos: sem PCM (P2) e sem PCM com RAFT1 (P8). Como se pode observar pelos resultados obtidos, o produto P2 apresenta uma rápida degradação relativamente ao produto P8. Na curva P8 verifica-se que este tem um período de deterioração mais lento e necessita de temperaturas mais elevadas para tal ocorra.

Ainda assim, o produto P2 demonstra a uma temperatura de 695,45 °C uma massa residual de 1,72%, enquanto que o produto P8 exhibe uma massa residual de -0,23% a 693,51 °C, sendo então evidente que a massa introduzida inicialmente foi totalmente degradada.

Tal como observado na figura anterior, verifica-se que a aplicação de RAFT altera as características dos produtos, e que estes apresentam temperaturas mais altas de degradação.

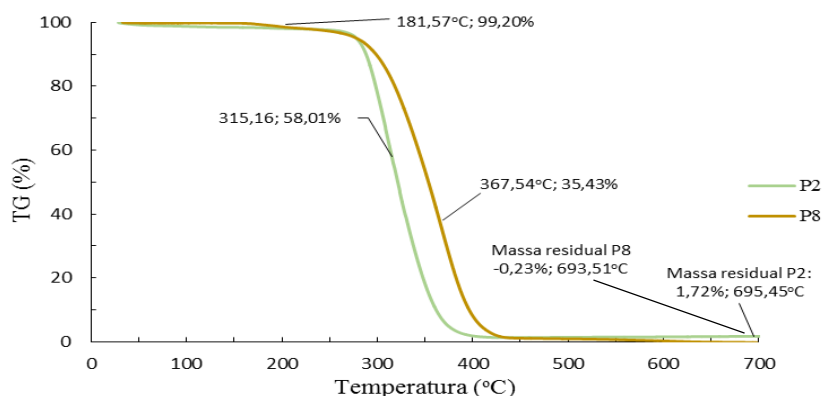


Figura 5.10: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P2 (Sem PCM) e P8 (Sem PCM com RAFT1).

Numa última análise TG são comparados os produtos P3, P7 e P10. Os produtos analisados são lineares e sem PCM, lineares sem PCM com RAFT1 e RAFT3.

Na Figura 5.11 são caracterizados os diferentes tipos de degradação das três amostras. O primeiro passo de degradação ocorre por volta dos 200 °C, sendo o produto P10 o primeiro a sofrer, com o aumento substancial da temperatura, uma perda de 4,71% de massa, no entanto, a curva de degradação entre os 200 - 300 °C é pouco acentuada.

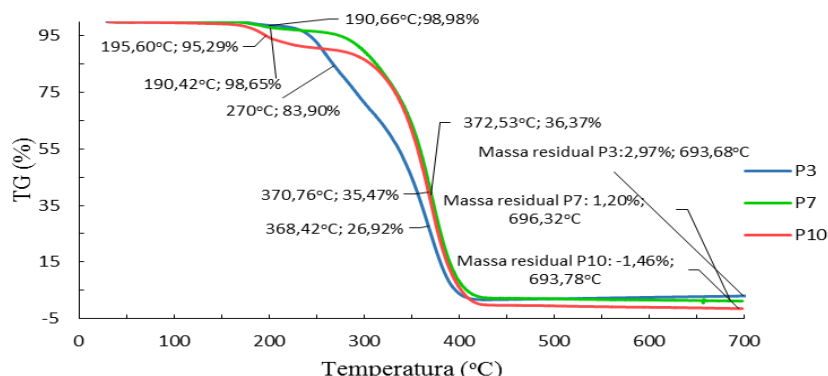


Figura 5.11: Análise Termogravimétrica (TGA) comparativa dos produtos P3 (linear sem PCM), P7 (linear sem PCM com RAFT1) e P10 (linear sem PCM com RAFT3).

Já o produto P3 perde 1,02% da massa aos 190,66 °C. Comparativamente aos outros produtos, o P3 padece de uma caída bastante acentuada entre os 200 - 400 °C, perdendo cerca de 72% da sua massa desde o início da degradação (190,66 °C).

Relativamente aos produtos P7 e P10, na gama de temperaturas 200 - 300 °C, o produto P10 apresenta uma queda um pouco maior que o produto P7, no entanto, no intervalo de valores de 300 - 400 °C, as curvas são praticamente paralelas uma à outra.

Entre os 400 e os 700 °C, o produto P3 é aquele que apresenta uma massa residual mais elevada, cerca de 3%, enquanto que os produtos com RAFT1 e RAFT3 apresentam,

respetivamente, 1,20 e -1,46% de massa final, sendo que o produto P10, aos 693,78 °C, já ostenta uma massa negativa.

Para fornecer informação sobre a cinética da degradação, isto é, informação relativa à temperatura e percentagem de degradação, é usada uma curva DTG (derivada em ordem ao tempo), representada para cada amostra, no Anexo 10. No Anexo 11 encontram-se as quantidades exatas utilizadas no instrumento TG 209 F3.

Na Tabela 5.1 encontram-se resumidos os dados dos primeiros picos de degradação e da massa residual dos dez produtos. Nesta Tabela (Tabela 5.1) são apresentados os valores da temperatura do primeiro pico de degradação de cada produto e a percentagem de massa ainda existente a essa temperatura. É apresentado ainda a massa residual final obtida e a percentagem de massa ainda existente.

Tabela 5.1: Tabela resumo do início da degradação e a massa final dos dez produtos.

	Primeiro pico de degradação		Massa residual final	
	Temperatura (°C)	Massa (%)	Temperatura (°C)	Massa (%)
P1	236,73	77,94	593,19	1,36
P2	315,16	58,01	695,45	1,72
P3	190,66	98,98	693,68	2,97
P4	211,74	57,83	689,94	1,44
P5	193,51	64,97	568,48	0,02
P6	195,13	65,91	696,87	0,52
P7	190,42	98,65	696,32	1,20
P8	181,57	99,20	693,51	-0,23
P9	191,77	71,62	690,19	0,49
P10	195,60	95,29	697,80	-1,46

5.4. Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

5.4.1. Produtos com PCM

Nesta etapa do trabalho foram analisadas as amostras que continham PCM encapsulados. As amostras foram analisadas a temperaturas de -30 a 100 °C, com um fluxo de aquecimento de 20 °C/min. O arrefecimento foi efetuado pelo intracooler com utilização de azoto líquido.

Nas seguintes figuras é analisado a capacidade de absorção (endotérmica) e libertação (exotérmica) de energia térmica pelos produtos obtidos.

A Figura 5.12 mostra um pico endotérmico entre os 51,8 °C e os 64,1 °C, com um pico de fusão máximo nos 59,4 °C, e uma capacidade de armazenamento de 74,42 J/g. Quando

a amostra sofre arrefecimento, exhibe um pico exotérmico entre os 41,8 e 55,6 °C, com um pico máximo de recristalização a 49,1 °C, libertando 75,8 J/g de energia térmica.

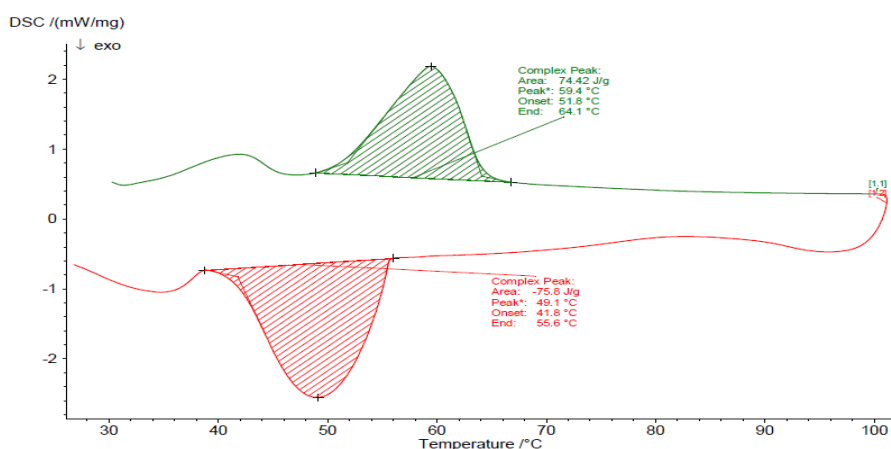


Figura 5.12: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P1 (Parafina encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação da parafina, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e libertação (arrefecimento) de energia térmica.

Na Figura 5.13 foi testado a capacidade que o produto P4 (Octadecano 90% encapsulado) demonstra no aquecimento e arrefecimento.

O produto P4 demonstrou uma mudança de fase entre os 25,3 °C e os 39,6 °C e um pico endotérmico a 32,5 °C, tendo absorvido 124,3 J/g, cerca de 40% mais que o produto P1. Quando ocorre o arrefecimento, começa a cristalizar entre os 23,2 e 6,8 °C, mostrando um pico exotérmico nos 15,8 °C e uma libertação de 125,8 J/g de energia.

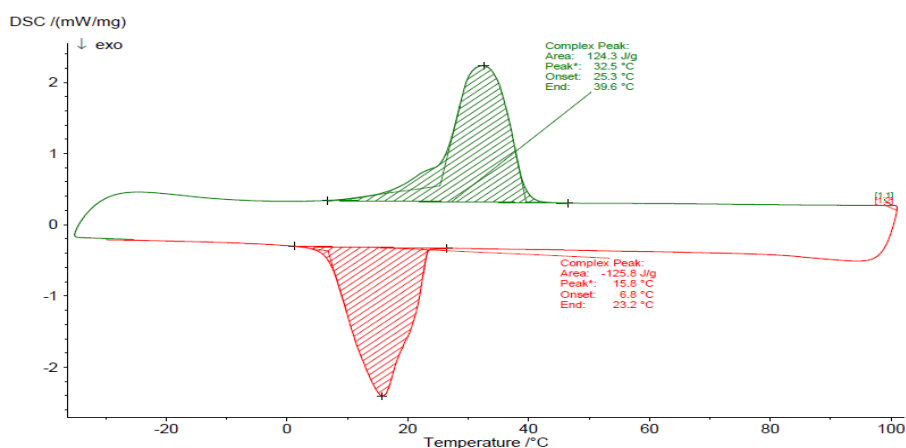


Figura 5.13: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P4 (Octadecano 90% encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 90%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e libertação (arrefecimento) de energia térmica.

A análise térmica do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado) mostra, através dos resultados representados na Figura 5.14, um pico endotérmico entre 26,9 e 39,7 °C, com um máximo correspondente a 33,6 °C e um armazenamento de 114,9 J/g.

Comparativamente com o produto P4, o produto P5 apresenta, aproximadamente, menos 8% de capacidade de armazenamento.

Durante o processo de arrefecimento, o produto P5 apresenta um pico exotérmico entre 24,6 e 13,0 °C, com um pico máximo de cristalização de 19,1 °C, libertando 114,2 J/g de energia anteriormente armazenada.

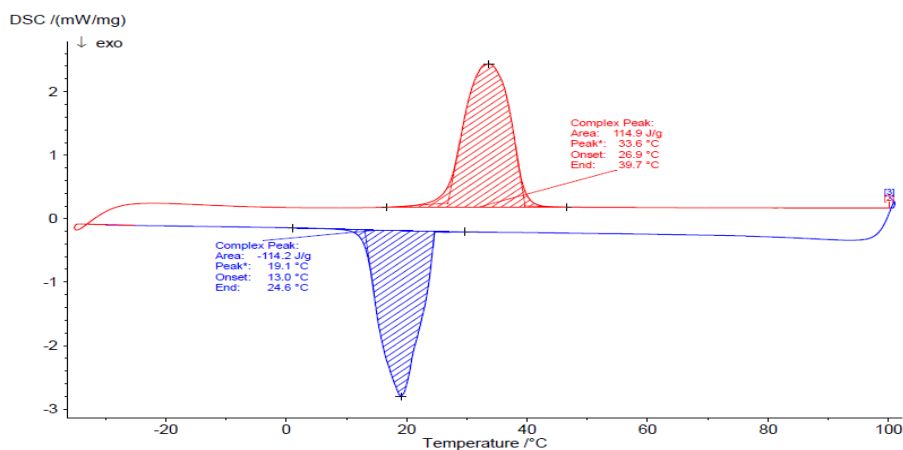


Figura 5.14: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e libertação (arrefecimento) de energia térmica.

A análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento demonstra que o produto P6 (Octadecano 99% com RAFT1) (Figura 5.15) apresenta um pico endotérmico de 33,2 °C, no intervalo de 26,7 a 42,7 °C, com uma capacidade de absorção de 121,3 J/g.

No que se refere ao processo de arrefecimento, o produto P6 tem a propriedade de liberar 122,8 J/g, ou seja, mais 7%, no intervalo 24.7 e 8.3 °C, do que o produto P5, em que não foi usado RAFT como complemento no processo de polimerização.

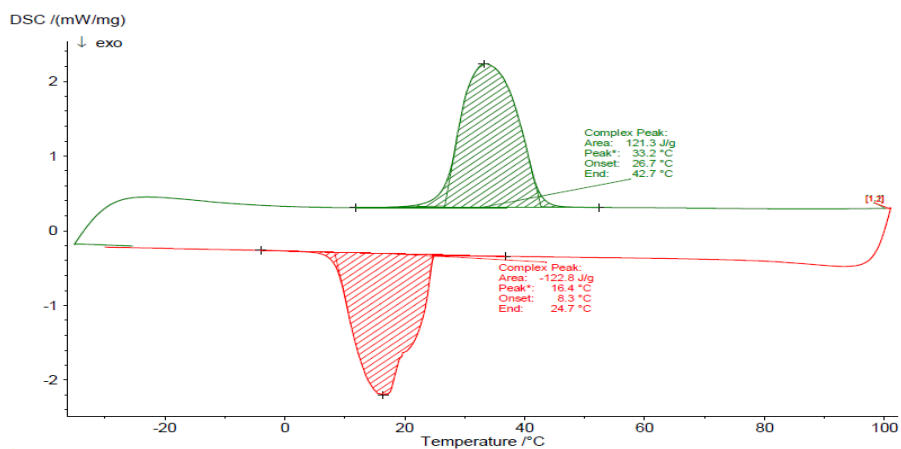


Figura 5.15: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e libertação (arrefecimento) de energia térmica.

A Figura 5.16 demonstra como o produto P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3) foi investigado quanto à efetividade da utilização de uma percentagem de RAFT mais elevada, e se tal interferia nas propriedades térmicas da amostra.

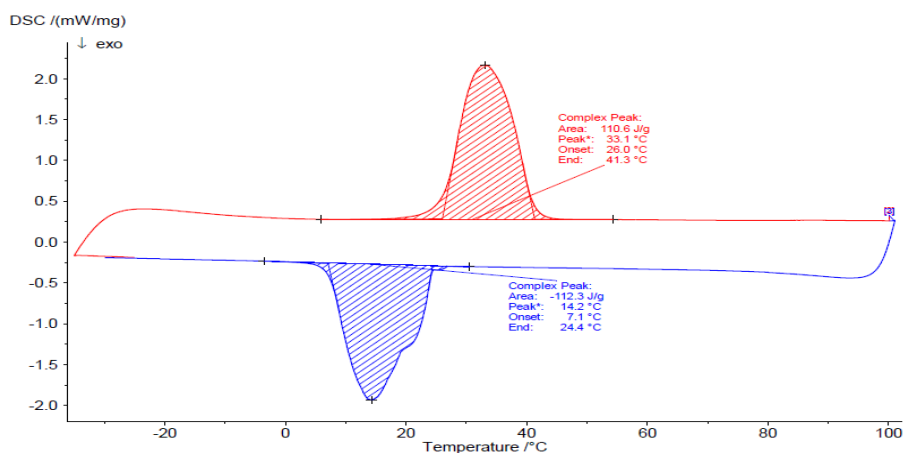


Figura 5.16: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P9 (Octadecano 99% com RAFT3 encapsulada), demonstrando a efetividade do processo de encapsulação do Octadecano 99%, gerando a capacidade de armazenamento (aquecimento) e libertação (arrefecimento) de energia térmica.

Como se pode ver, o processo endotérmico tem início a uma temperatura de 26,0 °C e tem o seu término aos 41,3 °C, atingindo o pico máximo de fusão aos 33,1 °C, e absorvendo 110,6 J/g.

No processo exotérmico, este liberta 112,3 J/g de energia térmica, entre 24,4 e 7,1 °C, obtendo o pico máximo de cristalização nos 14,2 °C.

Contudo, apesar da utilização de 67% mais de RAFT que utilizado no produto P6, este não tem qualquer interferência positiva no armazenamento e libertação de energia térmica, demonstrando cerca de 9% menos de energia específica libertada que o produto P6.

5.4.2. Produtos sem PCM e linear sem PCM

A análise térmica por DSC foi também realizada para produtos sem PCM e lineares sem PCM. Os produtos foram testados a temperaturas diferentes, de acordo com o que era programado.

Na Figura 5.17 é analisado o produto P2, entre os 30 e os 100 °C, e é possível constatar que, ao contrário dos casos analisados anteriormente, este não possui qualquer tipo de PCM incluído. Observa-se pelos resultados obtidos que, durante o aquecimento não armazena, e durante o arrefecimento não liberta energia significativa.

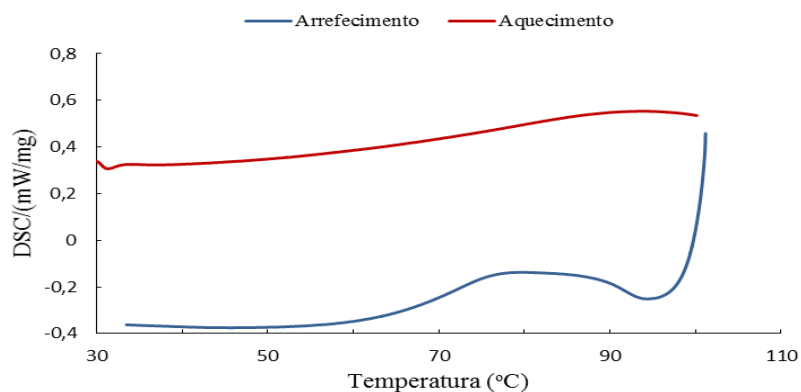


Figura 5.17: Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P2 (sem PCM).

Na Figura 5.18 são apresentados os resultados obtidos graficamente do produto P3.

Este produto foi testado numa gama de temperaturas entre -30 e 100 °C e, tal como o produto anterior, não tem capacidade de armazenar/libertar energia térmica.

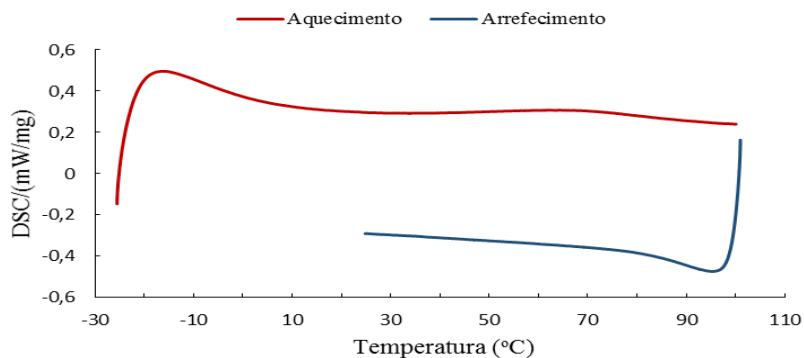


Figura 5.18: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P3 (linear sem PCM).

O produto P7 representado na Figura 5.19 foi ensaiado num ambiente entre -40 e 100 °C.

Equiparando este produto com o produto P3, é de salientar que, apesar do uso de RAFT1 (P7), este não evidencia qualquer tipo de diferença significativa.

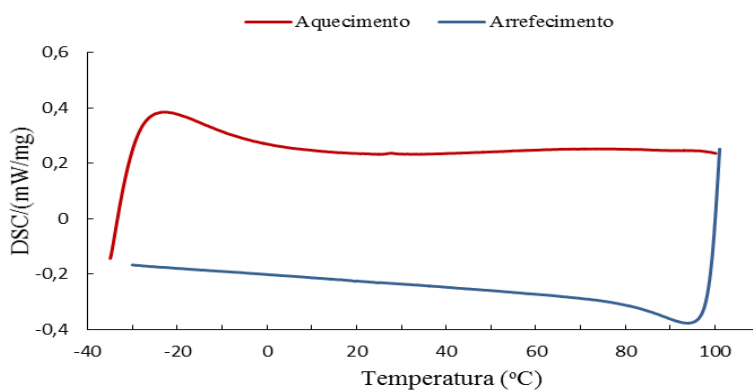


Figura 5.19: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P7 (linear sem PCM com RAFT1).

A Figura 5.20, referente ao produto P8 que possui RAFT1, demonstra, mais uma vez, que este último não detém qualquer efeito sobre o produto.

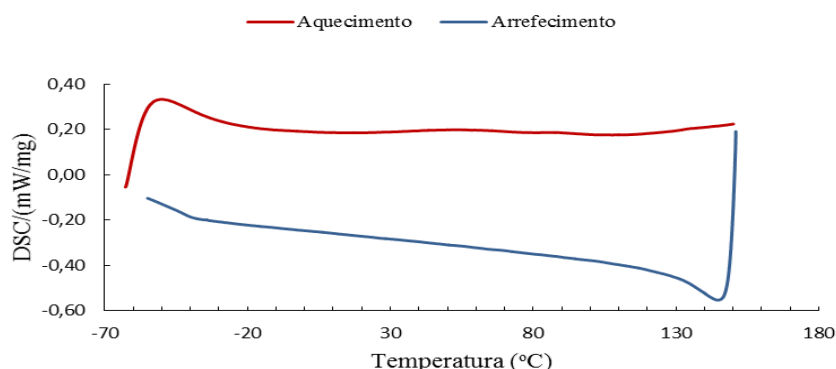


Figura 5.20: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P8 (sem PCM com RAFT1).

Na Figura 5.21, é feita a análise do produto P10 - em que foi utilizado RAFT3 - e foi comparado ao produto P7 e P3, em que foram utilizados RAFT1 e não RAFT, respetivamente. Pode-se constatar que, entre os -40 e os 100 °C, o uso de uma percentagem mais elevada de RAFT não surte qualquer efeito.

Assim sendo, certificou-se que não era detetados quaisquer tipo de energia acumulada e libertada, assegurando que os produtos investigados na alínea 5.4.1. apresentavam capacidade para armazenar e libertar energia térmica devido ao facto de conterem PCM encapsulado.

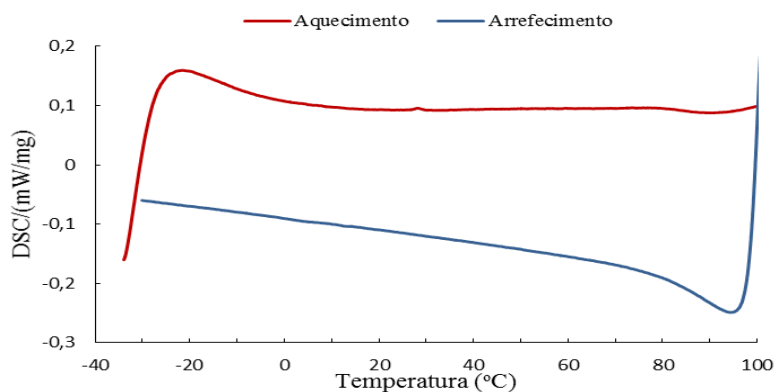


Figura 5.21: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) do produto P10 (linear sem PCM com RAFT3).

5.4.3. Análise cíclica dos produtos com PCM

Finalizada a análise DSC de um ciclo para as amostras com PCM, sem PCM e linear sem PCM, foram analisadas as respostas que os PCM encapsulados demonstram perante dez ciclos de aquecimento e arrefecimento.

Na Figura 5.22 é possível verificar como o produto P1 foi testado, em dez ciclos de aquecimento e arrefecimento, de 30 a 100 °C e vice-versa.

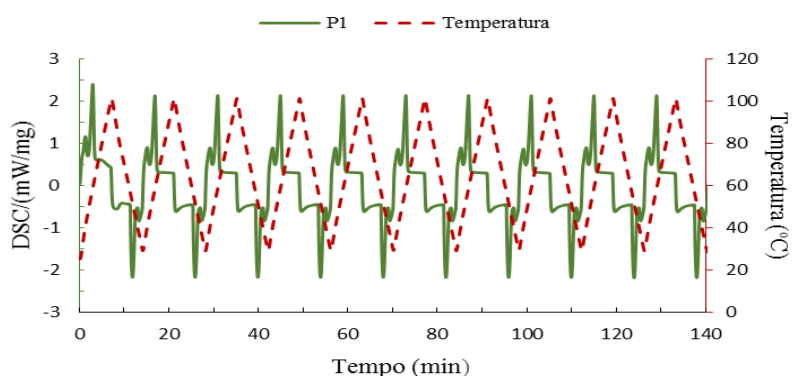


Figura 5.22: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P1 (Parafina encapsulada) com aquecimento e arrefecimento.

Como se pode observar pelos resultados alcançados, no primeiro ciclo, o produto P1 tem um pico com uma amplitude um pouco maior, com um valor aproximado de 2,3 mW/mg, enquanto que os restantes picos apresentam um pequeno decréscimo, mas mantendo-se praticamente constantes nos restantes ciclos, apresentando um valor de cerca de 2,0 mW/mg.

Seguidamente, na Figura 5.23 é possível observar uma análise cíclica do produto P4 e P5. Tal análise comparativa foi realizada para comprovar se a pureza do PCM (Octadecano) interferiria na análise cíclica de armazenamento e libertação de energia térmica.

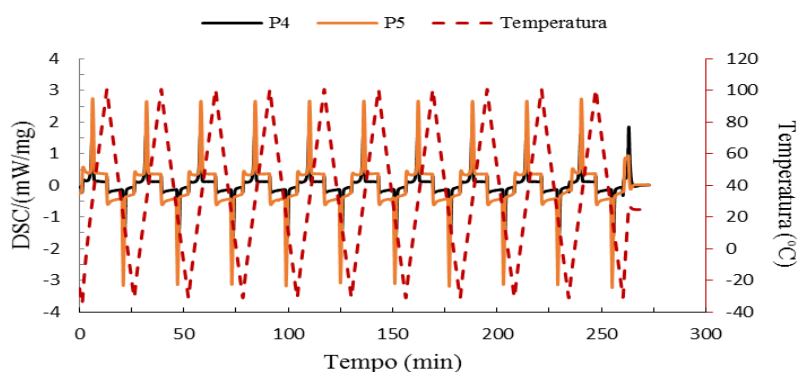


Figura 5.23: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P4 (Octadecano 90% encapsulado) e P5 (Octadecano 99% encapsulado) com aquecimento e arrefecimento.

Com os resultados obtidos graficamente foi possível certificar que a pureza, deste caso em particular do Octadecano, interferia no sistema de armazenamento e libertação de energia. O produto P4 teve a capacidade de libertar/armazenar no primeiro ciclo 1,60 mW/mg, enquanto que o produto P5 libertou/armazenou 2,7 mW/mg, cerca de 38%

superior. Quanto aos restantes ciclos, o produto P4 manteve-se constante, porém o produto P5 demonstra um pequena queda, mas recuperando-a no último ciclo.

Posteriormente, foi executado um teste comparativo entre o produto P5 e P6. Este teste tinha como objetivo verificar se a utilização de RAFT afetava a capacidade de armazenamento e libertação do PCM.

Na Figura 5.24 constatou-se que a incorporação de RAFT no produto P6 interferiu negativamente nas propriedades de acumulação e libertação de energia térmica. Verificou-se que o produto P6 armazenava e libertava menos 29,63% de energia térmica que o produto P5.

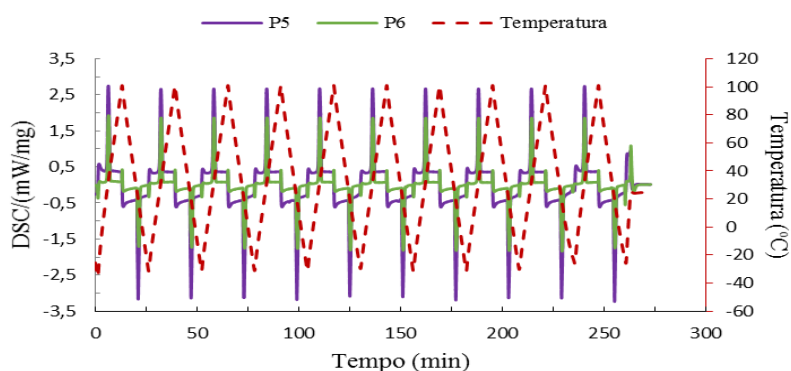


Figura 5.24: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1) com aquecimento e arrefecimento.

Na Figura 5.25 foram comparados todos os produtos que continham incorporado o Octadecano 99% sem RAFT, com RAFT1 e RAFT3.

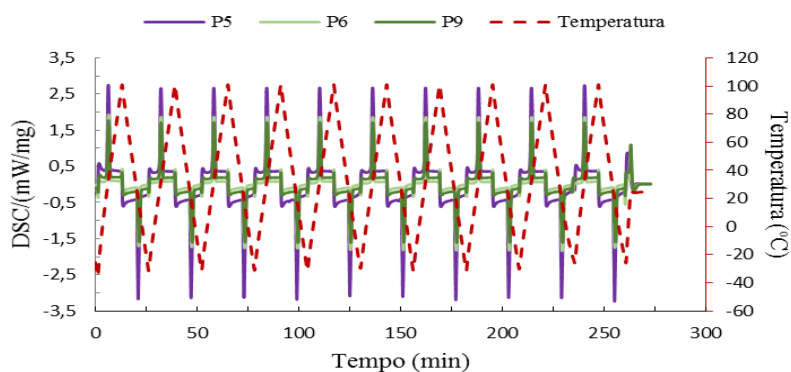


Figura 5.25: Análise Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos do produto P5 (Octadecano 99% encapsulado) e P6 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT1) e P9 (Octadecano 99% encapsulado com RAFT3) com aquecimento e arrefecimento.

Pelos resultados alcançados, verificou-se que quanto maior a percentagem de RAFT utilizado no método de síntese, menor eram as propriedades térmicas do PCM em conter

e libertar energia térmica. O produto P9 apresenta, aproximadamente, menos 33% de propriedades térmicas do que o produto P5, e cerca de 5% menos que o produto P6.

5.4.4. Comparações de resultados dos produtos com PCM

Terminado o estudo sobre a análise das propriedades térmicas dos PCM encapsulados de um e dez ciclos, na Tabela 5.2 são apresentados os valores de armazenamento e libertação de energia específica de cada PCM.

Tabela 5.2: Valores de energia específica (J/g), calor específico J/ (g °C) e variação de temperatura Δt (°C) obtidos no armazenamento e libertação de energia térmica.

Produtos	Armazenamento			Libertação		
	Energia específica (J/g)	Δt (°C)	Calor específico (J/ (g°C))	Energia específica (J/g)	Δt (°C)	Calor específico (J/ (g°C))
P1	74,42	12,3	6,05	75,8	13,8	5,49
P4	124,30	14,30	8,69	125,8	16,40	7,67
P5	114,30	12,8	8,93	114,2	11,6	9,84
P6	121,30	16	7,58	122,8	16,4	7,49
P9	110,60	15,3	7,23	112,30	17,30	6,49

Como se pode observar na Tabela 5.3, que apresenta os valores médios das energias específicas, é possível apurar que os produtos que menos energia específica apresentam são o P1 e P9, com umas médias de 75,11 J/g e 111,45 J/g, respetivamente.

Tabela 5.3: Valores de energia específica média dos produtos encapsulados.

Produto	Energia Específica (J/g)	Δt (°C)
	Média	Média
P1	75,11	13,05
P4	125,05	15,35
P5	114,55	12,20
P6	122,05	16,20
P9	111,45	16,30

Relativamente ao produto P4 e P6 – apresentando cada um deles purezas diferentes -, no produto P6 foi usado RAFT1 como aditivo, verificando-se que, ainda assim, o produto P4 conseguiu apresentar uma percentagem média de 2,4% de energia específica mais elevada.

Os produtos P4 e P6 são os que apresentam uma média de energia específica elevada. É de salientar que, apesar do produto P5 apresentar uma pureza superior (99%), este apresenta cerca de 8% menos capacidade de armazenar e libertar energia específica.

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores iniciais e finais e picos máximos de temperatura no armazenamento e libertação de energia. Pela observação dos dados obtidos, verifica-se que o produto P1 sobressai dos restantes produtos, demonstrando temperaturas de transição mais elevadas.

Tal fenómeno deve-se ao facto da mudança da fase da parafina se situar numa gama de temperaturas de 50 a 60 °C, enquanto que os restantes produtos possuem uma mudança de transição entre os 26 e os 29 °C.

Tabela 5.4: Valores iniciais e finais e picos máximos de temperatura no armazenamento e libertação.

Produto	Pico Térmico no Armazenamento (°C)			Pico Térmico na Libertação (°C)		
	Início	Fim	Máximo	Início	Fim	Máximo
P1	51,8	64,1	59,4	41,8	55,6	49,1
P4	25,3	39,6	32,5	6,8	23,2	15,8
P5	26,9	39,7	33,6	13	24,6	19,1
P6	26,7	42,7	33,2	8,3	24,7	16,4
P9	26,0	41,3	33,1	7,1	24,4	14,2

Na Tabela 5.5 são apresentados valores aproximados da análise cíclica. Nesta tabela foram inseridos dados do primeiro, quinto e décimo ciclo, para uma melhor compreensão do efeito que os ciclos de aquecimento e arrefecimento têm sobre o PCM encapsulado. Pelos dados, constatou-se que os produtos P1, P6 e P9, depois do primeiro ciclo, apresentam um pequeno decréscimo, mantendo-se assim nos restantes ciclos.

No que diz respeito ao produto P4, demonstrou que os dez ciclos de aquecimento e arrefecimento não tiveram qualquer interferência na capacidade de armazenar e libertar energia.

Quanto ao produto P5, foi o que apresentou melhor resposta na análise cíclica, tendo a capacidade de acumular/libertar 2,70 mW/mg, sendo que, entre o segundo e o nono ciclo, inclusive, ocorreu um decréscimo de apenas 3,7%. No entanto, no décimo ciclo esta disparidade deixa de suceder, retornando ao valor referido no primeiro ciclo.

Tabela 5.5: Resultados da análise cíclica dos produtos com PCM incorporado.

Produto	DSC (mW/mg)		
	1º Ciclo	5ºCiclo	10ºCiclo
P1	2,30	2,0	2,0
P4	1,60	1,60	1,60
P5	2,70	2,60	2,70
P6	1,90	1,80	1,80
P9	1,80	1,70	1,70

Dados adicionais sobre a análise DSC dos produtos encontram-se nos Anexo 12 (análise de 1 ciclo DSC dos produtos sintetizados), e Anexo 13 Anexo 13 (quantidades utilizadas na análise de 1 ciclo). No Anexo 14 é mostrada a análise DSC de 10 ciclos e as quantidades utilizadas no Anexo 15.

5.5. Discussão

Em resumo, neste capítulo foram avaliadas as propriedades térmicas dos produtos sintetizados, que constituem os parâmetros fundamentais na sua aplicação prática (armazenamento/libertação de energia térmica). Para esse efeito, as partículas produzidas foram analisadas por TGA e DSC. As análises de TGA mostraram que os materiais iniciam a sua degradação térmica por volta de 200 °C e que a grande perda de massa se verifica, em geral, até aos 400 °C. Foram detetadas algumas diferenças na degradação térmica dos diferentes produtos (parafina/octadecano, RAFT/FRP, polímero linear (MMA/reticulado (MMA/EGDMA)) mas globalmente os resultados indicam que estes materiais podem ser usados com segurança para aplicações térmicas ambientais (ex. na gama 0 a 100 °C).

Por outro lado, as análises DSC mostraram de forma inequívoca a utilidade dos materiais produzidos no armazenamento/libertação de energia térmica. As análises dos produtos contendo PCM encapsulado mostraram picos de absorção (cerca de 60 °C com parafina e 30 °C com octadecano) e libertação (cerca de 50 °C com parafina e 15 °C com octadecano) de energia nas zonas expectáveis tendo em conta os alcanos considerados. Por outro lado, as partículas não contendo PCM encapsulado (polímero linear/reticulado, FRP/RAFT) não mostraram picos significativos de absorção/libertação de energia térmica nessas regiões. Tendo em vista a avaliação da aplicação prática dos materiais encapsulados, foram também realizados testes DSC com dez ciclos de aquecimento/arrefecimento.

Mostrou-se que os picos de armazenamento/libertação de energia térmica se mantêm de forma reprodutível nas mesmas posições, o que confirma a utilidade dos materiais neste tipo de aplicações. Foram medidas capacidades específicas de armazenamento/libertação de energia térmica da ordem de 75 J/g para materiais com parafina encapsulada (amplitude térmica de cerca de 13 °C) e na gama de 110 a 125 J/g para materiais com octadecano encapsulado (amplitude térmica de cerca de 16 °C), o que corresponde a calores específicos na ordem de 5.8 J/(g°C) e 7.3 J/(g°C), respetivamente. Os resultados obtidos mostram também, em alguns parâmetros, um ligeiro melhor desempenho dos materiais contendo octadecano 99% comparativamente com aqueles sintetizados com este PCM a 90%, nomeadamente na dinâmica de armazenamento/libertação de energia (2,7 e 1,6 mW/mg, respetivamente). No entanto, em sentido contrário, superior energia específica foi medida para materiais contendo octadecano 90% comparativamente com aqueles incorporando PCM a 99%.

Em termos globais, as diferenças observadas são demasiado pequenas para que se possam tirar conclusões definitivas sobre o efeito destes parâmetros. A mesma conclusão é válida para o efeito da polimerização RAFT (produtos em geral com um desempenho térmico ligeiramente inferior), parecendo ser necessário a realização de estudos adicionais para elucidação destes aspetos. Em conclusão, os resultados apresentados neste capítulo, mostraram globalmente que foram sintetizados produtos úteis no armazenamento/libertação reversível de energia térmica através da encapsulação de PCM em partículas de poli(MMA/EGDMA). Os valores das propriedades térmicas aqui apresentados são consistentes com outros estudos na mesma área [52].

Capítulo 6

Análise SEM dos produtos obtidos

6.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados as análises por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) dos produtos sintetizados. Através da análise SEM são clarificadas características físicas, como forma e tamanho das partículas. As partículas foram analisadas entre 500 e 20 μm . Pretendeu-se observar o efeito das condições de síntese na morfologia das partículas. As análises efetuadas foram realizadas no CEMUP da Universidade do Porto.

6.2 Resultados

6.2.1. Análise SEM de produtos com PCM

Pela observação da análise SEM do produto P1, verifica-se na Figura 6.1 e na Figura 6.2 que as partículas apresentam uma aparência esférica, com raio a rondar os 80 μm .

Na Figura 6.2 mostra-se uma partícula, parecendo confirmar a encapsulação da parafina dentro da cápsula de Poli (MMA/EGDMA).

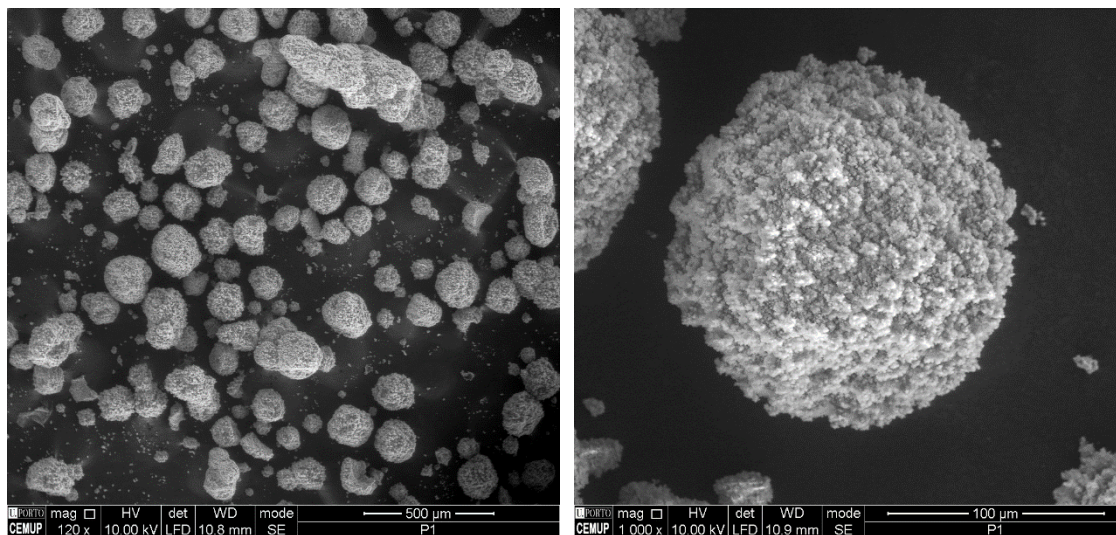


Figura 6.1: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 500 μm .

Figura 6.2: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 100 μm .

Na Figura 6.3 e Figura 6.4 é mostrado o resultado da incidência de um feixe de luz na partícula representada na Figura 6.2.

Constata-se que o interior e o exterior da cápsula apresentam o mesmo tipo de textura, como se pode verificar na Figura 6.5, constituída aparentemente por microesferas ligadas

umas às outras, formando uma esfera de maior dimensão. Parece ser evidente a formação de uma parede de polímero (Figura 6.3 e Figura 6.4), não sendo claro o significado da textura interior/exterior (outras partículas de polímero ou parafina?)

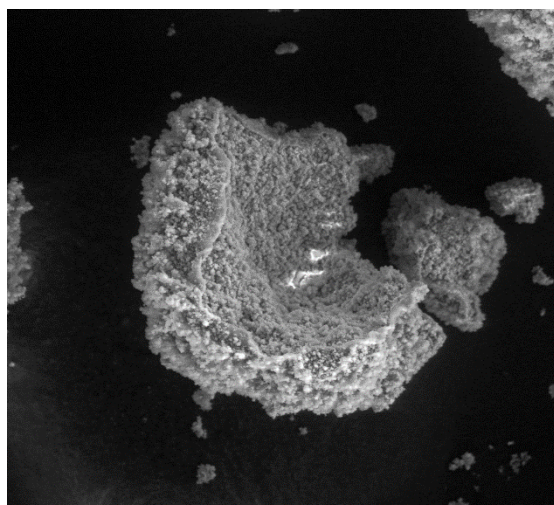


Figura 6.3: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 100 μm.

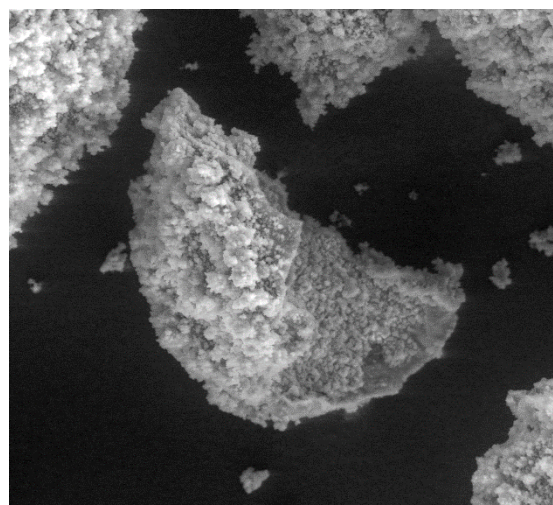


Figura 6.4: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 50 μm.

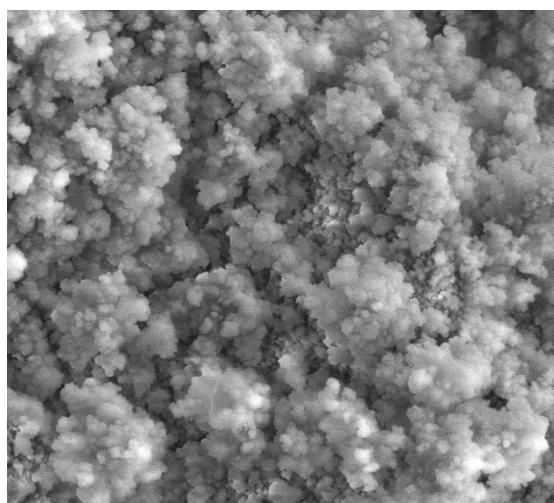


Figura 6.5: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P1, na gama de 20 μm.

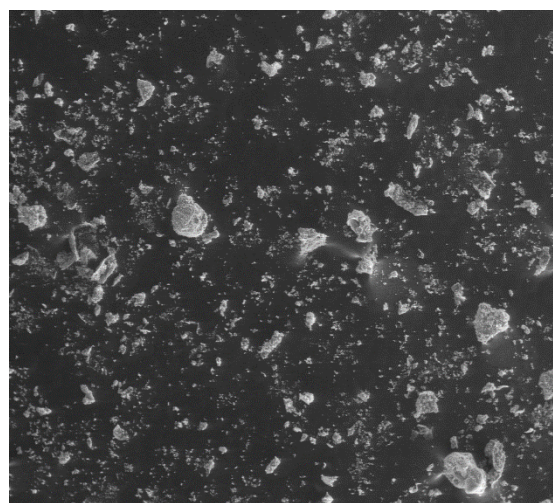


Figura 6.6: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 500 μm.

Na Figura 6.6 é demonstrada a análise SEM do produto P4, na gama dos 500 μm. A partícula do produto P4 (Figura 6.7) apresenta uma forma similar a uma esfera, com um tamanho de cerca de 80 μm.

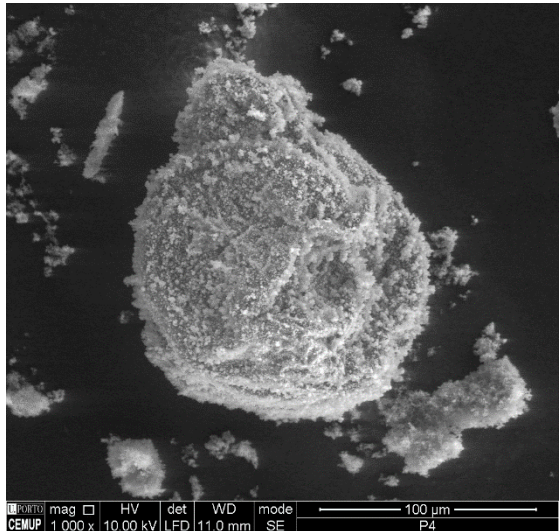


Figura 6.7: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 100 µm.

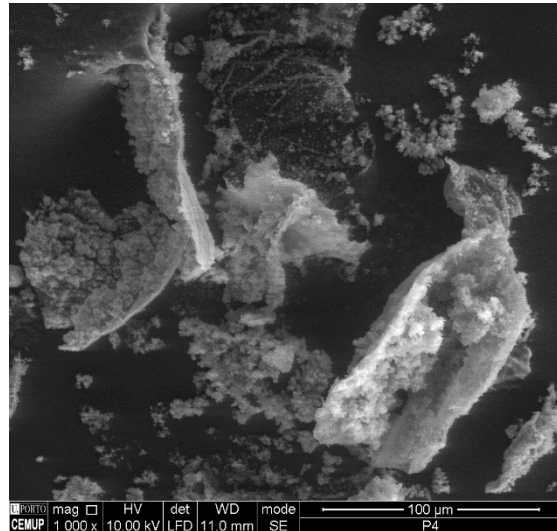


Figura 6.8: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 100 µm.

Nas Figura 6.8 e Figura 6.9 são apresentadas as cápsulas destruídas pelo laser, e comprova-se, tal como anteriormente, que estas sugerem ser constituídas por pequenas esferas, formando uma esfera maior. É visível a parede de polímero da partícula na Figura 6.8.

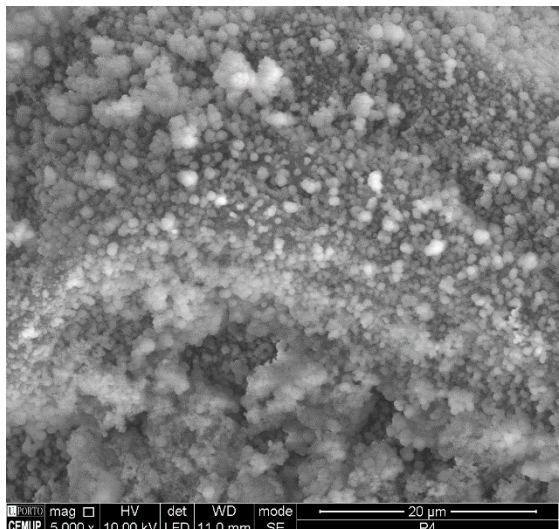


Figura 6.9: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P4, na gama dos 20 µm.

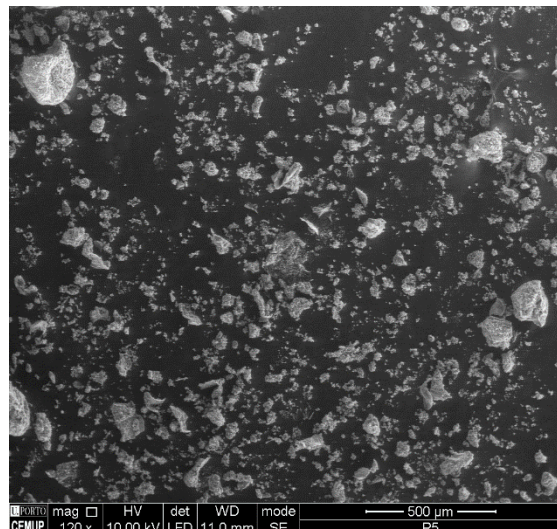


Figura 6.10: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P5, na gama dos 500 µm.

O produto P5, representado na Figura 6.10, demonstra uma também a existência de partículas com diferentes tamanhos, verificando-se a existência de inúmeras cápsulas destruídas, como se pode observar na análise SEM da Figura 6.11. Também aqui parece ser clara a formação da parede de polímero encapsulado PCM.

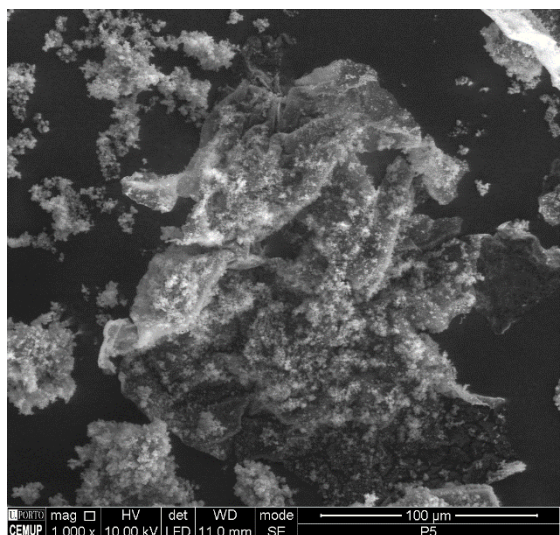


Figura 6.11: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P5 na gama dos 100 μm.

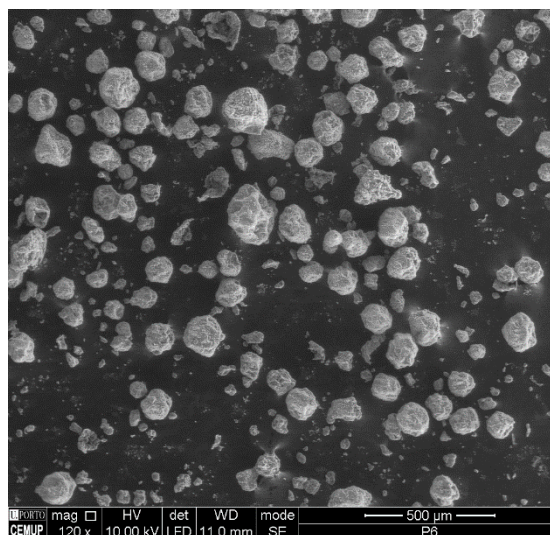


Figura 6.12: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 500 μm.

Na Figura 6.12 é apresentado o primeiro PCM encapsulado com a utilização de RAFT1. Verifica-se a presença de numerosas cápsulas com PCM encapsulado, comparativamente ao do produto P5, representado na Figura 6.10.

Na Figura 6.13 observam-se duas cápsulas com forma esférica um tanto irregular.

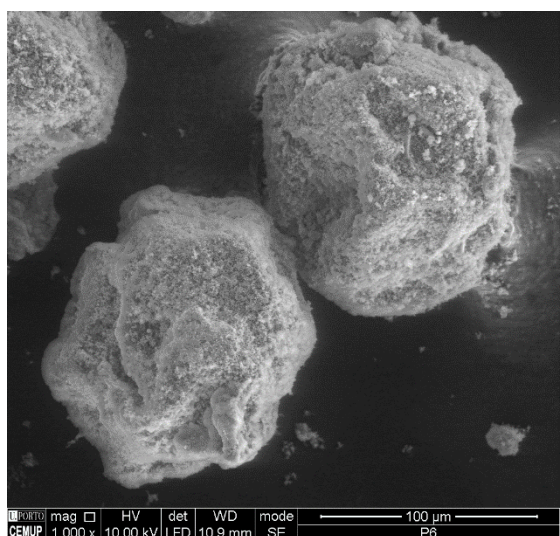


Figura 6.13: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 100 μm.

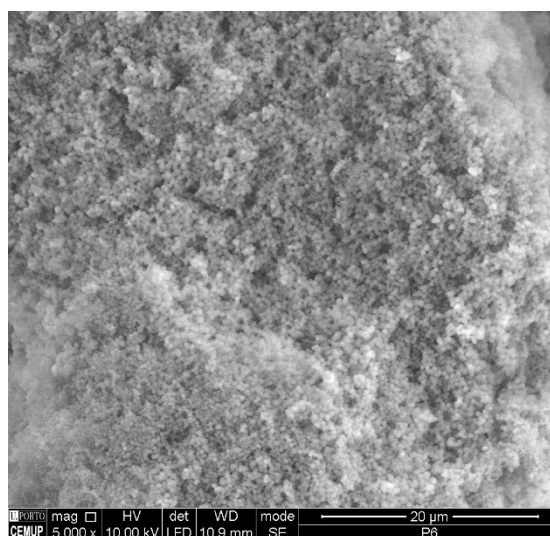


Figura 6.14: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P6, na gama dos 20 μm.

Na Figura 6.14 é exibida a partícula P6, com um tamanho de 20 μm, destacando na sua constituição a presença de esferas de dimensões menores relativamente às apresentadas anteriormente. Nestas imagens parece ser clara a formação de uma parede mais fina de encapsulação quando se usa RAFT. Na Figura 6.15 é exibido o produto P9 com RAFT3 e apura-se que as partículas de PCM encapsulado apresentam um tamanho inferior, à medida que se aumenta a quantidade de RAFT utilizado no processo de polimerização.

Como se pode observar pela Figura 6.16, à medida que a percentagem de RAFT utilizada aumenta, as cápsulas tendem a demonstrar uma certa debilidade [53].

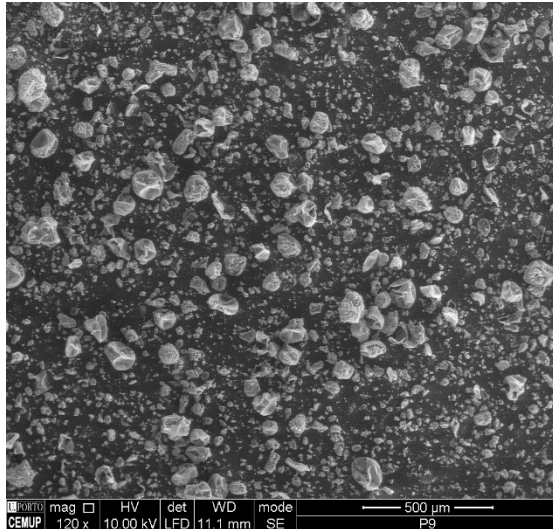


Figura 6.15: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 500 µm.

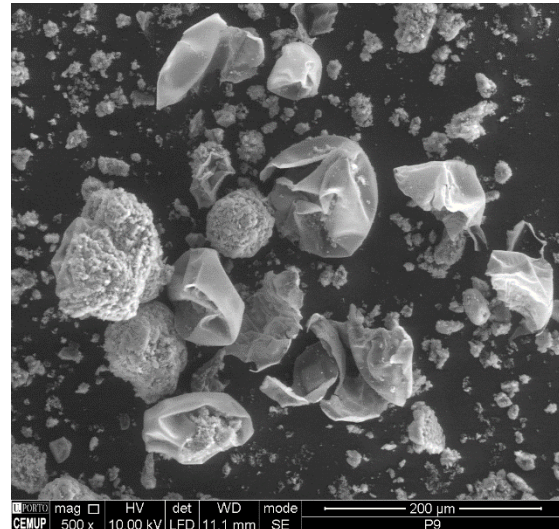


Figura 6.16: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 200 µm.

Na Figura 6.17 confirma-se a possibilidade do enfraquecimento dos PCM encapsulados, notando-se a presença de cápsulas de PCM deformadas, com o PCM no exterior da cápsula, como de pode observar na Figura 6.18.

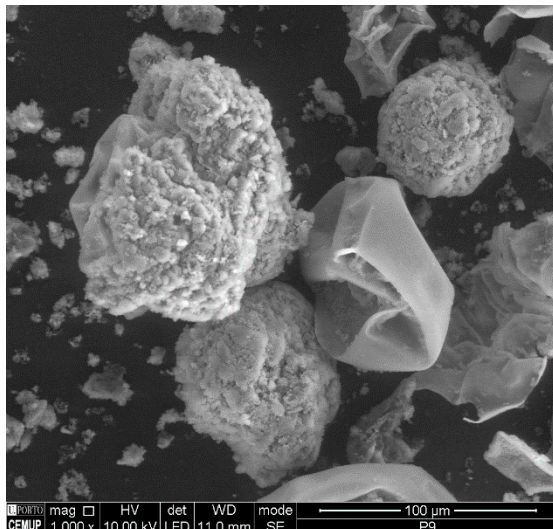


Figura 6.17: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 100 µm.

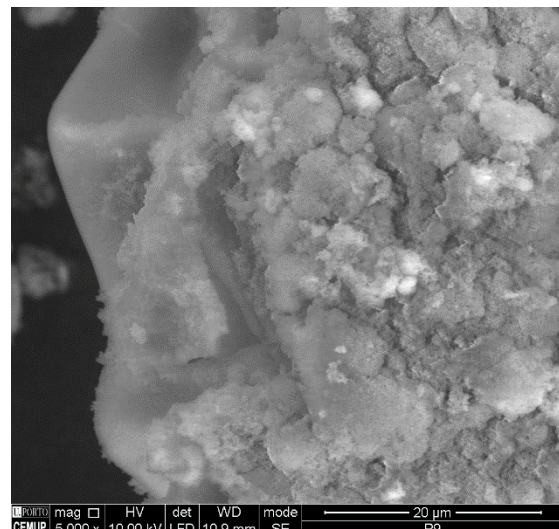


Figura 6.18: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P9, na gama dos 20 µm.

Deve no entanto notar-se que a formação de materiais encapsulantes com parede mais fina pode ser explorado para minimizar o efeito do polímero nas propriedades do PCM.

6.2.2. Análise SEM de produtos sem PCM

Nas seguintes figuras é efetuada a análise SEM dos produtos sem PCM encapsulado. Pela observação da Figura 6.19 - produto P2 - salienta-se a imensa quantidade de cápsulas presentes na pequena amostra analisada.

Na Figura 6.20 é analisada a amostra a 100 μm e verifica-se que estas apresentam uma forma esférica perfeita, com um raio entre 40 e 60 μm .

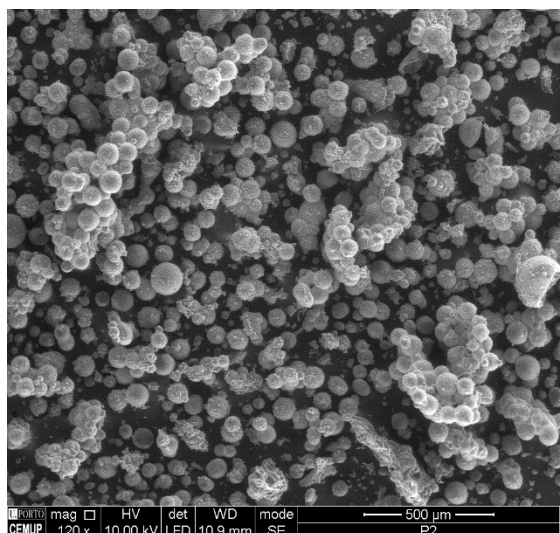


Figura 6.19: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 500 μm .

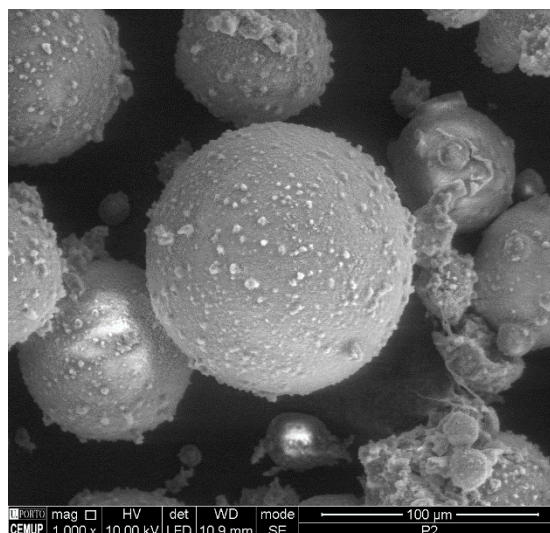


Figura 6.20: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 100 μm .

Com uma análise a 20 μm , a amostra aparenta ser composta por outras pequenas esferas, como se pode observar na Figura 6.21.

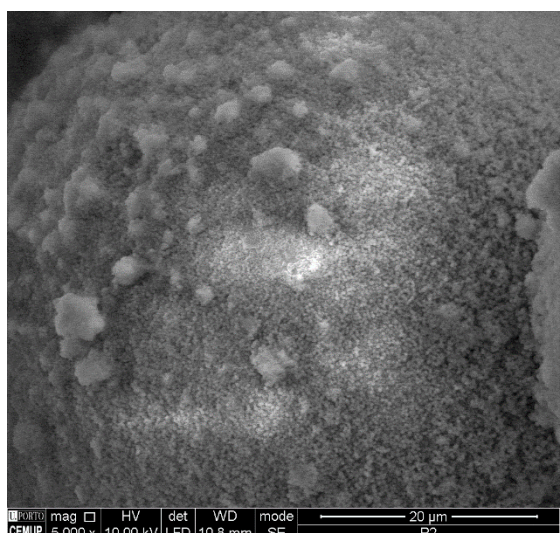


Figura 6.21: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P2, na gama dos 20 μm .

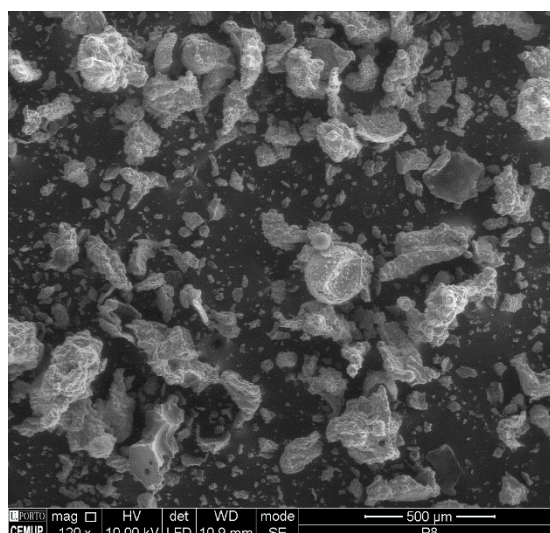


Figura 6.22: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 500 μm .

O produto P8 composto na sua composição por RAFT1, representado nas Figura 6.22, e Figura 6.23 demonstra que o uso de RAFT afeta as propriedades físicas da cápsula.

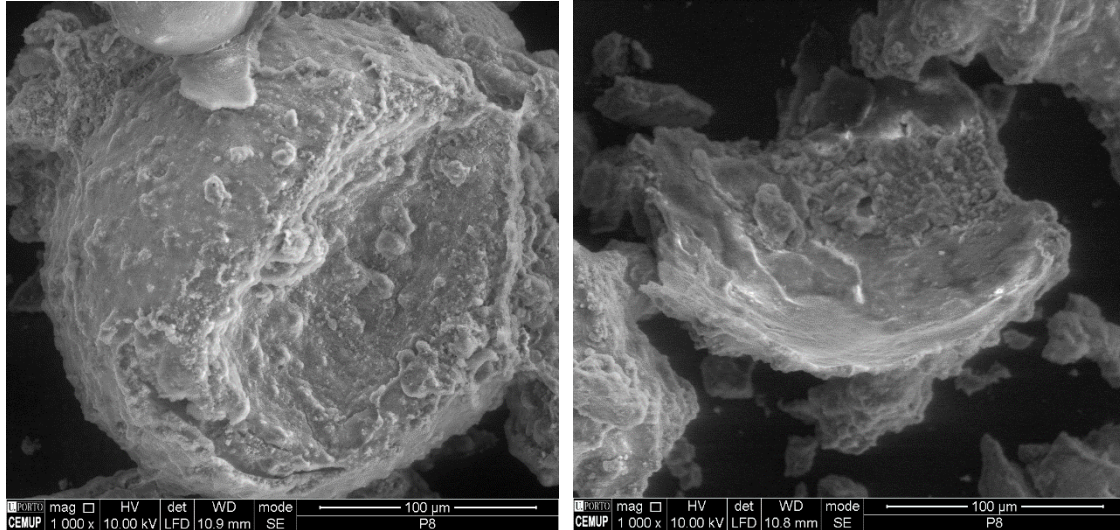


Figura 6.23: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 100 µm.

Figura 6.24: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 100 µm..

Na Figura 6.24 é mostrado um fragmento da cápsula, no qual se pode observar a reduzida espessura que apresenta. Relativamente à Figura 6.25, esta mostra a partícula aumentada 5.000 vezes, constando ser formada no seu interior por material polimerizado.

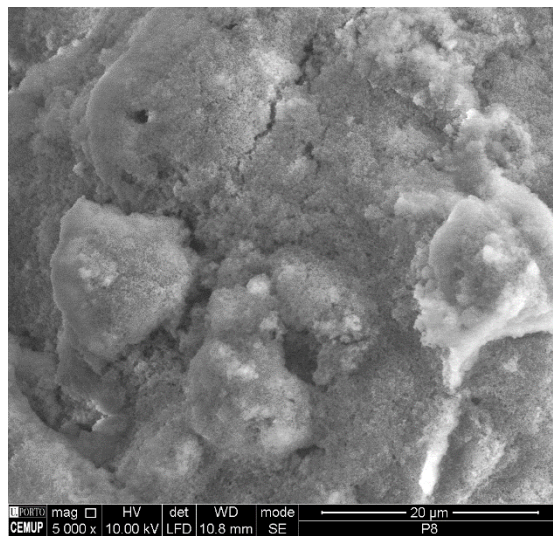


Figura 6.25: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P8, na gama dos 20 µm.

6.2.3. Análise SEM de produtos lineares e sem PCM

O produto P3, ilustrado na Figura 6.26, revela a presença de grandes e pequenas cápsulas, constatando que a ausência do reticulante interfere no tamanho das partículas produzidas, como se pode verificar na Figura 6.27, que apresentam um raio de cerca de 200 µm.

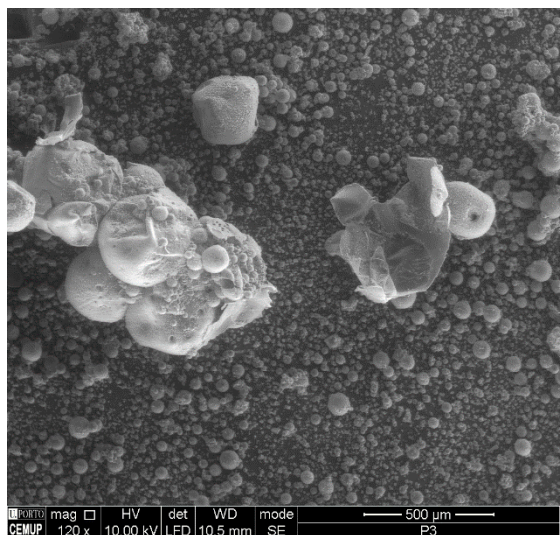


Figura 6.26: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 500 µm.

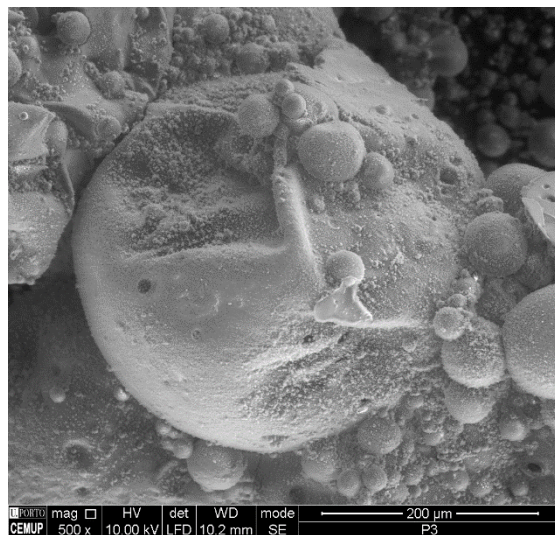


Figura 6.27: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 200 µm.

Como se pode observar pela Figura 6.28, com uma ampliação de 1.000 vezes, esta apresenta um raio de cerca de 50 µm, isto é, cerca de 75% menor que a cápsula apresentada na Figura 6.27.

Na Figura 6.29, verifica-se a presença de inúmeras esferas na superfície da esfera de maior dimensão, quando ampliada 5 vezes mais que a Figura 6.28. Parece portanto ser possível a formação de partículas na ausência de reticulante mas com maior dispersão de tamanhos.

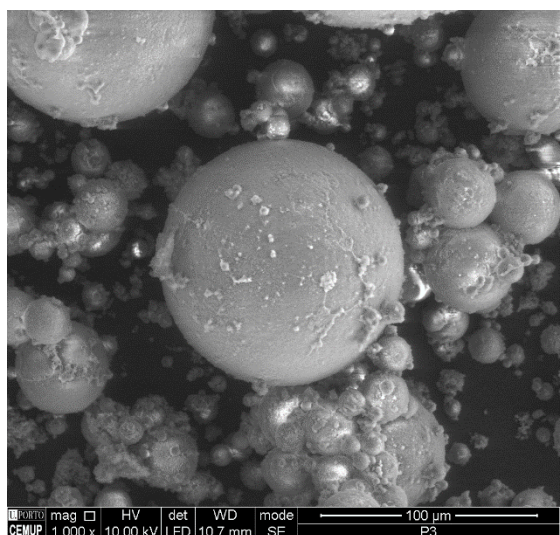


Figura 6.28: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 100 µm.

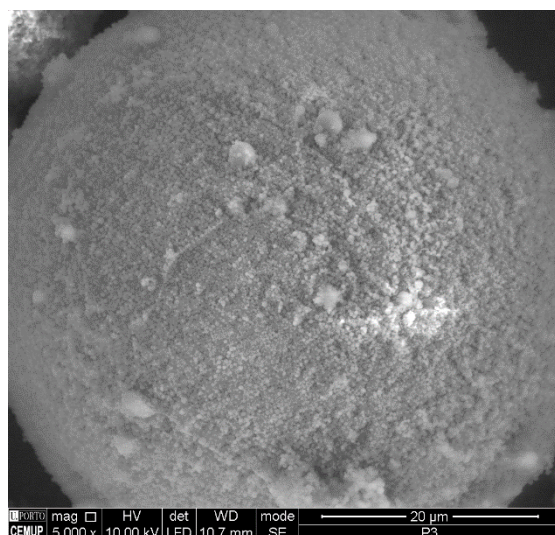


Figura 6.29: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P3, na gama dos 20 µm.

O produto P7, linear sem PCM com RAFT1, representado na Figura 6.30, demonstrou, tal como observado na Figura 6.22, que a utilização de RAFT enfraquece a estrutura física da cápsula, tornando-a quebradiça.

Com uma ampliação de 1.000 vezes, o produto P7, Figura 6.31, apresenta algumas formas com estrutura não definida, o que não se verificou nos produtos analisados anteriormente.

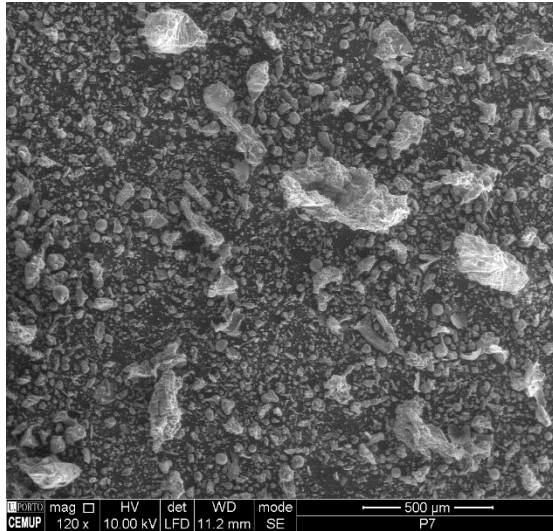


Figura 6.30: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 500 µm.

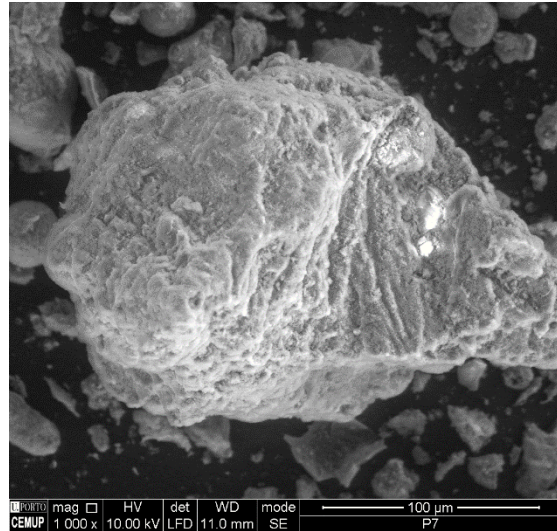


Figura 6.31: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 µm.

Na Figura 6.32 é exibida uma partícula do produto P7, com forma esférica, com um raio a rondar os 50 µm, com uma ampliação de 1.000 vezes.

Relativamente à Figura 6.33, é demonstrada uma cápsula danificada por um feixe de luz, evidenciando uma parede bastante fina.

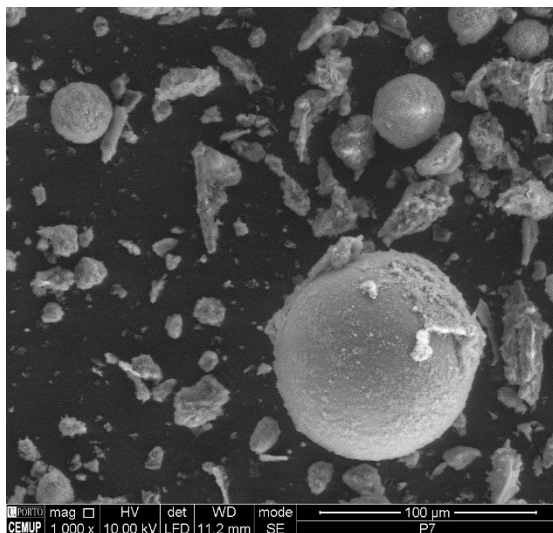


Figura 6.32: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 µm.

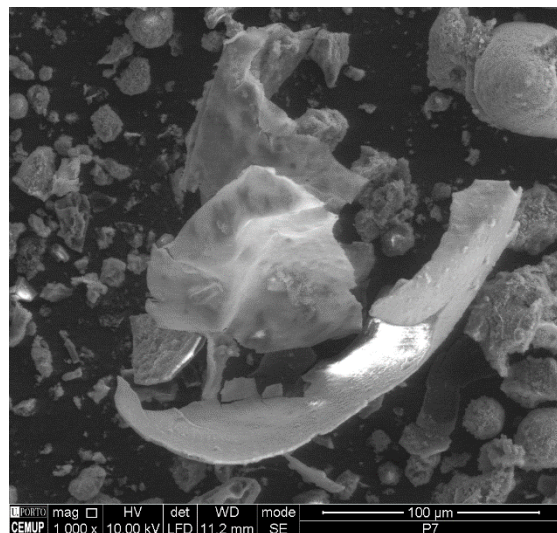


Figura 6.33: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 100 µm.

Com uma ampliação de 5.000 vezes, a partícula da Figura 6.34, demonstra um raio de cerca de 10 µm.

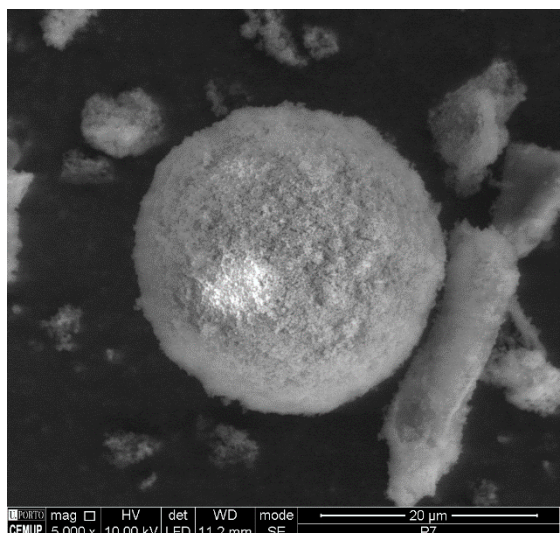


Figura 6.34: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P7, na gama dos 20 μm .

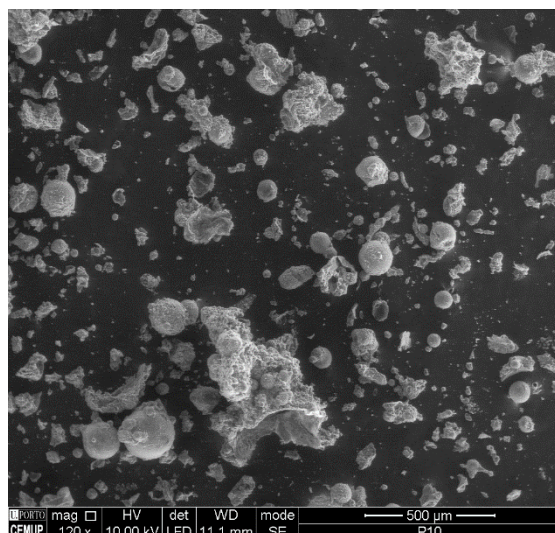


Figura 6.35: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 500 μm .

Na Figura 6.35 é exibido o produto P10, com uma ampliação de 120 vezes, e é possível verificar que, com o aumento da percentagem de RAFT, as partículas exibidas são de maior dimensão e apresentam uma forma esférica mais definida.

Quanto à Figura 6.36 mostra uma partícula com cerca de 50 μm de raio, evidenciando a formação de uma fina parede de encapsulação.

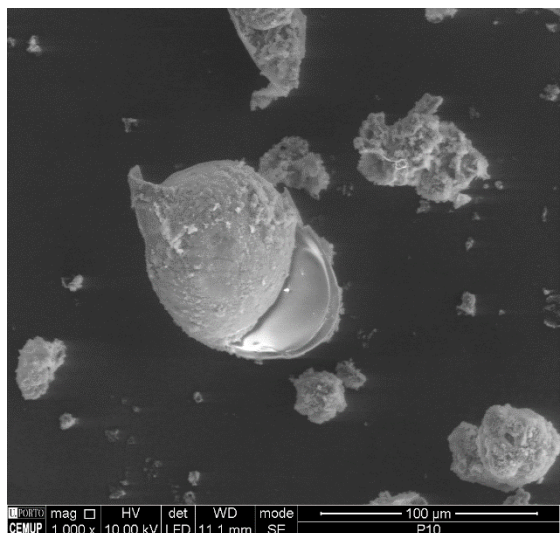


Figura 6.36: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 μm .

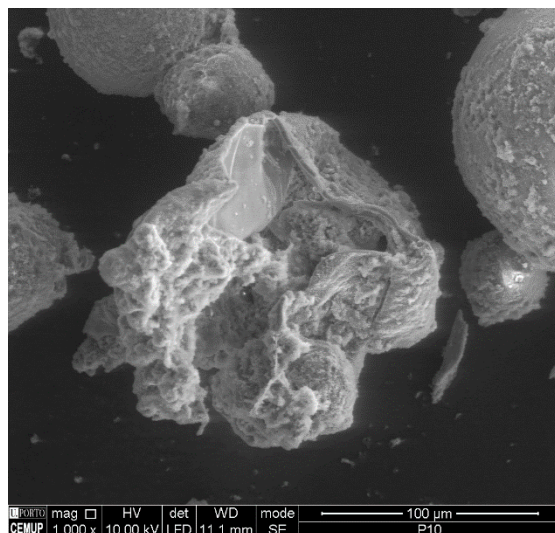


Figura 6.37: Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 μm .

No que diz respeito à Figura 6.37 e Figura 6.38, ambas apresentam formas irregulares, destacando-se a Figura 6.37 onde se mostra a camada interior da cápsula.

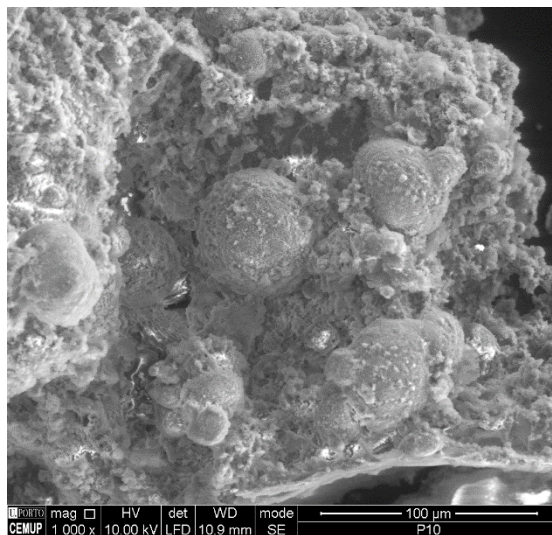


Figura 6.38: Análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) do produto P10, na gama dos 100 µm.

6.3. Discussão

A análise SEM demonstrou que os produtos que contêm PCM encapsulado apresentam uma forma esférica, com um raio entre 50-80 µm, sendo que o produto P1 é o que apresenta partículas de maior dimensão.

Os produtos P4 e P5 apresentam octadecano encapsulado por uma parede polimérica, no entanto, os produtos P6 e P9 demonstram que a utilização de RAFT na sua polimerização afeta a estrutura física das cápsulas, nomeadamente a espessura da parede da partícula.

Relativamente aos produtos sem PCM encapsulado, o produto P2 demonstrou uma quantidade elevada de cápsulas com formas esféricas perfeitas. O produto P8 revelou que o uso de RAFT pode eventualmente gerar partículas de maior dimensão, mas com formas irregulares.

Quanto aos produtos lineares sem PCM, o produto P3 apresenta algumas partículas de forma irregular de grande dimensão e de forma esférica. O produto P7 demonstrou baixa formação de cápsulas, sendo que as formadas apresentavam formas irregulares. O produto P10 apresenta a formação de partículas, mas sem forma definida, evidenciando a formação de uma fina parede de encapsulação.

Em conclusão, neste capítulo apresentaram-se os resultados relativos à morfologia das partículas sintetizadas. Esta análise foi obtida através da análise SEM dos materiais produzidos e visou elucidar a eventual conexão entre as condições de encapsulamento e a morfologia dos produtos. Os resultados obtidos mostram que os produtos apresentam

em geral uma distribuição de tamanhos de partículas de forma esférica que pode variar entre 100 e 10 μm . Foi observada a formação de paredes de polímero encapsulando os PCM. Em alguns casos, parece ser possível a existência de PCM na face externa das partículas, em resultado de um deficiente processo de encapsulação ou da destruição da parede devido ao manuseamento das partículas (ex. incidência do feixe de luz na análise SEM). Foi claramente identificado o efeito da polimerização RAFT no processo de encapsulamento, gerando paredes de polímero mais finas e frágeis, comparativamente à técnica FRP.

Esta observação pode ser explorada em trabalhos futuros na tentativa de produzir PCM encapsulados onde o impacto do polímero seja mais reduzido. Os resultados mostram também que é possível a formação de partículas por FRP ou RAFT na ausência de agente reticulante (EGDMA neste caso). No entanto, estudos recentes parecem indicar que a presença de um crosslinker para formação de uma parede reticulada aumenta o desempenho destes materiais no armazenamento de energia solar térmica [52].

Capítulo 7

Conclusões

7.1. Conclusões gerais

Neste trabalho foi realizada a encapsulação de materiais de mudança de fase (PCM), nomeadamente parafina e octadecano, em partículas de MMA/EGDMA. Foi escolhido este sistema químico de encapsulação porque as soluções industriais/comerciais de alta eficiência se baseiam no uso de monómeros acrílicos [54]. O trabalho que aqui foi realizado mostra que é possível desenvolver novas técnicas de encapsulação de PCM, que podem ser potenciadas no aproveitamento de recursos naturais da região de Trás-os-Montes (nomeadamente ésteres de ácidos gordos) através da sua incorporação em materiais para construção civil e aumento da eficiência energética. A criação de empresas de base tecnológica nesta área é uma possível consequência do desenvolvimento desta linha de investigação.

Foram sintetizados materiais de mudança de fase (PCM), tendo também sido sintetizados produtos lineares sem PCM e reticulados sem PCM. Os últimos produtos foram sintetizados com o intuito de comparar as propriedades dos diferentes materiais concebidos. Com o objetivo de estudar as propriedades térmicas dos produtos, foi realizada polimerização com reticulação em suspensão aquosa, visando a obtenção de produtos úteis no armazenamento/libertação de energia térmica. Foram considerados dois métodos diferentes de reação: polimerização radical clássica (FRP) e polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT), este último com diferentes quantidades de RAFT, nomeadamente com RAFT1 (0,33 ml) e RAFT3 (1 ml), como foi descrito na Tabela 3.1. Foram usados como monómeros o MMA e o EGDMA este como crosslinker, como iniciador e agente de suspensão foram utilizados o AIBN e PVA respetivamente. No Anexo 16 encontra-se as estruturas químicas e propriedades dos materiais utilizados. Como PCM foram usados a parafina e o octadecano, com mudança de fase de cerca 55 °C e 28 °C, respetivamente.

Para a caracterização dos produtos obtidos, estes foram submetidos a diferentes tipos de análises nomeadamente, FTIR, SEC, TGA, DSC e SEM.

Através da análise dos produtos pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), constatou-se que os cinco produtos com PCM (P1, P4, P5, P6 e P9) apresentavam alcanos no espectro, isto é, ligações -C-H, obtendo-se um pico com número de onda entre 1440 - 1500 cm^{-1} e dois picos entre 2800 - 3000 cm^{-1} , tal como verificado no espectro da parafina e do octadecano, comprovando assim a presença nos produtos sintetizados. No que refere aos espectros produtos P3 e P7 estes apresentam dois picos entre 1440 - 1500 cm^{-1} e um pico entre 2800 - 3000 cm^{-1} , contudo o espectro do produto P10 apresenta dois picos entre as duas gamas de absorção, mostrando a ausência de qualquer tipo de PCM na sua constituição. Os produtos P2 e P8, apresentam apenas um pico entre gama de absorção 2800 - 3000 cm^{-1} e dois picos entre 1440 - 1500 cm^{-1} , tal como verificado nos produtos anteriores, corroborando a inexistência de PCM.

A Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), permitiu através dos oito detetores de dispersão de luz calcular o tamanho das moléculas solúveis, e a quantidade de moléculas através do sinal de índice de refração. Contudo apenas os produtos P3, P7 e P10 apresentam sinais de dispersão de luz, o que indica a sua solubilidade (sem crosslinker). O cálculo da \bar{M}_w demonstrou que o uso de RAFT alterava substancialmente as \bar{M}_w dos produtos solúveis, com os produtos P3, P7 e P10 a apresentarem \bar{M}_w de $1,301 \times 10^5$ g/mol, $9,007 \times 10^4$ g/mol e $4,359 \times 10^4$ g/mol, respetivamente.

Com a Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados, demonstrou-se que todos os produtos sintetizados apresentavam percentagens de degradação diferentes, apesar do uso de reagentes similares. O produto P1 revelou uma degradação da massa inicial de cerca de 22% até uma temperatura de 236,73 °C, e uma massa residual de 1,36% aos 593,19 °C. O produto P4 e P5, demonstraram que apesar de possuírem o mesmo PCM (mas com diferentes percentagens de pureza, o produto P4 apresentou uma degradação térmica mais rápida, a rondar os 42% até aos 211,74 °C, o P5 cerca de 35% aos 193,51 °C, no entanto as massas residuais eram 1,44% e 0,02% respetivamente a temperaturas finais de 689,94 e 658,48 °C. Estes resultados revelaram que apesar do acelerado processo de degradação térmica do produto P4, este prevaleceu durante mais tempo a temperaturas elevadas. No que se refere ao produto P6, este até uma temperatura de 195,13 °C apresentou menos 1% de perda de massa que o produto P5, apesar da temperatura ser um pouco superior (1,62 °C). Quanto ao P9 este exibiu uma degradação mais lenta, manifestando até aos 191,77 °C uma perda de cerca de 28% da massa inicial. Estes resultados demonstram que a adição de RAFT diminui a perda de massa à medida que a

temperatura aumenta. Tal como os produtos que tem na sua constituição RAFT, o produto P8 demonstrou uma degradação mais lenta que o P2. Contudo o produto P2 aos 695,45 °C ainda apresenta 1,72% da sua massa inicial, já o P8 aos 693,51 °C tinha uma massa residual de -0,23% o que demonstra a total degradação da massa inicial da amostra.

Em relação aos produtos lineares (P3, P7, P10), o produto P3 apresentou apenas uma perda de 1,02% de massa até aos 190,66 °C, enquanto o P7 aos 190,42 °C tinha sido degradado 1,35%. No que se refere ao produto P10 este apresentou uma taxa de perda de massa mais rápida de 4,71%. Em relação à massa residual, o produto P3 contabilizou cerca de 3%, o P7 de 1,20% e o por último o P10 com -1,46% entre temperaturas de 693 e 698 °C.

A análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento, foi fundamental para a compreensão das propriedades térmicas, nomeadamente o armazenamento/libertação de energia, dos produtos sintetizados. A análise DSC de um ciclo confirmou que nas temperaturas de mudança de fase, quando aquecidos e começando a atingir a temperaturas de fusão, os materiais a armazenam energia térmica, que a libertavam quando começavam a atingir temperaturas de cristalização. A análise de um ciclo demonstrou que entre os cinco PCM produzidos o que apresenta uma energia específica maior é o produto P4 com uma média de 125,05 J/g, seguido do P6 com 122,05 J/g. Contudo o produto P5, apesar de apresentar um PCM com uma pureza superior, na análise por DSC demonstrou uma média de 8% menos capacidade de armazenamento e libertação de energia térmica. O produto P9, mostrou uma energia específica média de 111,45 J/g assinalando, que apesar do uso de uma percentagem mais elevada de RAFT não melhorou o rendimento do PCM, mostrando menos 11% que o produto com rendimento superior. Quanto ao produto P1, este foi o que apresentou menor rendimento médio, com apenas 75,11 J/g o que representa cerca de 40% menos de energia específica que o produto P4. Na análise de dez ciclos, ao contrário do esperado, o produto que apresentou melhores resultados foi o P5 com cerca de 2,70 mW/mg, seguido do P1 com média de 2,1 mW/mg, os produtos P6 e P9 apresentaram resultados similares entre si, no entanto o produto P4 foi o que demonstrou piores resultados, com um rendimento de 1,60 mW/mg.

Neste estudo foi também efetuada a análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento dos materiais sintetizados, para uma compreensão mais aprofundada da sua morfologia, demonstrando que estes apresentam formas esféricas com raios entre 10 - 100 µm.

Constata-se que a utilização de polimerização RAFT gera partículas com parede mais fina e frágil. Em todos os casos foi possível observar a formação da parede de encapsulamento.

Em conclusão, os espectros IV obtidos pela análise FTIR dos PCM puros e dos produtos sintetizados com PCM, permitiu detetar a presença destes nas partículas sintetizadas após o seu tratamento. Este facto certifica a eficiência do processo de encapsulação dado que durante o tratamento grande parte do PCM tinha sido removido caso este não se encontrasse no interior das cápsulas. A análise dos espectros IV dos produtos ausentes de PCM foram também importantes nesta investigação, pois permite identificar as respostas dos espectros IV à ausência de PCM, e à presença dos polímeros sintetizados (material constituinte das cápsulas).

A análise SEC permitiu confirmar a eficácia do EGDMA na reticulação (rede insolúvel) pois os materiais contendo reticulante (EGDMA) não apresentam resposta de dispersão de luz. Os produtos não contendo EGDMA (moléculas solúveis) é sempre possível detetar resposta de dispersão de luz correspondente a moléculas de polímero de elevada massa molecular (da ordem de 10^5 g/mol). Foi comprovado que a utilização de CPT como agente RAFT é possível a formação de redes insolúveis (RAFT/MMA/EGDMA) e solúvel (RAFT/MMA), mostrando também que é possível condicionar a massa molecular (comprimento de cadeia) variando a razão molar inicial entre o agente RAFT e monómero, deste modo é possível projetar a arquitetura molecular dos materiais de encapsulação. O sinal RI parece demonstrar a presença de PCM, indicando que poderá ter havido a saída de algum deste material para o THF, quer através da parede de polímero ou pela existência de pequenas quantidades de PCM na superfície das cápsulas, isto porque mostram um pico semelhante ao de PCM puro.

A análise TGA demonstrou que os produtos sintetizados iniciam a sua degradação térmica por volta dos 200 °C, e que grande perda de massa se verifica até aos 400 °C. Foram detetadas diferenças de degradação térmica (parafina/octadecano, RAFT/FRP, polímero linear (MMA) reticulado (MMA/EGDMA)) mas geralmente podem ser utilizados de modo seguro a temperaturas de 0 a 100 °C.

A análise DSC demonstrou a capacidade de armazenamento/libertação de energia térmica, demonstrando picos de absorção e libertação dentro das gamas esperadas pelos materiais de mudança de fase dos PCM. Foi constatado que a polimerização FRP/RAFT não demonstram picos significativos de armazenamento/libertação de energia térmica.

Mostrou-se que os produtos com octadecano encapsulado apresentam energia específica na gama de 110 a 125 J/g, com valores específicos de 5,8 J/(g. °C) e 7,3 J/(g. °C) respetivamente, para amplitudes térmicas de 16 °C, enquanto a parafina apresenta uma energia específica na ordem de 75 J/g para amplitudes de 13 °C. A análise DSC de 10 ciclos demonstrou que o octadecano 99% apresentou melhores resultados (2,7 mW/mg) e o octadecano 90% (1,6 mW/mg) de energia específica armazenada, o contrario anteriormente constatado.

Por último a análise SEM mostrou que as partículas sintetizadas apresentam em geral uma forma esférica com tamanhos a variar entre 100 e 10 µm. Foi observada a parede de polímero de encapsulamento formada. Verificou-se o efeito da polimerização RAFT no processo de encapsulamento, gerando parede de polímeros finas e frágeis.

7.2 Trabalhos futuros

São sugeridos diferentes tópicos de modo a melhorar e potenciar os resultados desta investigação.

- Mudança no tipo de material usado para a conceção da cápsula (ex. estireno);
- Testes em ambientes reais e determinação da percentagem ideal de incorporação de PCM encapsulados em determinados materiais (ex. gesso e argamassa);
- Sugere-se a construção de um modelo de edifício com monitorização térmica de verão/inverno;
- Aprofundamento do estudo sobre o processo de polimerização no desempenho dos materiais, nomeadamente a polimerização RAFT (controlo de espessura da camada de reticulação);
- Incorporação de ésteres de ácidos gordos de origem animal/vegetal, abundantes em Trás-os-Montes, como PCM para a produção de materiais, visando o aumento da eficiência energética. A criação de empresas de base tecnológica é uma possível consequência desses novos trabalhos.

Referências

- [1] *Direção-Geral de Energia e Geologia*. 2014 [cited 2014 7 Março]; Available from: <http://www.dgeg.pt/>.
- [2] Chen, C.Z., Liu, K. C, Wang, H. W, Liu, W. M, Zhang, H. C, *Morphology and performances of electrospun polyethylene glycol/poly (dl-lactide) phase change ultrafine fibers for thermal energy storage*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013. **117**: p. 372-381.
- [3] Qiu; Xiaolin, Li; Wei, Song; Guolin; Chu, Xiaodong; Tang, Guoyi., *Microencapsulated n-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage*. *Energy and Buildings*, Oct 2012(1): p. 188-189.
- [4] Tang; Xiaofen, Li; Wei, Shi; Haifeng, Wang; Xuechen, Wang; Jianping, Zhang; Xingxian, *Fabrication, characterization, and supercooling suppression of nanoencapsulated n-octadecane with methyl methacrylate-octadecyl methacrylate copolymer shell*. *Colloid and Polymer Science*, Jul 2013(7): p. 1705-1712.
- [5] Qiu, X.L., Li, W., Song, G. L., Chu, X. D., Tang, G. Y., *Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. **98**: p. 283-293.
- [6] Sá; Ana Margarida Vaz Duarte Oliveira de, *Comportamento térmico de edifícios em Portugal usando materiais de mudança de fase*, in *Tese de Doutoramento em Engenharia Civil*. 2012, FEUP.
- [7] BASF;. *Micronal PCM*. 2014; Available from: <http://www.micronal.de/portal/load/fid774774/Catalogue%20Micronal%20PCM.pdf>.
- [8] Zhang; Huanzhi, Xu; Qingyang, Zhao; Zimin, Zhang; Jian, Sun; Yujia, Sun; Lixian, Xu; Fen, *Preparation and thermal performance of gypsum boards incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jul 2012: p. 93-102.
- [9] Wang; Tingyu, Huang; Jin, Zhu; Panpan, Xiao; Junbing, *Fabrication and characterization of micro-encapsulated sodium phosphate dodecahydrate with*

- different crosslinked polymer shells*. Colloid and Polymer Science, Oct 2013(10): p. 2463-2468.
- [10] *EcoCore Phase Change Technology for Energy Efficiency*. [cited 2014 4 Maio]; Available from: <http://www.tateinc.com/products/ecocore.aspx>.
- [11] Tang; Xiaofen, Li; Wei, Zhang; Xingxiang, Shi; Haifeng, *Fabrication and characterization of microencapsulated phase change material with low supercooling for thermal energy storage*. Energy Aril 15 2014: p. 160-166.
- [12] Qiu; Xiaolin, Song; Guoli, Chu; Xiaodong, Li; Xuezhu, Tang; Guoyi, *Microencapsulated n-alkane with p(n-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) shell as phase change materials for thermal energy storage*. Solar Energy, May 2013: p. 212-220.
- [13] Liang; Weidong, Chen; Pinsong, Sun, Hanxue, Zhu; Zhaoqi, Li; An, *Innovative spongy attapulgite loaded with n-carboxylic acids as composite phase change materials for thermal energy storage* Rsc Advances, 2014(73): p. 38535-38541.
- [14] Wang; Yi, Zhang; Yu, Xia; TianDong, Zhao; WenJun, Yang; WeiHua, *Effects of fabricated technology on particle size distribution and thermal properties of stearic-eicosanoic acid/polymethylmethacrylate nanocapsules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, Jan 2014: p. 481-490.
- [15] Qiu; Xiaolin, Song; Guolin, Chu; Xiaodong, Li; Xuezhu, Tang; Guoyi, *Preparation, thermal properties and thermal reliabilities of microencapsulated n-octadecane with acrylic-based polymer shells for thermal energy storage*. Thermochemica Acta, Jan 10 2013: p. 136-144.
- [16] Tang; Xiaofen, Li; Wei, Zhang; Xingxiang, Shi; Haifeng, *Fabrication and Performances of Microencapsulated n-Alkanes with Copolymers Having n-Octadecyl Side Chains As Shells*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Jan 29 2014(4): p. 1678-1687.
- [17] Yin; Dezhong, Ma; Li, Liu; Jinjie, Zhang; Qiuyu, *Pickering emulsion: A novel template for microencapsulated phase change materials with polymer-silica hybrid shell*. Energy, Jan 1 2014: p. 575-581.
- [18] *Transformação isotérmica*. [cited 2014 5 Maio]; Available from: http://pt.wikipedia.org/wiki/Transforma%C3%A7%C3%A3o_isot%C3%A9rmica.
- [19] Smith; Michael Christopher, *Microencapsulated Phase Change Materials For Thermal Energy Storage*. 2009, PhD in The University of Auckland.

- [20] Mendes J.F., J.A., Giestas M, Horta P, Brites M. J., *Armazenamento de Energia Solar Térmica*. 2009, Laboratório Nacional de Energia e Geologia
- [21] Daikin. *Diferença entre calor sensível e calor latente*. [cited 2014 20 Abril]; Available from: <http://www.daikin.pt/support-and-manuals/faq/general/faq13.jsp>.
- [22] Sari; Ahmet, Alkan; Cemil, Doguscu; Derya Kahraman, Bicer; Alper, *Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage*. Jul 2014: p. 42-50.
- [23] Silva; Nelson Tiago Dias Ferreira da, *Incorporação de Materias de Mudança de Fase em Materiais de Construção*, in *Tese de Mestrado em Engenharia Civil*. 2009, Universidade do Minho.
- [24] Carvalho; Ivo Manuel Silva, *Dimensionamento de um Sistema de Teto Arrefecido Integrando Materiais de Mudança de Fase*, in *Tese de mestrado em Engenharia Mecânica e Gestão Industrial* 2013, FEUP.
- [25] Gonçalves; Mariana Mendes, *Estudo de novos materiais de mudança de fase*, in *Tese de mestrado em Química*. 2009, Universidade de Aveiro.
- [26] Garcia; Miguel de Carvalho dos Santos, *Simulação dinâmica de edifícios com componentes integrando PCM*, in *Tese de mestrado em Engenharia Mecânica*. 2013, Universidade de Aveiro.
- [27] Qiu; Xiaolin, Lu; Lixin, Wang, Ju, Tang;, Guoyi, Song; Guolin,, *Preparation and characterization of microencapsulated n-octadecane as phase change material with different n-butyl methacrylate-based copolymer shells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Sep 2014: p. 102-111.
- [28] Nunes; Lucília Maria Gomes, *Eficiência energética de edifícios : Contributo dos PCMs e Parede Trombe*, in *Tese de mestrado em Engenharia Civil*. 2011, Universidade de Aveiro.
- [29] Mehling, D.H. and D.L. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications* 2008: Springer.
- [30] Chaiyasat; Preeyaporn, Islam; Md Zahidul, Chaiyasat; Amorn, *Preparation of poly(divinylbenzene) microencapsulated octadecane by microsuspension polymerization: oil droplets generated by phase inversion emulsification*. *Rsc Advances*, 2013(26): p. 10202-10207.
- [31] Xin; Changzheng, Tian; Yincai, Wang; Yanwei, Huang; Xiang'an, *Effect of curing temperature on the performance of microencapsulated low melting point*

- paraffin using urea-formaldehyde resin as a shell*. Textile Research Journal, May 2014(8): p. 831-839.
- [32] M. Hunger, A.G.E., I. Mandilaras, H.J.H. Brouwers, M. Founti, *The direct incorporation of micro-encapsulated Phase Change Materials in the concrete mixing process. A feasibility study*, in *Conference on Construction Material Stewardship*. 2009: Roterdão.
- [33] Luisa F Cabeza, C.C., Miquel Nogues, Marc Medrano, Ron Leppers, Oihana Zubillaga,, *Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings*. Energy and Buildings, 2007. **39**(2): p. 113-119.
- [34] Alawadhi;, E.M. and H.J. Alqallaf;,, *Building roof with conical holes containing PCM to reduce the cooling load: Numerical study*. Energy Conversion and Management, 2011. **52** (8-9): p. 2958-2964.
- [35] Kuznik;,, F., J. Virgone;,, and J. Noel;,, *Optimization of a phase change material wallboard for building use*. Applied Thermal Engineering, 2008. **28**(11-12): p. 1291-1298.
- [36] Turnpenny;,, J.R., D.W. Etheridge;,, and D.A. Reay;,, *Novel ventilation system for reducing air conditioning in buildings. Part II: testing of prototype*. Applied Thermal Engineering, 2001. **12**(1203-1217).
- [37] Turnpenny;,, J., D. Etheridge;,, and D. Reay;,, *Novel ventilation cooling system for reducing air conditioning in buildings. Part I: testing and theoretical modelling*. Applied Thermal Engineering, 2000. **20**(11): p. 1019-1037.
- [38] Kang;,, Y. and Y.J.Y. Zhang;,, *Modeling and experimental study on an innovative passive cooling system - NVP system*. Energy and Buildings, 2003. **35**(4): p. 417-425.
- [39] Athienitis, A.K. and Y. Chen, *The effect of solar radiation on dynamic thermal performance of floor heating systems*. Solar Energy, 2000. **69**(3): p. 229-237.
- [40] N. B. Colthup, L.H.D., S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Third Edition ed. 1990, Boston: Academic Press.
- [41] Thermo Nicolet Corporation. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2001; 8]. Available from: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
- [42] *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis*. [cited 2014 25 Agosto]; Available from: <http://www.intertek.com/analysis/ftir/>.

- [43] *Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)*. [cited 2014 Agosto]; Available from: <http://www.malvern.com/br/products/technology/size-exclusion-chromatography>.
- [44] Malvern. *Cromatografia de permeação em gel (GPC)*. 2014 Julho; Available from: <http://www.malvern.com/br/products/technology/gel-permeation-chromatography/default.aspx>.
- [45] Michel; Ricardo Cunha. *Cromatografia de Permeação em Gel*. 2014 2014]; Available from: http://www.ima.ufrj.br/~rmichel/04-aulas/IMA_aulas/metfis/07-GPC-2014.pdf.
- [46] Tristão; P., Costa; H., Kadhirk; P., Dias; R.C.S., Costa; M.R.P.F.N., *Synthesis and Testing of Polymer Crosslinked Materials for Applications in Energy Storage and Li-S Batteries*, in *12th International Chemical and Biological Engineering Conference*. 2014. p. 13-75 - 13-77.
- [47] *Principal IR Absorptions for Certain Functional Groups*. Julho 2014]; Available from: http://academics.wellesley.edu/Chemistry/chem211lab/Orgo_Lab_Manual/Appendix/Instruments/InfraredSpec/Chem211%20IR%20Lit%20Value%20Table.pdf.
- [48] NETZSCH, *Thermogravimetric Analysis – TGA*. 2014.
- [49] NETZSCH. *TG 209 F3 Tarsus® - Termo-Microbalança (TGA-Analisador Termogravimétrico)*. 2014; Available from: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/analise-termogravimetrica/tg-209-f3-tarsus.html#!tabs/geral>.
- [50] NETZSCH. *DSC 204 F1 Phoenix® – Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2014; Available from: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/dsc-204-f1-phoenix.html#!tabs/software>.
- [51] NETZSCH. *DSC 204 F1 Phoenix® – Calorimetria Exploratória Diferencial-Cadinho*. 2014; Available from: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/dsc-204-f1-phoenix.html#!tabs/acessorios>.
- [52] Rubitherm. *PCM's in Thermal Energy Storage Applications*. [cited 2014 Maio]; Available from: http://www.rubitherm.com/english/pages/04b_glossary_02.htm.
- [53] Tristão; P., Costa; H., Kadhirk; P., Dias; R.C.S., Costa; M.R.P.F.N., *Assessment of RAFT Polymerization in the Synthesis of Crosslinked Materials for Energy*

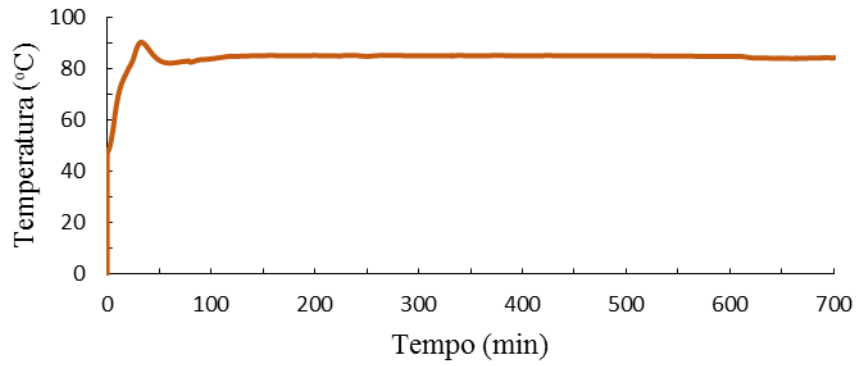
Storage, in *8Th ECNP Internacional Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*. 2014: Dresden, Germany. p. 16-19.

- [54] BASF;. *Phase Change Material*. [cited 2014 Abril]; Available from: http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290837.

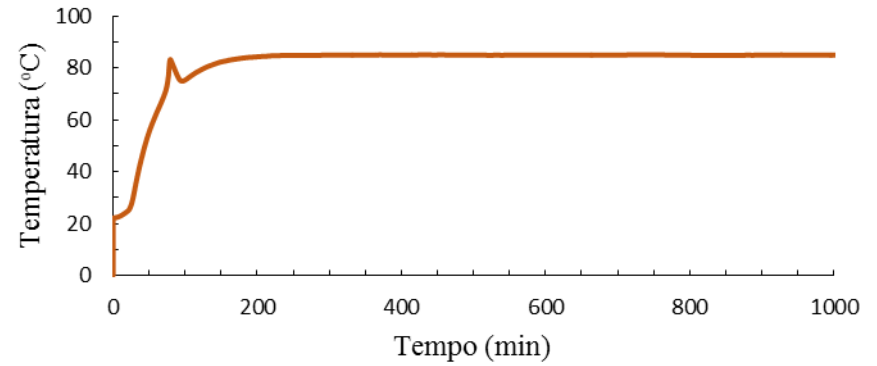
Anexos

Anexo 1. Gráficos do perfil de temperatura observada durante o processo de polimerização.

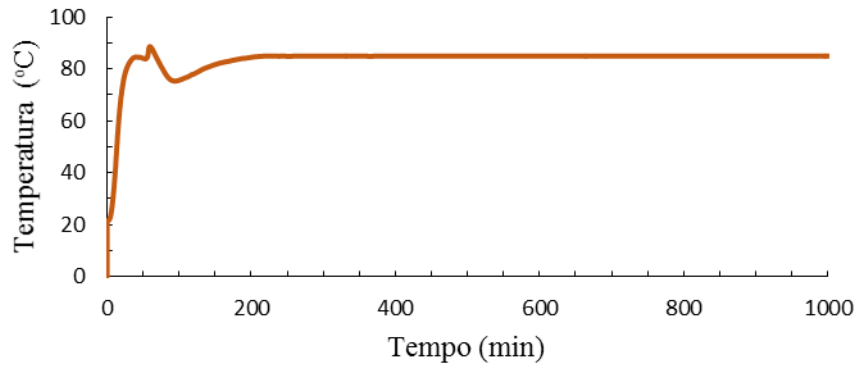
P1- Parafina encapsulada



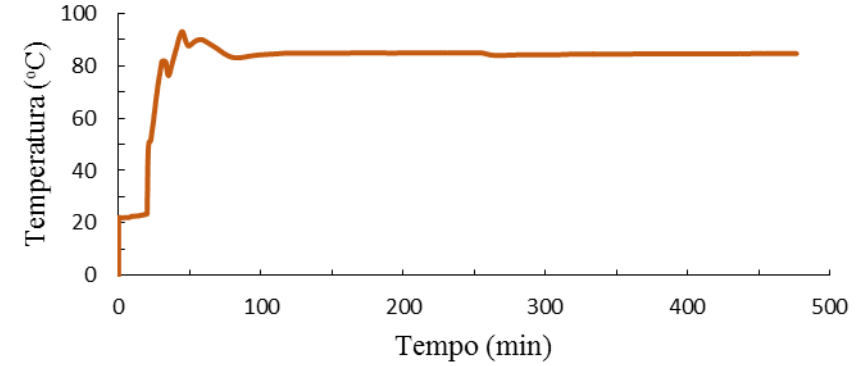
P2-Sem PCM

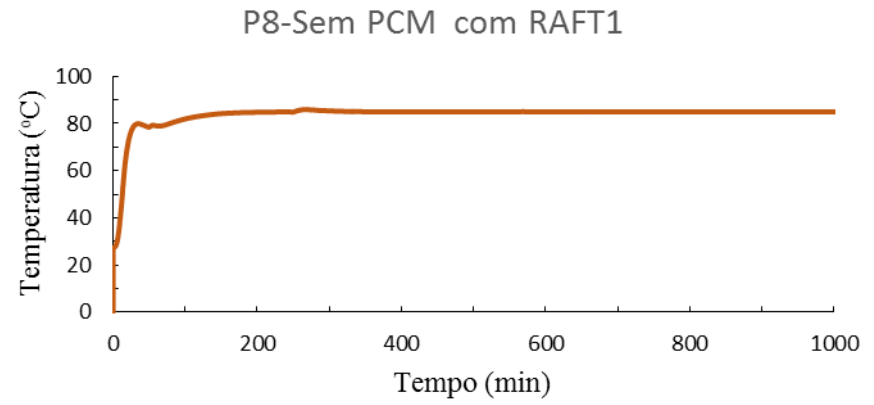
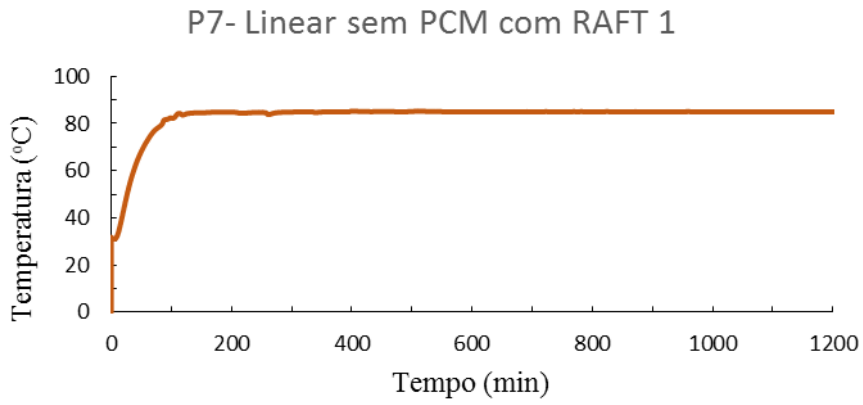
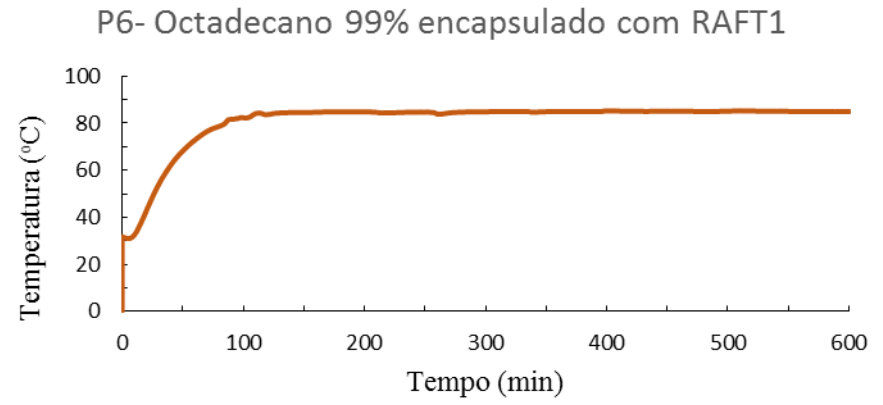
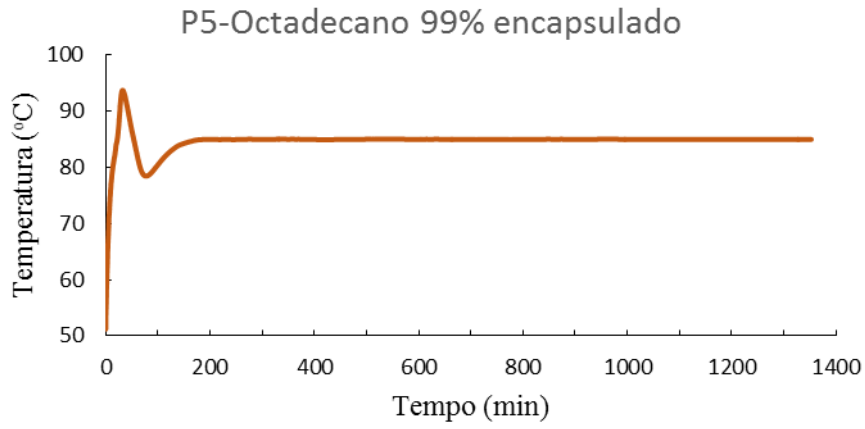


P3- Linear sem PCM

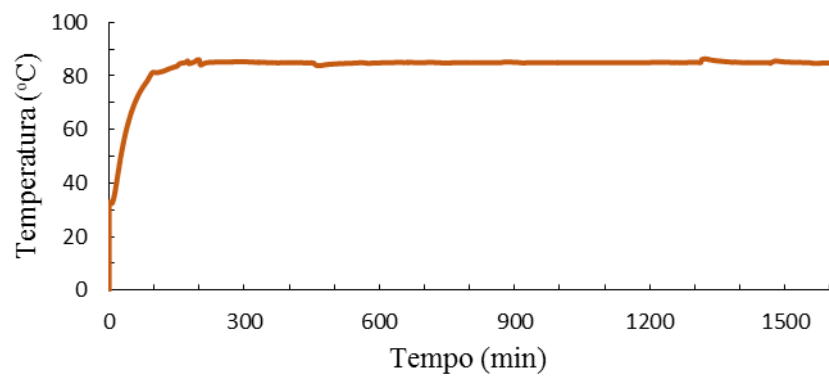


P4- Octadecano 90% encapsulado

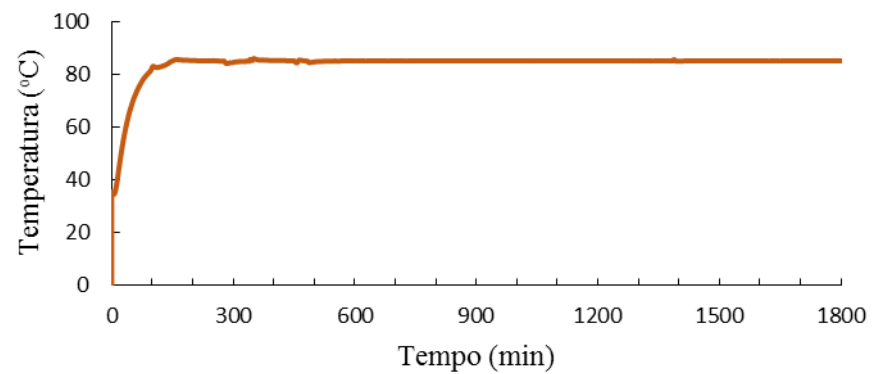




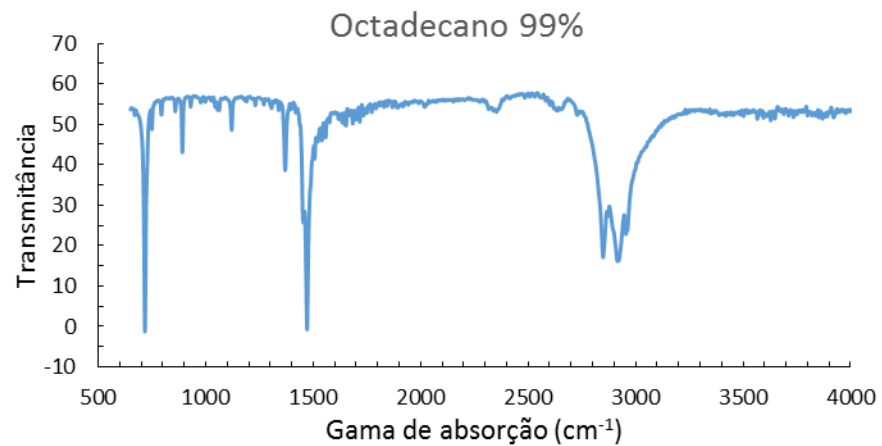
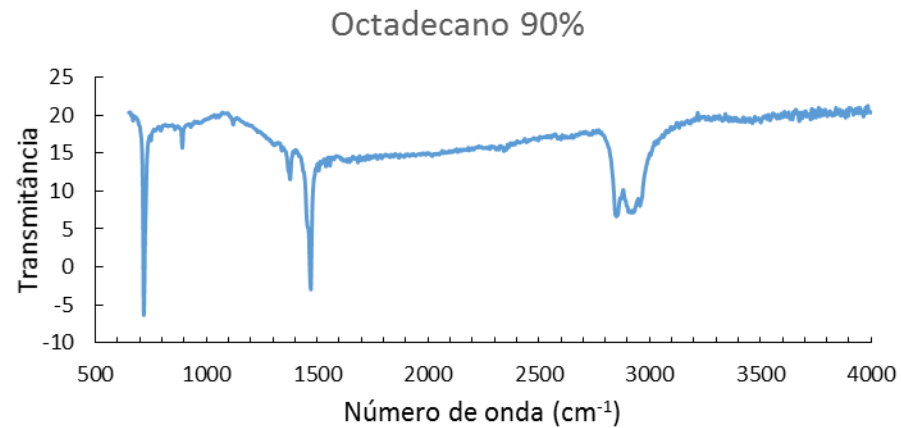
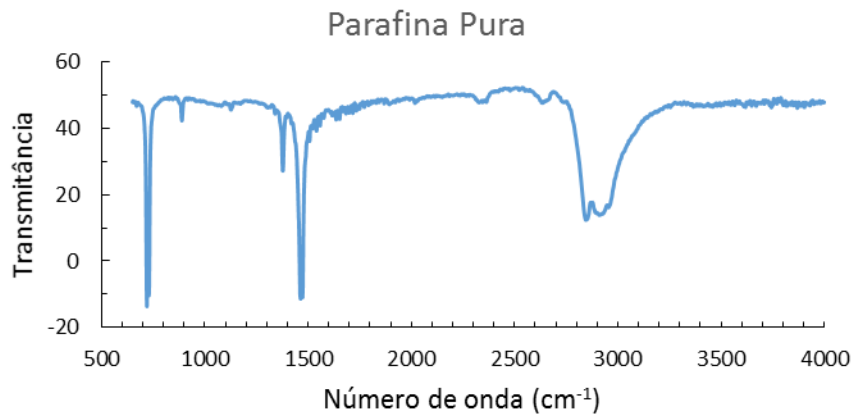
P9- Octadecano 99% encapsulado com RAFT3



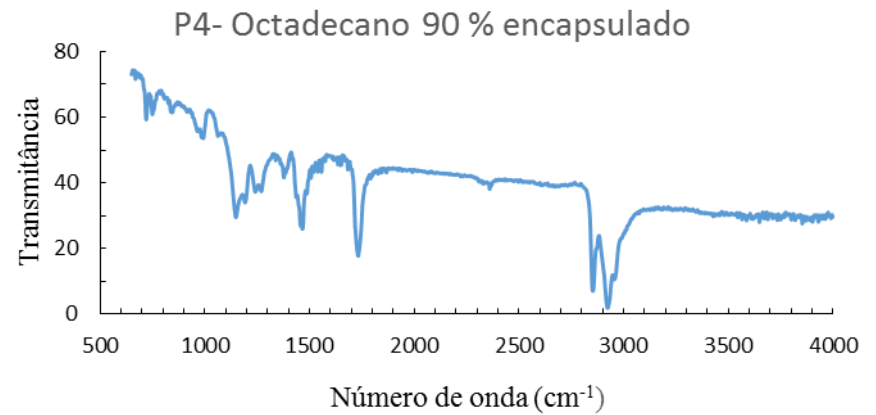
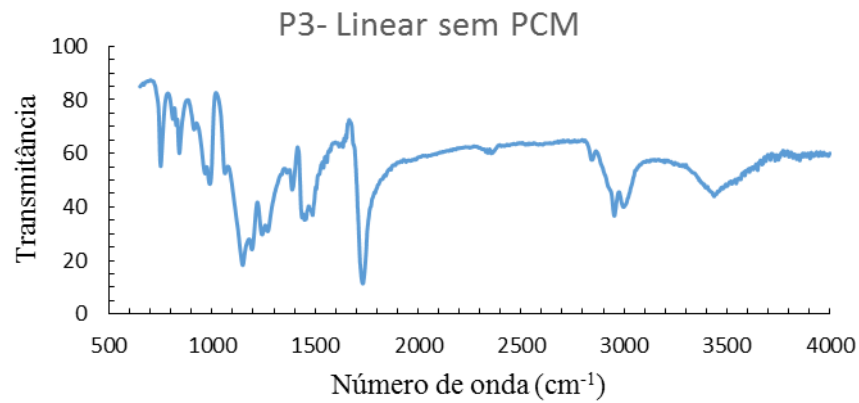
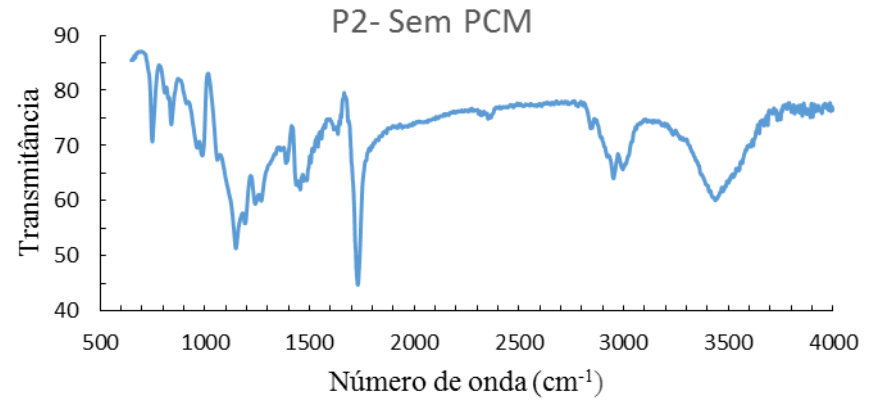
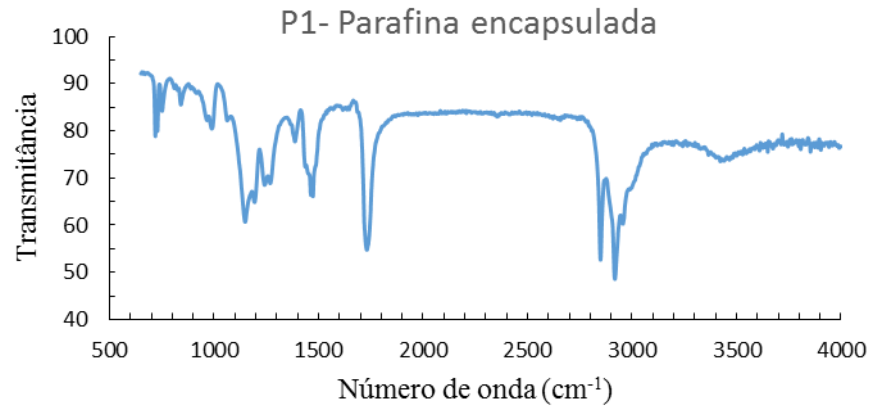
P10- Linear sem PCM com RAFT3



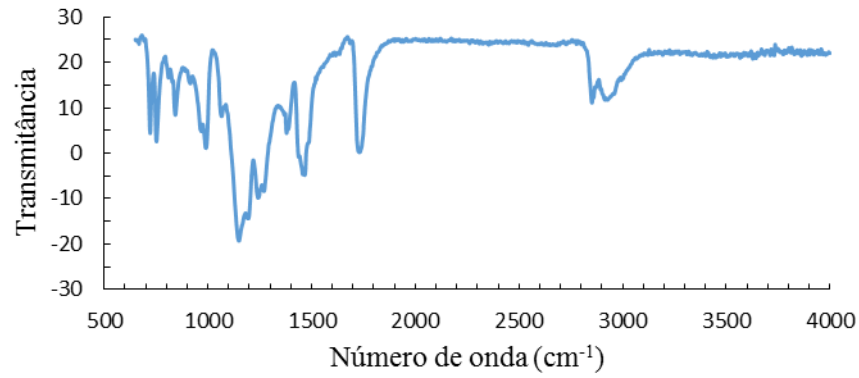
Anexo 2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das substâncias puras.



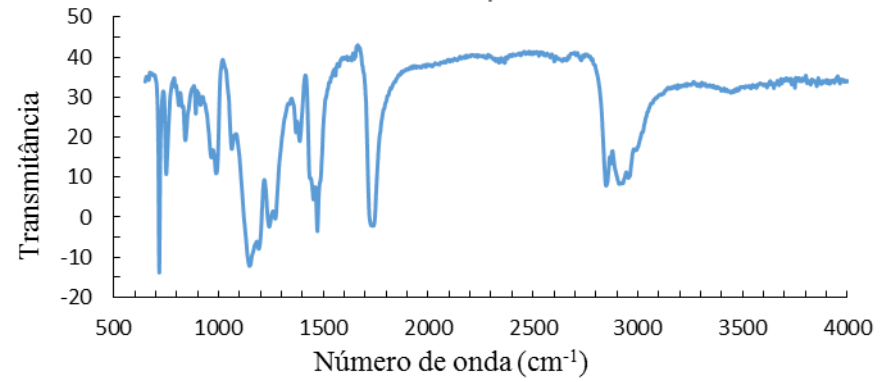
Anexo 3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos produtos sintetizados neste trabalho.



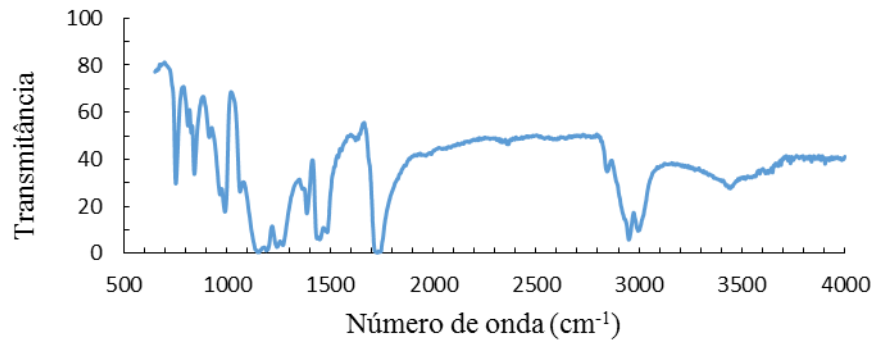
P5- Octadecano 99% encapsulado



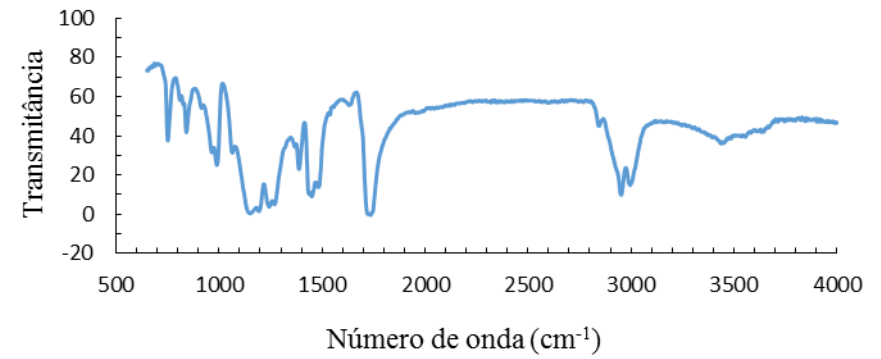
P6 - Octadecano 99% encapsulado com RAFT1

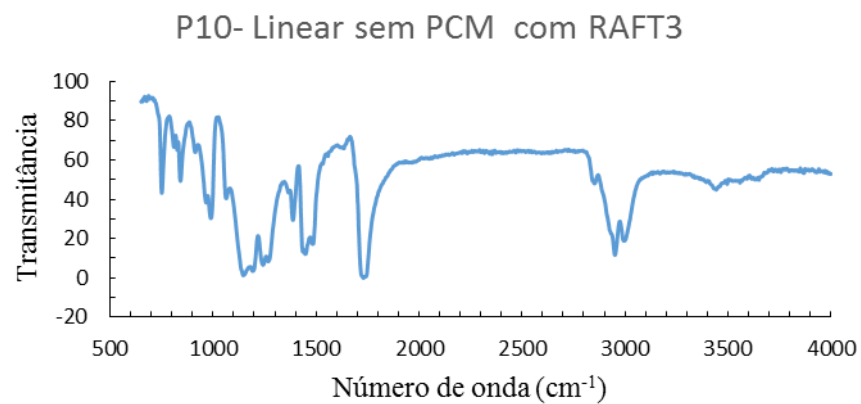
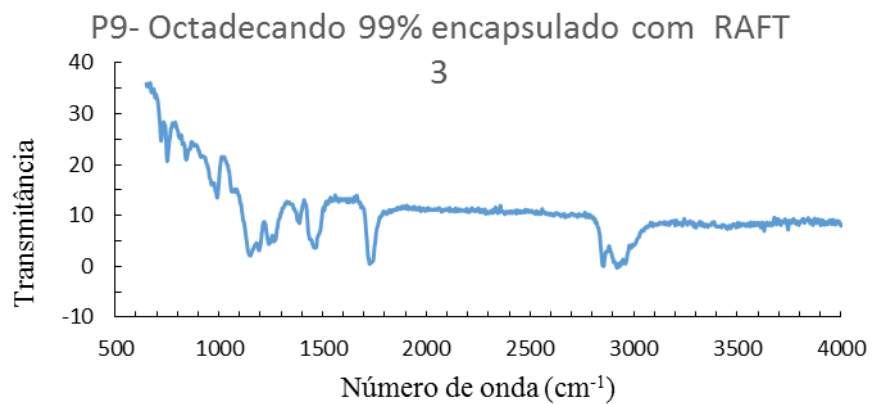


P7-Linear sem PCM com RAFT1



P8-Sem PCM com RAFT1



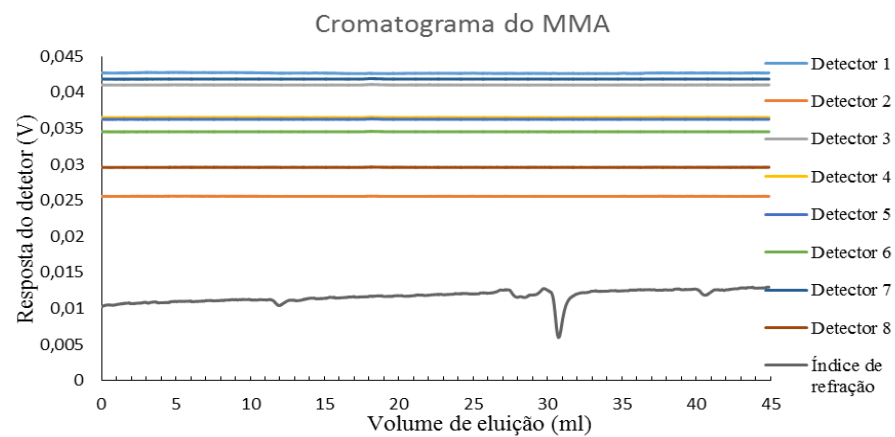
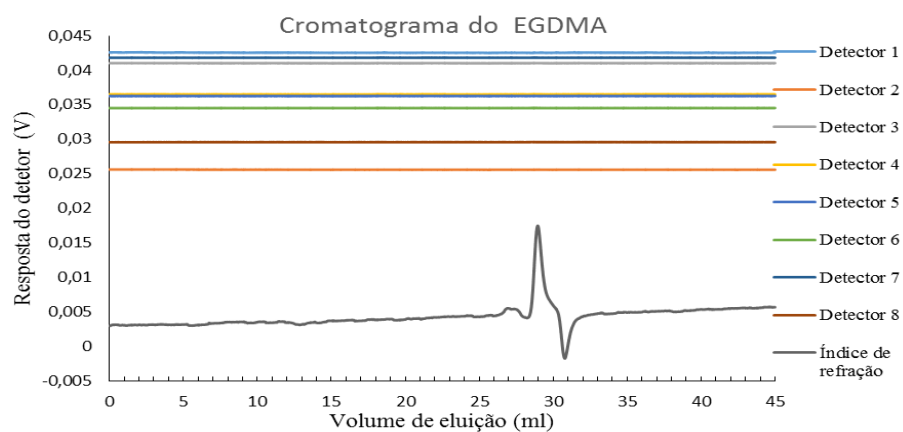


Anexo 4. Quantidades usadas na Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos produtos sintetizados neste trabalho.

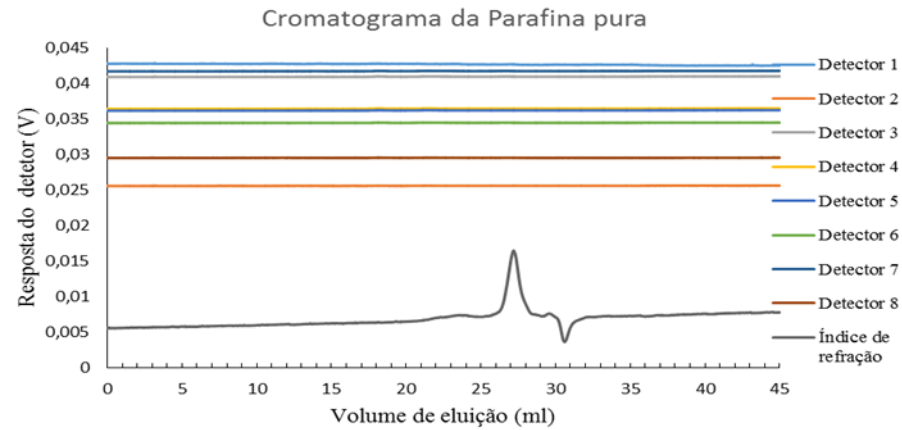
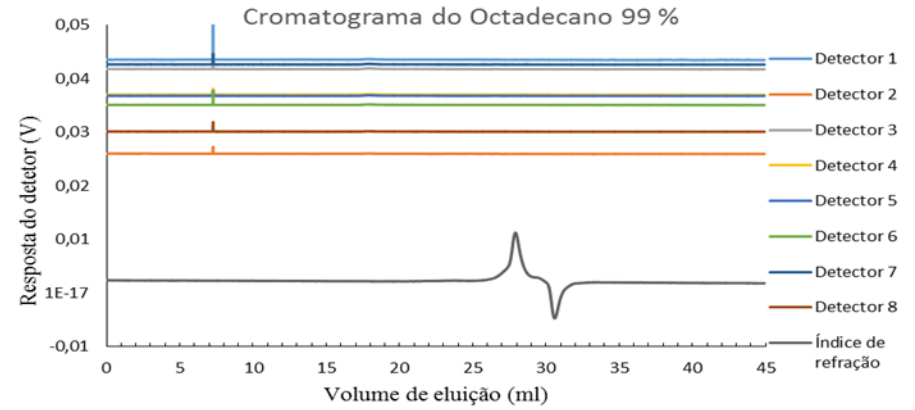
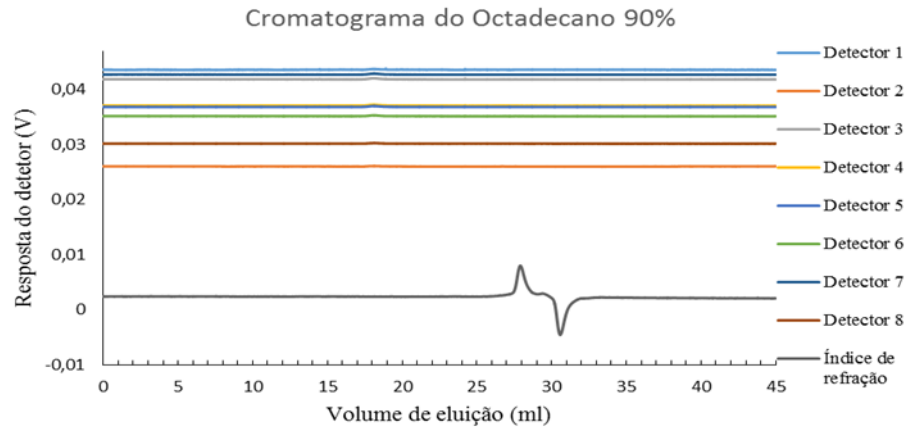
Quantidades utilizadas no FTIR		
Produtos	Quantidade (mg)	KBr (mg)
P1	2,2	175,3
P2	2,1	183,9
P3	2,9	183,0
P4	3,1	193,3
P5	4,6	237,9
P6	5,8	237,0
P7	4,1	239,8
P8	5,6	261,1
P9	6,5	259,0
P10	6,5	246,7

Quantidades utilizadas no FTIR		
Produtos	Quantidade (mg)	KBr (mg)
Parafina	4,0	197,6
Octadecano 90%	4,0	218,3
Octadecano 99%	4,4	200,5

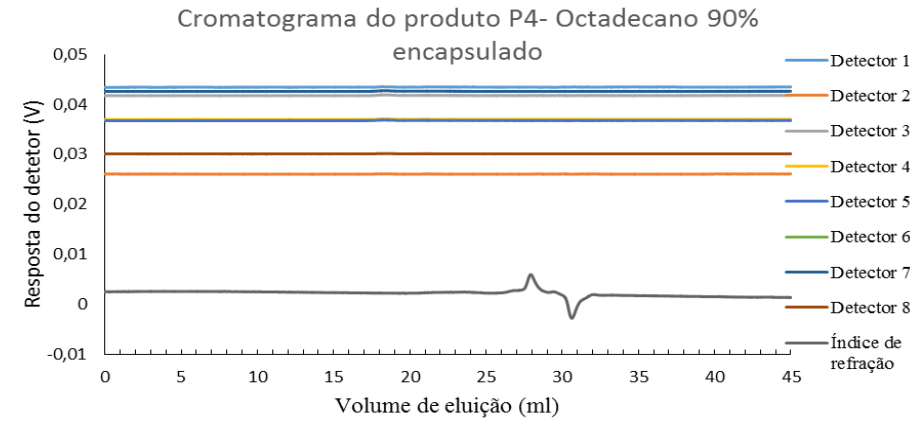
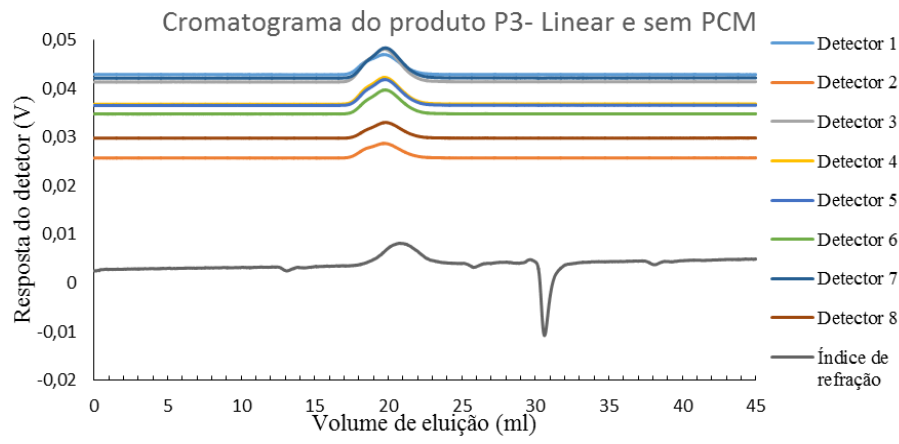
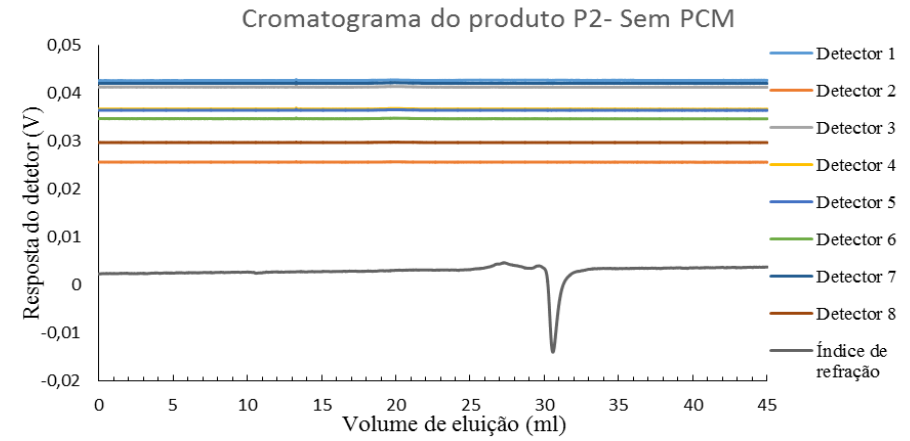
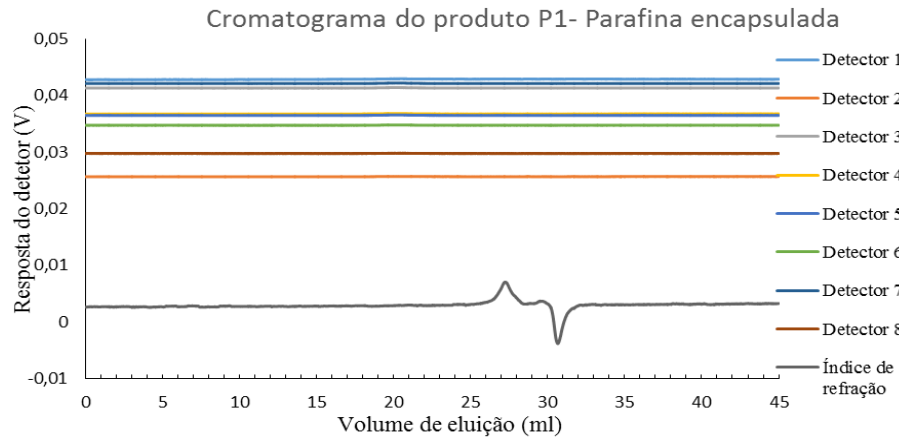
Anexo 5. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos monómeros.

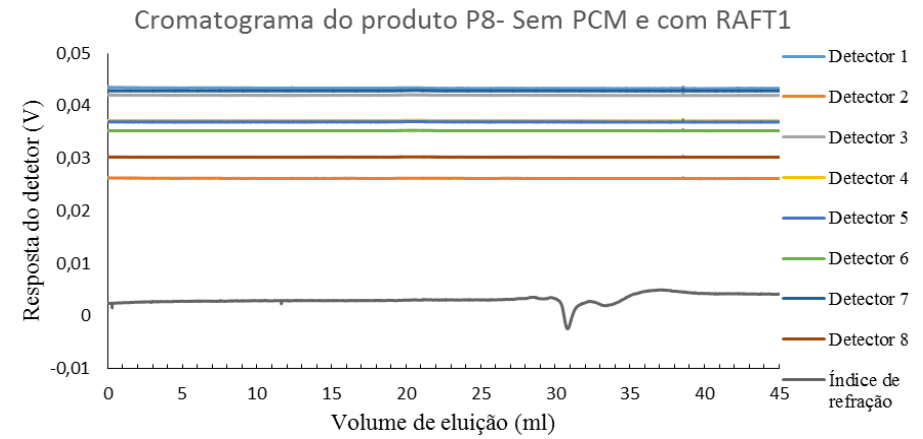
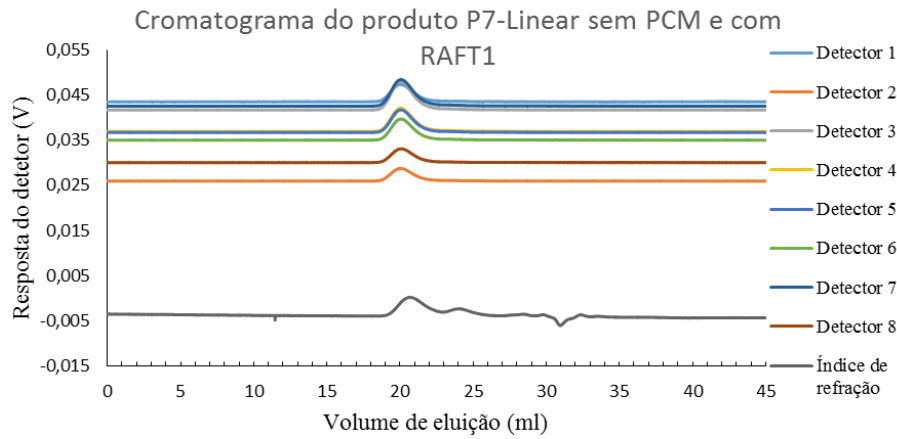
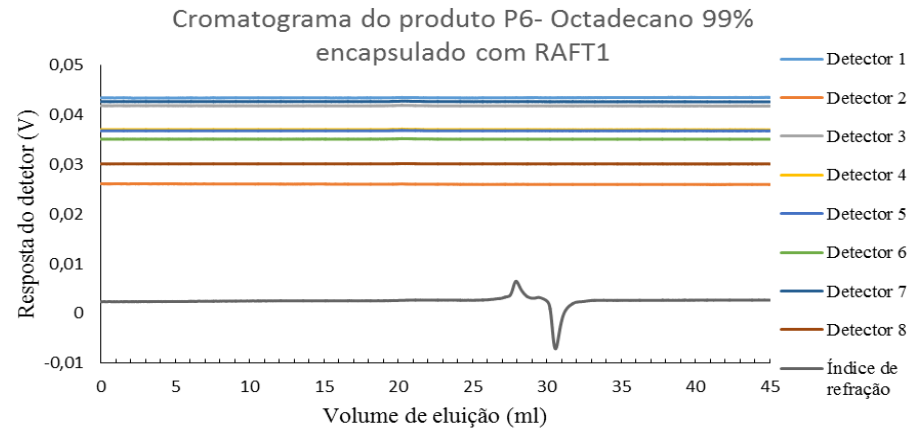
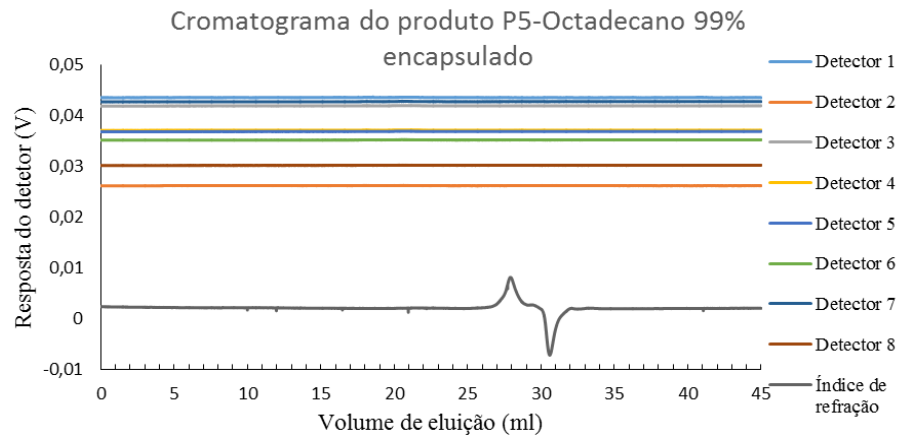


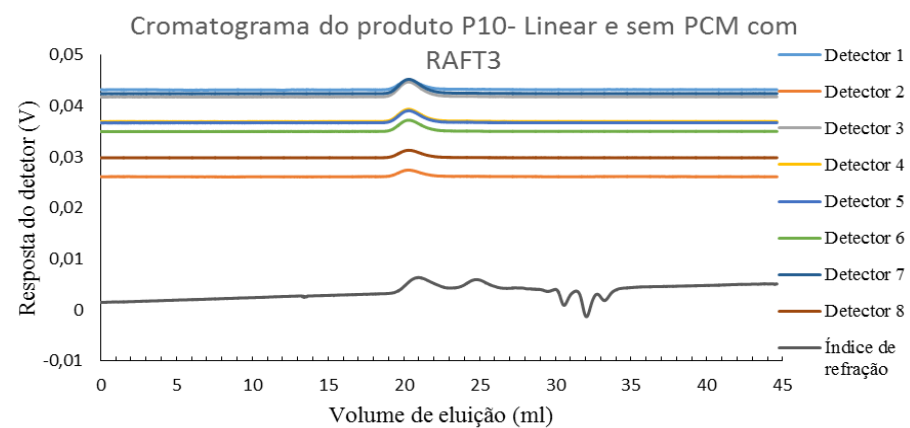
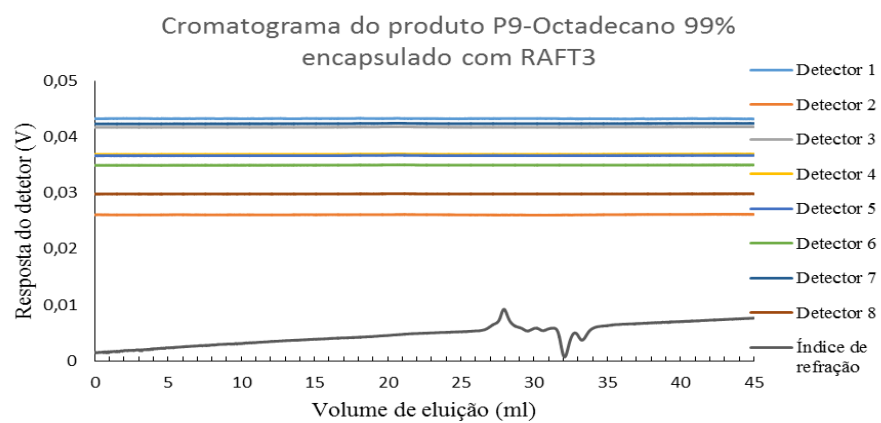
Anexo 6. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos PCM puros.



Anexo 7. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos produtos sintetizados neste trabalho.





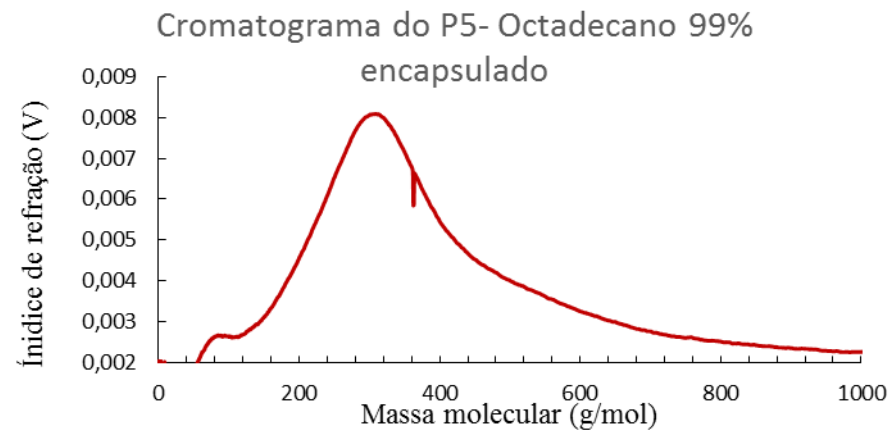
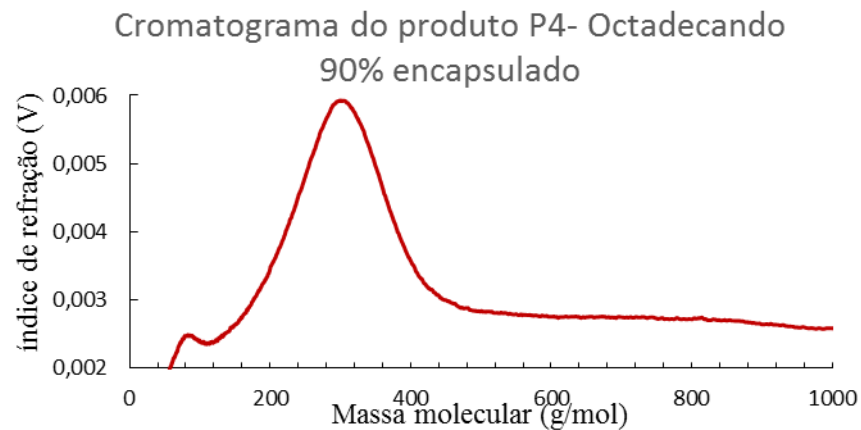
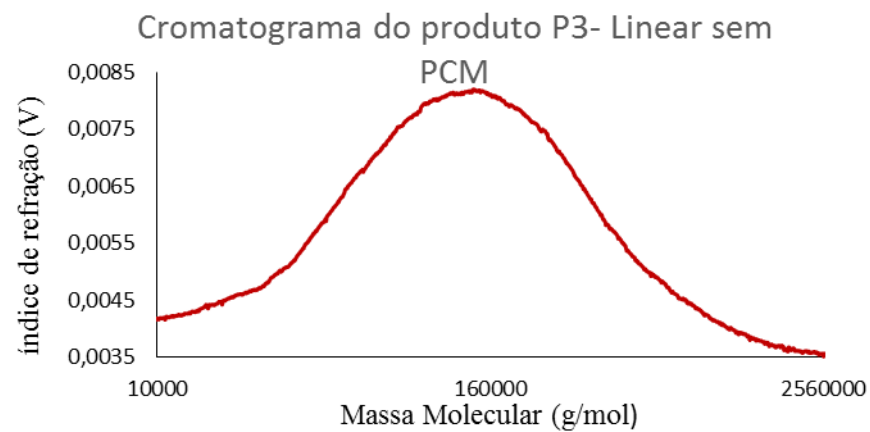
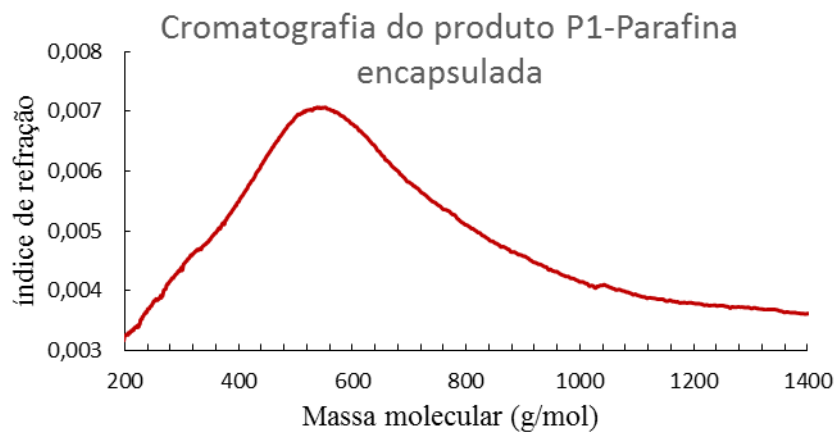


Anexo 8. Quantidades utilizadas na Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) dos produtos sintetizados neste trabalho.

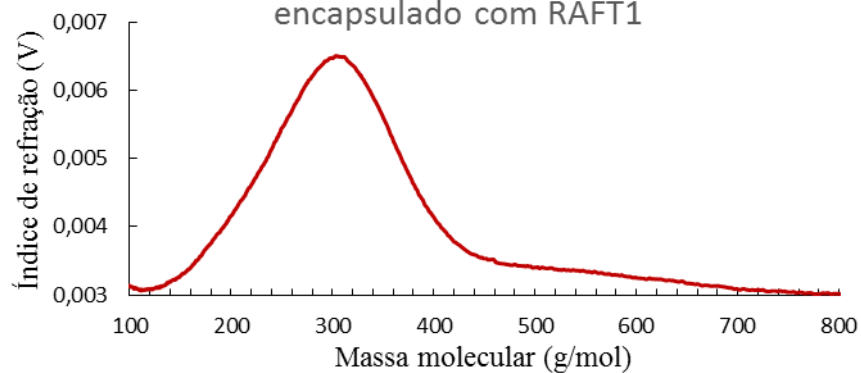
Quantidades utilizadas no SEC		
Produtos	Quantidade (mg)	THF (ml)
P1	2,2	10
P2	2,1	10
P3	2,9	10
P4	3,1	10
P5	4,6	10
P6	5,8	10
P7	4,1	10
P8	5,6	10
P9	6,5	10
P10	6,5	10

Quantidades utilizadas no SEC		
Produtos	Quantidade (mg)	THF (ml)
Parafina	4,0	10
Octadecano 90%	4,0	10
Octadecano 99%	4,4	10

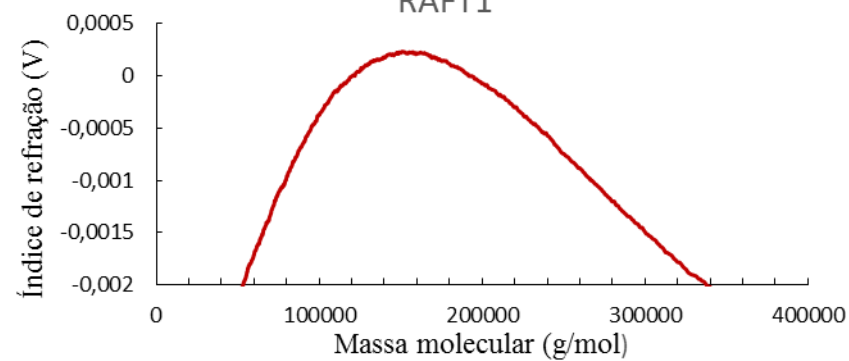
Anexo 9. Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) - distribuição de massa molecular dos produtos sintetizados neste trabalho.



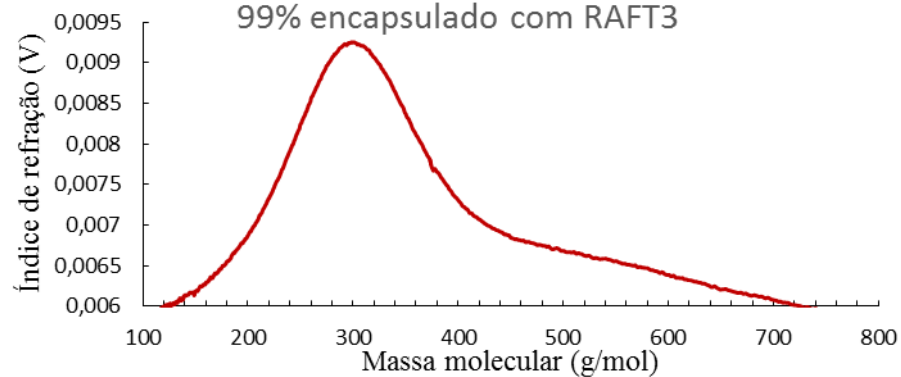
Cromatograma do P6- Octadecano 99%
encapsulado com RAFT1



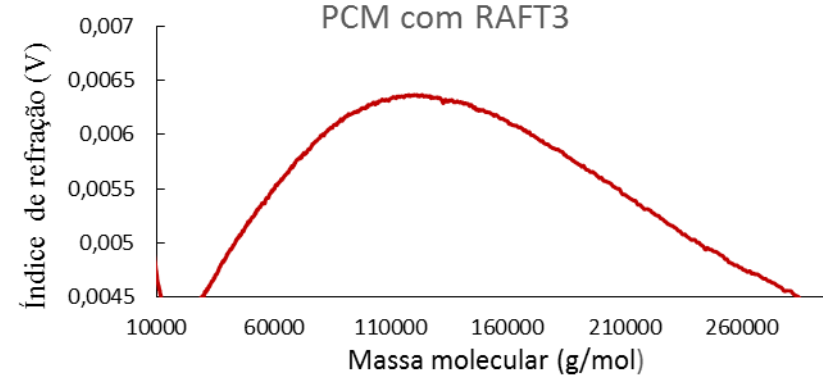
Cromatograma do P7- Linear sem PCM com
RAFT1



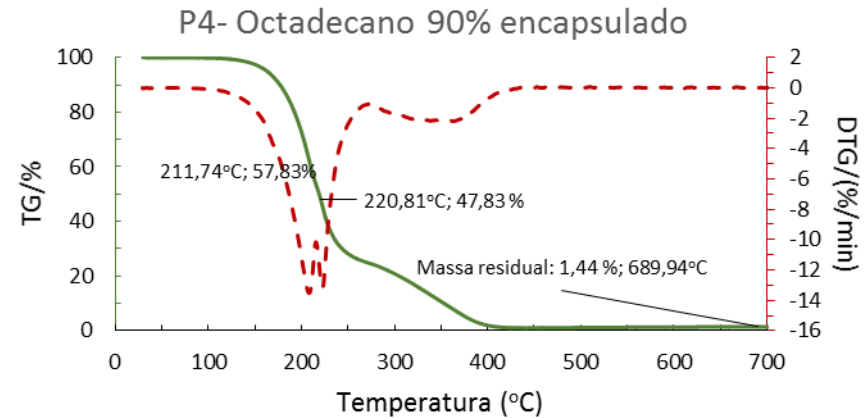
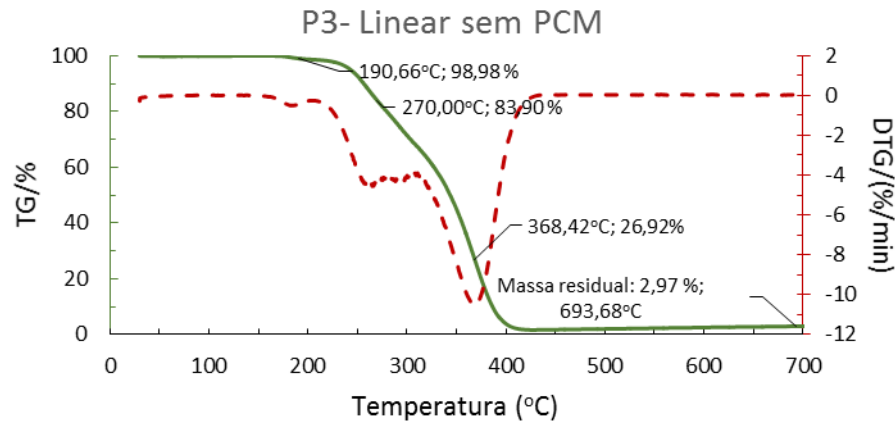
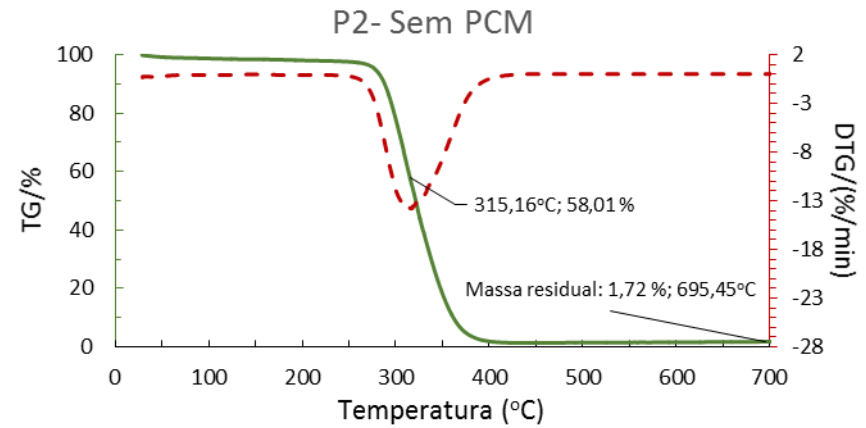
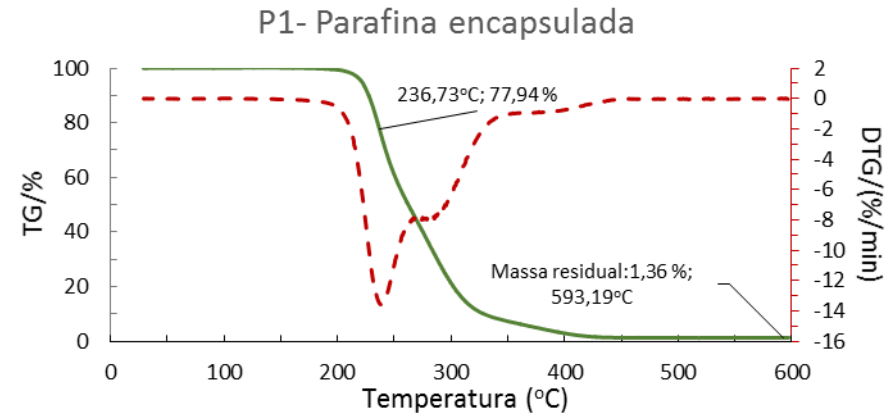
Cromatograma do produto P9- Octadecano
99% encapsulado com RAFT3

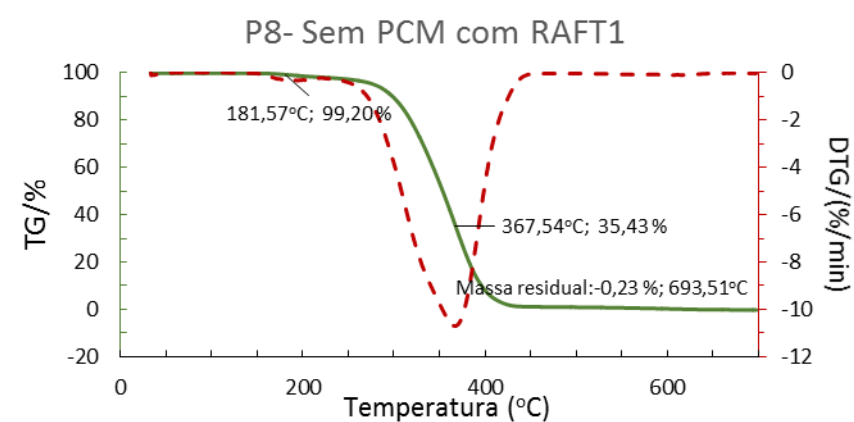
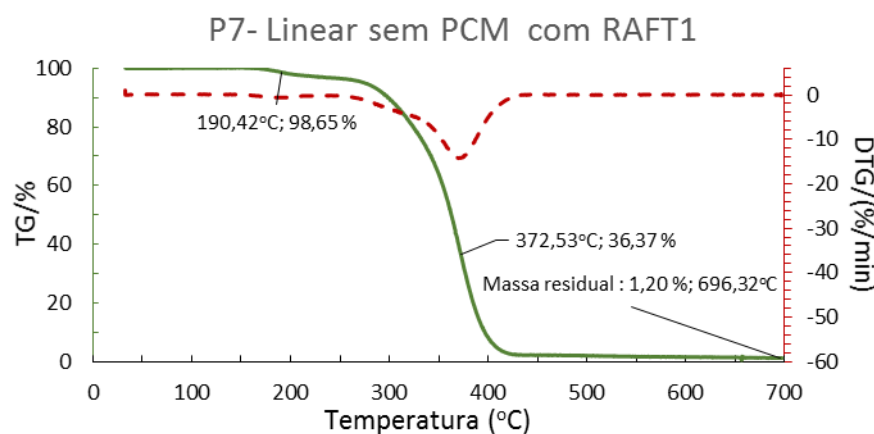
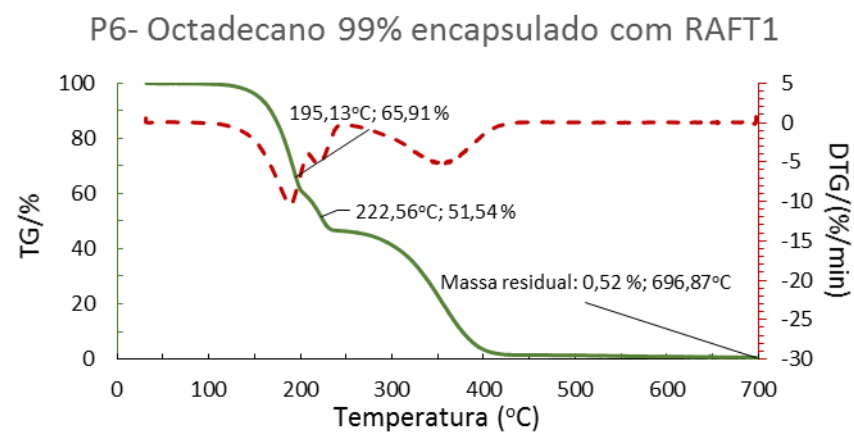
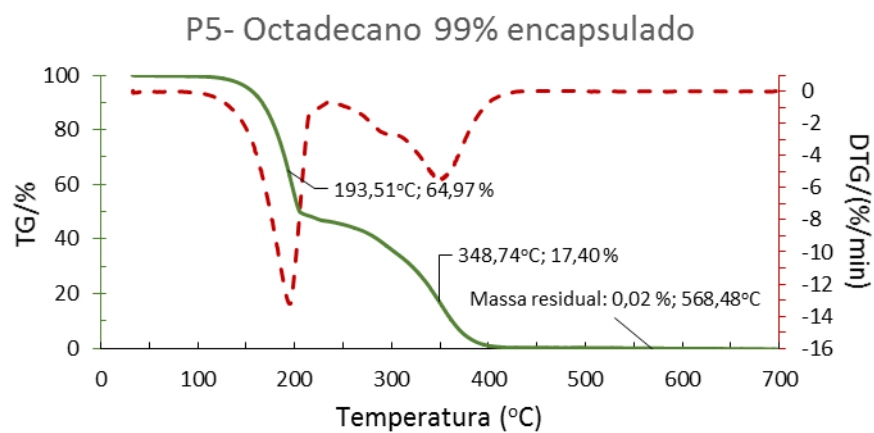


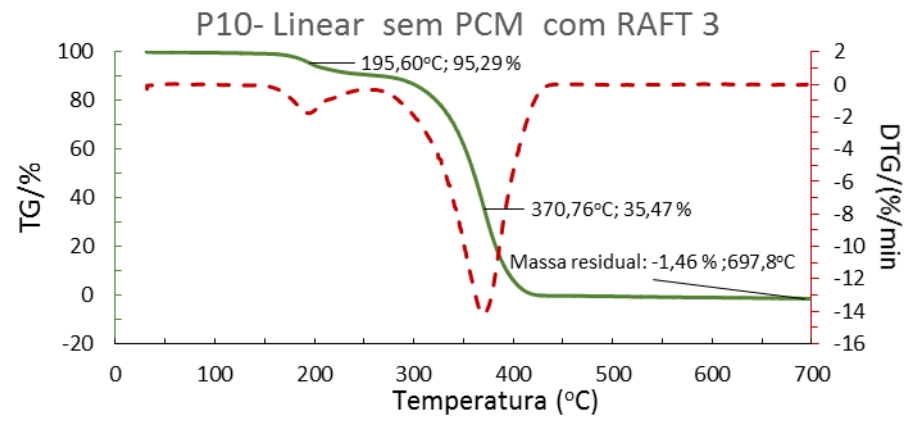
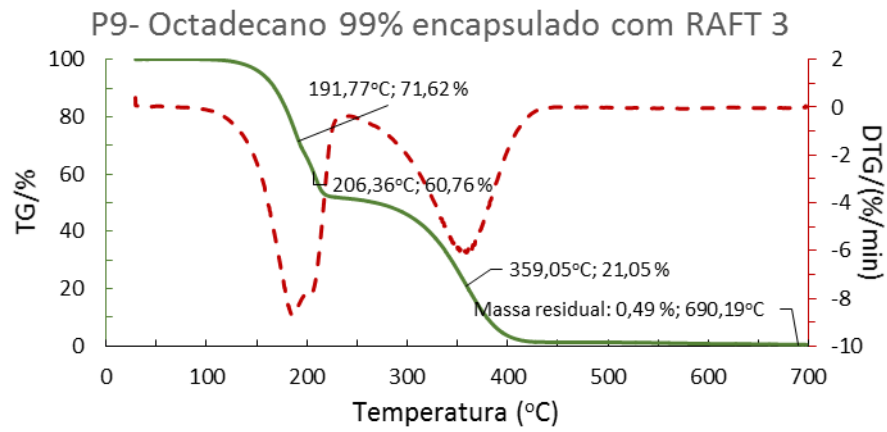
Cromatograma do produto P10- Linear sem
PCM com RAFT3



Anexo 10. Gráficos de análise Termogravimétrica (TGA) dos produtos sintetizados neste trabalho.



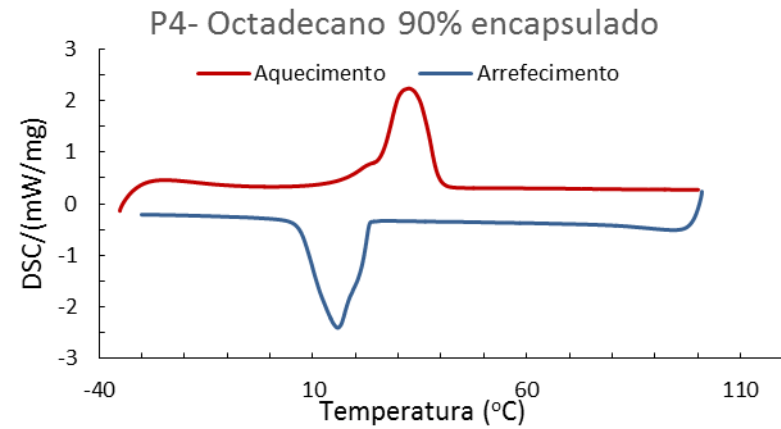
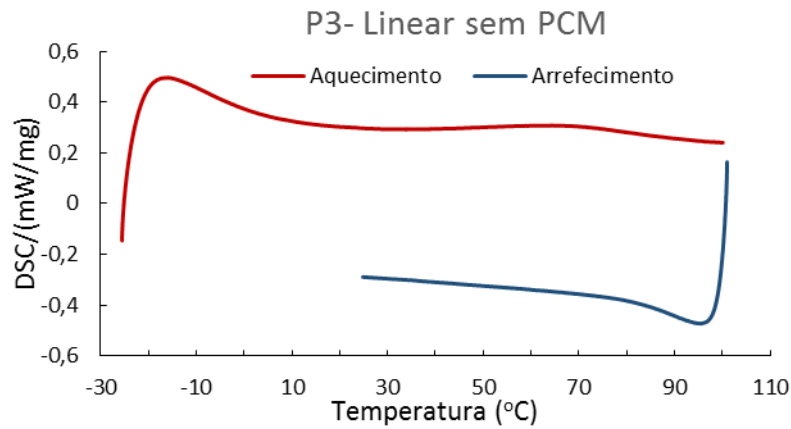
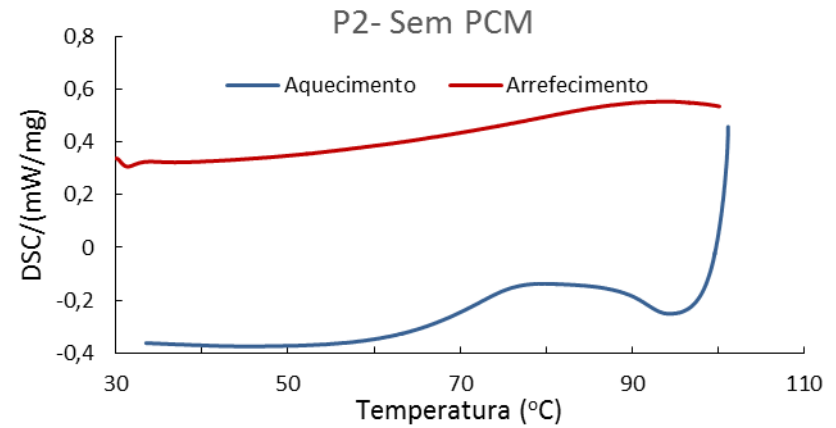
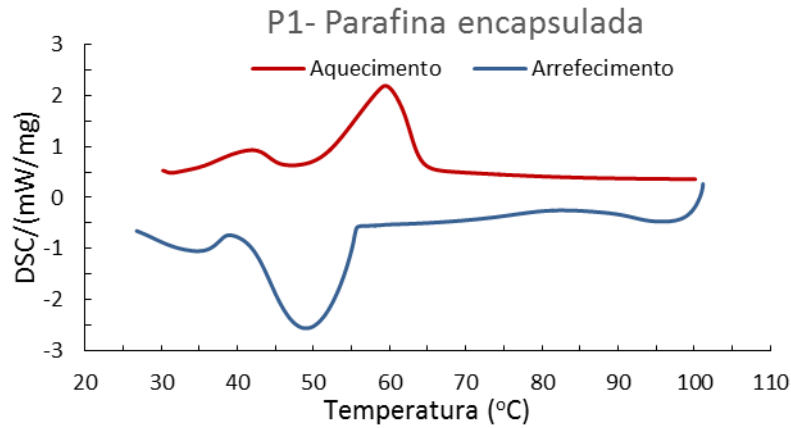


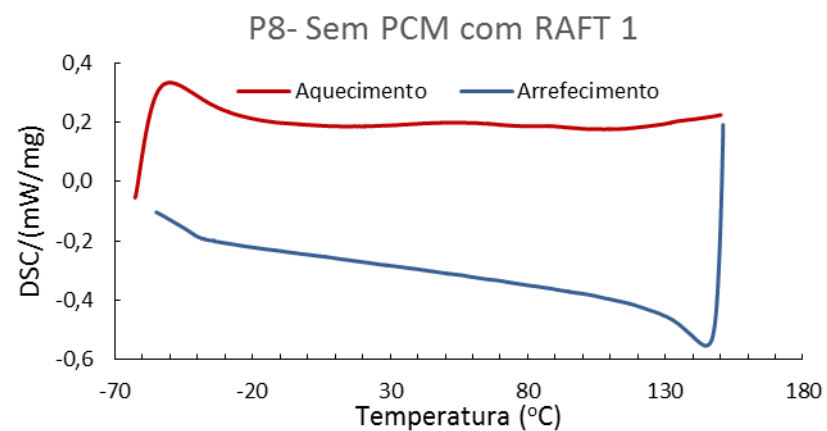
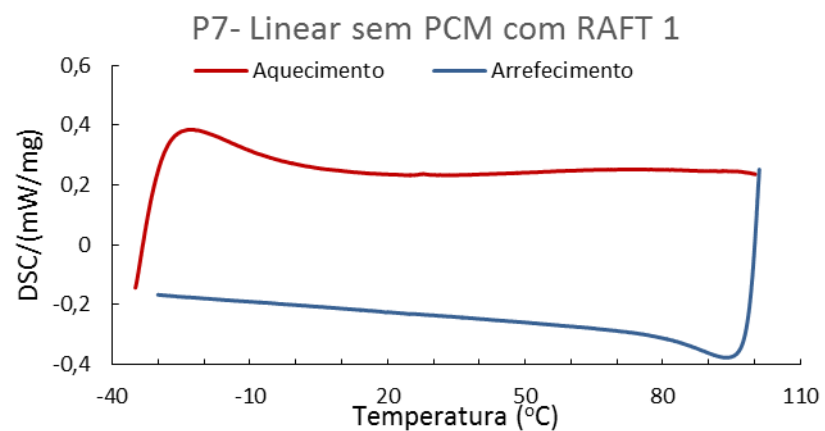
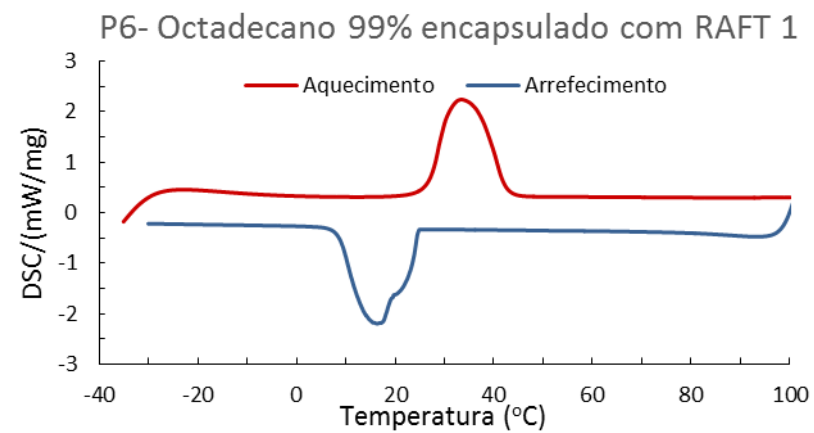
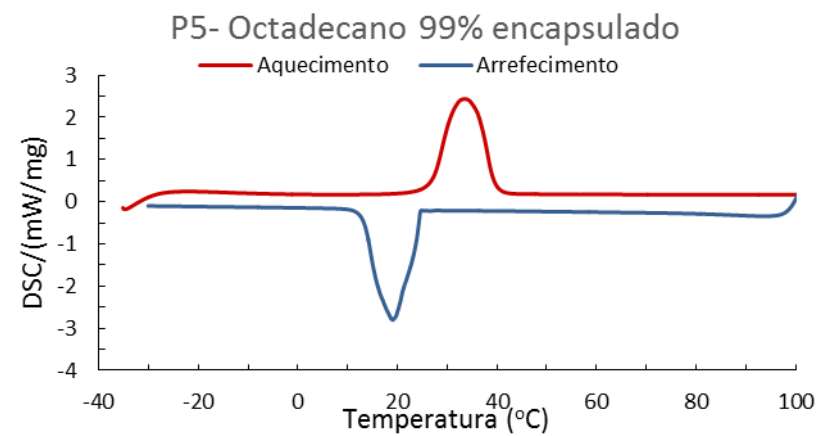


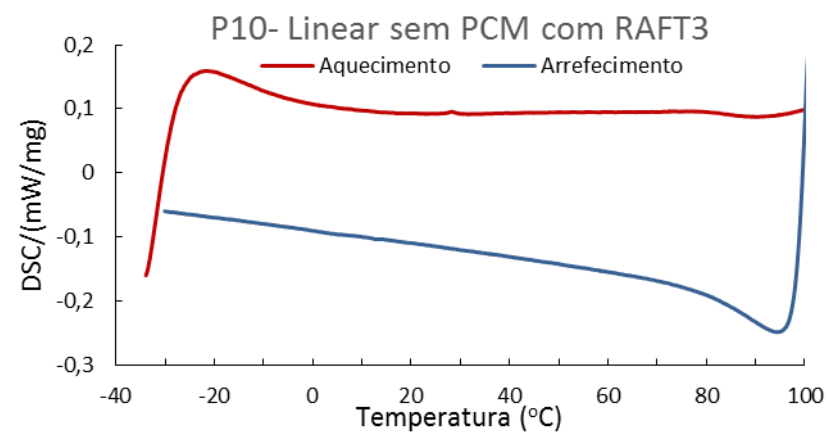
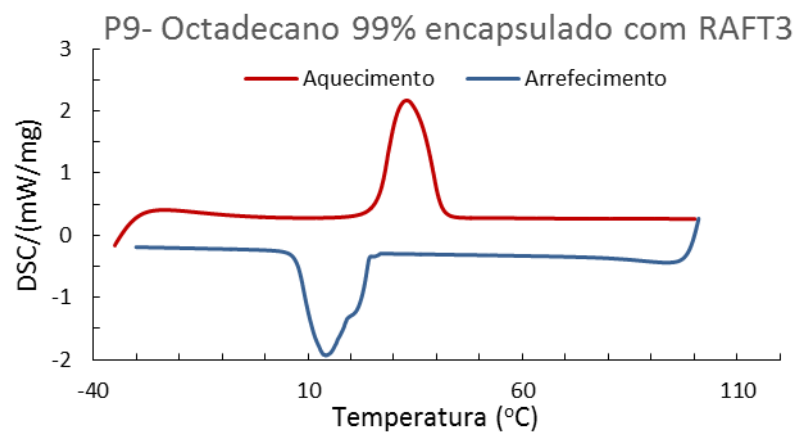
Anexo 11. Quantidades utilizadas na Análise Termogravimétrica (TGA) dos produtos sintetizados neste trabalho.

Quantidades utilizadas na Análise Termogravimétrica	
Produtos	Quantidade (mg)
P1	4,3736
P2	11,73
P3	5,900
P4	9,1979
P5	5,1266
P6	5,56
P7	6,05
P8	11,984
P9	5,403
P10	4,6548

Anexo 12. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) dos produtos sintetizados neste trabalho.



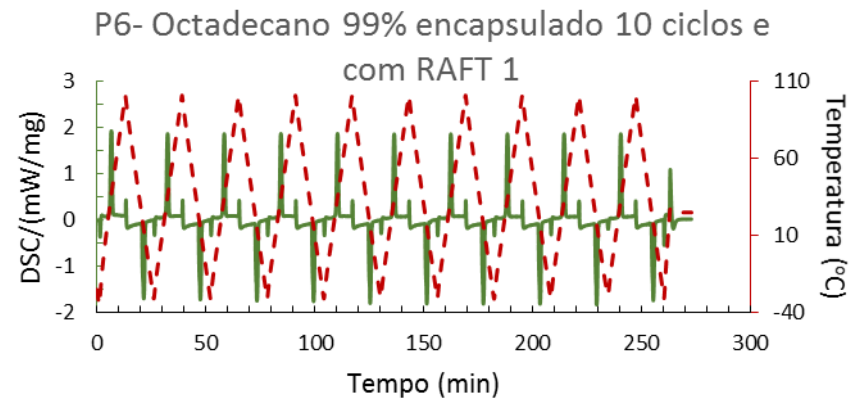
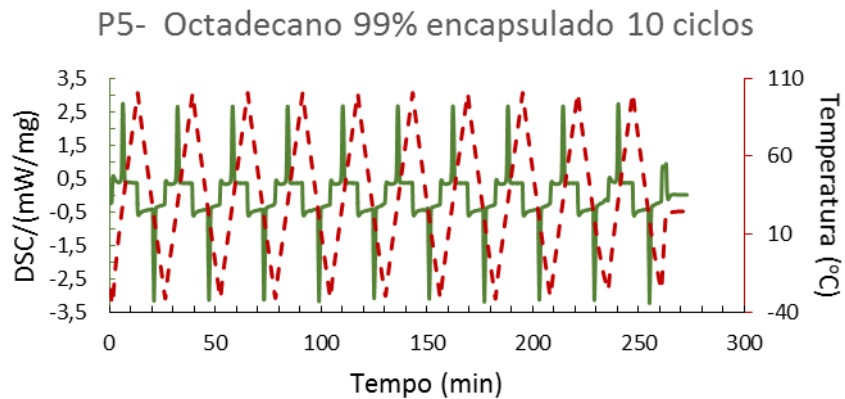
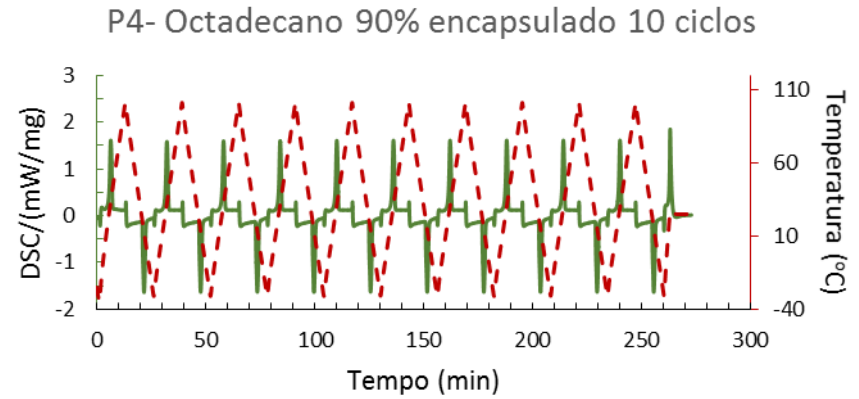
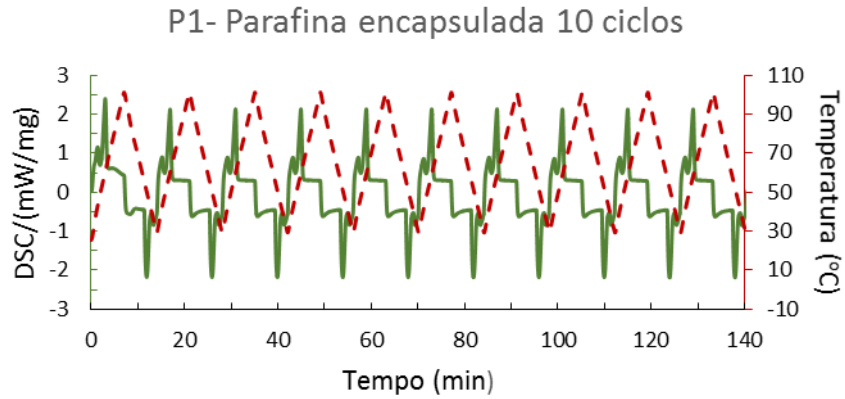


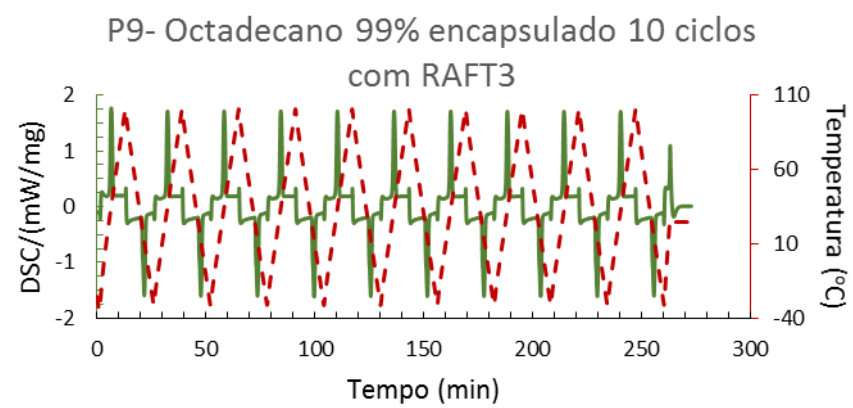


Anexo 13. Quantidades utilizadas na análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) dos produtos sintetizados neste trabalho.

Quantidades utilizadas na Calorimetria Diferencial de Varrimento	
Produtos	Quantidade (mg)
P1	5,5
P2	9,1
P3	6,8
P4	6,9
P5	5,5
P6	8,1
P7	6,9
P8	8,0
P9	8,0
P10	7,0

Anexo 14. Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de 10 ciclos dos produtos sintetizados neste trabalho com PCM.



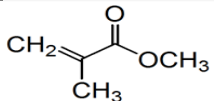
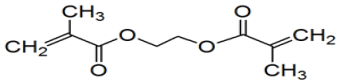
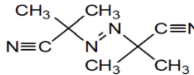
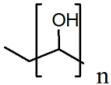
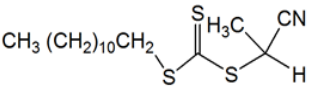
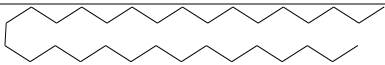



Anexo 15. Quantidades utilizadas na caracterização por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), considerando uma análise de 10 ciclos dos produtos sintetizados neste trabalho.

Quantidades utilizadas na calorimetria diferencial de varrimento 10 ciclos	
Produtos	Quantidade (mg)
P1	5,1
P4	6,6
P5	6,8
P6	5,9
P9	8,3

Anexos

Anexo 16. Estruturas químicas e propriedades dos monómeros, iniciador, agente de suspensão, agente RAFT e PCM usados na síntese dos produtos.

Monómero	Fórmula Química	Estrutura Química	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Molecular (g/mol)	Densidade relativa (a 25°C)
MMA	C ₅ H ₈ O ₂		100	-48	100,12	0,936
EGDMA	C ₁₀ H ₁₄ O ₄		98-100	-	198,22	1,051
Iniciador						
AIBN	C ₈ H ₁₂ N ₄		-	102-104	164,21	-
Agente de suspensão						
PVA	[-CH ₂ CHOH-] _n				85,000-124,000	
Agente RAFT						
CPT	C ₁₇ H ₃₁ NS ₃		-	-	345.63	0,991
PCM						
Parafina	C ₃₁ H ₆₄		-	50-60	-	-
Octadecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃		317	26-29	-	0,777 ou 0,782