



Centro Tecnológico de Calçado de
Portugal (CTCP)
Rua dos Fundões, Devesa-Velha,
3700-121 São João da Madeira

Desenvolvimento de novos materiais e insertos para calçado

Mário Luís de Castro Gomes Pinho

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

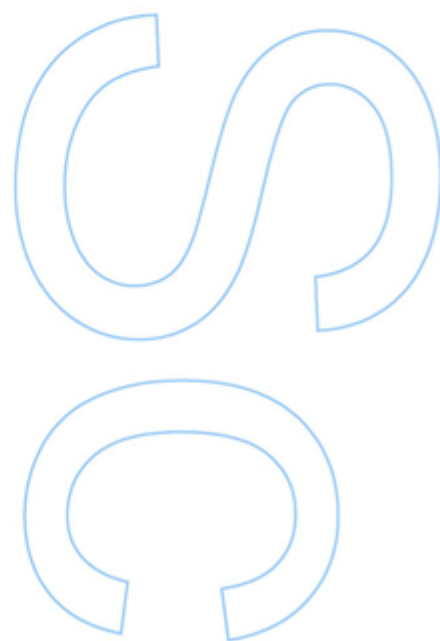
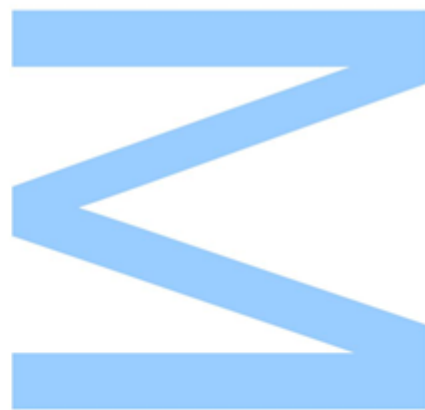
2018/2019

Orientador

Carlos Manuel de Melo Pereira, Professor Auxiliar, FCUP

Coorientador

Maria José Pinto Ferreira, Diretora de Investigação e Qualidade, CTCP



Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Doutor Carlos Pereira, pelo apoio científico e pela liberdade concedida no percurso deste trabalho.

À minha orientadora local, Doutora Maria José Ferreira, pela oportunidade de trabalhar num projeto com o CTCP.

À equipa incansável do CTCP, que sempre me apoiou no que podia e não podia. Em especial, um agradecimento à Daniela Sousa, à Sofia Capela e à Catarina Pinho pela amizade e braços abertos com que me receberam.

Aos investigadores dos laboratórios da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, onde trabalhei, por todo o auxílio e experiência científica. Em especial, à Renata Costa, Paula Fernandes e José Ribeiro pelo ambiente caloroso que me proporcionaram.

Aos meus colegas e amigos, pelo apoio moral e pela paciência que tiveram comigo ao longo do meu percurso académico. Em especial, destaco o carinho e os conselhos da Ana Lima, da Joana Nogueira e da Elisa Alves.

À minha família, por me ensinarem, nutrirem e por nunca desistirem de mim. Sem eles não seria quem sou hoje nem teria chegado a onde estou.

Ao Ricardo Melo, por ser o meu pilar de força e garra e por tudo o que não posso expressar por palavras.

Resumo

Um dos objetivos deste trabalho foi a otimização de um tratamento de superfície de uma borracha de estireno-butadieno (SBR) com plasma de ar à pressão atmosférica (plasma frio) de forma a aumentar a sua adesão a colas. No contexto industrial atual, o tratamento mais utilizado consiste na aplicação de compostos orgânicos clorados (halogenação), que pode ser um risco para o ambiente. É também considerado um tratamento demoroso e de baixa reprodutibilidade. A utilização de plasma frio com fonte atmosférica foi proposta neste trabalho para o tratamento de superfícies de borracha, de forma a tentar ultrapassar os problemas mencionados e por ser relativamente fácil de incorporar nas linhas de produção industrial.

Neste trabalho foram estudadas as transformações químicas que se dão numa superfície de borracha de Neolite® após um tratamento com halogenante, utilizando a técnica de ATR-FTIR, onde se observou uma ativação, oxidação e funcionalização da mesma. O tratamento com plasma frio foi iniciado no mesmo tipo de borracha, tendo aumentado a adesão das superfícies a uma cola de poliuretano. Durante este procedimento, foi realizada uma otimização dos valores das variáveis estudadas, de forma a maximizar a qualidade da adesão. Estas variáveis foram a distância do feixe de plasma à superfície de tratamento e a velocidade que o mesmo percorreu durante o procedimento. Esta otimização seria utilizada posteriormente em solas industriais de borracha, mas devido a uma avaria na fonte de plasma o trabalho foi suspenso.

O outro objetivo consistiu no desenvolvimento de materiais termocrómicos, de forma a serem aplicados em insertos para calçado de segurança inteligente. A mudança de cor serve de indicação ao utilizador no caso de ocorrerem variações extremas de temperatura, como por exemplo se o mesmo entrar em contacto com superfícies perigosamente quentes. Numa primeira abordagem, foi obtido um material termocrómico comercial denominado de Chromazone® Free Flowing. O material foi estudado por ATR-FTIR, tendo-se encontrado fortes evidências que se tratava de um sistema termocrómico de três componentes microencapsulado. Foi realizada uma tentativa de incorporação deste material numa matriz de poliuretano termoplástico (TPU) e foram realizados testes de desempenho aos compósitos produzidos, tendo sido efetuados ensaios de dureza, abrasão, massa volúmica e condução térmica utilizando as normas ISO 2781:2008, EN 13521:2001, EN 12770:1999, ISO 868:2003(E). Ainda, foi produzido um outro sistema termocrómico de três componentes com temperatura de viragem ajustável e foram realizados ensaios da sua encapsulação com sílica, através do método sol-gel, para uma futura incorporação em materiais poliméricos.

Abstract

Solvent-chlorination is widely used as an industrial surface treatment to increase adhesion of rubber materials to adhesives, which uses harmful solvents. In this work, an optimization of a surface treatment of a styrene-butadiene rubber (SBR) with air atmospheric pressure plasma was made. This technique has been shown to improve this property and it's considered to be easy to incorporate in industrial production. Furthermore, it's a more environmentally friendly treatment since it's solvent-free.

In this work, the chemical reactions on a Neolite[®] surface after a solvent-chlorination treatment were evaluated with ATR-FTIR technique. Activation, oxidation and functionalization of the surface was observed. A cold plasma treatment was performed on the same type of rubber surface resulting in an increase of rubber adhesion to a polyurethane adhesive. This process was optimized in order to find the best values for the variables studied that resulted in the best quality of adhesion. These variables were the plasma distance from the rubber surface and the speed of treatment along it. This optimization was intended to be used as a guideline for the same treatment in soles. However due to a breakdown on the plasma source, the work was suspended.

Another objective of this work was to develop thermochromic materials to be incorporated in soles to create smarter and safer footwear products. The colour change serves as a visual warning to the wearer in case of extreme changes in temperature (contact with dangerously hot surfaces for instance). A commercial thermochromic material known as Chromazone[®] Free Flowing (CZFF) was obtained in the beginning of this study. This material was analysed using the technique ATR-FTIR, finding strong evidences which led to the belief it was a microencapsulated chemical system of 3 components. CZFF was incorporated in a thermoplastic polyurethane rubber (TPU) and performance tests were conducted analysing the hardness, abrasion, density and thermic conductivity with the procedures described in the norms ISO 2781:2008, EN 13521:2001, EN 12770:1999, ISO 868:2003(E). Furthermore, a thermochromic system was also developed in order to produce a thermochromic material with adjustable colour change temperature. Attempts at its encapsulation with silica using the sol-gel method, in order to incorporate it in polymeric matrices, were accomplished.

Índice

Agradecimentos.....	III
Resumo	IV
Abstract	V
Lista de tabelas.....	4
Lista de figuras	6
Abreviaturas	10
1. Introdução.....	13
1.1. Motivação e âmbito da dissertação.....	13
1.2. Enquadramento do local de estágio.....	13
1.3. A química no calçado	14
1.4. Objetivos e descrição do problema científico	17
1.5. Estrutura da dissertação	17
1.6. Referências	18
2. Tratamento de superfícies de borracha com plasma de ar à pressão atmosférica	20
2.1. Estado da arte e motivação	20
2.2. Fontes de plasma e descrição do equipamento usado	23
2.3. Procedimento experimental	26
2.3.1. Preparação dos provetes para colagem, tratamentos superficiais e estudo superficial químico	26
2.3.2. Ensaio de descolagem.....	27
2.4. Resultados experimentais.....	29
2.4.1. Calibração da velocidade do braço robótico	29
2.4.2. Ensaio de descolagem do tratamento com halogenante	31
2.4.3. Estudo das transformações químicas superficiais após tratamento com halogenante	32
2.4.4. Ensaio de descolagem do tratamento com APP	36

2.5.	Conclusões e perspetivas futuras	39
2.6.	Referências	40
3.	Desenvolvimento de materiais termocrómicos	44
3.1.	Conceitos introdutórios e motivação	44
3.2.	Estado da arte	46
3.2.1.	Mecanismos reversíveis utilizados nos materiais termocrómicos orgânicos	46
3.2.1.1.	Importância da conjugação	46
3.2.1.2.	Alterações na estrutura cristalina	47
3.2.1.3.	Alterações isoméricas	49
3.2.1.4.	Pares intermoleculares com transferência eletrónica em sistemas ternários com corante halocrómico	50
3.2.2.	Encapsulação de materiais termocrómicos orgânicos	54
3.2.2.1.	Importância da encapsulação e aspetos gerais dos métodos mais utilizados	54
3.2.2.2.	Emulsões e importância do tensioativo	56
3.2.2.3.	Encapsulação de PCM's com SiO ₂	57
3.3.	Incorporação de um material termocrómico comercial em polímeros	60
3.3.1.	Análise de grupos funcionais do CZFF	61
3.3.2.	Preparação dos materiais poliméricos com e sem incorporação de CZFF	66
3.3.3.	Análise de massa volúmica	70
3.3.4.	Análise de condutividade térmica	72
3.3.5.	Análise de abrasão	76
3.3.6.	Análise de dureza	78
3.3.7.	Discussão de resultados e conclusões	81
3.4.	Desenvolvimento de sistemas termocrómicos encapsulados	83
3.4.1.	Preparação e estudo de sistemas termocrómicos ternários	84
3.4.2.	Encapsulação com SiO ₂ de sistemas termocrómicos ternários	90
3.4.2.1.	Procedimento A	90

3.4.2.2.	Resultados e discussão do procedimento A	91
3.4.2.3.	Procedimento B	95
3.4.2.4.	Resultados e discussão do procedimento B	96
3.4.2.5.	Procedimento C	100
3.4.2.6.	Resultados e discussão do procedimento C	101
3.4.2.7.	Procedimento D, resultados e discussão	103
3.4.2.8.	Procedimento E	104
3.4.2.9.	Resultados e discussão do procedimento E	105
3.4.2.10.	Discussão final dos procedimentos de encapsulação	108
3.5.	Referências	110
4.	Conclusão	118
Anexos		120

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Medições e tempo médio necessário para o braço robótico percorrer um determinado percurso, cálculo da velocidade, velocidades previstas por interpolação através de um ajuste polinomial de grau 3 das velocidades percentuais e métricas e respetivos erros relativos.	29
Tabela 2.2 - Coeficientes r^2 e χ^2 obtidos a partir das funções ajustadas e dos resultados experimentais, calculados com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2018 através do uso das funções “PROJ.LIN” e “TESTE.CHIQ”	30
Tabela 2.3 - Resultados dos ensaios de descolagem utilizando provetes não tratados.	31
Tabela 2.4 - Resultados dos ensaios de descolagem utilizando provetes tratados com halogenante.....	31
Tabela 2.5 - Correspondência das bandas dos espectros infravermelhos da figura 2.10 ao tipo de vibração e grupo responsável, de acordo com a literatura.....	35
Tabela 2.6 - Resultados dos ensaios de descolagem após tratamento com APP com diferentes variáveis experimentais. A amarelo estão representados os ensaios com valores de adesão inferiores a 5 N/mm.....	36
Tabela 2.7 – Teste C de Cochran aplicado às variâncias dos resultados da tabela 2.6.	37
Tabela 2.8 – ANOVA de fator duplo com repetição para um nível de significância de 0,05 e distribuição F unilateral dos ensaios de descolagem após tratamento com APP.	38
Tabela 2.9 – Comparação genérica da precisão dos resultados de colagem, utilizando o teste F.....	39
Tabela 3.1 – Função e exemplos típicos dos componentes dos sistemas termocrómicos ternários.....	51
Tabela 3.2 – Exemplos da literatura de solventes utilizados nos sistemas termocrómicos ternários com as suas respetivas temperaturas de fusão.	53
Tabela 3.3 - Valores HLB de alguns tensioativos comuns ou relevantes para este trabalho.....	57
Tabela 3.4 - Informações do certificado de análise do fornecedor do Chromozone® Free Flowing Powder.	61
Tabela 3.5 - Bandas dos espectros infravermelhos do tridecanol, obtido na base de dados SDBS, correspondidas às do espectro de CZFF, obtido experimentalmente, indicando os grupos funcionais a que correspondem e as diferença entre os seus números de onda.	64

Tabela 3.6 - Bandas do espectro infravermelho do bisfenol A, obtido na base de dados SDBS, correspondidas às do CZFF, obtido experimentalmente, indicando a diferença entre os seus números de onda.....	65
Tabela 3.7 - Teste de dissolução dos polimeros TPU e SEBS em diferentes solventes.	67
Tabela 3.8 – Dimensões e quantidades de materiais utilizados nos provetes preparados para a caracterização.	69
Tabela 3.9 – Pesagens para a obtenção do resultado (também apresentado) da análise de massa volúmica para amostras de TPU+CZFF 0% e TPU+CZFF 5%.	72
Tabela 3.10 – Últimos 6 conjuntos de leituras dos discos 1-4 conseguidas durante a análise de condutividade térmica para cada filme de TPU com incorporação de CZFF.	74
Tabela 3.11 - Cálculo da condutividade térmica de cada conjunto de leituras, média e desvios padrões destes valores, assim como respetivos testes estatísticos F e t.	76
Tabela 3.12 - Resultados da análise de abrasão, indicando-se a massa relativa e volume perdidos.....	78
Tabela 3.13 - Resultados da dureza de Shore A e análise respetiva com os testes estatísticos t e F.....	80
Tabela 3.14 – Quantidades precisas dos componentes das emulsões e proporções dos STT's utilizados nos ensaios do procedimento A.	90
Tabela 3.15 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento B.....	95
Tabela 3.16 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento C.	100
Tabela 3.17 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento D.	103
Tabela 3.18 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento E.....	105

Lista de figuras

Figura 1.1 – Esquema que evidencia os componentes principais do calçado. Legenda: (1) Corte; (2) palmilha; (3) biqueira; (4) atacadores; (5) língua; (6) sola; (7) contraforte; (8) sola intermédia; (9) sola exterior.....	14
Figura 1.2 – Representação mais comum das estruturas químicas dos polímeros mais utilizados para solas de calçado.	16
Figura 2.1 - Imagens SEM típicas da superfície de SBR (x2000) antes e após tratamento, com plasma de ar conduzido à pressão atmosférica.....	21
Figura 2.2 - Esquema de funcionamento de um DBD.	23
Figura 2.3 - Tratamento de um material enrolado numa linha industrial com plasma de fonte DBD.	24
Figura 2.4 - Representação do funcionamento típico de fontes de APPJ com geração de plasma a partir de uma única fonte de gás (A) e a mesma operação mas com injeção de uma substância precursora no fim do tubo dielétrico (B).....	24
Figura 2.5 - Fotografias da fonte de APPJ acoplada a um braço robótico, utilizado neste trabalho, durante o tratamento (A) e durante a rotação dos eixos do braço que se encontram assinalados a vermelho (B).	25
Figura 2.6 - Provete de borracha típico utilizado nos ensaios preliminares de tratamento.	26
Figura 2.7 - Esquema do processo de descolagem realizado, conhecido como teste <i>T-peel</i>	28
Figura 2.8 - Curva típica obtida dos ensaios de descolagem que demonstra a força de separação registada ao longo do comprimento de provete destacado (método <i>T-peeling</i>).....	28
Figura 2.9 – Relação da velocidade métrica em função da velocidade percentual do braço robótico e ajuste polinomial de grau 3 desta relação.....	30
Figura 2.10 – Regiões relevantes dos espectros de absorvância infravermelho (A, B e C), obtidos por ATR-FTIR dos provetes: não tratado (preto) e analisados após 30 min (vermelho) e 50 min (azul) de tratamento convencional.	34
Figura 2.11 - Representações 3D com revelo dos ensaios de descolagem dos provetes tratados com APP em função das variáveis de distância da ponta de plasma à superfície e a velocidade do braço que a ela esteve acoplado.....	37
Figura 3.1 – Efeito do aumento da conjugação na lacuna energética das orbitais HOMO e LUMO observado nas moléculas eteno e isopreno.	47

Figura 3.2 – 2,3-bis(feniletênio)-5,6-dicianopirazina: (A) estrutura molecular; (B) fotografias da sua mudança de cor quando o cristal é aquecido numa região pontual.	48
Figura 3.3 – Transição estereoisoméria do um polímero poli(3-docosoxi-4-metiltiofeno) com a temperatura.....	48
Figura 3.4 - Esquema de classificação de isómeros.	49
Figura 3.5 - Transição tautomérica da salicilidina-anilinas (adaptada com autorização da literatura).	50
Figura 3.6 - Halocromismo da CVL e diferentes formas de ressonância.	51
Figura 3.7 - Interação da CVL com o bisfenol A responsável pela mudança de cor do corante.....	51
Figura 3.8 - Representação esquemática do termocromismo do sistema CVL e OG em octadecanol com uma proporção molar respetiva de 1:2:110.	52
Figura 3.9 - Representação esquemática do termocromismo do sistema CVL e OG em octadecanol com uma proporção molar respetiva de 1:6:25.	53
Figura 3.10 - Mecanismos de hidrólise e polimerização de organosilanos catalisados nos meios ácido e alcalino.....	59
Figura 3.11 - Esquema de encapsulação com sílica de um PCM emulsionado com CTAB em água/etanol e catalisado com NH ₃	59
Figura 3.12 - Fotografia do pó termocrómico CZFF numa superfície branca e numa superfície preta.	60
Figura 3.13 - Comportamento termocrómico reversível do CZFF em dispersão.	61
Figura 3.14 - Espectro infravermelho obtido por ATR-FTIR do CZFF, onde a vermelho está identificado o local das bandas de tridecanol, a azul as de bisfenol A e a preto as da resina de epóxi. Estão também atribuídos os grupos funcionais às bandas que se considerou serem referentes ao material encapsulante.	62
Figura 3.15 - Grãos de TPU utilizados na preparação de provetes.	67
Figura 3.16 - Fotografia de um filme de CZFF ≈2% (w/w) incorporado em TPU.	70
Figura 3.17 - Fotografia de dois provetes de CZFF incorporado em TPU utilizados nos testes de abrasão e dureza.....	70
Figura 3.18 - Esquema de um picnómetro.	71
Figura 3.19 - Representação esquemática do instrumento utilizado na análise de condutividade térmica.	73
Figura 3.20 - Representação esquemática do abrasímetro.....	77
Figura 3.21 - Representação esquemática do durómetro de Shore A com respetivas medições relevantes dos seus componentes.....	80

Figura 3.22 - Esquema das redes poliméricas formadas nos provetes de TPU + CZFF.	82
Figura 3.23 – Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, EG e hexadecanol na proporção de 1:1:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida à temperatura de 60 °C.	85
Figura 3.24 – Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, EG e hexadecanol na proporção de 1:25:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida à temperatura de 60 °C.	86
Figura 3.25 - Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, OG e hexadecanol na proporção de 1:1:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida.	87
Figura 3.26 - Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, OG e hexadecanol na proporção de 1:25:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida. ..	87
Figura 3.27 - Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, LG e hexadecanol na proporção de 1:6:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida.	88
Figura 3.28 - Transição de fase da mistura termocrómica com EG e proporção 1:1:100 analisada por DTA.	89
Figura 3.29 - Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do STT preparado com EG e proporção 1:1:100.	89
Figura 3.30 - Espetros infravermelhos do hexadecano e dos ensaios 1 e 2.	91
Figura 3.31 – Espetro infravermelho do ensaio 3.	92
Figura 3.32 - Fotografias SEM do precipitado do ensaio 5: menos ampliada (A), região ampliada do círculo vermelho com respetivos espetros EDS (B) e região Z1 ampliada com algumas medições dos tamanhos das partículas (C).	94
Figura 3.33 - Espetros infravermelhos do ensaio 8 e dos componentes da mistura termocrómica.	96
Figura 3.34 - Espetros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 12 e dos componentes do STT.	98
Figura 3.35 - Fotografias SEM do precipitado do ensaio 7 (A), região ampliada sem (B) e com medições dos tamanhos das partículas (C).	99
Figura 3.36 - Espetros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 14 e dos componentes do STT.	101
Figura 3.37 - Termocromismo do ensaio 25 antes (A) e após aquecimento a 70 °C (B).	105
Figura 3.38 - Espetros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 25 e dos componentes do STT.	106

Figura 3.39 - Espetros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 26 e dos componentes do STT..... 107

Figura 3.40 - Imagens AFM topográficas em superfície de carbono vítreo sem amostra (A) e com amostra (B)..... 108

Abreviaturas

AFM – Microscopia de Força Atómica

ANOVA – Análise de Variância

APP – Plasma à Pressão Atmosférica

APPJ – Jato de Plasma à Pressão Atmosférica

APTES – 3-Aminopropiltietoxisilano

ATR-FTIR - Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamónio

CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

CVL – Cristal Violeta Lactona

CZFF – ChromaZone Free Flowing

D – Diâmetro dos discos de Lees

DBD – Descarga de uma barreira dielétrica

DLS – Difusão dinâmica de luz

DTA – Análise Térmica Diferencial

EDS – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

EG – Galato de Etilo

EVA – Etileno Acetato de Vinilo

H – Altura dos discos de Lees

HLB – Balanço Hidrofílico e Lipofílico

HOMO – Orbital Molecular de Maior Energia Ocupada

LG – Galato de Laurilo

LPP – Plasma a baixas pressões

LUMO – Orbital Molecular de Menor Energia Desocupada

m – Massa média perdida de uma amostra no abrasímetro

M – Massa perdida relativa de uma amostra utilizada no abrasímetro

MS – Espectroscopia de massa

NMR – Ressonância magnética nuclear

O/W – Óleo em água

ODG – Galato de octadecilo

OG – Galato de Octilo

PA – Poder abrasivo médio do abrasímetro

PA₀ – Poder abrasivo nominal de acordo com a norma EN 12770:1999

PCM – Material de Mudança de Fase

S – Espessura dos filmes utilizados na análise de condutividade térmica

S - Poder abrasivo médio do abrasímetro

S₀ - Poder abrasivo nominal de um abrasímetro de acordo com a norma EN 12770:1999

SBR – Borracha Estireno-Butadieno

SBS – Borracha Estireno-Butadieno-Estireno

SDBS – Dodecilbenzenosulfonato de Sódio

SDS – Dodecilsulfato de Sódio

SEBS – Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno

SEM – Microscopia de Varrimento Eletrónico

STT – Sistema Ternário Termocrómico

TA - Tensioativo

TEOS – Tetraetilortosilicato

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetraidrofurano

TPU – Poliuretano Termoplástico

UV/Vis. – Ultravioleta/Visível

1. Introdução

1.1. Motivação e âmbito da dissertação

Nas últimas duas décadas a indústria do calçado português tem sofrido transformações drásticas e vigorosas. Atualmente, mais de 95% da produção de calçado é exportado e vendido em mais de 150 países, tendo sofrido um aumento de 50 % apenas na última década [1]. Desde 2010, mais de 200 empresas em Portugal nasceram nesta área, o que corresponde à criação de 6529 postos de trabalho, à produção de mais de 84 milhões pares de sapatos e quase 2.000 milhões de euros em calçado exportado [2].

A produção de calçado é altamente concentrada em dois pontos do país, sendo o primeiro nos concelhos de Felgueiras e Guimarães, e o outro nos de Santa Maria da Feira, Oliveira de Azeméis e São João da Madeira. Ambos os pontos estão localizados no norte do país e distanciados por apenas a 60 km de distância, contando com mais de 75% de toda a empregabilidade do setor. Devido à proximidade, as empresas têm acesso a uma abrangente gama de serviços e materiais necessários para os processos de produção, o que consiste numa vantagem geográfica [3].

Apesar do grande progresso conquistado por este setor, a indústria do calçado em Portugal procura tornar-se líder mundial. Para tal, é necessário existir uma contínua inovação e sofisticação dos produtos, dos materiais, de todo o processo de produção fabril e dos modelos de negócio. FOOTure 2020 é o plano estratégico do *cluster* do calçado português e prevê o investimento de 160 milhões de euros até 2020 nas áreas da inovação, internacionalização e qualificação [1, 2]. Com estes conceitos assentes, pretende-se realizar este trabalho de investigação como um contributo para modernizar a indústria do calçado, tornando-a num setor mais seguro para os trabalhadores fabris e atrativo para os consumidores.

1.2. Enquadramento do local de estágio

Fundado em 1986, o centro tecnológico do calçado de Portugalⁱ (CTCP), tem como principal objetivo a promoção da formação técnica e tecnológica dos recursos humanos das empresas do setor do calçado. Para promover o âmbito em questão, o

ⁱ CTCP, Apresentação, <https://www.ctcp.pt/ctcp.asp?idmp=NQ==&idms=MTIx18>. (acedido em 19/02/19)

CTCP tem disponíveis laboratórios de controlo de qualidade e projetos de investigação aplicada a novos materiais, equipamentos e processos. O Centro Tecnológico do Calçado de Portugal pertence a uma rede de mais 50 parceiros, que incluiu universidades, empresas e organizações científicas e tecnológicas, responsável pelo suporte e desenvolvimento da indústria [1, 2]. Foi nesta instituição que uma parte do trabalho se realizou.

1.3.A química no calçado

O calçado é composto por vários componentes (figura 1.1), sendo os principais o corte e a sola, podendo este último ser dividido em sola intermédia (*mid sole*) e exterior (*outer sole*)ⁱⁱ. O corte é o componente que protege e cobre toda a extensão superior do pé. Este, está assente na palmilha que se encontra sob a sola. A sola intermédia tem normalmente uma baixa densidade de forma a manter o sapato leve e confortável. Sobre esta, e em contacto com o chão, está a sola exterior, muito importante para a resistência e flexibilidade do sapato. Em grande parte do calçado, não está presente uma sola intermédia, sendo toda a sola uma só peça [4].



Figura 1.1 – Esquema que evidencia os componentes principais do calçadoⁱⁱⁱ. Legenda: (1) Corte; (2) palmilha; (3) biqueira; (4) atacadores; (5) língua; (6) sola; (7) contraforte; (8) sola intermédia; (9) sola exterior.

ⁱⁱ Shoe guide, https://www.shoeguide.org/shoe_anatomy/ (acedido em 27/08/19)

ⁱⁱⁱ A. Oshiro, Imagem. <https://bodout.com.br/melhor-tenis-para-corrida-iniciantes> (acedido em 19/02/19).

O primeiro material a ser utilizado para a construção da sola foi o couro, continuando a ser utilizado nos dias de hoje em calçado formal [4]. No entanto, a indústria utiliza atualmente, e mais frequentemente, materiais de borracha, devido ao seu preço inferior e melhores propriedades mecânicas [4]. Muitas vezes, quando é referido o termo borracha subentende-se que se trata de borracha natural, distinguindo-se da borracha sintética^{iv}. Outras vezes, o termo surge para designar borrachas constituídas por polímeros elastómeros, sendo estas moldáveis e pegajosas [5]. A definição de borracha é na verdade mais vasta do que apenas a borracha natural e os polímeros elastómeros, ainda que esta possa variar ligeiramente de fonte para fonte. Genericamente, entende-se por borracha um material composto por polímeros elastómeros ou elastómeros termoplásticos (TPE's)^{iv,v} [4].

A borracha natural (NR), a primeira borracha a ser utilizada na construção de solas, é composta maioritariamente por *cis*-1,4-poliisopreno^{vi}. No entanto, na atualidade são maioritariamente utilizados polímeros sintéticos^v [4], sendo os mais comuns o estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), o isopreno sintético (IR), o acrilonitrílio-butadieno (NBR), etileno acetato de vinilo (EVA), poliuretano termoplástico (TPU) e o estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS). Na indústria, as solas de borracha são produzidas a partir de polímeros moldados com técnicas extrusivas. As representações estruturais^{vii,viii,ix} [6, 7] dos polímeros anteriores estão representadas na figura 1.2.

As solas são industrialmente coladas ao resto do sapato com colas específicas, podendo ser baseadas em poliuretano [8] ou policloropreno [9]. Estas são utilizadas como alternativa ao processo artesanal de coser e pregar as diferentes partes do calçado [10]. No entanto, os materiais de borracha sintética apresentam naturalmente pouca adesão às colas industriais [8, 11, 12-14] o que constitui um problema. Para o contornar, o método mais comum consiste no tratamento químico da superfície das solas com halogenantes [15, 16] para promover a sua afinidade com as colas. O halogenante mais comum é o ácido tricloroisocianúrico [16-18], que provoca a cloração

^{iv} M.M. Gomes, Introdução aos Polímeros, Elastómeros e Borrachas, <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>. (acedido em 01/03/19)

^v M. Caetano, Borracha. <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/aplicacoes/calçado/materiais-para-o-fabrico-de-calçado/borracha/>. (acedido em 06/03/19)

^{vi} M.M. Gomes, Borracha Natural (NR), <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>. (acedido em 06/03/19)

^{vii} C.R.o.t. Web, <http://polymerdatabase.com/>. (acedido em 07/03/19)

^{viii} M.M. Gomes, <http://www.rubberpedia.com>. (acedido em 07/03/19)

^{ix} SpecialChem, <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/thermoplastic-polyurethanes-tpu> (acedido em 27/08/19)

das superfícies, resultando na formação de ligações C=O e C-Cl e, assim, num aumento de polaridade e energia superficial.

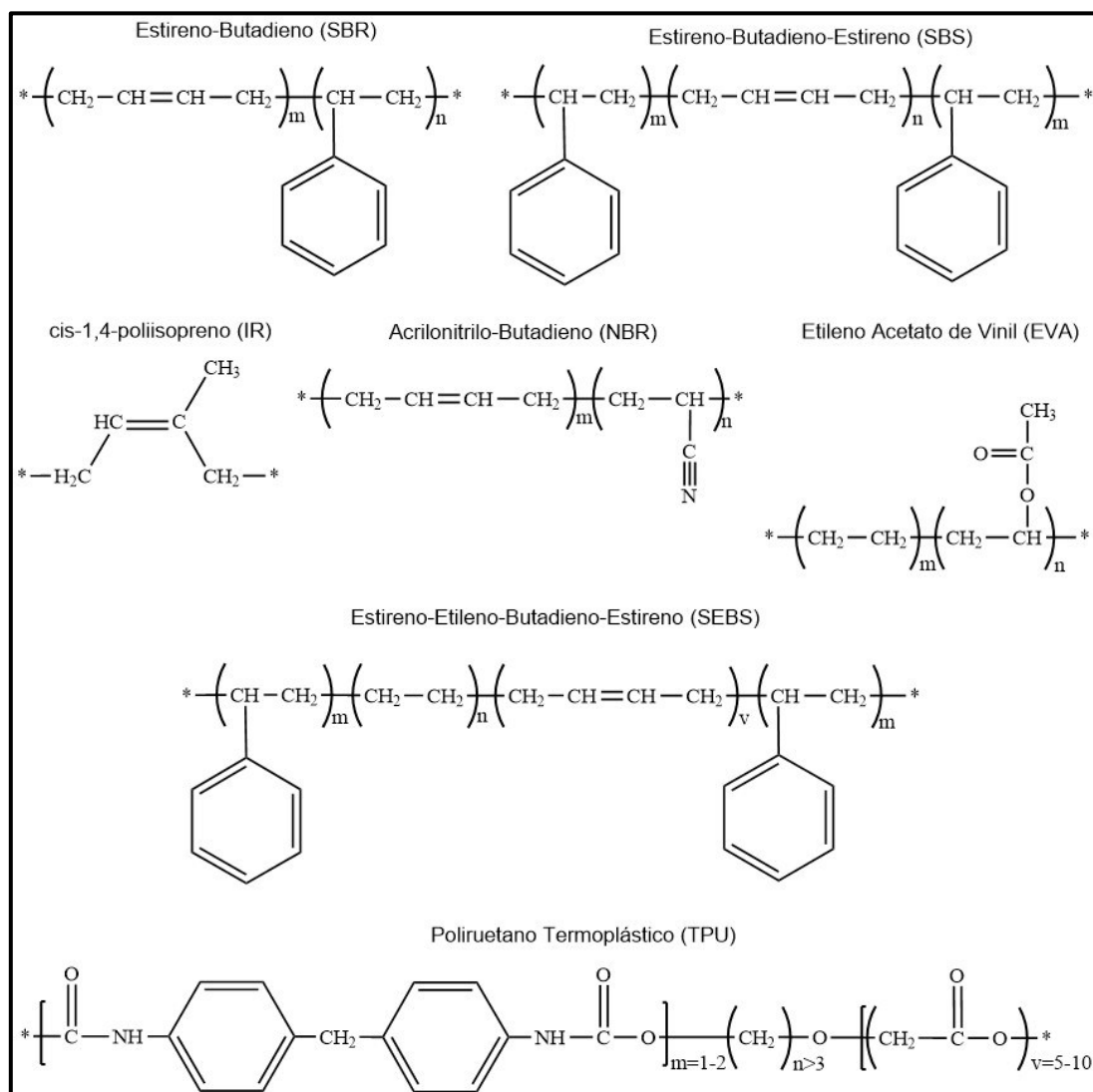


Figura 1.2 – Representação mais comum das estruturas químicas dos polímeros mais utilizados para solas de calçado.

Os agentes halogenantes utilizados encontram-se geralmente dissolvidos em solventes orgânicos e a sua manipulação pode ser perigosa para o ambiente [18]. Ainda, a sua eficiência depende de tempos de espera longos após aplicação do tratamento (no mínimo 30 min), sendo, considerado um processo de baixa reprodutibilidade [18]. Na atualidade, foram propostos métodos alternativos de tratamento de superfície, nomeadamente o uso de descarga corona [18, 19], radiação UV [13, 14, 20] e plasma [15, 21-24].

1.4. Objetivos e descrição do problema científico

Pretende-se contribuir para a validação de uma proposta de tratamento superficial com plasma de ar à pressão atmosférica para promover a adesão de borrachas a colas industriais. Este processo evita o uso de halogenantes, que é o método de tratamento superficial mais comum, sendo uma alternativa mais amiga do ambiente.

O outro objetivo deste trabalho foi contribuir para a inovação da aparência do calçado, desenvolvendo materiais termocrómicos inteligentes. Pretende-se que estes possam ser incorporados em materiais de borracha para insertos de calçado, de forma a que a mudança de cor seja indicativa ao utilizador de variações de temperatura extremas. Assim, torna-se possível a construção de calçado de segurança inteligente para, por exemplo, bombeiros. Espera-se que com estes pontos seja possível contribuir para a promoção da liderança de Portugal na indústria do calçado.

1.5. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada em três capítulos que se focam no enquadramento e na investigação científica em volta do tema, e num capítulo final dedicado à conclusão do trabalho. O capítulo atual destina-se à apresentação do tema, motivações, objetivos e alguns aspetos gerais da química utilizada na indústria do calçado para a produção de solas.

O segundo capítulo desenvolve o tema do tratamento de superfícies de borracha para aumentar a sua adesão a colas industriais. Este capítulo introduz o estado da arte das propostas atuais e investiga a eficácia do uso de plasma de ar à pressão atmosférica para o mesmo fim.

O terceiro capítulo averigua as propostas e funcionamento dos materiais termocrómicos. Neste, incorpora-se um produto termocrómico comercial numa rede polimérica de TPU, realizando-se testes de desempenho físicos. Ainda, inicia-se o desenvolvimento de um material com propriedades idênticas onde este é submetido a diversas tentativas de encapsulação com sílica para futura incorporação em matrizes poliméricas.

1.6.Referências

- [1] APICCAPS, Facts & Numbers 2018, Facts & Numbers, Lusoimpress, May 2018.
- [2] APICCAPS, Factos & Números, Facts & Numbers, Portuguese Shoes, 2017.
- [3] APICCAPS, Facts & Numbers 2017, Facts & Numbers, Gráfica Maiadouro, May 2017.
- [4] K.A. Ames, Elastomers for Shoe Applications, Rubber Chemistry and Technology 77(3) (2004) 413-475.
- [5] J.E. Mark, B.R. Erman, C.M. Roland, The science and technology of rubber: Chapter 7 - Vulcanization, (2013).
- [6] Q. Yuan, T. Zhou, L. Li, J. Zhang, X. Liu, X. Ke, A. Zhang, Hydrogen bond breaking of TPU upon heating: understanding from the viewpoints of molecular movements and enthalpy, RSC Advances 5(39) (2015) 31153-31165.
- [7] J.G. Drobny, Thermoplastic Polyurethane Elastomers, Handbook of Thermoplastic Elastomers, (2014) 233-253.
- [8] M.D. Romero-Sánchez, J.M. Martín-Martínez, Surface modifications of vulcanized SBR rubber by treatment with atmospheric pressure plasma torch, International Journal of Adhesion and Adhesives, 26(5) (2006) 345-354.
- [9] C.M. Cepeda-Jiménez, M.D. Romero-Sánchez, M.S. Estébanez-Rodríguez, J.M. Martín-Martínez, Surface treatment of vulcanized latex soles to improve their adhesion performance in shoe manufacturing, Journal of Adhesion Science and Technology 19(1) (2005) 19-40.
- [10] J.M. Martin-Martinez, Adhesion of Rubber Materials: Surface Modification versus Formulation, Advanced Materials Research 324 (2011) 20-25.
- [11] M. Moreno-Couranjou, P. Choquet, J. Guillot, H.-N. Migeon, Surface Modification of Natural Vulcanized Rubbers by Atmospheric Dielectric Barrier Discharges Plasma Treatments, Plasma Processes and Polymers 6(S1) (2009) S397-S400.
- [12] M.D. Romero-Sánchez, J.M. Martín-Martínez, Influence of Additives in Adhesion of UV Radiation Surface-Treated SBS Rubber, The Journal of Adhesion 82(8) (2006) 753-778.
- [13] M.D. Romero-Sánchez, M. Mercedes Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, M.J. Walzak, Addition of ozone in the UV radiation treatment of a synthetic styrene-butadiene-styrene (SBS) rubber, International Journal of Adhesion and Adhesives 25(4) (2005) 358-370.

- [14] D. Tran Ngoc, Q. Do Thai, Shoes surface bonding by cold plasma technology, International Conference on System Science and Engineering (ICSSE), (2017) 681-684.
- [15] A. Sharif, N. Mohammadi, M.R. Moghbeli, E. Zanjirian, Heterogeneity in the strength of interfacial bonds and the resultant synergism in promoting polyurethane/SBR adhesion strength, Journal of Adhesion Science and Technology 17(12) (2003) 1727-1739.
- [16] M.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, Improved adhesion between polyurethane and SBR rubber treated with trichloroisocyanuric acid solutions containing different concentrations of chlorine, Composite Interfaces 10(1) (2012) 77-94.
- [17] M.a.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters, International Journal of Adhesion and Adhesives 21(4) (2001) 325-337.
- [18] M.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, P.A. Zhdan, J.F. Watts, Surface modifications of a vulcanized rubber using corona discharge and ultraviolet radiation treatments, Journal of Materials Science 36(24) (2001) 5789-5799.
- [19] A. Martínez-García, A. Sánchez-Reche, S. Gisbert-Soler, C.M. Cepeda-Jiménez, R. Torregrosa-Maciá, J.M. Martín-Martínez, Treatment of EVA with corona discharge to improve its adhesion to polychloroprene adhesive, Journal of Adhesion Science and Technology 17(1) (2003) 47-65.
- [20] M.D. Romero-Sánchez, M.J. Walzak, R. Torregrosa-Maciá, J.M. Martín-Martínez, Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation, International Journal of Adhesion and Adhesives 27(6) (2007) 434-445.
- [21] Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, Y. Yamamura, Adhesive-free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene-isoprene rubber (IIR) via heat-assisted plasma treatment, RSC Advances 7(11) (2017) 6432-6438.
- [22] C.A. Carreira, R.M. Silva, V.V. Pinto, M.J. Ferreira, F. Sousa, F. Silva, C.M. Pereira, Atmospheric Plasma Surface Treatment of Styrene-Butadiene Rubber: Study of Adhesion and Ageing Effects, Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion, (2013) 315-328.
- [23] A. Horrocks, S. Eivazi, M. Ayesh, B. Kandola, Environmentally Sustainable Flame Retardant Surface Treatments for Textiles: The Potential of a Novel Atmospheric Plasma/UV Laser Technology, Fibers 6(2) (2018) 1-13.
- [24] H. Dave, L. Ledwani, S.K. Nema, Surface Modification by Atmospheric Pressure Air Plasma Treatment to Improve Dyeing with Natural Dyes: An Environment Friendly Approach for Leather Processing, Plasma Chemistry and Plasma Processing 36(2) (2015) 599-613.

2. Tratamento de superfícies de borracha com plasma de ar à pressão atmosférica

2.1. Estado da arte e motivação

O plasma é um gás ionizado considerado por muitos o quarto estado da matéria. É uma mistura de iões e eletrões, sendo condutora e globalmente neutra, uma vez que o somatório das cargas positivas é igual ao das negativas [1]. O plasma pode ser obtido através da ionização de um gás ou mistura de gases de acordo com as necessidades. Este tem sido utilizado no processamento de materiais há quase meio século [2], sendo que já foram propostos vários tratamentos para superfícies de metais, cerâmicas e polímeros [1, 2].

O tratamento com plasma pode ser utilizado para tratar a superfície de um material de forma a aumentar a sua adesão e molhabilidade a superfícies polares [3]. A interação do plasma com a superfície de tratamento leva ao aumento da sua energia superficial, explicada pela sua ativação, funcionalização ou oxidação devido à formação de grupos polares como C - OH, C = O, C – O – C = O, COO⁻ [4]. No caso das borrachas, este aumento deve-se também à remoção de componentes hidrofóbicos migrantes e à promoção da reticulação polimérica nesta região [4-6]. O uso de plasma altera também a morfologia das superfícies e aumenta a sua rugosidade (figura 2.1) que, por consequência, eleva a sua área superficial. A alteração desta última é fundamental, já que o aumento do número de pontos de contacto superficiais, aliado às alterações químicas anteriormente mencionadas, contribuiu positivamente para a adesão [4]. Outros tratamentos propostos na literatura para obter estes efeitos, como descarga de corona, não têm efeito na morfologia superficial, sendo que o tratamento com plasma se destaca neste aspeto [7]. A descarga de corona, no âmbito do tratamento de borrachas, é o nome dado ao processo em que uma corrente elétrica flui de um eletrodo de alta tensão para o ar, finalizando o seu percurso na superfície de tratamento [4].

O uso de plasma para aumentar a adesão de superfícies a adesivos polares já foi proposto para diferentes polímeros como PET (polietileno terafetalato), Nilon66, PVDF (fluoreto de polivinilideno), HD-PE (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno) e PDMS (polidimetilsiloxano) [7]. No âmbito da indústria do calçado, o uso de plasma é também proposto para tratar superfícies de polímeros utilizados nas solas e aumentar a sua baixa adesão a colas industriais, como adesivos de poliuretano,

existindo publicados tratamentos para borrachas de isobutileno-isopreno (IIR) [6], EVA [8] e borrachas vulcanizadas de SBR [3, 4, 9] e SBS [10].

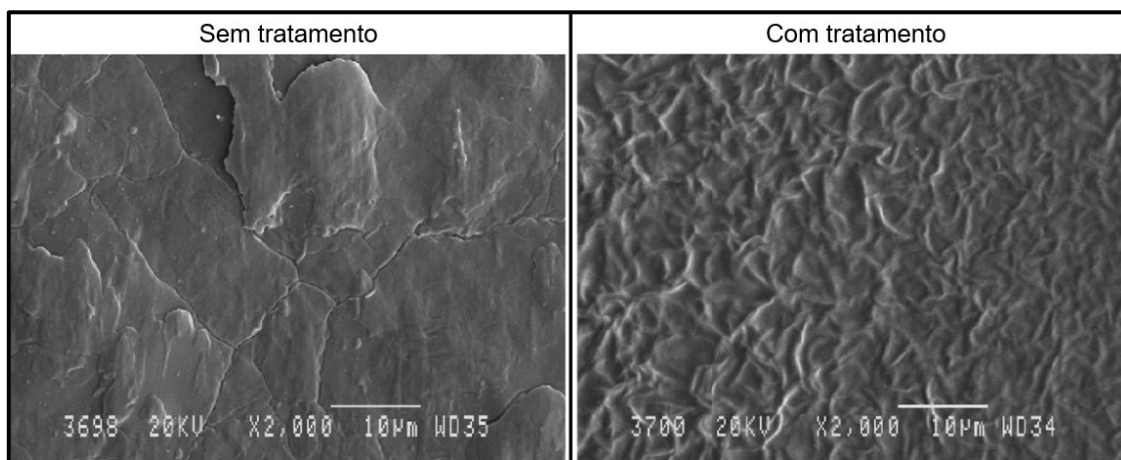


Figura 2.1 - Imagens SEM típicas da superfície de SBR (x2000) antes e após tratamento, com plasma de ar conduzido à pressão atmosférica.

(Adaptado da referência [4] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2018)

O uso de plasma pode também ser combinado com espécies químicas que auxiliam a modificação das superfícies por funcionalização ou formação de filmes. Estes processos são realizados através da incorporação de espécies químicas num gás em fluxo [1] por arrastamento, sendo a mistura posteriormente ionizada e transformada em plasma. As espécies químicas ionizadas funcionalizam ou são polimerizadas na superfície de tratamento por contacto direto com a mesma. A funcionalização por fluoração e hidrocarbonação diminui a molhabilidade devido à formação de grupos CF_x e CH_x na superfície [1]. Algumas espécies precursoras utilizadas são o hexafluoreto de enxofre [11], tetrafluorometano [12, 13], 1,3-butadieno [14] e estireno [15]. A fluoração com tetrafluorometano é proposta para criar superfícies de polibutadieno não molháveis [12]. Este tipo de tratamento pode, em teoria, auxiliar o desenvolvimento de calçado anti-manchas. Em oposição, a funcionalização por cloração é proposta na literatura [10, 16] para aumentar a adesão de borrachas a adesivos polares por promoção da sua molhabilidade, utilizando tetraclorometano, triclorometano e cloro gasoso como precursores.

No caso da deposição de filmes, as espécies químicas usadas são polimerizadas na superfície formando finas camadas, tendo sido propostos carbohalogénios, hidrocarbonetos, fluorosilanos e organosilanos como precursores deste processo [1]. Exemplos destes precursores são o hexafluoropropileno [17], octafluorociclobutano [18], tetrafluoroetileno [19], metano [20], pFOTES [21], hexametildisiloxano [22], e tetrametilsilano [23]. Realizando um tratamento com plasma com adição do precursor

tetrametilsilano, Kan [24], conseguiu depositar um filme de sílica e aumentar a hidrofobicidade de peles sintéticas. Dado que peles sintéticas são materiais já utilizados para produzir diferentes componentes do calçado, estes tratamentos mostram-se também promissores no desenvolvimento de calçado anti-manchas.

Para os tratamentos mencionados até este ponto, é proposta a utilização de diferentes gases para produção de plasma, uma vez que os mesmos conseguem produzir efeitos distintos na superfície de tratamento. Os exemplos mais comuns de gases precursores para a produção de plasma são o O_2 [8, 25-28], Ar [8, 28], N_2 [26, 27, 29], He [24] e ar atmosférico [3, 8]. O O_2 e o ar têm um efeito oxidativo enquanto que gases como Ar, N_2 e He são não oxidativos [7]. O desenvolvimento de rugosidade superficial varia também com o gás utilizado, sendo que o O_2 , ar e Ar são normalmente mais utilizados para este efeito [30]. Um exemplo de alteração de rugosidade superficial é observável na figura 2.1, onde uma amostra foi tratada com plasma de ar. No tratamento por funcionalização ou deposição de filmes na superfície, não foi determinada nenhuma preferência de gases precursores, já que todos os mencionados são propostos [1, 10, 16, 30]. Isto deve-se, possivelmente, aos diferentes objetivos do tratamento dos materiais e aos aspetos condicionantes da sua superfície. Desta forma, quando se pretende um aumento de rugosidade superficial utilizam-se gases abrasivos como O_2 [10, 16, 27, 28], mas quando se tratam superfícies mais sensíveis como materiais de celulose, utilizam-se opções menos destrutivas como o He [11, 14, 24].

A pressão a que a superfície de tratamento é exposta, é também uma variável muito importante no decorrer destes processos. A utilização de plasma à pressão atmosférica (APP), muitas vezes designado de plasma frio, ou *cold plasma*, não requer equipamentos de vácuo ao contrário do plasma quente, ou *hot plasma*, onde o mesmo processo é realizado colocando a amostra numa câmara a baixas pressões (LPP) [1]. A utilização de APP é, assim, mais vantajosa na sua montagem tanto a nível de complexidade como a nível monetário [5, 24, 27, 29, 31]. No entanto, o tratamento de superfícies de borracha com APP oferece resultados inferiores aos do tratamento com LPP, no que toca à promoção da adesão superficial de borrachas a colas de poliuretano. Martínez e Sánchez [3] realizaram um estudo de tratamento de superfícies de borracha com APP e LPP e demonstraram que não foi possível obter colagens satisfatórias com borrachas SBR tratadas com APP nas condições testadas. Além disto, a utilização de tratamentos com plasma com este último intuito, seja com APP ou LPP, tem uma vantagem ambiental em relação ao método convencional (halogenação), uma vez que não utiliza solventes tóxicos e perigosos. Devido às vantagens referidas acima, há um

elevado interesse na otimização de sistemas com APP para que consigam oferecer tratamentos ideais e competir com outros processos propostos como LPP [32], descarga de corona [33], radiação UV [34] e laser [35]. A otimização do tratamento de superfícies de borracha com APP é descrita neste capítulo.

2.2. Fontes de plasma e descrição do equipamento usado

A geração de plasma funciona normalmente por descargas através de uma barreira dielétrica (DBD's). O interesse nesta tecnologia tem crescido exponencialmente desde os anos 90 [36]. Um gerador de plasma por DBD é constituído geralmente por 2 elétrodos paralelos, em que um (ou ambos), se encontra envolvido num material dielétrico [1, 36] (figura 2.2). O gerador pode ser colocado numa câmara com pressões reduzidas ou utilizado à pressão atmosférica, podendo também partir de diferentes gases precursores de plasma [36]. O DBD funciona por aplicação de uma diferença de potencial, provocando a ionização do gás utilizado e produzindo o plasma entre os elétrodos, que podem ter uma distância entre 0,1 mm até vários centímetros [36]. Esta técnica pode ser aplicada numa configuração em linha industrial como a que está ilustrada na figura 2.3. Nesta, o equipamento está disposto numa configuração *roll-to-roll*, em que um material enrolado é passado entre os elétrodos. Uma vez que existe apenas uma pequena distância entre os mesmos, esta configuração de DBD encontra-se limitada a materiais finos/enrolados, sendo de difícil aplicação no tratamento de solas de calçado.

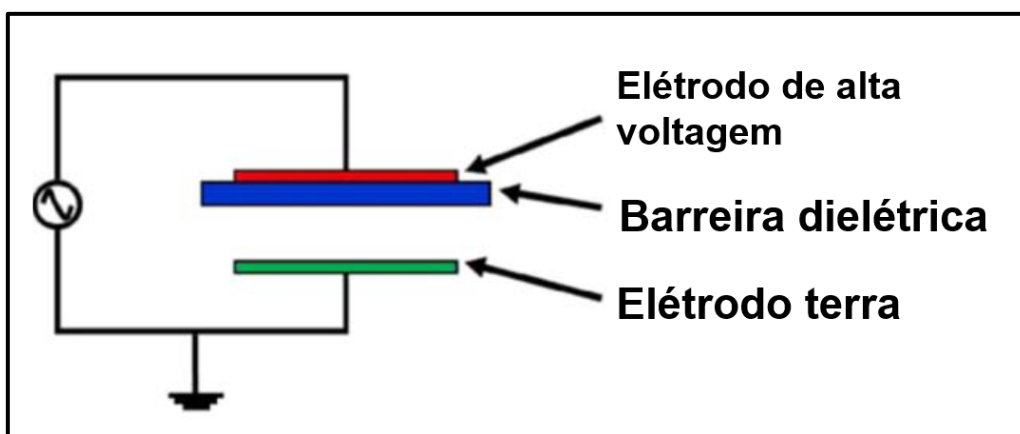


Figura 2.2 - Esquema de funcionamento de um DBD.
(Adaptado da referência [1] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2018)

Uma versão mais moderna do uso dos DBD's utiliza uma configuração de geração de plasma à pressão atmosférica em jato (APPJ's) [37]. Embora, já tenham sido propostas outras fontes de plasma com esta configuração, como através de micro-ondas [37], o DBD continua a ser das mais comuns [1, 36]. Esta geração funciona com ar, ou outros gases em fluxo, por um tubo dielétrico onde são ionizados, saindo no outro extremo como plasma (figura 2.4). Nos APPJ's, existem diferentes formas de adicionar substâncias precursoras para o revestimento ou funcionalização de materiais. Estes precursores podem ser misturados com o gás em fluxo por arrastamento, sendo a mistura posteriormente ionizada (figura 2.4 A). Podem também ser misturados e ionizados diretamente com o plasma formado à saída do tubo dielétrico (figura 2.4 B). Nesta última configuração, a substância precursora percorre o tubo dielétrico no interior de um filamento, tendo apenas contacto com o plasma no fim do tubo dielétrico. O uso de jatos de plasma tem a vantagem do substrato se encontrar fora da área de geração de plasma, tornando-se possível utilizar substratos de maiores espessuras, sendo também mais baratos e de mais fácil manutenção [1, 37].

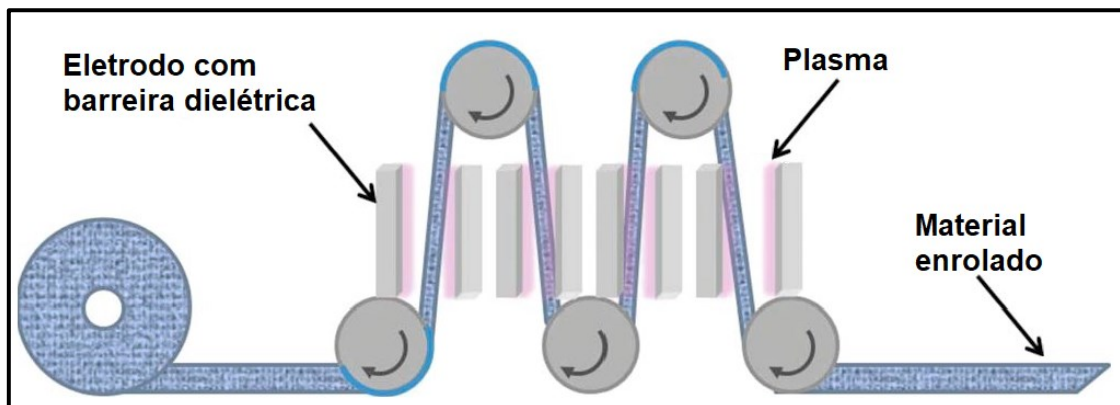


Figura 2.3 - Tratamento de um material enrolado numa linha industrial com plasma de fonte DBD. (Adaptado da referência [36] sob permissão da American Vacuum Society Copyright © 2011)

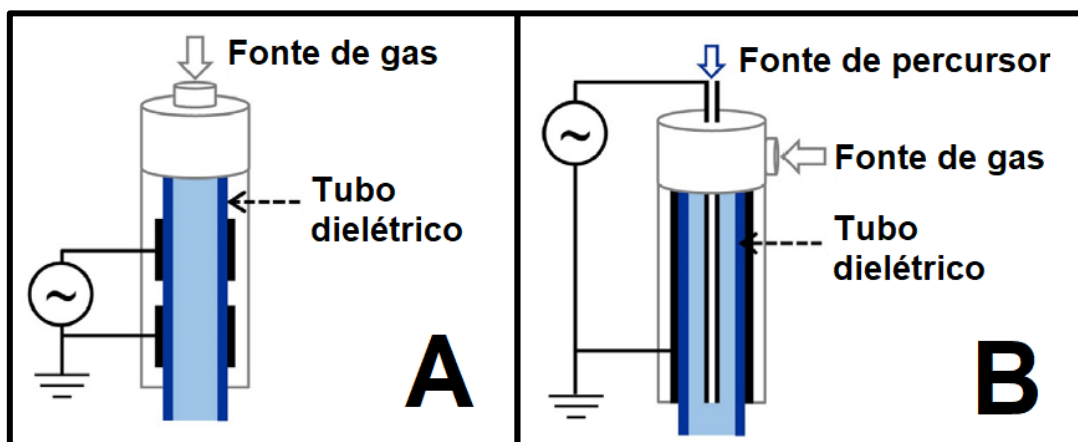


Figura 2.4 - Representação do funcionamento típico de fontes de APPJ com geração de plasma a partir de uma única fonte de gás (A) e a mesma operação mas com injeção de uma substância precursora no fim do tubo dielétrico (B). (Adaptado da referência [37] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2017)

Neste trabalho foi utilizado plasma atmosférico produzido por uma fonte de APPJ, que está incorporada num braço robótico com a capacidade de se mover de acordo com uma trajetória programada. Tanto a distância do jato à superfície de tratamento como a velocidade com que o braço robótico se move são ajustáveis. A figura 2.5 A contém uma fotografia do braço robótico durante um tratamento, onde se observa o plasma a ser disparado da ponta do APPJ. O equipamento contém 3 eixos tanto rotacionais como translacionais. A partir da ponta e percorrendo o braço, encontra-se um dos eixos, que está imediatamente seguido de outro. A base do braço tem ainda outro eixo, tendo este a capacidade de mover todo o equipamento. Todos os eixos podem mover-se livremente no espaço e rodar pelo menos 90°. Encontram-se identificados com um círculo vermelho na figura 2.5 B.

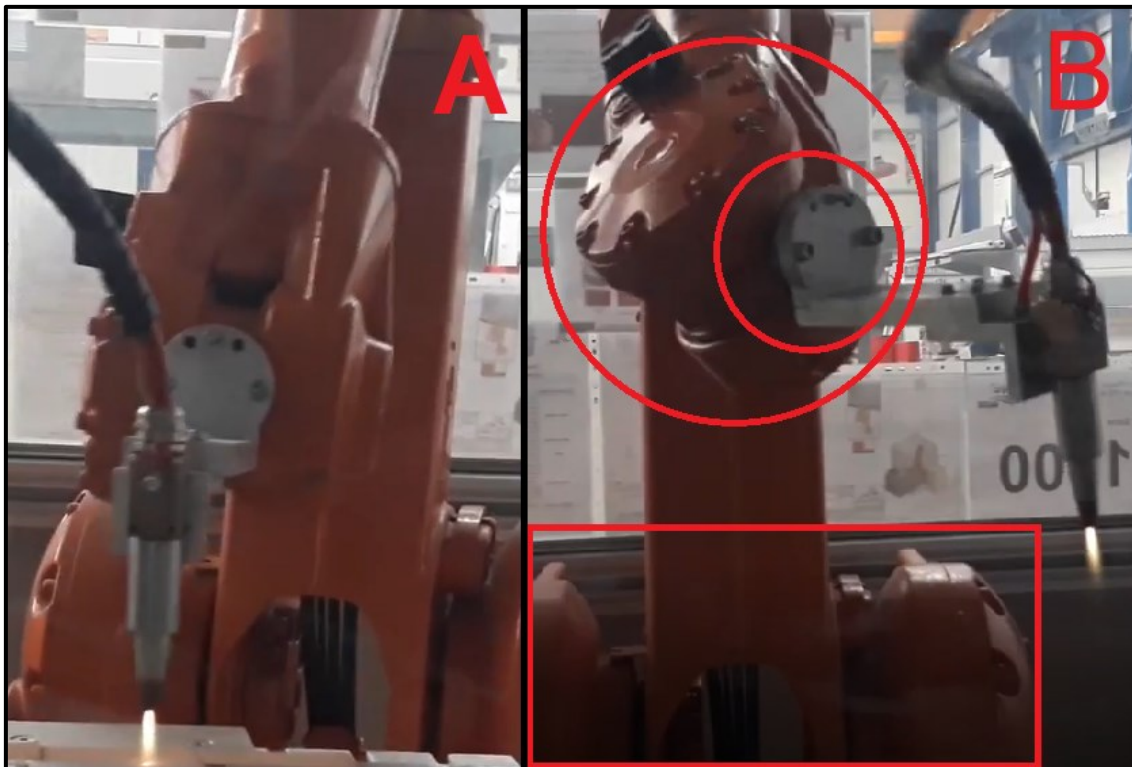


Figura 2.5 - Fotografias da fonte de APPJ acoplada a um braço robótico, utilizado neste trabalho, durante o tratamento (A) e durante a rotação dos eixos do braço que se encontram assinalados a vermelho (B).

2.3.Procedimento experimental

2.3.1. Preparação dos provetes para colagem, tratamentos superficiais e estudo superficial químico

Foram preparados provetes de borracha para serem submetidos ao tratamento convencional ou ao tratamento com APP. Os mesmos foram obtidos com uma prensa de corte e molde a partir de placas de borracha, dependendo do objetivo dos ensaios. As placas utilizadas foram as de borracha neolite®, obtidas da empresa “Monteiro, Ribas”, sendo este material um nome comercial para um tipo de SBR [38]. Foram usados provetes com uma dimensão de 70x30 mm (figura 2.6). Da mesma forma, a partir de peles de couro foram cortadas tiras com as mesmas dimensões e foram cardadas numa lixa rotativa industrial. O tratamento com APP foi feito através da aplicação do plasma na superfície dos provetes anteriores, fazendo-se variar a sua distância à superfície de tratamento e a velocidade de deslocamento do braço robótico. Para cada conjunto de variáveis testadas foram utilizados 3 provetes idênticos.

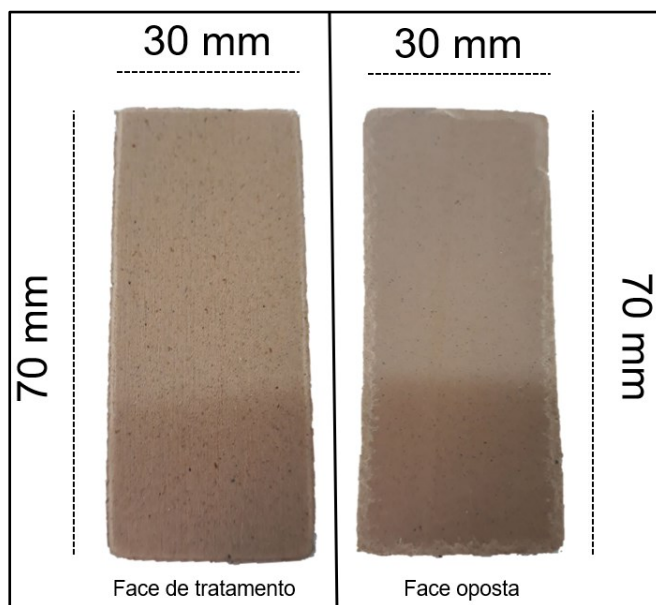


Figura 2.6 - Proвете de borracha típico utilizado nos ensaios preliminares de tratamento.

Para determinar as alterações da força de adesão entre uma cola industrial de poliuretano (PU) e a superfície da borracha, os provetes tratados foram colados às tiras de couro para serem submetidos a testes de descolagem. A colagem foi realizada segundo o procedimento da norma EN 1392:2006, iniciando-se pela passagem de um primário (Primário 5265) nas tiras de couro cardadas, deixando-as a secar durante 30 ± 5 min. Para ensaios baseados no tratamento convencional foi aplicada uma camada de halogenante (Halogene 5150) na superfície dos provetes de borracha e a

mesma foi pincelada vigorosamente, deixando-os a secar durante 30 ± 5 min. De seguida, foi preparado o adesivo para a colagem, através da mistura da cola Lorplast 5265 com uma pequena quantidade (5% w/w) do endurecedor Lordur 5945. Foi colocada uma camada desta mistura nas superfícies tratadas e nas faces das tiras de couro. Após 30 ± 5 min a aguardar pela evaporação dos solventes, as faces foram postas em contacto após aquecimento radiativo de forma a que as superfícies atingissem $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, foram prensadas duas vezes com pressões compreendidas entre 3-4 bar durante 15 s cada. Finalmente, os provetes colados foram deixados em repouso durante 12-24 horas para posteriormente serem submetidos a ensaios de descolagem. Todos os reagentes químicos utilizados nesta preparação foram obtidos a partir da empresa Lorcolⁱ.

Foi realizado também um estudo das transformações químicas superficiais que o tratamento com halogenante provoca nos provetes de borracha, utilizando a técnica espectroscópica ATR-FTIR. As amostras de borracha utilizadas para este estudo foram pequenos fragmentos de neolite[®] ($\approx 2\text{ cm}^2$) e, o tratamento com halogenante foi realizado da mesma forma que foi mencionada anteriormente. Os espectros infravermelhos foram traçados após 30 e 50 min do tratamento, de forma a estudar a existência de alterações ao longo do tempo.

2.3.2. Ensaios de descolagem

Os ensaios de descolagem seguiram o procedimento da norma EN 1392:2006 que descreve uma forma de descolagem conhecida como teste *T-peel*, a forma mais comum de determinar a adesão de duas superfícies moldáveis [39]. Tal como o nome indica, esta forma de descolagem é realizada em T, em que os dois materiais são puxados como se observa na figura 2.7. Este procedimento é realizado num instrumento denominado de dinamómetro, que possuiu duas garras que agarram e puxam os materiais. Assim, procedeu-se ao destacamento das interfaces num dos extremos dos provetes colados e fixou-se 20 ± 2 mm de cada material nas garras do dinamómetro. As garras moveram-se de forma a separar os dois materiais com a velocidade constante de 100 ± 10 mm/min enquanto que a força de separação exercida era registada em cada instante. Este procedimento foi realizado a uma temperatura ambiente de $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

ⁱ Lorcol, <https://www.lorcol.pt/> (acedido 28/08/19)



Figura 2.7 - Esquema do processo de descolagem realizado, conhecido como teste *T-peel*.
(Reimpresso da referência [39] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2017)

A curva típica obtida de cada ensaio está representada na figura 2.8. De acordo com a norma seguida, apenas se consideraram os resultados a partir do primeiro mínimo, logo a seguir ao primeiro pico, até ao último mínimo apresentado. Geralmente, isto significou desprezar as forças de separação registadas no gráfico dos primeiros e os últimos 5 mm de comprimento do provete. Assim, a região considerada de medições de cada ensaio está também representada na figura 2.8. Com os valores desta região, realiza-se a média de todas as medições das forças de separação e a mesma é dividida pela largura do provete, tendo, no fim, dimensões de N/mm. Assim, a força de descolagem, ou adesão, é dada pela força de separação média das medições consideradas, dividida pela largura do provete, sendo assim um valor normalizado e comparável com provetes de diferentes dimensões. É considerado pelo CTCP que o valor mínimo para que uma colagem seja considerada satisfatória é de 5 N/mm, de acordo com a norma interna CTCP 1-33.2010.

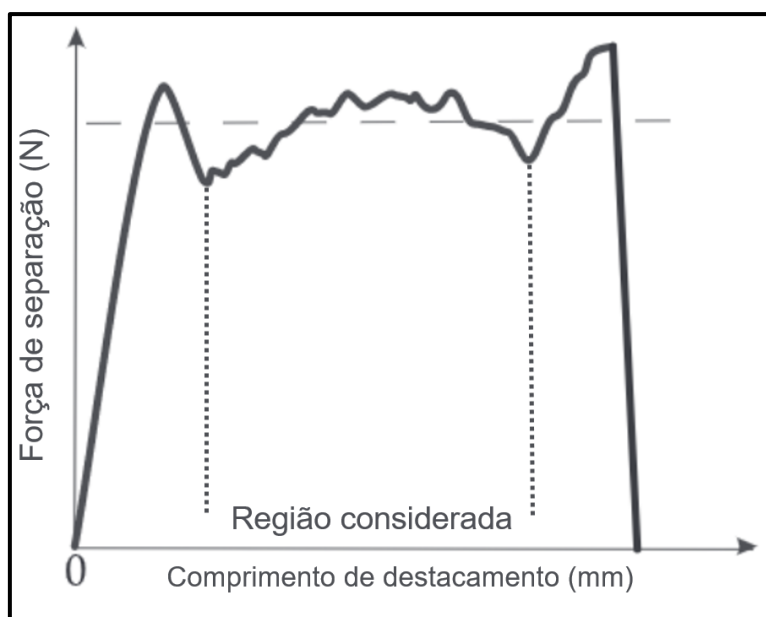


Figura 2.8 - Curva típica obtida dos ensaios de descolagem que demonstra a força de separação registada ao longo do comprimento de provete destacado (método *T-peeling*).
(Adaptado da referência [40] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2018)

2.4. Resultados experimentais

2.4.1. Calibração da velocidade do braço robótico

Uma das variáveis experimentais do tratamento com APP foi a velocidade do braço robótico durante o tratamento. O instrumento permite o ajuste da mesma através da sua interface de utilização (ecrã *touch*), ainda que atribua valores percentuais a esta variável. Assim, foi realizada uma calibração para ser possível relacionar as velocidades percentuais fornecidas com velocidades métricas. Isto foi realizado por medição do tempo que o braço demorou a percorrer uma distância bem definida com diferentes velocidades percentuais.

O tempo foi medido com um cronómetro de forma manual e foram utilizadas 3 medições de tempo concordantes (diferenças entre as medições <1 s) por cada velocidade percentual testada. As medições de distância foram realizadas com um paquímetro digital capaz de medir até à centésima do mm. A distância foi mantida igual em todas as medições, tendo sido esta de $451,32 \pm 0,13$ mm. As velocidades foram calculadas através do quociente da distância percorrida e dos tempos médios obtidos das 3 medições concordantes realizadas. O cálculo destas velocidades e as medições de tempo realizadas estão presentes na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Medições e tempo médio necessário para o braço robótico percorrer um determinado percurso, cálculo da velocidade, velocidades previstas por interpolação através de um ajuste polinomial de grau 3 das velocidades percentuais e métricas e respetivos erros relativos.

Velocidade (%)	Medições de tempo (s)			Tempo médio (s)	Velocidade média (m/min)	Velocidade prevista (m/min)	Erro relativo (%)
100	2,60	2,85	3,01	2,82	9,60	9,50	1,0
85	2,85	2,91	3,31	3,02	8,96	9,26	3,4
70	2,80	3,08	3,32	3,07	8,83	8,63	2,3
50	3,56	3,78	3,95	3,76	7,20	7,11	1,2
30	5,41	5,97	6,22	5,87	4,62	4,77	3,3
10	16,60	17,05	17,50	17,03	1,590	1,54	3,1

De forma a relacionar as velocidades percentuais com as métricas foram tentados vários ajustes e conclui-se que o mais indicado foi o polinomial, tendo sido utilizado o de grau 3 para uma maior qualidade do mesmo. Esta conclusão foi conseguida por observação dos coeficientes r^2 e χ^2 (tabela 2.2), obtidos com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2018, através do uso das funções “PROJ.LIN” e “TESTE.CHIQ”, respetivamente. Os mesmos são obtidos por comparação entre os

resultados experimentais e os valores obtidos por interpolação, demonstrando quantitativamente a qualidade do ajuste. Assim, quanto mais próximo estiverem de 1, melhor é considerado o modelo de ajuste.

Tabela 2.2 - Coeficientes r^2 e χ^2 obtidos a partir das funções ajustadas e dos resultados experimentais, calculados com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2018 através do uso das funções "PROJ.LIN" e "TESTE.CHIQ".

Tipo de ajuste	Coeficientes de qualidade de ajuste	
	r^2	χ^2
Linear	0,92	0,98
Logarítmica	0,98	0,9994
Polinomial grau 2	0,996	0,999996
Polinomial grau 3	0,996	0,999996

Desta forma, uma relação entre as velocidades métricas em função das velocidades percentuais, juntamente com o ajuste realizado e respetiva equação encontram-se na figura 2.9. Assim, tornou-se possível determinar as velocidades métricas para qualquer velocidade percentual escolhida. As interpolações realizadas a partir da equação do ajuste polinomial para cada velocidade métrica experimental, assim como os seus respetivos erros relativos em relação às velocidades métricas experimentais estão também presentes na tabela 2.1.

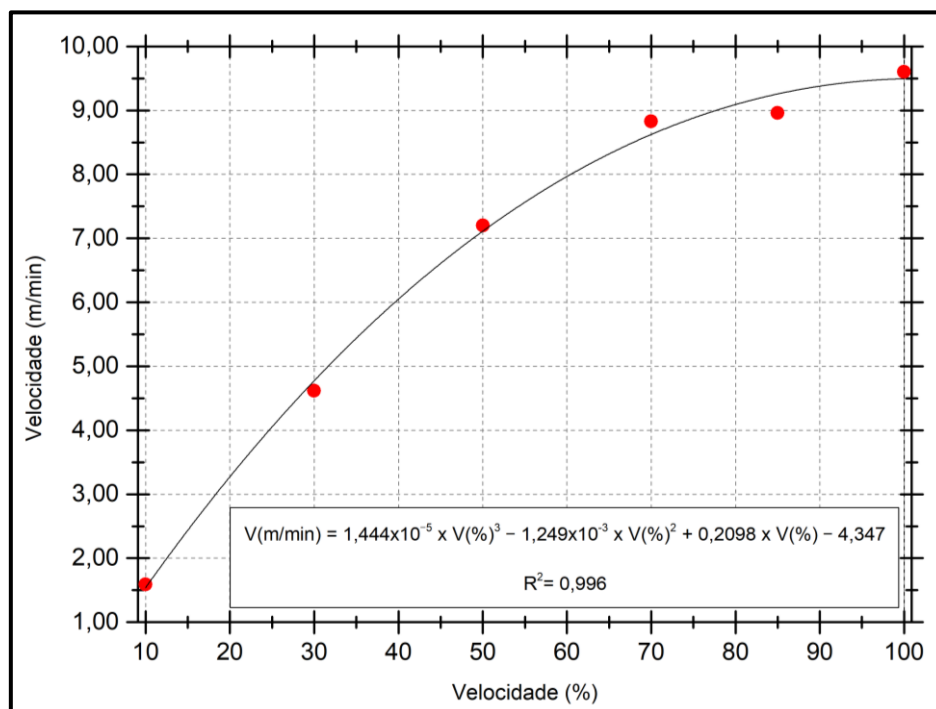


Figura 2.9 – Relação da velocidade métrica em função da velocidade percentual do braço robótico e ajuste polinomial de grau 3 desta relação.

2.4.2. Ensaios de descolagem do tratamento com halogenante

Inicialmente, foram feitas colagens sem qualquer tratamento superficial na borracha (tabela 2.3). Verificou-se que estes ensaios tiveram forças de descolagem inferiores a 3 N/mm. Uma vez que os ensaios necessitam de valores mínimos de 5 N/mm para serem considerados boas colagens, comprovou-se que um tratamento de superfície é realmente necessário, tal como mencionado na literatura [3, 4].

Tabela 2.3 - Resultados dos ensaios de descolagem utilizando provetes não tratados.

Força de descolagem (N/mm)		
2,01	2,25	2,82
Média		Desvio padrão
2,36		0,42

Ao longo do trabalho foram realizados testes de descolagem com tratamento com halogenante para servirem como ensaios de referência ao estudo e como grupo de controlo nas colagens dos ensaios tratados com APP. Os ensaios também serviram como treino para aprender todo o processo de colagem e descolagem antes de utilizar o tratamento alternativo. Os resultados de cada ensaio encontram-se na tabela 2.4 por ordem crescente de força de descolagem. Como esperado, todos estes valores foram superiores a 5 N/mm devido ao tratamento aplicado.

Tabela 2.4 - Resultados dos ensaios de descolagem utilizando provetes tratados com halogenante.

Força de descolagem (N/mm)														
6,91	7,05	7,30	7,40	7,44	7,63	7,90	7,92	8,01	8,19	8,26	8,31	8,90	9,02	9,34
Média							Desvio padrão							
7,97							0,72							

2.4.3. Estudo das transformações químicas superficiais após tratamento com halogenante

A superfície dos provetes foi estudada por ATR-FTIR com o objetivo de entender as transformações químicas que ocorreram durante este tratamento. O espectro infravermelho (figura 2.10) do material não tratado revela bandas intensas devido aos grupos de butadieno e de estireno, mas também devido à presença de aditivos industriais como octadecanoato de zinco ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOZn}$), material de enchimento de sílica (SiO_2) e parafina ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Os restantes espectros apresentados na mesma figura com uma linha vermelha e azul foram obtidos a partir da mesma superfície após 30 e 50 min da aplicação do tratamento com halogenante, respetivamente. As bandas deste espectro foram atribuídas aos diferentes tipos de vibrações e grupos responsáveis de acordo com a literatura (tabela 2.5).

Verifica-se imediatamente que após o tratamento existiram alterações de intensidade das bandas e formação de novas bandas. Devido à ação do halogenante e ao ato de pincelagem, os componentes parafínicos superficiais são removidos em alguma extensão. Os mesmos manifestam-se especialmente nas bandas 2956, 2916, 2848 cm^{-1} , já que estas se devem ao estiramento C-H. Verifica-se que estas bandas tiveram a sua intensidade diminuída após o tratamento, confirmando assim a remoção destes componentes. A banda a 1539 cm^{-1} é característica do octadecanoato de zinco [4] e é também observada a sua diminuição de intensidade, provando que o mesmo foi também parcialmente ou totalmente removido. A banda larga a 1093 cm^{-1} é característica da sílica e teve também a sua intensidade diminuída, mostrando o mesmo comportamento dos outros aditivos.

Após o tratamento as bandas da borracha localizadas nas regiões 3000 a 3500, 1650 a 1300 e 750 a 950 cm^{-1} sofreram um aumento de absorvância, já que foi removida a camada parafínica expondo mais estes grupos à técnica espectroscópica. Algumas destas bandas sofreram ainda desvios de número de onda, indicando variações nas interações das ligações. No entanto, as bandas a 964 e 697 cm^{-1} , também identificadas pela literatura como bandas do SBR, não seguiram a tendência anterior, tendo tido a sua intensidade diminuída. Uma vez que correspondem a grupos insaturados (mais reativos), é possível que tenham reagido durante o tratamento, diminuindo assim a intensidade destas bandas.

É de notar também uma oxidação parcial da superfície, comprovada pela formação das bandas largas a 3214 e 3084 cm^{-1} , características do estiramento de ligações O-H, pelas bandas a 1778 , 1730 e 1715 cm^{-1} provenientes de grupos C=O e pelas vibrações C-O em 1236 e 1045 cm^{-1} . A presença destes grupos explica o aumento de adesão conseguida nos provetes após tratamento com produto halogenante.

Em última análise, após 30 min de tratamento com halogenante verificam-se intensidades mais altas em quase todo o espectro (figura 2.10 região B e C) em relação ao tempo de 50 min. Este fenómeno pode ser explicado com a migração de compostos parafínicos do interior para a superfície do material. Isto resulta no maior cobrimento da mesma e numa menor exposição da superfície da borracha, causando uma diminuição nos valores de absorvância. Esta migração só ocorria se tivesse existido uma remoção prévia dos componentes que lá existiam, uma vez que se trata de um fenómeno compensatório. Assim, isto confirma mais uma vez, que de facto existiu uma remoção superficial destes componentes. Esta ideia é também apoiada pelo facto de que as bandas a 2916 e 2848 cm^{-1} são as únicas em todo o espectro que aumentaram de intensidade entre os 30 e 50 min após tratamento, contrariando a tendência anterior, uma vez que a sua intensidade provém também destes componentes. Assim, confirma-se que neste período de tempo existiu uma migração de componentes parafínicos para a superfície.

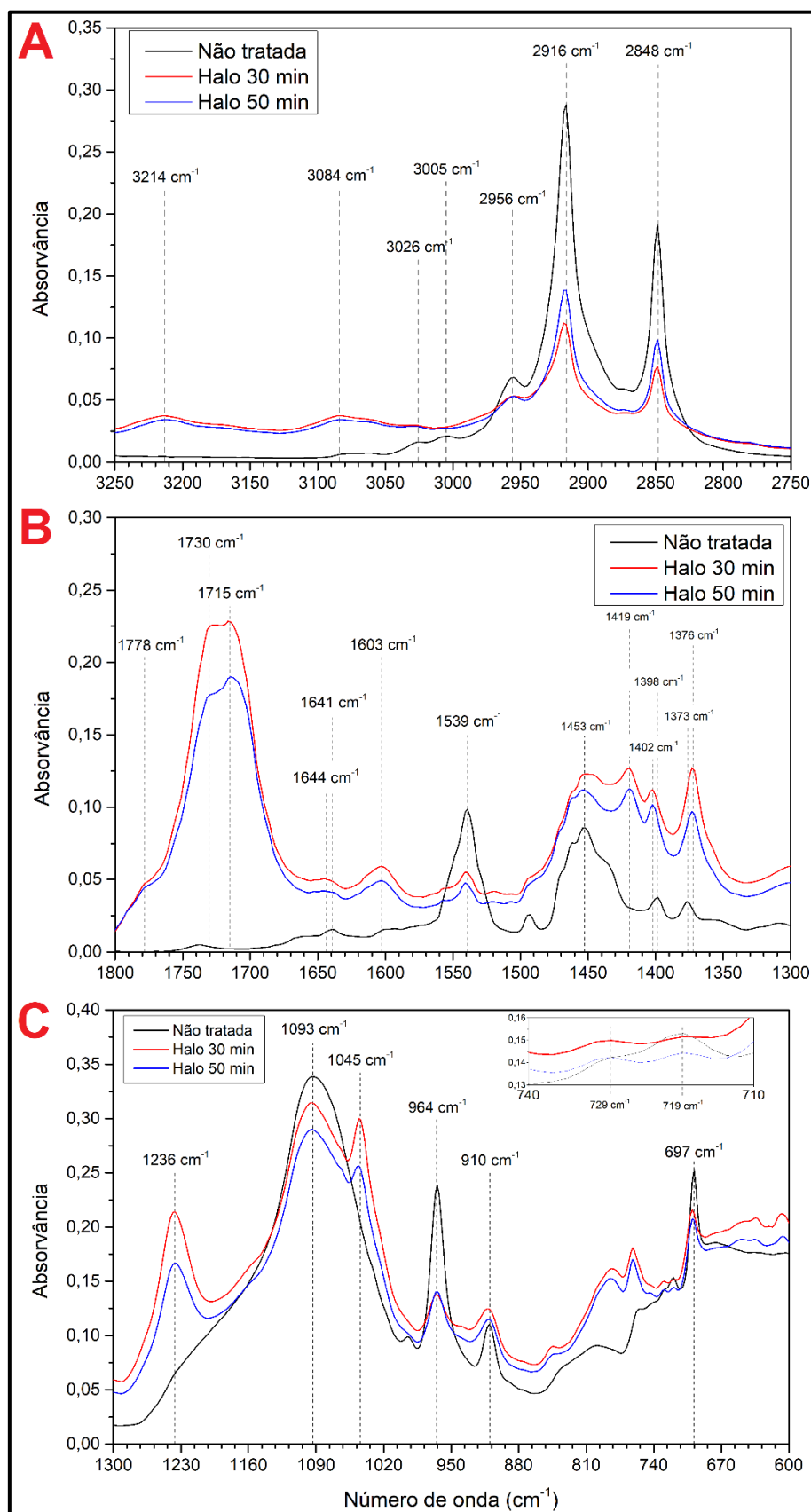


Figura 2.10 – Regiões relevantes dos espectros de absorvância infravermelho (A, B e C), obtidos por ATR-FTIR dos provetes: não tratado (preto) e analisados após 30 min (vermelho) e 50 min (azul) de tratamento convencional.

Tabela 2.5 - Correspondência das bandas dos espectros infravermelhos da figura 2.10 ao tipo de vibração e grupo responsável, de acordo com a literatura.

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Grupo responsável	Estado após tratamento	Ref.
3214 & 3084	Estiramento O-H	Borracha halogenada	Surgimento	[41]
3026	Estiramento C-H	Estireno (anel benzénico)	Aumento	[34, 42]
3005	Estiramento =CH	Butadieno	Aumento	[34, 42]
2956	Estiramento C-H	Grupos parafínicos	Diminuição	[41]
2916 & 2848	Estiramento C-H	Butadieno (CH ₂) e grupos parafínicos	Diminuição	[4, 34, 42]
1778 & 1730 & 1715	Estiramento C=O	Borracha halogenada	Surgimento	[42]
1641	Estiramento, C=C	Butadieno (CH=CH ₂)	Aumento e desvio +4 cm ⁻¹	[34]
1603	Estiramento C-C aromático	Estireno (anel benzénico)	Aumento	[34]
1539	Estiramento C=O	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOZn	Diminuição	[4]
1453	Deformação tesoura H-C-H	Butadieno (CH ₂)	Aumento	[4, 34, 42]
1398	Deformação	Butadieno (CH ₂)	Aumento e desvio +4 cm ⁻¹	[41]
1373	Deformação balanço H-C-H	Butadieno (CH ₂)	Aumento e desvio -3 cm ⁻¹	[42]
1236 & 1045	Estiramento C-O	Borracha halogenada	Surgimento	[41]
1093	Estiramento Si-O	SiO ₂	Diminuição	[4]
964	Deformação não planar	Butadieno (trans-1,4-C=C)	Diminuição	[4, 34, 42]
910	Estiramento C-H	Estireno (aromático)	Aumento	[42]
729 & 719	Deformação por rotação H-C-H	Borracha halogenada	Aumento após 30 min e diminuição após 50 min em relação à referência	[4, 34, 42]
697	Deformação não planar H-C-H	Estireno, (CH ₂)	Diminuição	[42]

2.4.4. Ensaio de descolagem do tratamento com APP

Antes de iniciar o tratamento com APP nas solas industriais, fizeram-se ensaios preliminares em provetes cortados a partir de placas de borrachas neolite® (figura 2.6). As variáveis estudadas foram a velocidade do braço robótico e a distância do jato de APP à superfície. Estes ensaios tiveram o propósito de encontrar as variáveis de tratamento ótimas para posteriormente se iniciar o mesmo trabalho em solas industriais. Pretende-se, assim, encontrar um conjunto de valores das variáveis que ofereça forças de descolagem maiores e com menor dispersão de resultados do que as do método convencional. Os resultados da descolagem estão presentes na tabela 2.6. É de notar que todos os resultados das descolagens demonstraram uma boa adesão dos provetes (>5 N/mm), à exceção de dois valores (sublinhado a amarelo na tabela 2.6). Na figura 2.11 está apresentada uma representação 3D com relevo das forças de descolagem obtidas em função das variáveis testadas. Verifica-se que os resultados maiores se encontram a partir de aproximadamente 20 mm.

Tabela 2.6 - Resultados dos ensaios de descolagem após tratamento com APP com diferentes variáveis experimentais. A amarelo estão representados os ensaios com valores de adesão inferiores a 5 N/mm.

Ensaio	Distância (mm)	Velocidade (m/min)	Resultados da descolagem (N/mm)				
			Força de descolagem			Média	Desvio padrão
1 A	23,73	9,50	7,47	7,29	7,32	7,36	0,08
1 B		7,11	6,93	7,89	6,47	7,10	0,59
2 A	22,61	9,50	8,72	7,21	8,90	8,28	0,76
2 B		7,11	7,57	7,95	8,71	8,08	0,47
3 A	20,30	9,50	7,30	9,02	7,44	7,92	0,78
3 B		7,11	7,13	8,57	10,17	8,62	1,24
4 A	19,88	9,50	7,84	6,87	6,55	7,09	0,55
4 B		7,11	7,13	6,79	7,59	7,17	0,33
4 C		4,77	7,31	7,82	7,17	7,43	0,28
5 A	18,07	9,50	5,89	6,46	6,32	6,25	0,20
5 B		7,11	5,59	6,51	6,33	6,14	0,40
6 A	16,19	9,50	6,75	6,23	4,38	6,49	0,26
6 B		7,11	6,99	7,68	7,68	7,45	0,33
7 A	13,75	9,50	6,84	6,87	6,47	6,73	0,18
7 B		7,11	4,65	8,21	5,71	6,19	1,49

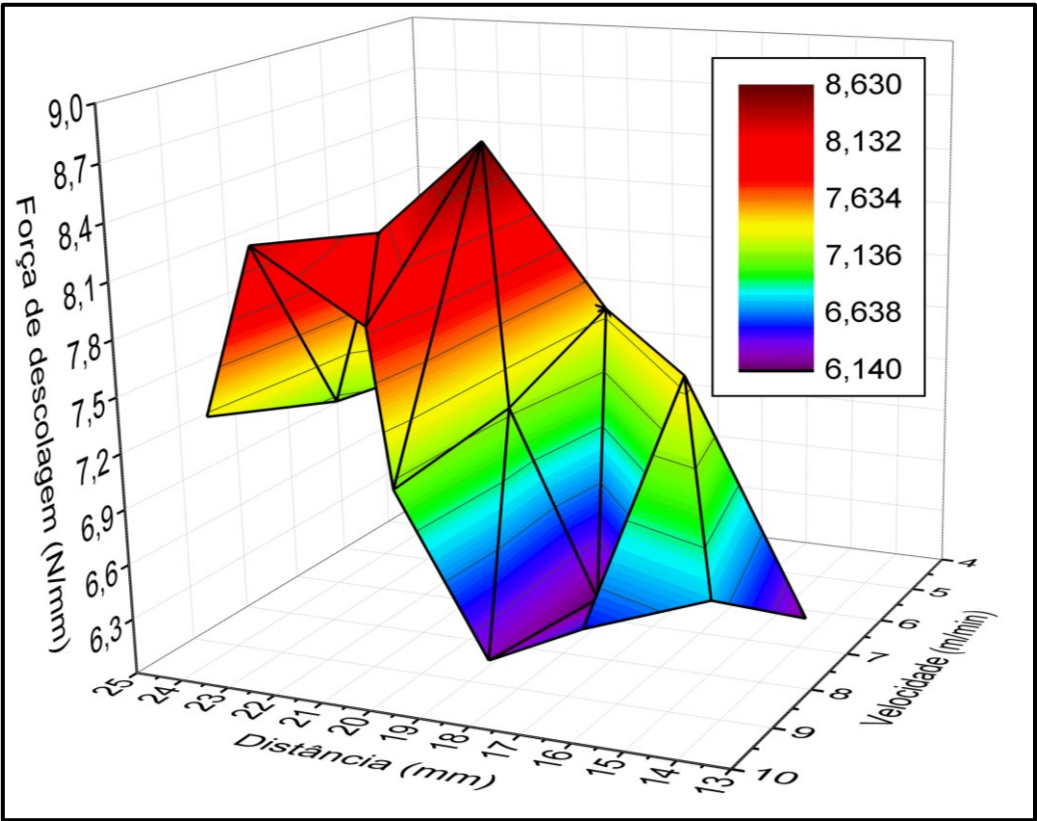


Figura 2.11 - Representações 3D com revelo dos ensaios de descolagem dos provetes tratados com APP em função das variáveis de distância da ponta de plasma à superfície e a velocidade do braço que a ela esteve acoplado.

Foi realizado o teste C de Cochran de forma a determinar se existiu homogeneidade nas variâncias dos resultados obtidos no tratamento de plasma. Os valores C calculados estão apresentados na tabela 2.7. Para este teste foi consultado o valor de C crítico para $n=3$, $k=15$ e o nível de significância de 0,05, que correspondeu a 0,3346. Nenhum dos valores calculados foi superior ao C crítico, assim que se concluiu que existiu homogeneidade de variâncias. Desta forma, o valor da variância média de todos os ensaios foi de $0,741 \text{ N}^2/\text{mm}^2$.

Tabela 2.7 – Teste C de Cochran aplicado às variâncias dos resultados da tabela 2.6.

Ensaio	1 A	1 B	2 A	2 B	3 A	3 B	4 A	4 B
Variância (N^2/mm^2)	0,0093	0,525	0,861	0,337	0,912	2,31	0,451	0,161
Valores C	$8,37 \times 10^{-4}$	0,0473	0,0775	0,0303	0,0821	0,208	0,0406	0,0145
Ensaio	4 C	5 A	5 B	6 A	6 B	7 A	7 B	
Variância (N^2/mm^2)	0,117	0,0882	0,238	1,55	0,159	0,0496	3,34	
Valores C	0,0105	0,00794	0,0214	0,1395	0,0143	0,00447	0,301	

Utilizou-se o teste estatístico ANOVA de fator duplo com repetição, através do programa Microsoft Office Excel 2018 para determinar se existiu influência das duas variáveis no tratamento. O teste foi realizado para um nível de significância (α) de 0,05 com a tabela unilateral da distribuição de F. De acordo com os resultados (tabela 2.8), a velocidade do braço robótico não teve um impacto estatisticamente significativo no tratamento, uma vez que o parâmetro de F calculado se encontra abaixo do F crítico e o valor P acima do nível de significância de 0,05. No entanto, com apenas estes resultados esta variável apenas teve 1 grau de liberdade, sendo recomendável aumentar o número de ensaios em cada conjunto testado, de forma a que o resultado do teste possa ser mais fiável.

Tabela 2.8 – ANOVA de fator duplo com repetição para um nível de significância de 0,05 e distribuição F unilateral dos ensaios de descolagem após tratamento com APP.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F calculado	F crítico $\alpha = 0,05$	Valor P
Velocidade	0,402	1	0,402	0,51	4,20	0,480
Distância	24,1	6	4,01	5,11	2,45	0,00118
Interações	5,11	6	0,851	1,08	2,45	0,396

Já a distância mostrou ter um grande impacto estatisticamente significativo no tratamento, uma vez que o F calculado se encontrou bastante acima do F crítico e o valor P abaixo do nível de significância. Mesmo para $\alpha = 0,01$ o valor de P continua a ser mais baixo, garantindo o impacto da variável no tratamento. Ainda, verifica-se que não existe uma interação entre estas variáveis, já que o F calculado está abaixo do F crítico e o valor P acima do nível de significância, ou seja, as variáveis são independentes uma da outra não tendo o seu impacto no resultado influenciado quando a outra varia.

Finalmente, realizou-se uma comparação genérica da precisão dos resultados de descolagem dos tratamentos com plasma e com halogenante. Para isto, foi realizado o teste F entre a variância média dos resultados do tratamento com plasma e a variância dos resultados do tratamento com halogenante, presente na tabela 2.9. O F crítico foi consultado para a distribuição unilateral, para um nível de significância de 0,05 e para os graus de liberdade de 14 e 17. Verifica-se que, como F calculado é inferior ao F crítico, as variâncias são estatisticamente iguais, e, ambos os tratamentos tiveram precisões estatisticamente idênticas.

Tabela 2.9 – Comparação genérica da precisão dos resultados de colagem, utilizando o teste F.

Tratamento	Variâncias (N ² /mm ²)	Graus de liberdade	F calculado	F crítico
Halogenante	0,518	14	1,43	2,33
Plasma	0,741	17		

2.5. Conclusões e perspectivas futuras

Com este trabalho foi possível reunir uma quantidade significativa de resultados de forças de descolagem com tratamento halogenante. Os mesmos concluíram que de facto este tratamento funciona apesar de ter uma elevada dispersão de forças de descolagem, já que conta com valores desde 6,91 a 9,34 N/mm e com desvio padrão de 0,72 N/mm. Foi possível também compreender as transformações químicas que se dão durante este tratamento, nomeadamente a remoção dos componentes parafínicos e uma oxidação da superfície. Estes fenómenos foram estudados com a técnica de ATR-FTIR e são a principal razão para o aumento de adesão da borracha com a cola.

No tratamento de superfícies de borracha com APP, determinou-se que a distância da ponta do plasma à superfície de tratamento teve um impacto estatisticamente significativo nos resultados de descolagem, enquanto que a velocidade de tratamento e as interações entre as variáveis não tiveram. Observou-se também que os resultados produzidos pelo tratamento com plasma tiveram uma variância média estatisticamente igual à dos resultados do tratamento com halogenante.

Assim, a continuação deste trabalho passaria por aumentar o número de provetes testados em cada conjunto de condições, de forma a que os seus resultados possam ser comparados diretamente com os do tratamento com halogenante. Posteriormente, outra variável de interesse a estudar seria o tempo entre o tratamento e a colagem, uma vez que foi já comprovado que tem um impacto na adesão [7]. Ainda, seria também de interesse realizar um estudo das transformações químicas superficiais, com a técnica de ATR-FTIR, nos materiais tratados com APP. A continuação do trabalho não foi possível devido a uma avaria na fonte de plasma. Estudar as superfícies já tratadas com APP por ATR-FTIR também não foi possível, já que não existiu um planeamento prévio à avaria do instrumento e, que este tratamento tem tendência a perder o seu efeito após um determinado tempo. Assim foi o trabalho suspenso.

2.6.Referências

- [1] P. Dimitrakellis, E. Gogolides, Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 254 (2018) 1-21.
- [2] M. Joshi, B.S. Butola, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles: Chapter 14 - Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles*, Woodhead Publishing (2013) 355-411.
- [3] J.M. Martín-Martínez, M.D. Romero-Sánchez, Strategies to improve the adhesion of rubbers to adhesives by means of plasma surface modification, *The European Physical Journal Applied Physics* 34(2) (2006) 125-138.
- [4] M.D. Romero-Sánchez, J.M. Martín-Martínez, Surface modifications of vulcanized SBR rubber by treatment with atmospheric pressure plasma torch, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26(5) (2006) 345-354.
- [5] D. Tran Ngoc, Q. Do Thai, Shoes surface bonding by cold plasma technology: *International Conference on System Science and Engineering (ICSSE)*, (2017) 681-684.
- [6] Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, Y. Yamamura, Adhesive-free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene–isoprene rubber (IIR) via heat-assisted plasma treatment, *Royal Society of Chemistry Advances* 7(11) (2017) 6432-6438.
- [7] C.A. Carreira, R.M. Silva, V.V. Pinto, M.J. Ferreira, F. Sousa, F. Silva, C.M. Pereira, Atmospheric Plasma Surface Treatment of Styrene-Butadiene Rubber: Study of Adhesion and Ageing Effects, *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion*, (2013) 315-328.
- [8] J.-S. Kim, Y.-K. Kim, K.-H. Lee, Effects of atmospheric plasma treatment on the interfacial characteristics of ethylene–vinyl acetate/polyurethane composites, *Journal of Colloid and Interface Science* 271(1) (2004) 187-191.
- [9] J.M. Martin-Martinez, Adhesion of Rubber Materials: Surface Modification versus Formulation, *Advanced Materials Research* 324 (2011) 20-25.
- [10] J. Tyczkowski, I. Krawczyk, B. Woźniak, J.M. Martin-Martinez, Low-pressure plasma chlorination of styrene–butadiene block copolymer for improved adhesion to polyurethane adhesives, *European Polymer Journal* 45(6) (2009) 1826-1835.
- [11] L.E. Cruz-Barba, S. Manolache, F. Denes, Generation of Teflon-like layers on cellophane surfaces under atmospheric pressure non-equilibrium SF₆-plasma environments, *Polymer Bulletin* 50(5) (2003) 381-387.
- [12] I. Woodward, W.C.E. Schofield, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films, *Langmuir* 19(8) (2003) 3432-3438.

- [13] H. Inui, K. Takeda, K. Ishikawa, T. Yara, T. Uehara, M. Sekine, M. Hori, Hydrophobic treatment of organics against glass employing nonequilibrium atmospheric pressure pulsed plasmas with a mixture of CF₄ and N₂ gases, *Journal of Applied Physics* 109(1) (2011) 013310.
- [14] K.K. Samanta, A.G. Joshi, M. Jassal, A.K. Agrawal, Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure, *Surface and Coatings Technology* 213 (2012) 65-76.
- [15] D. Parida, M. Jassal, A.K. Agarwal, Functionalization of Cotton by In-Situ Reaction of Styrene in Atmospheric Pressure Plasma Zone, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 32(6) (2012) 1259-1274.
- [16] J. Tyczkowski, I. Krawczyk, B. Woźniak, Modification of styrene–butadiene rubber surfaces by plasma chlorination, *Surface and Coatings Technology* 174-175(9-13) (2003) 849-853.
- [17] R.Y. Korotkov, T. Goff, P. Ricou, Fluorination of polymethylmethacrylate with SF₆ and hexafluoropropylene using dielectric barrier discharge system at atmospheric pressure, *Surface and Coatings Technology* 201(16-17) (2007) 7207-7215.
- [18] I.P. Vinogradov, A. Lunk, Dependence of surface tension and deposition rate of fluorocarbon polymer films on plasma parameters in a dielectric barrier discharge (DBD), *Surface and Coatings Technology* 200(1-4) (2005) 695-699.
- [19] R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki, M. Kodama, Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge, *Polymer* 41(20) (2000) 7355-7360.
- [20] G. Toriz, M.G. Gutiérrez, V. González-Alvarez, A. Wendel, P. Gatenholm, A.d.J. Martínez-Gómez, Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges, *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(16) (2008) 2059-2078.
- [21] D.P. Dowling, C.E. Nwankire, M. Riihimäki, R. Keiski, U. Nylén, Evaluation of the anti-fouling properties of nm thick atmospheric plasma deposited coatings, *Surface and Coatings Technology* 205(5) (2010) 1544-1551.
- [22] M. Bashir, S. Bashir, Hydrophobic–Hydrophilic Character of Hexamethyldisiloxane Films Polymerized by Atmospheric Pressure Plasma Jet, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 35(4) (2015) 739-755.
- [23] C.H. Kwong, S.P. Ng, C.W. Kan, R. Molina, Inducing hydrophobic surface on polyurethane synthetic leather by atmospheric pressure plasma, *Fibers and Polymers* 15(8) (2014) 1596-1600.

- [24] C.-W. Kan, C.-H. Kwong, S.-P. Ng, Atmospheric Pressure Plasma Surface Treatment of Rayon Flock Synthetic Leather with Tetramethylsilane, *Applied Sciences* 6(2) (2016) 59.
- [25] C. Gaidau, M. Niculescu, L. Surdu, I. Barbu, T. Vladkova, P. Dineff, Research on cold plasma treatment of leather and fur based materials as ecological alternative, *Industria Textilă* 68(5) (2017) 350-356.
- [26] M. Kaygusuz, M. Meyer, F. Junghans, A. Aslan, Modification of Leather Surface with Atmospheric Pressure Plasma and Nanofinishing, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57(4) (2017) 260-268.
- [27] M. Koizhaiganova Kaygusuz, M. Meyer, F. Junghans, A. Aslan, Surface Activation and Coating on Leather by Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma at Atmospheric Pressure, *Society of Leather Technologists and Chemists Journal* 101(2) (2017) 86-93.
- [28] J.-y. Meng, Y.-y. Wang, Y.-p. Wang, Z.-Q. Ding, Effect of cold atmospheric plasma treatment on hydrophilic properties of fluorosilicone rubber, *Surface and Interface Analysis* 48(13) (2016) 1429-1435.
- [29] A. Horrocks, S. Eivazi, M. Ayesh, B. Kandola, Environmentally Sustainable Flame Retardant Surface Treatments for Textiles: The Potential of a Novel Atmospheric Plasma/UV Laser Technology, *Fibers* 6(2) (2018) 31.
- [30] R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh, Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 33(1) (2012) 177-200.
- [31] V. Štěpánová, J. Kellar, P. Slavíček, S. Chlupová, M. Stupavská, J. Jurmanová, M. Černák, Surface modification of natural leather using diffuse ambient air plasma, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 77 (2017) 198-203.
- [32] B. Cantos-Delegido, J.M. Martín-Martínez, Treatment with Ar–O₂ low-pressure plasma of vulcanized rubber sole containing noticeable amount of processing oils for improving adhesion to upper in shoe industry, *Journal of Adhesion Science and Technology* 29(13) (2015) 1301-1314.
- [33] A. Martínez-García, A. Sánchez-Reche, S. Gisbert-Soler, C.M. Cepeda-Jiménez, R. Torregrosa-Maciá, J.M. Martín-Martínez, Treatment of EVA with corona discharge to improve its adhesion to polychloroprene adhesive, *Journal of Adhesion Science and Technology* 17(1) (2003) 47-65.
- [34] M.D. Romero-Sánchez, J.M. Martín-Martínez, UV-Ozone Surface Treatment of SBS Rubbers Containing Fillers: Influence of the Filler Nature on the Extent of Surface Modification and Adhesion, *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(2) (2008) 147-168.
- [35] H.-I. Sohn, B.-J. Lee, Improved adhesive strength of vulcanized rubber upon laser treatments, *Macromolecular Research* 12(5) (2004) 540-543.

- [36] D. Pappas, Status and potential of atmospheric plasma processing of materials, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 29(2) (2011) 020801.
- [37] F. Fanelli, F. Fracassi, Atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet technology: general features, specificities and applications in surface processing of materials, *Surface and Coatings Technology* 322 (2017) 174-201.
- [38] S.D. Pilla, Slip and Fall Prevention: A Practical Handbook, Lewis Publishers 1st Edition (2003) 82-83.
- [39] B.A. Morris, Adhesion, The Science and Technology of Flexible Packaging (2017) 351-400.
- [40] M. Nase, M. Rennert, K. Naumenko, V.A. Eremeyev, Identifying traction–separation behavior of self-adhesive polymeric films from in situ digital images under T-peeling, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 91 (2016) 40-55.
- [41] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, Wiley 3rd Edition (2004).
- [42] M.a.D. Romero-Sánchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martín-Martínez, Environmental friendly surface treatments of styrene–butadiene–styrene rubber: alternatives to the solvent-based halogenation treatment, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25(1) (2005) 19-29.

3. Desenvolvimento de materiais termocrómicos

3.1. Conceitos introdutórios e motivação

Os materiais cromogénicos são materiais que sofrem uma alteração nas suas propriedades óticas visuais em resposta a um estímulo externo, resultando numa alteração de cor [1, 2]. O tipo de cromismo é caracterizado pelo estímulo que o provoca, sendo os mais frequentes a radiação (fotocromismo) [3-5], aplicação de um potencial (eletrocromismo) [6], pH (halocromismo) [7], temperatura (termocromismo) [2, 8-13] e interação com um solvente (solvatocromismo) [14]. Em especial, o termocromismo é um fenómeno com potencial para o desenvolvimento de dispositivos inteligentes capazes de oferecer uma resposta visual (mudança de cor) para indicar uma variação de temperatura.

A mudança de cor termocrómica pode ser de natureza irreversível ou reversível, embora exista maior atratividade neste último para o desenvolvimento de produtos, já que oferece mais do que uma utilização. Os materiais termocrómicos sofrem uma série de processos químicos que lhes permitem sofrer uma mudança de cor, podendo ser divididos em inorgânicos e orgânicos [8, 15, 16].

No caso dos materiais inorgânicos estes são na sua maioria constituídos por compostos com metais de transição como halogenetos e óxidos metálicos [17-19], múltiplos sais em equilíbrio [18] ou ligas metálicas [20], sendo estes resistentes a altas temperaturas e exposição a radiação luminosa prolongada, possuindo, assim, grande durabilidade [8]. No entanto, apesar da sua mudança de cor se dar normalmente a altas temperaturas, alguns materiais apenas são funcionais em solução. Ainda, muitos dos mecanismos propostos para estes materiais são de natureza irreversível [5, 21].

Os materiais termocrómicos orgânicos apresentam classes mais variadas, como cristais líquidos, polímeros e sistemas químicos com corantes [8, 22]. A sua propriedade termocrómica surge de processos químicos que alteram a conjugação π , podendo estes ser provenientes da modificação isomérica [23], de alterações na estrutura cristalina [24], ou da formação de pares intermoleculares em equilíbrio com transferência eletrónica [8, 13, 16]. Os cristais líquidos são divididos nas classes de esmético, nemático e colestérico, sendo os desta última os mais utilizados como materiais termocrómicos [8]. São bastante atrativos devido à sua grande sensibilidade térmica e

têm grande diversidade de cores [25-27]. Ainda, apresentam grande estabilidade, mas devido à sua sensibilidade química e custo elevado estão limitados nas suas aplicações [5, 8].

Um dos exemplos mais comuns de polímeros termocrómicos são os derivados de politiofenos, já que alguns destes compostos apresentam propriedades termocrómicas espontâneas [23, 28]. Apesar de existir uma grande variedade desta família de polímeros, a mudança de cor é normalmente entre o amarelo e o violeta [23, 28]. Apresentam uma boa sensibilidade térmica, flexibilidade e, geralmente, uma baixa toxicidade [29].

Os sistemas químicos com corantes apresentam normalmente espécies derivadas de espiropirano, fluorano e trifenilmetano [8]. Uma vez que existe uma vasta gama destas espécies coloridas, estes sistemas têm grande diversidade de cores e facilidade de ajuste na intensidade das mesmas [8, 30, 31]. A mudança de cor é rápida [8] e dá-se geralmente a temperaturas baixas (-5 a 100 °C) [5], podendo estas também ser ajustadas com alguma precisão e facilidade [30]. Além disto, sua produção acarreta baixos custos [5, 8, 32]. Adicionalmente, os sistemas com corantes, conseguem evitar o uso de compostos tóxicos, como metais pesados, estendendo as suas possibilidades de utilização para a área alimentar [33]. Estes sistemas químicos, assim como os cristais líquidos termocrómicos, devem ser encapsulados para serem incorporados em materiais, já que podem ser quimicamente sensíveis [34, 35]. Outra razão para realizar o processo de encapsulação é devido ao facto da mudança de cor destes sistemas ser ativada por uma transição de fase, que pode provocar a sua dispersão e, assim, perda da sua propriedade termocrómica [34-36].

A intenção desta secção é descrever os estudos realizados com o objetivo de desenvolver materiais termocrómicos para serem aplicados em insertos de calçado, de forma a que a mudança de cor seja indicativa ao utilizador de variações de temperatura extremas. Os materiais termocrómicos constituídos por sistemas químicos com corantes mostram-se ser os mais promissores para esta função dado a sua grande variedade de escolha de cores, de ajuste da temperatura de viragem, baixo custo e baixa toxicidade. Para além disto, numa perspetiva da interceção da tecnologia com a moda, estes oferecem uma alteração de estética dinâmica bastante atrativa no mundo do design, encontrando-se já em vários produtos comerciais propostos na literatura como em têxteis [5, 37, 38], madeiras [39] e tintas [11, 12, 40, 41]. No entanto, não foi encontrada nenhuma aplicação direcionada a insertos de calçado, nomeadamente solas.

Ao desenvolver estes materiais consta também o desafio de conseguir integrar a sua produção nos sistemas e procedimentos industriais que atualmente existem, assim como igualar ou superar as propriedades químico-físicas dos materiais que já são comercializados. Apenas assim, o produto final que emerge do seu desenvolvimento conseguirá ser competitivo.

3.2. Estado da arte

3.2.1. Mecanismos reversíveis utilizados nos materiais termocrómicos orgânicos

3.2.1.1. Importância da conjugação

Os mecanismos dos materiais termocrómicos orgânicos estão fortemente associados à modificação da região molecular responsável pela absorção de radiação ultravioleta e visível (cromóforo), através da alteração do seu tamanho e grupos constituintes [2, 8, 42]. Um cromóforo é um sistema conjugado, constituído por átomos ligados de forma alternada por ligações simples e múltiplas (normalmente duplas) [43]. A teoria orbital molecular descreve a conjugação como sendo a sobreposição de duas orbitais π , criando uma deslocalização eletrónica [43].

Com o aumento do tamanho do sistema conjugado dá-se uma diminuição na lacuna energética entre a orbital molecular de maior energia ocupada (HOMO) e a orbital de menor energia desocupada (LUMO) (figura 3.1) [43]. A diminuição desta energia origina um desvio batocrómico (desvio para o vermelho) no pico de absorção desta transição, que é observável no espectro de absorção UV/Vis. Assim, a alteração reversível do cromóforo segue mecanismos químicos que originam a propriedade termocrómica nestes materiais, podendo, normalmente, surgir de alterações na estrutura cristalina ou na isomeria, ou a partir de pares intermoleculares com transferência eletrónica [5, 8].

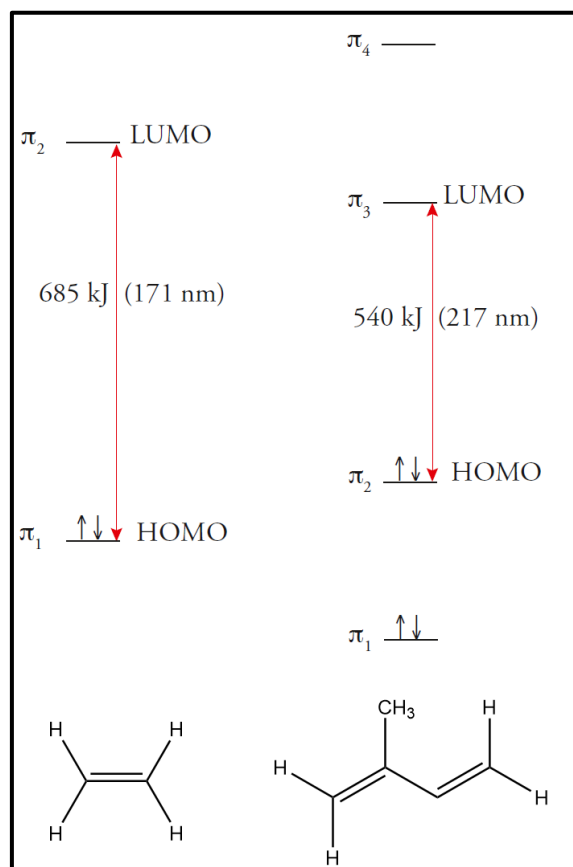


Figura 3.1 – Efeito do aumento da conjugação na lacuna energética das orbitais HOMO e LUMO observado nas moléculas eteno e isopreno.
(Reimpresso da referência [43] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2018)

3.2.1.2. Alterações na estrutura cristalina

O termocromismo consequente de mecanismos de alterações na estrutura cristalina está normalmente associado a compostos inorgânicos, ainda que também esteja presente em orgânicos, em especial cristais líquidos [8]. O composto 2,3-bis(feniletênil)-5,6-dicianopirazina (figura 3.2 A) possuiu uma transição cristalina a cerca de 174,5 °C, mudando a sua cor de amarelo para vermelho [24]. De acordo com os autores, a esta temperatura, a rede cristalina contrai devido ao aumento das interações π - π *stacking* entre os anéis benzénicos. Estas interações favorecem a conjugação e resultam na mudança de cor da estrutura. Quando o cristal é aquecido numa região pontual, a contração das redes cristalinas na mesma perturba as que lhes estão vizinhas originando uma mudança de cor em “dominó” (reação em cadeia), ou seja, de um extremo do cristal para o outro, tal com se observa na figura 3.2 B.

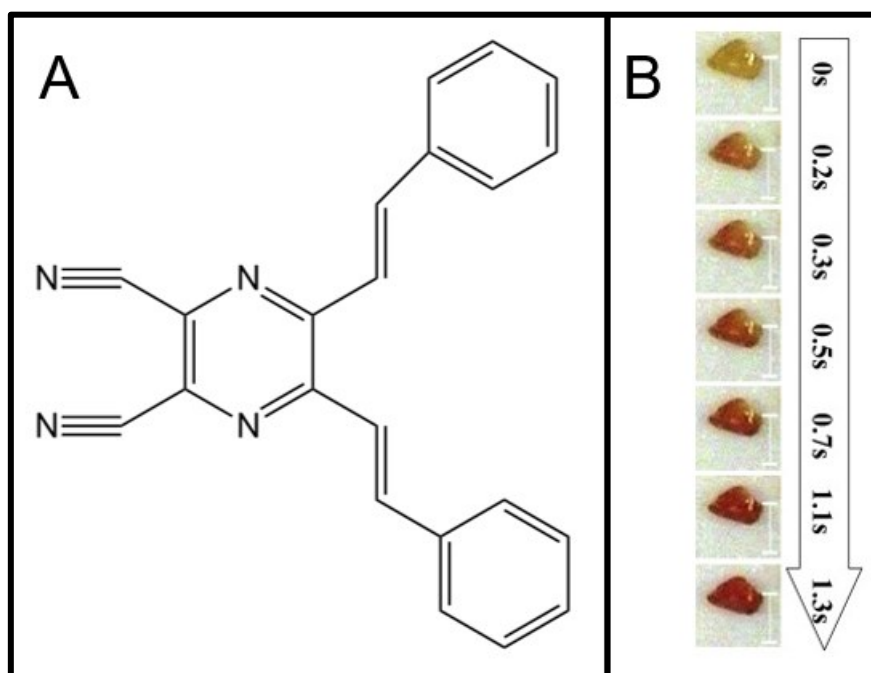


Figura 3.2 – 2,3-bis(feniletênil)-5,6-dicianopirazina: (A) estrutura molecular; (B) fotografias da sua mudança de cor quando o cristal é aquecido numa região pontual.
(Adaptado da referência [24] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2011)

Os derivados de politiofeno são polímeros estudados devido às suas propriedades óticas, sendo que em muitos se observa termocromismo [5, 8]. Um exemplo desta família de compostos é o polímero poli(3-docosoxi-4-metiltiofeno). Neste polímero, à temperatura aproximada de 111 °C [23], as ligações C - S sofrem uma rotação, reorganizando o anel heterocíclico de uma forma coplanar para uma forma espacial [8] (figura 3.3). Esta forma desfavorece as interações π - π *stacking*, o que resulta num desvio hipsocrómico (desvio para o azul) no espectro de absorção UV/Vis. da transição HOMO-LUMO, originando uma mudança de cor violeta para amarelo [23].

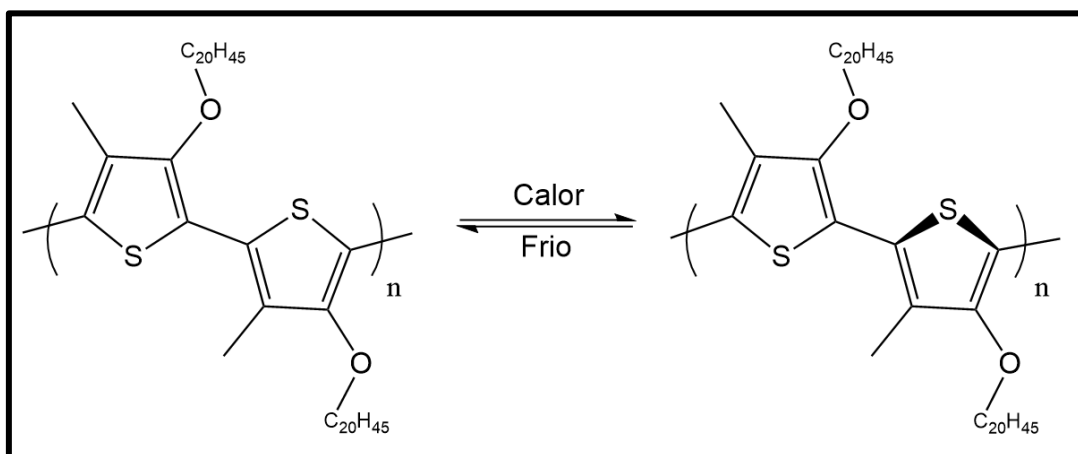


Figura 3.3 – Transição estereoisoméria do um polímero poli(3-docosoxi-4-metiltiofeno) com a temperatura.
(Adaptado da referência [23] sob permissão da John Wiley & Sons, Inc Copyright © 2010)

3.2.1.3. Alterações isoméricas

O arranjo dos átomos numa molécula (isomeria) pode condicionar o seu nível de conjugação e, por consequência, a sua cor. Moléculas diferentes que têm a mesma fórmula molecular são denominadas de isómeros. Com a variação da temperatura algumas espécies químicas alternam espontaneamente entre diferentes arranjos, podendo resultar numa mudança de cor. Os isómeros podem ser constitucionais, quando têm diferenças na estrutura molecular, ou espaciais (estereoisómeros), quando os diferentes arranjos são de natureza espacial dos átomos [44].

Os isómeros constitucionais referem-se a moléculas com o mesmo número de átomos, mas que diferem na posição dos seus grupos funcionais (isómeros de posição), nos grupos funcionais em si (isómeros de grupos funcionais) ou na organização do seu esqueleto (isómeros de cadeia) [44]. Contido nos estereoisómeros, existem os enantiómeros (isómeros óticos), cujas moléculas são uma reflexão uma da outra, os isómeros cis e trans, que rodam em torno de uma ligação dupla, e em isómeros conformacionais, que rodam sobre pelo menos uma ligação simples [44, 45]. Estas classificações estão resumidas no esquema da figura 3.4.

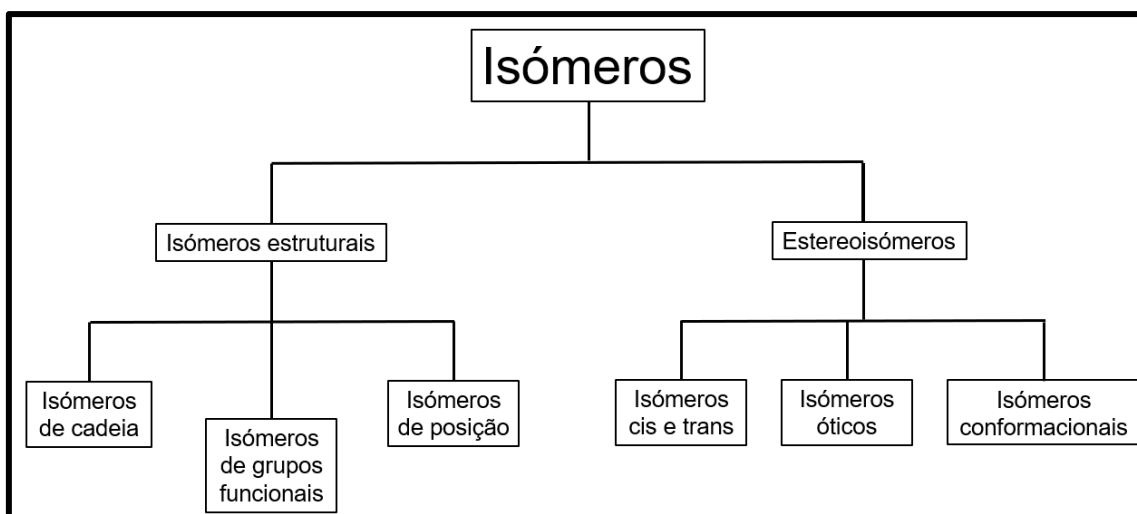


Figura 3.4 - Esquema de classificação de isómeros.

Um exemplo de rearranjo isomérico é a tautomerização presente nas salicilidina-anilinas [46]. A tautomerização é um caso particular de isomeria estrutural onde o par de isómeros tautoméricos (tautómeros) se encontra em equilíbrio [47]. Geralmente, as duas formas trocam rapidamente um protão entre diferentes locais da molécula [8, 46, 47]. Na salicilidina-anilina dá-se a troca de um protão entre o átomo de nitrogénio e oxigénio. Assim, esta molécula, tem uma forma NH e uma OH, de acordo

com a figura 3.5. À temperatura ambiente todo o composto encontra-se na forma OH, mas com a diminuição da temperatura a forma NH torna-se preferível atingindo a exclusividade a -196 °C [46]. A troca do protão altera a conjugação da molécula fazendo o composto mudar de cor.

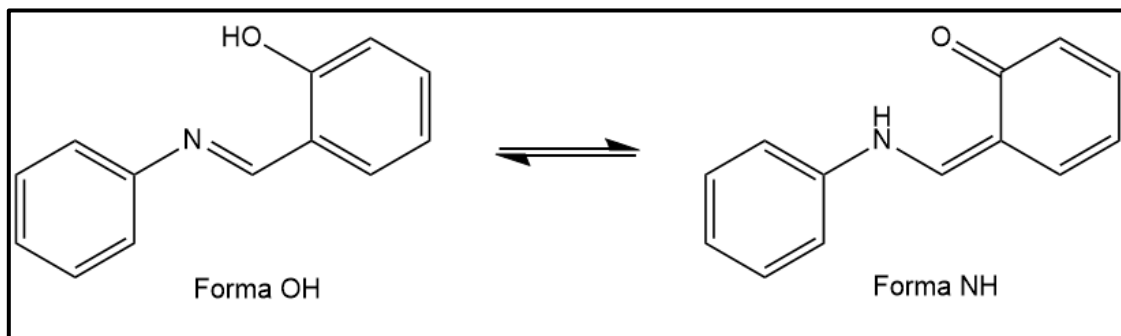


Figura 3.5 - Transição tautomérica da salicilidina-anilinas (adaptada com autorização da literatura).
(Adaptado da referência [48] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 1981)

3.2.1.4. Pares intermoleculares com transferência eletrónica em sistemas ternários com corante halocrómico

Os sistemas químicos com corante, anteriormente descritos, são na verdade uma mistura de 3 componentes com propriedades termocrómicas. Estes, são genericamente constituídos por um dador de eletrões (corante), um aceitador de eletrões (revelador) e um solvente, de acordo com a tabela 3.1 [5, 8, 31, 42, 49]. O corante e o revelador são escolhidos de forma a que os seus potenciais óxido-redutor sejam relativamente próximos, permitindo uma transferência eletrónica entre eles [8]. Esta interação resulta na formação de um par intermolecular com transferência eletrónica, através de um rearranjo molecular reversível no corante [8]. Este rearranjo modifica o cromóforo, o que resulta na mudança de cor da mistura. Estes sistemas alternam entre uma forma colorida para uma forma incolor [42], sendo a substância colorida utilizada designada de corante leuco [50]. O par corante-revelador mais estudado na literatura é o do cristal violeta lactona (CVL) e bisfenol A [2, 9, 13, 30, 32, 38-40, 42, 50].

O CVL (figura 3.6) é um corante leuco derivado de trifenilmetano [51] com propriedades halocrómicas e transita entre uma forma incolor e outra violeta. Com a diminuição do pH, o anel lactona é aberto dando origem a um composto ionizado com 4 formas de ressonância (figura 3.6), uma forma carbonocatiónica e três formas imínio [13, 52]. Nestas últimas, os sistemas conjugados dos anéis aromáticos, que se

encontravam desligados, são unidos num sistema maior, originando um desvio batocrômico na transição HOMO-LUMO. Este rearranjo molecular ocorre também na presença de um aceitador de eletrões como o bisfenol A, através da interação demonstrada na figura 3.7. Dada a grande toxicidade do bisfenol A [33], na literatura mais recente [30, 31, 33, 49], são propostos como alternativa os galatos de alquilo, que também funcionam como reveladores (aceitadores de eletrões).

Tabela 3.1 – Função e exemplos típicos dos componentes dos sistemas termocrómicos ternários.
(Adaptado da referência [8] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2018)

Componente	Exemplo	Função
Dador de eletrões (corante)	Derivados espiropirano, fluorano, triafenilmetano, ...	Determina a cor
Aceitador de eletrões (revelador)	Derivados de fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, galato de alquilo, hidroxobenzoato ...	Determina a intensidade da cor
Solvente	Álcoois e ésteres de cadeia longa, ...	Determina a temperatura de viragem de cor

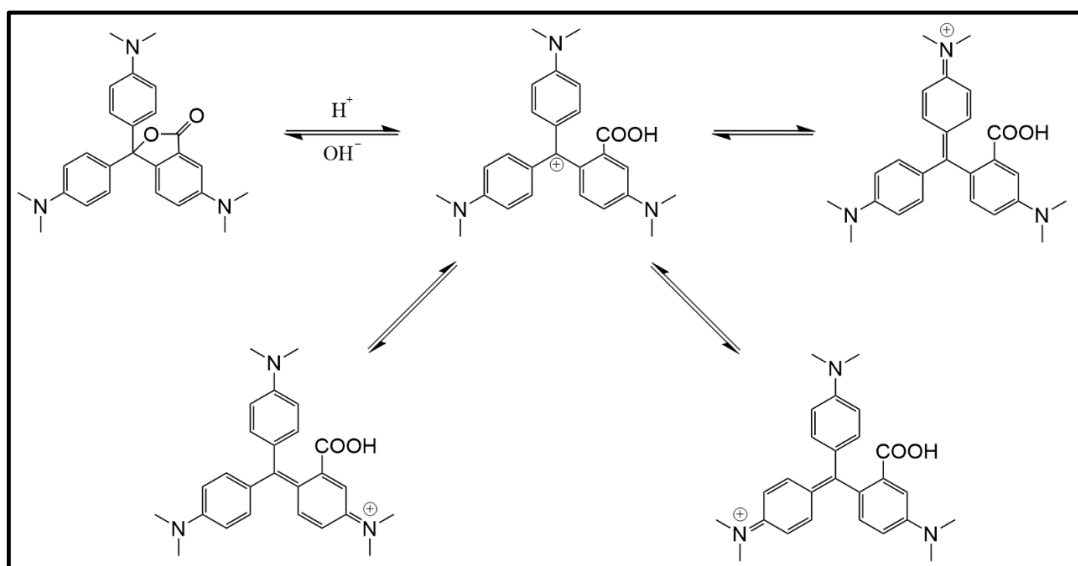


Figura 3.6 - Halocromismo da CVL e diferentes formas de ressonância.

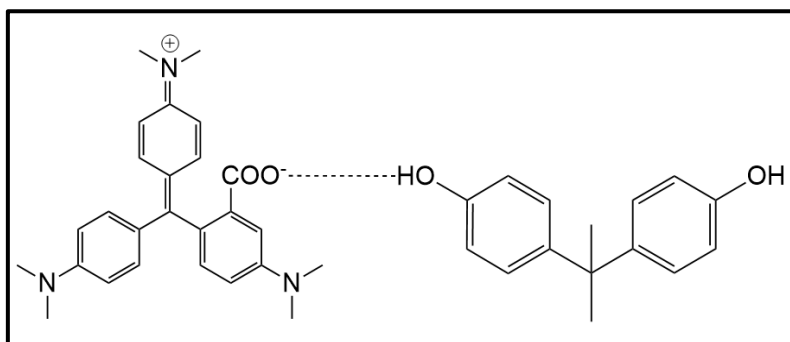


Figura 3.7 - Interação da CVL com o bisfenol A responsável pela mudança de cor do corante.
(Reimpresso da referência [53] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2010)

No caso do solvente, são mencionados uma grande variedade de compostos, embora sejam normalmente sólidos à temperatura ambiente, como é exemplo dos álcoois de cadeia longa. Os mais utilizados são o dodecanol [53], hexadecanol [38] e octadecanol [30]. O par corante-revelador, que é responsável pela cor, é desativado com a fusão do solvente para casos onde afinidade do revelador com o solvente é mais fraca do que a interação do par corante - revelador [30]. Nestes sistemas o par corante - revelador encontra-se disperso e ativado no solvente sólido. Quando este funde, consegue interferir no par orgânico colorido, obrigando o revelador a permanecer com as cadeias alifáticas do solvente. Após a solidificação deste último o par colorido volta a formar-se e o sistema adquire cor uma vez mais. Disto, são exemplos as misturas da CVL e do galato de octilo (OG) em octadecanol, na proporção molar respetiva de 1:2:110 (figura 3.8) [30], e a mistura do mesmo corante com o bisfenol A em hexadecanol, na proporção molar respetiva de 1:27:171 [38].

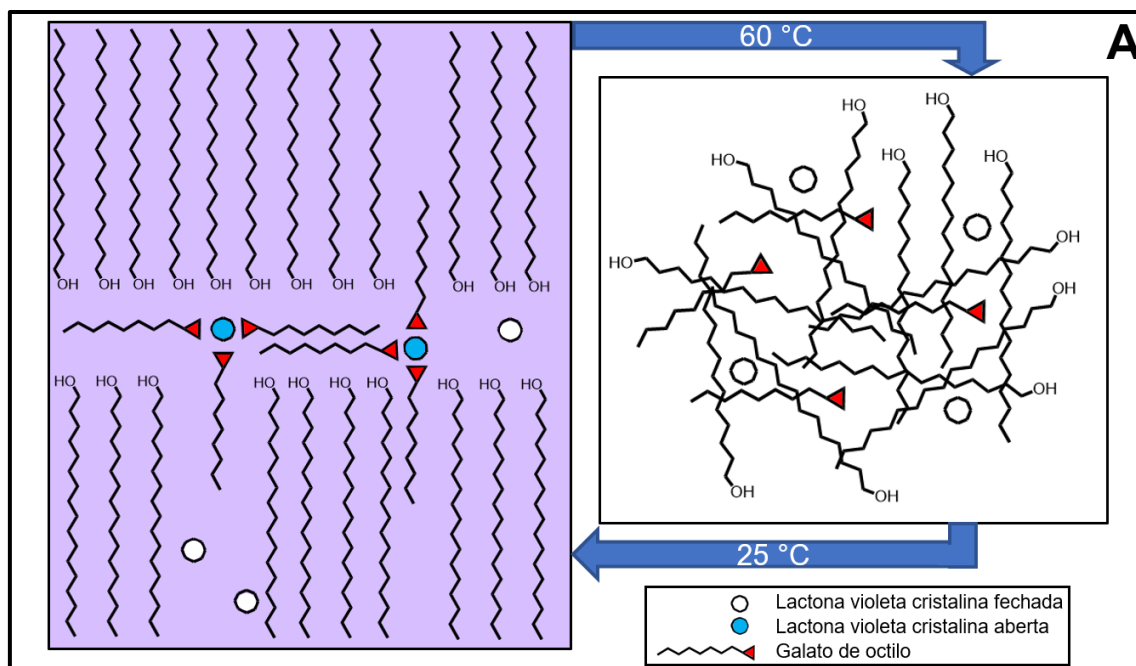


Figura 3.8 - Representação esquemática do termocromismo do sistema CVL e OG em octadecanol com uma proporção molar respetiva de 1:2:110.

(Adaptado da referência [30] sob permissão da Canadian Science Publishing; permissão obtida através do Copyright Clearance Center, Inc.)

Em casos onde a afinidade do revelador - solvente é superior à interação corante - revelador, o fenómeno anterior de mudança de cor é invertido [30]. Nestes sistemas o corante e o revelador encontram-se dispersos e desligados no solvente sólido. Com a fusão deste último, o revelador torna-se livre para interagir com o corante e o par é ligado. Um exemplo deste fenómeno é a mistura de CVL e galato de octadecilo (ODG) em octadecanol na proporção molar respetiva de 1:6:25 (figura 3.9) [30]. O

aumento de afinidade do revelador com o solvente, em relação aos exemplos anteriores, deve-se à maior cadeia alifática do ODG.

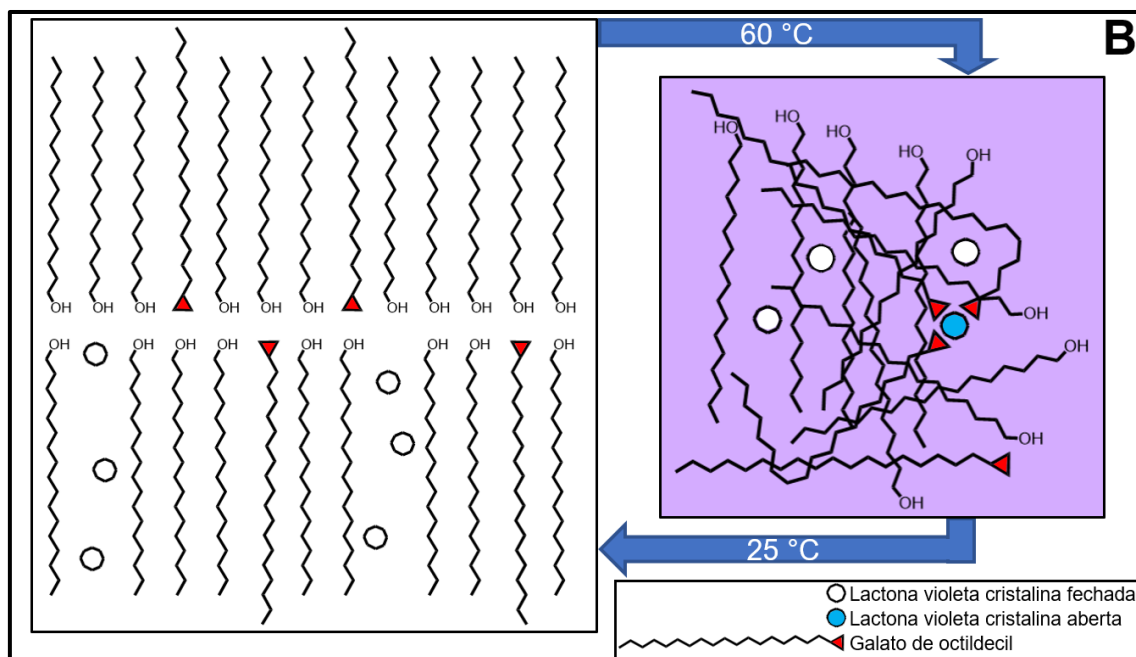


Figura 3.9 - Representação esquemática do termocromismo do sistema CVL e OG em octadecanol com uma proporção molar respetiva de 1:6:25.

(Adaptado da referência [30] sob permissão da Canadian Science Publishing; permissão obtida através do Copyright Clearance Center, Inc.)

Está disponível no mercado uma vasta quantidade de compostos que podem ser utilizados como solventes, garantindo assim, uma grande variedade de temperaturas de viragem que podem ser adotadas nestes sistemas químicos. A tabela 3.2 contém alguns exemplos específicos de solventes reportados na literatura e a sua respetiva temperatura de fusão.

Tabela 3.2 – Exemplos da literatura de solventes utilizados nos sistemas termocrómicos ternários com as suas respetivas temperaturas de fusão.

Solvente	Ponto de fusão ⁱ	Referências
Ácido hexadecanóico	62-65 °C	[33]
Octadecanol	56-60 °C	[30, 49]
Hexadecanol	47-51 °C	[34, 38]
Tetradecanol	37-40 °C	[9, 12, 13, 39, 50, 54, 55]
Dodecanol	24-27 °C	[53]

ⁱ Alfa Aesar, <https://www.alfa.com/> (acedido em 25/07/19)

Assim, neste trabalho, procurou-se utilizar os exemplos da literatura para iniciar o desenvolvimento de um sistema ternário termocrómico (STT), encapsulá-lo e incorporá-lo em matrizes poliméricas, de forma a poder ser utilizado em insertos de calçado como solas. Além disto, tentou-se utilizar galatos de alquilo como reveladores, já que os mesmos são referidos na literatura como alternativas menos tóxicas ao revelador mais comumente utilizado, o bisfenol A.

3.2.2. Encapsulação de materiais termocrómicos orgânicos

3.2.2.1. Importância da encapsulação e aspetos gerais dos métodos mais utilizados

Alguns materiais termocrómicos mencionados, em especial os cristais líquidos e os STT's, sofrem uma transições de fase durante o seu funcionamento, fazendo, assim, parte de uma classe maior de materiais, denominada por materiais de transição de fase (*phase change materials*, PCM's) [56, 57]. O funcionamento destes materiais, como descrito anteriormente, exige que os mesmos mantenham a integridade, podendo, caso contrário, cessar o seu funcionamento. No entanto, ao transitar entre as diferentes fases durante a sua atividade, estes têm um risco de sofrer derrames caso sejam diretamente incorporados em matrizes, perdendo, assim, a sua integridade [50, 58, 59]. A forma mais comum para prevenir este problema é a encapsulação dos materiais [16, 34, 50, 56, 59, 60], o que evita ainda a sua reação com matrizes poliméricas ou outros contaminantes no caso de serem quimicamente sensíveis [42]. Na literatura foi encontrada uma proposta que incorpora diretamente um STT numa matriz polimérica, com o auxílio de técnicas extrusivas [33], não tendo referido problemas com o derrame do material na matriz. No entanto, este foi o único exemplo encontrado.

O processo de encapsulação é utilizado há várias décadas para proteger, armazenar e entregar materiais ou compostos [57]. Para o encapsulamento de PCM's são propostos processos físicos, como *spray drying* [57] e *electrospinning* coaxial [54], ou químicos, como polimerização in-situ [9, 50, 56], polimerização interfásica [35, 38, 59, 61] e coacervação complexa [34, 62, 63]. Os processos químicos têm a vantagem de permitirem obter partículas com formas mais regulares e esféricas [57] e tamanhos de partícula muito inferiores (micro e nano) [38, 57, 63, 64]. Em teoria,

cápsulas com dimensões nanométricas são de mais fácil incorporação em matrizes poliméricas [38], já que têm maior liberdade para ocupar os seus espaços vazios, ainda que a maioria das propostas de materiais termocrómicos encapsulados apresentem dimensões microscópicas [2, 3, 11, 60, 65]. Assim, consideraram-se os processos de encapsulação químicos mais apropriados para a construção de materiais termocrómicos neste trabalho.

Os processos químicos de encapsulação de PCM's são normalmente realizados através da emulsificação do material com pelo menos um tensioativo em água [57, 66]. Este processo é realizado a uma temperatura que garanta a fusão completa do material, caso contrário não é possível a preparação da emulsão. A formação da cápsula dá-se na interface da emulsão ou na superfície do material fundido, servindo a gota de PCM como molde para a mesma. As propriedades das cápsulas (morfologia, tamanho, conteúdo...) são, assim, altamente dependente das gotas de emulsão [60, 65]. O controlo das mesmas é uma tarefa difícil e particular de cada sistema, dado a existência de inúmeras variáveis que se interconectam, como pH, temperatura, tempo reacional, tipo e concentração de tensioativo, velocidade de agitação... [65]. O tipo e concentração de tensioativo é dos fatores mais estudados [36, 65, 67], sendo necessária a estratégia de tentativa-erro para ajustar as condições. No caso específico dos STT's, o tensioativo usado deve cumprir os seguintes requisitos [2]: conseguir emulsificar o STT; não interferir no funcionamento do STT; não inibir no processo de formação da cápsula. Alguns dos tensioativos mais utilizados na literatura são o dodecilsulfato de sódio (SDS) [55, 58, 65], misturas de *Tween* 20 e *Span* 80 [34, 35], dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) [38, 55], brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) [36, 59, 67], *PEG1000* [50], anidrido estireno-maleico (SMA) [9, 65, 68].

Quanto ao material encapsulante, existe uma grande variedade de utilizações como polímeros orgânicos (melamina, poliruetano...) [9, 56, 64], compósitos organo-inorgânicos (polimetilmetacrilato/SiO₂...) [69], inorgânicos (SiO₂ e CaCO₃) [35, 58] e biomateriais (gelatina/goma arábica...) [26]. O uso dos materiais biológicos e orgânicos foram os primeiros a serem introduzidos [57], mas lentamente estão a ser substituídos por encapsulamentos com materiais inorgânicos e compósitos organo-inorgânicos, já que os processos que os envolvem evitam produtos secundários tóxicos como formaldeído [38] e possuem melhores propriedades de resistência mecânica [61, 67] e condução térmica [61]. Esta última é essencial ao bom funcionamento de um STT [38]. A sílica é um exemplo destes materiais, possuindo os benefícios anteriores e

destacando-se pela sua grande condutividade térmica [38]. Desta forma, foi adotado para este trabalho o uso de processos de encapsulação químicos através da polimerização interfacial de sílica, com o intuito de produzir nanocápsulas térmocrômicas.

3.2.2.2. Emulsões e importância do tensioativo

Para encapsular materiais orgânicos como os STT's é necessário preparar emulsões de óleo em água (O/W). Estas são obtidas por mistura do STT com um tensioativo em água, seguido de uma agitação vigorosa que quebra as gotas orgânicas em gotas mais pequenas (emulsificação). Assim, os compostos tensioativos migram para as novas superfícies, de forma a estabilizá-las. Durante este processo, gotas menos estáveis podem colidir e coalescer (fundir). Isto significa que a quebra e a coalescência ocorrem inúmeras vezes até se atingir um equilíbrio [70]. O tensioativo para além de inibir o processo de coalescência, inibe também a agregação das gotas, que é definida pelo estado de contacto das mesmas durante tempos prolongados [70]. Assim, em teoria, maiores quantidades de tensioativo originaram gotas mais pequenas [36]. Desta forma, o tensioativo é um aditivo importante na medida em que estabiliza uma emulsão para posterior produção de cápsulas.

Os tensioativos podem ser classificados de acordo com a carga da cabeça hidrofílica em solução, podendo ser aniónicos, catiónicos, anfotéricos e não iónicos [71]. Apesar de todos serem anfifílicos, os tensioativos tem afinidades diferentes, sendo que o balanço entre a sua hidrofiliidade e a sua lipofiliidade (HLB) determina a tendência destas moléculas se encontrarem numa fase orgânica ou numa aquosa [70-72]. Assim, tensioativos com maiores valores de HLB são mais hidrofílicos e aqueles com valores menores são mais lipofílicos.

Para a preparação de emulsões O/W, os tensioativos mais utilizados têm valores de HLB entre 8 e 18 [55, 71], ainda que também sejam utilizados tensioativos com valores HLB maiores. Os tensioativos com valores de HLB desta gama envolvem as gotas orgânicas, a partir da fase continua (água), estando muito raramente contidos na fase orgânica devido à sua superior hidrofiliidade. É importante notar que o valor de HLB experimental é determinado a partir da razão das partições molares do tensioativo num sistema de água/tensioativo/alcano (hexano, ciclo hexano, octano...) [73], sendo assim apenas um valor meramente indicativo para outros dos sistemas. Como se viu anteriormente, os solventes utilizados nos STT's são normalmente álcoois de cadeia

longa (hexadecanol, tetradecanol...), podendo estes, ser considerados tensioativos não iónicos. No entanto, estes compostos têm valores de HLB muito baixos, assim, são imiscíveis em água e não auto emulsionam o sistema, sendo necessário a adição de compostos que facilitem a formação da emulsão. A tabela 3.3 demonstra o valor HLB de alguns tensioativos mais comuns ou revelantes para o trabalho em questão.

Tabela 3.3 - Valores HLB de alguns tensioativos comuns ou relevantes para este trabalho.

Tensioativo	Carga	Valor HLB	Referências
Hexadecanol	Não iónico	1	[70]
OG	Não iónico	8,9	[74]
LG	Não iónico	7,4	[74]
Tween 80	Não iónico	16	[70]
SDS	Aniónico	40,00	[70, 71]
SDBS	Aniónico	19,9	[75, 76]
CTAB	Catiónico	21,40	[71, 77]

3.2.2.3. Encapsulação de PCM's com SiO₂

As superfícies das cápsulas de sílica geralmente contêm grupos hidrofílicos como Si-OH capazes de interagir com os grupos funcionais, o que facilita a sua incorporação em matrizes poliméricas. A encapsulação de STT's com este material é ainda uma novidade, já que de acordo com Zhang [38], a primeira proposta foi publicada em 2017. Desta forma, os processos de encapsulação com sílica serão abordados para os PCM's em geral.

O processo de encapsulação de materiais com sílica é geralmente realizado através do método de sol-gel [38, 58, 59, 69]. No caso da sílica, o processo habitual de sol-gel utiliza um organosilano, geralmente o tetraetilortosilicato (TEOS), como precursor de sílica. Este é emulsionado com o PCM em etanol e/ou água [36, 59], permanecendo na fase orgânica da emulsão O/W [36]. O precursor sofre hidrólise que pode ser catalisada com a adição de uma base, normalmente o NH₃ (7 < pH < 10) [36], ou de um ácido, como HCl (3 < pH < 6) [78]. A hidrólise dá-se quando o precursor migra da fase orgânica para interface água-óleo, por interação com a fase contínua (água e/ou etanol) [36], transformando o organosilano em organosilanol, que é solúvel na fase contínua. As reações de hidrólise estão ilustradas na figura 3.10.

As moléculas de organosilanol formam diferentes espécies intermediárias carregadas de acordo com o pH [67]. Para um $\text{pH} > 2$, estes compostos formam espécies intermediárias carregadas negativamente como Si-O^- e para $\text{pH} < 2$ formam espécies intermediárias carregadas positivamente como Si-OH_2^+ [67]. Assim, formam-se interações electrostáticas entre estas espécies e o tensioativo, de forma direta ou indireta. Se as espécies tiverem carga oposta à do tensioativo (TA), a interação será direta, enquanto que se forem iguais, sais de carga oposta atuarão como intermediários entre o tensioativo e os grupos silanol carregados [67] ($\text{TA}^+ \cdots \text{X}^- \cdots {}^+\text{H}_2\text{O} - \text{Si}$). As interações com o tensioativo permitem que a reação de condensação se inicie, já que aproximam os grupos silanol uns dos outros. Esta inicia-se pela formação de pontes oxo entre os átomos de silício ($\text{Si-O} \cdots \text{Si}$), podendo ocorrer entre moléculas totalmente ou parcialmente hidrolisadas [78]. Os seguintes passos da condensação, tanto em meio ácido como alcalino, estão representados na figura 3.10.

Como já foi mencionado, a maioria destes procedimentos são realizados em misturas de água e/ou etanol. O etanol é muito utilizado na síntese de sílica, uma vez que atua como co-solvente dos precursores de sílica, contribuindo para a migração dos organosilanos para a interface água/óleo. A sua utilização resulta geralmente na obtenção de cápsulas mais esféricas, espessas e regulares [36], podendo, estas características, ser ajustadas com a quantidade adicionada de etanol. Um processo típico de encapsulação com sílica de um PCM emulsionado com CTAB numa mistura de água/etanol e catalisado com NH_3 encontra-se representado na figura 3.11. É de notar que existem também procedimentos que realizam a encapsulação apenas em água [38, 61, 67, 79] por diferentes razões, como por exemplo se a adição de etanol impedir a emulsificação do PCM.

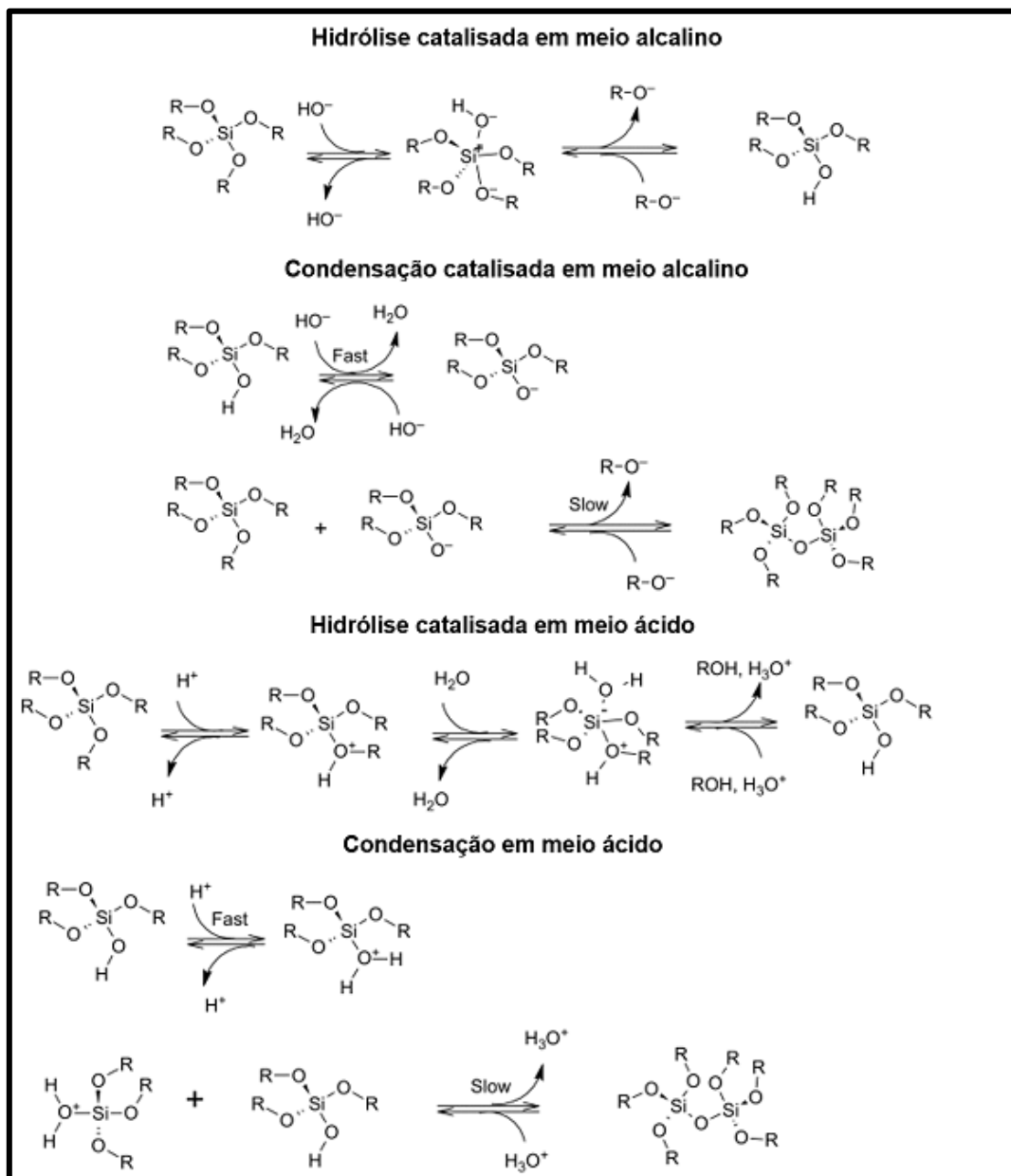


Figura 3.10 - Mecanismos de hidrólise e polimerização de organosilanos catalisados nos meios ácido e alcalino. (Adaptado da referência [78] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2017)

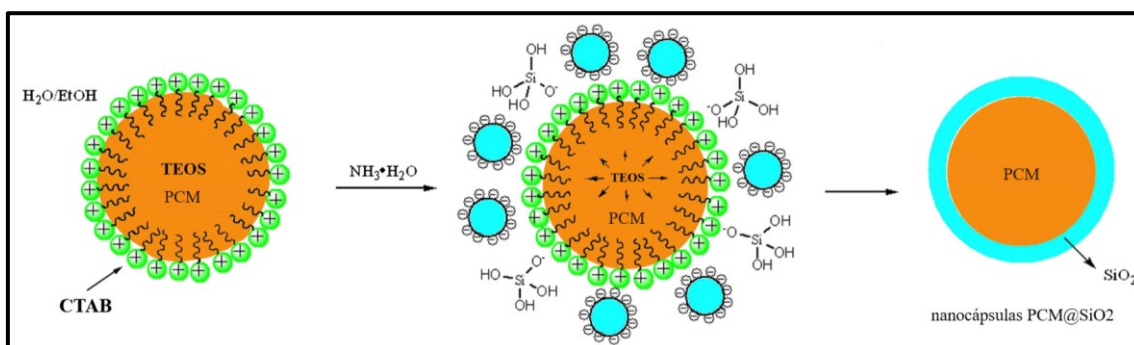


Figura 3.11 - Esquema de encapsulação com sílica de um PCM emulsionado com CTAB em água/etanol e catalisado com NH₃. (Adaptado da referência [59] sob permissão da Elsevier Science B.V Copyright © 2015)

3.3. Incorporação de um material termocrómico comercial em polímeros

Foi utilizado um material termocrómico comercial na forma de pó com o objetivo de o incorporar numa matriz polimérica e de caracterizar o compósito final com testes físicos. Este material é denominado por ChromaZone® Free Flowing (CZFF), produzido pela TMC Hallcrest. De acordo com a sua ficha técnicaⁱⁱ (anexo 1), trata-se de um sólido constituído por microcápsulas, com tamanho <8 µm, desenhadas para sistemas ligantes não-aquosos e aplicações em plásticos. O CZFF é produzido com uma grande gama de cores e temperaturas de viragem contidas no intervalo de -10 e 69 °C. A mudança de cor inicia-se aproximadamente 4 °C abaixo da temperatura pedida e gradualmente perde a cor até atingir esta temperatura. Foi utilizado o produto de cor verde (figura 3.12) com a temperatura de mudança de cor de 31 °C, cuja viragem é observável na figura 3.13. O produto veio acompanhado de um certificado de análise do fornecedor com a temperatura de mudança de cor num ciclo de aquecimento e arrefecimento (tabela 3.4).



Figura 3.12 - Fotografia do pó termocrómico CZFF numa superfície branca e numa superfície preta.

O CZFF é um produto sensível físico-quimicamente. Não deve ser sujeito a trituração, como *ball* ou *bead milling*, correndo o risco de perda permanente da sua propriedade termocrómica. Em alternativa, pode ser submetido a *triple roll milling*. Não deve, ainda, ser exposto a radiação UV por grandes períodos de tempo ou à luz solar direta durante vários dias. Em relação à temperatura, o CZFF consegue apenas suportar temperaturas até 50 °C e temperaturas até 200 °C se o tempo de exposição for muito curto. É sensível a álcoois, acetatos, ácidos fracos e bases fracas como etanol e amoníaco, podendo, estes últimos, ser substituídos por isopropanol e etanolamina, respetivamente.

ⁱⁱ TMC Hallcrest, <http://www.tmchallcrest.com/pdfs/Pigments/PI-CZ%20FF%20Powder-TDS.pdf> (acedido em 03/02/2019)

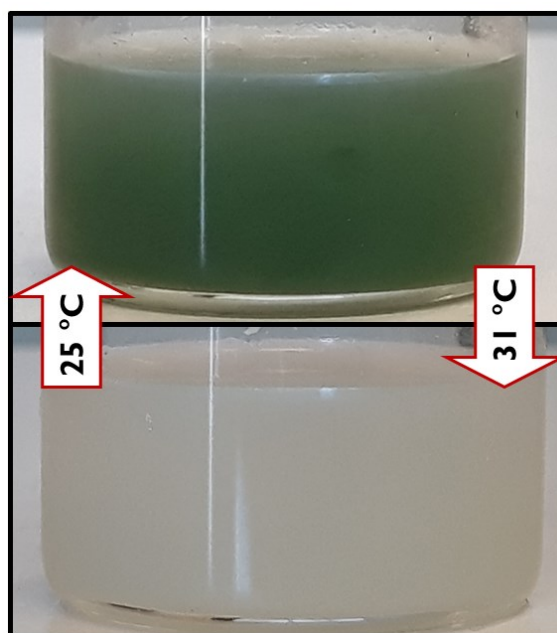


Figura 3.13 - Comportamento termocrómico reversível do CZFF em dispersão.

Tabela 3.4 - Informações do certificado de análise do fornecedor do Chromozone® Free Flowing Powder.

Ciclo de aquecimento		Ciclo de arrefecimento	
Início de perda de cor (°C)	25	Início do retorno de cor (°C)	29
95 % de perda de cor	31,5	95 % de retorno de cor	23,2
Fim da perda de cor	32,8	Fim do retorno de cor	22

3.3.1. Análise de grupos funcionais do CZFF

Obteve-se um espectro infravermelho do CZFF por ATR-FTIR de forma a se obter uma indicação da composição do material, e, assim, determinar que mecanismo termocrómico utiliza. Ainda, dado que se trata de um material microencapsulado, espera-se, com esta técnica, poder determinar também qual é o material encapsulante. O espectro infravermelho obtido está presente na figura 3.14. Dado que o CZFF utiliza um mecanismo termocrómico leuco, suspeitou-se à partida de que se tratasse de um STT encapsulado, já que esta característica é mais habitual nos mesmos. Ainda, as temperaturas de mudança de cor em que o CZFF está disponível são também comuns destes sistemas.

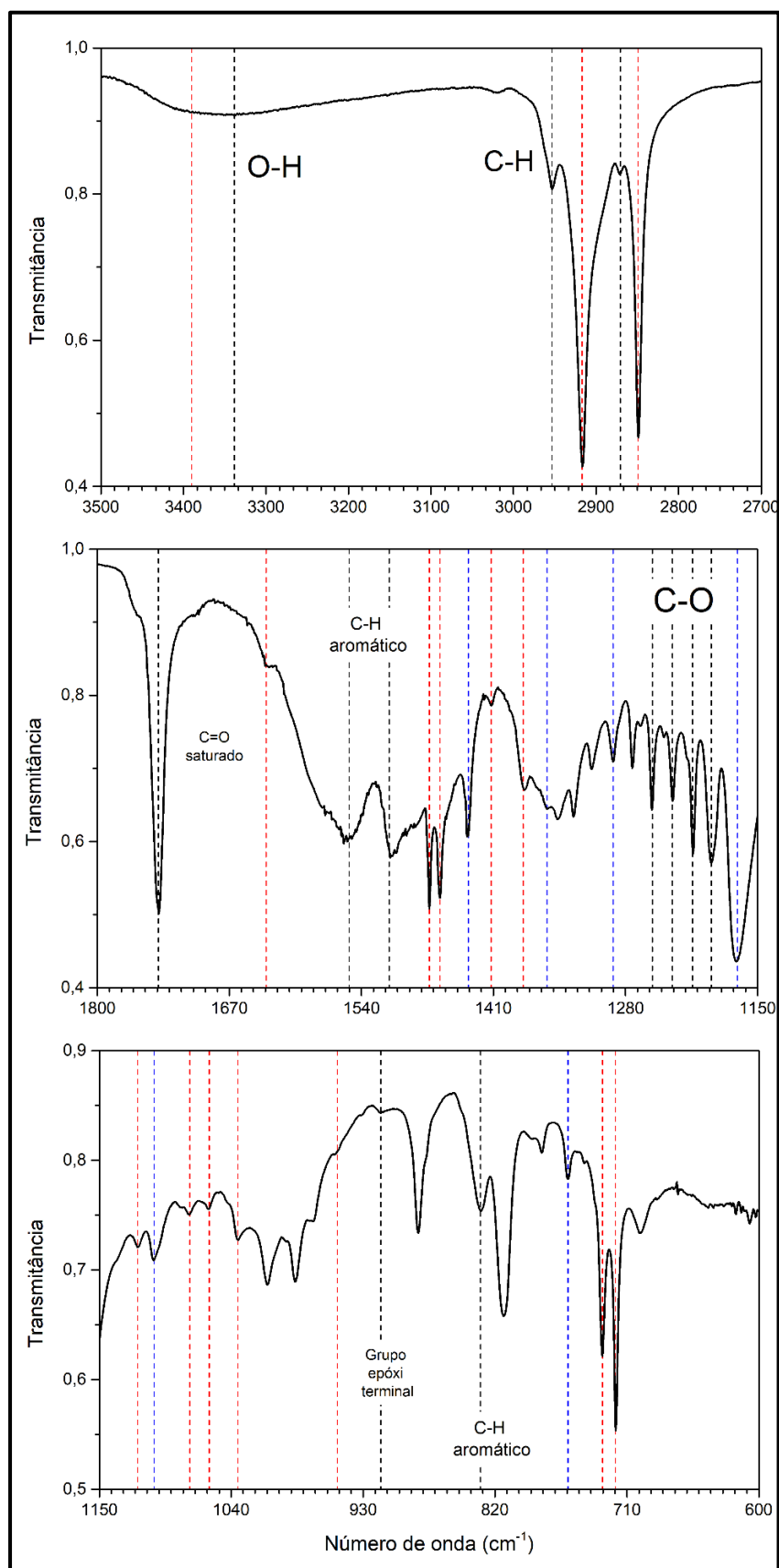


Figura 3.14 - Espectro infravermelho obtido por ATR-FTIR do CZFF, onde a vermelho está identificado o local das bandas de tridecanol, a azul as de bisfenol A e a preto as da resina de epóxi. Estão também atribuídos os grupos funcionais às bandas que se considerou serem referentes ao material encapsulante.

O solvente dos STT's é o componente em maior quantidade destes materiais, sendo provável que as suas vibrações estejam presentes no espectro infravermelho do CZFF. A partir de uma base de dados aberta ao público, criada pelo Instituto Nacional de Ciencias Industriais Avanzadas e Tecnologia (AIST) do Japão, denominada por SDBSⁱⁱⁱ (*Spectral Database for Organic Compounds*), consultou-se diversos espectros de alcanóis lineares de cadeia longa a fim de os comparar com o do CZFF, já que são os mais utilizados para a construção de STT's. Foi observado que algumas bandas do espectro do material em estudo corresponderam às do espectro consultado para o tridecanolⁱⁱⁱ (anexo 2) e encontram-se correspondidas através do tracejado vermelho presente também na figura 3.14. O espectro de tridecanol utilizado está coerente com aquele encontrado na base de dados NIST^{iv} (National Institute of Standards and Technology).

Os números de onda das bandas identificadas encontram-se presentes na tabela 3.5 para uma melhor comparação. Todas as bandas do espectro do tridecanol, à exceção da banda a 712 cm^{-1} , estão presentes no espectro do CZFF, tendo tido diferenças entre os seus números de onda $\leq 5\text{ cm}^{-1}$. A banda 712 cm^{-1} tem baixa intensidade no espectro do tridecanol puro e, muito provavelmente, não foi encontrada devido à sua sobreposição com sinais mais intensos. A banda larga de O-H é a única que se encontra com uma diferença bastante significativa (67 cm^{-1}). No entanto, uma vez que o CZFF se trata de um material complexo, é possível que mais grupos O-H estejam presentes no mesmo, ou que o ambiente químico condicione a absorção deste grupo, explicando esta diferença. Ainda, considerou-se que a banda a 1467 cm^{-1} , presente no espectro do álcool, se separou nos dois sinais correspondidos na figura 3.14 e na tabela 3.5 devido à sua localização e intensidade semelhantes, mas também devido ao valor médio dos números de onda dos dois sinais ter correspondido com a banda mencionada (diferença de $0,5\text{ cm}^{-1}$). Atribui-se também a algumas bandas do espectro de tridecanol os grupos funcionais a que correspondem (tabela 3.5). Como seria de esperar, devido ao CZFF ser um material complexo, verifica-se que todas as bandas do tridecanol encontradas no espectro do CZFF têm intensidades inferiores à do espectro do tridecanol puro.

ⁱⁱⁱ SDBSWeb : <https://sdbb.db.aist.go.jp> (Instituto Nacional de Ciências Industriais Avanzadas e Tecnologia (acedido 23/08/19))

^{iv} NIST, <https://webbook.nist.gov> (acedido 16/09/19)

Desenvolvimento de novos materiais e insertos para calçado

Tabela 3.5 - Bandas dos espectros infravermelhos do tridecanol, obtido na base de dados SDBS, correspondidas às do espectro de CZFF, obtido experimentalmente, indicando os grupos funcionais a que correspondem e as diferença entre os seus números de onda.

Bandas do espectro da base de dados SDBS		Bandas do espectro do CZFF		Diferença entre números de onda	Grupos funcionais
Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitância	Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitância		
3402	0,60	3374	0,91	28	-OH
2956	0,36	2953	0,80	3	-CH _x estiramento
2919	0,04	2917	0,43	2	
2873	0,44	2871	0,83	2	
2850	0,12	2849	0,47	1	
1633	0,84	1631	0,84	2	Resíduos de água
1467	0,60	1473	0,51	0,5*	C-H deformação
		1462	0,52		
1407	0,84	1412	0,79	5	Não atribuída
1378	0,79	1379	0,67	1	C-H deformação
1123	0,84	1118	0,72	5	C-H deformação
1072	0,70	1074	0,75	2	Não atribuída
1060	0,64	1058	0,76	2	C-O estiramento
1035	0,72	1035	0,73	0	Não atribuída
959	0,88	953	0,81	6	Não atribuída
730	0,81	730	0,62	0	Não atribuída
720	0,72	719	0,55	1	C-H deformação Característica de álcoois longos
712	0,84	Sobreposta			Não atribuída

*Calculado a partir da média dos sinais com números de onda indicados

Para além das evidências do espectro infravermelho, verifica-se também que a temperatura de fusão do tridecanol (30-32 °C^v) corresponde à temperatura de mudança de cor do CZFF. Para mais, não se encontrou outro álcool com uma temperatura de fusão que pudesse corresponder à da mudança de cor do material termocrómico. É desta forma que se conclui que o CZFF é de facto um STT microencapsulado.

Uma vez que o CZFF se trata de um STT, reanalisou-se o espectro em procura da presença de um composto revelador. Uma vez que este componente se encontra numa quantidade bastante inferior à do anterior é natural que apenas as suas bandas mais intensas possam ser encontradas. Ainda, prevê-se também que as suas bandas menos intensas se encontrem sobrepostas e de difícil observação. Da mesma forma que fez no componente anterior, utilizou-se novamente a base de dados SDBS para encontrar o espectro infravermelho do revelador mais utilizado, o bisfenol A (anexo 3). As bandas deste composto que foram correspondidas às do CZFF encontram-se na figura 3.14 (tracejado azul) com os respetivos números de onda presentes na tabela 3.6. Tal como se esperava apenas se conseguiu corresponder 4 bandas do bisfenol A ao CZFF. Assim, ficou uma grande margem de dúvida quanto à presença do bisfenol A como revelador.

Tabela 3.6 - Bandas do espectro infravermelho do bisfenol A, obtido na base de dados SDBS, correspondidas às do CZFF, obtido experimentalmente, indicando a diferença entre os seus números de onda.

Bandas do espectro obtido na base de dados SDBS		Bandas do espectro de CZFF		Diferença entre números de onda
Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitância	Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitância	
1436	0,49	1436	0,60	0
1296	0,66	1292	0,71	4
1178	0,20	1171	0,44	7
1013	0,62	1105	0,71	8

De forma a determinar o material encapsulante, fez-se novamente uma análise do espectro do CZFF procurando grupos funcionais e bandas características dos materiais mais comuns. Não se encontrou nenhuma banda que pudesse ser atribuída a grupos com nitrogénio, assim que se excluiu a hipótese do material encapsulante conter

^v PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Tridecanol> (acedido em 23/08/19)

melamina. Por consulta da ficha técnica na página do fornecedor sabe-se que o CZFF é apropriado para ser incorporado em redes epóxi. Dada esta especificação, avaliou-se a possibilidade do material encapsulante ser uma resina de epóxi. Na literatura [80-83] verifica-se que as bandas dos espectros infravermelhos de materiais epóxi são muito variáveis, tendo sido correspondidas às do espectro em análise com tracejado preto na figura 3.14.

A banda fraca que se encontra a 715 cm^{-1} é atribuída na literatura anterior aos grupos epóxi terminais, podendo ter intensidades variáveis de acordo com a quantidade de grupos presentes no material. Atribui-se a presença de uma nova banda O-H, sobreposta com a anteriormente mencionada para o tridecanol, a 3323 cm^{-1} . As bandas a 2953 e 2871 cm^{-1} apresentadas estão coerentes com o estiramento de CH_2 e CH_3 dos polímeros epóxi, ainda que sua intensidade esteja muito reduzida. As bandas a 1557 e 1511 e 832 cm^{-1} coincidem com perfil dos espectros de resinas de epóxi e são atribuídas a grupos aromáticos das mesmas. As bandas entre 1190 e 1300 cm^{-1} são atribuídas a vibrações C-O éster e éter, pertencendo à resina de epóxi. A 1739 cm^{-1} encontra-se uma banda atribuída a C=O podendo corresponder a um grupo aldeído ou éster. Esta banda não se encontra normalmente presente nos polímeros epóxi, assim é possível que possa ter sofrido alguma alteração com o tempo ou que corresponda a outro material. Tendo em conta que se encontrou a presença de grupos C-O, C-OH, C=O, aromáticos e alifáticos é também possível que o material encapsulante seja uma resina alquídica [80]. Considera-se que existem algumas evidências de que o material encapsulante seja uma resina epóxi ou alquídica, ainda que exista uma grande margem de dúvida.

3.3.2. Preparação dos materiais poliméricos com e sem incorporação de CZFF

A incorporação do CZFF foi tentada nos polímeros SEBS e TPU, por uma questão de disponibilidade. A proporção de monómero é desconhecida para ambos. No contexto industrial, os polímeros são moldados com uma extrusora. No entanto, estas utilizam grandes quantidades de material, tornando impossível a sua utilização à escala laboratorial. Assim, o método de preparação dos provetes com e sem incorporação foi realizado por dissolução de grãos de polímero num determinado solvente, seguido por uma adição do CZFF dispersado nesse mesmo solvente e por posterior evaporação do

mesmo. A figura 3.15 contém uma fotografia dos grãos de TPU utilizados durante a preparação dos provetes.



Figura 3.15 - Grãos de TPU utilizados na preparação de provetes.

Inicialmente foram realizados testes de solubilidade com os polímeros para determinar o melhor solvente a utilizar. Estes testes foram realizados com aproximadamente 0,1 g de polímero num matraz com 10 mL de solvente em agitação magnética num banho a 50 °C. Os solventes experimentados foram a acetona (num banho a 30 °C), tolueno, hexano, etanol, ciclohexano, isopropanol, DMF (dimetilformamida) e THF (tetraidrofurano). Estes dois últimos, foram os únicos capazes de dissolver o polímero de TPU, enquanto que nenhum dos solventes experimentados conseguiu dissolver o polímero de SEBS. Assim, a preparação de provetes foi realizada apenas com TPU. O THF foi preferido em relação ao DMF, já que tem um ponto de ebulição menor ($\approx 66\text{ }^{\circ}\text{C}^{\text{vi}}$ e $\approx 153\text{ }^{\circ}\text{C}^{\text{vi}}$), sendo mais fácil de evaporar. A tabela 3.7 resume os resultados dos testes de dissolução realizados.

Tabela 3.7 - Teste de dissolução dos polímeros TPU e SEBS em diferentes solventes.

Material	Solvente						
	Tolueno	Hexano	Etanol	Ciclohexano	Isopropanol	DMF	THF
TPU	×	×	×	×	×	✓	✓
SEBS	×	×	×	×	×	×	×

Para a preparação dos provetes, a massa de polímero foi pesada e dissolvida em THF na proporção de $20 \pm 5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, num matraz de 250 mL e num banho de $50 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. A incorporação do CZFF foi realizada por pesagem e dispersão do mesmo em $10 \pm 5\text{ mL}$ de THF num banho de ultrassons ($3 \pm 1\text{ min}$). As misturas preparadas

^{vi} Sigma-Adrich, <https://www.sigmaaldrich.com> (acedido 29/08/19)

foram colocadas em placas de Petri, que serviram de molde, e deixadas a evaporar para posterior caracterização.

Inicialmente a evaporação foi realizada a céu aberto, demorando entre 1 e 2 dias para quantidades de polímero baixas (≈ 1 g), tendo formado um filme. No entanto, algumas técnicas de caracterização requerem provetes com espessuras maiores. Assim, foi necessário preparar provetes com maiores quantidades de polímero (≈ 10 g). No espaço de aproximadamente 1 semana verificou-se que a evaporação, embora muito incompleta, resultou no aprisionamento de bolhas de ar na estrutura polimérica devido à viscosidade que o polímero adquiria com a evaporação. Desta forma, foi necessário encontrar um procedimento que permitisse obter provetes sem bolhas aprisionadas.

A partir deste ponto, o TPU dissolvido em THF passou a ser sonificado (≈ 15 min) antes de ser colocado na placa de Petri, de forma a remover o máximo possível de ar dissolvido. Inicialmente, realizou-se a evaporação sob o efeito de sucção da hotte, não tendo surtido efeito na prevenção de bolhas de ar na estrutura. Assim, experimentou-se realizar o mesmo processo, deixando a placa de petri num banho aquecido. Temperaturas de 50°C resultaram na ebulição do solvente em poucos minutos, deixando defeitos no provete. Para temperaturas de 30°C , num espaço de uma semana, verificou-se também a presença de bolhas aprisionadas na mistura viscosa do polímero. Foi ainda tentada a adição gradual de polímero dissolvido em todas estas condições, ou seja, foram feitas adições de camadas de polímero dissolvido (não mais que 2 g) com um tempo de espera de 1 ou 2 dias. Esperava-se que desta forma que a evaporação fosse feita em camadas para prevenir que a grande viscosidade da mistura aprisionasse as bolhas de ar. Nenhuma destas tentativas conseguiu impedir este efeito.

Finalmente, foi experimentada a evaporação do TPU dissolvido em vácuo baixo ($10^5 \text{ Pa} \geq P > 3,3 \times 10^3 \text{ Pa}$), selando a placa de Petri num exsiccador com uma atmosfera de baixa pressão. Foi possível obter provetes lisos, planos e secos após evaporação do solvente que durou aproximadamente 30 dias. Durante o processo de formação de vácuo na câmara (exsiccador) verificou-se a formação de bolhas, presumidamente ar dissolvido no solvente, a escapar da mistura. Considerou-se que o vácuo foi completo quando se deixou de observar bolhas, ou seja, quando todo o ar dissolvido foi removido. Foi também tentado este procedimento a uma pressão inferior ($\approx 5 \times 10^3 \text{ Pa}$), que resultou na ebulição do solvente não tendo sido possível obter provetes de boa qualidade.

As dimensões dos provetes com e sem incorporação de CZFF diretamente obtidos da placa de Petri, assim como as quantidades de TPU e CZFF utilizados nos mesmos, encontram-se presentes na tabela 3.8. Os provetes preparados foram submetidos a análises de condutividade térmica, abrasão, massa volúmica e dureza, com o objetivo de comparar o desempenho do material compósito. Para tal, os materiais preparados tiveram de ser cortados para satisfazer as dimensões de amostra ditas nas normas de cada análise. Os cortes necessários foram realizados com uma prensa industrial e diferentes formas metálicas. A figura 3.16 contém uma fotografia de um dos filmes preparados para os testes de condutividade térmica. Ainda, a figura 3.17 contém alguns provetes cortados para utilização nos testes de abrasão e dureza. Devido a falta de tempo não foi possível preparar provetes com outras proporções de CZFF para os ensaios de abrasão, massa volúmica e dureza. A nomenclatura dada a cada provete produzido ao longo deste trabalho foi de TPU+CZFF X %, onde X foi a proporção mássica de CZFF incorporado no material.

Tabela 3.8 – Dimensões e quantidades de materiais utilizados nos provetes preparados para a caracterização.

Proвете para análise	m _{TPU} (g)	m _{CZFF} (g)	Proporção de TPU + CZFF	Espessura (mm)	Diâmetro do molde (mm)
Condutividade térmica	1,6162	0	0	0,23	96,16
	1,4917	0,0294	1,93		
	1,6279	0,0462	2,76		
	1,5806	0,0831	4,99		
Abrasão, massa volúmica e dureza	9,4850	0	0	2,12	95,46
	8,8044	0,4907	5,279		



Figura 3.16 - Fotografia de um filme de CZFF $\approx 2\%$ (w/w) incorporado em TPU.

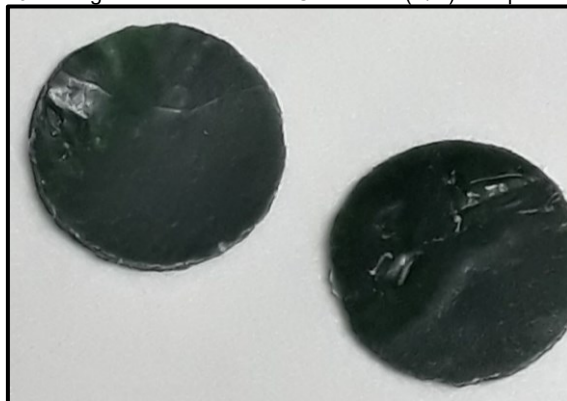


Figura 3.17 - Fotografia de dois provetes de CZFF incorporado em TPU utilizados nos testes de abrasão e dureza.

3.3.3. Análise de massa volúmica

Pretende-se determinar se existiram alterações de massa volúmica após a incorporação do CZFF no TPU, uma vez que estas variações podem influenciar outras propriedades do material. Este processo foi realizado de acordo com o método B da norma ISO 2781:2008, utilizando um picnómetro, que é um recipiente com grande precisão no seu volume acompanhado de uma tampa de vidro. Um esquema deste instrumento está presente na figura 3.18. O método utilizado envolve encher totalmente o recipiente com água com e sem o material, de forma a determinar as diferenças de massa causadas num volume de água preciso. Este instrumento tem a vantagem de ser rigoroso no seu enchimento ($\pm 0,001 \text{ cm}^3$), uma vez que após cheio, a tampa é colocada e o excedente de água é removido pelo orifício da mesma (figura 3.18), garantindo que todo o volume se encontra preenchido.

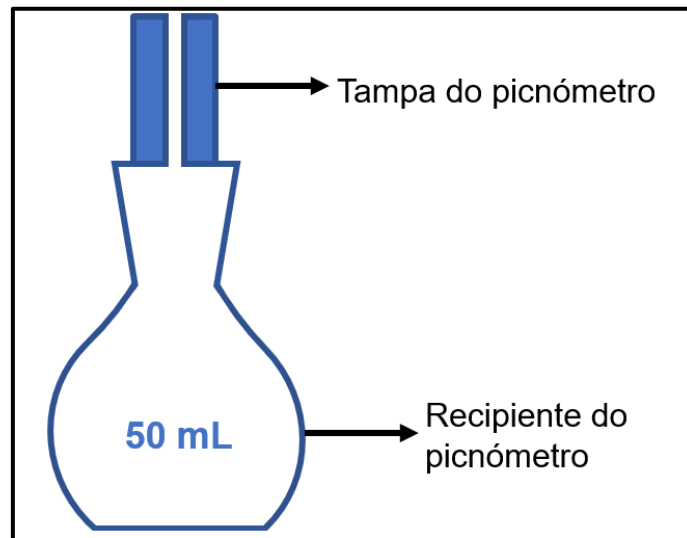


Figura 3.18 - Esquema de um picnómetro.

As amostras utilizadas neste processo foram pequenos cortes dos provetes preparados, cuja massa total foi no mínimo 2,5 g. Os provetes TPU e TPU+CZFF 5% foram utilizados para análise. O processo consistiu na pesagem do picnómetro nas seguintes condições: seco, seco com amostra, cheio com água e, por fim, cheio com amostra e água. Foi necessário também garantir que o instrumento não se encontrava molhado entre cada pesagem, caso contrário a massa da água excedente estaria a ser contabilizada no resultado da balança. A massa volúmica (ρ), em g/cm³, da amostra é dada pela seguinte expressão,

$$\rho = \rho_w \times \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \quad \text{equação 3.1}$$

onde:

ρ_w é a massa volúmica da água à temperatura de 20 °C e pressão ambiente (0,99803 g/cm³ [84]);

m_1 é a massa, em g, do picnómetro vazio e seco (34,2720 g);

m_2 é a massa, em g, do picnómetro seco com amostra;

m_3 é a massa, em g, do picnómetro com amostra e cheio de água;

m_4 é a massa, em g, do picnómetro cheio de água.

As pesagens e os resultados da análise de massa volúmica encontram-se na tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Pesagens para a obtenção do resultado (também apresentado) da análise de massa volúmica para amostras de TPU+CZFF 0% e TPU+CZFF 5%.

Amostra	Pesagens do picnómetro em diferentes condições			Massa volúmica (g/cm ³)
Nome	Seco com amostra (g)	Cheio de água (g)	Cheio de água e amostra (g)	
TPU	36,8305	83,8988	84,1851	1,124
TPU+CZFF 5%	36,8724	83,8982	84,0173	1,046

É de notar um decréscimo na massa volúmica após a incorporação de material, podendo isto, significar que a incorporação das microcápsulas termocrómicas interferiram na formação da estrutura polimérica durante a preparação dos provetes. Seguindo a norma, apenas se realizou um ensaio e apresentou-se o valor da massa volúmica com 4 algarismos significativos sem incerteza associada.

3.3.4. Análise de condutividade térmica

A condutividade térmica é uma propriedade importante em qualquer inserto de calçado, pois transmite a capacidade do material de manter o ambiente térmico onde se aloja o pé. Desta forma, é necessário conhecer se a condutividade térmica do TPU com CZFF incorporado sofreu alterações. Tal como foi mencionado anteriormente, submeteram-se filmes de CZFF incorporado em TPU com 0, 2, 3 e 5 % (w/w %) para a análise.

O procedimento foi realizado segundo a norma EN 13521:2001. A mesma descreve a medição desta propriedade através do método de discos de Lees, que utiliza um instrumento específico da técnica cujo esquema está presente na figura 3.19. Este, é composto por 4 discos metálicos (D1-D4) e uma fonte de calor. Foram utilizados discos com dimensões de $80,0 \pm 0,5$ mm de diâmetro (D) e $23,0 \pm 0,5$ mm de altura (H). Os discos 1, 2 e 3 encontram-se empilhados com a fonte de calor e a amostra, enquanto que o disco 4 foi mantido separado dos outros, tal como se observa no esquema. De acordo com a norma, a amostra deve ter o mesmo diâmetro dos cilindros com uma tolerância de $\pm 0,5$ mm. Uma vez que os provetes foram cortados com uma prensa e forma, estes tiveram as mesmas dimensões de diâmetro dos discos e espessura de $0,23 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$.

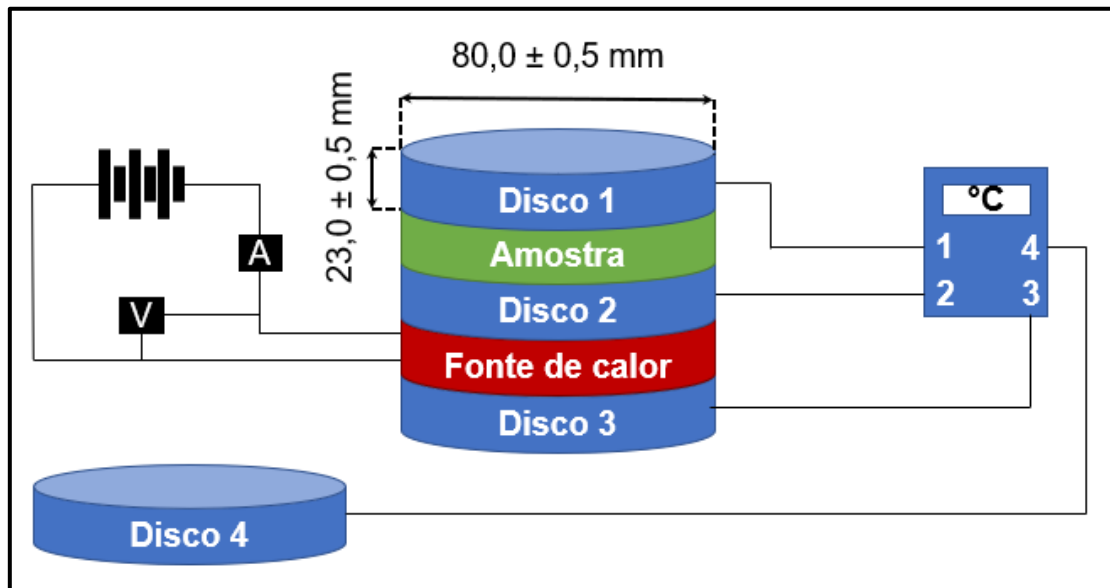


Figura 3.19 - Representação esquemática do instrumento utilizado na análise de condutividade térmica.

O processo experimental típico iniciou-se pela colocação da amostra entre os discos 1 e 2 seguido da ativação da fonte de potencial. Anotaram-se os valores da voltagem e da amperagem da mesma, assim como as temperaturas de todos os discos, com uma frequência de 30 min. Cada anotação destas medições constituiu um conjunto de leituras. A voltagem e a amperagem mantiveram-se constantes durante as experiências com valores de 19,0 V e 0,13 A, respetivamente. O processo experimental terminou quando as temperaturas de todos os discos atingiram o equilíbrio (TE_1-TE_4), que, de acordo com a norma, dá-se quando em 3 conjuntos de leituras sucessivos as temperaturas de cada disco se encontram contidas num intervalo de $\pm 0,2$ °C. A tabela 3.10 contém os últimos 6 conjuntos de leituras para cada experiência realizada.

Tabela 3.10 – Últimos 6 conjuntos de leituras dos discos 1-4 conseguidas durante a análise de condutividade térmica para cada filme de TPU com incorporação de CZFF.

T (°C)	Concentração de CZFF (w/w %)											
	0						2					
D1	34,3	34,4	34,5	34,8	34,7	34,7	34,1	34,3	34,6	34,7	34,8	34,8
D2	34,9	35,0	35,2	35,3	35,2	35,2	34,5	34,7	34,9	35,1	35,2	35,2
D3	35,1	35,1	35,2	35,4	35,2	35,3	34,6	34,9	35,1	35,3	35,3	35,3
D4	23,8	24,0	24,0	24,1	24,0	24,1	23,8	23,8	23,9	23,8	23,8	23,8
T (°C)	Concentração de CZFF (w/w %)											
	0						2					
D1	33,7	33,9	34,1	34,3	34,4	34,4	33,9	34,1	34,1	34,3	34,4	34,5
D2	34,5	34,8	35,0	35,1	35,2	35,2	34,6	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2
D3	34,6	34,8	35,1	35,2	35,3	35,2	34,7	34,9	35,0	35,2	35,2	35,2
D4	23,7	23,7	24,0	2,9	24,0	24,0	23,4	23,5	23,6	23,6	23,6	23,7

O cálculo da condutividade térmica foi feito para cada conjunto de leituras, tendo sido necessário primeiro realizar os cálculos prévios indicados a seguir. A área exposta dos discos 1-3 (A_1 - A_3) e da amostra (A_s) ao resto do sistema, em metros quadrados (m^2), é dada pelas equações seguintes,

$$A_1 = \pi \times D \times (0,25 \times D + H) \quad \text{equação 3.2}$$

$$A_2 = \pi \times D \times H \quad \text{equação 3.3}$$

$$A_3 = \pi \times D \times (0,25 \times D + H) \quad \text{equação 3.4}$$

$$A_s = \pi \times D \times S \quad \text{equação 3.5}$$

onde:

D é o diâmetro dos discos/amostra, em metros (m);

H é a altura dos discos, em metros (m);

S é a espessura da amostra, em metros (m).

A potência (P), em *watts*, fornecida à fonte de aquecimento é dada por,

$$P = V \times I \quad \text{equação 3.6}$$

onde:

V é o potencial fornecida à fonte de aquecimento, em *volts* (V);

I é a intensidade de corrente fornecida à fonte de aquecimento, em *amperes* (A).

As temperaturas, em °C, dos discos 1-3 da temperatura ambiente (T_1 - T_3) e a temperatura média da amostra (T_s), também em °C, são dadas por,

$$T_1 = TE_1 - TE_4 \quad \text{equação 3.7}$$

$$T_2 = TE_2 - TE_4 \quad \text{equação 3.8}$$

$$T_3 = TE_3 - TE_4 \quad \text{equação 3.9}$$

$$T_s = 0,5 \times (T_1 + T_2) \quad \text{equação 3.10}$$

onde:

TE_x é a temperatura, em °C, de equilíbrio do disco x (1-4).

Finalmente, a condutividade térmica (κ) da amostra, em $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$, para um conjunto de leituras é dada por:

$$\kappa = \frac{P \times S \times (A_s \times T_s + 2 \times A_1 \times T_1)}{(A_1 \times T_1 + A_s \times T_s + A_2 \times T_2 + A_3 \times T_3) \times [0,5 \times \pi \times D^2 \times (T_2 - T_1)]} \quad \text{equação 3.11}$$

Foi feita a média das condutividades térmicas obtidas nos três últimos conjuntos de leituras e apresentada com três algarismos significativos. As determinações da condutividade térmica para cada conjunto de leituras e a respetiva média encontram-se na tabela 3.11. Para comparar os valores médios de κ dos filmes de TPU com e sem CZFF incorporado realizaram-se os testes estatísticos F e T. Os mesmos foram feitos com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2018. Ambos, encontram-se presentes na tabela de resultados (tabela 3.11). Os valores de F calculados foram inferiores ao F crítico para um nível de significância de 0,05 e distribuição unilateral. Desta forma, encontram-se todos com precisão estatisticamente idêntica. A mesma conclusão é tirada por observação dos valores P, já que se encontram superiores ao nível de significância. O teste t foi realizado tendo em conta que as variâncias dos resultados de cada ensaio não foram estatisticamente diferentes, dado o resultado do teste anterior. Os valores calculados de t para os 3 ensaios foram superiores ao t crítico bicaudal para

o mesmo nível de significância do teste anterior. O mesmo se concluiu dos valores P que se encontram inferiores ao nível de significância. Assim, conclui-se que todas médias de κ são estatisticamente diferentes e que, de facto, as diferentes quantidades de CZFF incorporadas levaram a resultados diferentes de condutividade térmica.

Tabela 3.11 - Cálculo da condutividade térmica de cada conjunto de leituras, média e desvios padrões destes valores, assim como respetivos testes estatísticos F e t.

Resultados				
	Proporção do compósito TPU + CZFF X %			
	0	2	3	5
κ calculado ($W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	0,0865	0,108	0,0531	0,0609
	0,0868	0,109	0,0531	0,0611
	0,0864	0,109	0,0533	0,0613
κ médio ($W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)	0,0866	0,109	0,0532	0,0611
Desvio-padrão	0,0002	0,001	0,0001	0,0002
Testes estatísticos				
Graus de liberdade	2			
Teste F	F experimental	1,56	2,84	1,48
	F crítico	19		
	Valor P	0,391	0,260	0,403
Teste t: variâncias estatisticamente iguais	t experimental	129	269	151
	t crítico	2,78		
	Valor P	$1,09 \times 10^{-8}$	$5,74 \times 10^{-10}$	$5,73 \times 10^{-9}$

3.3.5. Análise de abrasão

A análise de abrasão foi realizada para os provetes descritos anteriormente, de acordo com a norma EN 12770:1999, que define a resistência abrasiva como a capacidade da superfície de um material suportar o deterioramento por ação mecânica. Para avaliar esta propriedade, é utilizada uma pequena quantidade de material que é posta em contacto com uma superfície abrasiva, sendo determinada a massa que o material perde. A análise de abrasão é feita através do uso de um abrasímetro, um instrumento composto por um cilindro envolvido em papel abrasivo e um suporte para colocar uma amostra. O esquema do abrasímetro encontra-se representado na figura 3.20. Durante o processo experimental o cilindro encontra-se em rotação a uma

velocidade constante de 40 ± 1 rotações por minuto. Este, tem um diâmetro de $150,0 \pm 0,2$ mm e uma altura de $500,0 \pm 0,2$ mm.

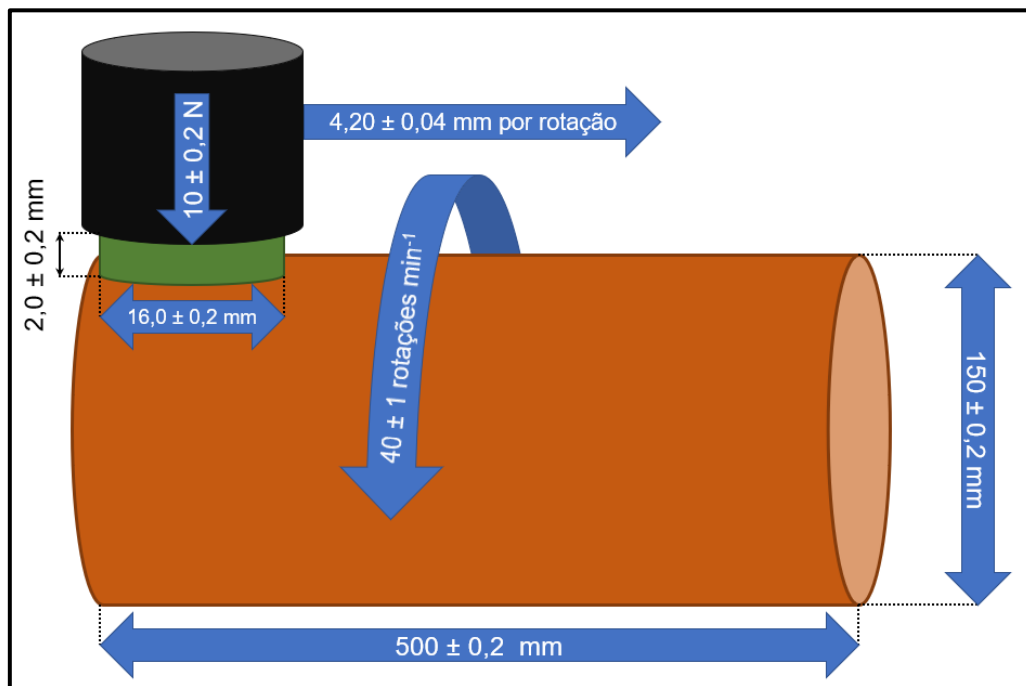


Figura 3.20 - Representação esquemática do abrasímetro.

Como amostra, a norma dita o uso de um pequeno disco com $16,0 \pm 0,2$ mm de diâmetro e $2,0 \pm 0,2$ mm de altura exposta, enquanto o resto se encontra no suporte (disco verde na figura 3.20). Assim, as amostras para esta análise foram cortadas por prensa e molde de corte a partir dos materiais preparados anteriormente. Utilizou-se um disco com apenas TPU e outro com TPU+CZFF 5%. A amostra é pesada e colocada no suporte e posta em contacto com a superfície abrasiva num ângulo de 3° . Esta, é movida ao longo do cilindro a uma velocidade de $4,20 \pm 0,04$ mm por cada rotação (figura 3.20), fazendo a amostra percorrer uma distância de 40 m na totalidade (84 rotações). A amostra é removida do suporte e é novamente pesada. Os resultados destas pesagens estão presentes na tabela 3.12.

A condição do papel abrasivo é uma variável difícil de controlar e que pode condicionar o resultado. Assim, a norma obriga à calibração do instrumento para que seja possível normalizar os valores de massa perdida para as diferentes condições do papel. A calibração é realizada praticando o procedimento mencionado 3 vezes com uma borracha padrão. A massa média perdida desta borracha no abrasímetro utilizado foi de 210,2 mg, sendo definida como o poder abrasivo médio do instrumento (PA). Este valor é previsto ser de 200 mg pela norma, sendo assim definido como o poder abrasivo

nominal (PA_0). Com estas informações é determinada massa perdida relativa (M), em mg, pela seguinte expressão,

$$M = \frac{m \times PA_0}{PA} \quad \text{equação 3.12}$$

onde, m é massa média perdida das amostras, em mg.

É possível também calcular o volume perdido, em mm^3 , das amostras com os resultados conseguidos da análise de massa volúmica (ρ), em mg/mm^3 , de acordo com a seguinte expressão:

$$V = \frac{m \times PA_0}{\rho \times PA} \quad \text{equação 3.13}$$

O cálculo destes valores está também presente na tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Resultados da análise de abrasão, indicando-se a massa relativa e volume perdidos.

Amostra	Massa antes da análise (mg)	Massa depois da análise (mg)	Perda de massa (mg)	M (mg)	V (mm^3)
TPU	1157,2	1101,8	55,4	$52,6 \pm 4,95^*$	$46,8 \pm 4,40^*$
	1230,0	1180,0	50,0		
	1222,7	1162,3	60,4		
TPU + CZFF 5%	1110,6	1084,4	26,2	$23,1 \pm 3,16^*$	$22,1 \pm 3,02^*$
	1177,7	1157,3	20,4		
	1070,1	1044,0	26,1		

* desvio padrão

3.3.6. Análise de dureza

O conforto do calçado é muito dependente da dureza do material. Com esta análise pretendeu-se determinar se esta propriedade foi alterada com a incorporação do CZFF. A análise foi realizada de acordo com a norma ISO 868:2003(E). Esta é realizada com um durómetro de Shore (figura 3.21). O instrumento determina a dureza de uma superfície por contacto direto com uma ponta metálica (identador). Assim, é necessário ter uma ideia da grandeza da propriedade do material, através do toque, uma vez que o instrumento utiliza diferentes identadores e escalas de medição correspondentes aos mesmos. Para amostras mais flexíveis é utilizada a escala de Shore A, que usa o indentador com ponta tipo A. Este último consiste numa ponta feita

de aço endurecido que consegue produzir uma pequena pressão na superfície de um material para o deformar reversivelmente. Esta ponta tem a extremidade lisa com um comprimento de $0,79 \pm 0,01$ mm, um afunilamento com $35 \pm 0,25^\circ$ e o corpo tem uma largura de $1,25 \pm 0,15$ mm. Todas as medições estão representadas na figura 3.21.

Para esta técnica foram utilizados provetes com as mesmas características dos usados na análise de abrasão. Assim, o procedimento inicia-se pela colocação de provetes empilhados de forma a satisfazerem uma altura de pelo menos 4,0 mm. Em seguida, é puxada uma alavanca que eleva a superfície onde estes estão pousados. Esta, deve ser puxada até existir contacto da amostra com o calçador (figura 3.21). Assim, é registado o valor máximo de dureza por consulta do leitor analógico do instrumento, cujos resultados se encontram na tabela 3.13. A forma do indentador, a força que este aplica e a duração desta aplicação influenciam os resultados obtidos, não existindo uma forma simples de relacionar os mesmos entre dois durómetros diferentes.

Foram realizados os testes estatísticos F e t com o auxílio do programa Microsoft Office Excel 2018 para um nível de significância de 0,5 e distribuições unilateral e bi-lateral, respetivamente (tabela 3.13). Dado que o valor de F experimental foi superior ao F crítico e que o valor P se encontrou abaixo do nível de significância, conclui-se que os resultados de dureza para os dois provetes tiveram precisões estatisticamente diferentes. Assim, o teste t foi realizado para variâncias desiguais. O t experimental encontrou-se abaixo de t crítico e o valor P acima do nível de significância, concluindo-se que ambas as médias não são estatisticamente diferentes e pertencendo à mesma população.

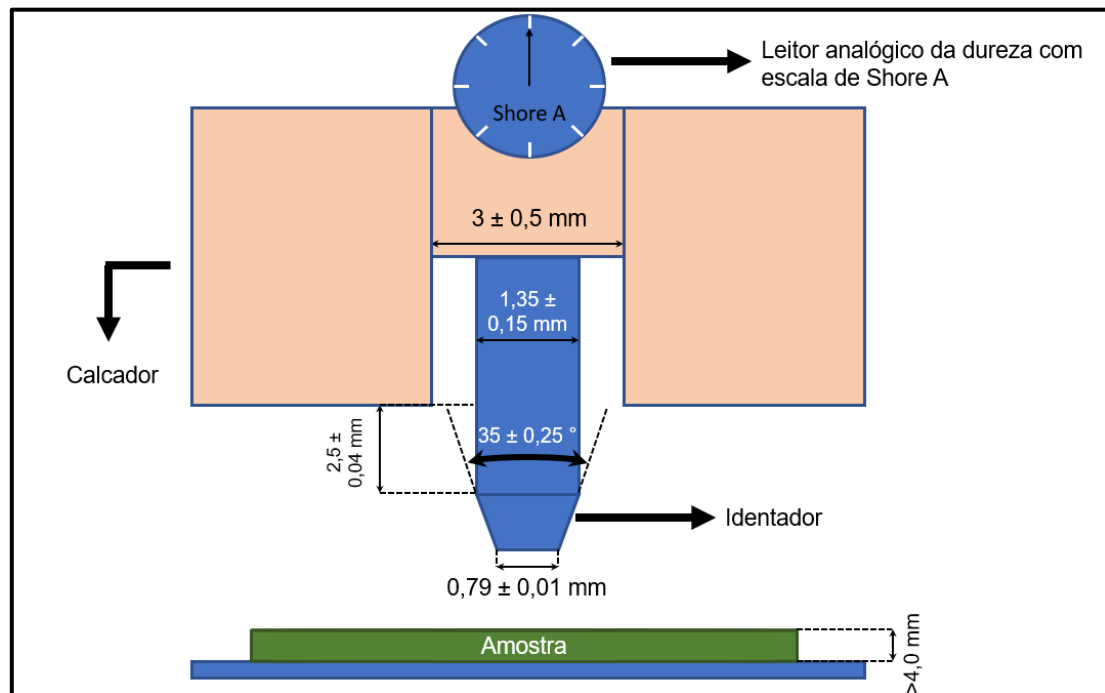


Figura 3.21 - Representação esquemática do durómetro de Shore A com respetivas medições relevantes dos seus componentes.

Tabela 3.13 - Resultados da dureza de Shore A e análise respetiva com os testes estatísticos t e F.

Resultados		Análise de resultados			
		Cálculos básicos		TPU	TPU + 5% CZFF
Teste F	Média		65,3	59,6	
	Desvio-padrão		2,9	11,5	
	Variância		8,5	133,0	
TPU	TPU + 5% CZFF	Teste t: para duas variâncias desiguais	F experimental	15,6	
			Valor P	0,002	
67,1	57,1		F crítico	4,28	
63,3	49,4	t experimental	1,27		
61,2	71,1	Valor P	0,24		
69,6	45,8	t crítico	2,36		
63,3	74,4				
67,4	51				
65,1	68,1				

3.3.7. Discussão de resultados e conclusões

Comprovou-se que a incorporação de CZFF afetou as propriedades anteriormente testadas, nomeadamente a massa volúmica, condutividade térmica e abrasão. Ainda, afetou a dispersão dos resultados de dureza. De acordo com estes resultados, tenta-se oferecer uma explicação que justifique como a incorporação de CZFF afetou estas propriedades. É de notar que não foi possível averiguar as propriedades do TPU original (figura 3.15), já que não se possuía equipamento de extrusão necessário para a produção de provetes. As propriedades dos compósitos foram assim comparadas com provetes de TPU preparados por dissolução do mesmo e posterior evaporação do seu solvente, da mesma forma que se preparam os compósitos.

Durante a evaporação do solvente na formação dos compósitos, as microcápsulas (CZFF) ocuparam os espaços vazios da rede polimérica de TPU, estabelecendo interações com a mesma. Isto terá resultado num aumento da massa volúmica da estrutura global, o que promoveu a condutividade térmica, resultando no aumento que se observa nos valores de κ entre os ensaios de TPU + CZFF 0% para 2%.

No entanto, a organização da rede polimérica como a que se formou em TPU + CZFF 2% não terá tido espaços disponíveis para os sucessivos aumentos da massa de CZFF nos ensaios seguintes. Assim, os polímeros de TPU ter-se-ão organizado em redes poliméricas menos densas de forma a conseguir conter estas cápsulas. Esta nova organização polimérica terá tido um impacto mais significativo na massa volúmica da estrutura global do que a adição das microcápsulas, que ocupam as porosidades da rede. Desta forma, existirá uma diminuição global na massa volúmica do material, justificando o decréscimo observado na condutividade térmica em TPU + CZFF 3%. No filme de TPU + CZFF 5%, a rede polimérica terá sido formada com uma massa volúmica semelhante à do ensaio anterior. No entanto, a massa volúmica global do material terá sofrido um aumento devido à maior quantidade de CZFF adicionado, já que existiu um maior preenchimento dos espaços vazios da rede polimérica em comparação com a do ensaio TPU + CZFF 3%. Isto explica o aumento do valor de κ entre os ensaios TPU + CZFF 3% e 5%. A análise de massa volúmica realizada comprovou que de facto existiu uma diminuição da massa volúmica entre os ensaios de TPU + CZFF 0% e o TPU+CZFF 5%, apoiando as ideias anteriores.

De acordo com o que foi dito anteriormente, acredita-se que apenas considerando para as redes poliméricas de TPU (despreza-se a presença do material incorporado), as massas volúmicas das mesmas devem seguir a seguinte ordem: $\text{TPU} + \text{CZFF } 0\% \approx \text{TPU} + \text{CZFF } 2\% > \text{TPU} + \text{CZFF } 3\% \approx \text{TPU} + \text{CZFF } 5\%$. Um esquema destas organizações está presente na figura 3.22. Assim, prevê-se que com a contínua adição de cápsulas se encontre novamente uma grande descida no valor da condutividade térmica, da mesma forma que aconteceu entre TPU + CZFF 2% e 3%. Isto acontece devido à necessidade da formação de uma rede polimérica ainda menos densa para incorporar maior número de cápsulas. Até se atingir esta quantidade de CZFF, prevê-se que a condutividade térmica continue a aumentar com a ocupação dos espaços disponíveis da rede de TPU.

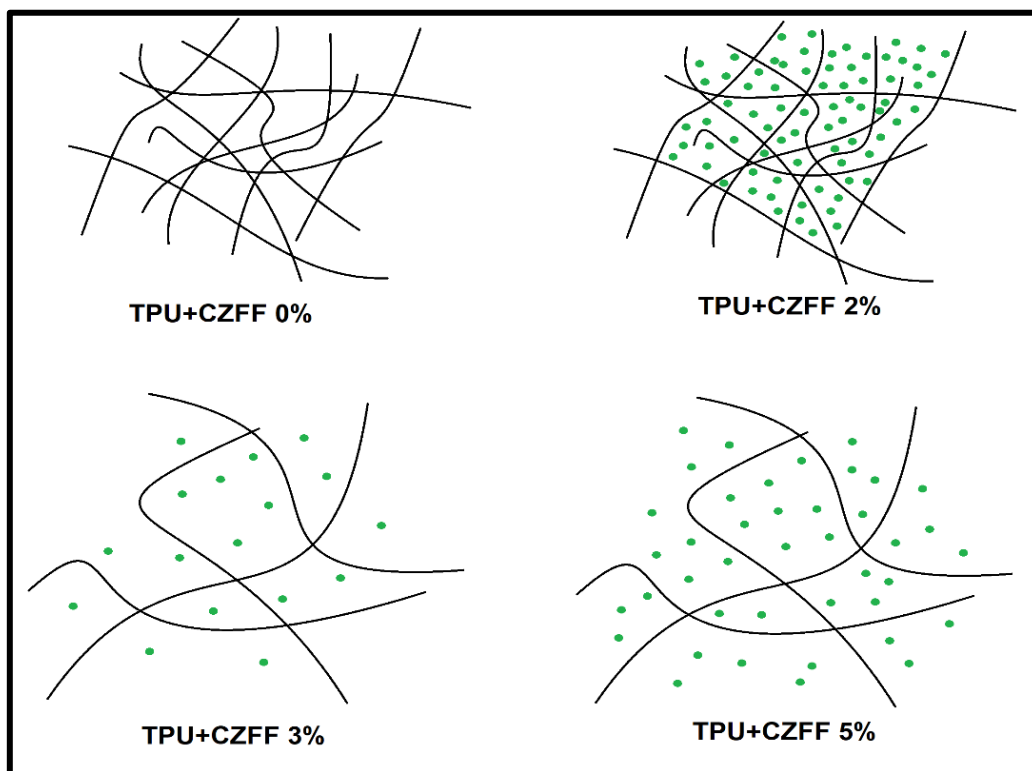


Figura 3.22 - Esquema das redes poliméricas formadas nos provetes de TPU + CZFF.

Os resultados obtidos na análise de dureza revelaram que nos provetes testados não existiu uma alteração no valor médio da mesma. No entanto, concluiu-se que a precisão dos valores de dureza foi muito inferior no ensaio de TPU + CZFF 5%. Este resultado fundamenta a explicação anterior, já que a formação de redes poliméricas menos densas terá criado uma maior heterogeneidade na porosidade das mesmas, resultando em regiões com maior dureza e outras com menor dureza. Isto, pode também ser consequência da grande dispersão no tamanho das microcápsulas, que promove

uma incorporação mais heterogénea. As dimensões micro são também um fator que contribuiu para o mesmo efeito, uma vez que necessitam de poros de grandezas iguais ou superiores para se alojarem.

Apesar de tudo isto as interações entre cada cadeia polimérica encontraram-se mais fortes no provete de TPU + CZFF 5% em relação ao de 0 %. Isto é observável através dos resultados de abrasão dos mesmos, onde o material compósito perdeu menos massa do que o de TPU. Mesmo com a diminuição da massa volúmica observada no compósito, a presença das cápsulas aumentou as forças adesivas da estrutura. Isto pode ser indicativo de que existe uma grande afinidade entre as cápsulas e as cadeias poliméricas de TPU. A formação de redes poliméricas menos densas em favor da incorporação deste material, apoia também a ideia de existir uma grande afinidade entre ambos. Se esta afinidade fosse reduzida, a matriz polimérica do TPU formar-se-ia numa fase separada à do CZFF sem sofrer alterações de massa volúmica significativas.

A incorporação do material foi bem-sucedida, afetando pouco significativamente as propriedades da massa volúmica e condutividade térmica. Verificou-se ao longo dos ensaios uma perda total de cor verde, após aquecimento, nos compósitos preparados, tendo-se obtido matrizes termocrómicas de TPU funcionais. No entanto, promoveu heterogeneidades na rede polimérica do compósito que teve uma maior dispersão nos valores de dureza. É possível que este problema possa ser ultrapassado com uma melhor separação das cápsulas através de métodos de trituração e ultrasonicação. Como perspetivas futuras, devem ser realizados ensaios que testem outras propriedades e repitam as que já foram testadas neste trabalho com provetes preparados por extrusão.

3.4. Desenvolvimento de sistemas termocrómicos encapsulados

Esta secção dedicou-se ao desenvolvimento de um STT semelhante ao CZFF que utilize compostos diferentes. Para tal, este trabalho baseou-se nas encapsulações de sistemas termocrómicos ternários e PCM's da literatura [36, 38, 58, 59, 61, 69, 79, 85], utilizando CVL como corante e hexadecanol como solvente.

Como revelador do STT, procurou-se utilizar alternativas ao bisfenol A, nomeadamente os galatos de alquilo [2, 30, 50, 86] (etilo, octilo e dodecilo), uma vez que o bisfenol A já foi identificado como mutagénico [87, 88]. Os galatos de alquilo têm baixa toxicidade, sendo alguns compostos desta família utilizados como antioxidantes alimentares^{vii} (E310, E311 e E312). Embora existam exemplos de STT's que utilizam estes compostos como reveladores, a maioria são apenas estudos colorimétricos de STTs, não propondo a sua encapsulação e incorporação em materiais [30, 31]. Existe, no entanto, uma proposta [33] que utiliza o galato de dodecilo como revelador, incorporando a mistura termocrómica diretamente numa matriz polimérica com uma extrusora. No entanto, vários autores [34, 39, 50, 58, 61] sugerem que fazê-lo leva ao derrame do STT na matriz polimérica durante o seu funcionamento, perdendo-se a propriedade termocrómica. Desta forma, procurou-se encapsular os STT's, tendo-se escolhido sílica como material encapsulante.

A encapsulação com sílica, em especial, a polimerização do precursor TEOS liberta apenas etanol como produto secundário, sendo uma opção de baixa toxicidade. As cápsulas de sílica têm também uma grande resistência mecânica e uma elevada condução térmica, essencial ao bom funcionamento do sistema. Várias propostas de encapsulamento com sílica de PCM's [38, 64] indicam que a degradação do material encapsulado passa a ocorrer a temperaturas mais elevadas, revelando a sílica como sendo um material encapsulante promissor para o desenvolvimento de STT's mais duráveis. No entanto, dentro das propostas que encapsulam PCM's apenas se encontrou uma que demonstra ter conseguido encapsular um STT com sílica [38], tendo sido considerado pelos autores uma novidade. Assim, considera-se que este trabalho é pioneiro no encapsulamento de STT's com sílica que utilizam galatos de alquilo como componente revelador.

3.4.1. Preparação e estudo de sistemas termocrómicos ternários

Os STT's foram preparados por mistura de CVL, galato de alquilo (etilo, octilo ou dodecilo) e hexadecanol num gobelé. A mistura foi aquecida a 90 °C até se obter homogeneidade, tendo sido arrefecida à temperatura ambiente posteriormente. Após total solidificação, as misturas foram removidas do recipiente por raspagem e

^{vii} European Union list of food additives <https://webgate.ec.europa.eu> (Acedido em 10/05/19)

guardadas. As proporções molares das misturas serão indicadas com os componentes na seguinte ordem: CVL:revelador:hexadecanol. De forma a estudar as diferenças colorimétricas dos sistemas termocrómicos, foram preparadas misturas com diferentes proporções e diferentes reveladores. A cor das misturas foi observada a olho nu nas formas sólida e fundida. Para se estudar a transição de fase do STT, responsável pela alteração de cor nas preparações, utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (DTA) numa amostra de um STT com galato de etilo (EG) e com proporção 1:1:100. Foi também realizada uma análise termogravimétrica (TGA), para se conhecer o perfil de degradação térmica destes STTs.

Foram preparadas misturas com galato de etilo nas proporções de 1:1:100, 1:25:100 e 1:0,1:100. Na fase sólida, obtiveram uma cor de intenso azul independentemente da proporção utilizada. No entanto, na fase fundida as misturas com proporções 1:1:100 e 1:0,1:100 passaram a incolor como se observa na figura 3.23, enquanto que a aquela com proporção 1:25:100 passou a um leve tom de azul (figura 3.24). Este fenómeno foi também observado na literatura [31] com o revelador galato de propilo. O aumento da quantidade de revelador na última mistura resulta na saturação do solvente na fase fundida, permitindo a formação do par corante-revelador. De acordo com estes autores, para o galato de propilo, isto é observável a partir da proporção 1:10 do revelador com o solvente.

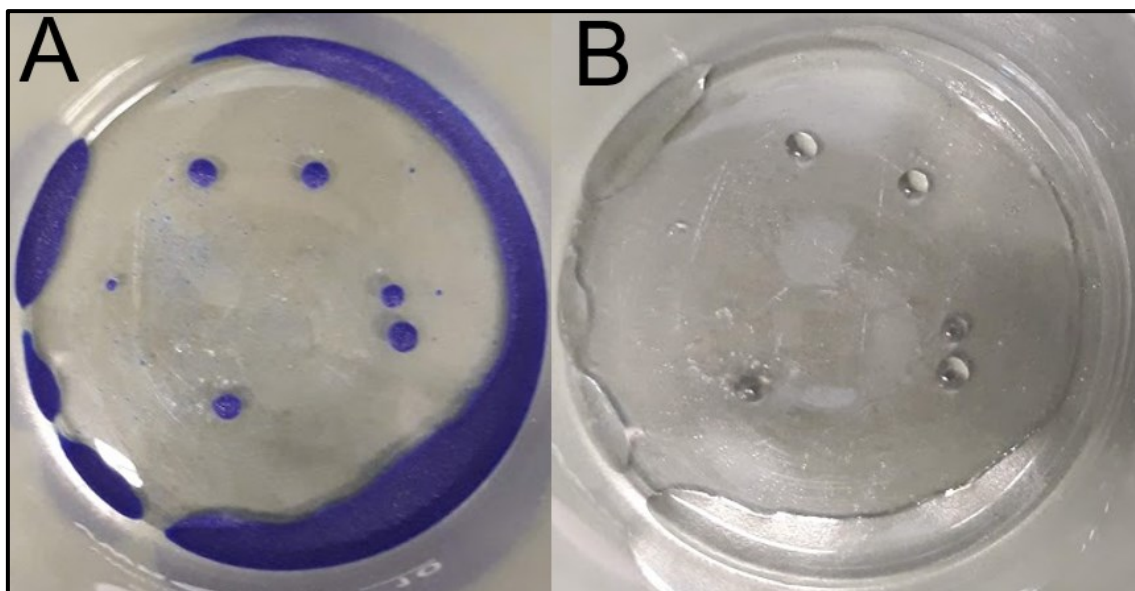


Figura 3.23 – Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, EG e hexadecanol na proporção de 1:1:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida à temperatura de 60 °C.

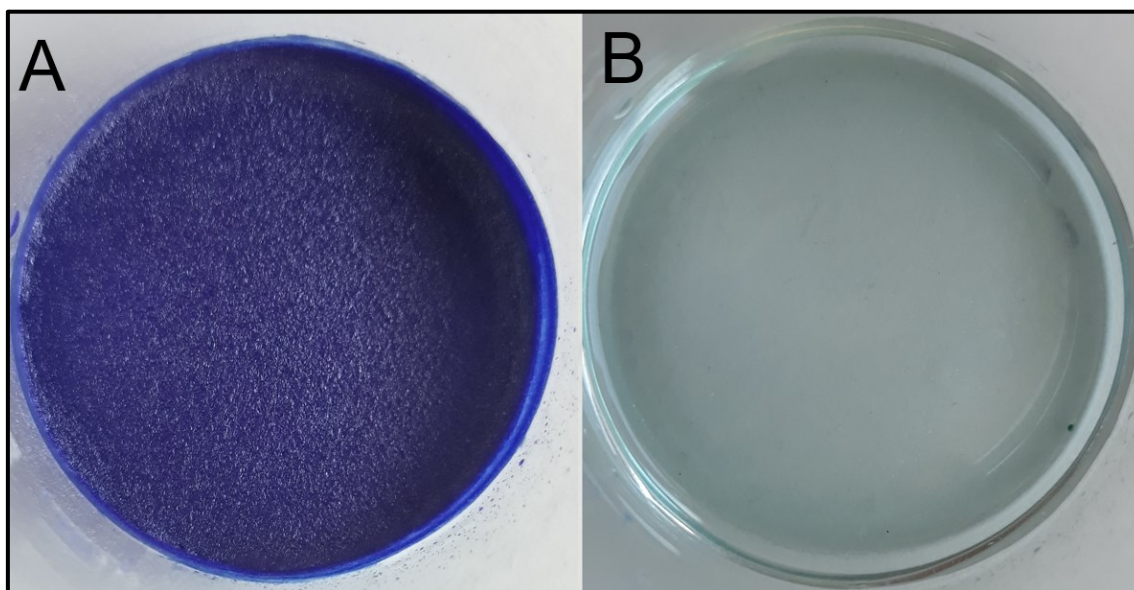


Figura 3.24 – Fotografias da mistura termocrómica ternária com CVL, EG e hexadecanol na proporção de 1:25:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida à temperatura de 60 °C.

A preparação das misturas utilizando galato de octilo (OG) com as proporções de 1:1:100 e 1:25:100 demonstraram também uma cor intensa de azul, podendo ser observadas nas figuras 3.25 e 3.26, respetivamente. As formas fundidas das misturas com proporções 1:1:100 e 1:25:100 mostraram-se, respetivamente, como incolor e azul-claro, tal como no exemplo anterior. Na proporção de 1:1:100 o OG encontra-se totalmente dissolvido na forma fundida, não conseguindo interagir com o corante, o que resulta numa mistura incolor. Dado o aumento da cadeia alifática do revelador é de esperar que exista uma maior interação com o solvente e, assim, uma maior solubilidade. Desta forma será necessária uma proporção de revelador-solvente maior para se começar a observar uma fase fundida azul, resultante da saturação de OG. No entanto, para a proporção de 1:25:100 ambos os reveladores EG e OG demonstram-se ter cor azul. Seria preciso maior número de preparações entre as proporções 1:1:100 e 1:25:100 para se comprovar isto. Uma mistura semelhante é mencionada na literatura [30].

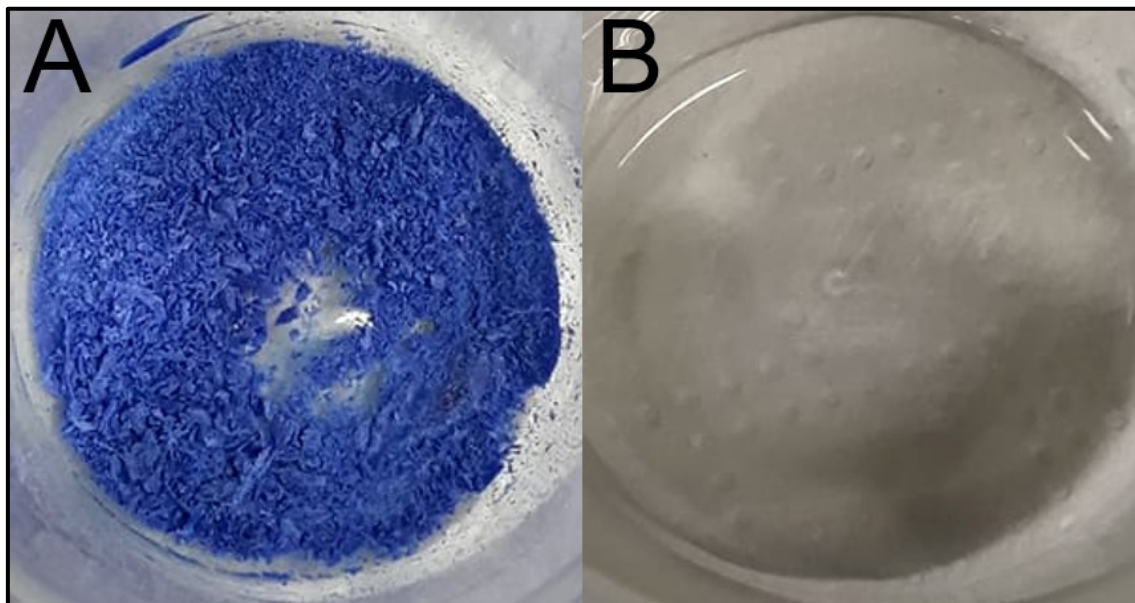


Figura 3.25 - Fotografias da mistura termocrômica ternária com CVL, OG e hexadecanol na proporção de 1:1:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida.

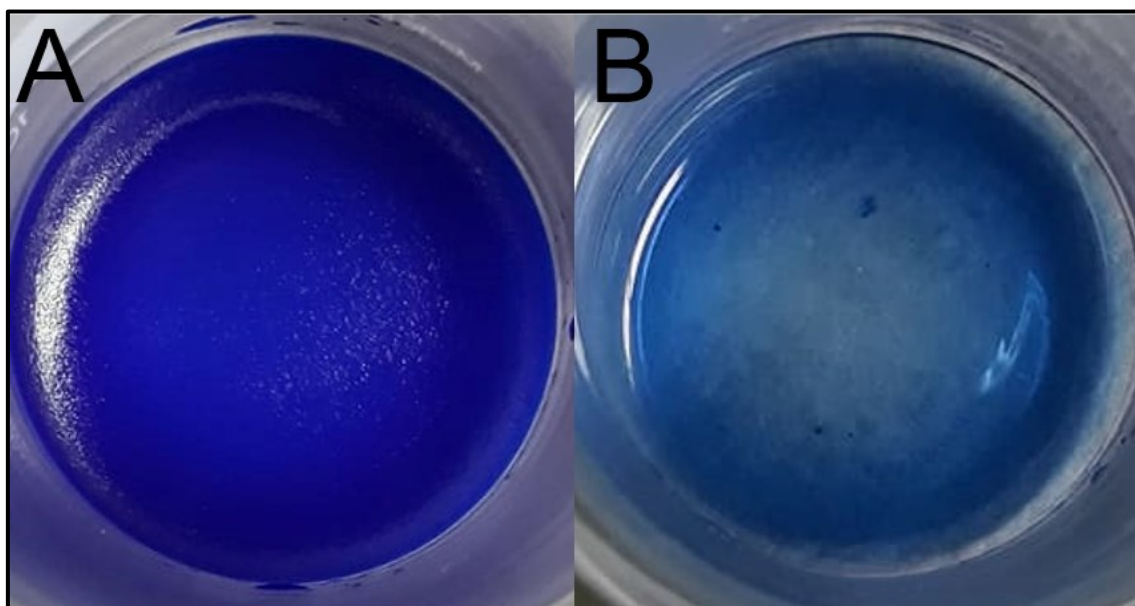


Figura 3.26 - Fotografias da mistura termocrômica ternária com CVL, OG e hexadecanol na proporção de 1:25:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida.

As misturas sólidas em que se utilizou o galato de laurilo (LG) apenas obtiveram cor a partir da proporção de 1:6:100 (figura 3.27). A cor observada desta mistura foi um azul mais claro do que aquele que foi observado nas misturas anteriores. Na sua fase fundida a cor foi totalmente perdida. Uma vez mais, a cadeia alifática do revelador é maior, o que significa um aumento na afinidade revelador-solvente, e, assim, um aumento na sua solubilidade. Desta forma, na fase sólida, para uma pequena quantidade de LG em relação à de solvente, o revelador aloja-se entre as cadeias

alifáticas do hexadecanol e interage apenas com o mesmo. Apenas a partir da proporção de 1:6:100, a quantidade de revelador se torna suficiente para saturar a matriz sólida e conseguir interagir com o corante. Na fase fundida o revelador é novamente solubilizado, não se formando o par colorido. Esta mesma mistura foi estudada na literatura [30], que reporta este mesmo fenómeno e oferece a mesma explicação.

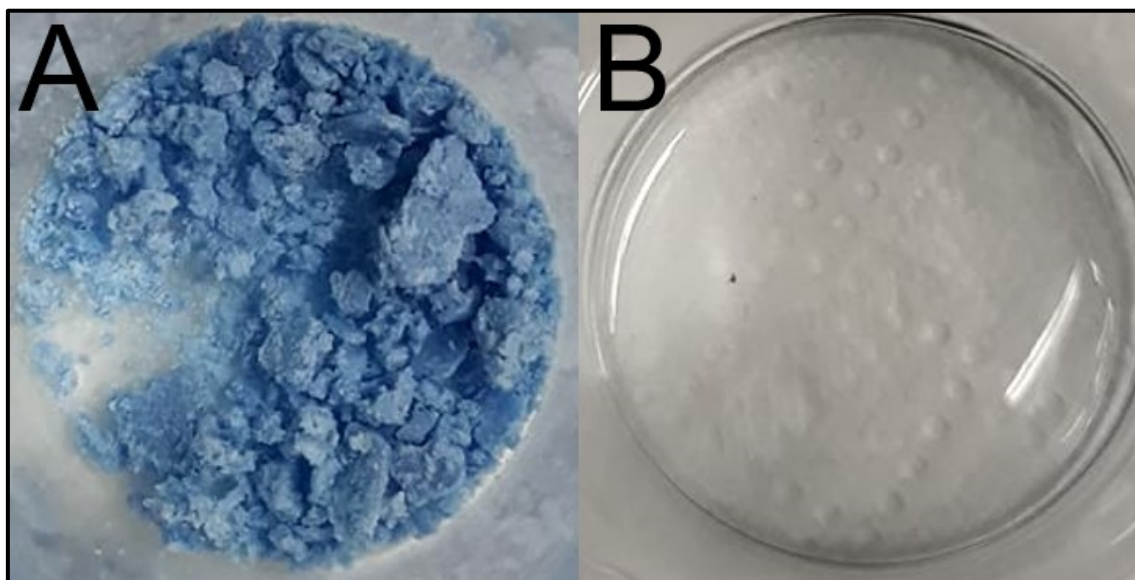


Figura 3.27 - Fotografias da mistura termocrômica ternária com CVL, LG e hexadecanol na proporção de 1:6:100, onde em A se observa a fase sólida e B a fase fundida.

A técnica DTA permitiu observar o perfil térmico da transição de fase que ocorre nas misturas preparadas, estando presente na figura 3.28. O pico da fusão tem o seu máximo à temperatura de 50,6 °C e corresponde à fusão do hexadecanol, encontrando-se dentro do intervalo esperado (tabela 3.2). Ainda, através da análise de TGA (figura 3.29) observa-se uma perda de massa significativa (> 5 %) a partir de 170,1 °C, perdendo-se 95 % da massa a 234,2 °C. A perda máxima de massa dá-se a 229,0 °C.

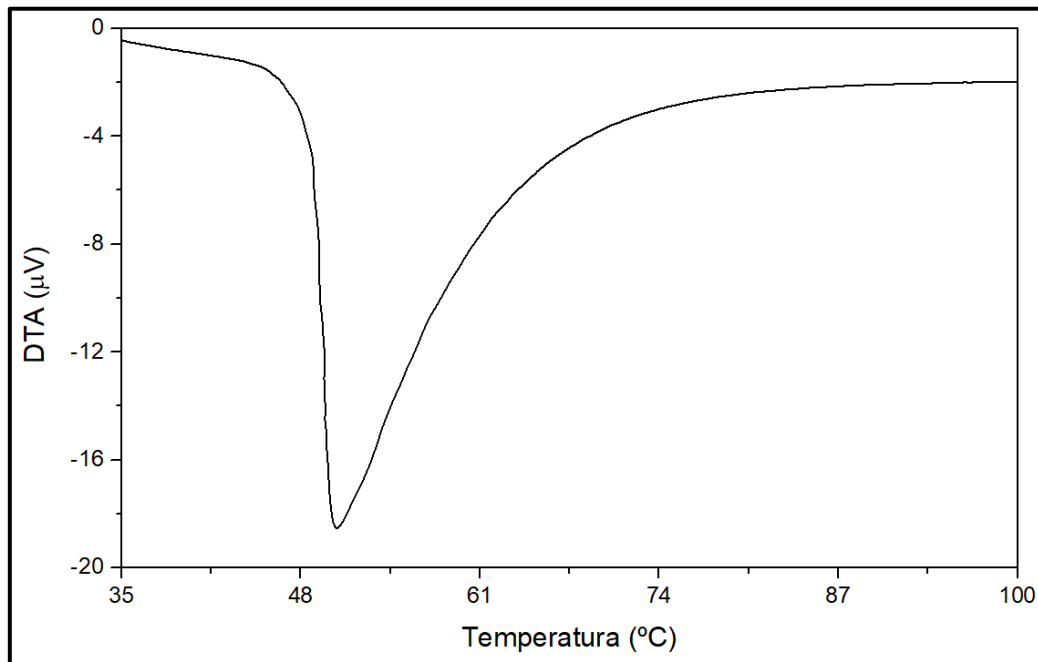


Figura 3.28 - Transição de fase da mistura termocrómica com EG e proporção 1:1:100 analisada por DTA.

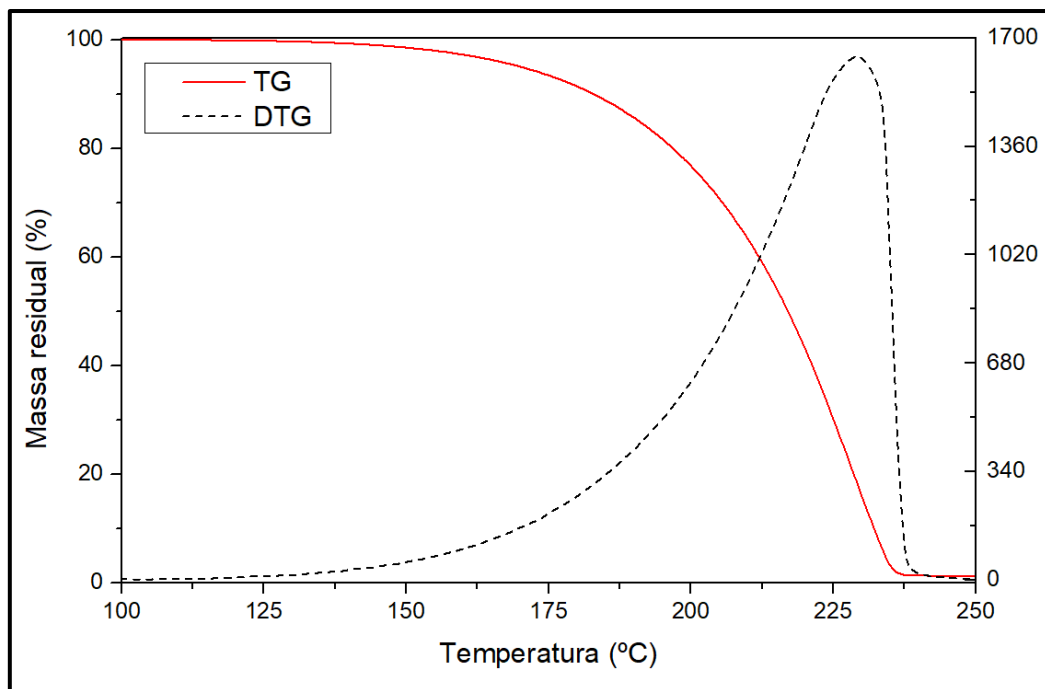


Figura 3.29 - Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do STT preparado com EG e proporção 1:1:100.

3.4.2. Encapsulação com SiO₂ de sistemas termocrómicos ternários

3.4.2.1. Procedimento A

O procedimento A foi baseado num processo de encapsulação com SiO₂ em meio alcalino de um STT descrito na literatura [38]. Inicialmente, o STT foi preparado através da mistura de CVL, EG e hexadecanol com uma determinada proporção molar. De seguida, misturaram-se 1,3 g da mistura termocrómica, 0,5 g de SDBS, 1,6 mL de TEOS e 50,0 mL de H₂O ultrapuro num gobelé de 500 mL. A mistura foi emulsionada num banho de ultrassons a 70 ± 1 °C até se obter homogeneidade. Considerou-se que esta é atingida quando se forma uma mistura turva e de cor esbranquiçada estável. De seguida, gota a gota ao longo de 3 min, adicionou-se 1,5 mL de uma solução de amoníaco com concentração de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e tapou-se o meio reacional com um vidro de relógio para diminuir as perdas de solvente por evaporação.

Deixou-se a mistura no banho de ultrassons durante 2 h à temperatura de 70 ± 1 °C. Finalmente, a mistura foi centrifugada a 12500 r.p.m. durante 20 min, onde se removeu o sobrenadante de hexadecanol não encapsulado e se recolheu o precipitado, lavando-se 3 vezes com etanol 10% (v/v). Nos primeiros ensaios utilizou-se apenas hexadecanol em oposição à mistura termocrómica. As quantidades dos componentes e proporções molares dos STT's utilizados para a preparação das emulsões estão descritas na tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Quantidades precisas dos componentes das emulsões e proporções dos STT's utilizados nos ensaios do procedimento A.

Ensaio	Proporção molar do STT	Componentes das emulsões				
		STT (g)	SDBS (g)	TEOS (mL)	NH ₃ 1 M (mL)	H ₂ O (mL)
1	0:0:1	1,3014	0,5169	1,60	1,5	50,00
2	0:0:1	1,2352	0,4909	1,60	1,5	50,00
3	1:1:100	1,3018	0,5018	1,60	1,5	50,00
4	1:9:93	1,3198	0,4830	1,60	1,5	50,00
5	1:13:97	1,2989	0,5025	1,60	1,5	50,00
6	1:24:155	1,3039	0,4982	1,60	1,5	50,00
7	1:1:100	1,3038	0,5120	1,60	3,0	50,00

3.4.2.2. Resultados e discussão do procedimento A

Os ensaios 1 e 2 foram realizados de forma a determinar se era possível encapsular o solvente. O pó branco obtido em cada ensaio teve um rendimento muito baixo (~15 mg de produto obtido), indicando a possibilidade do processo de formação de sílica estar a ser inibido. Os precipitados foram analisados por ATR-FTIR, obtendo-se o espectro infravermelho presente na figura 3.30. Para comparação, o espectro infravermelho do hexadecanol está também presente na mesma figura. A maioria das bandas do hexadecanol encontra-se no espectro do material obtido, assim como a banda larga característica da SiO_2 à volta de 1100 cm^{-1} sobreposta com bandas do hexadecanol. Embora a quantidade de material tivesse sido muito baixa, a análise por ATR-FTIR indicou a presença de sílica. Assim, avançou-se para os ensaios com STT de forma a tentar encapsulá-lo.

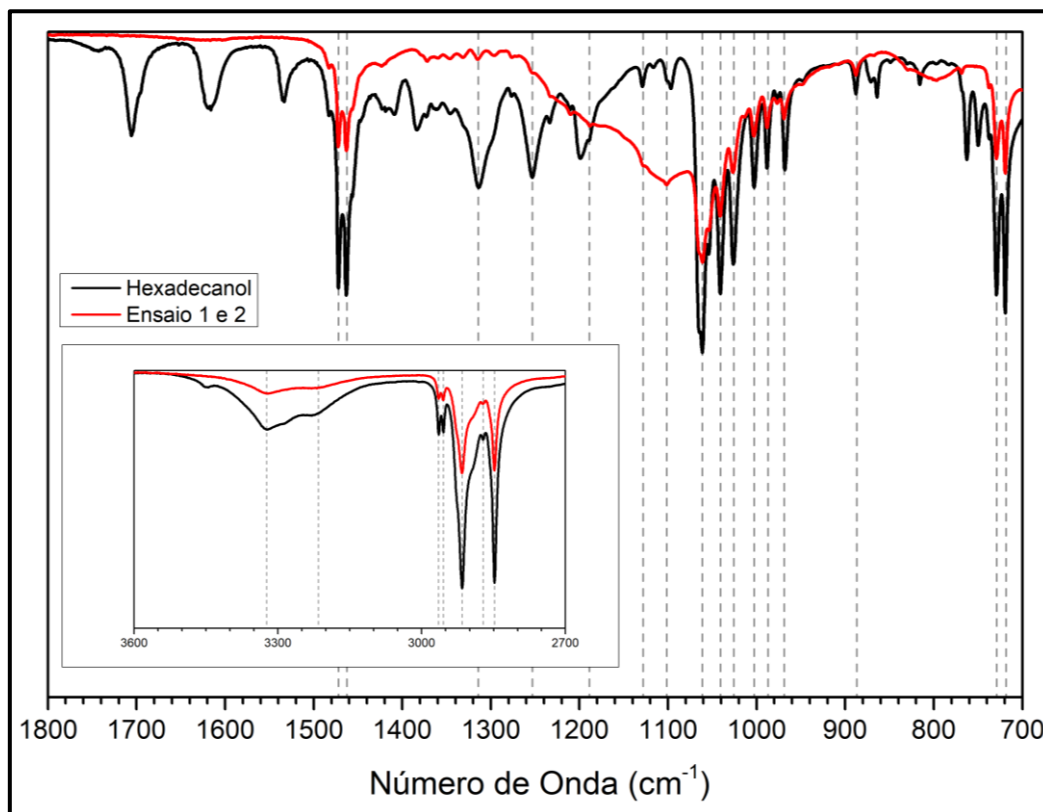


Figura 3.30 - Espectros infravermelhos do hexadecano e dos ensaios 1 e 2.

O ensaio 3 obteve também uma quantidade semelhante de material em relação aos ensaios anteriores. O precipitado obtido é de cor branca levemente amarela e não demonstrou termocromismo. O seu espectro infravermelho, obtido por ATR-FTIR, assim como os espectros dos componentes do STT, para comparação, estão presentes na figura 3.31. As linhas coloridas a tracejado correspondem as bandas do material do

ensaio às bandas de cada componente, de acordo com a sua cor. Assim, no espectro do precipitado, verifica-se a presença das bandas do CVL e do hexadecanol, mas não se encontrou bandas que pudessem corresponder às do EG. Verifica-se também a presença de uma banda larga característica da SiO_2 na zona de 1100 cm^{-1} .

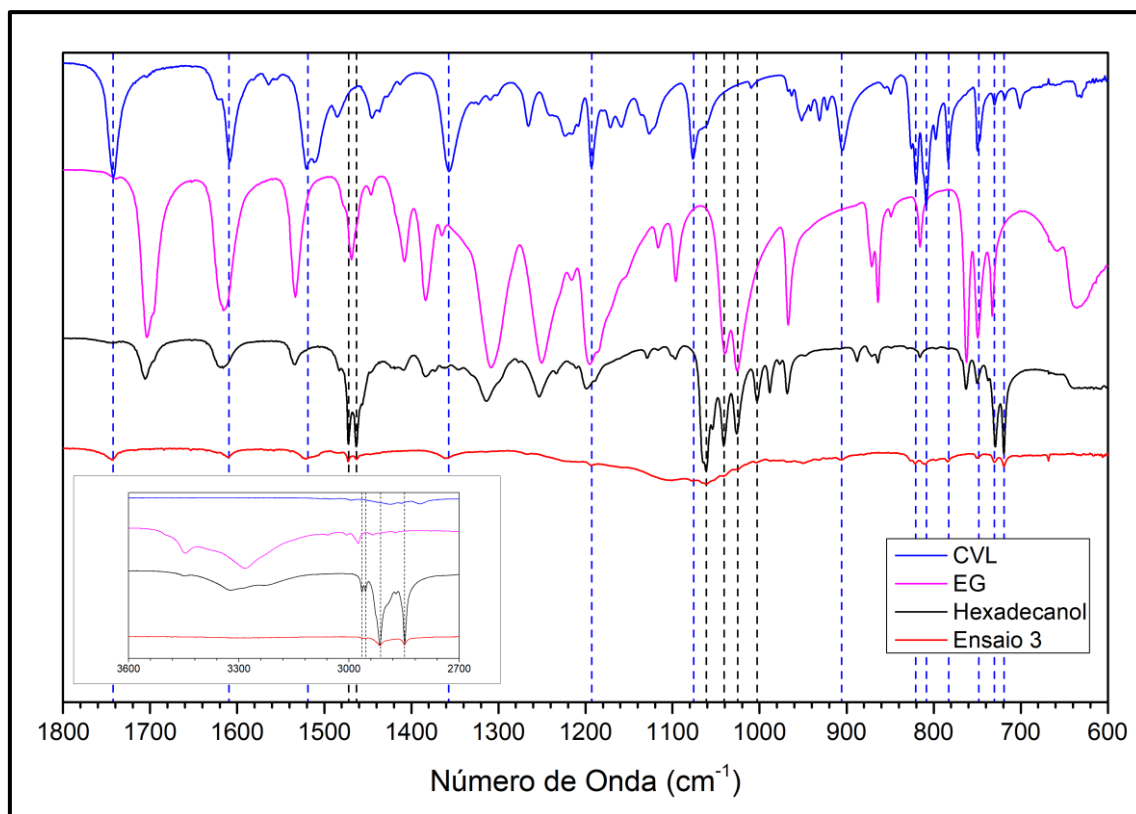


Figura 3.31 – Espectro infravermelho do ensaio 3.

Dado que o pó obtido não demonstrou termocromismo, e possuía uma cor branca levemente amarela em vez de azul e que não se encontrou bandas do EG no espectro infravermelho do material, concluiu-se que o EG não foi encapsulado. É possível que durante a emulsificação, apenas uma quantidade não significativa de revelador tenha ocupado o meio orgânico das gotas de óleo, não tendo sido encapsulado, já que este tem coeficiente de partição (Octanol/Água) de $1,30^{\text{viii}}$. Assim, resolveu-se utilizar STT's com uma maior proporção de revelador. Os ensaios 4, 5 e 6 utilizaram STT's com aumentos sucessivos na quantidade de EG durante a sua preparação. No entanto, os seus precipitados tinham também cor branca levemente amarela sem propriedades termocrómicas e com os espectros infravermelhos semelhantes ao da figura 3.31.

^{viii} PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13250> (acedido 18/08/19)

Foram conseguidas imagens SEM e espectros EDS do ensaio 5, estando presentes na figura 3.32. Estes, demonstraram que a vasta maioria do precipitado obtido (figura 3.32 A) não continha sílica, mas sim, o que aparentam ser estruturas microcristalinas orgânicas de acordo com o seu espectro EDS (figura 3.32 B Z2). Foi possível encontrar um pequeno aglomerado de nanoesferas de sílica (figura 3.32 B Z1) onde foram feitas algumas medições das dimensões das mesmas, tendo-se obtido valores compreendidos entre 30 e 40 nm.

Pensa-se que as estruturas microcristalinas orgânicas sejam hexadecanol, já que este é o componente em maior quantidade no STT e sabe-se que está presente no precipitado através do espectro infravermelho traçado (figura 3.31). Com o processo de centrifugação utilizado para separar o precipitado do sobrenadante de hexadecanol não encapsulado, esperava-se remover a totalidade deste componente, uma vez que este tem uma massa volúmica significativamente inferior à da água ($\sim 0,8 \text{ g/mL}^{\text{ix}}$).

Como em cada ensaio se obteve uma quantidade de precipitado muito baixa ($\sim 15 \text{ mg}$), acredita-se que houve uma inibição do processo de hidrólise/condensação da sílica, algo que foi confirmado com a quantidade residual de sílica encontrada nas imagens de SEM. Não foi possível determinar se as nanoesferas se trataram de nanopartículas ou de nanocápsulas, devido à pequena quantidade obtida e à dificuldade de separação do resíduo de hexadecanol.

O ensaio 7 foi realizado na tentativa de avaliar o efeito do aumento da quantidade de NH_3 na reação de condensação do TEOS. No entanto a mistura reacional e o precipitado obtiveram uma cor amarela intensa sem termocromismo. Dado que esta cor surgiu depois da adição de uma maior quantidade de base, é provável que o aumento de pH tenha sido a causa. Dado que o CVL já foi exposto a estas condições de pH e não foi reportado este fenómeno [9], atribui-se a causa ao revelador. Uma explicação para o surgimento desta cor é a possibilidade de existirem reações adversas em condições de pH elevado.

^{ix} Sigma Aldrich, <https://sigmaaldrich.com/catalog/substance/1hexadecanol242443665382411>, (Acedido em 07/08/19)

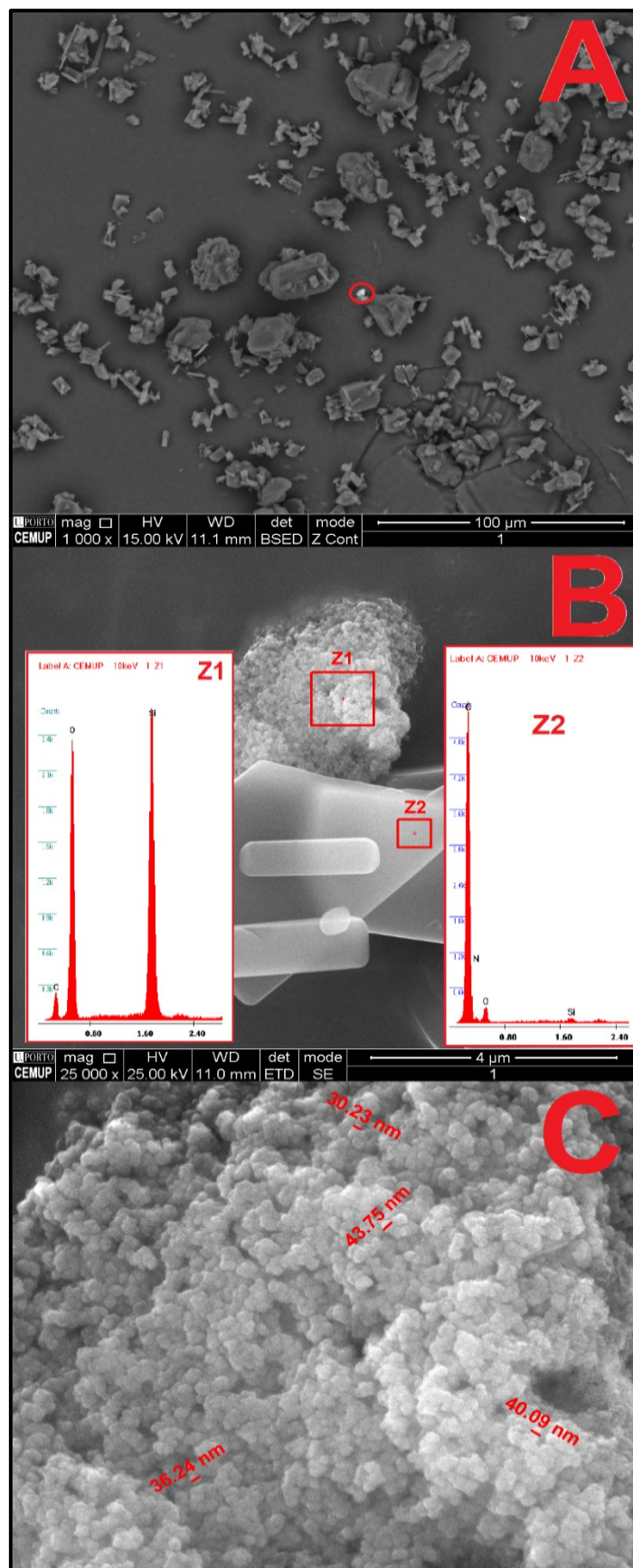


Figura 3.32 - Fotografias SEM do precipitado do ensaio 5: menos ampliada (A), região ampliada do círculo vermelho com respetivos espectros EDS (B) e região Z1 ampliada com algumas medições dos tamanhos das partículas (C).

3.4.2.3. Procedimento B

Apesar da condensação da sílica ter sido inibida, continuou-se a perseguir a hipótese de que durante a emulsificação a maioria do EG se encontra na fase aquosa, não tendo sido encapsulado. Uma forma de aumentar a sua tendência de se encontrar na fase orgânica é diminuir a quantidade de água utilizada na emulsão e aumentar a quantidade do mesmo. Assim, utilizou-se o procedimento B, que foi um ajuste do procedimento A.

Neste procedimento, os STT's utilizados não foram preparados previamente para cada ensaio, como se fez no procedimento A. Em vez disto, para cada ensaio, uma determinada quantidade de cada componente e SDBS foi misturada diretamente com a água, sendo posteriormente emulsionada num banho de ultrassons a 70 ± 1 °C, da mesma forma que se fez no procedimento A. Esta alteração na preparação permite preparar emulsões como as do procedimento anterior, utilizando menos tempo. Desta forma, foram misturados 0,01 g de CVL, 0,6 g de hexadecanol, 0,25 g SDBS, 0,8 mL TEOS em 10,0 mL de água. A quantidade de EG foi variada ao longo dos ensaios.

Tal, como no procedimento A, a mistura anterior foi emulsionada e, em seguida, foi adicionado um volume de 0,3 ou 0,7 mL de NH_3 , gota a gota ao longo de 3 min, de uma solução com concentração $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Passadas 2 h de reação, os precipitados foram recolhidos após uma centrifugação a 12500 r.p.m durante 20 min, tendo sido separados do sobrenadante de hexadecanol e lavados 3 vezes com etanol 10 % (v/v). As quantidades utilizadas em cada ensaio encontram-se presentes na tabela 3.15.

Tabela 3.15 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento B.

Ensaio	Revelador	Proporção molar do STT	Componentes das emulsões						
			CVL (g)	Revelador (g)	Hexadec. (g)	SDBS (g)	TEOS (mL)	NH_3 1 mol/L (mL)	H_2O (mL)
8	EG	1:160:91	0,0111	0,8493	0,5902	0,2496	0,80	0,3	10,0
9		1:106:101	0,0098	0,4966	0,5783	0,2499	0,80	0,3	10,0
10		1:47:92	0,0126	0,2465	0,5945	0,3518	0,80	0,3	10,0
11		1:9:81	0,0123	0,0521	0,5836	0,2900	0,80	0,7	10,0
12		1:2:74	0,0134	0,0133	0,5798	0,2488	0,70	0,3	10,0
13	OG	1:1:100	0,0064	0,0069	0,6415	0,2454	0,70	0,3	10,0

3.4.2.4. Resultados e discussão do procedimento B

No ensaio 8 obteve-se um precipitado de cor azul intensa, semelhante à cor do STT da figura 3.23. Tal como no procedimento A, foi obtida uma massa muito pequena (~15 mg) e não demonstrou propriedades termocrómicas. O espectro infravermelho obtido por ATR-FTIR do precipitado, assim como os dos componentes do STT para comparação, encontram-se na figura 3.33. O espectro do precipitado contém uma banda larga à volta de 1100 cm^{-1} , revelando a presença de sílica. Ainda, estão presentes as várias bandas do corante CVL e do hexadecanol, correspondidas com as linhas a tracejado, de acordo com a sua cor. Uma vez mais, não se verificou a presença de bandas do EG. No entanto, o facto de se ter obtido um precipitado de cor azul, implica que tanto o corante como o revelador estão presentes no material, e, portanto, assumiu-se o sucesso da encapsulação do revelador EG.

Pensou-se que a falta de termocromismo fosse resultado de uma grande quantidade de EG encapsulada, semelhante ao fenómeno observado na figura 3.24. Uma grande quantidade de EG daria ao material uma cor azul mesmo na fase fundida do STT. Desta forma, os restantes ensaios (9-12) tiveram como objetivo a diminuição da quantidade de EG na emulsão, de forma a encontrar a proporção adequada para que se observe termocromismo.

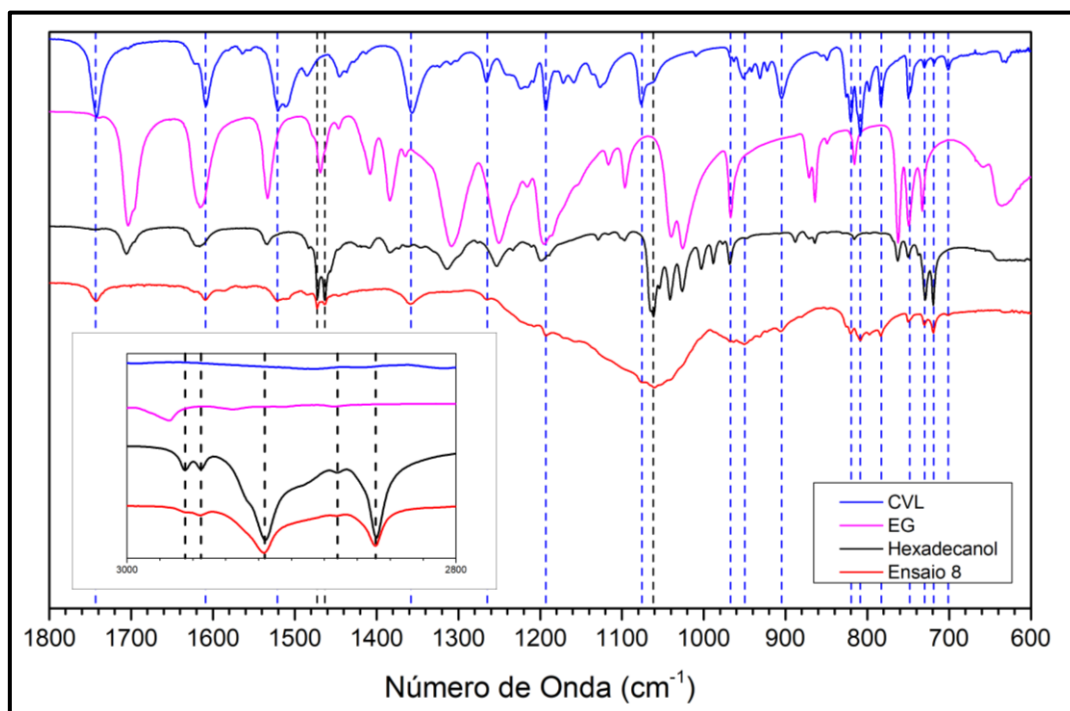


Figura 3.33 - Espectros infravermelhos do ensaio 8 e dos componentes da mistura termocrómica.

As características dos precipitados dos ensaios 9 a 11 foram iguais às mencionadas para o ensaio 8. As suas cores foram igualmente intensas e notou-se uma ausência de termocromismo. Destes ensaios foram obtidos materiais cujos espectros de infravermelho são semelhantes ao do ensaio 8. No ensaio 11 foi aumentada a quantidade de NH_3 de forma a catalisar o processo de formação da sílica. Neste ensaio, o precipitado teve uma cor amarela intensa, tal como se observou no ensaio 7 do procedimento A. Reafirma-se que utilizar pequenos aumentos de NH_3 provoca o surgimento da cor amarela, uma vez mais, indicativo de reações adversas. Para além disto, não se conseguiu um aumento na quantidade de precipitado.

O precipitado do ensaio 12 teve uma cor heterogénea, tendo umas regiões brancas e outras azuis. A falta de homogeneidade de cor deve-se, provavelmente, a uma má distribuição do par corante-revelador pelo material, já que neste ensaio a quantidade de EG foi extremamente diminuída. Mais uma vez, não se observou a presença de termocromismo. Considerou-se que continuar a diminuição da quantidade de EG resultaria em precipitados cada vez menos coloridos e com cor mais heterogénea, devido à falta de revelador no precipitado. Por esta razão não se continuou este procedimento. No espectro infravermelho obtido para este ensaio (figura 3.34) apenas se conseguiu corresponder as suas bandas às do hexadecanol, não tendo sido encontrado bandas do CVL. A ausência de bandas do corante é indicativa da sua baixa quantidade encapsulada no material. É possível que a diminuição da quantidade de revelador seja a causa disto, ainda que se desconheça de que forma. Uma vez que o precipitado teve uma cor azul e branca heterogénea, tanto a CVL como o EG devem estar presentes no mesmo. Neste espectro observam-se a banda larga à volta de 1100 cm^{-1} e a banda a 795 cm^{-1} , que são características da sílica. Esta última, tornou-se mais visível para este ensaio uma vez que as bandas do CVL, que normalmente a sobrepõem, não estão presentes.

Foram conseguidas imagens SEM do precipitado do ensaio 8, estando presentes na figura 3.35. A quantidade de estruturas orgânicas cristalinas foi residual. No entanto, continuou-se a observar grandes aglomerados de esferas de sílica (figura 3.35 A), tal como nas imagens SEM da figura 3.32. Na figura 3.35 B observam-se microaglomerados esféricos de nanoesferas de sílica que podem ser observadas de forma ampliada em 3.35 C. As nanoesferas têm tamanhos semelhantes às obtidas no procedimento A, podendo algumas das suas medições de tamanho ser observadas na figura 3.35 C.

Devido à cor azul intensa dos materiais e à ausência de termocromismo acredita-se que as nanoesferas produzidas não sejam cápsulas, mas sim partículas, e que apenas o par colorido esteja aprisionado na estrutura das mesmas sem solvente a envolvê-lo. Isto causaria a permanência da cor azul dos materiais, uma vez que o solvente é o componente responsável por separar o par colorido. No entanto, o solvente está presente no precipitado, já que as suas bandas aparecem no espectro infravermelho do mesmo (figura 3.33), sob a forma de microcristais, tais como os observados na figura 3.32. Assim, entende-se que o par colorido foi de facto encapsulado nos materiais produzidos nos ensaios 8 a 12, já que estes são de cor azul, enquanto que o solvente não foi encapsulado.

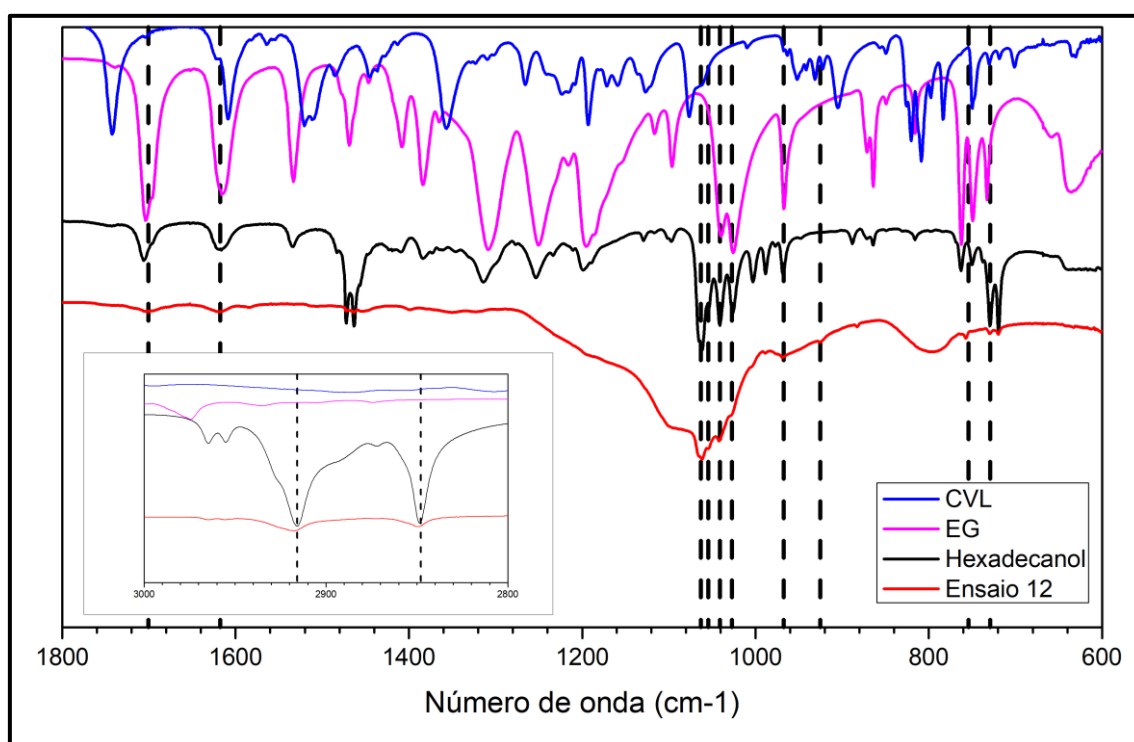


Figura 3.34 - Espectros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 12 e dos componentes do STT.

O ensaio 13 foi uma tentativa de trocar a utilização do revelador EG por OG, utilizando a mesma proporção de 1:1:100, de forma a verificar-se os efeitos da alteração do revelador na síntese. O precipitado teve cor branca e não demonstrou termocromismo. O espectro infravermelho não se distinguiu dos anteriores. Dado a cor branca, conclui-se que o OG não foi encapsulado. Este revelador tem uma menor hidrofilicidade do que o EG, podendo ser esta a razão pelo qual não foi aprisionado na estrutura de sílica, já que esta é polar. O mais provável é que tenha permanecido com o hexadecanol e que não tenha sido encapsulado.

Entende-se que a falta de termocromismo dos ensaios 8 a 12 é devido à encapsulação do par colorido, não tendo ocorrido a encapsulação do solvente. A pequena quantidade de produto em cada ensaio foi um problema, tanto no procedimento A como no B, ou seja, a interferência no processo de hidrólise/condensação da sílica manteve-se, não tendo sido descoberta a razão. Desta forma, passou-se à tentativa de encapsulamento utilizando o procedimento C.

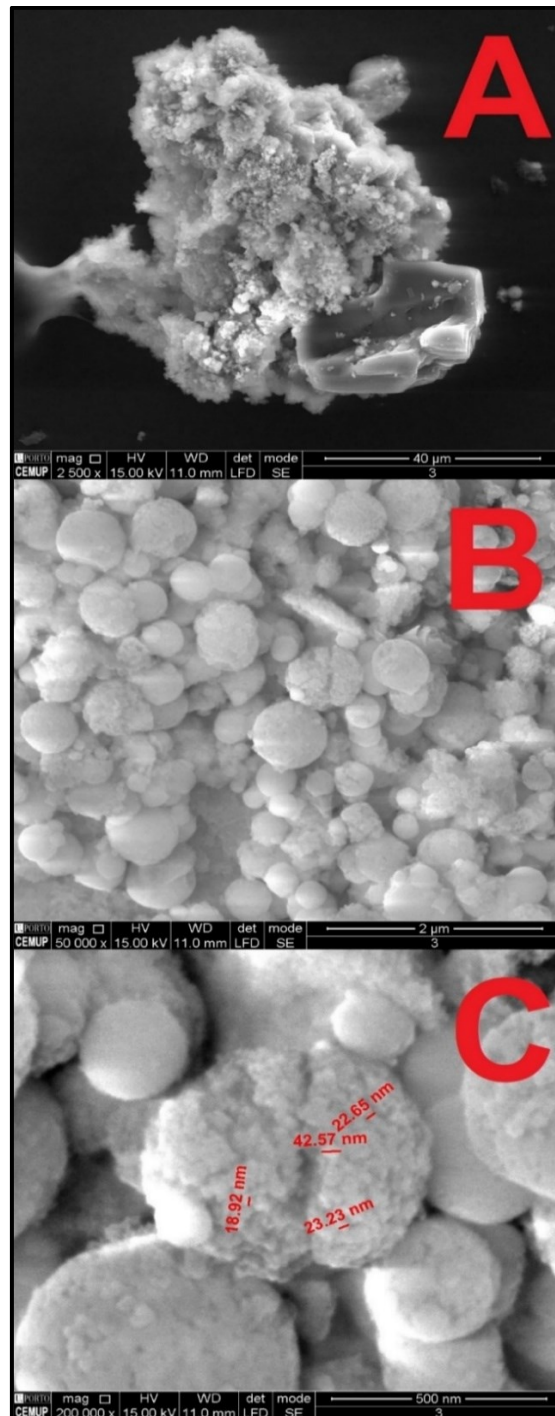


Figura 3.35 - Fotografias SEM do precipitado do ensaio 7 (A), região ampliada sem (B) e com medições dos tamanhos das partículas (C).

3.4.2.5. Procedimento C

O procedimento C consistiu na tentativa de utilizar etanol ou isopropanol para auxiliar o processo de hidrólise/condensação da sílica. Este procedimento baseou-se em literatura [36] que descreve a encapsulação de PCM's com sílica. As sínteses foram realizadas num balão de fundo redondo de 50 mL. Os STTs usados continham OG ou LG, com proporções de 1:1:100 e 1:6:100, respetivamente. Estes reveladores foram utilizados, uma vez que o OG tem uma constante de partição superior à do EG ($\text{LogP} = 3,66^{\times}$) e que o LG é completamente insolúvel em água^{xi}, assegurando que se encontram na fase orgânica da emulsão. Assim, os STT foram misturados com uma determinada quantidade de tensioativo e TEOS em água e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ou isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). A emulsificação foi realizada num banho a 70 ± 1 °C com agitação magnética de 1500 r.p.m até se obter uma mistura homogénea. Em seguida, foi adicionada uma determinada quantidade de NH_3 , deixando a agitar a 300 r.p.m. durante 2 h. As misturas foram então centrifugadas a 12500 r.p.m. durante 20 min e lavadas 3 vezes com H_2O . As quantidades dos reagentes utilizados estão presentes na tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento C.

Ensaio	Revelador utilizado	Componentes das emulsões								
		STT (g)	CTAB (g)	SDBS (g)	TEOS (mL)	NH_3 1 mol·L ⁻¹ (mL)	NH_3 25% (mL)	H_2O (mL)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (mL)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (mL)
14	OG	0,6451	0,2435	-	0,80	-	0,5	25,0	7,1	-
15	OG	0,6554	0,2525	-	0,80	0,7	-	14,2	7,1	-
16	LG	0,4954	0,2525	-	0,80	0,7	-	14,2	7,1	-
17	LG	0,5121	0,2454	-	0,80	-	0,5	14,2	7,1	-
18	LG	0,4967	0,2428	-	0,80	0,7	-	18,0	-	0,1
19	LG	0,5020	0,2667	-	0,80	0,7	-	21,3	-	3,0
20	LG	0,5123	0,2356	-	0,80	0,7	-	19,3	-	5,0
21	LG	0,6712	-	0,2550	0,80	0,7	-	22,0	-	3,0

^x PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Octyl-gallate> (acedido em 18/08/19)

^{xi} Pub Chem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14425> (acedido 18/08/19)

3.4.2.6. Resultados e discussão do procedimento C

No ensaio 14, após a homogeneização da mistura, esta tornou-se translúcida e azul. Esta mudança de cor deve-se à interação entre a CVL e o etanol, que funciona também como revelador se se encontrar em grande concentração. Pensa-se que a presença de etanol resultou na solubilização dos componentes do STT, o que explica a característica translúcida da mistura. A adição de NH_3 25 % transformou a cor azul em amarelo, tendo-se obtido precipitados de cor esbranquiçada com quantidades muito maiores do que nas experiências anteriores. A característica translúcida da mistura manteve-se. Este precipitado é, provavelmente, constituído por sílica com resíduos de CVL, de acordo com o observado no seu espectro infravermelho, presente na figura 3.36. A formação deste material foi resultado da presença de etanol, que atuou como co-solvente do TEOS, e da quantidade de NH_3 concentrado, que funcionou como catalisador. Apesar de se ter utilizado uma grande quantidade de catalisador, o precipitado que continha resíduos de CVL teve cor branca, o que apoia a ideia de que o aparecimento da cor amarela não deverá estar relacionado com reações adversas com o CVL mas sim com o revelador.

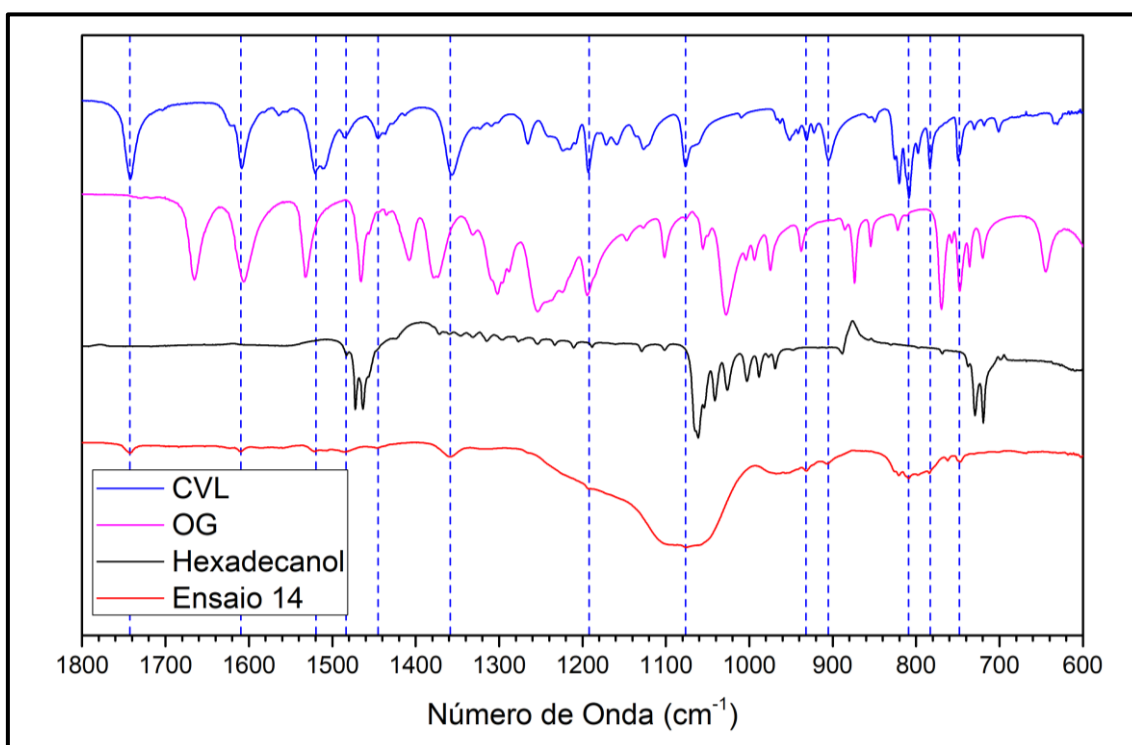


Figura 3.36 - Espectros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 14 e dos componentes do STT.

Assim, repetiu-se o procedimento no ensaio 15, utilizando NH_3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, não se tendo obtido precipitados. Antes da adição da base, observou-se que a mistura reacional tinha as mesmas características que a anterior. Os ensaios anteriores foram repetidos para o STT com LG de forma a entender se esta mudança de cor permanecia com o uso deste revelador. No ensaio em que se utilizou NH_3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ensaio 16), e antes da adição do mesmo, a mistura tinha as mesmas características que as anteriores. Após a adição da base, a mistura não sofreu alterações e não se formaram precipitados. Com a utilização de NH_3 concentrado (ensaio 17), após a adição da base, a mistura perdeu a cor azul imediatamente, mas demorou mais tempo a adquirir cor amarela ($\sim 10 \text{ min}$). Assim, devido à maior resistência química do LG ao amoníaco, este foi utilizado no resto das experiências que sucedem.

O problema da utilização do etanol foi, provavelmente, a solubilização dos componentes do STT e a interferência no equilíbrio corante-revelador. Desta forma, utilizou-se isopropanol, como alternativa, nos seguintes ensaios. O ensaio 18 utilizou 0,10 mL de isopropanol, tendo-se obtido o aspeto normal da emulsão (turva e esbranquiçada), ainda que não se tivesse obtido precipitados. No ensaio 19 aumentou-se a quantidade de isopropanol para 3,0 mL tendo-se observado o mesmo que no anterior. No ensaio 20 o volume de isopropanol foi aumentado para 5,0 mL, tendo tornado a mistura translúcida por possível dissolução dos componentes do STT. Não se prosseguiu com este ensaio, uma vez que o processo de encapsulação não é possível sem uma emulsão.

No ensaio 21 utilizou-se SDBS e novamente 3,0 mL de isopropanol. A mistura tornou-se translúcida após a mistura de todos os compostos indicando uma solubilização do STT, tendo-se interrompido a experiência. A troca de tensioativo resultou na solubilização do STT mesmo não alterando a quantidade de isopropanol adicionada em relação ao ensaio 19. Este procedimento revelou que o uso de etanol/isopropanol resulta, provavelmente, na solubilização dos STT's, tornando impossível a sua encapsulação. Assim, voltou-se a utilizar procedimentos com apenas água como solvente.

3.4.2.7. Procedimento D, resultados e discussão

Recorreu-se a nova análise de literatura [58, 67, 85] de encapsulamento de PCM's para adaptar aos STT's em questão, realizando a hidrólise/condensação da sílica em meio ácido. Ajustou-se 3,0 mL de H₂O para o pH 2,0 ± 0,2 com adição de HCL 5% (v/v). Sabe-se que neste pH praticamente só se dá a reação de hidrólise [85]. Adicionou-se 0,50 mL de TEOS e deixou-se a agitar até a mistura se encontrar homogénea, significando que o processo de hidrólise tinha terminado (solubilidade em água dos grupos silanol). De seguida, num balão de fundo redondo de 50,0 mL misturou-se 22,0 mL de H₂O, 0,5 g STT com LG de proporção 1:6:100 e um tensoativo, num banho a 70 ± 1°C com agitação magnética a 1500 r.p.m. Após a mistura ser homogeneizada juntou-se a solução ácida de TEOS hidrolisado. O aumento de pH experienciado pelos grupos silanol devido à diluição da solução ácida no meio reacional permite o início da reação de condensação. A mistura foi deixada em agitação magnética a 400 r.p.m. durante 2 h. As quantidades dos compostos utilizados para a preparação das emulsões está presente na tabela 3.17.

Tabela 3.17 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento D.

Ensaio	Componentes das emulsões						
	STT (g)	CTAB (g)	SDS (g)	SDBS (g)	TEOS (mL)	Solução aquosa ácida pH 2,0 ± 0,2 (mL)	H ₂ O (mL)
22	0,7692	0,1229	-	-	0,8	3,0	22,0
23	0,7552	-	0,0276	-	0,8	3,0	22,0
24	0,7692	-	-	0,2518	0,8	3,0	22,0

Não se obtiveram precipitados em nenhum dos ensaios (22-24). Uma vez que a mistura aquosa ácida de TEOS se manteve homogénea, concluiu-se que existiu uma hidrólise completa do silano em tetrasilanol. Assim, a inibição deve estar presente no processo de condensação deste último, que depende de interações electroestáticas com a superfície das gotas orgânicas. Mesmo com as alterações dos tensoativos ao longo de todos os procedimentos, as interações entre a gota/tensoativo e os grupos silanol não terão sido fortes o suficiente, provavelmente, devido a um inibidor. É possível que se formem ligações de hidrogénio entre os grupos silanol e hexadecanol e que, desta forma, o TEOS hidrolisado permaneça na fase orgânica não reagindo na interface da emulsão. Desta forma, entende-se que é necessário um componente catalisador destas interações para se obter uma condensação bem-sucedida.

3.4.2.8. Procedimento E

Este procedimento debruçou-se sobre utilização do TEOS, como silano precursor de sílica, e do APTES (3-aminopropiltriétoxisilano), como catalisador da polimerização de sílica e iniciador da condensação. Este composto é utilizado frequentemente como ligante entre materiais de sílica e substâncias orgânicas [89]. O composto é solúvel em água, uma vez que o seu grupo amina adquire um protão das moléculas de água, conseguindo carga positiva e tornando o meio alcalino. Assim, consegue desempenhar função de catalisador da polimerização da sílica. Este processo já foi proposto na literatura [79] para encapsular PCM's sem o uso de tensioativos ou ácidos/bases adicionais. Assim, com este silano pretende-se verificar se o grupo amónio consegue estabelecer interações com as gotas orgânicas e servir de iniciador da condensação da sílica. Pretende-se realizar o procedimento na ausência e na presença de tensioativos.

No ensaio 25, misturou-se 0,65 g do STT com LG (1:6:100) e 0,5 mL de TEOS num balão de fundo redondo de 50 mL, tendo sido emulsionados com 25 mL de H₂O num banho de ultrassons à temperatura de 70 ± 1 °C. Em seguida, o balão foi colocado num banho à mesma temperatura e com agitação magnética de 1500 r.p.m. À mistura, realizaram-se 3 adições de 50 µL de APTES com intervalos de 15 min entre cada. Após a última adição esperou-se 10 min e, em seguida, filtrou-se, sob vácuo, o meio reacional num filtro de 0,2 µm. Lavou-se o precipitado com 400 mL de H₂O ultrapura, a 90 °C de forma a fundir e arrastar o hexadecanol não encapsulado. O precipitado obtido foi de cor azul claro com características termocrómicas. Uma fotografia do produto obtido no ensaio 25 está presente na figura 3.37, onde é possível observar uma alteração de cor a surgir numa das extremidades da amostra (figura 3.37 A2) quando esta foi exposta a uma temperatura de 70 °C.

Os ensaios seguintes (26 e 27) utilizaram este último procedimento, mas emulsionaram a mistura aquosa do STT e do TEOS com uma determinada quantidade de SDS ou CTAB. Os produtos obtidos destes ensaios tiveram cor verde escuro e amarelo, respetivamente, em que apenas o primeiro demonstrou termocromismo. No ensaio 27, onde se utilizou CTAB, todo o precipitado ficou aglomerado. Os produtos dos ensaios 25 e 26 são grãos de dimensões visíveis e de formas irregulares. A tabela 3.18 contém as quantidades utilizadas de cada composto em cada ensaio.



Figura 3.37 - Termocromismo do ensaio 25 antes (A) e após aquecimento a 70 °C (B).

Tabela 3.18 - Quantidades dos componentes das emulsões preparadas com o procedimento E.

Ensaio	Componentes das emulsões					
	STT (g)	SDS (g)	CTAB (g)	TEOS (mL)	APTES total (mL)	H ₂ O (mL)
25	0,6545	-	-	0,500	0,150	25,0
26	0,6584	0,0496		0,500	0,150	25,0
27	0,6632	-	0,0552	0,500	0,150	25,0

Foram realizadas tentativas para determinar a forma e as dimensões das cápsulas através da técnica AFM. A preparação da amostra para esta análise foi feita por dispersão de uma pequena quantidade de material (≈ 50 mg) em etanol num banho de ultrassons durante 1 h. Foi colocado 10 μ L desta dispersão numa superfície de carbono vítreo e a mesma foi deixada a secar até todo o etanol evaporar. Finalmente, analisou-se a superfície com a técnica de AFM.

3.4.2.9. Resultados e discussão do procedimento E

A cor do material obtido no ensaio 25 após aquecimento reverte para azul após alguns segundos. A sua cor é semelhante às fotografias da mistura termocrômica com revelador LG (1:6:100), o que demonstra uma boa transparência do material encapsulante. O espectro infravermelho do material foi obtido por ATR-FTIR e está

presente na figura 3.38, assim como os espectros infravermelhos dos componentes individuais da mistura termocrómica. Verifica-se a presença de uma banda larga na região de 1100 cm^{-1} característica da sílica, indicando que a mesma foi formada. Não se encontrou bandas relativas ao grupo amina, já que se utilizou quantidades muito pequenas do mesmo.

Apesar do material demonstrar termocromismo, não se observaram bandas relativas à CVL no seu espectro, tendo-se observado apenas bandas do hexadecanol. No entanto, uma vez que a propriedade termocrómica está presente no material, conclui-se que a encapsulação dos três componentes foi de facto conseguida. A falta de bandas do CVL deve-se, provavelmente à sua reduzida quantidade encapsulada e à grande espessura do material encapsulante que envolve o STT. Desta forma, apenas foi possível a observação do hexadecanol, já que se encontra em maiores quantidades.

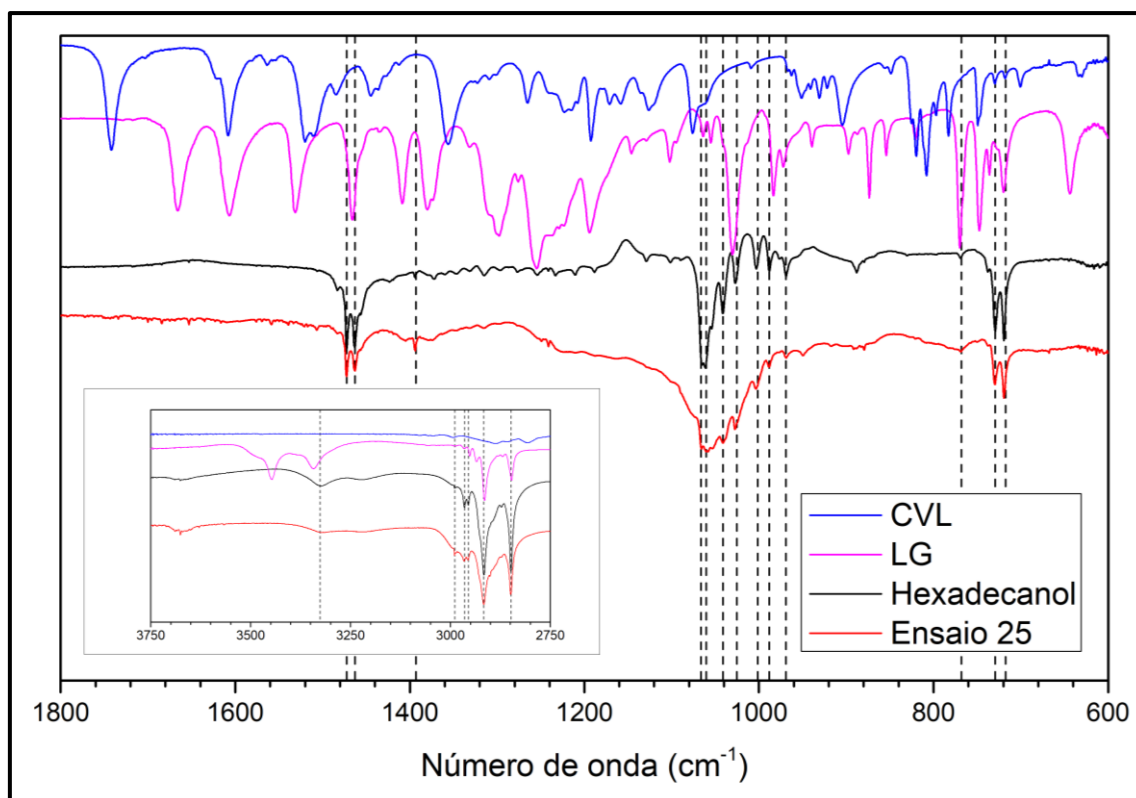


Figura 3.38 - Espectros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 25 e dos componentes do STT.

No ensaio 26 utilizou-se o tensioativo SDS de forma a verificar se seria possível controlar o tamanho e a forma da partícula com a adição do mesmo. Tendo em conta, a carga negativa da região polar do tensioativo, esperar-se-ia que se estabelecessem interações mais fortes com o grupo amónio do APTES e, assim, que se conseguisse a condensação da sílica. A cor do produto obtido neste ensaio foi verde. Após

aquecimento do material, este passa a amarelo intenso e volta à cor original após alguns segundos. Isto significa que existiram reações adversas com o revelador, causando o aparecimento de um composto com cor amarela como já foi visto em ensaios anteriores. No entanto, estas reações não se deram em grande extensão, e, como tal, o par colorido azul mantém-se presente no material. Assim, a sua cor adicionada à cor amarela, manifesta a cor global do produto como verde.

Anteriormente, a cor amarelada surgiu apenas da uma grande quantidade de amoníaco utilizado. Uma vez que no ensaio 25 esta cor não esteve presente, conclui-se que a adição de SDS tenha tido um papel ativo para este resultado, ainda que não se compreenda de que forma. O espectro infravermelho do precipitado do ensaio 26, assim como os dos componentes do STT usados, estão presentes na figura 2.39. Neste espectro foi possível observar tanto bandas de hexadecanol como bandas do CVL, ainda que estas últimas tivessem intensidades muito fracas. Considerou-se que a espessura do material encapsulante foi inferior à do ensaio anterior, tornando possível a observação das bandas do CVL no espectro infravermelho.

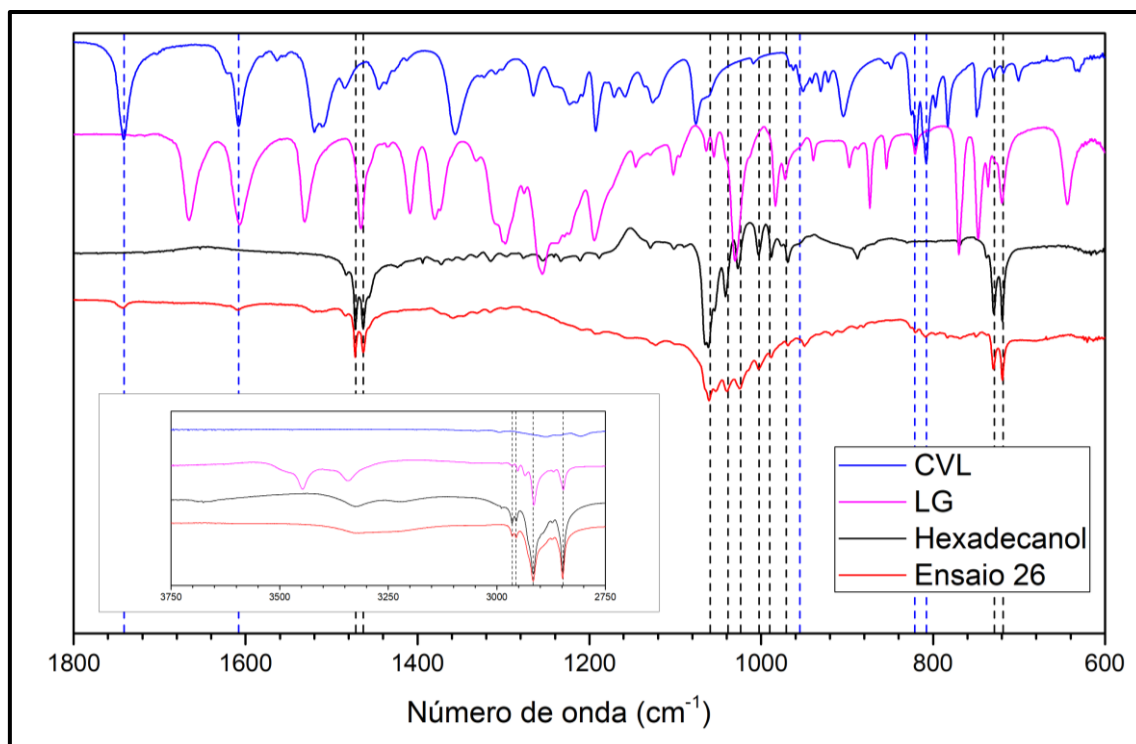


Figura 3.39 - Espectros infravermelhos obtidos por ATR-FTIR do precipitado do ensaio 26 e dos componentes do STT.

Esperava-se que o uso de um tensioativo de carga positiva tivesse um efeito repulsivo no grupo amônio do APTES, resultando na inibição da formação das cápsulas sílica por ausência do organosilano na superfície das gotas orgânicas. No entanto, o produto do ensaio 27 sofreu uma aglomeração completa de todo o material, tendo-se interrompido a experiência. Este resultado inesperado indica que existiram fortes interações entre a superfície das cápsulas de sílica, resultando na sua aglomeração. Não se conseguiu compreender a razão deste fenómeno. Para além disto, o material produzido, foi de cor amarela, demonstrando que se deu uma grande extensão das reações adversas do revelador. Uma vez mais, não se compreendeu o papel do tensioativo nestas reações.

Por falta de tempo para realizar técnicas de microscopia como SEM e TEM, a técnica de AFM foi utilizada, como alternativa, para se observar a forma e o tamanho das cápsulas obtidas. No entanto, apenas foi possível observar precipitados de formas irregulares, não se sabendo se seriam agregados ou estruturas irregulares da sílica formada. Uma imagem típica observada nos ensaios 25 e 26 está presente na figura 3.40.

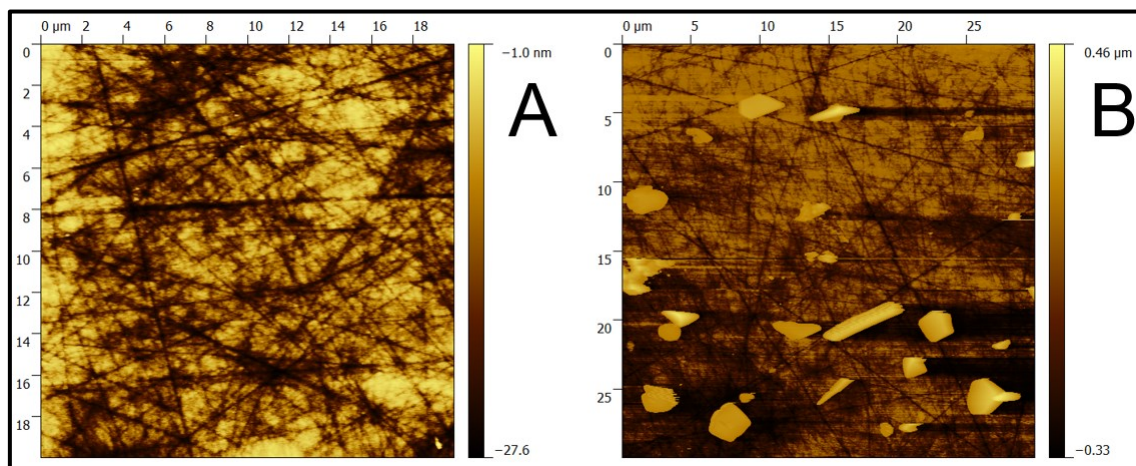


Figura 3.40 - Imagens AFM topográficas em superfície de carbono vítreo sem amostra (A) e com amostra (B).

3.4.2.10. Discussão final dos procedimentos de encapsulação

Durante todos os procedimentos tentou-se utilizar a técnica de DLS nos precipitados obtidos de forma a determinar o tamanho de partícula. As preparações foram sonicadas em etanol durante pelo menos 1 h. No entanto, todos os resultados obtiveram graus de polidispersão superiores a 100% devido à grande aglomeração nos

mesmos (verificado por SEM). Na presença de agregados, esta técnica não consegue determinar corretamente os tamanhos de partícula. Nos mesmos procedimentos tentou-se também filtrar (em vez de centrifugar) para se obter os precipitados. No entanto, com o uso de um filtro de poro 0,2 μm , não foi possível filtrar devido ao entupimento dos poros com o hexadecanol solidificado que foi não encapsulado.

Na maioria dos procedimentos a quantidade de precipitado foi muito reduzida ou nula. Pensa-se que isto se deveu a uma fraca interação entre a superfície das gotas orgânicas e os grupos silanol, resultando na inibição do processo de condensação. É também possível que os grupos silanol tenham estabelecido ligações de hidrogénio com o hexadecanol, funcionando, este último, como inibidor da migração dos organosilanos para a interface.

Acredita-se que os precipitados funcionais conseguidos, se tratem de cápsulas com formas irregulares e alta aglomeração, devido ao material obtido se tratar de um pó macroscopicamente espesso e devido ao que se observa na imagem de AFM obtida. A forma irregular observada das cápsulas é, de acordo com a literatura [36], devido à ausência de um co-solvente do organosilano (como etanol). Assim, para se conseguir cápsulas mais esféricas poderiam ser feitos ensaios de encapsulação, seguindo o procedimento E e adicionando pequenas quantidades de isopropanol à emulsão, já que com baixas concentrações, a emulsão do STT não é, provavelmente, afetada.

Notou-se a presença de reações adversas com adições maiores de amoníaco devido ao surgimento de uma cor amarela na mistura reacional. Suspeita-se que estas envolvam o revelador, já que algumas misturas de CVL e amoníaco concentrado em água já foram descritas na literatura sem se ter observado este resultado [9]. Ainda, observou-se que o LG foi quimicamente mais resistente do que o OG às reações adversas em que se observou o surgimento da cor amarela. É possível que este composto seja proveniente de reações em cadeia a partir da oxidação dos galatos de alquilo, já que se tratam de moléculas com propriedades antioxidantes, podendo até formar radicais [90, 91]. O facto das experiências em que usou o LG terem demorado mais tempo a adquirir cor amarela, em relação às que se usou o OG, apoia esta ideia, já que galatos de alquilo com cadeias maiores têm menor capacidade antioxidante [91]. No entanto, o facto do LG se encontrar mais tempo nas gotas orgânicas da emulsão (afinidade LG - hexadecanol > afinidade OG - hexadecanol) pode também ser o motivo que justifique o maior tempo que estas experiências demoraram a adquirir a cor amarelada. Desta forma, não se conseguiu encontrar um motivo certo que justifique o

aparecimento desta cor, mas entende-se que a sua presença significa a destruição do mecanismo termocrômico.

Numa perspetiva futura, a identificação do composto amarelo deve ser realizada. Para tal, é necessário obtê-lo na forma mais pura possível, misturando, em meio alcalino, o CVL e um dos reveladores usados. Para o caracterizar devem ser utilizadas técnicas de análise estrutural como ressonância magnética nuclear (NMR) e espectroscopia de massa (MS). Após a identificação do composto, deve ser proposto um mecanismo que descreva a sua origem, a fim de a evitar. Outra forma de conseguir encapsular os STT's estudados é utilizar métodos de encapsulação com materiais inorgânicos que não necessitem de catalisadores ácido-base como é o caso da encapsulação com carbonato de cálcio [35].

3.5.Referências

- [1] P. Kiria, G. Hyett, R. Binions, Solid State Thermochromic Materials, Advanced Materials Letters 1(2) (2010) 86-105.
- [2] A. Seeboth, A. Klukowska, R. Ruhmann, D. Löttsch, THERMOCHROMIC POLYMER MATERIALS, Chinese Journal of Polymer Science 25(02) (2007) 123-135.
- [3] L. Hu, S. Lyu, F. Fu, J. Huang, Development of Photochromic Wood Material by Microcapsules, BioResources, 11(4) (2016) 9547-9559.
- [4] J. Hepworth, B. M. Heron, Functional Dyes: Chapter 3 - Photochromic naphthopyrans, Elsevier Science 2006 85-135.
- [5] M.A. Chowdhury, M. Joshi, B.S. Butola, Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications, Journal of Engineered Fibers and Fabrics 9(1) (2018) 107-123.
- [6] F. Liu, Y. Zhang, G. Yu, Y. Hou, H. Niu, Electrochromism of novel triphenylamine-containing polyamide polymers, Journal of Applied Polymer Science 136(15) (2019) 47264-47264.
- [7] C. Sravani, M.Y. Lone, P.C. Jha, K.I. Sathiyarayanan, A. Sivaramakrishna, Synthesis and photophysical studies on 2-styryl phenanthro[9,10-d]oxazole derivatives, Spectrochim Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy 210 (2019) 171-180.
- [8] Y. Cheng, X. Zhang, C. Fang, J. Chen, Z. Wang, Discoloration mechanism, structures and recent applications of thermochromic materials via different methods: A review, Journal of Materials Science & Technology 34(12) (2018) 2225-2234.

- [9] X. Geng, W. Li, Q. Yin, Y. Wang, N. Han, N. Wang, J. Bian, J. Wang, X. Zhang, Design and fabrication of reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage and its antibacterial activity, *Energy* 159 (2018) 857-869.
- [10] Y. Jin, Y. Bai, Y. Zhu, X. Li, M. Ge, Thermosensitive luminous fiber based on reversible thermochromic crystal violet lactone pigment, *Dyes and Pigments* 146 (2017) 567-575.
- [11] M. Vukoje, S. Miljanić, J. Hrenović, M. Rožić, Thermochromic ink–paper interactions and their role in biodegradation of UV curable prints, *Cellulose* 25(10) (2018) 6121-6138.
- [12] X. Zhu, Y. Liu, N. Dong, Z. Li, Fabrication and characterization of reversible thermochromic wood veneers, *Scientific Reports* 7(1) (2017) 16933.
- [13] O. Panák, M. Držková, M. Kaplanová, U. Novak, M. Klanjšek Gunde, The relation between colour and structural changes in thermochromic systems comprising crystal violet lactone, bisphenol A, and tetradecanol, *Dyes and Pigments* 136 (2017) 382-389.
- [14] B.J. Deibert, E. Velasco, W. Liu, S.J. Teat, W.P. Lustig, J. Li, High-Performance Blue-Excitable Yellow Phosphor Obtained from an Activated Solvochromic Bismuth-Fluorophore Metal–Organic Framework, *Crystal Growth & Design* 16(8) (2016) 4178-4182.
- [15] M.A. White, M. LeBlanc, Thermochromism in Commercial Products, *Journal of Chemical Education* 76(9) (1999) 1201-1205.
- [16] A. Raditoiu, V. Raditoiu, C.A. Nicolae, M.F. Raduly, V. Amariutei, L.E. Wagner, Optical and structural dynamical behavior of Crystal Violet Lactone – Phenolphthalein binary thermochromic systems, *Dyes and Pigments* 134 (2016) 69-76.
- [17] M. Vranes, S. Gadzuric, S. Dozic, I. Zsigrai, Stability and Thermodynamics of Thermochromic Cobalt(II) Chloride Complexes in Low-Melting Phase Change Materials, *Journal of Chemical & Engineering Data* 55(5) (2010) 2000-2003.
- [18] C.-D. Gu, J.-P. Tu, Thermochromic behavior of chloro-nickel(II) in deep eutectic solvents and their application in thermochromic composite films, *Royal Society of Chemistry Advances* 1(7) (2011) 1220-1227.
- [19] D.K. Nguyen, H. Lee, I.T. Kim, Synthesis and Thermochromic Properties of Cr-Doped Al(2)O(3) for a Reversible Thermochromic Sensor, *Materials (Basel)* 10(5) (2017) 476.
- [20] V. Raditoiu, C. Radovici, A. Raditoiu, C.A. Nicolae, D.C. Culita, R.C. Fierascu, V. Amariutei, L.E. Wagner, Switching behavior of thermochromic copper and silver tetraiodomercurate embedded in silica hybrid materials, *Optical Materials* 35(12) (2013) 2565-2572.

- [21] E. Lataste, A. Demourgues, J. Salmi, C. Naporea, M. Gaudon, Thermochromic behavior ($400 < T^{\circ}\text{C} < 1200^{\circ}\text{C}$) of barium carbonate/binary metal oxide mixtures, *Dyes and Pigments* 91(3) (2011) 396-403.
- [22] S. Helmy, J. Read de Alaniz, *Advances in Heterocyclic Chemistry: Chapter 3 - Photochromic and Thermochromic Heterocycles*, Elsevier 116 (2015) 131-177.
- [23] D. Chalasani, J.K. Potvin, B.L. Lucht, W.B. Euler, Two-step thermochromism in poly(3-docosy-4-methylthiophene): Mechanistic similarity to poly(3-docosylthiophene), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 48(19) (2010) 4370-4373.
- [24] K.-S. Ahn, D.K. Lee, J.H. Kim, S.H. Kim, Domino-like thermal phase transition of 2,3-bis(phenylethenyl)-5,6-dicyanopyrazine crystal, *Dyes and Pigments* 89(1) (2011) 93-95.
- [25] Y. Guan, L. Zhang, M. Li, J.L. West, S. Fu, Preparation of temperature-response fibers with cholesteric liquid crystal dispersion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 546 (2018) 212-220.
- [26] Y. Guan, L. Zhang, D. Wang, J.L. West, S. Fu, Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber, *Materials & Design* 147 (2018) 28-34.
- [27] W.J. Lee, B. Kim, S.W. Han, M. Seo, S.-E. Choi, H. Yang, S.-H. Kim, S. Jeong, J.W. Kim, 2-Dimensional colloidal micropatterning of cholesteric liquid crystal microcapsules for temperature-responsive color displays, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 68 (2018) 393-398.
- [28] M. Lanzi, P.C. Bizzarri, L. Paganin, G. Cesari, Highly processable ester-functionalized polythiophenes as valuable multifunctional and post-functionalizable conjugated polymers, *European Polymer Journal* 43(1) (2007) 72-83.
- [29] A.C. Carreon, W.L. Santos, J.B. Matson, R.C. So, Cationic polythiophenes as responsive DNA-binding polymers, *Polymer Chemistry* 5(2) (2014) 314-317.
- [30] A.N. Bourque, M.A. White, Control of thermochromic behaviour in crystal violet lactone (CVL)/alkyl gallate/alcohol ternary mixtures, *Canadian Journal of Chemistry* 93(1) (2014) 22-31.
- [31] D.C. MacLaren, M.A. White, Design rules for reversible thermochromic mixtures, *Journal of Materials Science* 40(3) (2005) 669-676.
- [32] M. Hajzeri, K. Bašnec, M. Bele, M.K. Gunde, Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite, *Dyes and Pigments* 113 (2015) 754-762.

- [33] A. Seeboth, D. Löttsch, R. Ruhmann, First example of a non-toxic thermochromic polymer material-based on a novel mechanism, *Journal of Materials Chemistry C* 1(16) (2013) 2789–2944.
- [34] B. Wu, L. Shi, Q. Zhang, W.-J. Wang, Microencapsulation of 1-hexadecanol as a phase change material with reversible thermochromic properties, *Royal Society of Chemistry Advances* 7(67) (2017) 42129-42137.
- [35] S. Yu, X. Wang, D. Wu, Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation, *Applied Energy* 114 (2014) 632-643.
- [36] Y. Zhu, S. Liang, H. Wang, K. Zhang, X. Jia, C. Tian, Y. Zhou, J. Wang, Morphological control and thermal properties of nanoencapsulated n-octadecane phase change material with organosilica shell materials, *Energy Conversion and Management* 119 (2016) 151-162.
- [37] D. Aitken, S.M. Burkinshaw, J. Griffiths, A.D. Towns, Textile applications of thermochromic systems, *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 26(1) (1996) 1-8.
- [38] W. Zhang, X. Ji, C. Zeng, K. Chen, Y. Yin, C. Wang, A new approach for the preparation of durable and reversible color changing polyester fabrics using thermochromic leuco dye-loaded silica nanocapsules, *Journal of Materials Chemistry C* 5(32) (2017) 8169-8178.
- [39] H. Yang, Y. Wang, Q. Yu, G. Cao, R. Yang, J. Ke, X. Di, F. Liu, W. Zhang, C. Wang, Composite phase change materials with good reversible thermochromic ability in delignified wood substrate for thermal energy storage, *Applied Energy* 212 (2018) 455-464.
- [40] M. Friškovec, R. Kulčar, M.K. Gunde, Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks, *Coloration Technology* 129(3) (2013) 214-222.
- [41] D.J. Campbell, W.B. Bosma, S.J. Bannon, M.M. Gunter, M.K. Hammar, Demonstration of Thermodynamics and Kinetics Using FriXion Erasable Pens, *Journal of Chemical Education* 89(4) (2012) 526-528.
- [42] K. Basnec, L.S. Perse, B. Sumiga, M. Huskic, A. Meden, A. Hladnik, B.B. Podgornik, M.K. Gunde, Relation between colour- and phase changes of a leuco dye-based thermochromic composite, *Scientific Reports* 8(1) (2018) 5511.
- [43] Ouellette, Robert J., Rawn, J. David, *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, Synthesis: Chapter 14 - UV- Visible and Infrared Spectroscopy*, Academic Press (2018) 409-425

- [44] T.Q. Alyn McFarland, Nora Henry AQA A-level Chemistry 1, Hodder Education (2015).
- [45] G.P. Moss, Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996), Pure and Applied Chemistry 68(12) (1996) 2193.
- [46] K. Ogawa, J. Harada, T. Fujiwara, S. Yoshida, Thermochromism of Salicylideneanilines in Solution: Aggregation-controlled Proton Tautomerization, The Journal of Physical Chemistry A 105(13) (2001) 3425-3427.
- [47] P.J. Taylor, G. van der Zwan, L. Antonov, Tautomerism: Methods and Theories: Chapter 1: Tautomerism: Introduction, History, and Recent Developments in Experimental and Theoretical Methods, Wiley (2013) 1-24.
- [48] E. Hadjoudis, Photochromism and thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneamino-pyridines, Journal of Photochemistry 17(2) (1981) 355-363.
- [49] D.C. MacLaren, M.A. White, Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system, J. Mater. Chem. 13(7) (2003) 1701-1704.
- [50] M.S. Tözüm, S.A. Aksoy, C. Alkan, Microencapsulation of Three-Component Thermochromic System for Reversible Color Change and Thermal Energy Storage, Fibers and Polymers 19(3) (2018) 660-669.
- [51] J. Cheriaa, M. Khairredine, M. Rouabhia, A. Bakhrouf, Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium, Scientific World Journal 2012 (2012) 512454.
- [52] M. Kuzuya, T. Usui, S. Ito, F. Miyake, S. Nozawa, T. Okuda, Substituent Effects and Structural Limitations in the Conversion of 3, 3-Diarylphthalides to 4, 4-Diaryl-3, 4-dihydro-1 (2H)-phthalazinones, Chemical & Pharmaceutical Bulletin 28(12) (1980) 3561-3569.
- [53] I. Malherbe, R.D. Sanderson, E. Smit, Reversibly thermochromic micro-fibres by coaxial electrospinning, Polymer 51(22) (2010) 5037-5043.
- [54] F. Li, Y. Zhao, S. Wang, D. Han, L. Jiang, Y. Song, Thermochromic core-shell nanofibers fabricated by melt coaxial electrospinning, Journal of Applied Polymer Science 112(1) (2009) 269-274.
- [55] X. Zhu, Y. Liu, Z. Li, W. Wang, Thermochromic microcapsules with highly transparent shells obtained through in-situ polymerization of urea formaldehyde around thermochromic cores for smart wood coatings, Scientific Reports 8(1) (2018) 4015.
- [56] P.F. De Castro, A. Ahmed, D.G. Shchukin, Confined-Volume Effect on the Thermal Properties of Encapsulated Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, Chemistry 22(13) (2016) 4389-94.

- [57] H. Liu, X. Wang, D. Wu, Innovative design of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage and versatile applications: a review, *Sustainable Energy & Fuels* 3(5) (2019) 1091-1149.
- [58] G. Fang, Z. Chen, H. Li, Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials, *Chemical Engineering Journal* 163(1-2) (2010) 154-159.
- [59] S. Liang, Q. Li, Y. Zhu, K. Chen, C. Tian, J. Wang, R. Bai, Nanoencapsulation of n-octadecane phase change material with silica shell through interfacial hydrolysis and polycondensation in miniemulsion, *Energy* 93 (2015) 1684-1692.
- [60] S. Vidinejevs, A.N. Aniskevich, A. Gregor, M. Sjöberg, G. Alvarez, Smart polymeric coatings for damage visualization in substrate materials, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 23(12) (2012) 1371-1377.
- [61] M. uddin H G, J. Z, Q. W, Synthesis of a Novel Nanoencapsulated n-Eicosane Phase Change Material with Inorganic Silica Shell Material for Enhanced Thermal Properties through Sol-Gel Route, *Journal of Textile Science & Engineering* 7(2) (2017) 1000292-1000292.
- [62] F. Yu, Z. Li, T. Zhang, Y. Wei, Y. Xue, C. Xue, Influence of encapsulation techniques on the structure, physical properties, and thermal stability of fish oil microcapsules by spray drying, *Journal of Food Process Engineering* 40(6) (2017) e12576 .
- [63] L. Bayés-García, L. Ventolà, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, Phase Change Materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: Preparation, characterization and thermal stability, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94(7) (2010) 1235-1240.
- [64] X. Geng, W. Li, Y. Wang, J. Lu, J. Wang, N. Wang, J. Li, X. Zhang, Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing, *Applied Energy* 217 (2018) 281-294.
- [65] S. Cakir, E. Bauters, G. Rivero, T. Parasote, J. Paul, F.E. Du Prez, High-Throughput Platform for Synthesis of Melamine-Formaldehyde Microcapsules, *American Chemical Society Combinatorial Science* 19(7) (2017) 447-454.
- [66] Y.P. Timilsena, T.O. Akanbi, N. Khalid, B. Adhikari, C.J. Barrow, Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation, *International Journal of Biological Macromolecules* 121 (2019) 1276-1286.
- [67] L.Y. Wang, P.S. Tsai, Y.M. Yang, Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion, *Journal of Microencapsulation* 23(1) (2006) 3-14.
- [68] H. Zhang, X. Wang, Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine–

formaldehyde shell, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 332(2-3) (2009) 129-138.

[69] J. Shi, X. Wu, X. Fu, R. Sun, Synthesis and thermal properties of a novel nanoencapsulated phase change material with PMMA and SiO₂ as hybrid shell materials, *Thermochimica Acta* 617 (2015) 90-94.

[70] O.R. Fennema, *Fennema's Food Chemistry: Chapter 7 - Dispersed systems: basic considerations*, Chemical Rubber Company (1996).

[71] N. Alwadani, P. Fatehi, Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities, *Carbon Resources Conversion* 1(2) (2018) 126-138.

[72] M. Hakemi-Vala, H. Rafati, A. Aliahmadi, A. Ardalan, Nano- and Microscale Drug Delivery Systems: Chapter 13 - Nanoemulsions: A Novel Antimicrobial Delivery System, Elsevier (2017) 245-266.

[73] M. Nollet, H. Boulghobra, E. Calligaro, J.D. Rodier, An efficient method to determine the Hydrophile-Lipophile Balance of surfactants using the phase inversion temperature deviation of Ci E_j /n-octane/water emulsions, *International Journal of Cosmetic Science* 41(2) (2019) 99-108.

[74] O.S. Maldonado, R. Lucas, F. Comelles, M. Jesús González, J.L. Parra, I. Medina, J.C. Morales, Synthesis and characterization of phenolic antioxidants with surfactant properties: glucosyl- and glucuronosyl alkyl gallates, *Tetrahedron* 67(38) (2011) 7268-7279.

[75] R. Kothencz, R. Nagy, L. Bartha, Determination of HLB values of some nonionic surfactants and their mixtures, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia* 62(4) (2017) 451-458.

[76] T.F. Tadros, *Emulsion Formation and Stability: Chapter 1 - Emulsion Formation, Stability and Rheology*, Wiley (2013) 1-75.

[77] G. M. Kontogeorgis, S. Kiil, *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry: Chapter 5 - Surfactants and Self-assembly. Detergents and Cleaning*, Wiley (2016) 96-120.

[78] A. Comite, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Part 1: Chapter 1 - Preparation of Silica Membranes by Sol-Gel Method*, Elsevier (2017) 3-23.

[79] Y. Jin, W. Lee, Z. Musina, Y. Ding, A one-step method for producing microencapsulated phase change materials, *Particuology* 8(6) (2010) 588-590.

[80] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts 3rd Edition*, Wiley (2004).

- [81] E. Armelin, C. Ocampo, F. Liesa, J.I. Iribarren, X. Ramis, C. Alemán, Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline, *Progress in Organic Coatings* 58(4) (2007) 316-322.
- [82] W.-G. Ji, J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers, *Surface and Coatings Technology* 201(8) (2007) 4789-4795.
- [83] S. Cakić, I. Ristić, V. Jašo, R. Radičević, O. Ristić, J. Budinski-Simendic, Investigation of the curing kinetics of alkyd-melamine-epoxy resin system, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 415-424.
- [84] J. Rumble, *Handbook of Chemistry and Physics* 53rd Edition, 52(2) (1973) A142.
- [85] H. Zhang, X. Wang, D. Wu, Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance, *Journal of Colloid and Interface Science* 343(1) (2010) 246-255.
- [86] C.F. Zhu, A.B. Wu, Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes, *Thermochimica Acta* 425(1-2) (2005) 7-12.
- [87] J. Ju, L. Shen, Y. Xie, H. Yu, Y. Guo, Y. Cheng, H. Qian, W. Yao, Degradation potential of bisphenol A by *Lactobacillus reuteri*, *LWT* 106 (2019) 7-14.
- [88] A. Fouda, A. Khalil, H. El-Sheikh, E. Abdel-Rhaman, A. Hashem, Biodegradation and Detoxification of Bisphenol-A by Filamentous Fungi Screened from Nature, *Journal of Advances in Biology & Biotechnology* 2(2) (2015) 123-132.
- [89] R. Antony, S.T. David Manickam, P. Kollu, P.V. Chandrasekar, K. Karuppasamy, S. Balakumar, Highly dispersed Cu(ii), Co(ii) and Ni(ii) catalysts covalently immobilized on imine-modified silica for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide, *Royal Society of Chemistry Advances* 4(47) (2014) 24820-24830.
- [90] A.C. Eslami, W. Pasanphan, B.A. Wagner, G.R. Buettner, Free radicals produced by the oxidation of gallic acid: An electron paramagnetic resonance study, *Chemistry Central Journal* 4(1) (2010) 15.
- [91] S. Gunckel, P. Santander, G. Cordano, J. Ferreira, S. Munoz, L.J. Nunez-Vergara, J.A. Squella, Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media, *Chemico-Biological Interactions* 114(1) (1998) 45-59.

4. Conclusão

Com este trabalho foi realizada uma investigação de um tratamento de superfícies de borrachas com APP para aumentar a sua adesão a colas de poliuretano. Foram conseguidas colagens satisfatórias em placas de neolite® após aplicação deste tratamento. Determinou-se que a distância entre a superfície de tratamento e a ponta de plasma foi a única variável estudada que teve um impacto estatisticamente significativo nos resultados. Ainda, determinou-se que os resultados produzidos pelo tratamento de plasma tiveram, globalmente, uma precisão estatisticamente idêntica aos resultados obtidos do tratamento com halogenante. No entanto, pretendia-se também utilizar este tratamento em solas industriais, algo que não foi possível devido a uma avaria na fonte de plasma. Futuramente, espera-se continuar o trabalho em solas industriais, de forma a encontrar as condições ótimas que produzam colagens satisfatórias.

Realizou-se um estudo do desempenho físico de microcápsulas termocrómicas comerciais (CZFF) incorporadas em TPU. As propriedades de condução térmica, massa volumica, dureza e resistência à abrasão não foram afetadas significativamente em relação ao material sem incorporação de CZFF. Ao longo destes ensaios verificou-se que os compósitos mantiveram as propriedades termocrómicas do CZFF. Conclui-se assim que a incorporação deste material numa matriz de TPU foi um sucesso. Existe a hipótese de que a forma utilizada para preparar os compósitos (dissolução/evaporação) afeta as propriedades dos mesmos. Assim, devem ser realizadas repetições destas análises para provetes preparados por processos de extrusão, que são os métodos mais comuns para os produzir a nível industrial.

Após análise do CZFF por ATR-FTIR, detetou-se a presença do composto tridecanol no material. Dado que o ponto de viragem do CZFF coincide com o ponto de fusão deste composto, considerou-se que o CZFF era um STT microencapsulado, em que tridecanol serviu de solvente. Para apoiar esta ideia, os alcanóis de cadeia longa são maioritariamente utilizados como solventes para a construção destes sistemas e apresentam, normalmente, temperaturas de viragem na mesma ordem que o CZFF.

Finalmente, foi conseguido um material termocrómico constituído por um STT encapsulado em sílica de cor azul, cujo ponto de viragem se encontra a ≈ 50 °C. Não foi possível conseguir informação de caracterização termogravimétrica ou microscópica do STT encapsulado, por falta de tempo. Acredita-se, que o material desenvolvido não foram cápsulas esféricas, mas sim aglomerados irregulares, dado o seu aspeto

macroscópico (pó espesso) e o facto de se ter observado um material irregular por AFM. Como perspectivas futuras acredita-se que será possível conseguir cápsulas com melhor qualidade e facilidade, utilizando materiais de encapsulação que não necessitem de catalisadores ácido-base, como o carbonato de cálcio.

Anexos

TMCHallcrest
Advanced Thermographic Technologies

Thermographic Measurements Ltd.
Riverside Buildings, Dock Road,
Connah's Quay, Flintshire,
CH5 4DS
Tel: +44 (0)1244 818348
Fax: +44 (0)1244 818502
Email: sales@t-m-c.com
Web: www.t-m-c.com



ChromaZone® FF Powder

Technical Data Sheet

Description

ChromaZone® free flowing Powders are colour changing microcapsules in the powder form, designed for use in non-aqueous binder systems and selected plastic applications.

ChromaZone® free flowing Powders can be formulated into non aqueous and UV flexographic, Screen, Offset as well as Epoxy Inks. For aqueous applications, we recommend ChromaZone® slurries.

When compounding ChromaZone® powders, we recommend loading the powder at 10-25 % into an EVA carrier.

Standard activation temperatures	15°C, 31°C and 47°C.
Special activation temperatures	Any temperature between -10°C to +69°C.
Standard colours	Black, Blue, Magenta, Green, Orange and Red
Customs colours	Yellow, Purple, Turquoise, pink, vermillion...

ChromaZone® powder turns colourless or to a light color when heated up to its activation temperature. On the heating cycle, the color starts to fade at approximately 4° C below the activation temperature and will gradually weaken until activation temperature is reached.

The color change is "reversible, i.e., the original color will be restored upon cooling below the start of fade temperature. ChromaZone® powders are available for activation temperatures included between -10°C and +69°C.

Special Care and Storage / Handling Instructions

ChromaZone® Powders are more sensitive to solvents, UV light, pH, shear stress and temperature than any other types of pigment (see sensitivity).

Long term exposure to UV light or elevated temperature will cause permanent loss of the thermochromic functionality

ChromaZone® free flowing powders have excellent stability when stored away from heat (Store below 25°C) and light. A shelf life of 2 years is guaranteed provided that the material is stored in a cool and dark environment and kept in the tightly sealed original container.

Registered in England and Wales Registration No. 1161376 BS EN ISO 9001 : 2008 CERTIFICATE NO FM 35672

 INVESTORS | BUDDSODDWYR
IN PEOPLE | MEWN POBL

Anexo 1 - Ficha técnica do Chromozone® Free Flowing Powder

TECHNICAL DETAILS

Solids	98% +/-2%
Particle Size (measured on the slurry before drying process)	90% < 8µm
Light Fastness (blue wool scale)	1 – 2
Shelf Life	24 months

All raw materials used for production of CHROMAZONE® pigments are listed in: EINECS, TSCA and DSL/NDL.

SENSITIVITY

ChromaZone® free flowing Powders are sensitive to adverse environmental conditions. These conditions are listed below.

MIXING:

ChromaZone® ff Powders can withstand most standard mixing procedures. We recommend the use of a triple-roll mill to get optimum dispersion of the ff powder into a binder system. The use of either ball or bead mills can permanently alter the properties of the microcapsules.

LIGHT:

Long exposure to strong fluorescent light can permanently degrade thermochromic properties. Exposure of more than several days to direct sunlight will permanently affect the Thermochromic properties of the ff powder.

HEAT:

Extended exposure to temperatures higher than 50°C will alter the Thermochromic properties. ChromaZone® thermochromic microcapsules can survive temperatures as high as 200°C, when exposed for a very short periods of time.

CHEMICALS:

ChromaZone® ff Powder can be incorporated into many types of non aqueous and UV curing formulations. Nevertheless, thermochromic materials are sensitive to chemicals exposure. Care must be taken to avoid the use of Ethanol and Ammonia. They can be replaced respectively by isopropanol and substituted ethanolamine. We recommend running full stability test when the formulation contains polar solvents such as alcohols, acetates, etc....

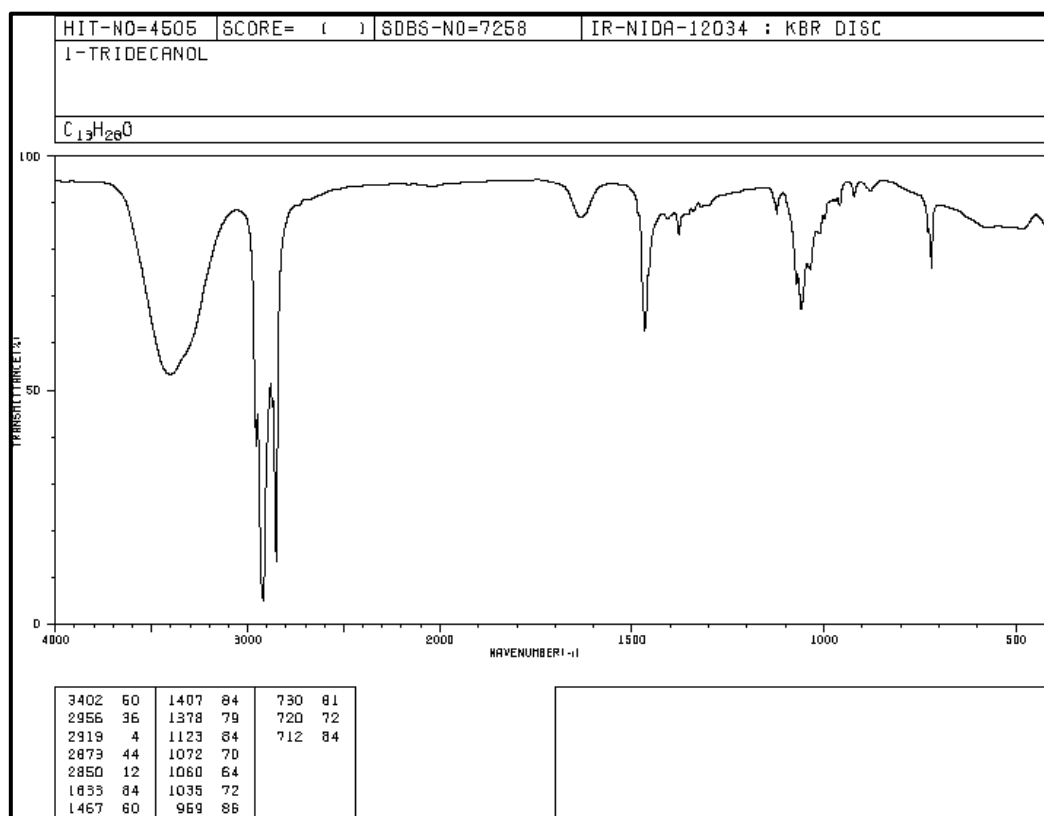
ALL APPLICATIONS USING COLOR-CHANGING PIGMENTS SHOULD BE THOROUGHLY TESTED PRIOR TO APPROVAL FOR PRODUCTION.

Storage longer than 2 years is not recommended. Please consult MSDS prior use. Please contact TMC Hallcrest at +44 1244 818348

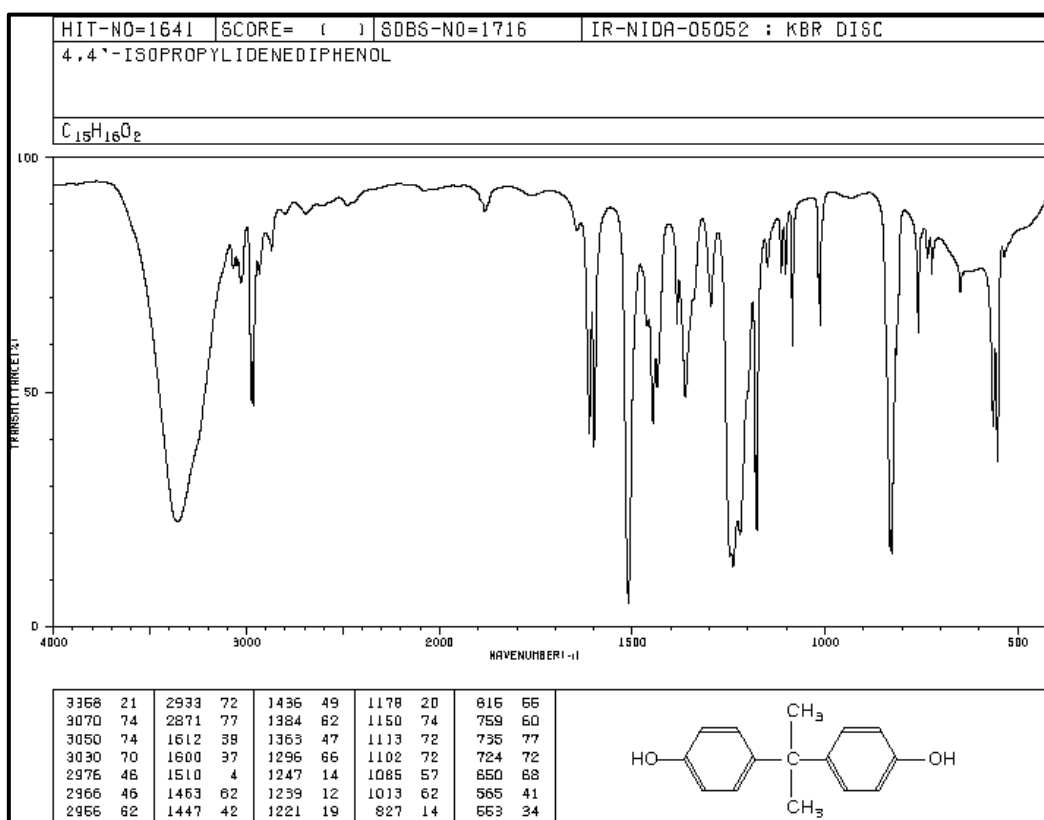
Information in this Product Data Sheet is compiled from our general experience and data obtained from various technical publications. While we believe that the information provided herein is accurate at the date hereof, no responsibility for its completeness or accuracy can be assumed. Tests at TMC HALLCREST are carried out under controlled laboratory conditions. Information is given in good faith, but without commitment as conditions vary in every case. The information is provided solely for consideration, investigation and verification by the user. TMC HALLCREST do not except any liability for any loss, damage or injury resulting from its use (except as required by law). Please refer to the Material Safety Data Sheet before using products to ensure safe handling.

Registered in England and Wales Registration No. 1161376 BS EN ISO 9001 : 2008 CERTIFICATE NO FM 35672





Anexo 2 – Espectro infravermelho do tridecanol obtido a partir da SDBSWeb (<https://sdbb.db.aist.go.jp>).



Anexo 3 – Espectro infravermelho do bisfenol A obtido a partir da SDBSWeb (<https://sdbb.db.aist.go.jp>).

