

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298-TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS CERÂMICAS PARA APLICAÇÃO EM
SUPORTES TÊXTEIS

Letícia de Matos
231017

Orientador: Prof^o. Dr^o. Wilson Kindlein Júnior
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Porto Alegre
2019

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio, paciência e carinho todos esses anos e durante a realização deste estudo, em especial ao meu pai Nelson, minha irmã Fabiana, e minhas grandes amigas Márcia e Thyessa.

Ao meu orientador de trabalho de conclusão de curso, Prof^o. Dr^o. Wilson Kindlein Júnior, por todo o apoio e dedicação, e por ter contribuído para o meu conhecimento científico e sua disposição a auxiliar-me neste trabalho.

À minha coorientadora de trabalho de conclusão de curso Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves pelo grande apoio ao realizar o trabalho e por me auxiliar nas análises dos resultados.

Aos doutorandos do LdSM Wagner e Jaqueline pela grande ajuda e disposição no momento das caracterizações das minhas amostras.

Ao grupo PET do curso de Engenharia de Materiais da UFRGS pelas palavras de incentivo e momentos de aprendizado ao longo de minha graduação.

À Natalia e Amália da empresa ARCO, por terem me dado a oportunidade de viver minha primeira experiência profissional em um lugar incrível e cheio de potencial. Ao companheirismo do Tio Werner, Wellington, Bruna e Rodrigo.

À toda a minha grande família de amigos que construí dentro da UFRGS, o meu sincero muito obrigada, sem vocês nada disso seria possível. Renan, Leonardo, Filipe, Nicole, Helen, Paula, Natália, e Marcele obrigada por serem os melhores amigos que eu poderia ter.

RESUMO

A engenharia de materiais tem avançado muito nos últimos anos, vale salientar o campo das tecnologias de microencapsulação. Um dos processos em que há avanços importantes é a microencapsulação em meios inorgânicos que utiliza o método sol-gel devido a facilidade de controle sobre a morfologia e distribuição do tamanho das partículas. Posto este cenário, o presente trabalho estuda a viabilidade da microencapsulação de dolomita e a propriedade de barreira térmica das microcápsulas quando aplicadas em tecidos utilizados em jalecos e aventais expostos a altas temperaturas. O procedimento experimental constitui, inicialmente, na síntese de microcápsulas cerâmicas, com e sem dolomita, via método de policondensação sol-gel. As caracterizações das partículas foram estudadas via estereomicroscópio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), feixe de íons focados acoplado à microscopia eletrônica de varredura (FIB - MEV) e BET. Posteriormente, foi feita a aplicação das microcápsulas em suportes têxteis utilizando dois métodos diferentes, sendo eles a impregnação e o aerógrafo. A caracterização dos suportes com microcápsulas incorporadas foi realizada por MEV e termografia. Como resultados gerais da obtenção, caracterização e aplicação, pode-se concluir que as microcápsulas foram sintetizadas de maneira adequada obtendo-se micropartículas de casca cerâmica com tamanho entre 7-14 μm e micropartículas com casca cerâmica e núcleo de dolomita com tamanho entre 7-20 μm , tendo ambas permanecido agregadas aos tecidos após a secagem. Com a análise via termografia observamos a propriedade de barreira térmica obtida pela presença das microcápsulas nos suportes têxteis. Não foram observadas disparidades significativas entre os resultados quando comparamos os suportes contendo as quantidades de 1 e 2 g de micropartículas com e sem núcleo. O algodão apresentou melhores resultados quando as microcápsulas foram aplicadas pelo método de impregnação, e o poliéster apresentou bom desempenho para ambos os métodos, impregnação e aerógrafo. Os resultados finais permitem afirmar a possibilidade da utilização da tecnologia de microencapsulação para aplicação das partículas formadas como barreira térmica em tecidos.

Palavras-chaves: Microcápsulas cerâmicas; dolomita; policondensação sol-gel; barreira térmica.

ABSTRACT

Material engineering has advanced a lot in recent years, emphasizing the field of microencapsulation technologies. One of the processes in which there are important advances is the microencapsulation in inorganic media that use sol-gel method due to the facility of control on particles sizes' morphology and distribution. Given this scenario, the present work studies the viability of dolomite's microencapsulation and thermal stability's property of the obtained microcapsules when applied in fabrics worn in lab coats and aprons exposed to high temperatures. Initially, the experimental procedure consisted on the synthesis of ceramic microcapsules, with and without dolomite, via sol-gel polycondensation method. The particles' characterization was studied by stereo microscope, scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS), focused ion beam coupled to scanning electron microscopy (FIB-SEM) and BET. Subsequently, the microcapsules were applied in textile supports using two different methods, which were the impregnation and the airbrush. The supports' characterization with incorporated microcapsules was performed by MEV and thermography. As a general result of the preparation, characterization and application, it can be concluded that the microcapsules were synthesized in a suitable manner, obtaining microparticles with a ceramic size of 7-14 μm and microparticles with a ceramic shell and a core of dolomite with a size between 7- 20 μm , which both remained attached to the tissues after drying. With the analysis through thermography we observed the property of thermal barrier obtained by the presence of microcapsules in the textile supports. No significant disparities were observed between the results when comparing the supports containing the amounts of 1 and 2g of microparticles with and without a core. The cotton presented better results when the microcapsules were applied by the impregnation method, and the polyester presented good performance for both methods, impregnation and airbrush. The final results allow affirming the possibility of using the microencapsulation technology in order to apply formed particles as thermal barrier in fabrics.

Keywords: Ceramic microcapsules; dolomite; sol-gel polycondensation; thermal barrier.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

FIB - *Focused Ion Beam*

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

TEOS - tetraetilortossilicato

rpm - rotações por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
2	OBJETIVOS.....	9
2.1	Objetivo geral.....	9
2.2	Objetivos específicos.....	9
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1	MICROENCAPSULAÇÃO: microcápsulas.....	10
3.2	TIPOS E MORFOLOGIA DAS MICROCÁPSULAS.....	11
3.3	TÉCNICAS DE MICROENCAPSULAÇÃO.....	12
3.4	TECIDOS-BARREIRAS TÉRMICAS.....	14
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1	MATERIAIS.....	18
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.3	APLICAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS EM SUPORTES.....	25
4.4	TERMOGRAFIA.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	RESULTADOS MATERIAIS.....	32
5.2	RESULTADOS APLICAÇÃO DE MICROCÁPSULAS EM DIFERENTES SUPORTES.....	42
5.3	RESULTADOS TERMOGRAFIA.....	50
6	CONCLUSÕES.....	60
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da microencapsulação teve início com a preparação de cápsulas contendo corantes incorporadas ao papel para fins de cópia e como substituição ao papel de carbono (GOSH, 2006). Esta aplicação consiste na quebra das partículas e liberação de corante em um papel, contendo argila ácida, o que o torna visível (BÔNE et al., 2011). A tecnologia de microencapsulação permite que sejam feitas combinações das propriedades de diferentes materiais que são difíceis ou mesmo impossíveis com outros métodos disponíveis (GOSH, 2006). Este processo tem como base envolver partículas sólidas, gotículas de líquidos ou gases do tamanho micrométrico em uma casca inerte, que faz seu isolamento (BUTSTRAEN; SALAUN; DEVAUX, 2015), através de uma camada uniforme e estável cobrindo o material do núcleo por reações físicas ou químicas (FU; HU, 2017).

A indústria farmacêutica utiliza há muito tempo a microencapsulação para a preparação de cápsulas contendo ingredientes ativos (GOSH, 2006). O setor têxtil aproveita a forma sólida em pó de líquidos microencapsulados para uma fácil deposição sobre as fibras têxteis (AZIZI ; CHEVALIER ; MAJDOUB , 2014). Dependendo da aplicação, uma grande variedade de materiais de núcleo pode ser encapsulada, como pigmentos, corantes, agentes de cura, retardadores de chama, plastificantes e nanopartículas. Proteção de materiais instáveis, liberação controlada de fármacos, mascaramento de odor ou sabor em alimentos , imobilização de enzimas e microorganismos, melhor processabilidade (solubilidade, dispersibilidade) (GOSH, 2006), são algumas das vantagens interessantes que podem ser obtidas utilizando a microencapsulação.

O presente trabalho busca acrescentar mais informações como base para as pesquisas sobre microencapsulação que acontece desde 2007 no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS. O estudo se delimita na síntese de microcápsulas cerâmicas com um núcleo diferenciado que contém dolomita, e a possibilidade de aplicação como barreira térmica em suportes têxteis, visando ampliar o conhecimento na rota de síntese destas micropartículas, e possibilidade de melhoramento de produtos já existentes no mercado, os aventais e jalecos com aditivos retardadores de chama.

A microencapsulação em sílica ou outros meios inorgânicos utiliza o método sol-gel devido à facilidade de controle sobre a morfologia esférica e distribuições de além de utilizar baixas temperaturas de processamento, altos níveis de pureza e maior controle das concentrações dos reagentes (ZHANG; WU, 2010). As microcápsulas obtidas apresentam excelentes propriedades de estabilidade químicas e térmica resultante das fortes ligações presentes na sílica (SiO_2) (BUTSTRAEN; SALAUN; DEVAUX, 2015).

As microcápsulas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas usando TEOS como uma fonte inorgânica através do processo de policondensação sol-gel (ZHANG; WU, 2010). As partículas foram inseridas em dois suportes diferentes, um de algodão e outro poliéster, para que a análise da barreira térmica fosse possível. As caracterizações das microcápsulas, dos suportes, e dos suportes contendo as microcápsulas foram feitas via, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), feixe de íons focados acoplado à microscopia eletrônica de varredura (FIB-MEV) e termografia. A leitura e interpretação dos resultados obtidos nesta pesquisa sugere que a aplicação de microcápsulas cerâmicas é adequada para aplicações em que é exigida barreira térmica, sendo mais efetiva quanto maior for a sua quantidade aplicada nos suportes têxteis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar e desenvolver microcápsulas com casca cerâmica, sendo a dolomita o material a ser encapsulado, que serão incorporadas em suportes buscando analisar sua atuação como barreira térmica para o emprego em design de produto.

2.2 Objetivos específicos

- i. Estudar o desenvolvimento de produtos com a aplicação de microcápsulas;
- ii. Estudar a síntese de microcápsulas cerâmicas com e sem o núcleo de dolomita pelo processo de policondensação sol-gel, e sua aplicação em dois tipos de substratos têxteis;
- iii. Testar o método de aplicação por impregnação e por aerógrafo em tecido de algodão e poliéster;
- iv. Avaliar os aspectos de barreira térmica do produto final.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta uma abordagem teórica sobre o processo de microencapsulação, a rota sol-gel, e os tecidos com propriedades térmicas.

3.1 MICROENCAPSULAÇÃO

Microencapsulação é definida como uma tecnologia que permite encapsular ingredientes ativos, materiais nucleares, através de um material circundante, invólucro ou casca. A técnica permite proteger o ingrediente do núcleo do ambiente externo, mascarar materiais indesejáveis, além de permitir uma liberação controlada de compostos, entre outras aplicações (PAULO; SANTOS, 2017).

O produto resultante do processo de microencapsulação é denominado “microcápsula”, e possui tamanho micrométrico ($> 1 \mu\text{m}$) e geralmente apresenta o formato esférico, sendo que o núcleo pode estar presente como um sólido, líquido ou gás, e é usado frequentemente na forma de uma solução, dispersão ou emulsão, enquanto que a casca tem o papel de proteger o núcleo do ambiente externo (GOSH, 2006). O núcleo pode ser temporário, sendo liberado de maneira controlada para o meio externo ou permanentemente, sendo fixo dentro da casca (PAULO; SANTOS, 2017).

O invólucro encapsula principalmente agentes ativos, como corantes, drogas, enzimas, bactérias ou retardantes, e são amplamente utilizados na formulação de cosméticos (BUTSTRAEN; SALAUN; DEVAUX, 2015). A compatibilidade do material do núcleo com a casca é um critério importante para aumentar a eficiência da microencapsulação, para que se tenha a garantia de bom desempenho dependendo da aplicação escolhida (GOSH, 2006). Este método visa a criação de uma barreira física para proteger o agente ativo do ambiente externo (PAULO; SANTOS, 2017). A liberação controlada do material de núcleo através da parede da cápsula ocorre por vários meios, incluindo ruptura, dissolução, fusão ou difusão (BANSODE et al., 2010).

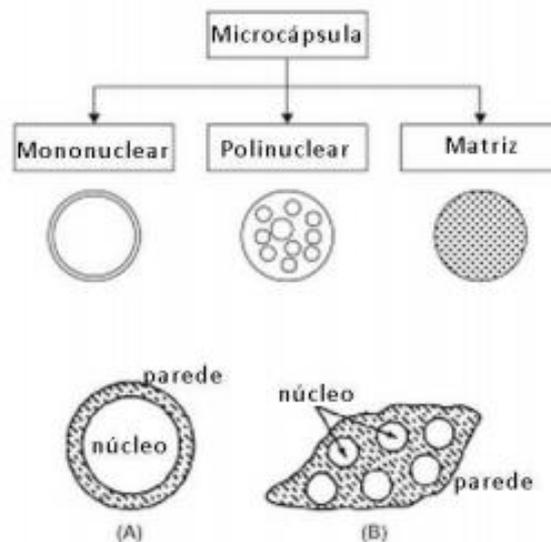
Segundo BANSODE et al. (2010) o mecanismo de atuação do invólucro na proteção do núcleo permite conseguir aplicações tecnológicas interessantes na área da indústria, como: proteção de moléculas de outros compostos, distribuição de medicamentos através de sistemas de liberação controlada, qualidade e segurança em alimentos, agricultura e setores ambientais, inoculação do solo, em têxteis atuando como meios de transmitir acabamentos, proteção de cristais líquidos.

3.2 TIPOS E MORFOLOGIA DAS MICROCÁPSULAS

As microcápsulas podem ter uma grande variedade de geometrias e estruturas, e as metodologias de caracterização incluem, por exemplo, a análise do tamanho de partículas e a sua distribuição de tamanho (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). O material de revestimento deve ser capaz de formar um filme coesivo com o material do núcleo, podendo ser quimicamente compatível e não reativo com o material do núcleo, e fornecer as propriedades de revestimento desejadas, como flexibilidade, impermeabilidade, propriedades ópticas e estabilidade (BANSODE et al., 2010).

A morfologia das microcápsulas depende da seleção do material do núcleo e do processo de deposição da casca. Elas podem ser classificadas como mononucleares, polinucleares e matriciais (GOSH, 2006), como representado na Figura 1 abaixo.

Figura 1. Morfologia das microcápsulas e formato regular (A) e irregular (B)



Fonte: Adaptado de VASISHT et al., 2014.

A microcápsula mononuclear contém o material da casca em torno do núcleo, nas polinucleares temos vários núcleos dispersos no invólucro. Na matricial o núcleo é distribuído homogeneamente no material da casca (GOSH, 2006).

3.3 TÉCNICAS DE MICROENCAPSULAÇÃO

As microcápsulas mais comumente encontradas são as poliméricas e as cerâmicas. Nesta revisão teórica será apresentado previamente o processo de polimerização interfacial para a produção de microcápsulas poliméricas, pois o enfoque maior será dado ao processo sol-gel utilizado no presente trabalho para a produção das microcápsulas cerâmicas.

Segundo BANSODE et al. (2010) os principais métodos de obtenção de microcápsulas podem ser físicos ou químicos, sendo eles:

Métodos físicos:

- Revestimento por suspensão a ar
- Processo de Coacervação
- Extrusão centrífuga
- Revestimento pan
- Spray-secagem

Métodos químicos:

- Evaporação Solvente
- Polimerização (polímero interfacial, polimerização *in-situ*, polímero matricial).

3.3.1 Polimerização interfacial

Diversos tipos de reações de polimerização podem ser feitos para que ocorram nas interfaces ou que produzam polímeros que se concentrem nas interfaces e formem o material de casca das microcápsulas (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). O método de polimerização *in situ* permite a formação de ligações covalentes entre moléculas diferentes durante o processo de encapsulamento (PERRIER; HART, 2005). O exemplo mais comum deste método é a polimerização por condensação de uréia ou melamina com formaldeído para formar ureia-formaldeído reticulado ou cápsulas de melamina-formaldeído (SHANNAQ; FARID, 2015). Em 2006 microcápsulas de formaldeído de melamina foram lançadas em uma base de amaciante de tecidos e notas frescas e frutadas puderam ser percebidas depois de 14 dias em tecidos secos pela primeira vez na história (BÔNE et al., 2011).

O uso de melamina para encapsular materiais hidrofóbicos na água foi publicado pela primeira vez em 1969, e em seguida, as resinas de melamina e formaldeído foram usadas em pigmentos e tintas (BÔNE et al., 2011). A encapsulação *in situ* é a polimerização que acontece em fase aquosa produzindo um produto de condensação que se deposita na superfície do

material de núcleo disperso onde a polimerização continua (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). Durante o processo de emulsificação, um polímero é formado na interface e este polímero forma uma membrana em torno do composto ativo encapsulado (PERRIER; HART, 2005). E por fim se obtém uma casca polimérica insolúvel em água e altamente reticulada (PEDROTTI JÚNIOR, 2012).

O primeiro passo é a criação de ligações iônicas ou hidrofóbicas, após este processo temos a reação de reticulação que produz as ligações covalentes em torno de microesferas ou estruturas de microcápsulas. A formação da casca ocorre apenas quando o formaldeído é adicionado e a solução for acidificada (pH 2 - 4,5) e aquecida por um longo período em uma faixa de temperatura de 40-60 °C (PERRIER; HART, 2005). Depois que o pH do sistema é abaixado, a reação de policondensação começa, produzindo resinas de uréia-formaldeído reticulado ou melamina-formaldeído. Quando a resina atinge um alto peso molecular, torna-se insolúvel na fase aquosa, precipita-se e deposita-se na interface que endurece, formando a casca das microcápsulas (SHANNAQ; FARID, 2015). Entretanto, existem algumas limitações com este tipo de microencapsulação polimérica, como por exemplo: inflamabilidade, baixa estabilidade térmica e química e baixa condutividade térmica (ZHANG; WU, 2010).

3.3.2 Sol-Gel

O método sol-gel utiliza processos químicos a baixas temperaturas que permitem o maior controle da microestrutura, possibilitando que os materiais obtidos tenham características físico-químicas únicas (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). Este método é útil para a fabricação de materiais funcionais, como fotocatalisador, materiais ópticos não-lineares, ferroelétricos e supercondutores (SAKKA, 2013). Se a água é utilizada como meio de reação então temos o método sol-gel aquoso, e se utilizamos um solvente orgânico como meio de reação o método é não aquoso (RAO; REDDY, 2017). Em comparação com outros métodos, o sol-gel tem a característica única de conseguir o controle da microestrutura desde o início da formação do gel (LIU; XU, 2019).

De maneira mais detalhada o *sol* é uma dispersão de partículas coloidais em um líquido, sendo pequenas o suficiente para permanecerem em suspensão através do movimento browniano. O *gel* é considerado uma massa visco elástica que possui poros com dimensão micrométrica (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). A gelificação prossegue através de etapas pelas quais a rigidez do produto é aumentada. O “xerogel” é produzido antes do processo final, e consiste em um sólido semelhante a um vidro poroso (DRIESSCHE; HOSTE, 2006). O método

consiste em transformar quimicamente um líquido (o sol) em um estado de gel e, com pós-tratamento e transição, para um material sólido de óxido (SONAWANE; SONAWANE, 2018).

O processo permite a preparação de materiais cerâmicos, vidros ou materiais compósitos via a formação de sol, geleificação do sol e remoção do gel (PEDROTTI JÚNIOR, 2012). As microcápsulas de sílica são obtidas através da hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato (TEOS), usado com precursor de sílica, entre as interfaces da emulsão (ZHANG; WU, 2010). A força de ligação Si-O apresenta excelente estabilidade química e térmica (BUTSTRAEN; SALAUN; DEVAUX, 2015).

A síntese das microcápsulas cerâmicas é realizada pela policondensação por sol-gel. O processo transforma uma dispersão de partículas coloidais em um líquido em uma estrutura rígida com uma fase líquida imobilizada. A síntese começa com a adição de um surfactante, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em água deionizada. Posteriormente é gotejado ácido clorídrico e a emulsão de cor branca se torna transparente. Por fim é gotejado tetraetilortossilicato (TEOS) que forma a casca da microcápsula. A síntese ocorre à temperatura ambiente e em constante agitação. As microcápsulas são deixadas para envelhecer por 24 horas. Posteriormente passam por uma filtração à vácuo e depois são colocadas em um dessecador. Nesta etapa da pesquisa foi analisada a morfologia das microcápsulas, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A identificação dos mecanismos para a formação de um invólucro de sílica inorgânica na interface ainda não está clara, necessitando mais estudos (ZHANG; WU, 2010).

3.4 TECIDOS-BARREIRAS TÉRMICAS

Nos últimos anos observou-se um crescimento notável na produção de têxteis técnicos, o que promoveu este ramo como um dos campos de maior potencial para o desenvolvimento da indústria têxtil (GUIDO et al., 2013). Tecidos inteligentes são utilizados nas mais variadas aplicações (isolamento, absorção, filtração), sendo a combinação de diversas propriedades que resultam em roupas flexíveis, leves e com comportamento mecânico diferenciado. A incorporação de microcápsulas ou micropartículas ativas em tecidos permite a obtenção de roupas com aplicações tecnológicas diferenciadas (BUTSTRAEN; SALAUN; DEVAUX, 2015).

A aplicação de produtos retardadores de chama sobre o algodão é uma questão importante, especialmente para a proteção em diversos setores da indústria e no dia a dia do usuário. Por muito tempo, compostos de fósforo, incluindo o cloridrato de tetraquis hidroximetil fosfônio (THPC) e o N-metilol dimetilfosfona propionamida (MDPA) com os nomes comerciais de “Pyrovatex CP” ou “PyrovatexCP New” têm sido a abordagem mais útil para obter retardadores de chama duráveis em acabamentos para algodão (LESSAN; MONTAZER; MOGHAM, 2011). Diversas patentes revelaram que o uso de agente retardador de chama contendo fósforo incluindo o THPC e pré-condensado de uréia é utilizado para tratar a mistura de algodão/nylon (JOHN, 1989; COLE, 1999; YANG, CHARLES, 2005). Estes compostos influenciam a reação de pirólise, impedem a formação de voláteis inflamáveis, aumentam a formação de carvão ativado como retardador de chama para a celulose. É mostrado que a quantidade de fósforo contida na celulose tratada é um fator importante na eficiência do retardador de chama (LESSAN; MONTAZER; MOGHAM, 2011).

Alguns exemplos de pesquisas já realizadas neste ramo foram com os tecidos contendo partículas de PET. Os suportes foram revestidos com nanopartículas de sílica através de cinco camadas de sílica coloidal que possibilitou o aumento do tempo de ignição e diminuiu o pico de taxa de liberação de calor do tecido PET em 45% e 20%, respectivamente (CAROSIO et al., 2011). Outro exemplo são as fibras de nylon retardantes de chamas que podem ser produzidas na fase de fiação de fibra usando aditivos retardantes de chama incluindo organofosforados e compostos alifáticos / aromáticos halogenados (LEWIN, 1984; YANG; CHARLES, 2005).

O silício foi encontrado para desempenhar um papel protetor quando inserido na forma de silanopartículas ou silicatos em camadas (KASHIQAGI; SHIELDS, 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; CAROSIO et al., 2011). Um mecanismo proposto para a retardação de nanocompósitos é a formação, durante a combustão, de uma barreira inorgânica na superfície que protege o polímero do oxigênio e também reduz a transferência de calor. Esta barreira física é feita de nanopartículas que se acumulam através da ablação de polímero e migram para a superfície do granel, para convecção e redução da tensão superficial (CAROSIO et al., 2011; TANG; LEWIN; PEARCE, 2006; LEWIN; TANG, 2008).

Os revestimentos inorgânicos são capazes de proteger a superfície de um polímero criando uma barreira física que age como isolante. A técnica de sol-gel foi acoplada com sucesso ao uso de compostos à base de fósforo para aumentar o retardamento do tecido de algodão sendo 5 e 15% em massa as concentrações mais promissoras de compostos de fósforo no que diz respeito ao precursor sol-gel para aumentar fortemente o retardamento de chama do algodão com base em um efeito sinérgico. A estabilidade termo-oxidativa no ar de algodão foi modificada de maneira excelente, já que a etapa de carbonização é favorecida pelo efeito sinérgico da sílica e espécies de fósforo. Este efeito pode ser atribuído ao alto nível de distribuição e dispersão de fósforo e sílica e entre as fibras de algodão (ALONGI; CIOBANU; MALUCELLI, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a maior compreensão dos aspectos que envolvem a utilização de microcápsulas no design de novos produtos, foi utilizada a base teórica como ferramenta para explicar o procedimento de microencapsulação, e os demais conceitos relacionados utilizados neste trabalho, e para sua realização seguiu-se a metodologia representada no fluxograma da Figura 2 abaixo.

Figura 2- Fluxograma das etapas experimentais do método utilizado.



Através da rota sol-gel foram obtidos dois tipos de microcápsulas, e suas posteriores caracterizações foram feitas via estéreo microscópio, MEV, FIB, EDS e BET. A aplicação foi feita utilizando os métodos de impregnação e por aerógrafo, e os suportes contendo as microcápsulas aplicadas foram caracterizados via MEV. Para análise da aplicação final como barreira térmica utilizou-se a técnica de termografia.

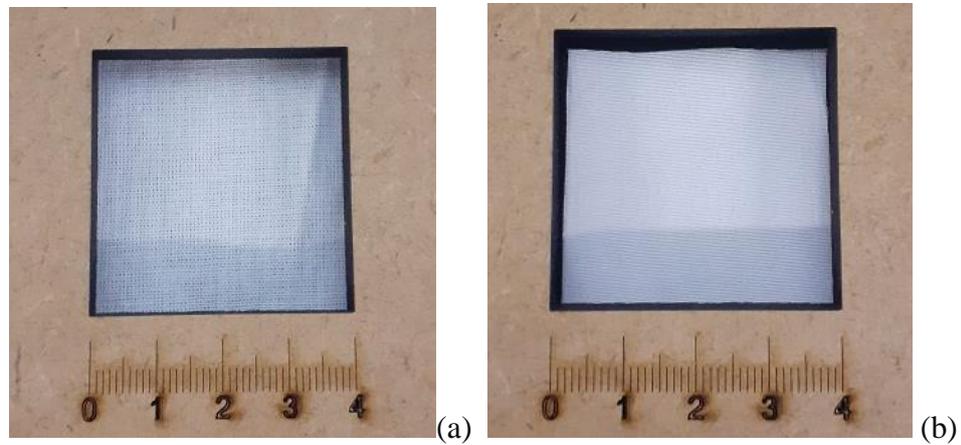
4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram produzidos dois tipos de microcápsulas: uma com casca cerâmica sem núcleo, e uma com casca cerâmica com núcleo de dolomita. Utilizou-se também dois tipos de suportes em que as microcápsulas foram aplicadas.

Para a obtenção das microcápsulas cerâmicas sem núcleo os seguintes reagentes foram utilizados: água deionizada, ácido clorídrico (HCl) 37%, surfactante brometo de cetiltrimetilamônio - CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$), precursor cerâmico tetraetilortossilicato - TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$). Os reagentes para síntese, emulsão e precursor cerâmico para as microcápsulas com núcleo são: água deionizada, ácido clorídrico (HCl) 37%, surfactante CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$), TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$), e núcleo de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) em pó.

Os suportes têxteis são de algodão e poliéster, apresentados na Figura 3, com tramas de tecido plano. Para a aplicação foi utilizada uma solução contendo: resina acrílica comercial, água deionizada e os dois tipos de microcápsulas.

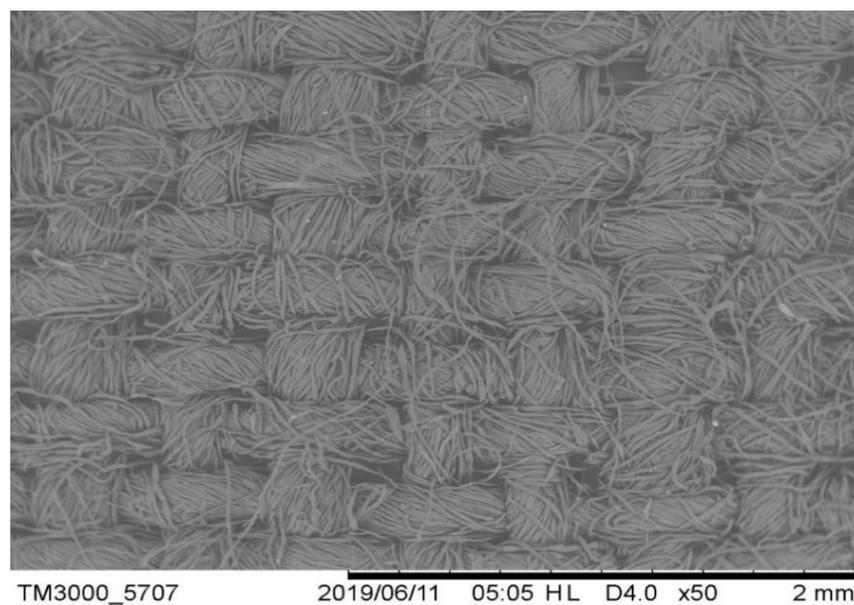
Figura 3- Imagens dos suportes têxteis: (a) algodão com dimensão 4 x 4 cm e (b) poliéster com dimensão 4 x 4 cm.



Fonte: Registro da autora.

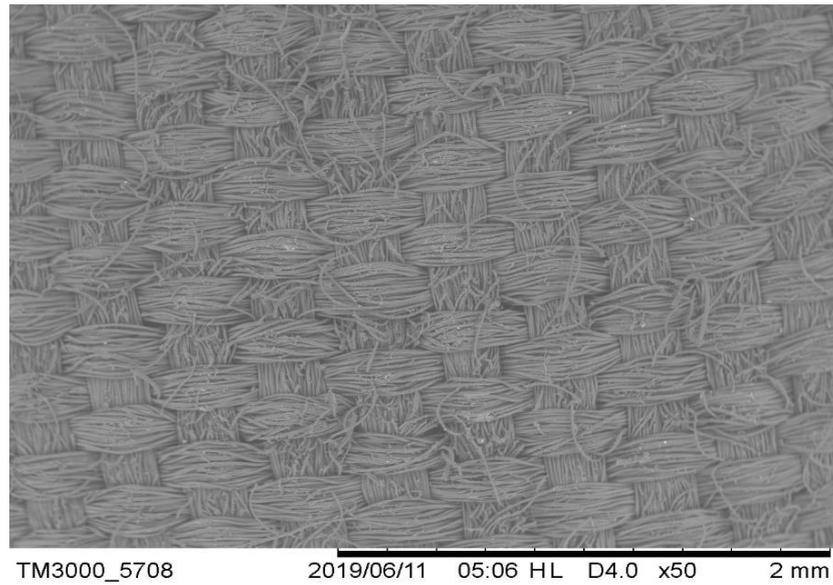
Para a melhor visualização nas diferenças nas tramas dos tecidos foi feito o MEV, Figuras 4 e 5 que possibilitou a análise da morfologia dos suportes.

Figura 4- Imagem via MEV das tramas planas do tecido algodão.



Fonte: Registro da autora.

Figura 5- Imagem via MEV das tramas planas do tecido poliéster.



Fonte: Registro da autora

Percebe-se que as tramas do algodão são mais desalinhadas do que as do poliéster, que por ser sintético tem maior controle no momento de sua fabricação e apresenta morfologia mais regular. Ambos os tecidos possuem trama plana que irão permitir a ancoragem das microcápsulas.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Obtenção de microcápsulas

Nos dois fluxogramas, Figura 6 e Figura 7, abaixo apresentamos os reagentes utilizados e as formas de obtenção das microcápsulas via sol-gel.

Figura 6 - Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas sem dolomita.

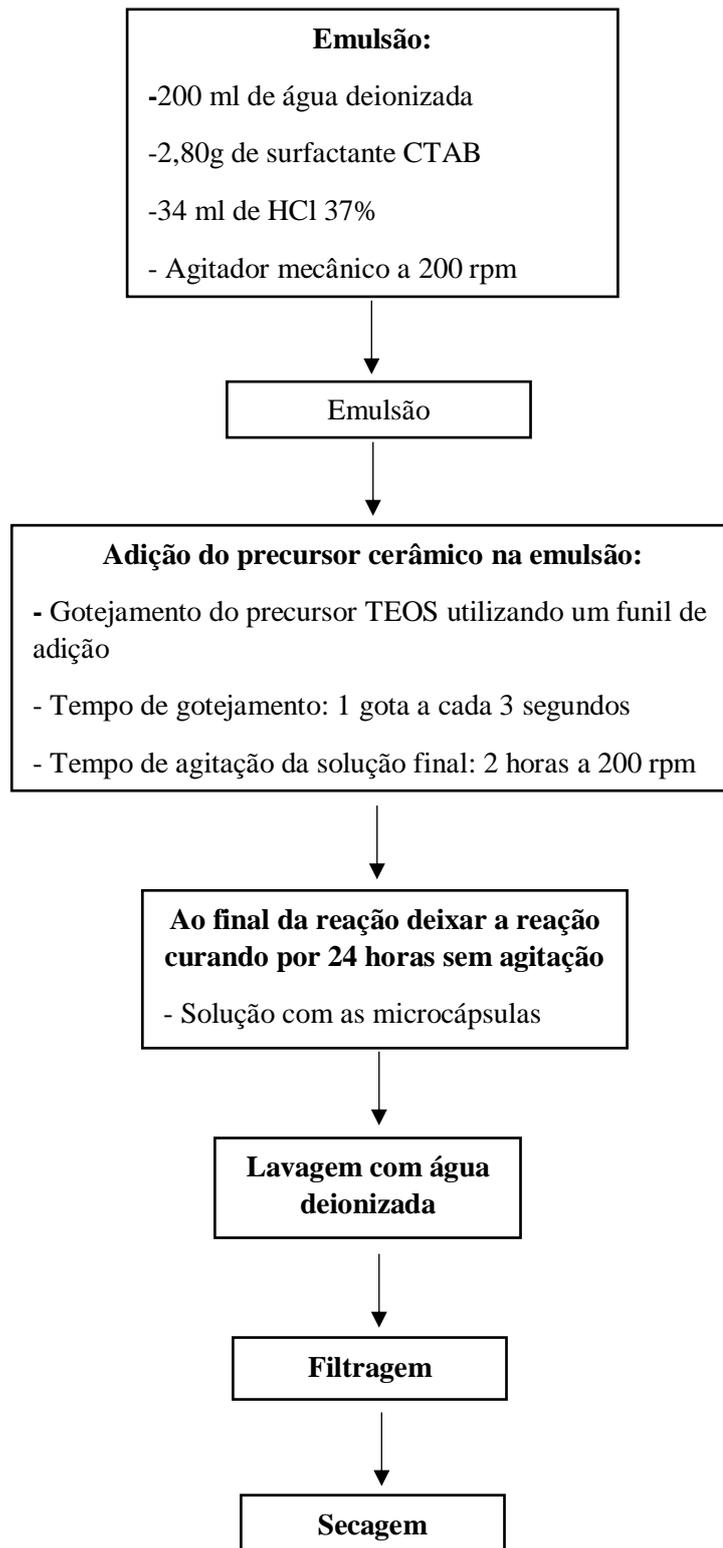
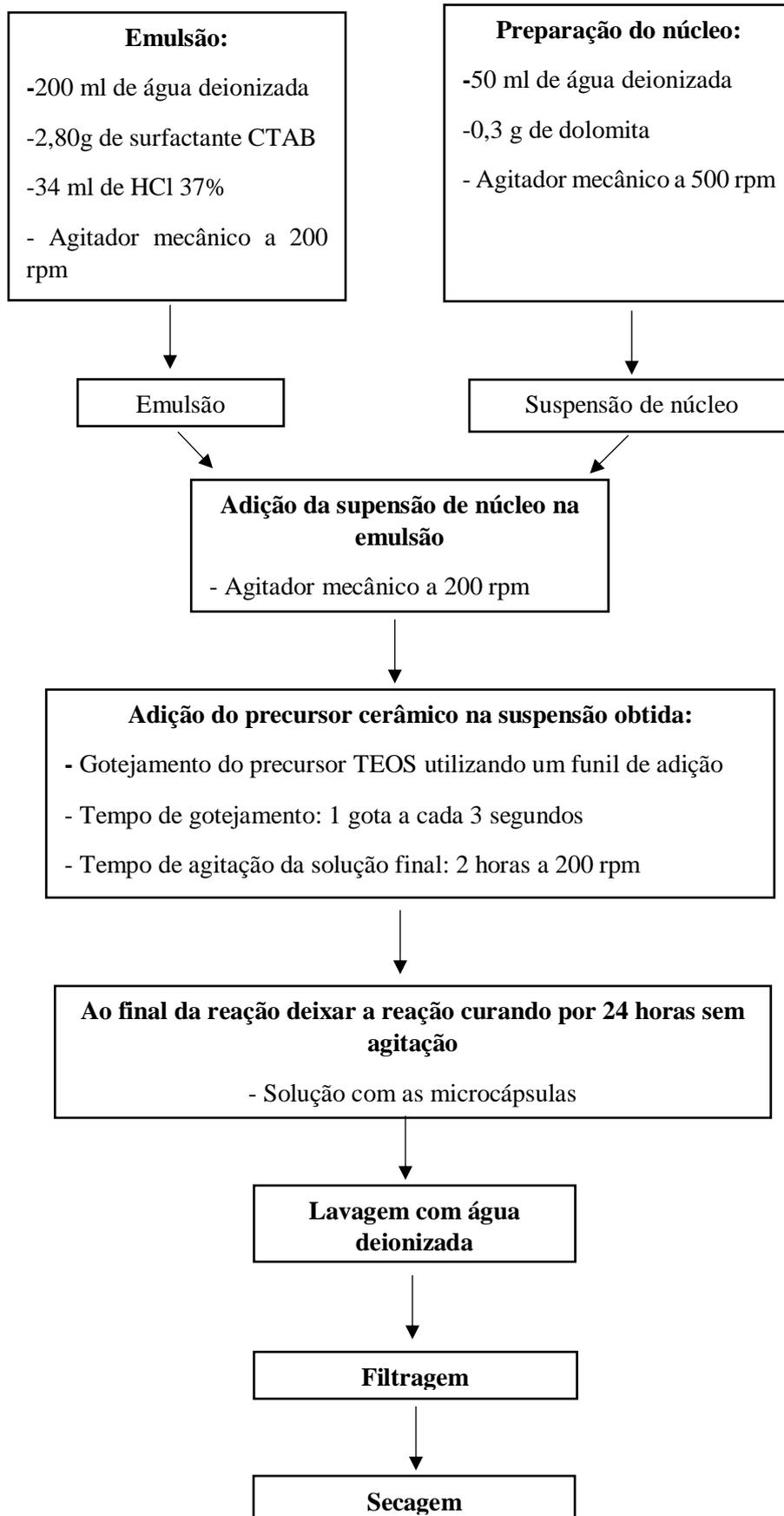
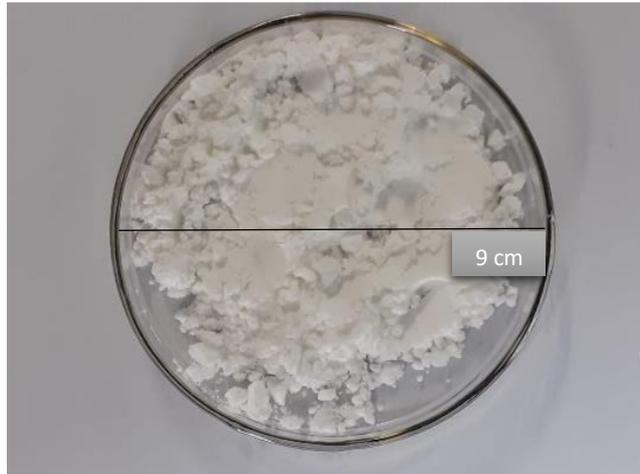


Figura 7 - Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas com dolomita.



As imagens abaixo, Figuras 8 e 9, apresentam o aspecto final das microcápsulas após a secagem em dessecador (ARSEC) e peneiramento feito em uma peneira com abertura de 90 mm.

Figura 8 - Pó de microcápsulas sem núcleo de dolomita.



Fonte: Registro da autora.

Figura 9 - Pó de microcápsulas com núcleo de dolomita.



Fonte: Registro da autora.

Nota-se que o pó de microcápsulas sem núcleo apresenta uma coloração branca e que o pó de microcápsulas com núcleo possui uma coloração rosa.

4.2.2 Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas foram caracterizadas inicialmente via estéreo microscópio utilizando um microscópio (OLYMPUS, modelo SDF PLAPO 1XPF) para a análise preliminar em relação a morfologia das partículas. A microscopia eletrônica de varredura - MEV (HITACHI, modelo TM3000), com voltagem de 15 kV, foi utilizada para as análises de morfologia obtidas, e os diâmetros aproximados das microcápsulas formadas. Para a identificação da composição do material de casca foi utilizada a espectroscopia por energia dispersiva - EDS (HITACHI, modelo SwiftED3000), utilizando voltagem de 15 kV.

O feixe de íons focados acoplado ao MEV– FIB (JEOL, modelo JIB-4500) do Instituto de Física da UFRGS, apresentado na Figura 15, utilizou os feixes 11, 7 e 10 (conjunto de feixes com os dados de potência e corte tabelados no equipamento) para fazer o corte das microcápsulas e possibilitar a identificação da localização do material de núcleo, a dolomita, além de permitir a visualização do interior das microcápsulas sem dolomita. Na análise via FIB as amostras foram posicionadas em 52° para o feixe de íons de Gálio (Ga), responsável pelo corte, e em 0° para o feixe de elétrons, que possibilita a visualização do corte via MEV.

Figura 10- Foto do equipamento de feixe de íons focados (FIB).



Fonte: Registro da autora.

4.2.3 Caracterização dos suportes

Para a observação de como estão dispostas inicialmente as tramas em cada tecido (algodão e poliéster) foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura - MEV (HITACHI, modelo TM3000), usando voltagem de 15 kV.

4.3 APLICAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS EM SUPORTES

Os dois processos de aplicação utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Tempo de impregnação e aspersão com água + resina, tipos de suportes e microcápsulas.

Tipo de tecido	Tipo de microcápsula	Tipo de aplicação	Tempo de aplicação
Algodão	Microcápsula sem núcleo	Aerógrafo	5 min
	Microcápsula com núcleo de dolomita		
Poliéster	Microcápsula sem núcleo	Impregnação	5 min
	Microcápsula com núcleo de dolomita		

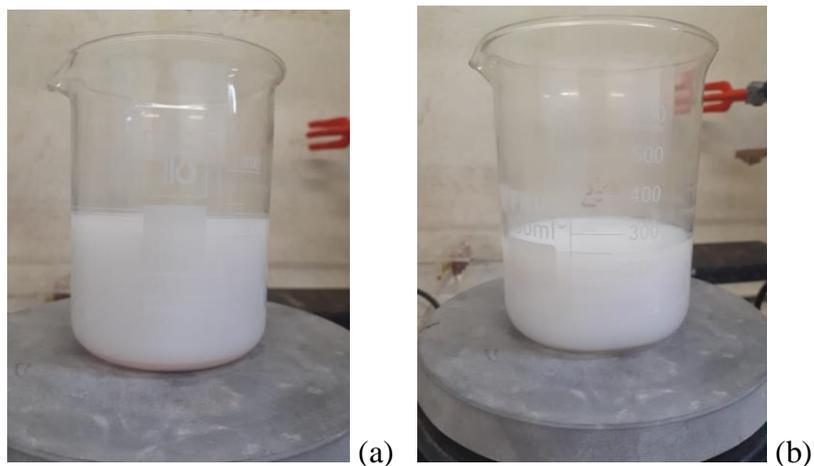
4.3.1 Impregnação

Foi utilizada a técnica de impregnação em meio aquoso (impregnação de água + resina).

Foram utilizadas 4 amostras de aproximadamente 4 x 4 cm de cada suporte, tecido poliéster e tecido algodão. Foi preparada uma suspensão aquosa em um béquer de 600 mL, com: 250 mL de água deionizada, 1,25 g de resina acrílica comercial, e 2 g de microcápsulas cerâmica com núcleo de dolomita e 2 g de microcápsula sem núcleo. O mesmo procedimento foi realizado utilizando 1 g de microcápsula cerâmica com e sem núcleo de dolomita.

Um tecido por vez foi mergulhado na suspensão e agitados em um agitador magnético (Fisatom, modelo 753A) durante 5 min. Após a impregnação, as amostras foram colocadas para a secagem em um dessecador (ARSEC) por aproximadamente 24 h, para posterior análise ao MEV.

Figura 11 - Suspensão de impregnação com microcápsulas decantadas na base do béquer de 600 ml: (a) suspensão contendo microcápsulas com dolomita e (b) suspensão contendo microcápsulas sem dolomita.



Fonte: Registro da autora.

4.3.2 Aerógrafo

A mesma suspensão utilizada na aplicação por impregnação foi utilizada na aplicação por aerógrafo (Tamiya Soray Work), apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Foto do equipamento aerógrafo utilizado na aplicação das microcápsulas.

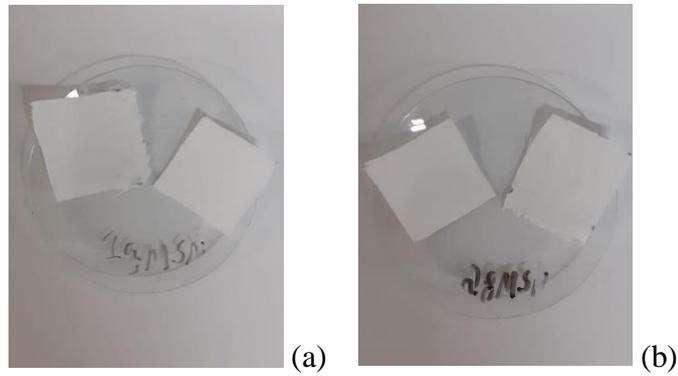


Fonte: Registro da autora.

No aerógrafo foram inseridos aproximadamente 4 ml da suspensão que foi aspergida nos suportes durante 5 min. Após a aplicação, as amostras foram colocadas para a secagem em um dessecador por aproximadamente 24 h, para posterior análise ao MEV. A seguir, são apresentados os aspectos finais dos suportes, após as aplicações das microcápsulas e secagem, sendo a dimensão de todas as amostras de aproximadamente 4 x 4 cm.

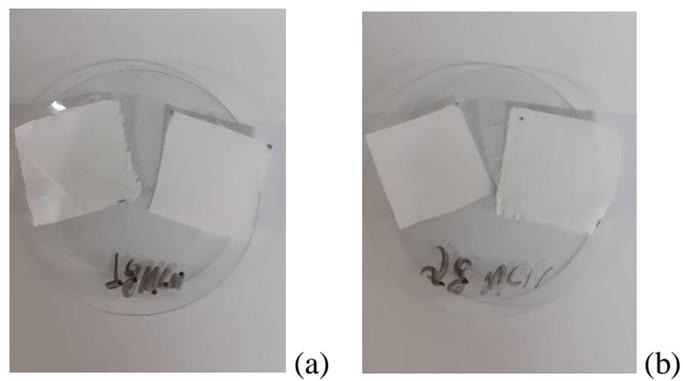
Nas Figuras 13 e 14, temos as imagens da aplicação por aerógrafo nos tecidos de algodão e poliéster com as diferentes proporções de microcápsulas utilizadas na suspensão.

Figura 13- (a) Aplicação com aerógrafo com 1g de microcápsulas sem núcleo e (b) Aplicação com aerógrafo com 2 g de microcápsulas sem núcleo.



Fonte: Registro da autora.

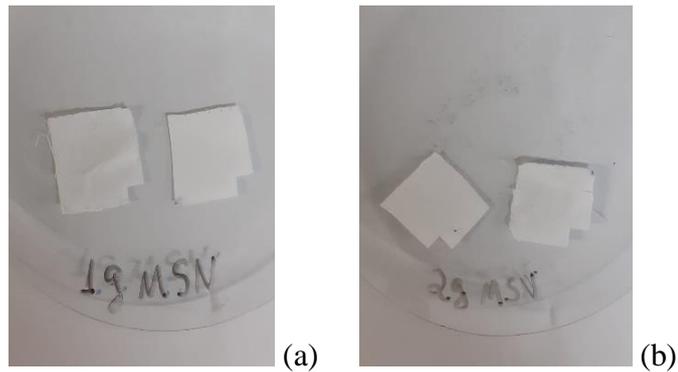
Figura 14 - (a) Aplicação com aerógrafo com 1g de microcápsulas com núcleo de dolomita e (b) Aplicação com aerógrafo com 2g de microcápsulas com núcleo de dolomita.



Fonte: Registro da autora.

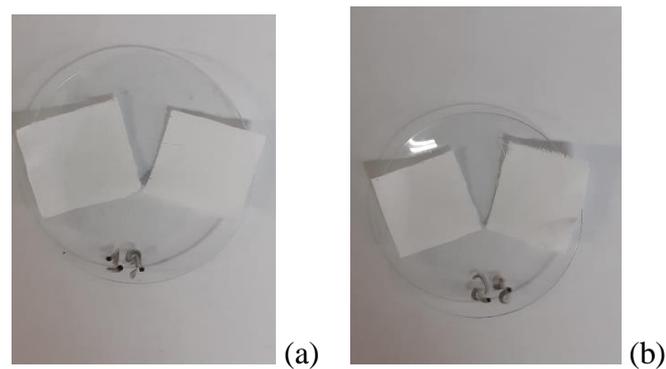
Nas Figuras 15 e 16, temos as imagens da aplicação por impregnação nos tecidos de algodão e poliéster com as diferentes proporções de microcápsulas utilizadas na solução.

Figura 15 - (a) Aplicação por impregnação com 1 g de microcápsulas sem núcleo e (b) Aplicação por impregnação com 2 g de microcápsulas sem núcleo.



Fonte: Registro da autora.

Figura 16- (a) Aplicação por impregnação com 1g de microcápsulas com núcleo de dolomita e (b) Aplicação por impregnação com 2g de microcápsulas com núcleo de dolomita.



Fonte: Registro da autora.

Na observação inicial, visualmente não foi possível identificar mudanças de textura ou cor dos tecidos. A presença das microcápsulas pode ser confirmada através da análise ao MEV.

4.3.3 Caracterização dos suportes com microcápsulas

Para a análise após as aplicações da solução nos suportes foi feita microscopia eletrônica de varredura -MEV (HITACHI, modelo TM3000), utilizando voltagem de 15 kV, para a visualização da presença das microcápsulas nos tecidos depois da secagem em dessecador.

4.4 TERMOGRAFIA

A termografia é uma técnica para a medida das diferenças de temperatura da superfície de uma amostra podendo utilizar o aquecimento através de uma fonte calor (SHIWA; KISHI, 2005). A técnica detecta a emissão de radiação térmica a partir da superfície do material e produz uma imagem visual a partir do sinal térmico (GUNES, 2013), gerando um perfil de temperatura superficial da área de teste na forma de imagens em escala de cinza ou infravermelho colorido (HALABE, 2013).

Para análise da aplicação final como barreira térmica utilizou-se a técnica de termografia com um termógrafo (Testo 890-2), e uma lâmpada dimerizável (Our Lux, 70 W). Cada suporte foi aquecido pela fonte de calor, lâmpada, durante um min em tubo isolado, para análise do comportamento frente à irradiação de calor e ao final desse tempo a temperatura foi registrada. Nas Figuras 17 e 18 são apresentados o termógrafo e o tubo de isolamento utilizados no ensaio.

Figura 17 - Termógrafo utilizado na análise.



Fonte: Registro da autora.

Figura 18 - (a) Tubo isolado em que os suportes foram colocados e aquecidos com uma lâmpada de 70 W e (b) Visão frontal dos tecidos no tubo.



(a)



(b)

Fonte: Registro da autora.

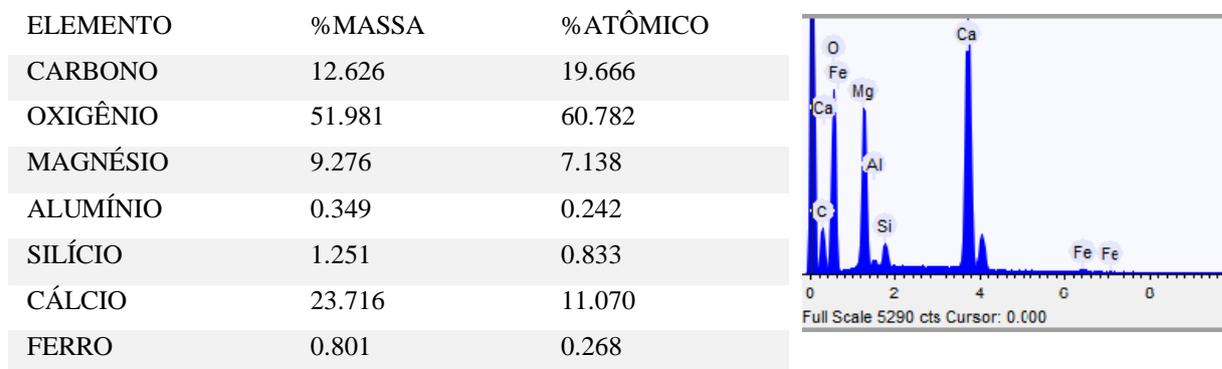
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS MATERIAIS

5.1.1 Dolomita

A dolomita, material de núcleo a ser encapsulado, foi analisada por EDS para a determinação de sua composição. A Figura 19 mostra os resultados do espectro de EDS e a quantificação dos elementos químicos presentes na dolomita utilizada como núcleo.

Figura 19 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos presentes.

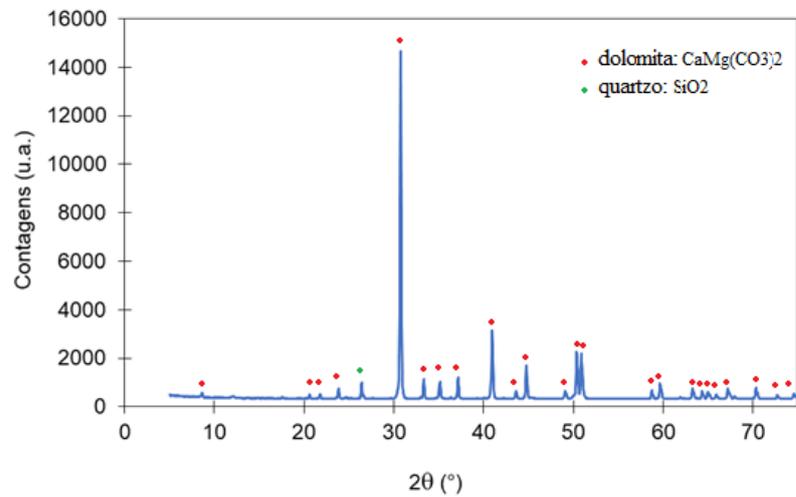


Fonte: Elaborado pela autora.

A presença de diversos elementos químicos na análise química quantitativa da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) já era esperada. A cor levemente rosada do pó original se deve a presença de ferro (0,801 % em massa) sendo o elemento químico responsável pela cor avermelhada dos argilominerais. Pela fórmula química da dolomita confirmamos a presença dos elementos: cálcio, magnésio, carbono e oxigênio, sendo o alumínio um possível contaminante pelo material de núcleo ser natural.

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. As intensidades dos picos são determinadas pelas posições atômicas dentro dos planos de rede cristalina, gerando a impressão digital de arranjos atômicos periódicos da amostra analisada (KOHLI, 2012). Na Figura 20 está apresentado o espectro de DRX da dolomita.

Figura 20 - Espectro de DRX da dolomita.



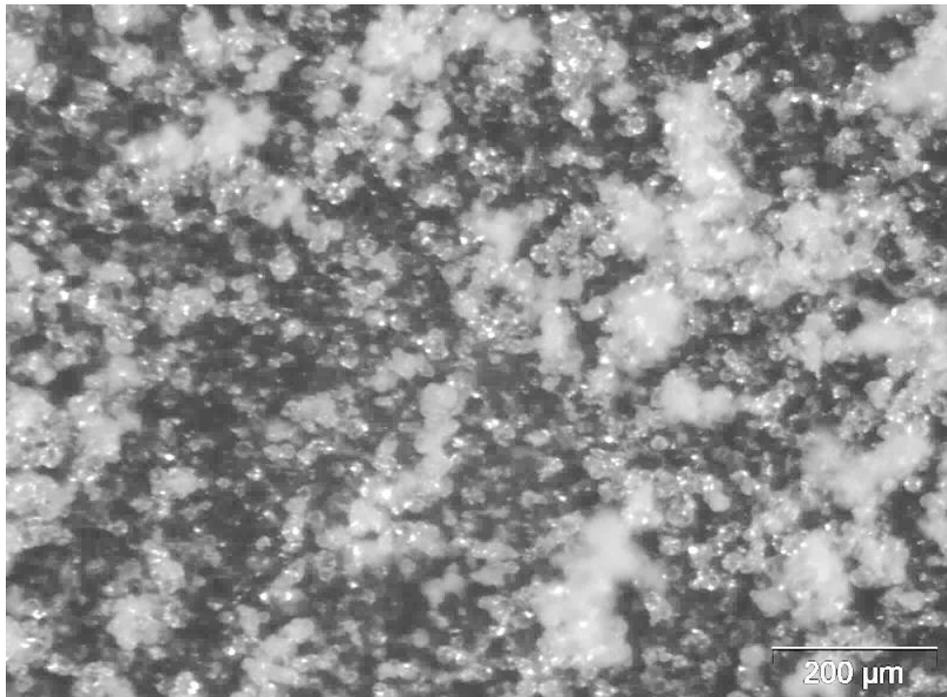
Fonte: Elaborado pela autora.

Através da análise por DRX observamos os picos característicos da dolomita, pontos em vermelho, e um ponto representado pelo quartzo, ponto verde, confirmando que o material de núcleo escolhido para o trabalho é a dolomita.

5.1.2 Microcápsulas

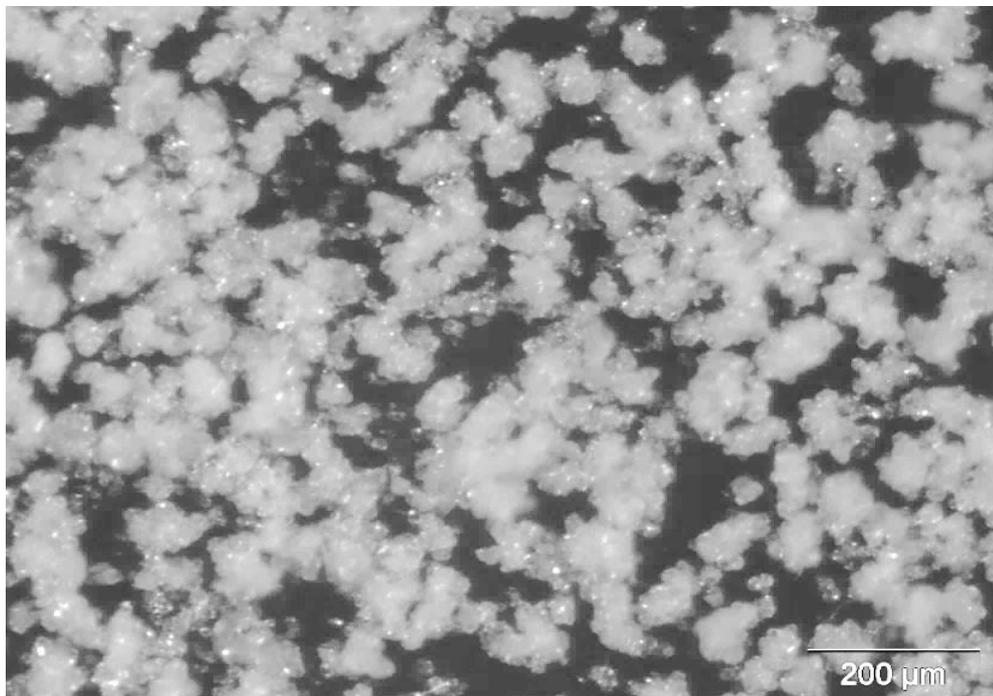
Para a avaliação preliminar da morfologia das microcápsulas e, assegurar que a síntese estava acontecendo da maneira correta, foi utilizada a técnica estéreo microscópio (Fisatom, modelo 753A) que permite fazer a análise do material através de sua ampliação, semelhante a lupa. As imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Imagens com microscópio estéreo das microcápsulas com núcleo.



Fonte: Registro da autora.

Figura 22 - Imagens com microscópio estéreo das microcápsulas sem núcleo.

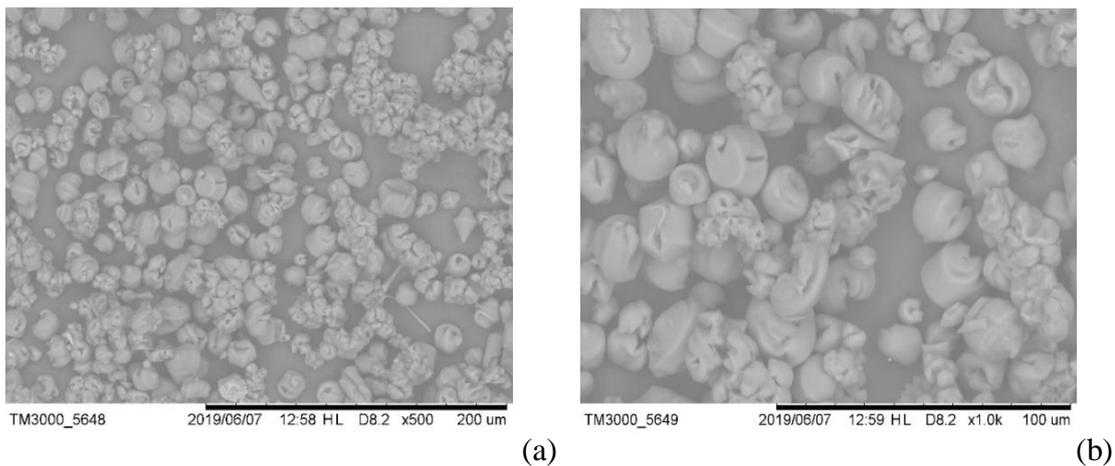


Fonte: Registro da autora.

Verificou-se a presença de estruturas esféricas irregulares com uma superfície externa com pequenas rugosidades. A distribuição dos diâmetros das partículas é relativamente uniforme. A morfologia analisada inicialmente pelo estéreo comprova que a síntese está acontecendo da maneira correta pela visualização das estruturas esféricas formadas para os dois tipos de microcápsulas sintetizadas. Nota-se uma maior quantidade aglomerados nas microcápsulas sem núcleo, Figura 22.

Para a análise dos parâmetros morfológicos e tamanho das partículas após sua obtenção, filtração, lavagem e secagem foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens obtidas nas Figuras 23 e 24 apresentam a distribuição das microcápsulas com núcleo de dolomita.

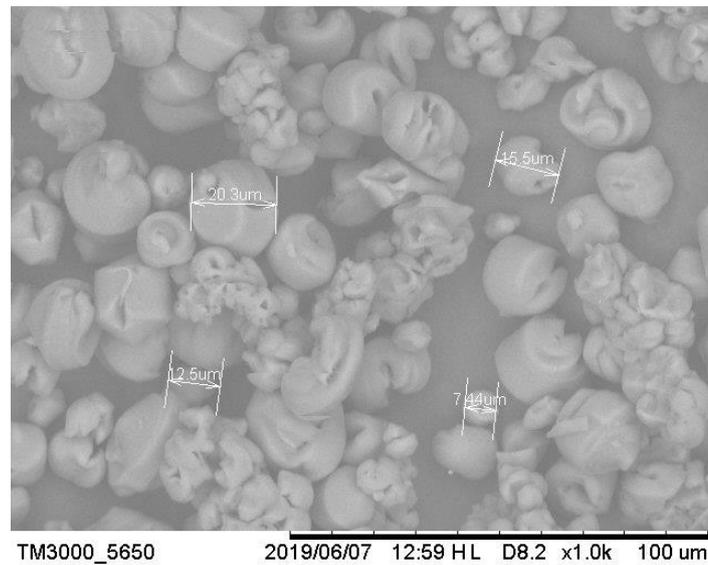
Figura 23 - Imagens com microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas com núcleo com diferentes magnificações: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

Na Figura 23 pode-se visualizar a estrutura superficial das microcápsulas com invólucro cerâmico, sendo sua distribuição com formas e tamanhos irregulares, e com poucos aglomerados. Na Figura 24 abaixo temos a medida dos diâmetros aproximados das microcápsulas com o núcleo.

Figura 24 - Imagem com microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos diâmetros microcápsulas com núcleo, parâmetro de operação X1.000.

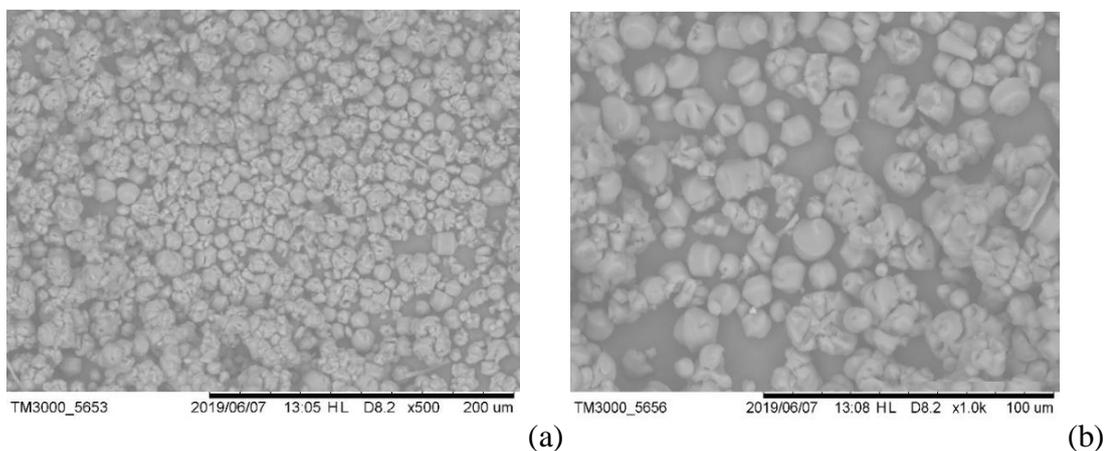


Fonte: Registro da autora.

A Figura 24 revela o diâmetro médio das microcápsulas variando principalmente entre 7-20 μm .

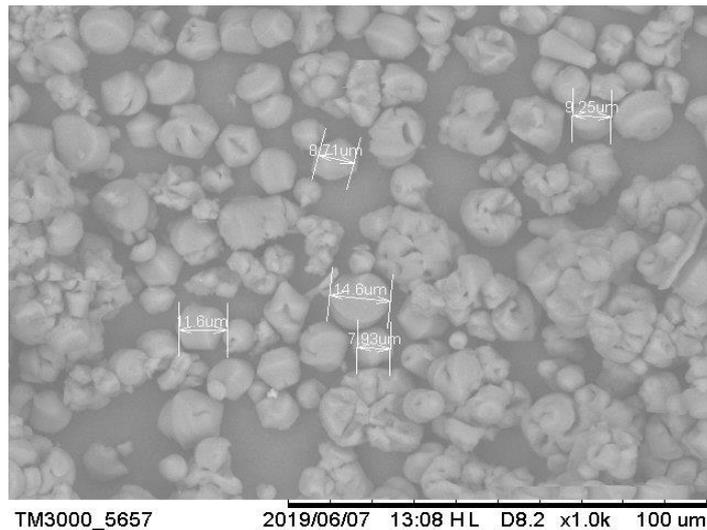
A mesma análise foi repetida para as microcápsulas sem núcleo utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), e as imagens obtidas nas Figuras 25 e 26, apresentam as distribuições das microcápsulas sem o núcleo de dolomita.

Figura 25 - Imagens com microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas sem núcleo com diferentes magnificações: (a) X500 e (b) X1.000.



Na Figura 25 pode-se visualizar a estrutura superficial das microcápsulas com invólucro cerâmico, sendo sua distribuição com formas e tamanhos irregulares, e com grande quantidade de aglomerados. Na Figura 26 abaixo temos a medida dos diâmetros aproximados das microcápsulas sem o núcleo.

Figura 26 - Imagem com microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos diâmetros microcápsulas sem núcleo, parâmetro de operação X1.000.



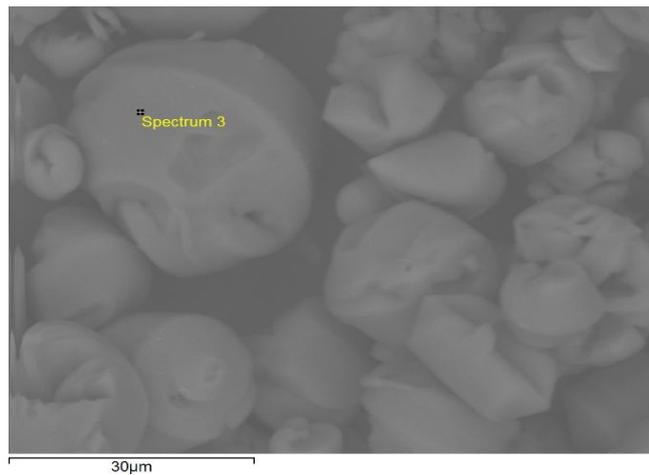
Fonte: Registro da autora.

A Figura 26 revela o diâmetro médio das microcápsulas variando principalmente entre 7-14 μm .

Na análise por BET os valores de 0,32 m^2/g para as microcápsulas sem núcleo e de 3,1 m^2/g para as microcápsulas com núcleo demonstra que quando incorporamos núcleo nas micropartículas a área superficial ocupada aumenta, sendo comprovado pela média dos diâmetros das microcápsulas observada via MEV, e quando observadas em estéreo microscópio as microcápsulas sem núcleo estão mais aglomeradas e as com núcleo estão mais espalhadas confirmando que a área superficial total ocupada pelas micropartículas com núcleo é maior.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é usada principalmente para análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras, a partir de um ponto escolhido e visualizado via MEV podemos determinar composição das microcápsulas sintetizadas. A Figura 27 mostra o ponto escolhido para a varredura em microcápsula com núcleo.

Figura 27 - Imagem de MEV do ponto escolhido para a análise da composição da microcápsula com núcleo.



Fonte: Registro da autora.

A Figura 28 apresenta os resultados do espectro de EDS e a quantificação dos principais elementos químicos presentes nas microcápsulas com o núcleo de dolomita.

Figura 28 - Espectro de EDS e a quantificação dos principais elementos químicos presentes nas microcápsulas com o núcleo de dolomita

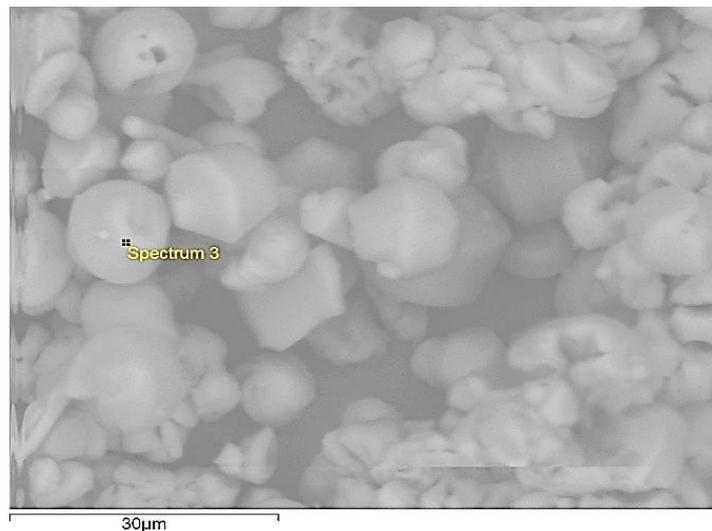
ELEMENTO	%MASSA	%ATÔMICO
OXIGÊNIO	41.503	57.033
ALUMÍNIO	1.459	1.189
SILÍCIO	39.395	30.838
CLORO	17.643	10.941

Fonte: Elaborado pela autora.

O espectro de EDS da Figura 28 mostra um alto teor de silício (Si) devido ao precursor cerâmico TEOS utilizado na sintetização da casca cerâmica. Os teores altos de silício e oxigênio comprovam a formação de uma casca cerâmica no invólucro das microcápsulas, que necessita de queima posterior em forno para a confirmação de sua real composição final. O cloro é proveniente do ácido clorídrico utilizado para o controle do pH na síntese das microcápsulas e o alumínio é possivelmente um contaminante da composição do material de núcleo.

Na Figura 29 temos o ponto escolhido para a varredura em microcápsula sem núcleo.

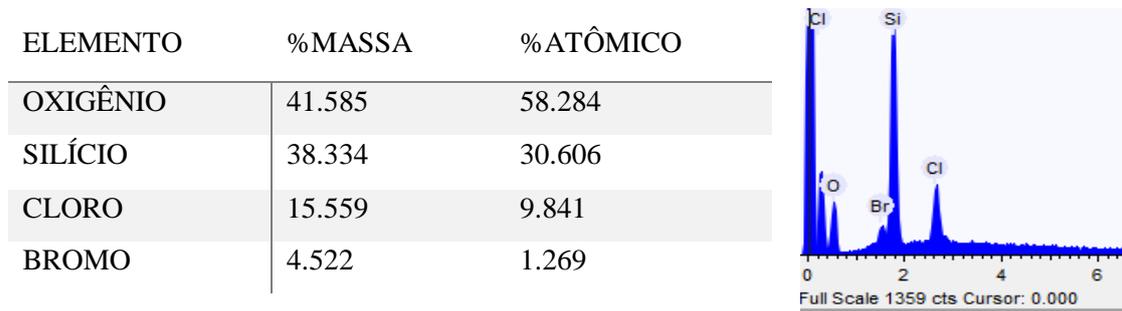
Figura 29 - Imagem de MEV do ponto escolhido para a análise da composição da microcápsula sem núcleo.



Fonte: Registro da autora.

A Figura 30 apresenta os resultados do espectro de EDS e a quantificação dos principais elementos químicos presentes nas microcápsulas sem o núcleo de dolomita.

Figura 30 - Espectro de EDS e quantificação dos principais elementos presentes nas microcápsulas sem o núcleo.

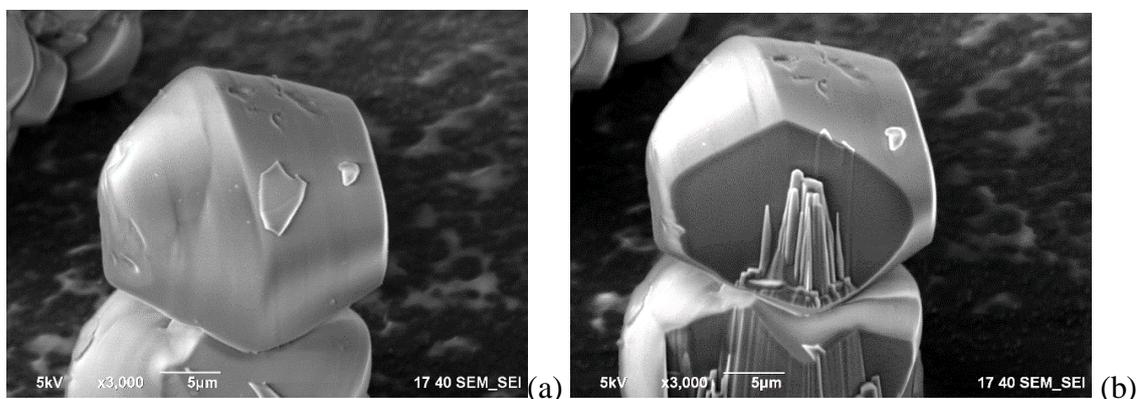


Fonte: Elaborado pela autora.

Da mesma maneira o espectro de EDS da Figura 30 apresenta um alto teor de silício (Si) devido ao precursor cerâmico utilizado na sintetização das microcápsulas sem núcleo. Os altos teores de silício e oxigênio comprovam a formação de uma casca cerâmica no invólucro das microcápsulas, que necessita de queima posterior em forno para a confirmação de sua real composição final. A presença de uma pequena quantidade de bromo (Br), em torno de 4,5 %, em % de massa, é possivelmente resultante do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$) e o cloro (15 % em massa) é proveniente do ácido clorídrico utilizado para o controle do pH na síntese das microcápsulas.

Para a análise do interior das microcápsulas foi utilizada a técnica de corte por feixe de íons (FIB) e os resultados são apresentados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Imagens do corte feitos pelo FIB em microcápsula contendo o núcleo de dolomita: (a) morfologia da microcápsula com parâmetro de operação X3.000 e (b) visualização do interior da microcápsula com parâmetro de operação X3.000.

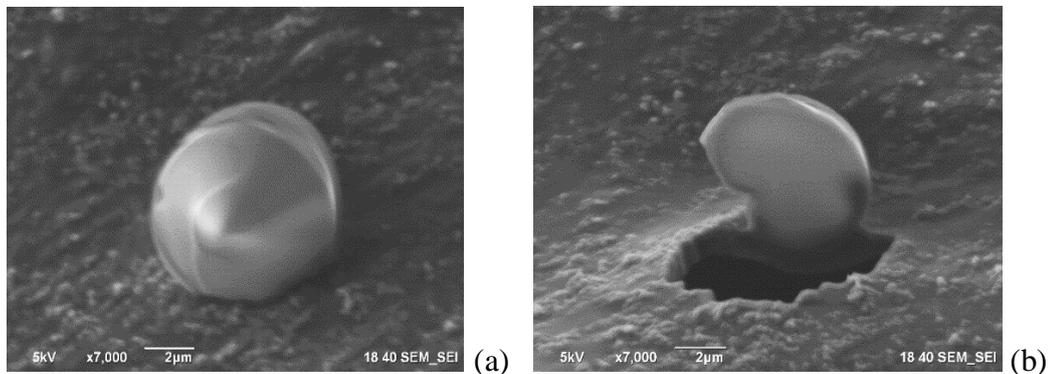


Fonte: Registro da autora.

Nas imagens da Figura 31 apresentamos o corte feito em uma das microcápsulas selecionadas. Na imagem (b) podemos observar a presença de estruturas em forma de agulha dentro da micropartícula possivelmente sendo o núcleo de dolomita formada no interior da partícula, e a comprovação de sua verdadeira composição necessitamos uma análise posterior via EDS. Através da análise do corte, podemos também visualizar a formação da morfologia final irregular da microcápsula, imagem (a).

Na Figura 32 está apresentado o corte feito em microcápsula apenas com a casca cerâmica.

Figura 32 - Imagens do corte feitos pelo FIB em microcápsula sem núcleo: (a) morfologia da microcápsula com parâmetro de operação X7.000 e (b) visualização do interior da microcápsula com parâmetro de operação X10.000.



Fonte: Registro da autora.

Nas imagens da Figura 32 observa-se o corte feito em uma das microcápsulas selecionadas. Na imagem (b) temos o início da visualização do invólucro cerâmico e um interior maciço sem a presença das estruturas em forma de agulha. Através da análise do corte, podemos também visualizarmos a formação da morfologia final irregular da microcápsula, imagem (a).

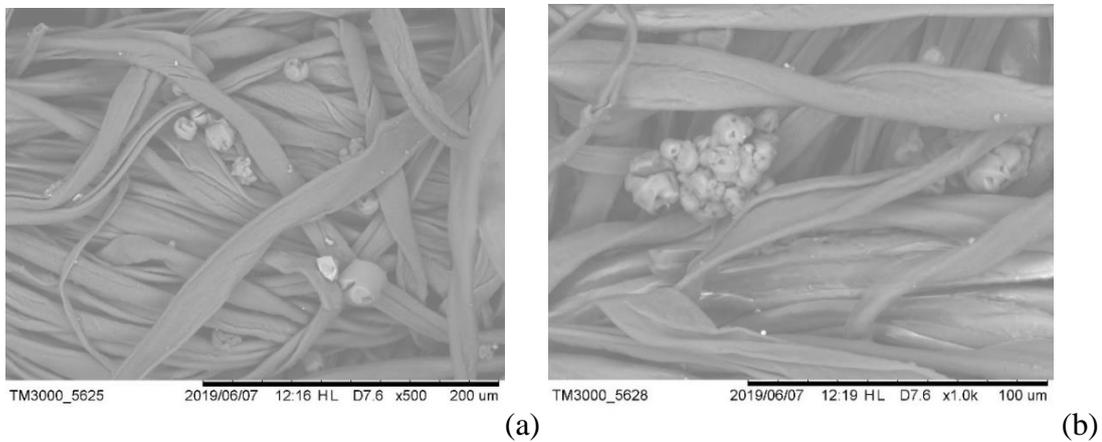
5.2 RESULTADOS APLICAÇÃO DE MICROCÁPSULAS EM DIFERENTES SUPORTES

Nas Figuras 33 a 48 são apresentados os resultados via MEV da aplicação por aerógrafo e por impregnação com água + resina nos suportes de algodão e poliéster após secagem de 24h em dessecador, com o objetivo de avaliação da presença das microcápsulas.

5.2.1 Resultado aerógrafo

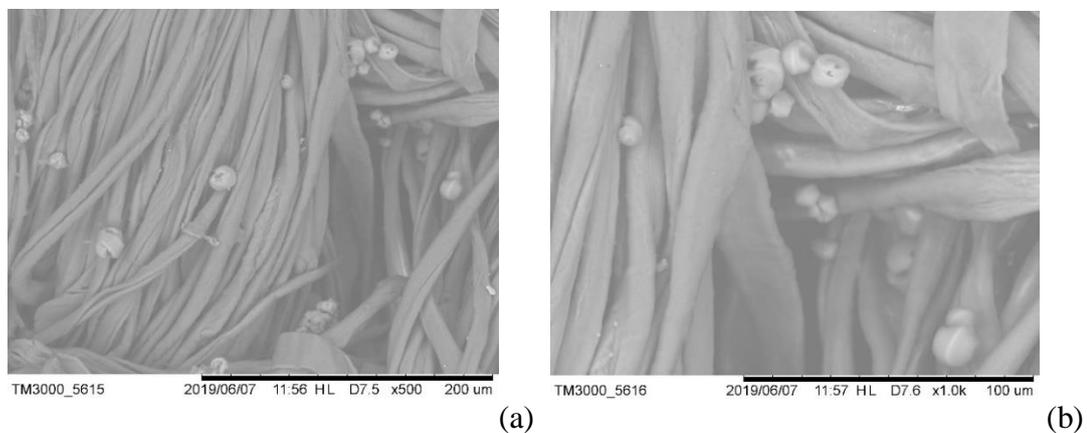
Nas Figuras 33, 34, 35 e 36 mostramos os resultados das aplicações através de aerógrafo utilizando microcápsulas com núcleo de dolomita nos diferentes suportes.

Figura 33 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (1g) através aerógrafo em suporte de dolomita: (a) X500 e (b) X1.000.



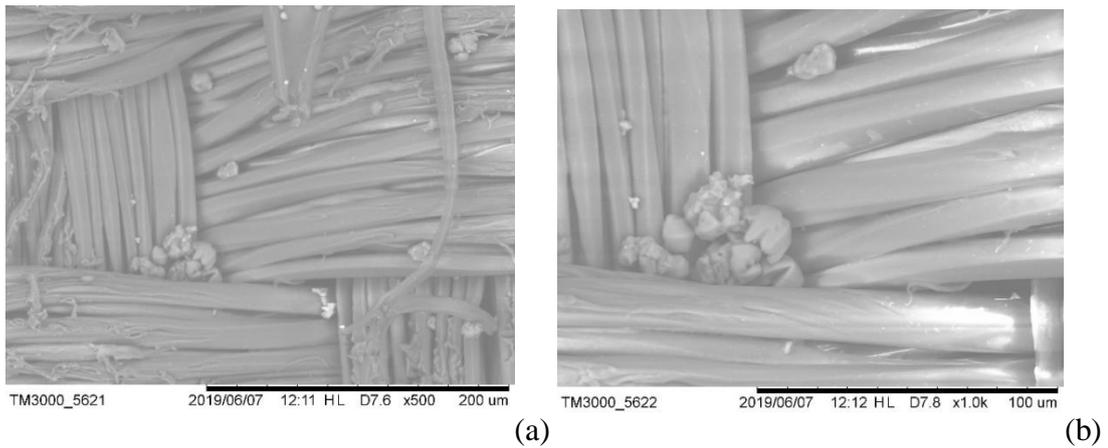
Fonte: Registro da autora.

Figura 34 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (2g) através aerógrafo em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



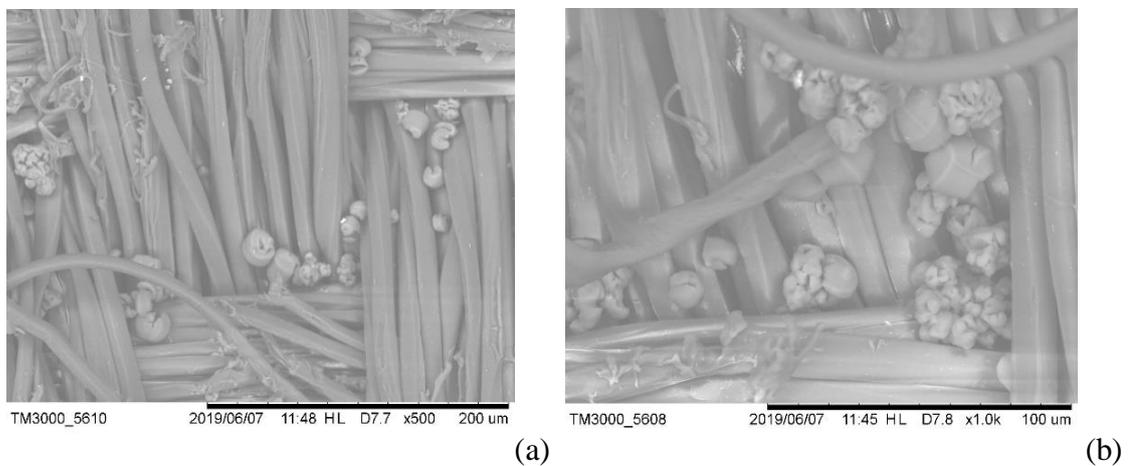
Fonte: Registro da autora.

Figura 35 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (1 g) através aerógrafo em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

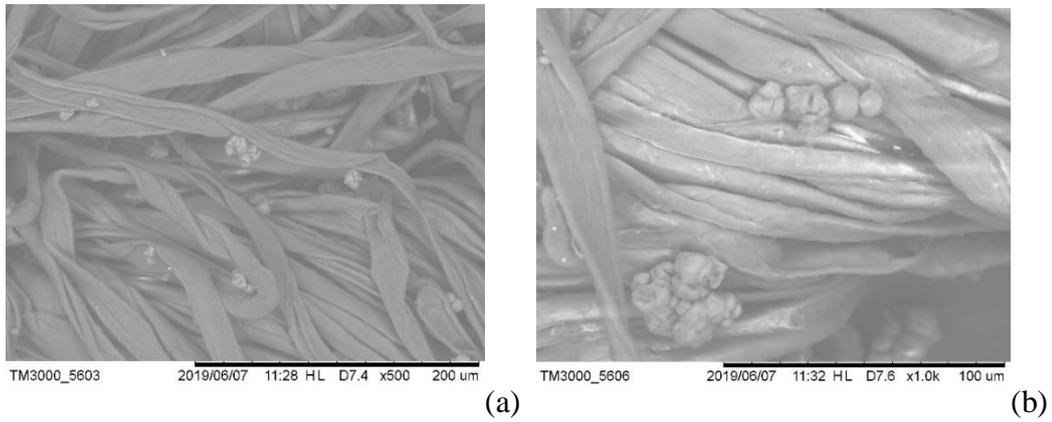
Figura 36 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (2 g) através aerógrafo em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

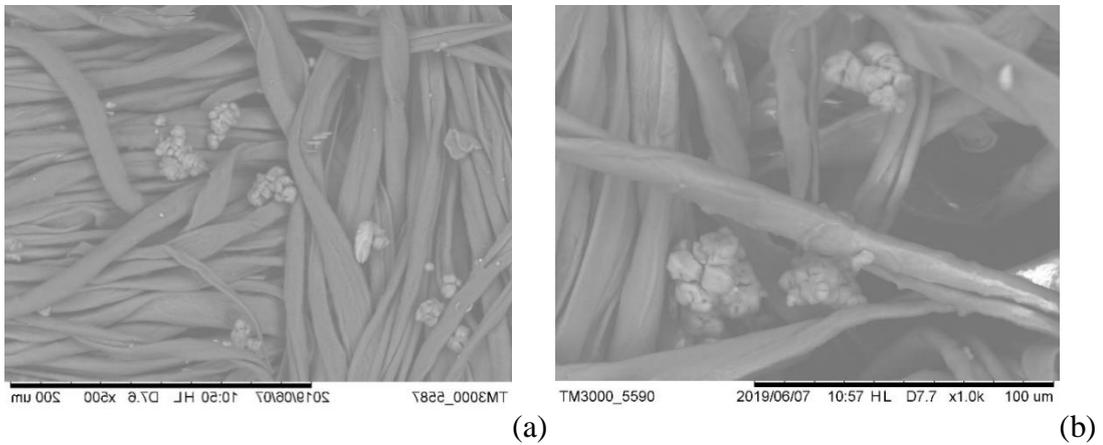
As Figuras 37, 38, 39 e 40 mostram os resultados das aplicações através de aerógrafo utilizando microcápsulas sem núcleo de dolomita nos diferentes suportes.

Figura 37- Aplicação de microcápsulas sem núcleo (1g) através aerógrafo em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



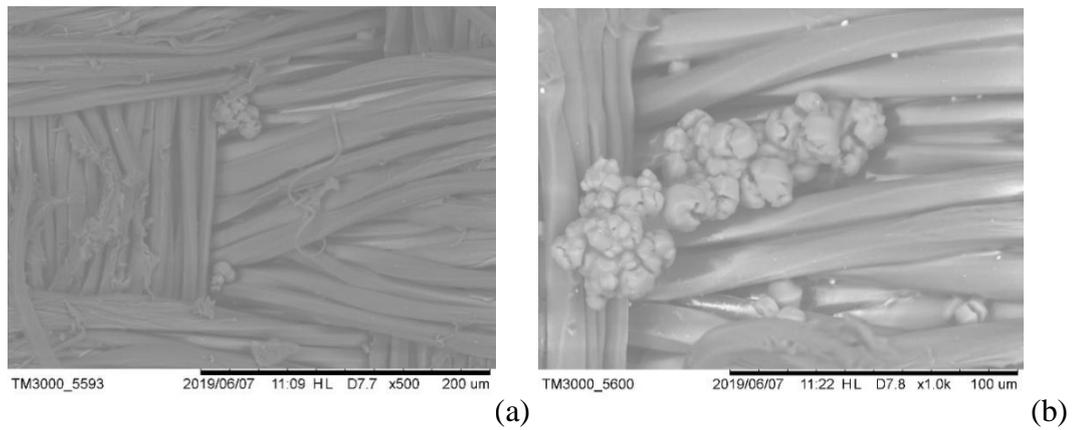
Fonte: Registro da autora.

Figura 38 - Aplicação de microcápsulas sem núcleo (2g) através aerógrafo em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



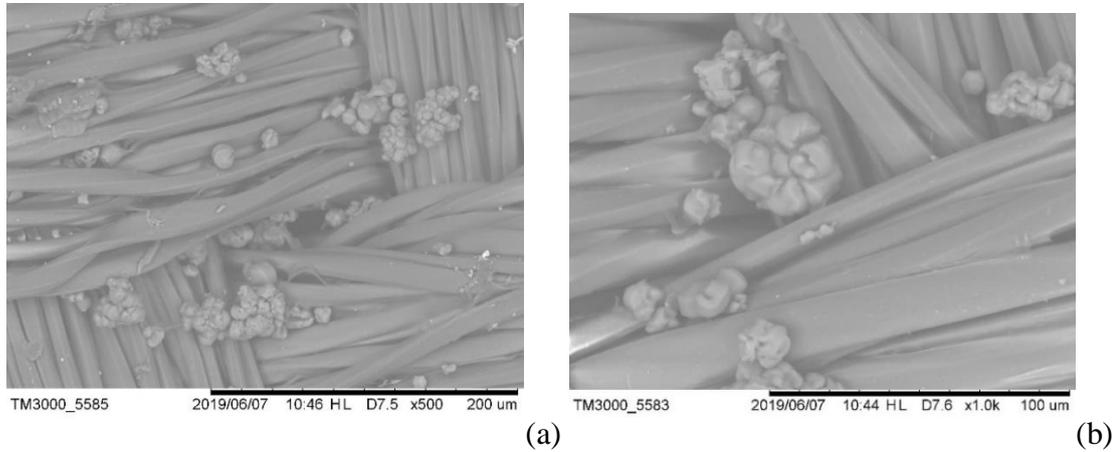
Fonte: Registro da autora.

Figura 39 - Aplicação de microcápsulas sem núcleo (1 g) através aerógrafo em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

Figura 40- Aplicação de microcápsulas sem núcleo (2 g) através aerógrafo em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.

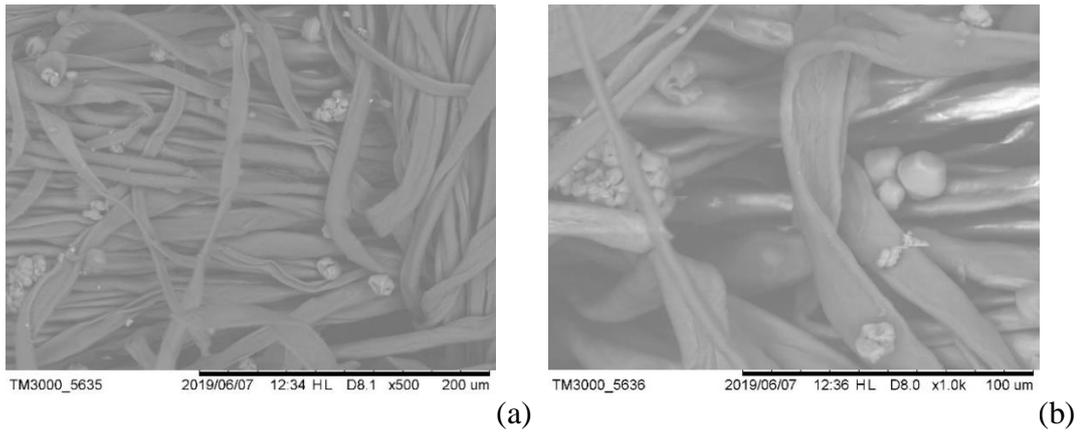


Fonte: Registro da autora.

5.2.2 Resultado impregnação

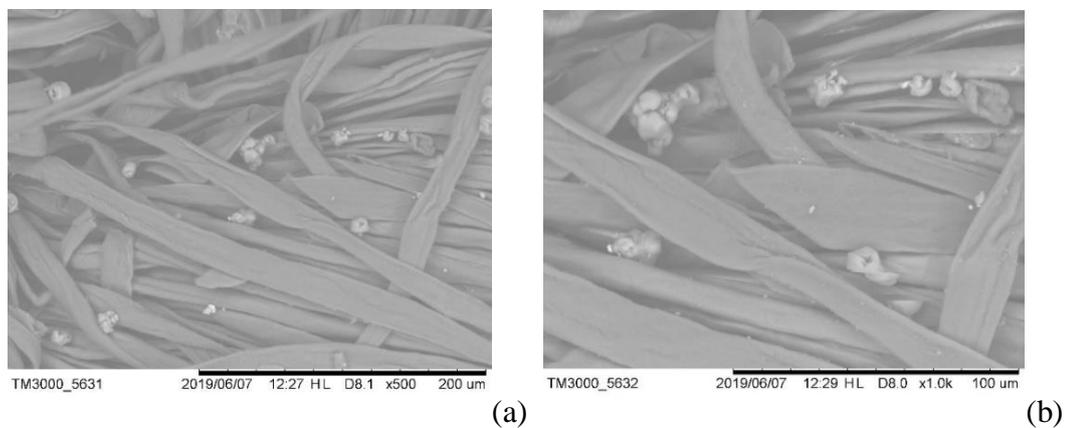
As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram os resultados das aplicações através de impregnação utilizando microcápsulas com núcleo de dolomita nos diferentes suportes.

Figura 41 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (1g) através de impregnação em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



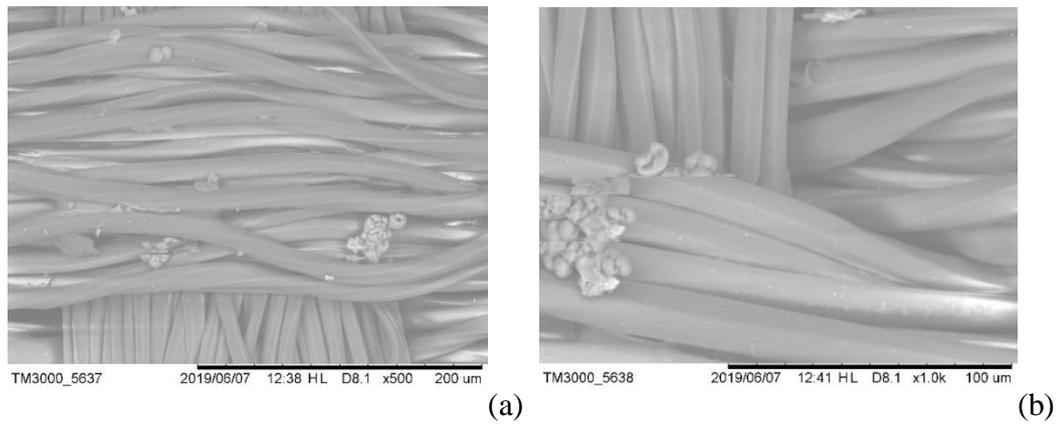
Fonte: Registro da autora.

Figura 42- Aplicação de microcápsulas com núcleo (2g) através de impregnação em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



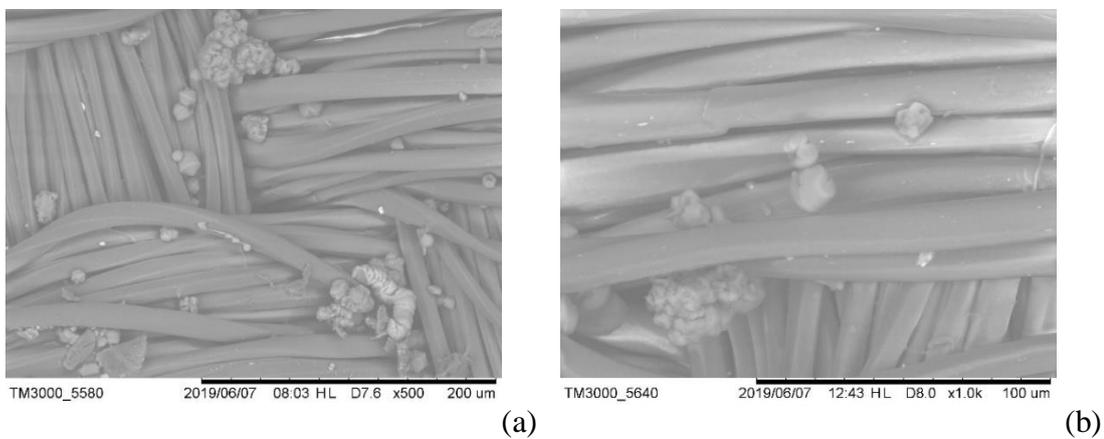
Fonte: Registro da autora.

Figura 43 - Aplicação de microcápsulas com núcleo (1g) através de impregnação em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

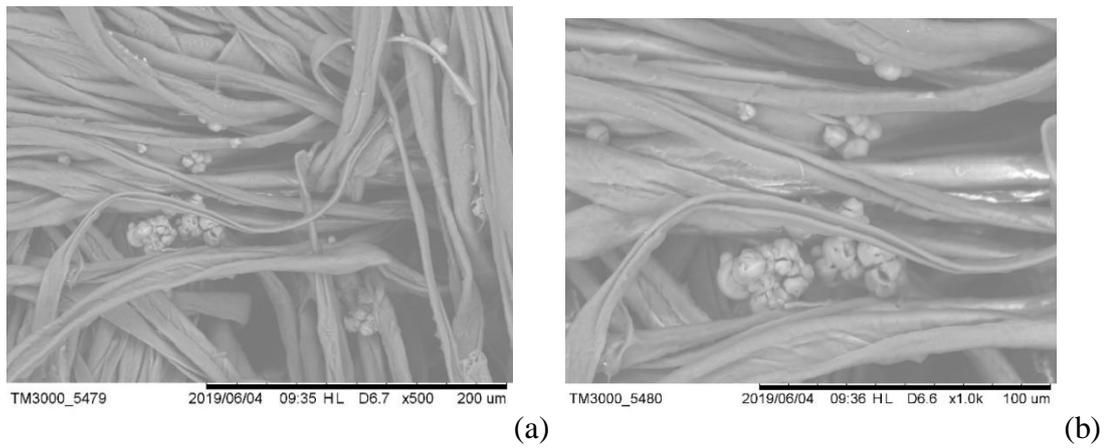
Figura 44- Aplicação de microcápsulas com núcleo (2g) através de impregnação em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

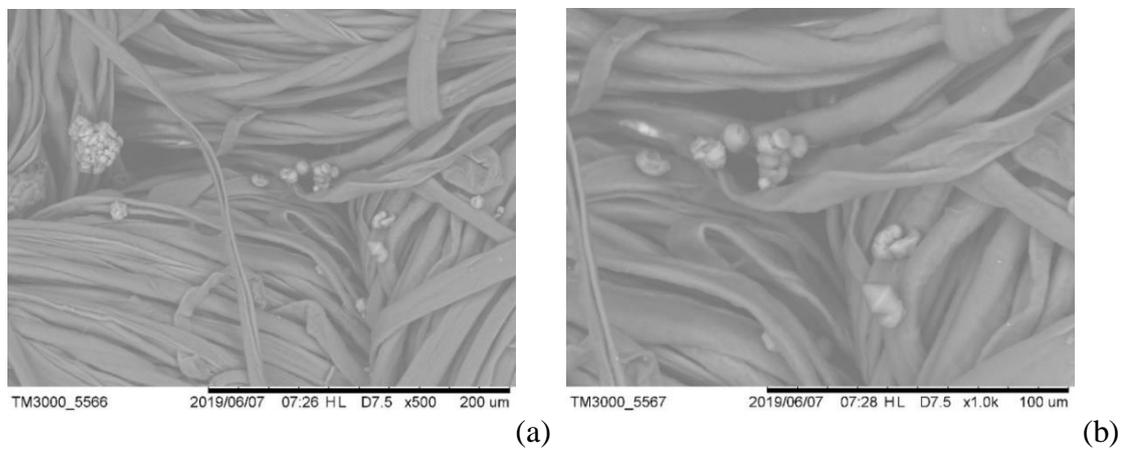
As Figuras 45, 46, 47 e 48 mostram os resultados das aplicações através de impregnação utilizando microcápsulas sem núcleo de dolomita nos diferentes suportes.

Figura 45- Aplicação de microcápsulas sem núcleo (1g) através de impregnação em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



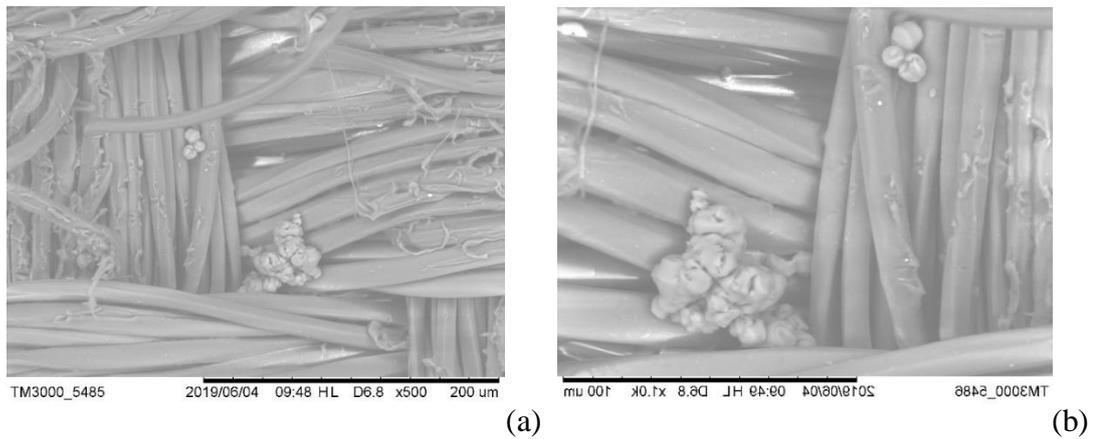
Fonte: Registro da autora.

Figura 46 - Aplicação de microcápsulas sem núcleo (2g) através de impregnação em suporte de algodão: (a) X500 e (b) X1.000.



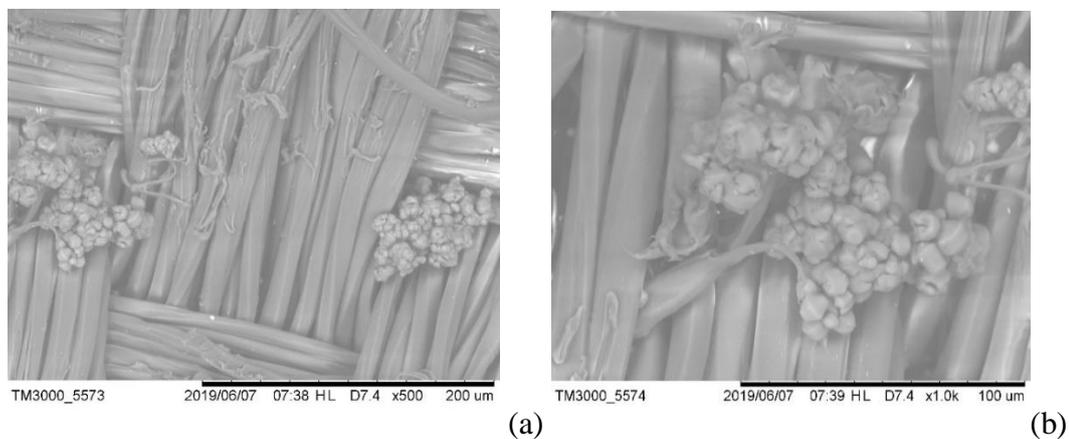
Fonte: Registro da autora.

Figura 47- Aplicação de microcápsulas sem núcleo (1g) através de impregnação em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

Figura 48 - Aplicação de microcápsulas sem núcleo (2g) através de impregnação em suporte de poliéster: (a) X500 e (b) X1.000.



Fonte: Registro da autora.

Através das imagens feitas via MEV podemos concluir que mesmo com um tempo reduzido, 5 minutos, temos a incorporação das microcápsulas nos dois tipos de tecidos, sendo os dois métodos de aplicação utilizados efetivos. A maior incorporação se deu com a solução contendo 2 g dos dois tipos de microcápsulas sintetizadas. As micropartículas sem núcleo estão

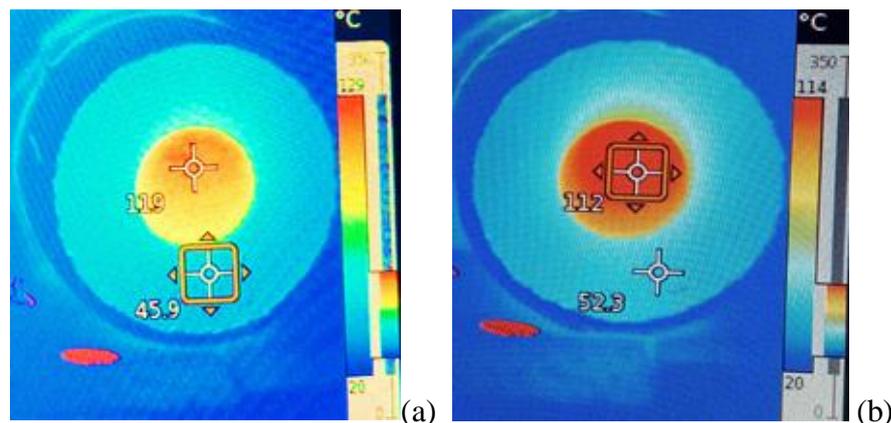
dispostas com uma maior quantidade de aglomerados quando comparadas com as com núcleo de dolomita, que se apresentam mais dispersas nos dois tipos de tecidos. Para a obtenção de melhores resultados o ideal seria uma maior quantidade de microcápsulas utilizadas na solução.

5.3 RESULTADOS TERMOGRAFIA

A eficiência como barreira térmica dos suportes com microcápsulas incorporadas foi analisada utilizando um termógrafo. Nas Figuras 49 a 57 a seguir são apresentados os resultados obtidos após o aquecimento durante 1 min dos suportes com e sem microcápsulas com o registro da temperatura final e análise de comportamento como barreira térmica.

Na Figura 49 temos os resultados da análise dos tecidos sem microcápsulas

Figura 49 - (a) algodão sem microcápsulas e (b) poliéster sem microcápsulas.

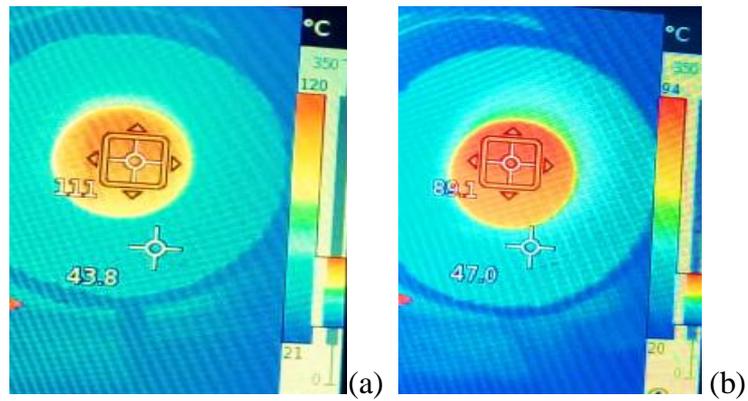


Fonte: Registro da autora.

Percebe-se que o algodão apresenta a temperatura final de 119 °C, registrada ao centro da Figura 49, que por ter tramas mais espaçadas permite a maior entrada de calor do que o poliéster que apresentou 112 °C, durante o aquecimento por 1 min com a irradiação da fonte de calor (lâmpada).

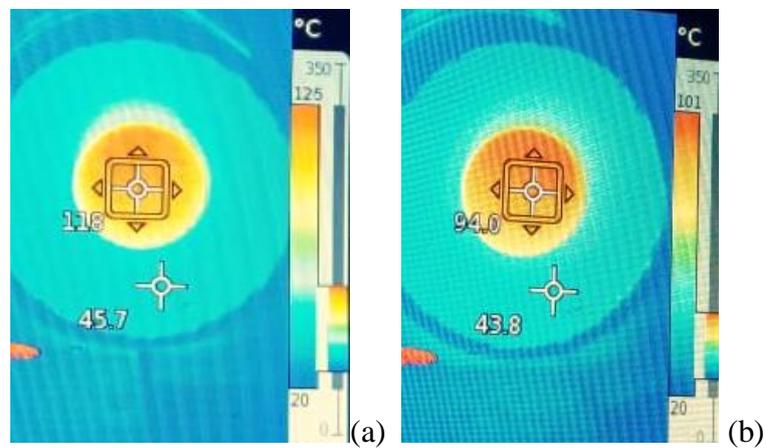
Nas Figuras 50 a 53 temos os resultados da análise dos tecidos com microcápsulas aderidas aos suportes através do aerógrafo.

Figura 50 - (a) algodão contendo microcápsulas com núcleo (1 g) por aerógrafo e (b) poliéster contendo microcápsulas com núcleo (1 g) por aerógrafo.



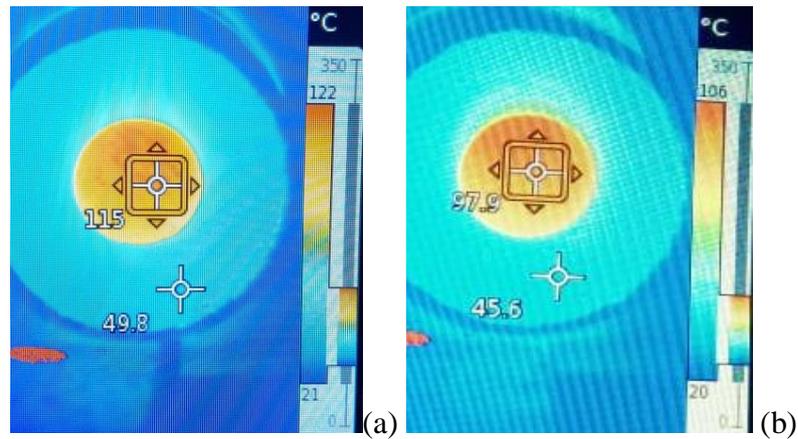
Fonte: Registro da autora.

Figura 51 - (a) algodão contendo microcápsulas com núcleo (2 g) por aerógrafo e (b) poliéster contendo microcápsulas com núcleo (2 g) por aerógrafo.



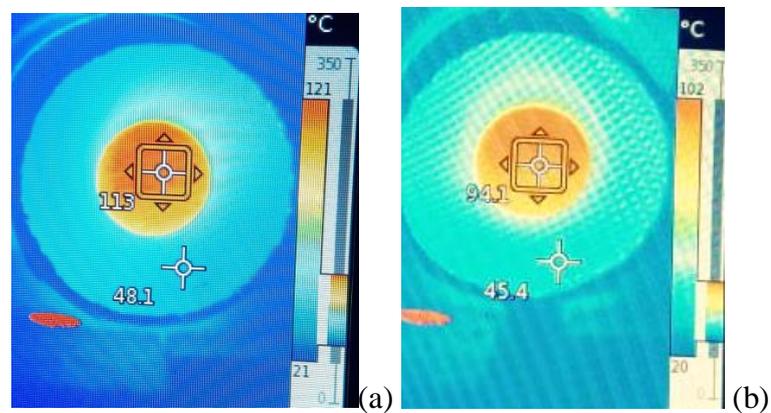
Fonte: Registro da autora.

Figura 52 - (a) algodão contendo microcápsulas sem núcleo (1 g) por aerógrafo e (b) poliéster contendo microcápsulas sem núcleo (1 g) por aerógrafo.



Fonte: Registro da autora.

Figura 53 - (a) algodão contendo microcápsulas sem núcleo (2 g) por aerógrafo e (b) poliéster contendo microcápsulas sem núcleo (2 g) por aerógrafo.

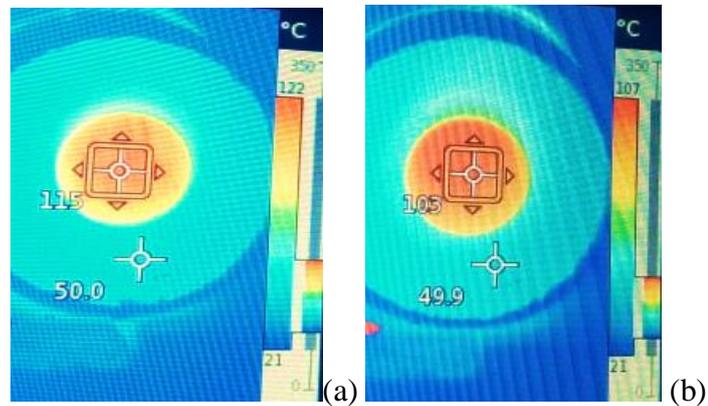


Fonte: Registro da autora.

Em todas as análises de termografia para o método de aplicação por aerógrafo o poliéster apresentou maior barreira térmica quando comparado com o algodão. A temperatura para o algodão, quando comparado com o suporte sem microcápsulas, diminui principalmente em torno de 1-8 °C, e para o poliéster entre 18 -23 °C. Não foram observadas diferenças significativas entre os resultados de comparação dos suportes contendo 1 e 2 g de microcápsulas com e sem núcleo.

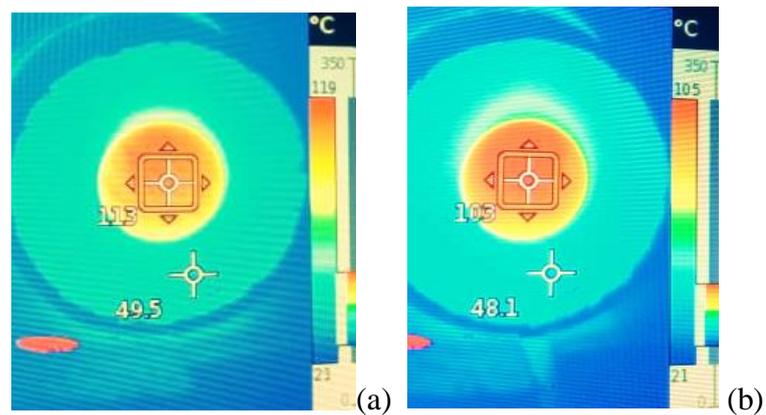
Nas Figuras 54 a 57 temos os resultados da análise dos tecidos com microcápsulas aderidas aos suportes através de impregnação.

Figura 54 - (a) algodão com microcápsulas com núcleo (1 g) por impregnação e (b) poliéster com microcápsulas com núcleo (1 g) por impregnação.



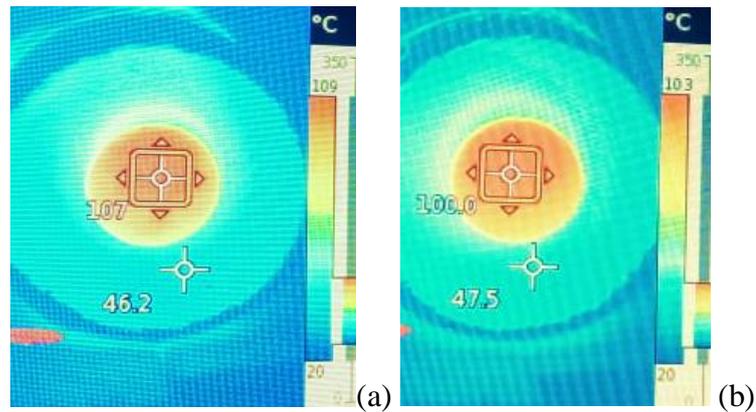
Fonte: Registro da autora.

Figura 55- (a) algodão com microcápsulas com núcleo (2 g) por impregnação e (b) poliéster com microcápsulas com núcleo (2 g) por impregnação.



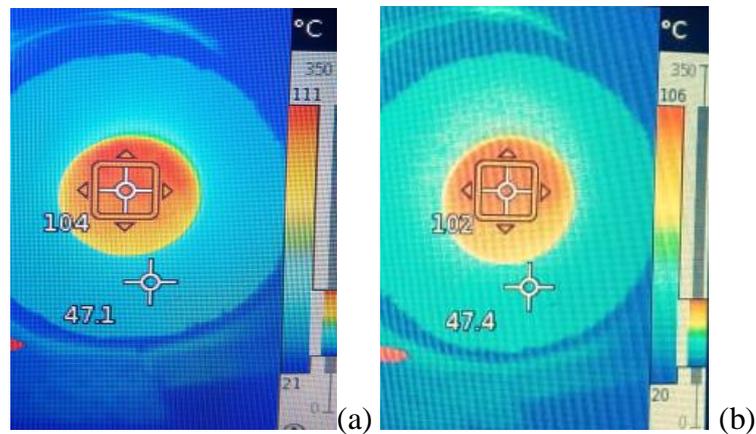
Fonte: Registro da autora.

Figura 56 - (a) algodão com microcápsulas sem núcleo (1 g) por impregnação e (b) poliéster com microcápsulas sem núcleo (1 g) por impregnação.



Fonte: Registro da autora.

Figura 57 - (a) algodão com microcápsulas sem núcleo (2 g) por impregnação e (b) poliéster com microcápsulas sem núcleo (2 g) por impregnação.



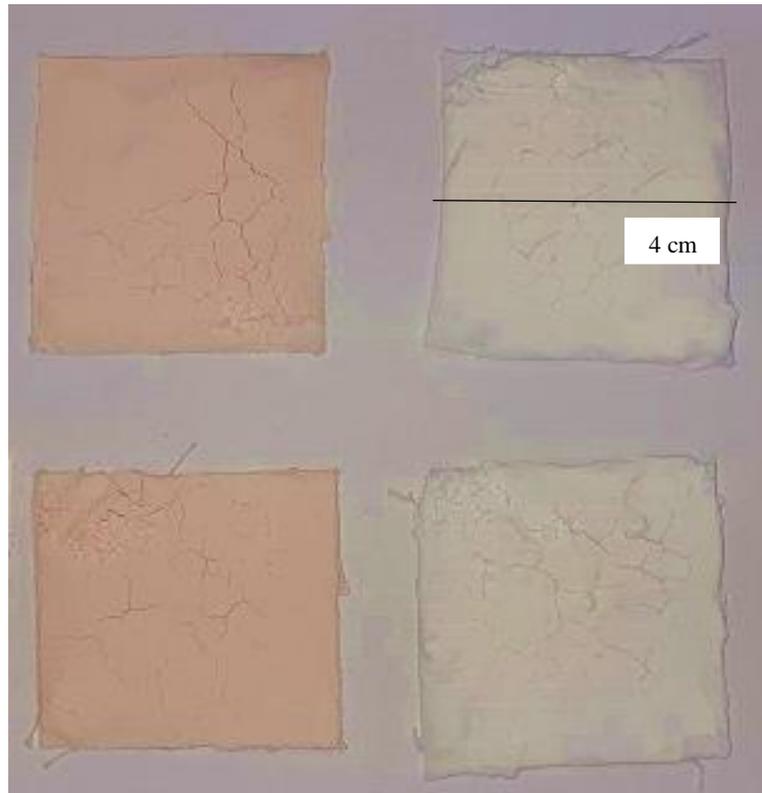
Fonte: Registro da autora.

Nas análises de termografia para o método de aplicação por impregnação tanto o poliéster quanto o algodão apresentaram significativos resultados de barreira térmica quando comparamos os dois suportes. A temperatura para o algodão, quando comparado com o suporte sem microcápsulas, diminui em torno de 4-15 °C, e para o poliéster entre 9-10 °C. Não foram observadas diferenças significativas entre os resultados de comparação dos suportes contendo 1 e 2 g de microcápsulas com e sem núcleo.

Os melhores resultados de termografia para o suporte de algodão foi utilizando o método de impregnação para a aplicação de microcápsulas com e sem núcleo, e para o poliéster os resultados foram significativos nos dois métodos de aplicação, sendo mais relevante quando utilizado o aerógrafo para a aplicação das partículas com e sem núcleo em sua superfície.

Para uma análise complementar do desempenho da propriedade de barreira térmica dos tecidos aumentamos a concentração das micropartículas aplicadas nos suportes. Dessa forma foi preparada uma pasta, aplicada manualmente, contendo em torno de 5 g de microcápsulas e 1 ml da mesma solução utilizada nas outras aplicações. As mesmas condições dos outros testes foram utilizadas, sendo a fonte de calor uma lâmpada dimerizável de 70 W, que irradiou calor aos suportes durante 1 min no mesmo tubo isolante. A seguir, na Figura 58, está apresentado o aspecto final dos suportes após a secagem em dessecador e todos tendo dimensão de 4 x 4 cm.

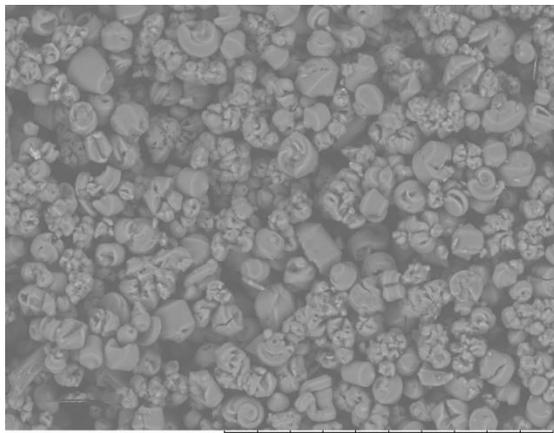
Figura 58 - Aspecto dos suportes após aplicação da pasta contendo 5g de microcápsulas com núcleo (coloração rosa) e sem núcleo.



Fonte: Registro da autora.

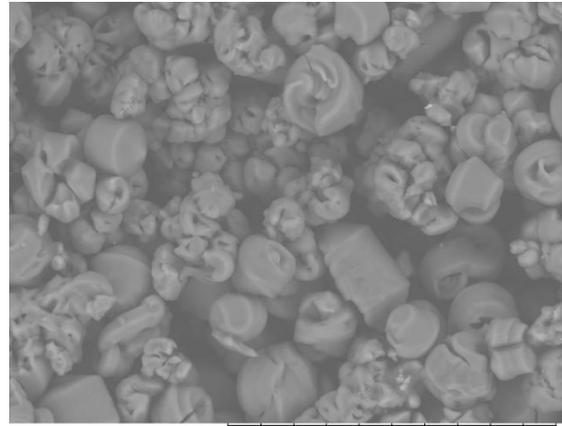
Nas Figuras 59, 60, 61 e 62 mostramos os resultados via MEV da aplicação manual nos tecidos utilizando 5 g de microcápsulas sem e com núcleo de dolomita nos diferentes suportes.

Figura 59 - Algodão com 5g de microcápsulas com núcleo de dolomita: (a) X500 e (b) X1.000.



TM3000_6005 2019/07/15 15:02 HL D4.0 x500 200 um

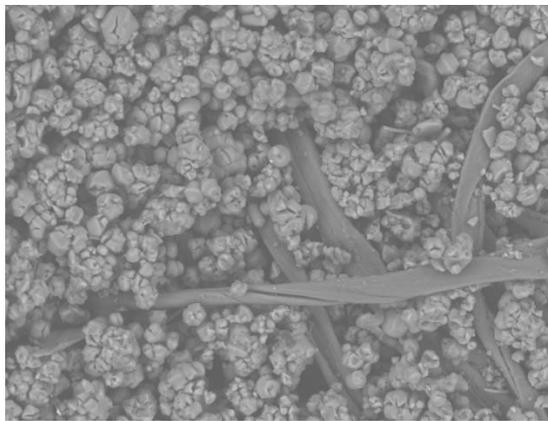
(a)



TM3000_6006 2019/07/15 15:04 HL D4.0 x1.0k 100 um

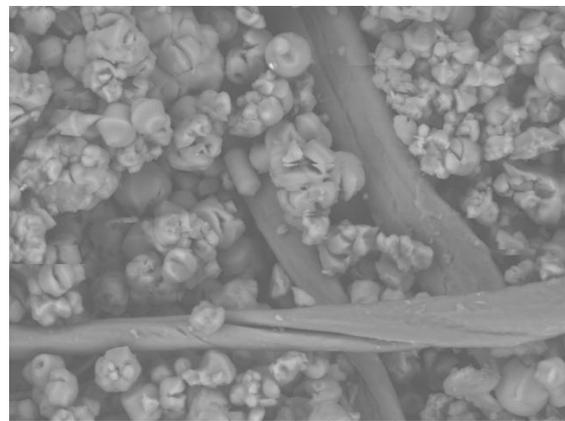
(b)

Figura 60 - Algodão com 5g de microcápsulas sem núcleo de dolomita: (a) X500 e (b) X1.000.



TM3000_6009 2019/07/15 15:16 HL D4.1 x500 200 um

(a)



TM3000_6010 2019/07/15 15:17 HL D4.1 x1.0k 100 um

(b)

Figura 61 - Poliéster com 5g de microcápsulas com núcleo de dolomita: (a) X500 e (b) X1.000.

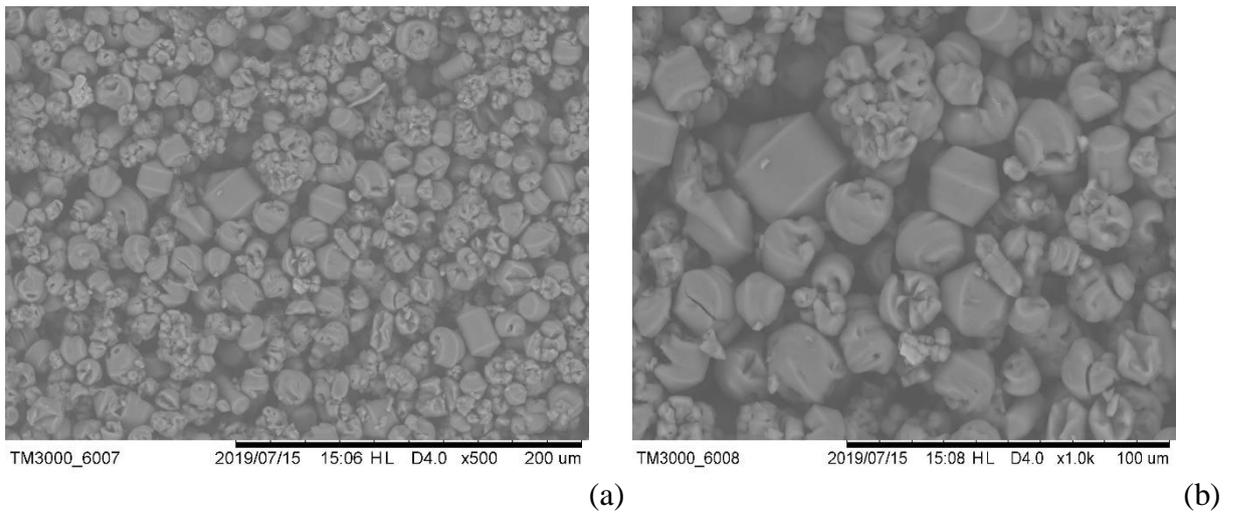
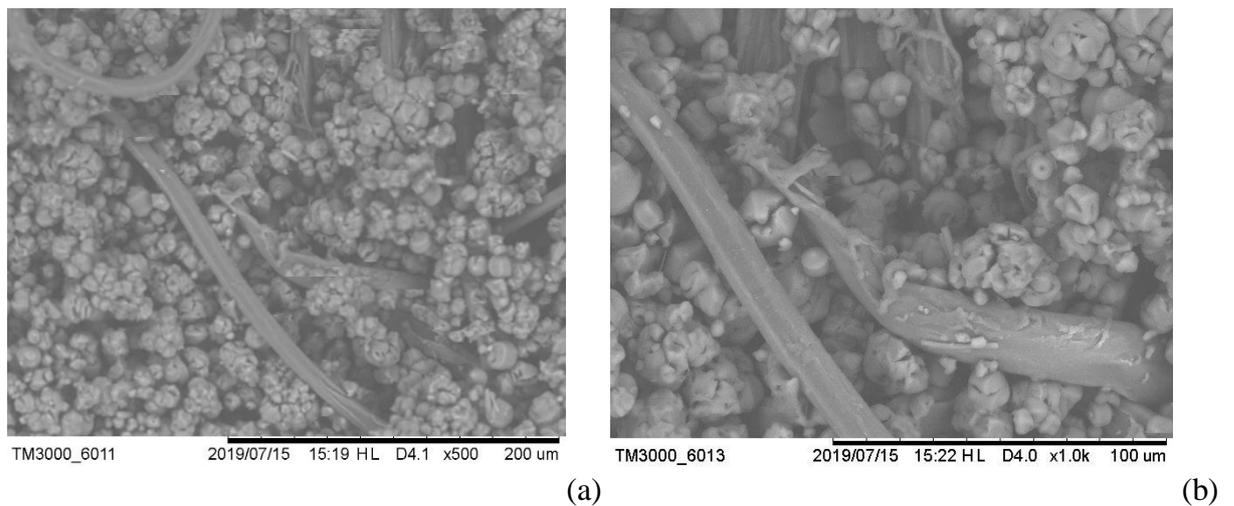


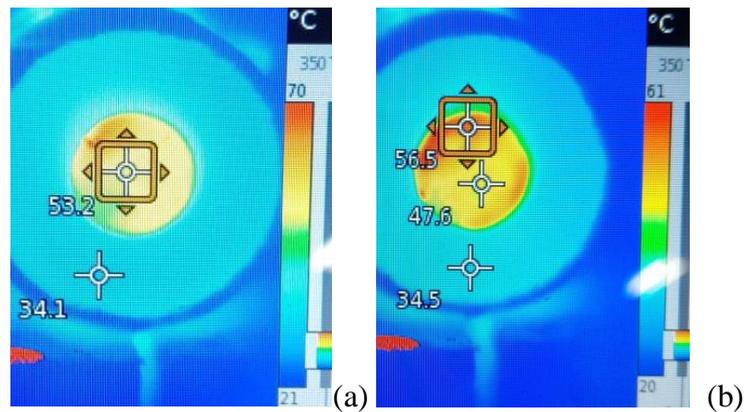
Figura 62 - Poliéster com 5g de microcápsulas sem núcleo de dolomita: (a) X500 e (b) X1.000.



Podemos observar que a quantidade de micropartículas nas tramas dos tecidos é maior quando comparamos com os resultados via MEV dos tecidos contendo 1 e 2 g de microcápsulas com e sem núcleo. As microcápsulas com núcleo estão mais espalhadas pelos tecidos, enquanto que as microcápsulas sem núcleo se apresentam mais aglomeradas nas tramas.

Nas Figuras 63 e 64 temos os resultados de termografia para a aplicação manual nos tecidos.

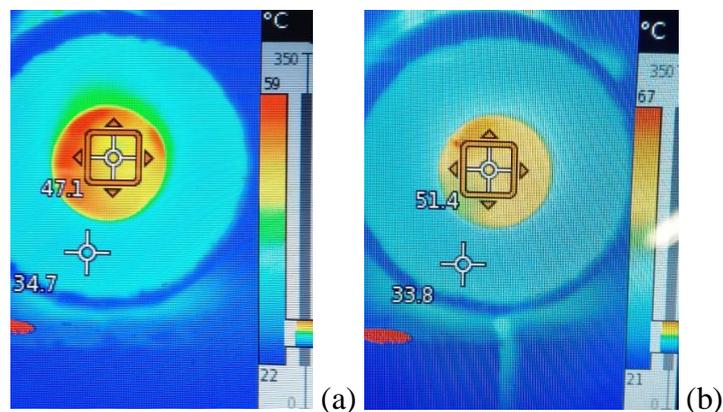
Figura 63 - (a) algodão contendo microcápsulas sem núcleo e (b) poliéster contendo microcápsulas sem núcleo.



Fonte: Registro da autora.

Nota-se que em algumas regiões do centro da imagem (b) tivemos diferentes temperaturas, isso se deve possivelmente ao fato de a distribuição das microcápsulas não estar 100 % homogênea neste suporte.

Figura 64 - (a) algodão contendo microcápsulas com núcleo e (b) poliéster contendo microcápsulas com núcleo.



Fonte: Registro da autora.

Com base nesta aplicação de teste percebemos que ao agregar grande quantidade de microcápsulas aos suportes, neste caso aplicadas manualmente, temos excelentes resultados de barreira térmica com significativa diminuição da temperatura ao final do tempo de 1 min do ensaio. O desempenho das microcápsulas com núcleo foi levemente superior ao das microcápsulas sem núcleo para os dois tipos de tecidos. A temperatura para o algodão, quando comparado com o suporte sem microcápsulas, diminui principalmente em torno de 65-72 °C, e para o poliéster entre 55-60 °C. Através das análises percebemos que para obter melhores resultados a utilização de quantidades superiores a 1 e 2 g de microcápsulas, na solução de aplicação, é preferível, porém mesmo com esta pequena concentração já conseguimos obter a propriedade de barreira térmica nos tecidos.

6 CONCLUSÕES

O método de obtenção de microcápsulas via policondensação sol-gel foi efetivo, sendo uma técnica versátil e simples. Através deste método foram obtidas microcápsulas com e sem núcleo de dolomita com formato irregular e rugosidades aparentes, além de um invólucro cerâmico em ambos os casos, que exige mais técnicas de análise e posterior queima em forno para a determinação de sua composição final. Os diâmetros aproximados das micropartículas sem núcleo são entre 7-14 μm , e as com núcleo variam entre 7-20 μm e possuem maior área superficial. A microencapsulação de dolomita ainda exige mais análises para comprovação de formação de um núcleo bem definido.

Ambas as aplicações, por impregnação e por aerógrafo durante 5 minutos, foram efetivas para uma análise preliminar de uma possível aplicação de microcápsulas cerâmicas como cargas em vestuário utilizado em situações que exigem conforto e barreira térmica. Através da análise via MEV podemos observar a presença de poucas microcápsulas com e sem núcleo ao longo das tramas dos dois tecidos utilizados no trabalho, algodão e poliéster, que obtiveram resultados muito semelhantes, sendo melhor observada a incorporação das partículas quando utilizada uma solução contendo 2g de microcápsulas. As partículas sem núcleo se apresentam mais aglomeradas, e as com núcleo estão mais dispersas nos tecidos.

Na análise para aplicação final como barreira térmica em tecidos, através da utilização da técnica de termografia, os resultados obtidos mostraram que mesmo com pequena quantidade de microcápsulas agregadas aos suportes, obtemos uma considerável barreira térmica. A comparação dos resultados entre os suportes contendo 1 e 2 g de microcápsulas com e sem núcleo foi muito semelhante. Para o método aerógrafo utilizando os suportes contendo microcápsulas (1 e 2 g, com e sem núcleo), o poliéster apresentou melhores resultados de barreira térmica quando comparado com o algodão. Para o método impregnação, utilizando os suportes com as mesmas condições citadas acima, o algodão apresentou melhores resultados quando comparado com o aerógrafo, e o poliéster permaneceu com o mesmo bom desempenho apresentado no aerógrafo. Concluímos que a barreira térmica final é maior quando temos maiores quantidades de microcápsulas aplicadas aos suportes, e que a tecnologia de microencapsulação pode ser explorada para aplicação no segmento têxtil para utilização como aditivos ou cargas na atuação como barreira térmica em tecidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Realizar a análise Termogravimétrica (TGA) das microcápsulas sintetizadas neste trabalho;
- ii. Utilização da rota sol-gel com diferentes proporções de TEOS e Ácido Clorídrico, analisando como isso afetaria a caracterização final das microcápsulas e sua aplicação como barreira térmica em tecidos;
- iii. Análise mais detalhada da influência da quantidade de microcápsulas na solução de aplicação;
- iv. Utilização de outro material de núcleo utilizando a rota sol-gel para aplicação nos suportes utilizados neste trabalho, visando estudar a propriedade de barreira térmica do produto final;
- v. Análise da aplicação em diferentes tempos por aerógrafo e impregnação;
- vi. Estudo de outra aplicação para as microcápsulas cerâmicas com núcleo de dolomita utilizadas neste trabalho.
- vii. Utilizar a técnica de EDS no centro das microcápsulas com núcleo após o corte via FIB, para identificação da composição do material de núcleo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONGI, Jenny.; CIOBANU, Mihaela.; MALUCELLI, Giulio. **Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol–gel processes**, 2011.

AZIZI, Nedra Azizi; CHEVALIER, Yves; MAJDOUB, Mustapha. **Sosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles**, 2014.

BÔNE, Stéphane; VAUTRIN, Claire; BARBESANT, Virginie; TRUCHON, Stéphane; HARRISON, Ian; GEFFROY, Cédric. **Chemical components distribution and morphology of microcapsules of paprika oleoresin by microscopy and spectroscopy**. Microencapsulated Fragrances in Melamine Formaldehyde Resins Popular Scientific Papers Presented by the Division of Industrial Chemistry, 2011.

BANSODE, S.S. *et al.* **Microencapsulation: A review**, 2010.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**, 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.

BUTSTRAEN, Chloé; SALAÛN, Fabien; DEVAUX, Eric. **Sol–gel microencapsulation of oil phase with Pickering and nonionic surfactant based emulsions**, 2015.

CAROSIO, Federico *et al.* **Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric**, 2011.

CHEN, Dan-Qi; WANG, Yu-Zhong; HU, Xiao-Ping; WANG, De-Yi; QU, Ming-Hai; YANG, Bing. **Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate) fabrics**, 2005.

COSTA, Rodolfo Rolim Dalla. **Inserção de microcápsulas no processo de impressão a jato de tinta líquida por sistema termoelétrico**. Dissertação (Dissertação de mestrado PG design) - UFRGS. Porto Alegre, 2013.

DRIESSCHE, Isabel van; HOSTE, Serge. **Encapsulations Through the Sol-Gel Technique and their Applications in Functional Coatings**. An Outlook on Coatings and Paints, 2006.

FU, F.; HU, L. **Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction**, 2017.

GHORI, Salahuddin. **Infrared (IR) Thermography for Condition Monitoring at Q-Chem**. Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium, 2010.

GIANFRANCESCO, Di; **Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations**. Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, 2017.

GHOSH, S.K. **Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley –VCH, 2006.

GUIDO, Emanuela; ALONGI Jenny; COLLEONI, Claudio; BLASIO, Alessandro Di; CAROSIO, Federico; VERELST, Marc; MALUCELLI; ROSACE, Giuseppe. **Thermal stability and flame retardancy of polyester fabrics sol–gel treated in the presence of boehmite nanoparticles**, 2013.

GUNES, O. **Failure modes in structural applications of fiber-reinforced polymer (FRP) composites and their prevention**. Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering, 2013.

HALABE, U. B. **Non-destructive evaluation (NDE) of composites: techniques for civil structures**. Non-Destructive Evaluation (NDE) of Polymer Matrix Composites, 2013.

JAMEKHORSHIDA, Ahmad; SANDRAMELIA, S.M; FARIDB, M. **A review of microencapsulation methods of phase change materials(PCMs) as a thermal energy storage (TES) médium**, 2014.

KASHIQAGI, T.; SHIELDS, JR. Thermal and flammability properties of a silicaepoly (methylmethacrylate) nanocomposite. In: **Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric**, 2011.

KOHLI, Rajiv. **Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces**. Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants, 2012.

LESSAN, F.; MONTAZER, M.; MOGH DAM, M.B. **A novel durable flame-retardant cotton fabric using sodium hypophosphite, nanoTiO₂ and maleic acid**, 2011.

LEWIN, M; TANG, Y. Oxidation Migration cycle in polypropylene-based nano-composites. Macromolecules. In: **Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric**, 2011

LIU, Shan; XU, Feng. **Composite Nanoadsorbents**, 2019.

MARCUZZO, Leciane Cristina. **Obtenção, caraterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando o conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva**. Dissertação (Dissertação de mestrado em PGdesign) - UFRGS. Porto Alegre, 2012.

NELSON, G. **Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles**, 2013.

PAULO, Filipa; SANTOS, Lúcia. **Design of experiments for microencapsulation applications: A review**, 2017.

PEDROTTI JÚNIOR, Sidnei Luiz. **Guia geral sobre microcápsulas** (UFRGS, LDSM), 2012.

PERRIER, Eric; HART, Janice. **Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products**, 2005.

PLACHI, Bruna da Silva. **Determinação das condições críticas de armazenamento de micropartículas de antocianinas da jabuticaba**. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. UFRGS, 2015.

PORRAS-SAAVEDRA, Josefina; ALAMILLA-BELTRAN, Liliana; LARTUNDO-ROJAS, Luis; PEREA-FLORES, Ma. de Jesús; YANEZ-FERNANDEZ, Jorge; PALACIOS-GONZALEZ, E.; GUTIERREZ-LOPEZ, Gustavo. **Food Hydrocolloids**, 2018.

RAO, Bolla G.; REDDY, Benjaram M. **Nanostructures for Novel Therapy**, 2017.

RAY, SS.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. In: **Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric**, 2011.

ROSSI, Wagner Soares. **Estudo de aplicações e testes de durabilidade de microcápsulas em tecidos**. Dissertação (Dissertação de mestrado em PGdesign) - UFRGS. Porto Alegre, 2012.

SAKKA, Sumio. **Handbook of Advanced Ceramics** (Second Edition), 2013.

SHANNAQ, R. Al; FARID, M.M. **Advances in Thermal Energy Storage Systems**, 2015.

SHIWA, M.; KISHI, T. **NDT-based Assessment of Damage: An Overview**. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2005.

SONAWANE, Gunvant H.; SONAWANE, Shirish H. **Applications of Nanomaterials**, 2018.

TANG, Y.; LEWIN, M.; PEARCE, E. Effects of annealing on the migration behavior of PA6/Clay nanocomposites. In: **Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric**, 2011

VASISHT, N.; GAONKAR, A. G.; et al. **Chapter 3 - Applications of Mass and Heat Transfer in Microencapsulation Processes**. Microencapsulation in the Food Industry. San Diego: Academic Press, 2014.

ZHANG, Xiaodong Wang; WU, Dezhen. **Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance**, 2010.