

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN & TECNOLOGIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
MICROCÁPSULAS EM ESPUMAS DE POLIURETANO VISANDO O
CONFORTO TÉRMICO PARA POTENCIAL USO NA TECNOLOGIA
ASSISTIVA**

Leciane Cristina Marcuzzo

Porto Alegre

2012

Leciane Cristina Marcuzzo

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
MICROCÁPSULAS EM ESPUMAS DE POLIURETANO VISANDO O
CONFORTO TÉRMICO PARA POTENCIAL USO NA TECNOLOGIA
ASSISTIVA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Design como requisito final para obtenção do título de Mestre em Design da Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liane Roldo
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha

Porto Alegre

2012

Leciane Cristina Marcuzzo

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
MICROCÁPSULAS EM ESPUMAS DE POLIURETANO VISANDO O
CONFORTO TÉRMICO PARA POTENCIAL USO NA TECNOLOGIA
ASSISTIVA**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liane Roldo
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAT/UFRGS
Programa de Pós-Graduação em Design - PGDesign/UFRGS

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
Departamento de Engenharia de Materiais - DEM/UNISINOS
Programa de Pós-Graduação em Design PGDesign/UFRGS

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Aline Dettmer
Departamento de Engenharia Química - DEQ/UCS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias - PGEPROTEC/UCS

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAT/UFRGS
Programa de Pós-Graduação em Design - PGDesign/UFRGS

Prof. Dr. Fábio Pinto da Silva
Departamento de Design e Expressão Gráfica - DEG/UFRGS
Programa de Pós-Graduação em Design - PGDesign/UFRGS

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas próprias árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.”

(Amyr Klink)

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho não poderia ser concluído sem a contribuição de diversas pessoas as quais presto minha sincera homenagem.

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS - LdSM, em nome do Prof. Wilson Kindlein Junior, Prof^a Liane Roldo e Prof^a Tatiana Tatiana Louise Avila de Campos Rocha, pela oportunidade, excelente orientação, apoio, amizade e dedicação durante o período de desenvolvimento desse trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS – LACER e ao Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS – LaPol, pela disponibilidade e contribuições no processo de construção desse trabalho.

Aos colegas e amigos Antônio Takimi e Sidnei Pedrotti, pela contribuição técnica, motivação e valiosas sugestões e discussões compartilhadas durante a realização desse trabalho.

Aos amigos que em diferentes momentos contribuíram de forma única e especial para manter a serenidade, segurança e estímulo.

A minha família, pedra fundamental da minha existência, pelo apoio incondicional.

Ao Régis, pelo companheirismo, motivação e por acreditar.

RESUMO

O design de produto através de suas interfaces multidisciplinares possibilita o desenvolvimento de novas tecnologias destinadas a pessoas com deficiência física. A Tecnologia Assistiva (TA) engloba todo arsenal de recursos e serviços que contribuem para proporcionar ou ampliar habilidades funcionais de pessoas com deficiência e tem como principal exemplo a cadeira de rodas, onde o usuário fica longos períodos na posição sentada e o conforto térmico é necessário. Neste trabalho, desenvolveu-se microcápsulas de eicosano e impregnou-se espumas de poliuretano (PU) com as microcápsulas visando o conforto térmico nessas espumas. O eicosano é um material de mudança de fase (PCM) com temperatura de mudança de fase ao redor de 37°C, que é igual a temperatura de equilíbrio térmico do corpo humano. As microcápsulas inseridas em espumas de poliuretano possuem potencial uso na Tecnologia Assistiva, mais especificamente em assentos de cadeiras de rodas visando o conforto térmico. As microcápsulas foram obtidas através da polimerização *in-situ*, utilizando resina melamina-formaldeído como invólucro e eicosano como núcleo. As técnicas usadas para a caracterização das microcápsulas envolveram análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), granulometria, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As microcápsulas de eicosano foram então inseridas em espumas de poliuretano com diferentes densidades e foram analisadas por termografia. As microcápsulas de eicosano impregnadas nas espumas de PU possuem capacidade de absorver ou liberar calor do ambiente circundante e manter a temperatura ao seu redor constante por um determinado período de tempo, sendo assim possuem aplicação potencial na Tecnologia Assistiva, como em assentos de cadeiras de roda por exemplo, devido a sua capacidade de isolamento térmico e absorção ou liberação de calor enquanto ocorre a mudança de fase do eicosano.

Palavras-chave: Microcápsulas, conforto térmico, material de mudança de fase, Tecnologia Assistiva.

ABSTRACT

The product design through its multidisciplinary interfaces allows the development of new technologies for people with some physical disability. The Assistive Technology (TA) includes all the resources and services that contribute to give and enlarge the functional abilities of people with some disability. The most significant sample of TA resource is the wheel chair, where the person stays long time in the seat position and the thermal comfort is necessary. In this work, microcapsules of eicosane were developed and then polyurethane foams were impregnated with the microcapsules aiming the thermal comfort on the polyurethane foams. The eicosane is a phase change material (PCM) with temperature of phase change of 37°C which is similar to the human body temperature in thermal equilibrium. The microcapsules added to the polyurethane foams have potential use on the Assistive Technology, more specifically on cushion seats aiming the thermal comfort. The microcapsules were obtained by in-situ polymerization using resin melamine-formaldehyde as wall and eicosane as the core. The analysis used to evaluate the properties of the microcapsules were: optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Then the microcapsules of eicosane were added in polyurethane foams with different densities and were analyzed by infrared thermography. The microcapsules of eicosane added to the polyurethane foams present the capacity of absorb or release heat to the environment and maintain the around temperature constant for a period of time. So they have potential application on the Assistive Technology, as wheel chair cushion seats for example, due to its capacity of thermal insulation and absorption or release of heat while occurs the eicosane phase change.

Keywords: *Microcapsules, thermal comfort, phase change material, Assistive Technology*

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Terminologia da cadeira de rodas | 06 |
| Figura 2. Imagem esquemática de uma microcápsula..... | 19 |
| Figura 3. Morfologia dos diferentes tipos de microcápsulas..... | 22 |
| Figura 4. Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas de parafina comercial .. | 39 |
| Figura 5. Imagens das microcápsulas utilizando microscopia óptica..... | 40 |
| Figura 6. Imagens com microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas com diferentes ampliações | 41 |
| Figura 7. Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas de eicosano | 43 |
| Figura 8. Imagens das microcápsulas utilizando microscopia óptica..... | 44 |
| Figura 9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas com diferentes ampliações | 45 |
| Figura 10. Histograma mostrando a curva de distribuição do tamanho de partículas em porcentagem em volume..... | 46 |
| Figura 11. Espectros obtidos através de análise FT-IR | 47 |
| Figura 12. Termograma TGA..... | 48 |
| Figura 13. Curvas DSC. (a) eicosano puro e (b) microcápsulas | 50 |
| Figura 14. Comparação das imagens termais dos corpos de prova de espumas de PU de diferentes densidades, pré-aquecidas e resfriadas em tempos diferentes | 52 |
| Figura 15. Imagens em MEV das espumas de PU com densidade 28 kg/m ³ | 54 |
| Figura 16. Imagens em MEV das espumas de PU com densidade 45 kg/m ³ | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Procedimentos experimentais da etapa exploratória - parafina comercial. | 30 |
| Tabela 2. Procedimentos experimentais da etapa efetiva - eicosano..... | 33 |
| Tabela 3. Corpos de prova de espumas de PU antes e após impregnação..... | 51 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASHRAE - *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*

C - Capacidade térmica ou capacidade calorífica (J/K)

cal - caloria

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*)

cm - centímetro

FT-IR - Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)

g - grama

h - hora

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ITS - Instituto de Tecnologia Social

J - Joule

K - Kelvin

k - Condutividade térmica (W/mK)

kJ - kilojoule

kg - kilograma

kV - kilovolt

MDI - Difenilmetano diisocianato

MO - Microscópio Óptico

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

min - minuto

M-F - melamina-formaldeído

NASA - National Aeronautical and Space Administration

nm - nanômetro (10^{-9} m)

OMS - Organização Mundial da Saúde

PCM - Material de Mudança de Fase (do inglês *Phase Change Material*)

P.F. - Ponto de Fusão

PEG - Polietilenoglicol

PVA - Álcool polivinílico

PSMS - Poli (estireno-alt- ácido maléico)

PU - Poliuretano

p/p - peso em peso

p/v - peso em volume

Q - Quantidade de calor

rpm - rotação por minuto

v/v - volume em volume

TA - Tecnologia Assistiva

T_c - Temperatura de Cristalização

TDI - Tolueno diisocianato

TGA - Análise Termogravimétrica

W - Watt

μm - Micrometro (10^{-6} m)

°C - Grau Celsius

ΔT - Variação de temperatura

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 Proposta de pesquisa | 04 |
| 1.2 Objetivos | 04 |
| 1.2.1 Objetivo geral | 04 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 04 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 05 |
| 2.1 Tecnologia Assistiva | 05 |
| 2.2 Conforto térmico | 08 |
| 2.3 Materiais de mudança de fase (<i>Phase Change Materials</i> - PCMs) | 12 |
| 2.3.1 Mecanismos de ação dos PCMs | 13 |
| 2.3.2 Tipos de PCMs | 14 |
| 2.3.3 Aplicações dos PCMs | 16 |
| 2.4 Microencapsulação | 17 |
| 2.4.1 Microcápsulas | 19 |
| 2.4.2 Morfologia das microcápsulas | 22 |
| 2.4.3 Técnicas de microencapsulação | 23 |
| 2.4.4 Métodos de caracterização de materiais | 24 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 27 |
| 3.1 Materiais | 27 |
| 3.2 Experimental | 27 |
| 3.2.1 Etapa exploratória - PCM parafina comercial | 29 |
| 3.2.2 Etapa efetiva - PCM eicosano | 31 |
| 3.3 Caracterização das microcápsulas | 35 |
| 3.3.1 Microscopia Óptica | 35 |
| 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 35 |
| 3.3.3 Granulometria | 35 |
| 3.3.4 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) | 35 |
| 3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA) | 36 |
| 3.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 36 |
| 3.3.7 Termografia | 36 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 4.1 Etapa exploratória - parafina comercial | 38 |
| 4.2 Etapa efetiva - eicosano | 42 |
| 5 CONCLUSÕES E PROPOSIÇÕES | 56 |
| 6 REFERÊNCIAS | 59 |

1 INTRODUÇÃO

O design de produto através de suas interfaces multidisciplinares possibilita o desenvolvimento de novas tecnologias destinadas a pessoas com deficiência física. Permite também um maior entendimento sobre como a convergência de diferentes áreas em prol do desenvolvimento tecnológico pode resultar em aplicações inovadoras.

A Tecnologia Assistiva (TA) é definida por Bersch (2008) como todo o arsenal de recursos e serviços que contribuem para proporcionar ou ampliar habilidades funcionais de pessoas com deficiência e consequentemente promover vida independente e inclusão. Em especial com relação aos deficientes físicos com impossibilidade de locomoção, a cadeira de rodas, segundo Barbosa Filho et al. (2002), é o meio de socialização e transporte mais utilizado. Deste modo, é fundamental que a Tecnologia Assistiva desenvolva esforços no intuito de minimizar as consequências das longas horas sobre a cadeira de rodas, que podem somar até 18 horas diárias. A temperatura e a umidade na pele pode provocar desconforto, em parte devido ao aumento da fricção quando a pele está úmida (FAZLOLLAHTABAR, 2010). Um dos principais problemas enfrentados por usuários de cadeiras de roda são as úlceras de pressão, quadro resultante de um complexo conjunto de fatores, entre eles a elevação da temperatura e da umidade na interface entre a pessoa e o assento. A presença de suor e urina aumentam as ulcerações e fornece um ambiente propício para a proliferação de microorganismos oportunistas, o que contribui para o surgimento de infecções. Mahanty e Roemer (1980) afirmam que fatores como a pressão, a temperatura e a umidade são parte de um conjunto de fatores que influenciam o conforto do usuário por longos períodos de tempo.

O conforto térmico no ser humano pode ser influenciado por características pessoais como humor, cultura e outros fatores individuais, organizacionais e sociais. O conforto térmico esta relacionado com as interações entre a temperatura interna do corpo humano e a temperatura da pele. A pele é o principal elemento levado em consideração nos estudos de análise térmica, pois é a interface entre a temperatura interna do corpo e o meio ambiente. Em uma situação normal, a temperatura interna é de 37 °C. Os conceitos de conforto térmico e resultados de estudos desenvolvidos para essas áreas podem ser aplicados em assentos em geral, inclusive nos usados em cadeiras de rodas.

Os Materiais de Mudança de Fase - PCMs (do inglês *Phase Change Materials*) são materiais que podem ser utilizados para aumentar o conforto térmico quando aplicados nos assentos de cadeiras de rodas, melhorando suas trocas com o meio e estabilizando a

temperatura. Os PCMs podem ajudar a evitar problemas gerados pelo aumento da temperatura como a geração e acúmulo de umidade, além de fungos, feridas e assaduras na região superficial da pele. O PCM eicosano utilizado neste trabalho é um hidrocarboneto alifático com fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$, é um composto parafínico atóxico, não corrosivo e quimicamente inerte. O eicosano absorve ou libera energia na forma de calor quando muda de estado físico. Essa energia pode ser manipulada para ser estocada e liberada em um momento posterior conforme o objetivo da aplicação, visando manter o equilíbrio térmico do objeto em que está inserido, mesmo com mudanças externas de temperatura. Desta forma quando um material isolante térmico é incorporado com eicosano para melhorar o conforto térmico do produto final, ele pode prover um aumento na capacidade térmica em adição ao existente isolamento passivo característico de uma determinada estrutura. A capacidade térmica determina o calor necessário para um corpo sofrer variação térmica. A condutividade térmica de um material é definida como a taxa em que o calor é trocado através de uma área unitária do material, quando sujeito a um gradiente de temperatura unitário (CANEVAROLO JR., 2004).

No presente trabalho, as microcápsulas são os produtos que incorporam o conforto térmico. São inseridas como partículas de dimensões micrométricas resultantes de um processo de recobrimento da substância ativa eicosano por um envoltório protetor inerte que protege o núcleo do ambiente externo. Uma das estruturas que pode ser utilizada com microcápsulas visando o conforto térmico em assentos de cadeiras de rodas é a espuma de poliuretano (PU). Os polímeros poliuretanos são versáteis e produzidos dentro de uma vasta lista de aplicações, como fibras flexíveis, espumas flexíveis, espumas rígidas leves ou pesadas e elastômeros duros, o que permite o uso desses elementos por uma enorme diversidade de consumidores e aplicações industriais. Segundo Everitt et al. (2000), a microencapsulação, o revestimento, a laminação, a moldagem por injeção e a fabricação de espumas são alguns dos processos convenientes para a incorporação de materiais de mudança de fase dentro de estruturas.

Com esforços dirigidos para induzir efeitos termorreguladores em espumas, tendo em vista que o conforto e o desconforto térmico dependem das trocas de calor entre o corpo humano e o ambiente em que esse corpo está inserido, este efeito pode ser obtido com a presença de microcápsulas contendo PCMs (SÁNCHEZ et al. 2010).

Microcápsulas contendo PCMs adicionadas na matriz da espuma de poliuretano possuem alta influência nas propriedades da espuma (BORREGUERO et al. 2010). Espumas de poliuretano podem ser desenvolvidas como isolantes térmicos equipados com uma

proteção adicional contra as mudanças de temperatura, característica essa adicionada pela adição de PCMs microencapsulados na matriz da espuma de PU (SARIER e ONDER, 2007a).

A seleção, preparação e caracterização de microcápsulas de eicosano com intuito de agregar funcionalidade a produtos inovadores podem ser aplicadas em itens do cotidiano como em roupas, equipamentos esportivos, calçados, etc. A microencapsulação aplicada ao design de produto exige conhecimento multidisciplinar e uma considerável observação e avaliação de possíveis necessidades.

Nesse trabalho as microcápsulas de eicosano são sintetizadas em laboratório e inseridas na matriz de corpos de prova de espuma de poliuretano com densidades 28 kg/m^3 e 45 kg/m^3 , com potencial aplicação em assentos de cadeiras de rodas visando o conforto térmico. A posterior análise e caracterização das microcápsulas e dos corpos de prova de espumas de PU contendo microcápsulas é conseguida através de técnicas de caracterização de materiais: microscopia para caracterização da morfologia das microestruturas, granulometria para determinar distribuição e tamanho das partículas, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e termografia. O resultado da leitura e da interpretação dos dados obtidos através dessas técnicas de caracterização de materiais leva a conclusão que as microcápsulas de eicosano sintetizadas nessa pesquisa podem resultar em melhoria do conforto térmico quando aplicadas em espumas de poliuretano com potencial utilização na Tecnologia Assistiva, como em encostos e assentos de cadeira de rodas, melhorando suas trocas com o meio ambiente e estabilizando a temperatura. Assim é possível diminuir os extremos de temperatura alcançados normalmente e amenizar problemas como a umidade, além de fungos, feridas e assaduras na região superficial da pele causados por esta umidade gerada.

1.1 Proposta de pesquisa

Como aperfeiçoar o processo de obtenção e avaliar o sucesso da técnica para a preparação de microcápsulas de eicosano, um material de mudança de fase (PCM), visando o conforto térmico quando aplicadas em espumas de poliuretano com potencial aplicação na Tecnologia Assistiva?

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar microcápsulas de eicosano e inseri-las em espumas de poliuretano utilizadas na Tecnologia Assistiva para posterior avaliação do conforto térmico.

1.2.2 Objetivos específicos

Avaliar o potencial da microencapsulação de um PCM em espumas de PU.

Compreender os conceitos que envolvem a tecnologia da microencapsulação, os métodos de obtenção das microcápsulas e como aplicá-los.

Avaliar e aplicar o método da polimerização *in-situ* para a obtenção de microcápsulas de eicosano.

Caracterizar as microcápsulas obtidas através de ensaios realizados em laboratório.

Inserir as microcápsulas em espumas de poliuretano com diferentes densidades, com potencial uso na Tecnologia Assistiva.

Avaliar o comportamento térmico através de ensaios realizados em laboratório, com relação ao calor de fusão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tecnologia Assistiva

Atualmente existe uma demanda crescente de desenvolvimento de tecnologias destinadas a pessoas com deficiências físicas. Segundo informações divulgadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2010), o contingente de pessoas com algum tipo de deficiência alcança a marca dos 10 % da população mundial, os quais se deparam com barreiras de mobilidades no trabalho e no convívio social. De acordo com o senso demográfico realizado em 2011 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011), o número de habitantes com deficiência chega a 23,9 % de toda população, cerca de 45,6 milhões de brasileiros, dos quais 8,8 milhões tem deficiência motora.

Salienta-se que a noção de autonomia, no que tange as funções do corpo humano, reside principalmente na capacidade individual de cuidar de si mesmo, executar tarefas que permitam a própria adaptação e a responsabilidade pelos próprios atos. Para promover a autonomia, a tecnologia vem em auxílio às pessoas com deficiência.

Nesse contexto surge a Tecnologia Assistiva (TA), termo utilizado para identificar todo o arsenal de recursos e serviços que contribuem para proporcionar ou ampliar habilidades funcionais de pessoas com deficiência e consequentemente promover vida independente e inclusão (BERSCH, 2008). Os estudos realizados na área da Tecnologia Assistiva remetem ao desenvolvimento de sistemas para auxiliar pessoas com diferentes níveis de debilidades em desenvolver atividades do dia a dia, como caminhar, trabalhar, estudar, socializar ou mesmo em relação aos cuidados pessoais (AQUILANO et al., 2007).

A Tecnologia Assistiva, de acordo com Vimieri et al. (2004) apud Ribas (2006), é qualquer produto utilizado para facilitar as atividades cotidianas da pessoa com deficiência visando uma real utilidade. Equipamentos providos de rodas em que o usuário fica na posição sentado, em a cadeira de rodas é o exemplo mais significativo, são intervenções consideradas as mais importantes no quesito equipamentos de TA no campo da reabilitação. Esses equipamentos são apresentados em variadas opções para suportar os diferentes tipos de limitações de mobilidade, como por exemplo, as cadeiras de rodas manuais com design para pessoas com força e capacidade suficientes para impulsioná-las; cadeiras de rodas motorizadas simples para pessoas com quadros de artrite, deficiência cardiorrespiratória ou

problemas associados com idade avançada; e cadeiras de rodas motorizadas complexas com assentos customizados e interfaces de controle para pessoas em condições como injúria na espinha dorsal, esclerose múltipla, paralisia cerebral e esclerose lateral amiotrófica (KIM et al., 2012). Deste modo, é fundamental que a Tecnologia Assistiva desenvolva esforços no intuito de minimizar as consequências das longas horas sobre a cadeira de rodas. Portanto, o uso da tecnologia pode propiciar maior independência ao ser humano nas suas atividades diárias, através de dispositivos que ampliem sua capacidade física ou mesmo que realizem tarefas por ele.

Cadeiras de rodas (Figura 1) são equipamentos assistivos cruciais para a funcionalidade diária dos seus usuários, bem como variados outros produtos que auxiliem na locomoção pessoal. Segundo Barbosa Filho et al. (2002), a cadeira de rodas é o meio de socialização e transporte mais utilizado pelas pessoas, que de maneira congênita ou adquirida, encontram-se com alguma impossibilidade de locomoção. A autonomia de pessoas com incapacidade de caminhar é ampliada pelo uso de uma cadeira de rodas bem adaptada, a qual possibilita maior mobilidade, conforto e segurança.

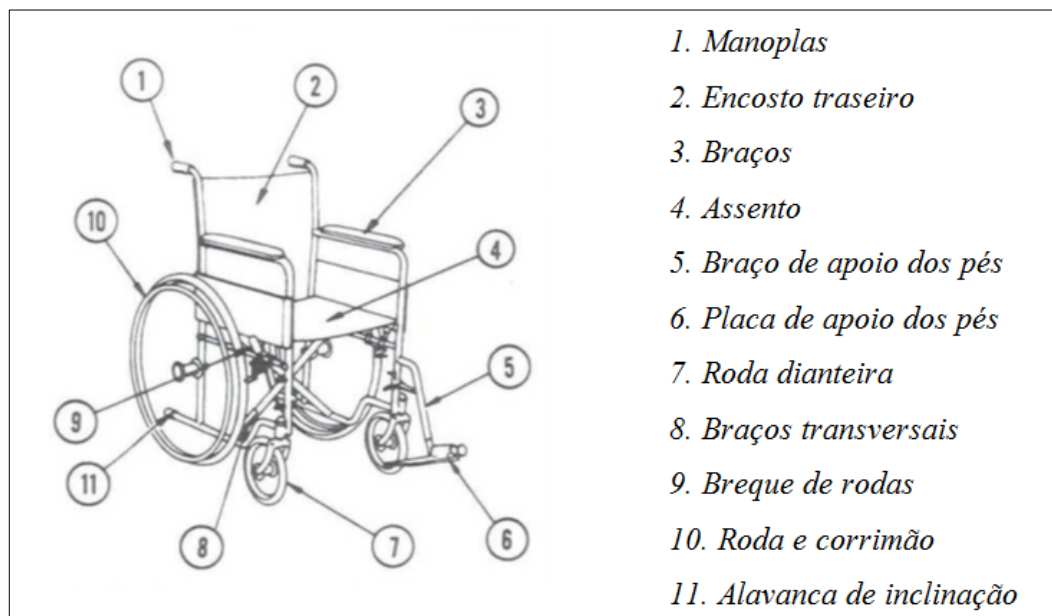


Figura 1. Terminologia da cadeira de rodas. Fonte: Adaptado de ADAMS et al. (1985).

A interação entre a TA e o incapacitado corpo humano é complexo por definição, e requer estudo detalhado da ergonomia combinada com uma perspectiva em reabilitação. Quando a TA utilizada para permitir a mobilidade e o corpo humano não trabalham e funcionam juntos, um ciclo debilitante pode ter início e levar a um estilo de vida inativo,

inútil e conseqüentemente aumentar o risco do aparecimento de complicações secundárias (VAN DER WOUDE et al., 2006). Em termos de postura, o mau posicionamento pode levar o indivíduo a ter problemas como rigidez, contraturas, deformidades, restrição do movimento e úlceras de pressão, além de comprometer seu desenvolvimento emocional e intelectual (RATLIFFE, 1999).

Segundo Moraes (2009), em relação a adequação postural, uma cadeira de rodas deve prover conforto, facilitação de atividades motoras, prevenção e correção de deformidades, estabilização da posição da cabeça e facilitação de cuidados por assistentes. Um estudo produzido pelo Instituto de Tecnologia Social - ITS Brasil (MORYA e GARCIA, 2007) indica que “pesquisas estão sendo produzidas, mesmo que de forma tímida, mas os produtos ou processos estão sendo armazenados, sem chegar no usuário final”.

O assento da cadeira de rodas é um dos elementos mais importantes relacionados a esse equipamento assistivo. Fazlollahtabar (2010), afirma que o assento tem um importante papel em satisfazer as expectativas em relação ao conforto. Destaca-se a sua relação com o surgimento das úlceras de pressão, que são um problema de saúde dominante para as pessoas que, por variadas razões, necessitam ficar sentadas a maior parte do tempo (EITZEN, 2004). Usuários com diminuição ou ausência da sensibilidade devido a comprometimento neurológico, como paralisia cerebral, lesão medular e esclerose múltipla, apresentam dificuldades para perceber concentrações excessivas de pressão na região do assento, e alterações das propriedades teciduais, fazem com que esse grupo seja especialmente propenso ao desenvolvimento de úlceras de pressão (AISSAOUI et al., 2001 e LINDER-GANZ et al., 2007). Entretanto, os mecanismos fisiopatológicos relativos ao desenvolvimento de úlceras de pressão ainda não estão totalmente compreendidos, e embora tenha havido uma diminuição significativa na incidência dessas lesões após a introdução de alguns tipos de equipamentos, até recentemente nenhum sistema se mostrou totalmente satisfatório (BRIENZA et al., 1999 e MILLER, 2007).

Além de fatores mecânicos como instabilidade e inatividade postural e o déficit sensorio, outros fatores de risco contribuem para o surgimento de lesões, sejam elas superficiais ou profundas (MORAES, 2009). O aumento de temperatura e de umidade na interface entre a pessoa e o assento, assim como a proliferação bacteriana e a maceração da pele devido à presença de suor e urina, contribuem para causar descontinuidades da estrutura do epitélio cutâneo, servindo como uma porta de entrada para infecção e aumento da ulceração (LEVI e REES, 2007). O calor faz com que o ritmo metabólico local aumente,

acentuando a falta de oxigênio e nutrientes causada pela isquemia tecidual, que é a falta de circulação arterial em uma região do organismo.

Segundo Wall e Colley (2005), os usuários de cadeiras de rodas podem sentar em seus assentos por até 18 horas por dia, em consequência disso, conforto é um requerimento essencial e desejado. Nos últimos anos tem ocorrido um aumento considerável na quantidade, variedade e apelo terapêutico relacionado com assentos comercialmente disponíveis, as tecnologias envolvem assentos preenchidos com ar, preenchidos com géis, confeccionados com variados tipos de espumas, ou a combinação destes (STOCKTON e RITHALIA, 2007).

O tratamento de úlceras de pressão é não somente doloroso, mas também dispendioso e consome tempo, portanto, prevenir as úlceras de pressão deve ser prioridade segundo Eitzen (2004), e o uso de assentos próprios para retardar os fatores de risco que desencadeiam as úlceras é importante nesse contexto.

A acessibilidade do usuário a um equipamento assistivo é definida como o grau de disposição do usuário em realizar tarefas cotidianas utilizando o referido equipamento como resultado de sua percepção diversa quanto a variadas características, dentre elas o conforto. O conforto é definido como o grau de relaxamento e ausência de dor percebida por uma pessoa enquanto utilizando um equipamento assistivo (AQUILANO et al., 2007). Contudo o conforto é um termo subjetivo que pode ser influenciado por uma variedade de fatores por períodos prolongados de tempo, junto com estes fatores está a pressão, a temperatura e a umidade (MAHANTY e ROEMER, 1980).

No Catálogo Nacional de Produtos de Tecnologia Assistiva, disponibilizado no Portal Nacional de Tecnologia Assistiva (ASSISTIVA, 2010), não constam produtos com características de conforto térmico de assentos, demonstrando uma grande lacuna da indústria nacional na área.

2.2 Conforto térmico

Segundo a ASHRAE - American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers - (1989), a noção de conforto térmico pode ser definida como “*a condição mental que expressa satisfação com o ambiente térmico envolvente*”, no entanto, a zona de conforto térmico pode ser definida como um conjunto de parâmetros com os quais a maioria das pessoas não se sentiria desconfortável seja por excesso de calor ou de frio. Estes

parâmetros são, por exemplo, a temperatura do ar interior, a umidade relativa, a velocidade do ar e taxa de renovação, a radiação solar, a atividade ou metabolismo e o vestuário (SAYIGH e MARAFIA, 1998).

Menczel e Prime (2009) definem “temperatura” como sendo o primeiro parâmetro termodinâmico de um sistema. A temperatura é a medida da energia cinética média dos átomos ou moléculas do sistema e pode ser definida unicamente para sistemas em equilíbrio.

Menczel e Prime (2009) definem também “calor” como sendo uma forma de energia que espontaneamente flui de um corpo com alta temperatura para um corpo com baixa temperatura. Então, “fluxo de calor” pode ser definido como o processo em que dois sistemas termodinâmicos trocam energia. O fluxo de calor continua até que a temperatura dos dois sistemas torne-se igual, esse estado é chamado equilíbrio térmico.

A neutralidade térmica é uma condição necessária para uma pessoa atingir o conforto térmico, contudo essa condição não é sempre suficiente (MONDAL, 2008). A neutralidade térmica é definida como a condição na qual o objeto não prefere o meio envolvente mais quente ou frio. Normalmente o significado da neutralidade térmica remete ao mesmo significado de conforto térmico, em condições uniformes, no qual ocorre um estado de equilíbrio entre conforto sob condições constantes, associado o alívio do desconforto térmico sob condições transitórias (ZHANG e ZHAO, 2008).

Em variadas situações as pessoas são expostas a ambientes climatizados, que são os ambientes térmicos criados de forma artificial, como no ambiente de trabalho ou no convívio social, por exemplo, para que sintam um estado de conforto e satisfação, podendo realizar melhor suas atividades. O conforto térmico no ser humano pode ser influenciado por características pessoais como humor, cultura e outros fatores individuais, organizacionais e sociais. Baseado nos itens citados, conforto não é um estado físico, mas sim um estado mental. A definição de conforto térmico deixa em aberto o significado de condição mental ou satisfação, mas corretamente enfatiza que o julgamento de conforto é um processo cognitivo que envolve várias informações influenciadas por fatores físicos, fisiológicos, psicológicos, dentre outros (DJONGYANG et al., 2010).

O estado térmico geral no corpo humano e as sensações locais estão intimamente ligados com o grau de conforto ou desconforto. A troca de calor entre o corpo e o ambiente é o elemento principal na análise do estado térmico do mesmo. Os ambientes térmicos são geralmente assimétricos, o que significa ser tanto espacialmente não uniforme quanto com mudanças transitórias constantes. Há muitos exemplos de tais ambientes, como recintos contendo superfícies quentes e frias, naturalmente iluminados, ambientes de trabalho, veículos

resfriados com a movimentação local do ar ou com assentos aquecidos ou resfriados, e espaços adjacentes com diferentes temperaturas nos quais as pessoas transitam. A resposta humana a tais ambientes depende do conforto local de partes do seu corpo, não apenas o conforto de seu corpo inteiro (ZHANG et al. 2010). Segundo Nilsson (2007), a percepção humana responde diferentemente a transferência de calor em diferentes partes do corpo. Em ambientes quentes, a cabeça e o rosto são percebidos como as regiões mais desconfortáveis, e em ambientes frios essas regiões são percebidas como estando a uma temperatura maior que o resto do corpo. Já as mãos e os pés são percebidos como mais frios quando a temperatura ambiente é baixa (HUIZENGA et al., 2004). Em um ambiente frio, pode haver uma diferença de até 6 °C entre as mãos e os órgãos internos do corpo, sem que ocorra dano no tecido ou gasto extra de energia (WHEELER, 2006).

Menczel e Prime (2009) destacam que há três formas de fluxo de calor: condução, convecção e radiação térmica. No caso da condução, o calor percorre o corpo partindo da parte mais quente para a parte mais fria, ou ainda, se há condução de calor entre dois corpos diferentes, deve haver contato físico entre esses dois corpos, pois nesse caso a condução de calor ocorre por difusão, já que os átomos ou moléculas cedem parte de sua energia vibracional aos seus vizinhos. No caso da convecção, o calor é transferido de uma superfície sólida para o meio fluido circundante como um gás ou um líquido, e vice versa. Finalmente, a radiação térmica ocorre quando a energia é irradiada das superfícies do sistema na forma de energia eletromagnética. Não é necessário um meio envolvente para esse tipo de transferência de calor, pois normalmente ocorre entre duas superfícies sólidas. A intensidade e frequência da radiação dependem unicamente da temperatura da superfície do sólido, pois aumentam com o aumento da temperatura.

O sistema térmico humano é composto pelo sistema termorregulatório e o sistema passivo. O sistema termorregulatório está relacionado com as respostas do corpo as mudanças de temperatura no meio ambiente ou ao nível de atividade física, o que causa a vasodilatação ou constrição dos vasos sanguíneos, e faz o corpo tremer ou suar. O sistema passivo inclui a condutividade térmica dentro do corpo, a transferência de calor por convecção através do fluxo sanguíneo e a transferência de calor entre o corpo e o meio ambiente (FERREIRA e YANAGIHARA, 2009). O corpo humano produz calor principalmente através do próprio metabolismo, troca calor com o meio ambiente principalmente por radiação e convecção, e perde calor por evaporação através dos fluidos corporais. Quando o calor corporal não consegue ser dissipado para o meio envolvente, normalmente sendo essa a condição

caracterizada pela temperatura ambiente ser maior que a temperatura corporal, então o desconforto tem início (DJONGYANG et al., 2010).

O conforto e o desconforto térmico estão relacionados com a sensibilidade das temperaturas interna (centro) e externa (pele) e a convergência dessas temperaturas. Quando se trata de tecidos ou roupas de cama, os fatores relacionados a sensação de conforto térmico remetem principalmente a temperatura da pele. A pele é caracterizada por ser um elemento essencial nos estudos de análise térmica, não somente por ser fonte de informações virtuais quando utilizados sensores, mas também por ser a interface entre a temperatura interna do corpo (centro) e o meio ambiente. O corpo humano tende a manter a temperatura interna ao redor de 37 °C (MONDAL, 2008). A temperatura média da pele é um importante parâmetro fisiológico que reflete a resposta humana ao estímulo térmico quente ou frio e a troca de calor entre o corpo humano e o ambiente (LIU et al., 2011).

O conhecimento sobre o conforto térmico deve ser aprimorado para correlacionar os diferentes ambientes e a complexidade das pessoas que transitam neles. Em relação aos usuários de cadeiras de rodas, a junção de temperatura e umidade na pele pode provocar desconforto, em parte devido ao aumento da fricção quando a pele está úmida (FAZLOLLAHTABAR, 2010). Pesquisas realizadas em TA aplicadas para melhorar a troca de calor em assentos de cadeiras de roda visando o conforto térmico do usuário englobam a mudança da forma das espumas utilizadas, melhorando a moldagem ao corpo, a inclusão de orifícios no assento para facilitar passagem de ar, e mesmo o ato de forçar o ar por meio de exaustão. Esses estudos são fortemente desenvolvidos por fabricantes de carros e aviões, devido a questões mercadológicas, fato reforçado por Fazlollahtabar (2010) afirmando que, as expectativas do consumidor por um assento de carro confortável crescem continuamente. A avaliação do conforto térmico necessita de simulação das condições assimétricas envolventes, as quais ocorrem quando há fontes de radiação térmica, correntes de ar ou contato entre uma parte do corpo e um objeto sólido (FERREIRA e YANAGIHARA, 2009).

Outra área que estuda muito o conforto térmico é a têxtil, com muitos esforços dirigidos para induzir efeitos termo reguladores em tecidos, já que o nível de conforto térmico depende nas trocas de calor entre o corpo humano e o ambiente que ele está inserido. Este efeito pode ser obtido com a presença de microcápsulas contendo PCMs (SÁNCHEZ et al., 2010). Os PCMs têm sido aplicados na indústria têxtil em um variado número de processos, visando agregar o conforto térmico para os usuários finais do produto, devido a alta capacidade de armazenamento de calor. Alguns dos processos convenientes para a incorporação de PCMs na estrutura têxtil englobam o recobrimento, a laminação, a moldagem

por injeção, incorporar o PCM fundido a alta velocidade, a extrusão bi-componente na fibra sintética e a fabricação de espumas (SARIER e ONDER, 2007b).

2.3 Materiais de mudança de fase (*Phase Change Materials* - PCMs)

Substâncias que toleram o processo de mudança de fase são conhecidas como PCMs ou materiais de mudança de fase, também conhecidos por materiais funcionais ou materiais inteligentes. A química desses elementos é baseada em tecnologia patenteada pela *National Aeronautical and Space Administration* (NASA) nos Estados Unidos durante a década de 1970 para o programa de vôos espaciais (GHOSH, 2006). A idéia original era utilizar essa tecnologia nas vestimentas dos astronautas, proporcionando um aumento na proteção térmica contra as extremas flutuações de temperaturas no espaço (MONDAL, 2008).

Segundo Liu et al. (2012) o PCM é uma substância com um alto calor de fusão atrelado as mudanças de estado físico sólido para líquido e vice versa, e é capaz de armazenar ou liberar altas quantidades de energia latente em certas temperaturas. Os PCMs mais comuns possuem cadeia linear de hidrocarbonetos conhecidos como ceras parafínicas (ou *n*-alcanos), sais hidratados, polietilenoglicóis (PEGs), ácidos graxos e as misturas eutéticas de compostos orgânicos e inorgânicos (SARIER e ONDER, 2007a).

A energia térmica absorvida ou liberada pelo material quando este muda de fase, como de fase sólida para a líquida por exemplo, sem mudar sua temperatura é chamado de “calor latente”. Por “calor sensível” entende-se a quantia de energia térmica absorvida ou liberada pelo material quando esse muda de temperatura, sem que ocorra mudança de fase. Segundo Zhao e Zhang (2011), o armazenamento de calor latente é uma das maneiras mais eficientes de armazenar energia térmica, diferentemente do método de armazenagem de calor sensível. O diferencial do armazenamento do calor latente está em sua característica de prover uma alta densidade de armazenamento próximo a condições isotérmicas, ou seja, uma menor diferença de temperatura entre o período de armazenamento e a liberação da energia.

Normalmente os PCMs são microencapsulados, ou seja, são transformados em partículas muito pequenas e encapsulados com substâncias que protegem e controlam o substrato, justamente para facilitar a incorporação desses PCMs em variadas opções, incluindo fibras, tecidos, tintas e materiais de embalagem, nos quais suas propriedades de armazenamento são úteis.

2.3.1 Mecanismos de ação dos PCMs

Segundo Mondal (2008), o armazenamento de energia térmica é caracterizado pelo armazenamento temporário de alta ou baixa energia térmica para uso posterior, o que cria uma ligação entre o momento em que a energia é requerida e o momento em que ela é usada. O armazenamento de energia pode ocorrer na forma de calor sensível em um meio líquido ou sólido, na forma de calor de fusão (calor latente), ou na forma de energia química ou produtos em uma reação química reversível. Quando comparado com os convencionais meios de armazenamento de calor sensível, o sistema de armazenamento de calor latente requer menor peso e volume de material para o mesmo montante de energia (AGYENIM et al. 2010). Neste trabalho o método de armazenamento estudado envolve o calor latente, mais especificadamente o calor latente de fusão, que trata das mudanças de fase de sólido para líquido e vice versa.

PCMs apresentam altos calores latentes de fusão, e possuem a habilidade de absorver e armazenar grandes quantidades de calor latente do ambiente durante o processo de aquecimento e liberação dessa energia no processo de resfriamento segundo Salaün et al. (2010), o que leva a uma ativa termoregulagem e isolamento térmico, adaptados a atividade física e a temperatura do ambiente.

Os PCMs eliminam flutuações de temperatura, um efeito útil para manter o objeto a temperatura uniforme. Os PCMs também possuem a habilidade de mudar de estado físico dentro de uma faixa de temperatura, segundo Salaün et al. (2008) quando o PCM sofre um aquecimento que supera sua temperatura de mudança de fase, ou seja, sua temperatura de amolecimento é atingida, ele absorve energia e muda de um estado físico sólido para um estado físico líquido. Durante essa transformação física, o PCM absorve e armazena uma relativa grande quantidade de calor latente. Quando o PCM passa pela mudança de fase, uma grande quantidade de energia é requerida. No caso das ceras parafínicas, uma transição típica ocorre em faixas de temperaturas de 15 °C a 30 °C. Quando a cera funde, suas ligações moleculares são perdidas através da absorção de energia térmica, e quando a cera endurece libera energia e suas ligações moleculares são refeitas (GHOSH, 2006).

Uma importante característica do calor latente é que ele envolve a transferência de grandes pacotes de energia comparada com a transferência de calor sensível. O efeito de um PCM pode ser ilustrado através do material de um PCM natural: a água. Por exemplo, 1 kg de água necessita de 4,2 kJ de calor sensível para reduzir sua temperatura em 1 °C, assim, para

reduzir a temperatura da água a partir de seu ponto de ebulição (100 °C) até 0 °C requer 420kJ de energia. Porém, para completar o congelamento da água a 0 °C, mais 330 kJ de energia (conhecida como a energia do calor latente) precisa ser removida (GHOSH, 2006)

2.3.2 Tipos de PCMs

PCMs podem ser amplamente agrupados em duas categorias: (I) compostos orgânicos, como por exemplo as ceras, parafinas e o polietilenoglicol, e (II) produtos com base em sais. Cada grupo tem vantagens e desvantagens. Alguns PCMs são misturas de dois compostos químicos, os quais quando misturados a uma particular proporção, formam um “sistema eutético”.

Além da água, mais de 500 outros PCMs, naturais e sintéticos, são conhecidos. Estes materiais diferem-se uns dos outros em termos de suas faixas de temperaturas de mudança de fase e suas capacidades de armazenamento de calor (GHOSH, 2006).

Hoje, os PCMs mais populares utilizados em aplicações têxteis possuem como base parafinas (ceras). Comparado com outros PCMs, a parafina possui alta capacidade de armazenagem calorífica. Em adição, parafinas podem ser misturadas com o intuito de alcançar desejadas temperaturas nas quais a mudança de fase acontece. Estes produtos possuem o custo relativamente baixo, geralmente subprodutos do refino do petróleo, são hidrofóbicos, atóxicos e não corrosivos, e seu comportamento térmico permanece estável com o uso contínuo.

Uma desvantagem em PCMs com base parafínica é sua baixa resistência a ignição, no entanto a adição de retardantes de chama pode amenizar esse problema. Parafinas também possuem uma condutividade térmica mais baixa, tanto na fase sólida quanto na líquida, do que PCMs inorgânicos salinos.

Mondal (2008) pesquisou PCMs para aplicação em tecidos funcionais para conforto térmico, nos quais a faixa de temperatura onde ocorre a mudança de fase gira ao redor da temperatura do corpo humano, ou seja, o ponto de amolecimento dos elementos apresenta entre 15 °C e 35 °C, dentre os PCMs estudados estão os sais inorgânicos hidratados com variado número de moléculas de água, que podem ser usados na obtenção de sistemas de armazenamento de calor que normalmente possuem temperaturas de absorção e liberação de energia térmica entre 20-40 °C. As propriedades físicas e químicas do sal de Glauber

($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que contém 44 % de Na_2SO_4 e 56 % de H_2O em peso, são muito atrativas para o armazenamento térmico, pois o sal tem a conveniente temperatura de amolecimento de $32,4^\circ\text{C}$ e calor latente de fusão de 254 kJ/kg , o que fornece alta energia na sua temperatura de amolecimento. Os sais hidratados possuem também armazenamento térmico de alta densidade volumétrica, próximo a 350 MJ/m^3 , condutividade térmica relativamente alta, aproximadamente $0,5 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ e custo moderado quando comparados com ceras parafínicas. PCMS com cadeias de hidrocarbonetos longas e lineares também são comuns, os hidrocarbonetos lineares hidrofóbicos são produtos do refino do petróleo e possuem a fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Eles são baratos, apresentam grande disponibilidade em matéria prima, e possuem usos variados por apresentar uma ampla faixa de temperaturas de amolecimento dependendo do número de carbonos presente na cadeia, normalmente quanto maior o número de carbonos, maior a temperatura de amolecimento. Selecionando o hidrocarboneto através da quantidade de carbonos presente, a temperatura de transição de fase pode ser empregada para aplicações específicas. O eicosano que possui 20 carbonos em sua cadeia, por exemplo, possui temperatura de amolecimento próxima a temperatura do corpo humano (37°C). Esses PCMs talvez sejam os mais importantes quando utilizados em armazenamento de calor e termorregulação de tecidos e roupas. Os PCMs polietilenoglicólicos (PEGs) possuem a unidade de repetição na cadeia o oxietileno ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $_n$. Sua temperatura de amolecimento é proporcional ao seu peso molecular, quando o peso molecular é menor de 20.000 g/mol . A formação da fase cristalina pode ser maior quanto maior o peso molecular do PEG devido a baixa mobilidade dos segmentos moleculares e maior conveniente alinhamento geométrico. Durante o ciclo de resfriamento, um aumento no peso molecular do PEG causa um aumento na temperatura de solidificação e temperatura de cristalização, isso também influencia o curso da solidificação por baixar a temperatura de cristalização (T_c). Finalmente o grupo de PCMs dos ácidos graxos cáprico, láurico, palmítico e esterático, bem como suas misturas, mostram temperaturas de amolecimento variando de 30°C a 65°C , enquanto o calor latente de fusão varia de 153 kJ/kg a 182 kJ/kg . Na sua forma natural, as gorduras e os óleos vegetais fundem a temperaturas praticadas no armazenamento de energia térmica, estes elementos podem caracterizar biomateriais alternativos às parafinas e produtos salinos.

2.3.3 Aplicações dos PCMs

A seleção do PCM apropriado para qualquer aplicação requer que o mesmo tenha o ponto de amolecimento dentro de uma prática faixa de temperatura, segundo Agyenim et al. (2010) a literatura atual fornece PCMs que possuem seus pontos de amolecimento variando de 0-767 °C, contudo a maior parte dos estudos e pesquisas tem sido desenvolvidas na faixa de temperatura entre 0-65 °C. Várias aplicações foram propostas por estudos envolvendo PCMs, Mondal (2008) averiguou as aplicações no ramo têxtil, como em roupas esportivas com o intuito de aumentar a performance do usuário através das propriedades termorreguladoras. Roupas utilizadas em atividades físicas necessitam de balanço térmico entre o calor gerado pelo corpo e o calor liberado para o ambiente durante a atividade esportiva. Normalmente o calor gerado pelo corpo não é suficientemente liberado para o ambiente, o que aumenta o estresse térmico. Quando PCMs são incorporados nas vestimentas esportivas usadas em atividades físicas, o calor excessivo gerado pelo usuário é absorvido pelo material de mudança de fase e liberado quando necessário. PCMs inseridos em travesseiros, colchas e colchões garantem controle de temperatura na cama. Quando a temperatura corporal aumenta, a energia térmica adicional é absorvida e o corpo resfria, quando a temperatura corporal decai, a energia armazenada é liberada e o corpo é mantido aquecido. Na área médica, como os PCMs interagem com o microclima ao redor do corpo humano, eles respondem a flutuações de temperatura causadas por mudanças nos níveis de atividade e mudanças no ambiente externo. Os PCMs aplicados em vestimentas cirúrgicas, roupas de cama, ataduras e produtos para regular a temperatura humana em unidades de tratamento intensivo podem manter a temperatura da pele dentro da faixa de conforto. Utilizados em calçados, os PCMs são impregnados em botas de neve, montanhismo, usadas por pilotos de corridas, etc. A tecnologia da mudança de fase reage diretamente com as mudanças na temperatura no exterior do calçado e no corpo. PCMs parafínicos são selecionados dependendo do uso final, por exemplo deve ter sua temperatura de trabalho em 36 °C para capacetes de motocicletas e 26°C para luvas. Acessórios e calçados termorreguladores e com armazenamento de energia podem absorver, armazenar, redistribuir e liberar calor para prevenir mudanças drásticas no corpo, cabeça, mãos e pés do usuário.

PCMs são usados no ramo automobilístico, por exemplo em capas de assentos de carros, normalmente os componentes parafínicos são empregados devido a sua alta capacidade de armazenamento térmico, baixa toxicidade, não possuir aspecto corrosivo,

propriedades higroscópicas, baixo custo, e a possibilidade de mistura de diferentes parafinas para atingir faixas específicas de temperaturas. Os PCMs são aplicados em assentos e encostos de carros para prover maior controle térmico.

Na construção civil, Silva (2009) afirma que esses materiais têm sido utilizados tanto na forma passiva, incorporados em materiais convencionais e contribuindo para o armazenamento da energia térmica, como na forma ativa, utilizados em suspensão aquosa como refrigerante em sistemas de aquecimento/arrefecimento. A incorporação de PCMs microencapsulados em pastas de gesso e sua aplicação como camada de acabamento de revestimentos de paredes e tetos pode reduzir a temperatura máxima em cerca de 5 °C e um aumento da temperatura mínima de cerca de 1,5 °C.

Quando inseridos em vestimentas de bombeiros, os PCMs podem aumentar a proteção contra o calor, contribuindo para o conforto térmico e a redução de peso do equipamento. As roupas de bombeiros são confeccionadas de maneira a proteger o usuário do calor externo, os materiais usuais são espessos e pesados justamente para fornecer o isolamento necessário ao calor externo. O usuário precisa empregar energia extra para a movimentação devido ao peso das roupas, o que causa desconforto e cansaço extra (CARDOSO e GOMES, 2009). A incorporação de PCMs nas vestimentas regula a temperatura do meio ao redor do corpo e mantém o mesmo confortável durante o uso. Eles funcionam absorvendo energia extra que o corpo exala e então libera essa energia térmica quando o corpo esfria (ROSSI e BOLLI, 2005).

Ainda Esen e Ayhan (1996) estudaram PCMs como componentes de sistemas domésticos de aquecimento solar. Durante o processo de aquecimento o sistema é fechado mecanicamente, enquanto que no processo de resfriamento um meio líquido extrai a energia estocada enquanto flui através do sistema, o que permite ao equipamento operar durante a noite e em dias nublados utilizando a energia armazenada previamente.

2.4 Microencapsulação

O encapsulamento de materiais tem sido desenvolvido pela natureza, onde numerosos exemplos existem, passando pela escala macrométrica até a escala nanométrica. A natureza envolve materiais para protegê-los de influências ambientais, um exemplo simples na escala

macroscópica é um ovo de pássaro ou uma semente, enquanto na escala micrométrica, o melhor exemplo é a célula com todos seus componentes (GHOSH, 2006).

A indústria farmacêutica é a que mais desenvolve e utiliza essa tecnologia desde sua concepção na preparação de cápsulas contendo ingredientes ativos. As micropartículas oferecem variadas e significantes vantagens usadas como sistemas para liberação controlada de drogas, o que em primeiro lugar atribui uma proteção efetiva contra a degradação para o agente ativo encapsulado, em segundo lugar possibilita o controle acurado da taxa de liberação da droga incorporada através de períodos de horas ou mesmo meses, e finalmente a fácil administração da droga (SIEPMANN e SIEPMANN, 2006). Com o passar do tempo, uma enorme variedade de novas tecnologias surgiram e foram desenvolvidas em amplas áreas de pesquisa. Nos últimos 10 anos esses avanços têm sido largamente explorados em diferentes aplicações pela indústria química, agrícola, cosmética, alimentícia e farmacêutica. O material de núcleo das microcápsulas pode conter drogas, enzimas, tintas, óleos, fragrâncias, água ou sais (YOU et al. 2010). As principais razões para microencapsular materiais listam a proteção de materiais instáveis e sensíveis ao ambiente aos quais são normalmente inseridos (REN et al. 2010), o aumento da vida útil por prevenir reações degradativas como a oxidação e a desidratação (KUMAR, 2009), a liberação controlada ou suprimida (ACHARYA et al. 2010), o manuseio seguro e conveniente de materiais tóxicos (ESCUADERO et al., 2006), a capacidade de mascarar odor ou sabor (GHARSALLAOUI et al. 2007), a imobilização de enzimas e de compostos funcionais (HEIDEBACH et al., 2009), o controle na liberação direcionada de drogas (VERGARO et al. 2011) e o manuseio de líquidos como sólidos (SU et al., 2006).

A microencapsulação possibilita a combinação de propriedades de diferentes tipos de materiais, como compostos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, um processo difícil de ser concretizado com a utilização de outras técnicas. O invólucro é considerado inerte por não reagir com o núcleo. A microencapsulação não pode ser definida como um produto ou como um componente de um produto, mas sim como um processo que engloba partículas do tamanho de microns de materiais sólidos, gotículas de líquidos e gases em um invólucro inerte (GHOSH, 2006). Segundo Hirech (2003) esse é um processo que permite isolar um produto ativo do meio externo através da formação de microcápsulas.

2.4.1 Microcápsulas

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular. Neste, a membrana que envolve e protege o citoplasma e os demais componentes exerce ao mesmo tempo outras funções, como controlar a entrada e a saída de material na célula (SUAVE et al., 2006). De modo semelhante, a microencapsulação é definida como o recobrimento de pequenas partículas sólidas, gotículas de líquido ou bolhas de material gasoso com um fino filme ou material de parede que controla o comportamento ou liberação do núcleo. O termo microcápsula é usado para descrever partículas com diâmetro entre 1 e 1000 μm . Partículas menores de 1 μm são chamadas nanopartículas; partículas maiores de 1000 μm podem ser chamadas microgrânulos ou macrocápsulas (KIRK, 1998). Dependendo das propriedades físico-químicas do composto encapsulado, da composição da parede e do método de microencapsulação utilizado, resultam microcápsulas com diferentes formatos e tamanhos. As microcápsulas podem ser divididas em duas partes, conhecidas como o núcleo e o invólucro. O núcleo ou parte intrínseca contém o ingrediente ativo, enquanto o invólucro, ou parte extrínseca protege o núcleo, permanentemente ou temporariamente, da atmosfera externa. Na Figura 2 uma microcápsula é mostrada esquematicamente.

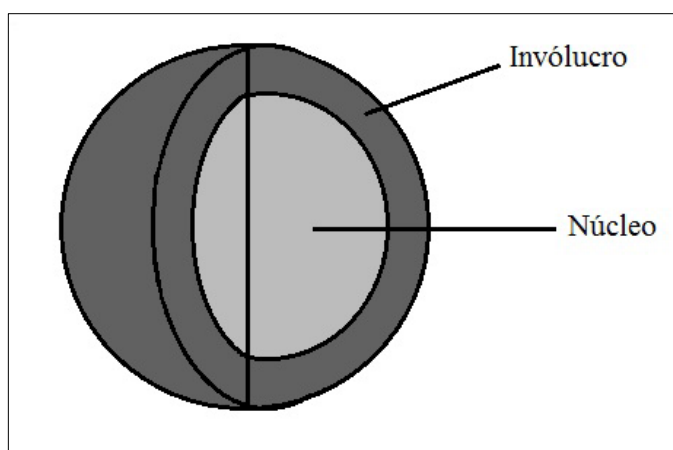


Figura 2. Imagem esquemática de uma microcápsula.

Materiais de núcleo em microcápsulas podem se encontrar na forma sólida, líquida ou gasosa, podem ser compostos por um único ou vários ingredientes, pode ser um material cristalino, uma partícula adsorvente conformada, uma emulsão, uma suspensão de sólidos ou uma suspensão de microcápsulas menores. A retenção desses núcleos é governada por sua

funcionalidade química, solubilidade, polaridade e volatilidade (GHARSALLAOUI et al. 2007).

Segundo Ghosh (2006), a compatibilidade do núcleo com o invólucro é um critério importante para atingir a eficiência na microencapsulação, sendo comum proceder com um pré-tratamento do material de núcleo para aumentar essa compatibilidade. O tamanho do núcleo também caracteriza um importante item para aplicações que envolvam difusão, permeabilidade ou liberação controlada do mesmo. Dependendo das aplicações, variados materiais de núcleo podem ser encapsulados, incluindo pigmentos, tintas, monômeros, catalisadores, agentes de cura, retardantes de chama, plastificantes, PCMs e nanopartículas.

O invólucro, ou cápsula, pode ser fabricado em diversos materiais poliméricos, entre eles, poliuréia-melamina-formaldeído (GAO et al., 2009), álcool polivinílico-PVA (JIANG et al. 2008), polimetilmetacrilato (ALKAN et al., 2011), poliestireno (SÁNCHEZ et al. 2008) ou resinas de uréia-formaldeído (SARIER e ONDER, 2007a), melamina-formaldeído (CARDOSO e GOMES, 2009; PALANIKKUMARAN et al. 2009 e FU et al. 2011), quitosana (ALONSO et al. 2010), gelatina (LI et al. 2008) e alginato (PRÛSSE et al. 2008). A abundância de polímeros sintéticos e naturais provê numerosas opções de escolha para a seleção do material do invólucro, o qual pode ser permeável, semipermeável ou impermeável. Os invólucros permeáveis são usados para aplicações onde o núcleo necessita ser liberado em dado momento, enquanto os invólucros semipermeáveis são normalmente impermeáveis com relação ao núcleo mas permeáveis a líquidos de baixo peso molecular. Em adição os invólucros semipermeáveis, podem ser usados para absorver substâncias do ambiente e posteriormente liberá-las quando inseridas em outro meio. Os invólucros impermeáveis englobam o material de núcleo e o protegem do ambiente externo, portanto, para liberar o conteúdo do núcleo, o invólucro precisa ser rompido através de pressão externa, derretido, ressecado, dissolvido com solventes ou degradado pela influência da luz. A liberação do material de núcleo através de um invólucro permeável é principalmente controlada pela espessura da parede do invólucro e pelo tamanho de seus poros (GHOSH, 2006). Sofisticados materiais e tecnologias para a formação do invólucro tem sido desenvolvidos, e uma enorme variedade de funcionalidades podem ser atingidas atualmente através da microencapsulação. Qualquer tipo de iniciador pode provocar a liberação do núcleo encapsulado, como a mudança de pH do meio, solicitação mecânica, temperatura, atividade enzimática, tempo, força osmótica, etc. (GOUIN, 2004).

Na microencapsulação utilizando um PCM como material de núcleo, o PCM microencapsulado não é facilmente afetado pelo meio ambiente devido a proteção fornecida

pelo invólucro. As microcápsulas de PCMs podem absorver e liberar calor do ambiente em processos de troca dinâmica de calor quando essa troca acontece no ponto de amolecimento e/ou temperatura de cristalização do PCM, resultando na regulação de temperatura. Na seleção do material de parede apropriado para esse tipo de microcápsula, as estruturas copoliméricas com ligações cruzadas entre grupos amino e grupos aldeído, como a resina melamina-formaldeído por exemplo, possuem a melhor estabilidade térmica e mecânica quando comparadas com outros materiais de parede, tais como gelatina, goma arábica e poliuretano (SONG et al. 2007). Geralmente, a resina melamina-formaldeído é adsorvida e curada na superfície das partículas do material de núcleo através da polimerização *in-situ*, com a ajuda de um surfactante polimérico (SU et al., 2007).

O design e o desenvolvimento de materiais funcionais que interferem a habilidade da regulação do calor dinâmico próximo a pele humana tem atraído atenção nos últimos anos. A utilização de microcápsulas em materiais funcionais é vantajosa pois a encapsulação previne a dispersão do PCM na estrutura, reduz a evaporação e reação dos PCMs com o ambiente externo, fornece um aumento na área de transferência de calor e volume constante, e ainda não afeta as outras propriedades do material (SARIER e ONDER, 2007b).

Uma das estruturas funcionais que pode ser utilizada com microcápsulas é a espuma de poliuretano (PU). Os poliuretanos são polímeros que contém ligações uretanas e são produzidos através da reação de diisocianatos com polióis, alguns reagentes suplementares e catalisadores. O poliól é por si só um polímero de baixo peso molecular com grupos hidroxila no fim da cadeia, o diisocianato é normalmente um isômero do tolueno diisocianato (TDI) ou do difenilmetano diisocianato (MDI). A reação básica entre um diisocianato e um poliól produz o polímero poliuretano com liberação de calor (SARIER e ONDER, 2007a). Espumas de PU são formadas através de um processo reativo, no qual a polimerização e o crescimento das células ocorrem simultaneamente, a estrutura do polímero deve ser formada rapidamente para suportar a fragilidade da espuma, mas não tão rápido a ponto de interromper o crescimento das células. O ar que fica preso dentro das estruturas de “favo de mel” desenvolve características de isolamento passivo da espuma em adição a capacidade de absorção de calor dos poliuretanos, suas vantagens são a menor condutividade térmica, alta estabilidade química e mecânica em temperaturas alta e baixa e a habilidade para formar uma estrutura de sanduíche com vários materiais (CAO et al. 2005).

Os polímeros poliuretanos são versáteis e produzidos dentro de uma vasta lista de aplicações, como fibras flexíveis, espumas flexíveis, espumas rígidas leves ou pesadas, elastômeros duros, o que permite o uso desses elementos por uma enorme diversidade de

consumidores e aplicações industriais. Móveis, colchões e assentos automotivos são manufaturados predominantemente com espumas flexíveis e semirrígidas, aplicações em calçados remetem aos elastômeros, espumas rígidas de poliuretano são utilizados na construção civil para isolamento térmico, outras aplicações incluem tintas, adesivos, couro sintético, fibras têxteis e aplicações eletrônicas (SARIER e ONDER, 2007). Embora as espumas de PU apresentem alta performance termorreguladora, suas propriedades mecânicas geralmente não são satisfatórias (YOU et al. 2010).

2.4.2 Morfologia das microcápsulas

A morfologia e o tamanho das microcápsulas dependem dos materiais utilizados e dos métodos de obtenção dessas micropartículas (GHARSALLAOUI et al. 2007). Microcápsulas podem apresentar formas regulares ou irregulares e, com base em sua morfologia, podem ser classificadas como mononucleares, polinucleares e dispersas na matriz. Basicamente, as morfologias dos diferentes tipos de microcápsulas estão representadas na Figura 3. As microcápsulas mononucleares contêm o invólucro ao redor do núcleo enquanto as cápsulas polinucleares possuem vários núcleos dentro do invólucro. No encapsulamento de uma matriz que contém o material de núcleo, este fica distribuído homogeneamente dentro do invólucro, e podem ocorrer também microcápsulas mononucleares com múltiplos invólucros (paredes) (GHOSH, 2006).

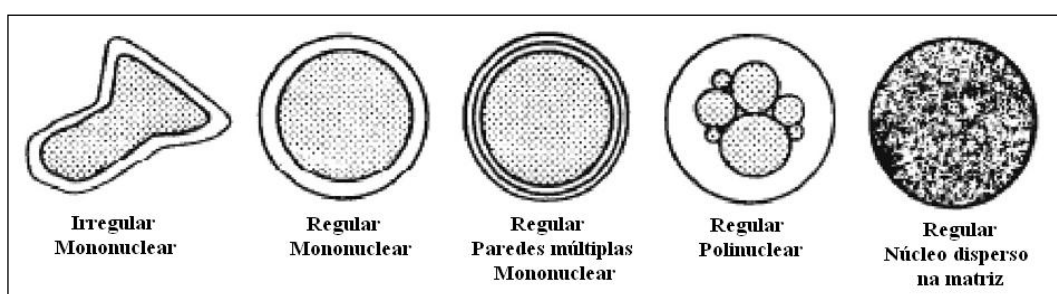


Figura 3. Morfologia dos diferentes tipos de microcápsulas, adaptado de GIBBS et al.(1999).

2.4.3 Técnicas de microencapsulação

As tecnologias disponíveis atualmente para proceder com a microencapsulação de materiais são numerosas. Inicialmente as técnicas de microencapsulação foram divididas em dois grupos básicos denominados de métodos químicos e métodos físicos, esse último mais tarde recebeu as subdivisões métodos físico-químicos e métodos físico-mecânicos (GHOSH, 2006).

O método químico mais conhecido é a polimerização interfacial. Muitos tipos de reações de polimerização podem ser induzidas a acontecer em interfaces ou produzir polímeros em interfaces resultando em microcápsulas. Esse avanço em microencapsulação foi desenvolvido dentro de uma versátil família de processos. Basicamente as técnicas que envolvem a polimerização interfacial lidam com dois líquidos imiscíveis. Os monômeros ou reagentes para ocorrência da polimerização interfacial, responsável pela formação do invólucro, estão mutuamente presentes nos dois líquidos imiscíveis, ou seja, são fornecidos tanto pelo meio externo ao núcleo quanto pelo material de núcleo. Eles devem difundir na interface entre os líquidos para que possam reagir e formar uma membrana que recobre a superfície do núcleo (KAGE et al. 2002). Uma vez iniciada a reação, o invólucro formado forma uma barreira para a difusão e começa a limitar a velocidade da polimerização. Isto influencia a morfologia e uniformidade da espessura do invólucro (KIRK, 1998). A polimerização *in-situ* interfacial é um tipo de polimerização interfacial que também se caracteriza pela presença de duas fases imiscíveis. Na polimerização *in situ* os monômeros ou reagentes que irão formar o invólucro estão dissolvidos na fase externa de um sistema suspenso, normalmente uma fase aquosa, produzindo um produto condensado que se deposita na superfície do material de núcleo disperso, onde a polimerização continua (SILVA et al. 2003). Isso produz um invólucro polimérico insolúvel em água e com ligações intermoleculares fortes. A química da polimerização ocorre totalmente na fase aquosa externa a interface, por isso, agentes reativos não devem estar dissolvidos no material de núcleo (KIRK, 1998).

Com relação aos métodos físico-químicos, a técnica mais desenvolvida que exemplifica esse grupo é a coacervação. O termo coacervação é usado como referência ao processo no qual ocorre visível separação em soluções poliméricas. Sob influência de vários fatores como pH, temperatura ou adição de outra substância, pode ser observada uma solução polimérica monofásica homogênea, contendo macromoléculas ou uma associação coloidal, se

dividir em duas ou mais fases. Uma dessas soluções é rica em colóide e é descrita como coacervado, a outra, ou outras, possui baixo nível coloidal. Contudo, este não é um caso de precipitação de um polímero puro, mas sim o surgimento de pequenas partículas de uma fase rica em polímero envolta por uma fase pobre em polímero. As duas fases são homogêneas tanto em nível macromolecular quanto micromolecular, e estão em estado de equilíbrio termodinâmico (MOLLET e GRUBENRNANN, 2001). A coacervação pode ser simples ou complexa. No sistema simples emprega-se apenas uma substância como agente encapsulante. A formação das micropartículas é dada através de mudança de pH, força iônica, efeito eletrostático, temperatura, pressão, etc. Na coacervação complexa são utilizados dois agentes encapsulantes com cargas opostas. A partir de parâmetros como o controle de pH e temperatura, os agentes interagem entre si encapsulando o material ativo.

A atomização (do inglês *spray drying*) é a técnica que melhor ilustra um método de microencapsulação físico-mecânico. A atomização é uma operação unitária na qual um líquido contendo o material ativo (a ser encapsulado) é atomizado em uma corrente de ar quente para instantaneamente obter-se um sólido em pó. Geralmente o gás usado é o próprio ar ou raramente um gás inerte como o nitrogênio. O líquido com o material ativo que alimenta o atomizador pode ser uma solução, emulsão ou uma suspensão. A técnica da atomização, dependendo do material alimentador e das condições de operação, produz um pó fino com granulometria entre 10-50 μm ou mais grosso, com partículas entre 2-3 mm (GHARSALLAOUI et al. 2007).

2.4.4 Métodos de caracterização de materiais

A caracterização de materiais é geralmente relacionada com algum exercício estatístico. Devido ao grande interesse em materiais com relação a informações detalhadas sobre suas propriedades como orientação, características térmicas e morfologia, as técnicas de caracterização se tornam necessárias (HERK, 2005).

O microscópio óptico é um instrumento básico para o estudo de detalhes da estrutura e formato de partículas de aproximadamente 2 μm , as partículas menores que esse valor são normalmente detectadas mas não é possível mensurá-las devido a difração. Basicamente todo tipo de amostra pode ser examinada, incluindo líquidos, e este é o único método pelo qual partículas individuais podem ser observadas diretamente apesar da medição da profundidade

ser pequena (HERK, 2005). A técnica tem como característica ter um feixe de luz passando através de um meio transparente, e este feixe pode ser modificado de várias formas. A amplitude pode ser modificada ponto a ponto como resultado da variação nas características de absorção ou espalhamento, e isso pode ser explorado de modo a formar imagens utilizando microscopia com fundo claro e escuro. Nessa técnica, são as variações espaciais na amplitude da luz que entra na objetiva da lente que resulta diretamente no contraste da imagem resultante (DAVIS, 2004).

A Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier é uma ferramenta para caracterização de materiais que fornece leituras com informações claras sobre a total composição química dos materiais, pela presença ou ausência de grupos funcionais específicos nas moléculas dos mesmos (HERK, 2005). Segundo Jørgensen et al. (2008) a técnica da Espectroscopia do Infravermelho prova a composição química do material analisado. A técnica abreviada como FT-IR, possui a grande vantagem de apresentar um grande número de opções de medições e acessórios que permite convenientemente obter os espectros de qualquer tipo de amostra, como pós, filmes finos ou espessos (HERK, 2005).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de obtenção de imagens a partir de amostras sólidas e é considerada uma das principais técnicas utilizadas para a visualização da morfologia dos materiais. O ponto forte da técnica é a sua capacidade de magnificação e de possibilitar a análise em uma larga faixa de escalas que varia de nanômetros a milímetros. O ponto fraco é a inexistência de uma escala de profundidade (JØRGENSEN et al., 2008).

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais propriedades químicas e físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura (LE MOS, 2003). Segundo Canevarolo Jr. (2004), a Termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura. Na TGA é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começa a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, etc.

Uma técnica termoanalítica largamente utilizada é a Calorimetria Exploratória Diferencial, na qual se acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência. A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos,

poliméricos, etc. Em amostras de polímeros, dentre as inúmeras aplicações existentes para esta técnica podem ser destacadas as seguintes: reações de decomposição, diagramas de fase, cinética de reação, reações de desidratação, calor de adsorção, calor de reação e polimerização, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência à oxidação, determinação de transição vítrea, determinação de calor específico, determinação de grau de cristalinidade e da cinética de cristalização (LEMOS, 2003).

A termografia é uma técnica que permite medições e observações da temperatura superficial de um corpo ou objeto com precisão e sem qualquer contato. A termografia utiliza a banda espectral de luz no infravermelho. Para obter a análise da distribuição de temperatura, uma vídeo câmera térmica é utilizada para detectar a radiação de infravermelho e converte essa informação em uma imagem, onde cada ponto corresponde a um valor de temperatura (SÁNCHEZ et al. 2010).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais empregados neste estudo foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. Como agentes encapsulantes que resultam no invólucro da microcápsula, foram utilizados os monômeros melamina (pureza 99%, Sigma Aldrich) e formaldeído (36-38 % p.a. solução estabilizada com 6-9 % metanol, Fmaia). O surfactante usado foi o poli (estireno-alt-ácido maléico) (PSMS) (13 % p/v solução aquosa, Sigma Aldrich) e como sequestrante foi usado o dietilenoglicol (pureza 99 % v/v, Sigma Aldrich). Ácido acético (99,7 %, Fmaia) solução aquosa 1:1 v/v e trietanolamina (60 %) foram usados como reguladores de pH. Na etapa exploratória, para definição dos parâmetros do procedimento experimental e principalmente por motivo de custos, utilizou-se a parafina comercial (Synth) com ponto de amolecimento entre 48-52 °C como material de núcleo. E finalmente na etapa efetiva utilizou-se o eicosano (99 %, Sigma-Aldrich) com ponto de amolecimento em 37 °C como material de núcleo. O eicosano é 10 vezes mais caro do que a parafina comercial. As espumas de poliuretano utilizadas possuem densidades 28 kg/m³ e 45 kg/m³.

Segundo Agyenim et al. (2010), a parafina comercial possui calor de fusão de aproximadamente 209 kJkg⁻¹. Essa parafina é uma mistura de hidrocarbonetos com o tamanho da cadeia variando de C₁₉-C₂₇.

Segundo Genovese et al. (2006) o eicosano possui calor de fusão de aproximadamente 247 kJkg⁻¹, e possui tamanho de cadeia C₂₀.

As espumas flexíveis de PU são materiais compostos de células abertas (Silveira et al. 2007) que facilitam a inserção das microcápsulas.

3.2 Experimental

Objetivando a microencapsulação de um PCM, é de suma importância que esse material se mantenha no interior da microcápsula em condições normais de manuseio e que apenas interaja indiretamente com o meio envolvente. O invólucro não pode se desintegrar ou

ser poroso a ponto de liberar o PCM, característica exatamente contrária quando se pretende encapsular fragrâncias, óleos essenciais, produtos cosméticos e fármacos em microcápsulas como um meio de liberação controlada dessas substâncias.

Torna-se então de especial relevância a escolha da técnica de microencapsulação bem como a escolha do material que formará o invólucro, pois sua posterior aplicação depende da estabilidade química, física e mecânica desse invólucro. O método mais comum para microencapsular PCMs parafínicos consiste em dispersar o PCM em forma de gotículas numa solução aquosa, e o invólucro polimérico se forma ao redor dessas gotículas suspensas, usando técnicas como a coacervação, polimerização interfacial e a polimerização *in-situ*, dentre outros.

Para a obtenção das microcápsulas de eicosano que serão aplicadas em espumas de poliuretano com potencial uso na Tecnologia Assistiva, mais especificamente em assentos de cadeiras de rodas, visando o conforto térmico do usuário, a microencapsulação pela técnica da polimerização *in-situ* foi escolhida, e o material escolhido para formação do invólucro foi a resina melamina-formaldeído (M-F). A técnica de polimerização *in-situ* e a resina M-F usada como material de parede são conhecidos e vastamente utilizados na microencapsulação de materiais parafínicos (FAN et al., 2004; LI et al., 2007; ZHANG e WANG, 2009; SALAÜN et al., 2010; ZHAO e ZHANG, 2011 e SU et al., 2012). Os processos *in-situ* permitem a obtenção de microcápsulas com paredes mais rígidas e resistentes. O processo de microencapsulação de PCM através de polimerização *in-situ* consiste na utilização de resinas melamínicas, mais precisamente a de M-F, como pré-polímero que dará origem à parede da microcápsula. Neste processo, um óleo é emulsionado em água usando polímeros solúveis e agitadores de elevada rotação que originam uma emulsão estável contendo gotículas de óleo do tamanho desejado. A resina M-F é adicionada à emulsão. Devido ao pH ácido da emulsão é iniciado o processo de polimerização o qual conduz à reticulação da resina que polimeriza na interface entre as gotículas de óleo e a fase aquosa, e à medida que vai reticulando conduz à formação da parede polimérica ao redor das gotículas de óleo.

Devido ao alto custo do eicosano, os parâmetros experimentais para obtenção das microcápsulas foram definidos em duas etapas. Na etapa exploratória utilizou-se a parafina comercial como material de núcleo, e após a definição dos parâmetros do sistema substituiu-se a parafina comercial pelo eicosano, na chamada etapa efetiva.

Após a obtenção das microcápsulas de eicosano, as mesmas foram diluídas em meio aquoso a temperatura ambiente e inseridas por imersão em corpos de prova das espumas de poliuretano.

A espuma de PU possui características de isolamento passivo devido a sua relativa capacidade de absorção de calor e ao ar que preenche suas células abertas organizadas em uma estrutura “favo de mel”. Além de verificar o comportamento térmico das espumas de PU impregnadas com microcápsulas de eicosano, verificou-se também o comportamento térmico das espumas impregnadas com um material sem mudança de fase, a resina M-F, visando de uma maneira comparativa avaliar qual sistema é mais efetivo.

Resina M-F foi sintetizada separadamente e depois inserida nas espumas de PU.

3.2.1 Etapa exploratória - PCM parafina comercial

Nessa etapa utilizou-se a parafina comercial como material de núcleo para definir os parâmetros experimentais para obtenção das microcápsulas.

Utilizando dados já estudados por autores citados ao longo deste trabalho, que desenvolveram seus trabalhos no âmbito da microencapsulação de PCMs, utilizaram resina M-F como material de parede e a polimerização *in-situ* como técnica de microencapsulação, foram definidos os parâmetros iniciais para síntese das microcápsulas de parafina comercial. Valores aproximados aos retirados da bibliografia foram eleitos e iniciou-se o processo experimental utilizando 2,5 g de melamina, 3,6 g de formaldeído, 2,5 g de PSMS e 30 g de parafina. A Tabela 1 apresenta e detalha os procedimentos experimentais realizados, nomeados Exp 1-10. Foram realizados dez procedimentos até a definição dos melhores resultados apresentados no Exp 10. As maiores dificuldades encontradas residem no controle de temperatura e pH das diferentes soluções. Os limitados equipamentos de laboratório dificultaram manter as temperaturas constantes quando necessário. O controle do pH das soluções deveria ser acurado nas diferentes etapas da síntese, estas que ocorriam de forma sincronizada e veloz. Os valores para a temperatura e pH utilizados nas experimentais também foram retirados da bibliografia e adequados conforme o desenvolvimento das mesmas.

| | Exp 01 | Exp 02 | Exp 03 | Exp 04 | Exp 05 | Exp 06 | Exp 07 | Exp 08 | Exp 09 | Exp 10 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pré-condensado | | | | | | | | | | |
| Melamina (g) | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Formaldeído (g) | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Água (g) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 6,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Temperatura (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| pH | - | - | - | - | - | - | - | 7 | 8 | 8 |
| Solução aquosa | | | | | | | | | | |
| PSMS (g) | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Água (g) | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 | 57,5 |
| Temperatura (°C) | 25 | 50 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 60 | 70 | 70 |
| pH | - | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Solução microencapsulante | | | | | | | | | | |
| Parafina comercial (g) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Temperatura (°C) | 50 | 50 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 |
| pH | - | - | - | 5 | 5 | 6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 |
| Dietilenoglicol (g) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |

Tabela 1. Procedimentos experimentais da etapa exploratória - parafina comercial.

O procedimento exploratório Exp 10, que forneceu os melhores resultados é descrito a seguir.

Para a síntese do pré-polímero foram misturados 2,5 g de melamina e 5 g de formaldeído em 5 g de água destilada. A mistura foi agitada moderadamente e a temperatura foi elevada gradualmente até atingir 70 °C, onde ocorre a dissolução completa dos reagentes e a formação da resina, marcada pela transformação da solução esbranquiçada para uma solução clara e transparente. O pré-polímero foi então reservado e mantido à temperatura constante de 70 °C. Na síntese da solução aquosa foram misturados 2,5 g de PSMS em 57,5 g de água destilada e o pH ajustado para 5 com solução aquosa de ácido acético 1:1 v/v, a solução foi reservada e mantida com temperatura constante de 70 °C. Para a preparação da emulsão, 30 g de parafina comercial foi fundida a 70 °C e adicionada à solução aquosa preparada anteriormente. Após, a emulsão foi agitada mecanicamente a 2000 rpm por 15 min. A emulsão teve o pH ajustado para 5,6 com solução aquosa de ácido acético 1:1 v/v. Para a fabricação das microcápsulas, na qual a temperatura foi mantida entre 70-80 °C até o final da reação, o pré-polímero preparado previamente foi gotejado na emulsão e a agitação mecânica mantida a 600 rpm. Após a adição completa do pré-polímero a reação continuou por 1h30 min quando foram então adicionados 0,4 g de dietilenoglicol visando remover o formaldeído remanescente. A reação foi mantida por mais 30 min e então finalizada com a diminuição da temperatura até 25 °C. A solução final descansou por 24 horas. As microcápsulas resultantes foram lavadas com água destilada a aproximadamente 50 °C e filtradas. A secagem foi realizada em estufa com corrente de ar por 24 h para remoção da água.

3.2.2 Etapa efetiva - PCM eicosano

Após a definição dos parâmetros experimentais utilizando a parafina comercial como material de núcleo, utilizou-se então eicosano como material de núcleo para obtenção de microcápsulas. Partindo-se dos melhores resultados encontrados para a obtenção de microcápsulas de parafina comercial, apresentados na Tabela 1 no procedimento experimental Exp 10, iniciou-se o processo de forma similar utilizando 1,67 g de melamina, 3,34 g de formaldeído, 1,67 g de PSMS e 20 g de eicosano. Como a quantidade de eicosano (20 g) utilizada diminuiu em 33% em comparação a quantidade de parafina comercial utilizada (30 g), os reagentes também foram diminuídos na mesma proporção. A Tabela 2 apresenta os

procedimentos experimentais realizados, nomeados Exp 11-20. Foram realizados dez procedimentos até a definição dos melhores resultados apresentados no procedimento experimental Exp 20. Da mesma forma que na síntese das microcápsulas de parafina comercial, as maiores dificuldades encontradas residem no controle de temperatura e controle do pH das diferentes soluções.

| | Exp 11 | Exp 12 | Exp 13 | Exp 14 | Exp 15 | Exp 16 | Exp 17 | Exp 18 | Exp 19 | Exp 20 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pré-condensado | | | | | | | | | | |
| Melamina (g) | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Formaldeído (g) | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Água (g) | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 3,34 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Temperatura (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| pH | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Solução aquosa | | | | | | | | | | |
| PSMS (g) | 1,67 | 1,67 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 9,6 | 9,6 |
| Água (g) | 38,33 | 38,33 | 114,0 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Temperatura (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| pH | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Solução microencapsulante | | | | | | | | | | |
| Eicosano (g) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Temperatura (°C) | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 | 70-80 |
| pH durante microencapsulação | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| pH finaliza microencapsulação | - | - | - | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Dietilenoglicol (g) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |

Tabela 2. Procedimentos experimentais da etapa efetiva - eicosano.

O procedimento de obtenção ajustado que forneceu os melhores resultados é descrito a seguir.

Para a síntese do pré-polímero foram misturados 2,5 g de melamina e 5 g de formaldeído em 5 g de água destilada. A mistura foi agitada moderadamente, o pH foi acertado para 8 com adição de trietanolamina 60 %, e sua temperatura foi elevada gradualmente até atingir 70 °C, onde ocorre a dissolução completa dos reagentes e formação da resina assinalada pela transformação da solução esbranquiçada para uma solução clara e transparente. O pré-polímero foi então reservado e mantido a temperatura constante de 70 °C. Na síntese da solução aquosa foram misturados 9,6 g de PSMS em 120 g de água destilada e o pH ajustado para 5 com solução aquosa de ácido acético 1:1 v/v, a solução foi reservada e mantida a temperatura constante de 70 °C. Para a preparação da emulsão, 20 g de eicosano foi pesado e fundido a 45 °C, adicionou-se então a solução aquosa preparada anteriormente e procedeu-se com agitação mecânica a 2000 rpm por 15 min. Em seguida, o pré-polímero preparado previamente foi gotejado na emulsão sob agitação de 600 rpm, com temperatura mantida entre 70-80 °C. A mistura encapsulante teve seu pH ajustado para 5 e continuou por 1h30min quando foram então adicionados 0,4 g de dietilenoglicol visando remover o formaldeído remanescente. A reação foi mantida por mais 30 min e então finalizada com o ajuste do pH para 9 seguido de diminuição progressiva da temperatura até 25 °C. A solução final descansou por 24 horas. As microcápsulas resultantes foram lavadas com água destilada e filtradas a seguir. A secagem foi realizada em estufa com corrente de ar por 24h para remoção da água.

3.3 Caracterização das microcápsulas

3.3.1 Microscopia Óptica

Durante a síntese de obtenção das microcápsulas, foram analisadas amostras das micropartículas em solução. Uma pequena quantidade foi extraída e gotejada em uma lâmina de vidro (1x3 cm). Imagens foram obtidas utilizando um microscópio OLYMPUS BX41M-LED.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e diâmetros das microcápsulas, o tamanho dos poros das espumas de PU e as espumas de PU impregnadas com microcápsulas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, TM300 HITACHI) a 15 kV.

3.3.3 Granulometria

Utilizou-se um granulômetro a laser, tipo CILAS, modelo 1180, com a faixa de 0,04 μ m - 2500 μ m, para a determinação do diâmetro médio das microcápsulas. A análise foi feita a úmido usando água como dispersante.

3.3.4 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros, do FT-IR no modo absorbância, da resina M-F, do eicosano e das microcápsulas foram obtidos utilizando um espectrofotômetro (Spectrum 100 Perkin Elmer)

com comprimento de onda variando de 650-4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 34 %.

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das microcápsulas secas foi obtida através da utilização de equipamento para Análise Termogravimétrica (Mettler-Toledo SDTA-TGA 851e) a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em uma faixa de temperatura variando de 30 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das microcápsulas e do eicosano puro, foram determinadas utilizando um calorímetro (modelo 2010 - *TA Instruments*) no qual as amostras foram aquecidas de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

3.3.7 Termografia

O efeito termorregulatório das espumas com densidade 28 kg/m^3 e 45 kg/m^3 impregnadas com microcápsulas, foi estudado qualitativamente utilizando um termógrafo que utiliza a banda espectral de luz no infravermelho (SAT-PHY6800, SAT Infrared). A intensidade e duração do efeito térmico isolante dependem principalmente da capacidade de armazenar calor das microcápsulas de eicosano e da quantidade de microcápsulas aplicada na espuma. A análise térmica foi efetuada para avaliar o efeito termorregulador do eicosano. Para avaliação das espumas de PU impregnadas com microcápsulas e com resina M-F, primeiramente procedeu-se com a impregnação das espumas com os materiais. Para isso, foram preparados quatro corpos de prova de espuma de PU de 6x6x2cm para cada densidade,

28 kg/m³ e 45 kg/m³, totalizando oito corpos de prova. Foram avaliadas quatro situações diferentes para cada densidade, na primeira situação os corpos de prova foram impregnados apenas com partículas de resina M-F. A impregnação ocorreu sob agitação leve em meio aquoso por 30min, nessa situação objetivou-se verificar a ocorrência de armazenamento de calor com o simples preenchimento da célula da espuma com um material que não apresentasse mudança de fase e fosse diferente do ar. Na segunda situação, os corpos de prova estão sem resina M-F e sem microcápsulas. Na terceira situação, o corpo de prova foi mergulhado rapidamente em uma solução contendo as microcápsulas, para que ocorresse impregnação apenas na superfície da espuma. Por último, os corpos de prova foram impregnados em meio aquoso sob agitação leve por 12h em uma solução contendo microcápsulas. Os corpos de prova foram então secos a temperatura ambiente por 72h antes de se proceder com a termografia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Etapa exploratória - parafina comercial

Para a definição dos parâmetros utilizados e a definição da melhor síntese das microcápsulas de parafina comercial, foram realizados dez procedimentos experimentais detalhados na Tabela 1. No primeiro experimento denominado Exp 01 utilizou-se 3,6 g de formaldeído, quantidade que foi gradualmente aumentada até 5 g conforme Exp 10. A reação de polimerização da resina ocorria muito rapidamente com a quantidade menor, ocorrendo a não encapsulação de uma grande quantidade de material de núcleo, pois a resina M-F polimerizava antes que envolver a parafina. A proporção adequada de melamina-formaldeído provou ser adequada em 1:2. Com relação a temperatura da solução microencapsulante, na Exp 01 utilizou-se 50°C o que demonstrou ser insuficiente para uma microencapsulação efetiva pois resultava em grânulos de parafina não microencapsulada devido ao não derretimento total da parafina. A temperatura demonstrou-se adequada quando foi mantida entre 70-80°C e a parafina foi derretida e microencapsulada de maneira efetiva. O pH da solução microencapsulante não foi controlado nas experimentais iniciais. A partir da Exp 04 passou-se a verificar o pH e concluiu-se que um pH de 5,6 fornece as microcápsulas com melhor estrutura superficial, mais lisa e homogênea. A temperatura da solução aquosa deve ser similar à temperatura da solução microencapsulante, de outra forma a parafina pode tender a retornar ao estado sólido.

O procedimento Exp 10, que apresentou os melhores resultados para microencapsulação da parafina comercial, está apresentado no fluxograma da Figura 4.

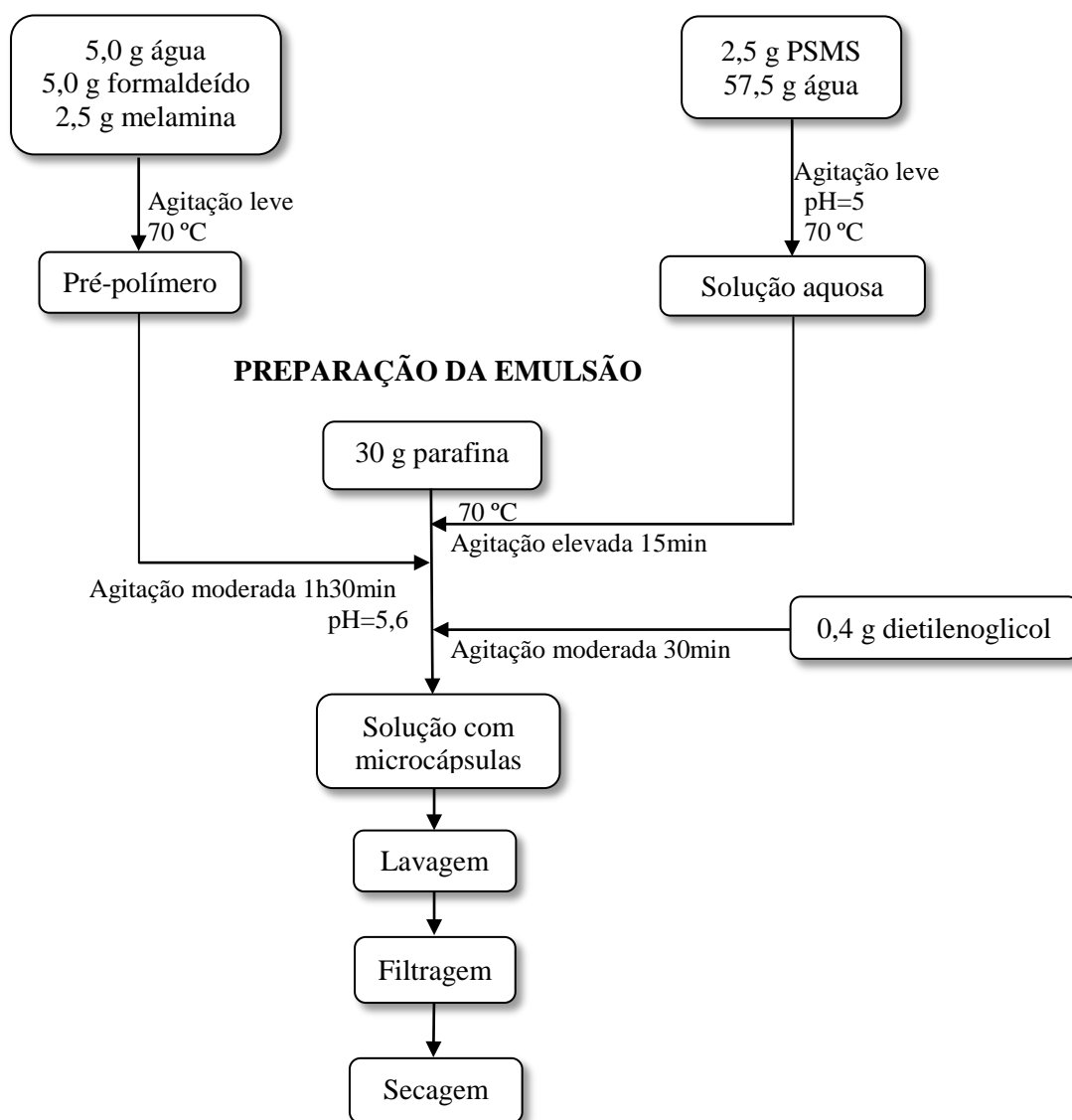
PREPARAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO**PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA**

Figura 4. Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas de parafina comercial.

Para a avaliação primária das microcápsulas com relação a sua morfologia e para verificar o bom andamento da síntese, durante o processo de obtenção retirou-se amostras ainda em solução em tempos diferentes, e usou-se um microscópio óptico para analisá-las. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 5. As amostras foram retiradas em 15min e 30min de síntese, apresentadas por Figura 5a e 5b respectivamente.

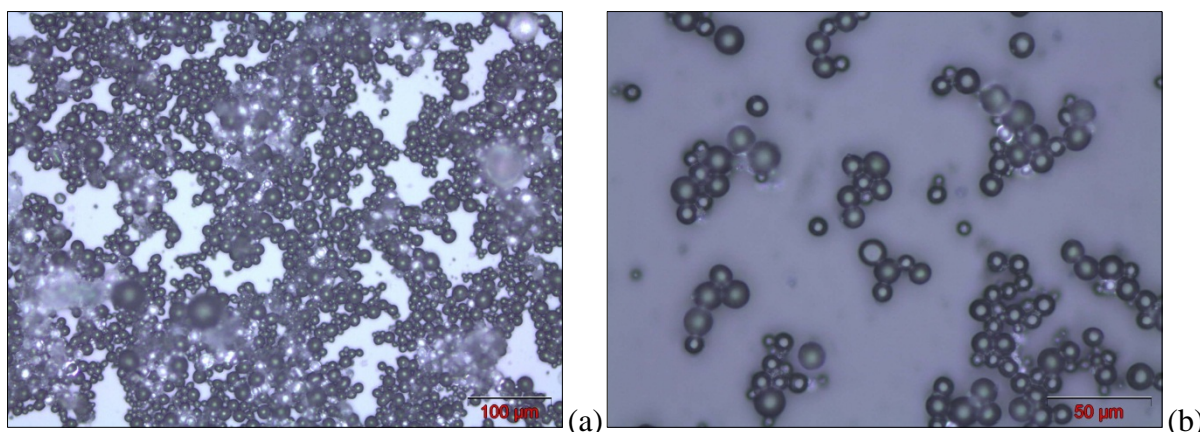


Figura 5. Imagens das microcápsulas utilizando microscopia óptica. (a) 15min e (b) 30min.

Verificou-se a presença de estruturas esféricas regulares bem estruturadas, com superfície global distinta e uniforme, a distribuição dos diâmetros das micropartículas é relativamente uniforme e algumas estruturas não encapsuladas podem ser visualizadas. O bom andamento da síntese pode ser confirmado já que há formação de estruturas esféricas em 15min (Figura 5a) e as estruturas se mantêm em 30min (Figura 5b).

Para a avaliação dos parâmetros morfológicos e tamanho das microcápsulas de parafina comercial após sua obtenção, filtragem, lavagem e secagem, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura. As imagens estão apresentadas na Figura 6.

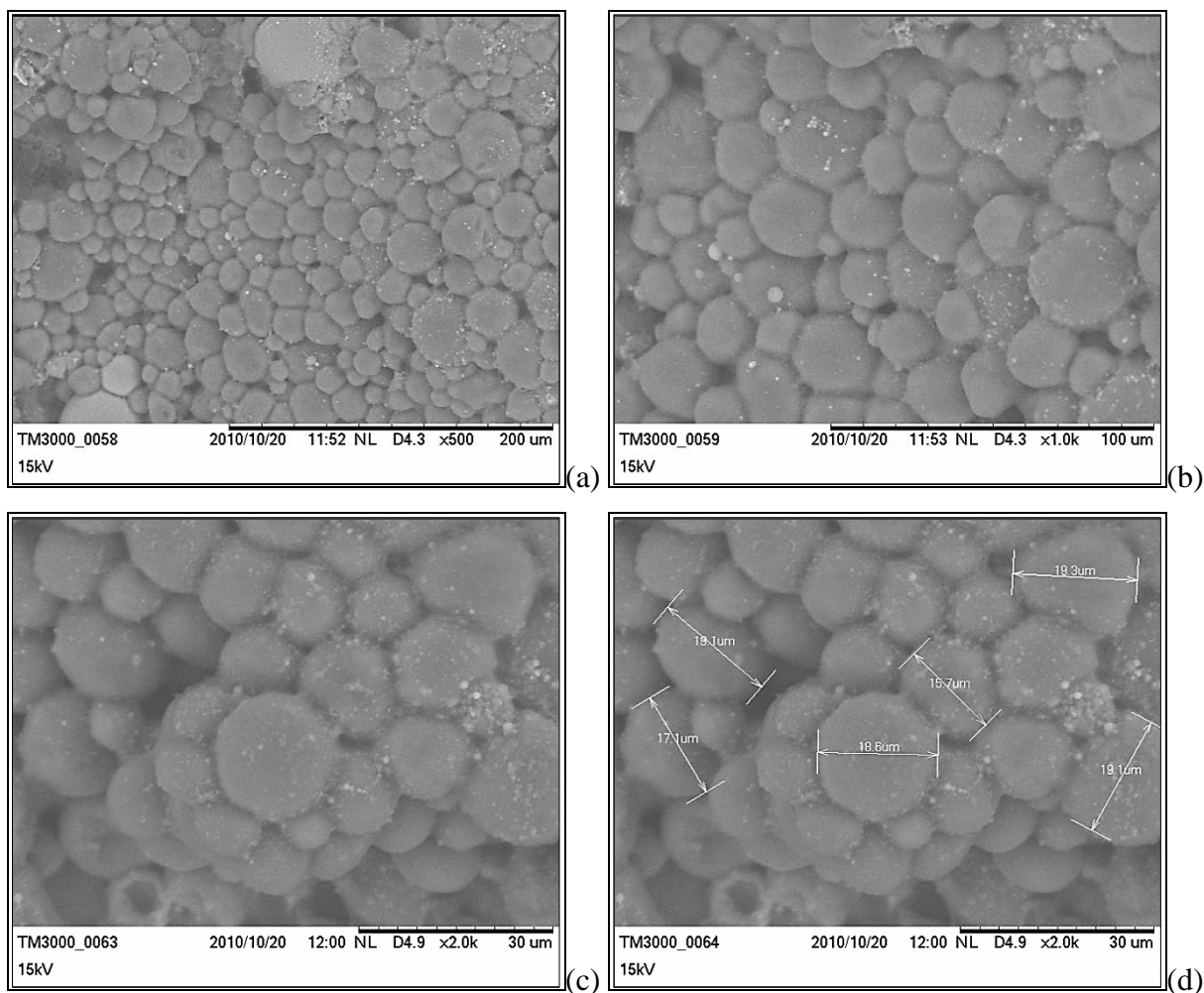


Figura 6. Imagens com microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas com diferentes magnificações. Parâmetros de operação: (a) X500, (b) X1.000, (c) X2.000 e (d) X2.000 com medidas dos diâmetros.

As imagens mostram a estrutura superficial das micropartículas com invólucro de resina melamina-formaldeído na proporção 1:2. A Figura 6a revela que a superfície das microcápsulas é esférica e a maior parte das micropartículas apresenta formato global regular. Na Figura 6b percebe-se que nem toda parafina foi encapsulada completamente e que nem toda resina recobriu o material de núcleo absolutamente, como pode ser visualizado melhor na Figura 6c, pequenas partículas entre as microcápsulas são reveladas. O que justifica a parafina sobrenadante não encapsulada encontrada na solução final. Provavelmente esse não encapsulamento parcial ocorreu devido ao excesso de parafina comparado com a quantidade de resina disponível para recobrir todo o material de núcleo, e também a uma pequena parte do pré-polímero de melamina-formaldeído ter polimerizado antes de efetivar o recobrimento da parafina comercial. A Figura 6d revela o diâmetro médio das microcápsulas variando

principalmente entre 15-20 μm , a superfície geral das microcápsulas é regular e lisa, e protege o PCM parafínico do ambiente externo.

O resultado apresentado em MEV caracteriza o ponto de tomada de decisão para início da etapa efetiva, onde ocorre a obtenção das microcápsulas de eicosano. Na etapa exploratória conseguiu-se obter microcápsulas esféricas, com morfologia e diâmetros regulares, e os parâmetros para obtenção de microcápsulas de parafina comercial foram definidos. Para a etapa efetiva, foram utilizados e ajustados os parâmetros definidos na etapa exploratória.

4.2 Etapa efetiva - eicosano

Para a definição dos parâmetros utilizados e a definição da melhor síntese das microcápsulas de eicosano, partiu-se dos valores utilizados na melhor síntese de parafina comercial (Exp 10). Também para o eicosano foram realizados dez procedimentos experimentais, detalhados na Tabela 2. No primeiro experimento denominado Exp 11 utilizou-se 1,67 g de melamina e 3,34 g de formaldeído. As quantidades foram gradualmente aumentadas até finalmente atingir 2,5 g e 5 g respectivamente, pois a quantidade inicial de resina M-F demonstrou-se insuficiente para microencapsular todo o material de núcleo, resultando em grande quantidade de eicosano não microencapsulado. De maneira paralela verificou-se que na Exp 11 a quantidade de PSMS era insuficiente para a microencapsulação, a microencapsulação simplesmente não ocorria. Os valores foram testados até enfim encontrar o valor adequado de 9,6 g que permitiu que a microencapsulação ocorresse. Segundo a bibliografia utilizada para a realização desse estudo, verificou-se que a solução microencapsulante necessita ter seu pH ajustado para 9 para assinalar o final da reação, parâmetro testado e validado a partir da Exp 14, o que resulta em microcápsulas menos aglomeradas e mais fáceis de filtrar, lavar e secar.

O fluxograma com os passos para a melhor síntese das microcápsulas de eicosano, Exp 20, está apresentado na Figura 7.

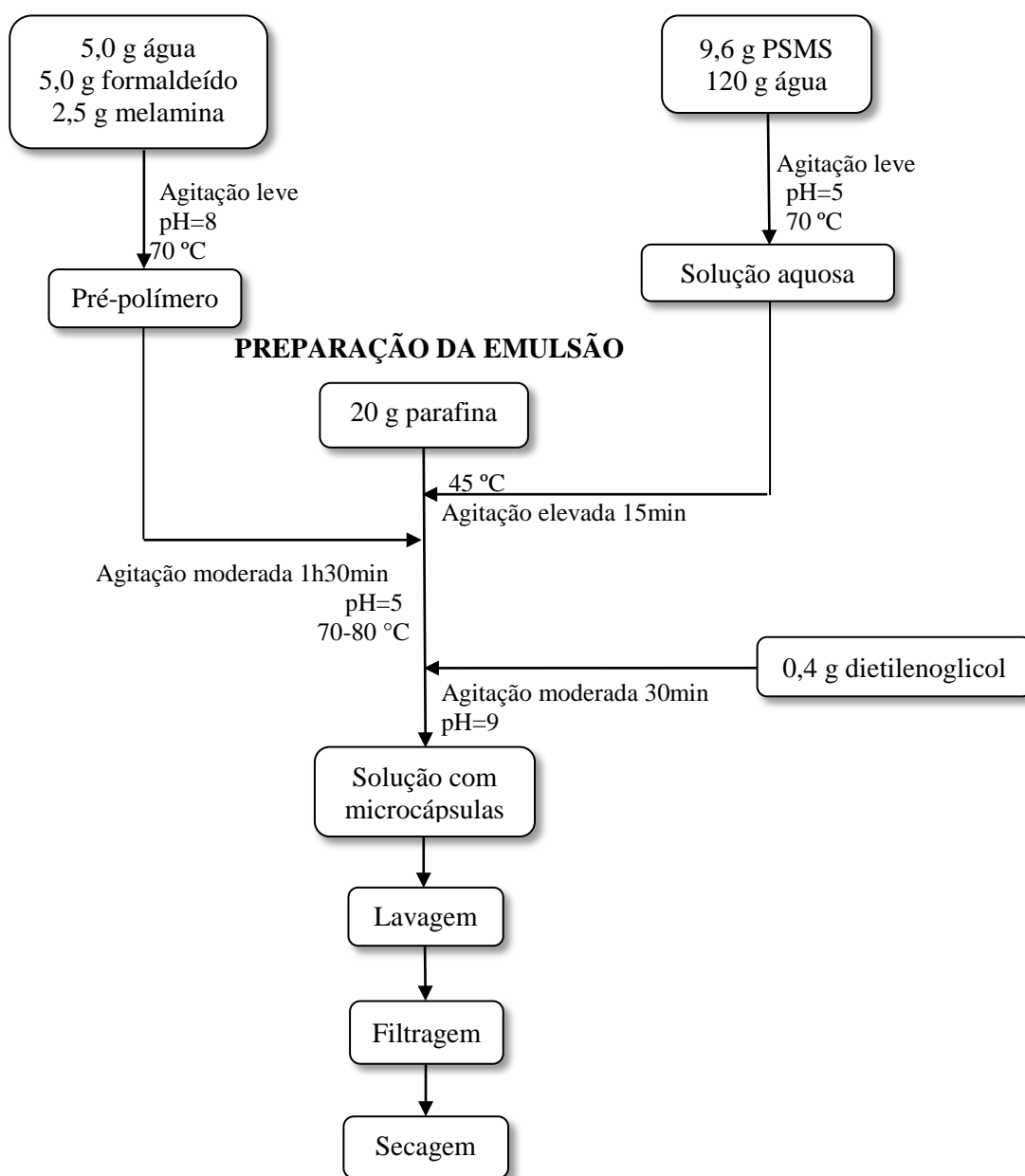
PREPARAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO**PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA**

Figura 7. Fluxograma da síntese de obtenção das microcápsulas de eicosano.

Para a avaliação primária das microcápsulas de eicosano com relação a sua estrutura durante o processo de obtenção, utilizando as micropartículas ainda em solução, ou seja, a amostra úmida, um microscópio óptico foi utilizado e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 8.

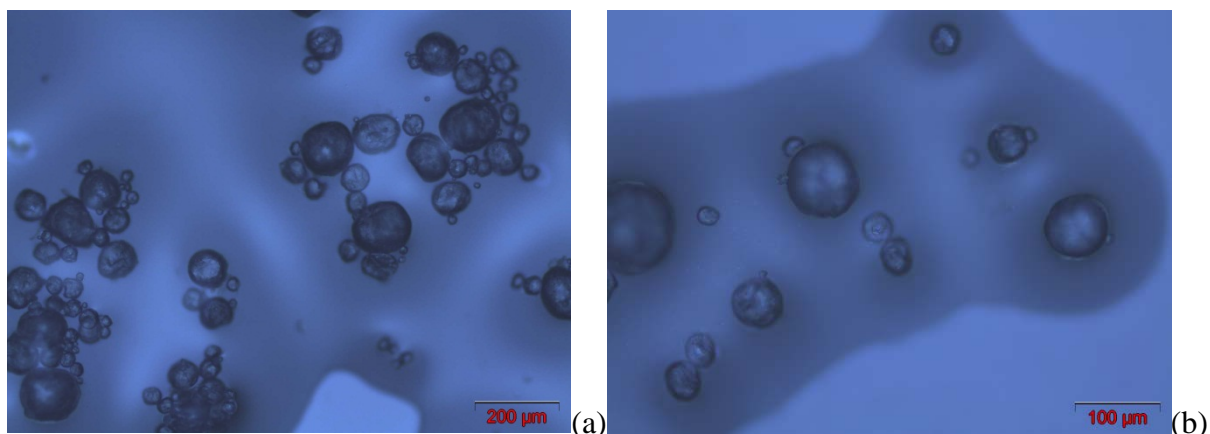


Figura 8. Imagens das microcápsulas utilizando microscopia óptica. (a) 20min e (b) 40min.

A Figura 8 apresenta momentos diferentes do processo de obtenção das microcápsulas durante a formação das micropartículas. Verificou-se a presença de estruturas esféricas regulares bem estruturadas durante a síntese de obtenção das microcápsulas em 20min (Figura 8a), com superfície global distinta e uniforme, a distribuição dos diâmetros das micropartículas é relativamente uniforme e algumas estruturas não encapsuladas podem ser visualizadas. A Figura 8b apresenta as microcápsulas aos 40min durante o processo de obtenção, onde as características apresentadas são similares ao momento registrado na Figura 8a, o que comprova que a síntese de obtenção das microcápsulas está com os parâmetros experimentais corretos já que as características das microcápsulas se mantem ao longo da síntese de obtenção.

Para a avaliação dos parâmetros morfológicos e tamanho das microcápsulas de eicosano após sua obtenção, filtragem, lavagem e secagem, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura. As imagens registradas são apresentadas na Figura 9.

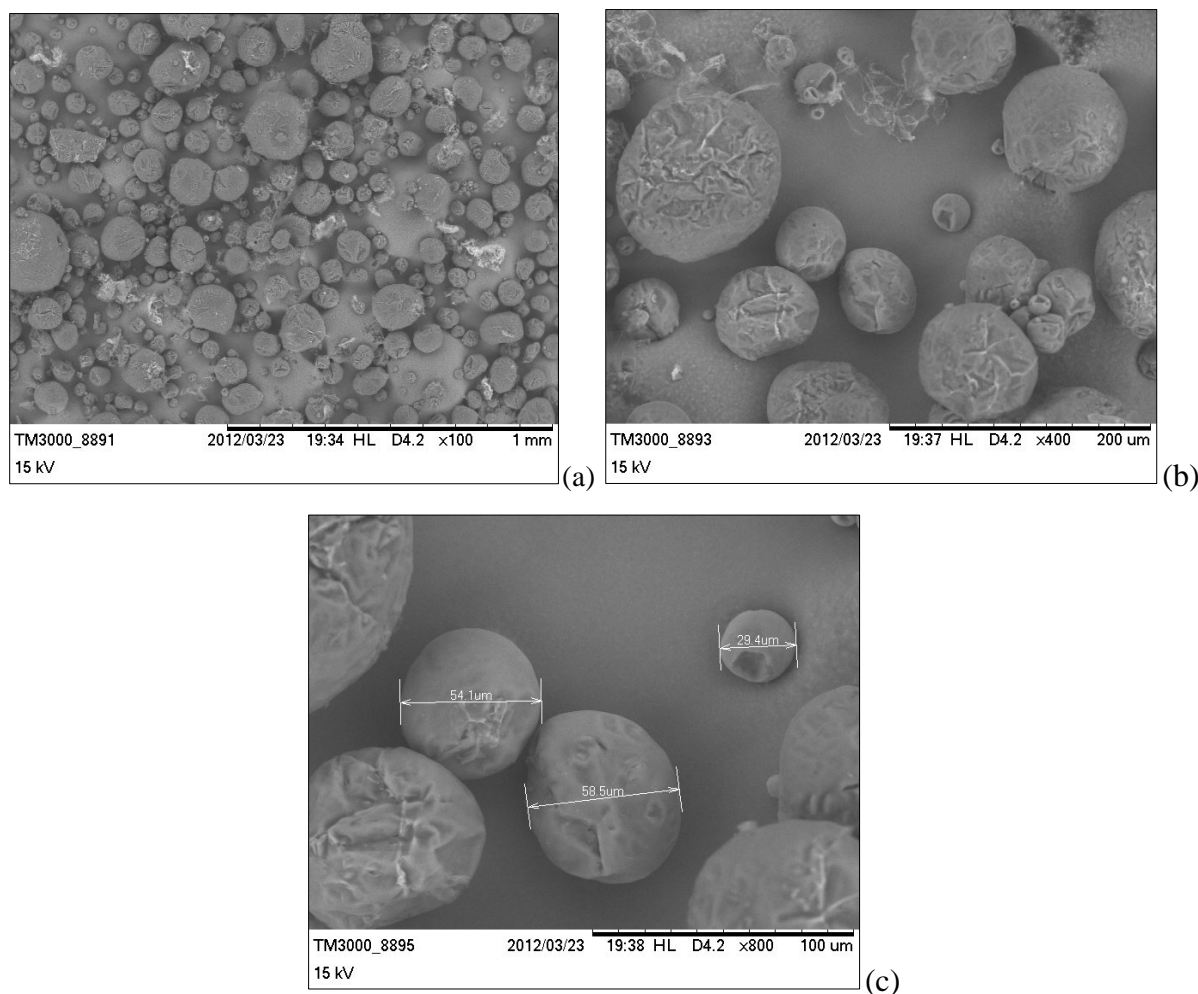


Figura 9. Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas com diferentes magnificações. Parâmetros de operação: (a) X100, (b) X400 e (c) X800 com medidas dos diâmetros das microcápsulas.

As imagens mostram a estrutura superficial das micropartículas de eicosano com invólucro de resina melamina-formaldeído na proporção 1:2 que protegem o núcleo do ambiente externo. A Figura 9a mostra que a maior parte das micropartículas apresenta formato global esférico regular com granulometria variável. Na Figura 9b percebe-se que nem todo eicosano foi encapsulado completamente, o que justifica a resina decantada encontrada na solução final. Provavelmente esse não encapsulamento parcial ocorreu devido ao pré-polímero de melamina-formaldeído ter polimerizado antes de efetivar o recobrimento de todo material de núcleo. Ainda na Figura 9b pode-se visualizar que a superfície das microcápsulas é levemente irregular, fato que pode estar ligado a velocidade de agitação da emulsão encapsulante como afirmam Fan e Zhou (2010). Segundo os autores, a velocidade de agitação tem influência na superfície resultante das microcápsulas, ou seja, velocidades maiores resultam em superfícies lisas. Contudo deve-se ter em conta que o equipamento utilizado para a agitação mecânica na obtenção das microcápsulas é limitado e apresenta trepidação em altas

rotações por minuto, o que dificulta manter a agitação constante e pode ter resultado em microcápsulas com diâmetros diferentes. Ainda, o aparecimento de superfície irregular das microcápsulas pode também ter ocorrido devido ao surfactante utilizado não diminuir suficientemente a tensão superficial da micropartícula. A Figura 9c revela o diâmetro de algumas microcápsulas variando entre 30-60 μm .

Utilizou-se um granulômetro a laser para determinação do diâmetro médio das microcápsulas e da faixa de diâmetros presente. O histograma está apresentado na Figura 10.

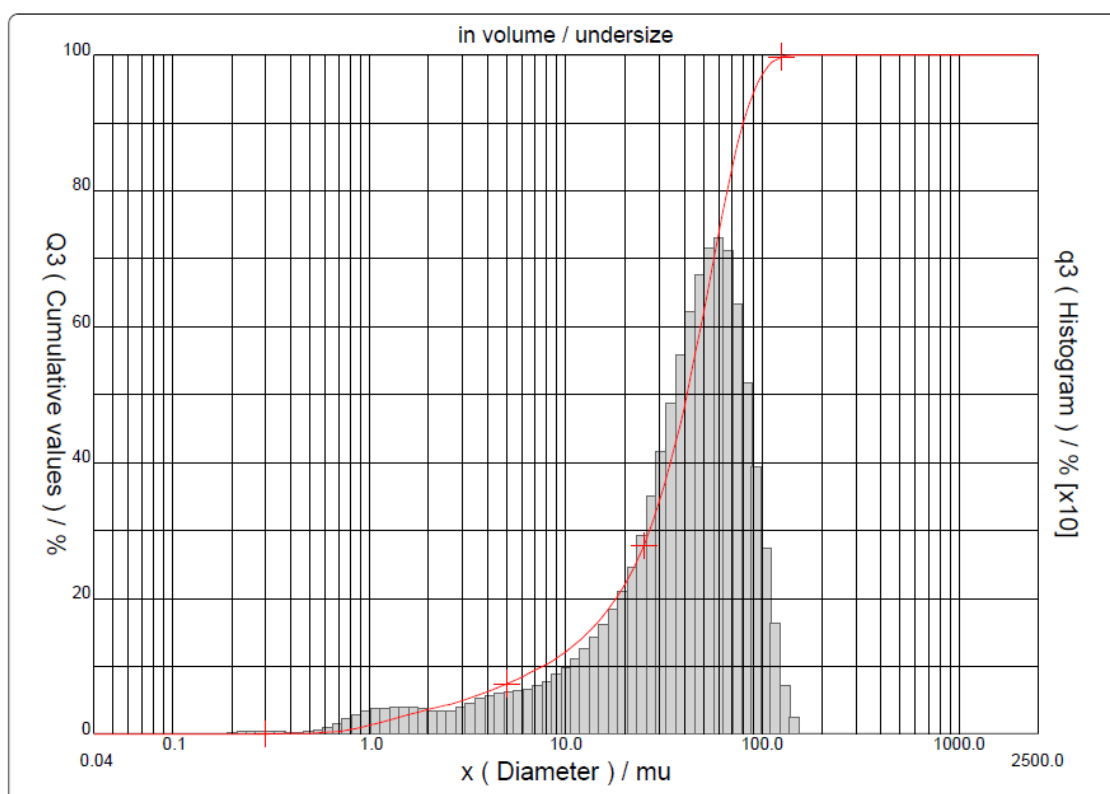


Figura 10. Histograma mostrando a curva de distribuição do tamanho de partículas em porcentagem em volume.

O tamanho médio de partícula é calculado com relação a todo o intervalo de tamanhos de partículas medido no granulômetro, diferente da distribuição que demonstra as faixas de concentração de certos tamanhos de partículas.

Através da Figura 10, é possível determinar que há uma distribuição ampla das partículas que varia de aproximadamente 7-110 μm , com diâmetro médio de 43,38 μm . A razão para a existência dessa variada granulometria provavelmente tem a ver com a cinética da síntese de microencapsulação. Segundo Hwang et al. (2006), elevadas velocidades de agitação resultam em microcápsulas de menor tamanho, contudo conforme já exposto, o equipamento disponível para proceder com a agitação mecânica da emulsão encapsulante é

limitado e apresenta trepidação em elevadas velocidades, o que pode ter resultado em micropartículas com diferentes tamanhos. A ampla granulometria não interfere na inserção das microcápsulas nas espumas de PU, pois o dimensional das células de PU é consideravelmente maior do que as maiores microcápsulas, o que permite acondicionar todos os tamanhos das partículas. Conclui-se também que essa ampla faixa de granulometria não influencia no comportamento térmico geral das microcápsulas, pois o que importa nesse estudo é a quantidade total de eicosano microencapsulado independente do tamanho das microcápsulas, considerando que as partículas sejam menores do que as células de PU.

A análise de FT-IR do invólucro de resina M-F, do eicosano puro e da microcápsulas de eicosano estão apresentados na Figura 11.

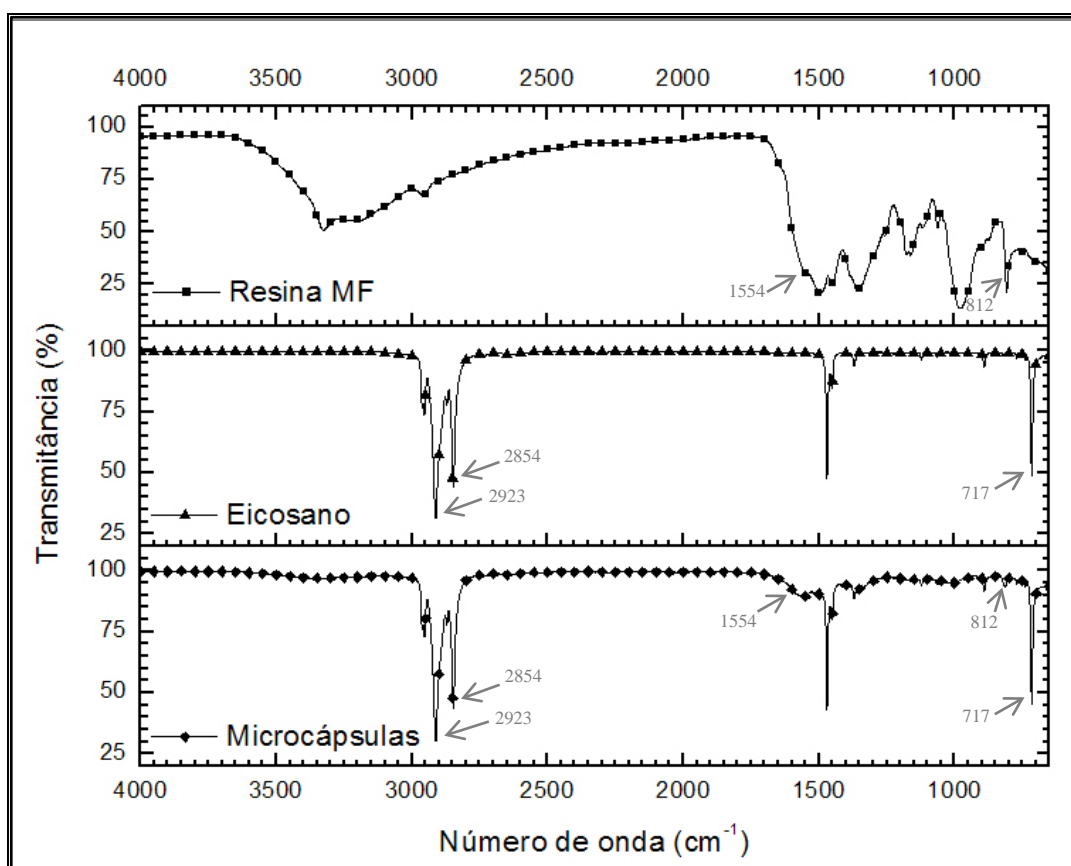


Figura 11. Espectros obtidos através de análise FT-IR. (a) resina M-F, (b) eicosano e (c) microcápsulas.

Os múltiplos picos com forte absorção encontrados a aproximadamente 2923 e 2854 cm^{-1} nos espectros do eicosano e das microcápsulas estão associados com a absorção dos grupos alifáticos C-H e o pico observado em 717 cm^{-1} está associado com a absorção do grupo alifático CH_2 . Os picos característicos dos grupos alifáticos do eicosano em aproximadamente 2923 e 2854 cm^{-1} podem ser observados no espectro das microcápsulas,

indicando que o eicosano foi microencapsulado sem reagir com a resina M-F. Adicionalmente no espectro da resina M-F os picos 1554 e 812 cm^{-1} correspondem a vibração do anel triazina da resina M-F. Os picos característicos da resina M-F encontrados a aproximadamente 1554 e 812 cm^{-1} podem ser observados no espectro das microcápsulas, indicando que o eicosano foi encapsulado pela resina M-F, no entanto esses picos apresentam absorção fraca no espectro das microcápsulas o que também indica que a quantidade de resina M-F é baixa, ou seja, que o invólucro da microcápsula é pouco espesso.

De acordo com a Análise Termogravimétrica, apresentada na Figura 12 onde visualizam-se os termogramas da resina M-F, do eicosano e das microcápsulas. Pode-se observar que a massa residual do material decresce com o aumento da temperatura, conforme esperado devido a degradação do material.

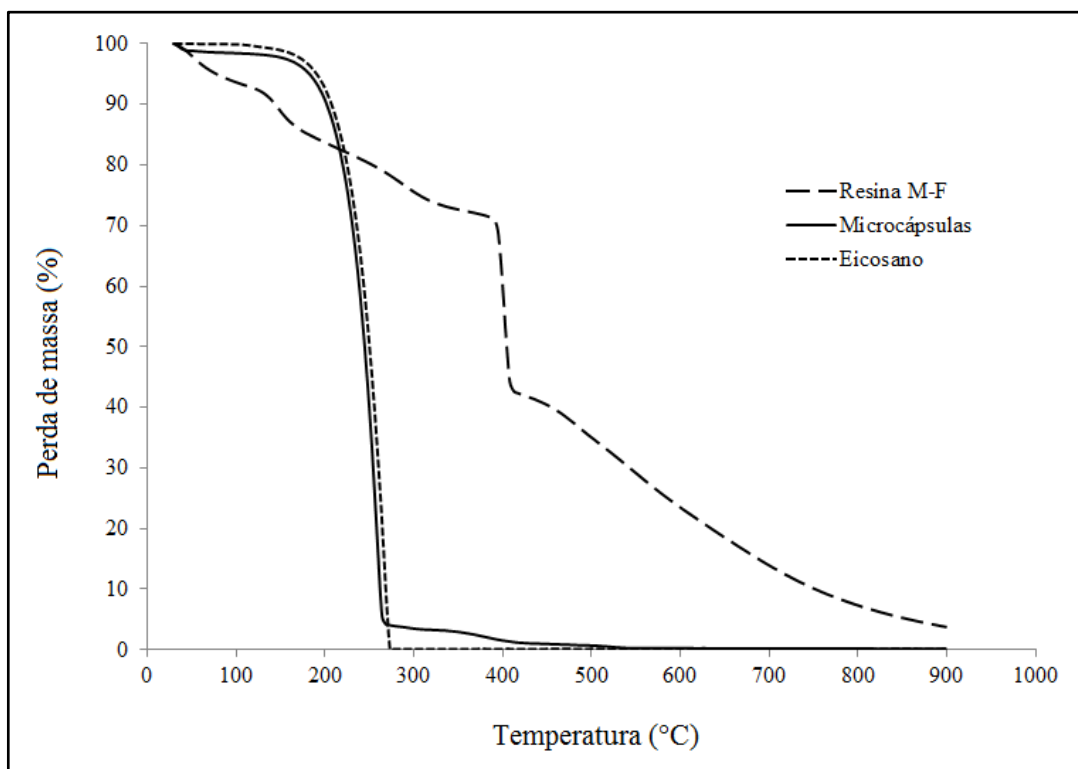


Figura 12. Termograma TGA da resina M-F, eicosano e microcápsulas.

No termograma da resina M-F, há dois momentos iniciais com pequena perda de massa, próximo a 50 °C e 135 °C, o que pode estar associado a volatilização de água, reagentes residuais e oligômeros de baixo peso molecular. Entretanto a perda significativa de massa ocorre a partir de 395 °C, devido a decomposição da resina M-F. No termograma do eicosano puro, é evidenciado que o processo de perda de massa inicia a aproximadamente 180°C e termina em 270°C em uma única etapa, o que corresponde a degradação do eicosano.

Contudo, a temperatura em que inicia a perda significativa de massa do eicosano é muito menor do que a da resina M-F, indicando que a estabilidade térmica da resina M-F é muito melhor do que a do eicosano, o que justifica microencapsular o eicosano com resina M-F para proteger o núcleo. O termograma das microcápsulas evidencia dois momentos onde ocorre perda de massa significativa iniciando em 180 °C e 285 °C, respectivamente. A perda de massa no primeiro momento, em 180 °C, é de 95 %, o que pode ser atribuído a degradação do eicosano e alguns reagentes residuais, indicando que os invólucros das microcápsulas foram quebrados e o eicosano teve sua evaporação iniciada. No segundo momento, em 285 °C, a perda de massa é de 5 %, que corresponde a decomposição da resina M-F, ou seja, dos invólucros quebrados e vazios. A temperatura da perda de massa de resina M-F nas microcápsulas é menor do que a resina pura. A perda de massa das microcápsulas é levemente menor do que a do eicosano puro porque há menos eicosano. O percentual de 95 % da massa das microcápsulas corresponde ao eicosano e 5 % corresponde a resina M-F, ratificando que a microcápsula possui um invólucro pouco espesso. Esse invólucro com espessura fina é adequado para as microcápsulas de eicosano a que se propõe esse estudo, pois quanto maior a quantidade total de eicosano presente nas microcápsulas, maior será o armazenamento térmico e conseqüentemente a absorção ou liberação de energia na forma de calor pelas microcápsulas será maior.

As propriedades térmicas das microcápsulas e do eicosano puro, apresentadas na Figura 13, foram determinadas utilizando um calorímetro. A amplitude do pico endotérmico é proporcional ao calor de fusão do material, a pressão constante.

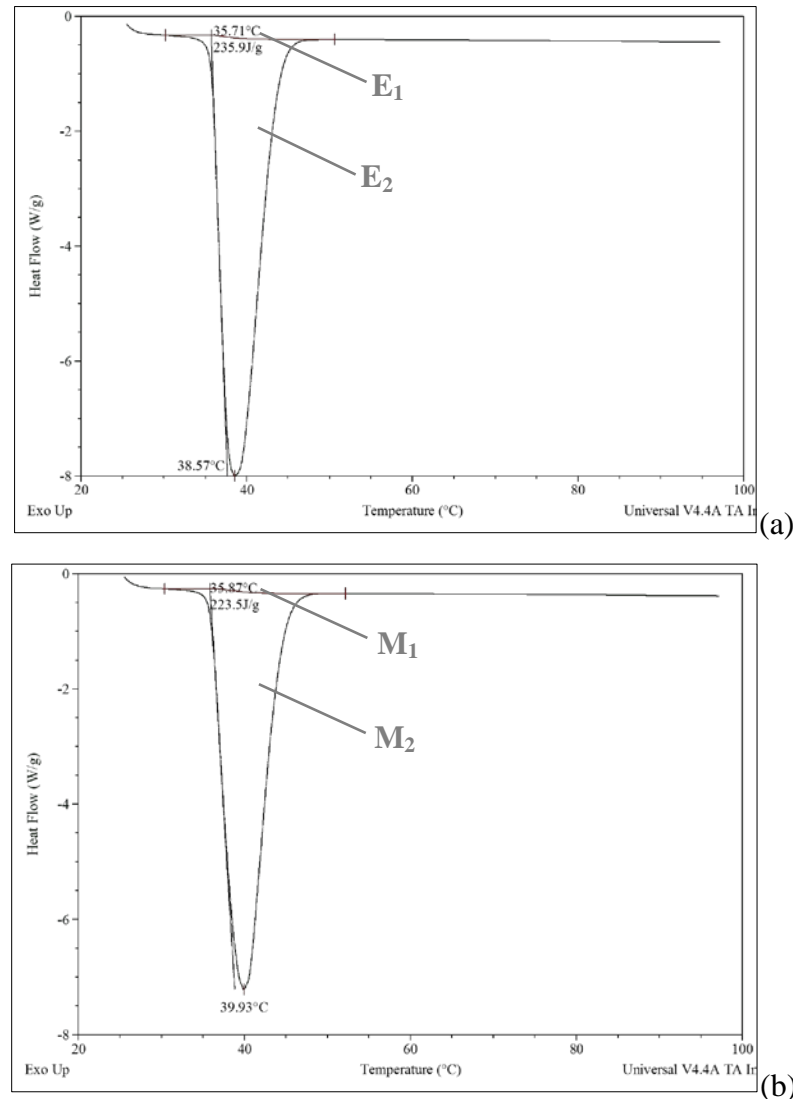


Figura 13. Curvas DSC. (a) eicosano puro e (b) microcápsulas.

A Figura 13a apresenta a curva do DSC para o eicosano puro, onde a temperatura na qual ocorre a mudança de fase do PCM é de 35,71 °C correspondente ao ponto E₁. A área do pico endotérmico representada por E₂ corresponde ao calor de fusão do eicosano durante o processo de mudança de fase, no valor de 235,9 J/g o que está de acordo com Nayak et al. (2006) que afirma que o calor de fusão do eicosano é de aproximadamente 241 J/g. Na Figura 13b, as microcápsulas compostas por eicosano como núcleo e invólucro de melamina-formaldeído possuem temperatura de mudança de fase de 35,87 °C representada pelo ponto M₁. As microcápsulas possuem calor de fusão menor do que o eicosano puro, valor representado por M₂ correspondente a 223,5 J/g. A investigação utilizando DSC mostra que o invólucro de melamina-formaldeído da microcápsula não afeta a temperatura de amolecimento do eicosano microencapsulado. Segundo Nayak et al. (2006) o calor específico do eicosano é aproximadamente 2 J/g°C, sendo que o calor específico de um material

corresponde a quantidade de calor necessária para que esse material aumente sua temperatura em 1 °C. Com isso é possível observar que mesmo o eicosano estando microencapsulado, ele possui propriedades térmicas similares ao eicosano puro, o que está associado ao invólucro pouco espesso da microcápsula. Conclui-se então que microencapsular o eicosano com um invólucro de M-F pouco espesso é adequado, pois além do invólucro não reagir com o núcleo, fato primordial na microencapsulação, este não diminui a capacidade térmica do eicosano.

A eficiência do efeito térmico das espumas de poliuretano incorporadas com microcápsulas de eicosano e resina M-F foi avaliada utilizando um termógrafo conforme Figura 14. A análise térmica foi realizada para avaliar o efeito termorregulador do eicosano após a impregnação das espumas com os materiais. Os oito corpos de prova apresentados na Figura 14 estão caracterizados como segue.

D28-X e D45-X: corpos de prova com densidades de 28 kg/m³ e 45 kg/m³ respectivamente, impregnados apenas com partículas de resina M-F. Após a impregnação, os corpos de prova D28-X e D45-X resultaram respectivamente em 7,7% e 10,5 % (p/p) de resina M-F, conforme Tabela 3.

D28-0 e D45-0: corpos de prova estão sem resina M-F e sem microcápsulas.

D28-1 e D45-1: corpos de prova contendo as microcápsulas apenas na superfície da espuma. O percentual de microcápsulas é de 7,8 % e 4,2 % (p/p) respectivamente, conforme Tabela 3.

D28-2 e D45-2: corpos de prova inteiramente impregnados com microcápsulas, com 66,8 % e 47,7 % (p/p) de microcápsulas, respectivamente, mostrado na Tabela 3.

| Corpo de prova | Peso antes impregnação (g) | Peso após impregnação (g) | Material impregnado (%p/p) |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| D28-X | 2,18 | 2,32 | 7,7 % |
| D28-0 | 2,24 | 2,24 | 0 |
| D28-1 | 2,26 | 2,44 | 7,8 % |
| D28-2 | 2,28 | 6,88 | 66,8 % |
| D45-X | 3,14 | 3,51 | 10,5 % |
| D45-0 | 3,18 | 3,18 | 0 |
| D45-1 | 3,20 | 3,34 | 4,2 % |
| D45-2 | 3,20 | 6,12 | 47,7 % |

Tabela 3. Corpos de prova de espumas de PU antes e após impregnação.

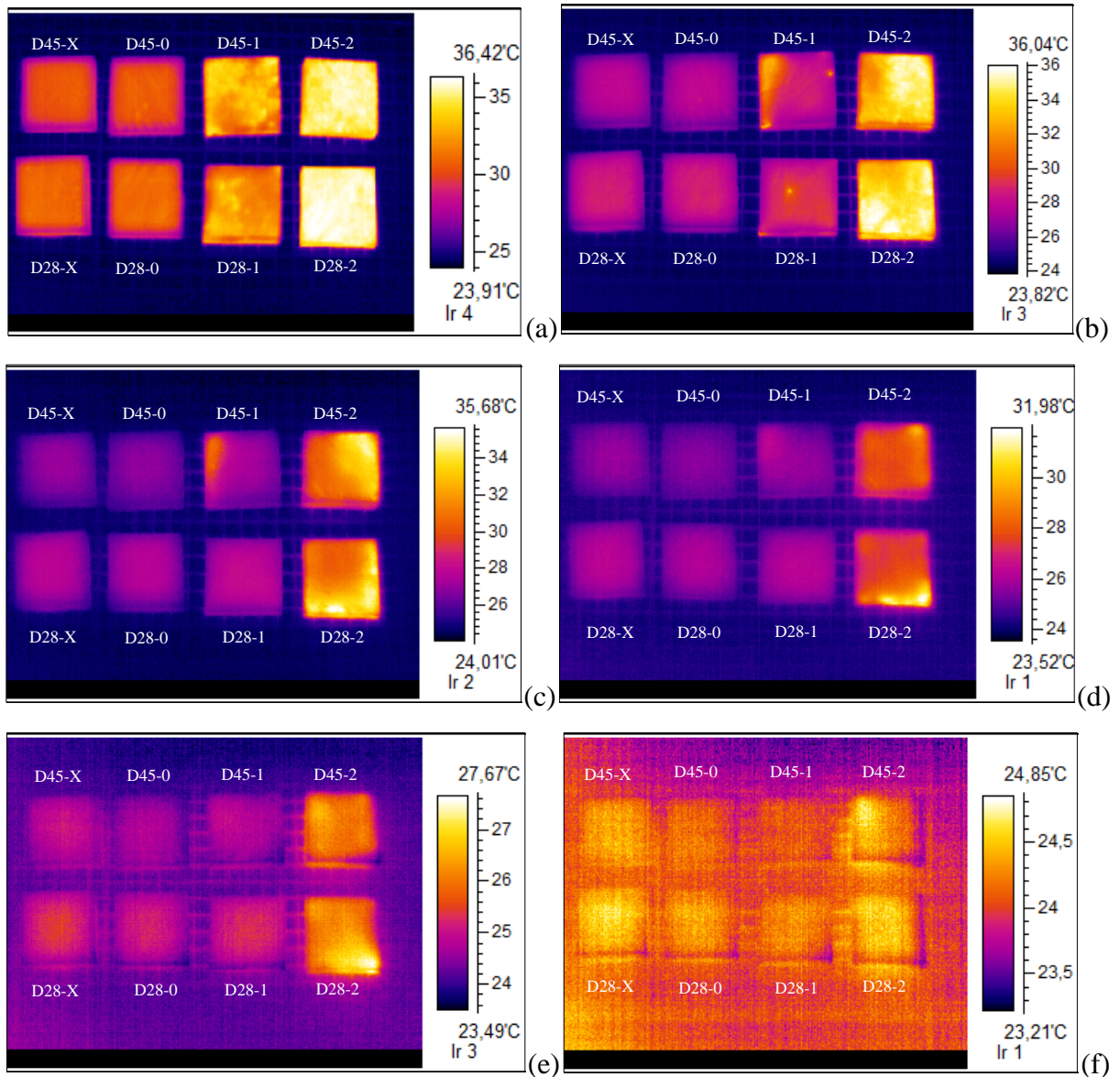


Figura 14. Comparação das imagens termais dos corpos de prova de espumas de PU de diferentes densidades, pré aquecidas e resfriadas em tempos diferentes. (a) aquecida por 12min a 40 °C (b) após resfriar 2min, (c) após resfriar 4min, (d) após resfriar 6min, (e) após resfriar 10min, (f) após resfriar 12min.

Os oito corpos de prova, quatro de cada densidade nas quatro diferentes situações descritas previamente, foram aquecidos em estufa por 12min a 40 °C, temperatura próxima a qual onde ocorre a mudança de fase do eicosano (37 °C). O objetivo da termografia foi avaliar qualitativamente o efeito das microcápsulas e da resina M-F na matriz de PU quando estas são resfriadas até a temperatura ambiente através do registro de imagens termográficas. Foi considerando o momento inicial (zero) quando os corpos de prova foram retirados da estufa, imagem visualizada da Figura 14a. As imagens térmicas da Figura 14 mostram que as espumas impregnadas com resina M-F não armazenam calor o que comprova que o aumento da capacidade térmica do sistema é devido a adição de um PCM e não apenas ao preencher as

células da espuma de PU com um material diferente do ar. A Figura 14 também mostra que as espumas com microcápsulas resfriam mais lentamente do que as espumas sem microcápsulas, fato devido a grande quantidade de calor absorvido pelo eicosano no processo de mudança de fase, calor esse que é liberado para o meio circundante no processo de resfriamento iniciado pela temperatura de solidificação do eicosano. O efeito termorregulatório foi observado e registrado com o termógrafo após resfriamento de 2, 4, 6, 10 e 12min, nas imagens 14b, 14c, 14d, 14e e 14f respectivamente. Observou-se que os corpos de prova de densidade 28 kg/m^3 liberam energia mais lentamente do que os de densidade 45 kg/m^3 , provavelmente devido a maior quantidade de microcápsulas infiltrada entre as células das espumas. Conforme os valores apresentados na Tabela 1, os corpos de prova D28-1 e D28-2 possuem respectivamente 7,8 % e 66,8 % (p/p) de microcápsulas, quantidades maiores que as apresentadas nos corpos de prova D45-1 e D45-2, que possuem respectivamente 4,2 % e 47,7 % (p/p). Adicionalmente os corpos de prova mergulhados rapidamente na solução contendo microcápsulas possuem o comportamento parecido com as espumas sem microcápsulas, devido as microcápsulas estarem presentes em baixa quantidade e localizadas superficialmente, elas absorvem e liberam calor muito rapidamente. O efeito de liberar calor é similar ao de absorver quando a mesma quantidade de calor é referenciada. Ou seja, as espumas foram aquecidas por 12min partindo da temperatura ambiente, e levaram 12min para resfriar novamente até atingir a temperatura ambiente. Depois de comparar as espumas com e sem microcápsulas, pode-se afirmar que o efeito termorregulatório do eicosano resulta em um substancial aumento na capacidade térmica das espumas de PU, o que caracteriza uma potencial utilização das espumas contendo microcápsulas de eicosano visando o conforto térmico, resultando em uma tecnologia que possui potencial uso na tecnologia assistiva.

Para a avaliação das microcápsulas inseridas nos corpos de prova de PU, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura. As espumas de PU e as espumas de PU contendo microcápsulas estão apresentadas nas Figuras 15 e 16.

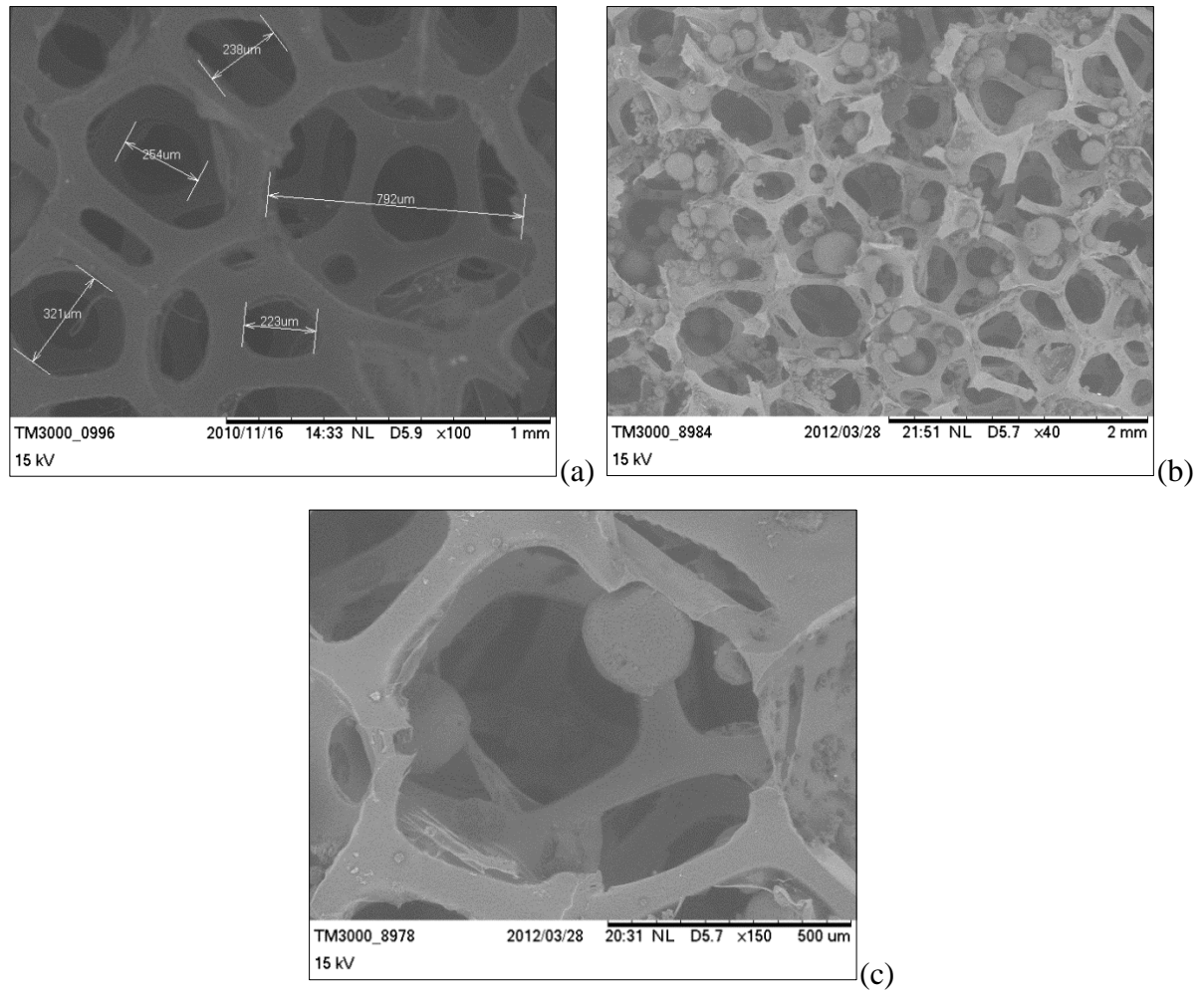


Figura 15. Imagens em MEV das espumas de PU com densidade 28 kg/m^3 . Parâmetros de operação: (a) X100, (b) X40 e (c) X150.

Na Figura 15a é possível visualizar as células da espuma de PU D28, onde o tamanho das células da espuma varia de $223\text{-}792 \text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente. Nas Figuras 15b e 15c é possível visualizar a espuma D28 impregnada com microcápsulas. Pode-se visualizar que apesar da ampla faixa granulométrica das microcápsulas, a impregnação foi realizada efetivamente, pois as microcápsulas são menores do que as células da espuma.

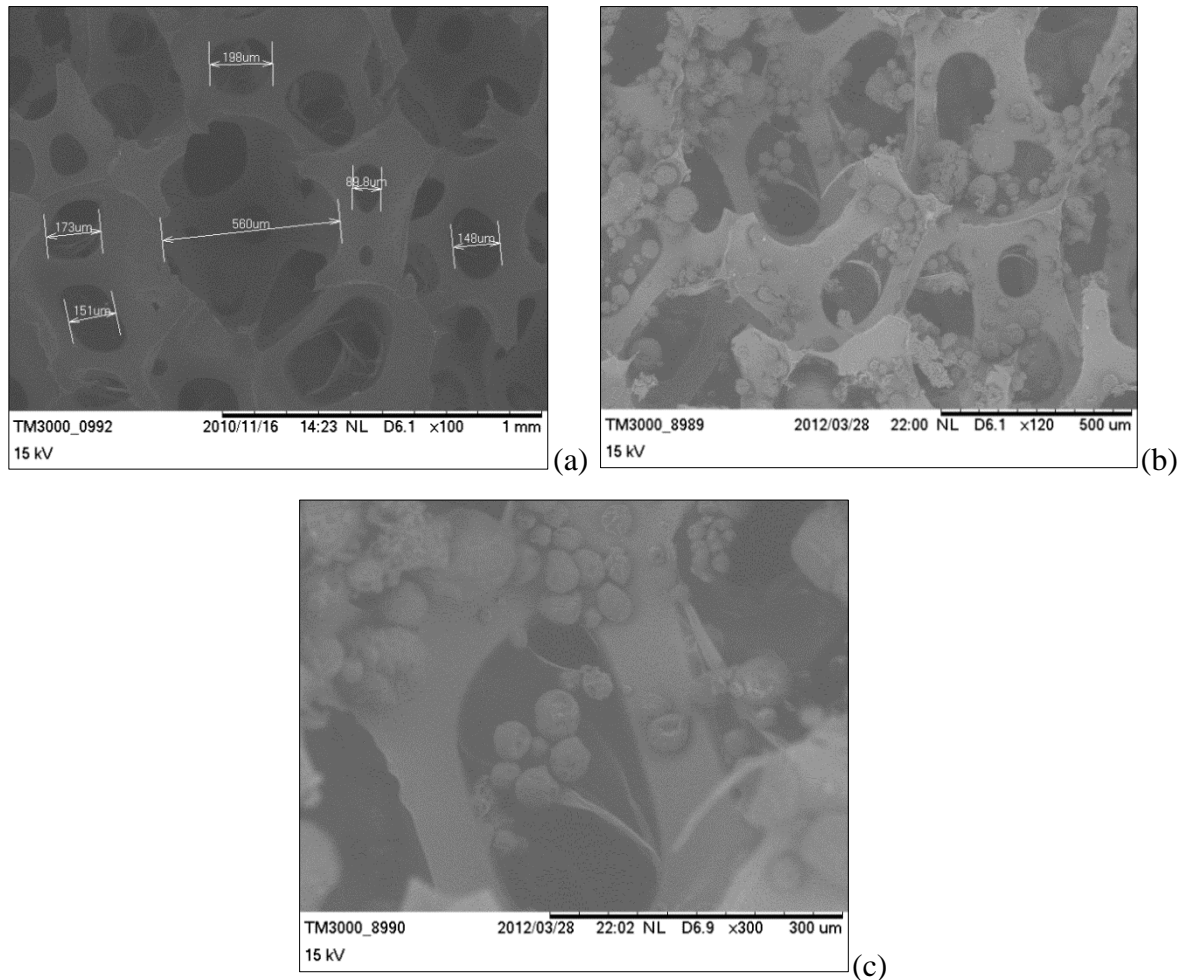


Figura 16. Imagens em MEV das espumas de PU com densidade 45 kg/m^3 . Parâmetros de operação: (a) X100, (b) X120 e (c) X300.

Na Figura 16a é possível visualizar as células da espuma de PU D45, onde o tamanho das células da espuma varia de 90-560 μm , aproximadamente. Nas Figuras 16b e 16c é possível visualizar a espuma D45 impregnada com microcápsulas. Pode-se visualizar que apesar da ampla faixa granulométrica das microcápsulas, a impregnação foi realizada efetivamente, pois as microcápsulas são menores do que as células de espuma D45. O tamanho das células da espuma D45 (Figura 16) é menor do que os tamanhos das células da espuma D28 (Figura 15). A granulometria das microcápsulas demonstra ser adequada para ambas as densidades de espuma de PU estudadas. Ainda, pode-se comprovar a microencapsulação do eicosano uma vez que as micrografias das Figuras 15 e 16 foram registradas após o ciclo térmico das espumas de PU impregnadas com microcápsulas, apresentado na Figura 14. Após o ciclo térmico verifica-se que as microcápsulas mantêm a integridade do invólucro mesmo após o núcleo de eicosano ter sido derretido e solidificado novamente.

5 CONCLUSÕES E PROPOSIÇÕES

A microencapsulação do PCM eicosano possui potencial aplicação na Tecnologia Assistiva. Quando as microcápsulas de eicosano são inseridas em espumas de PU, material normalmente utilizado, por exemplo, na confecção de assentos e encostos de cadeiras de rodas, estas conferem a espuma a capacidade de armazenar ou liberar considerável quantidade de energia na forma de calor. O armazenamento de calor das microcápsulas colabora para manter constante ou mesmo diminuir grandes extremos de temperatura no ambiente próximo das partículas, o que contribui para manter o conforto térmico de pessoas em contato com as espumas impregnadas com microcápsulas, como os cadeirantes por exemplo.

A polimerização *in-situ* é uma técnica de microencapsulação que pode ser empregada na obtenção de microcápsulas usando eicosano como núcleo e resina melamina-formaldeído como invólucro.

As técnicas usadas para a caracterização das microcápsulas obtidas envolveram análises com microscopia óptica e microscópio eletrônico de varredura (MEV) que mostraram microcápsulas esféricas regulares com superfície levemente irregular. O ensaio de granulometria mostrou uma ampla faixa de diâmetros variando de 7-110 μm e o diâmetro médio das micropartículas em 43,38 μm . A ampla granulometria mostrou não interferir na inserção das microcápsulas nas espumas de PU de 28 kg/m^3 e 45 kg/m^3 , pois o dimensional das células de PU é maior do que as maiores microcápsulas, permitindo assim acondicionar todos os tamanhos das partículas. Essa ampla faixa de granulometria não influencia negativamente o comportamento térmico das microcápsulas, pois o armazenamento energético depende da quantidade total de eicosano microencapsulado e independe do tamanho das microcápsulas. A Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) comprovou a composição química das microcápsulas pela presença dos grupos alifáticos C-H e CH_2 e do grupo funcional triazina e também mostrou um invólucro pouco espesso. Esse invólucro demonstrou ser adequado para as microcápsulas desenvolvidas nesse estudo, pois permite que o comportamento térmico das microcápsulas seja similar ao do eicosano puro não interferindo de maneira considerável nos processos de troca térmica. A Análise Termogravimétrica (TGA) mostrou que a temperatura de degradação das microcápsulas inicia em 180°C e revelou que 95% da massa da microcápsula correspondem ao eicosano e 5% correspondem a resina M-F. Essa maior quantidade de eicosano presente nas microcápsulas permite que o armazenamento térmico também seja maior e

consequentemente uma maior absorção ou liberação de energia na forma de calor pelas micropartículas. E finalmente a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que revelou um calor de fusão de 223,5 J/g para as microcápsulas.

As microcápsulas de eicosano podem ser inseridas em espumas de poliuretano (PU) com densidades 28 kg/m³ e 45 kg/m³ visando o conforto térmico de pessoas quando estão em contato com as espumas.

As espumas de PU impregnadas com microcápsulas foram analisadas por termografia e conclui-se que as microcápsulas possuem capacidade de absorver ou liberar calor do ambiente circundante e manter a temperatura constante ou ainda diminuir os extremos de temperatura ao seu redor. Esse efeito é finito, pois as microcápsulas de eicosano possuem capacidade de armazenamento máxima de 223,5 J/g, após a microcápsula absorver ou liberar essa quantidade de calor sua efetividade acaba. No entanto a microcápsula possui a capacidade de repetir vários ciclos térmicos, ou seja, após a partícula atingir seu máximo de armazenamento quando em contato com uma fonte de calor como a pele humana, por exemplo, a mesma irá liberar essa quantidade de energia no momento que não estiver em contato com a fonte de calor. Podendo assim iniciar um novo ciclo térmico e voltar a manter a temperatura ao seu redor constante. Convém destacar que as espumas com microcápsulas contribuem por um determinado período de tempo ao conforto térmico de uma pessoa que esteja em contato com a mesma, enquanto uma espuma sem microcápsulas não possui essa característica. A utilização da tecnologia é válida no sentido de proporcionar conforto térmico e diminuição das oscilações de temperatura, mesmo que por um período determinado de tempo, comparado com um material que não oferece as mesmas características como uma espuma sem microcápsulas.

A contribuição desse trabalho para o design é mostrar como as interfaces multidisciplinares podem convergir com êxito no design de produto visando soluções inovadoras para a comunidade em geral. O trabalho oportuniza o desenvolvimento de novos produtos que podem ser utilizados para o bem estar humano, capaz de assegurar maior conforto e amenizar dificuldades do dia a dia. Ainda, oferece material e dados técnicos que fomentam a inovação para trabalhos futuros.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se incluir os seguintes temas:

- i) Avaliar as propriedades mecânicas das microcápsulas e das espumas de PU impregnadas com microcápsulas, para validar seu uso em assentos de cadeiras de rodas;
- ii) Avaliar quantos ciclos térmicos as microcápsulas suportam usando uma câmara climática;
- iii) Aprimorar o processo de obtenção de microcápsulas para que resulte em um invólucro mais espesso;
- iv) Testar outros surfactantes;
- v) Aplicar as microcápsulas em assentos de cadeiras de rodas e avaliar seu desempenho térmico quando em contato com o corpo humano;
- vi) Avaliação dos custos das espumas de PU com microcápsulas.

6 REFERÊNCIAS

ACHARYA G., SHIN C.S., MCDERMOTT M., MISHRA H., PARK H., KWON I.C., PARK K. The hydrogel template method for fabrication of homogeneous nano/microparticles. **Journal of Controlled Release** 141 (2010) 314–319.

ADAMS, R.C., Daniel A.N., MC CUBBIN D., RULLMAN L. **Jogos, esportes e exercícios para o deficiente físico**. São Paulo, SP, Manole, 3.ed. 461p. 1985.

AISSAOUI, R.; KAUFFMANN, C.; DANSEREAU, J.; DE GUISE, J. A. Analysis of pressure distribution at the body-seat interface in able-bodied and paraplegic subjects using a deformable active contour algorithm. **Medical Engineering & Physics**, v. 23, n. 6, p. 359-367, 2001.

ALKAN C., SARI A., KARAIPEKLI A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-eicosane as novel phase change material for thermal energy storage. **Energy Conversion and Management** 52 (2011) 687–692.

ALONSO D., GIMENO M., SEPÚLVEDA-SÁNCHEZ J.D., SHIRAI K. Chitosan-based microcapsules containing grapefruit seed extract grafted onto cellulose fibers by a non-toxic procedure. **Carbohydrate Research** 345 (2010) 854–859.

AQUILANO M., SALATINO C., CARROZZA, M.C., Assistive technology: a new approach to evaluation. **Proceedings of the 2007 IEEE 10th International Conference on Rehabilitation Robotics**. June 12-15, Noordwijk, The Netherlands. 2007

ASHRAE Handbook. **Fundamentals, American Society of Heating, Refrigeration and Air**. Conditioning Engineers, Atlanta, 1989.

ASSISTIVA. **Portal Nacional de Tecnologia Assistiva: Catálogo Nacional de Produtos de Tecnologia Assistiva**. Disponível em: <<http://www.assistiva.org.br/catalogo>>. Acesso em: 09 out. 2010.

AGYENIM F., HEWITT N., EAMES P., SMYTH M. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 14 (2010) 615–628.

BARBOSA FILHO A.N., CARVALHO L.L., ROCHA S.P.V., TAVARES J.P.S., Otimização de uma cadeira de rodas popular numa perspectiva de tecnologia apropriada. XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção ENEGEP, Curitiba, PR, 23 a 25 de outubro de 2002.

BERSCH, R. Introdução à tecnologia assistiva. CEDI • Centro Especializado em Desenvolvimento Infantil, Porto Alegre, RS, 2008. Disponível em: www.assistiva.com.br/Introducao%20TA%20Rita%20Bersch.pdf. Acesso em: 08 out. 2010.

BORREGUERO A.M., VALVERDE J.L., PEIJS T., RODRÍGUEZ J.F., CARMONA M. Characterization of rigid polyurethane foams containing microencapsulated Rubitherm[®]RT27 - Part I. **J Mater Sci** 45 (2010)4462–4469.

BRIENZA, D. M.; CHEN-TSE, L.; KARG, P. E. A method for custom-contoured cushion design using interface pressure measurements. **Rehabilitation Engineering**, IEEE Transactions on, 7:1 (1999) 99-108.

CANEVAROLO JR., S.V. (Ed.) **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber editora. São Paulo. 2004.

CAO X., LEE L.J. WIDYA T., MACOSKO C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. **Polymer** 46 (2005) 775–783.

CARDOSO I, GOMES J.R. The application of microcapsules of PCM in flame resistant non-woven materials. **International Journal of Clothing Science and Technology** 21 2:3 (2009) 102-108.

DAVIS F.J. (Ed.). **The practical approach in chemistry series - polymer chemistry**. Oxford University Press. Estados Unidos, 2004.

DJONGYANG N., TCHINDA R., NJOMO D. Thermal comfort: a review paper. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14 (2010) 2626–2640.

EITZEN I. Pressure mapping in seating: a frequency analysis approach. **Arch Phys Med Rehabil** 85 (2004) 1136-1140.

ESCUADERO C., FIOL N., VILLAESCUSA I. Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads. **Environ Chem Lett** 4 (2006) 239–242.

ESEN M., AYHAN T. Development of a model compatible with solar assisted cylindrical energy storage tank and variation of stored energy with time for different phase change materials. **Energy Convers. Mgmt** 37:12 (1996) 1775-1785.

EVERITT, R.L.; HARRISON, P.R.; ONUFRAK, R.V. **Energy absorbing, water blown, rigid polyurethane foam**. US Patent 6,028,122 (2000).

FAN C., ZHOU X. Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 363 (2010) 49–55.

FAN Y.F., ZHANG X.X., WANG X.C., LI J., ZHU Q.B. Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material. **Thermochimica Acta** 413 (2004) 1–6.

FAZLOLLAHTABAR H. A subjective framework for seat comfort based on a heuristic multi criteria decision making technique and anthropometry. **Applied Ergonomics** 42 (2010) 16-28.

FERREIRA M.S., YANAGIHARA J.I. A transient three-dimensional heat transfer model of the human body. **International Communications in Heat and Mass Transfer** 36 (2009) 718–724.

FU D., SU Y., XIE B., LIU G., LI Z., JIANG K., WANG D. Pore decoration on microcapsule surface using nonionic surfactant micelles as template: Temperature effect and encapsulation mechanism investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 384 (2011) 219 - 227.

GAO G.B., QIAN C.X., GAO M.J. Preparation and characterization of hexadecane microcapsule with polyurea–melamine formaldehyde resin shell materials. **Chinese Chemical Letters** 21 (2010) 533–537.

GENOVESE A., AMARASINGHE G., GLEWIS M., MAINWARING D., SHANKS R.A. Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of *n*-eicosane for application as a phase change material. **Thermochimica Acta** 443 (2006) 235–244.

GHARSALLAOUI A., ROUDAUT G., CHAMBIN O., VOILLEY A. SAUREL R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview, **Food Research International** 40 (2007) 1107-1121.

GHOSH S.K. (Ed.) **Functional coatings**. 357 p. 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha. ISBN 3-527-31296-X.

GIBBS B.F., KERMASHA S., ALLI I., MULLIGAN C.N. Encapsulation in the food industry: A review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition** 50 (1999) 213–224.

GOUIN S. **Micro-encapsulation: industrial appraisal of existing Technologies and trends**. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (2004) 330-347.

HASSE C., GRENET M., BONTEMPS A., DENDIEVEL R., SALLÉE H. Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material. **Energy and Buildings** 43 (2011) 232–238.

HEIDEBACH T., FÖRST P., KULOZIK U. Microencapsulation of probiotic cells by means of rennet-gelation of milk proteins. **Food Hydrocolloids** 23 (2009) 1670–1677.

HERK A.V. (Ed.). **Chemistry and technology of emulsion polymerisation**. 1st ed. Blackwell Publishing, Reino Unido, 2005.

HIRECH K., PAYAN S., CARNELLE G., BRUJES L., LEGRAND J. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerization. **Powder Technology** 130 (2003) 324-330.

HUIZENGA C., ZHANG H., ARENS E., WANG D. Skin and core temperature response to partial- and whole-body heating and cooling. **Journal of Thermal Biology** 29 (2004) 549-558.

HWANG J.S., KIM J.N., WEE Y.J., JANG H.G., KIM S.H., RYU H.W. Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils. **Biotechnology and Bioprocess Engineering** 11 (2006) 391-395.

JØRGENSEN M., NORRMAN K., KREBS F.C. Stability/degradation of polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 92 (2008) 686–714.

JIANG M., SONG X., YE G., XU J. Preparation of PVA/paraffin thermal regulating fiber by in situ microencapsulation. **Composites Science and Technology** 68 (2008) 2231-2237.

KAGE H., KAWAHARA H., HAMADA N., KOTAKE T., OGURA H. Operating conditions and microcapsules generated by in situ polymerization. **Advanced Powder Technol.** 13:3 (2002) 265-285.

KIM K-Y., KIM Y.S., SCHMELER M.R. Remote decision support for wheeled mobility and seating devices. **Expert Systems with Applications** 39 (2012) 7345–7354.

KIRK OTHMER. Editing by Watcher. Encyclopedia of Chemical Technology (4th Edition); **Microencapsulation**. Vol.16 (1998) 317-327.

KUMAR A.P., DEPAN D., TOMER N.S., SINGH R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science** 34 (2009) 479–515.

LEMOS A.B. **Generalidades da análise térmica**. Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL. VOL. 15, N°3, 2003, ISSN 0104-3781

LEVI, B., REES, R. Diagnosis and management of pressure ulcers. **Clinics in Plastic Surgery**, 34 (2007) 735-748.

LEVI D.X., OH YK., LIM SJ., KIM J.O., YANG H.J., SUNG J.H., YONG C.S., CHOI HG. Novel gelatin microcapsule with bioavailability enhancement of ibuprofen using spray-drying technique. **International Journal of Pharmaceutics** 355 (2008) 277-284.

LI W., ZHANG X.X., WANG X.C., NIU J.J. Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content. **Materials Chemistry and Physics** 106 (2007) 437–442.

LINDER-GANZ E., SHABSHIN N, ITZCHAK Y, GEFEN A. Assessment of mechanical conditions in sub-dermal tissues during sitting: A combined experimental- MRI and finite element approach. **Journal of Biomechanics** 40 (2007) 1443-1454.

LIU M., SAMAN W., BRUNO F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16 (2012) 2118– 2132.

LIU W., LIAN Z., DENG Q., LIU Y. Evaluation of calculation methods of mean skin temperature for use in thermal comfort study. **Building and Environment** 46 (2011) 478-488.

MAHANTY S.D., ROEMER R.B. Thermal response of skin to the application of localized pressure. **Arch Phys Med Rehabil** (1980) 60:584-90.

MENCZEL J.D., PRIME R.B. (Ed.) Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications. Wiley. Estados Unidos da América, 2009.

MILLER, A. F. Durable Medical Equipment. **Physical Therapy of Cerebral Palsy** (2007) 137-205.

MOLLET H., GRUBENRNANN A. **Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms**. WILEY-VCH Verlag GmbH. D-69469 Weinheim, Alemanha, (2001), 234-246.

MONDAL S. Phase change materials for smart textiles – An overview. **Applied Thermal Engineering** 28 (2008) 1536–1550.

MORAES H.S. **Projeto conceitual de sistemas de assento para cadeira de rodas: uma abordagem sistemática**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado em Design) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2009.

MORYA, Edgard; GARCIA, Jesus Carlos Delgado. Pesquisa Nacional de Tecnologia Assistiva. In: Conhecimento - Ponte para a vida. Ano 1 - Nº 1 e 2, mar. 2007. Disponível em <<http://www.assistiva.org.br/principais-resultados>>. Acesso em: 03 out. 2010.

NAYAK K.C., SAHA S.K., SRINIVASAN K., DUTTA P. A numerical model for heat sinks with phase change materials and thermal conductivity enhancers. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 49 (2006) 1833–1844.

NILSSON H.O. Thermal comfort evaluation with virtual manikin methods. **Building and Environment** 42 (2007) 4000–4005

OMS. Section two - key messages, facts and trends. Organização Mundial da Saúde, 2010. Disponível em: <http://www.who.int/world-health-day/2010/WHDtoolkit2010_en_section2.pdf> Acesso em: 04 out 2010.

PALANIKKUMARAN M., GUPTA K.K., AGRAWAL A.K., JASSAL M. Highly stable hexamethylolmelamine microcapsules containing n-octadecane prepared by in-situ encapsulation. **Journal of Applied Polymer Science** 114 (2009) 2997–3002.

PRÜSSE U., BILANCETTI L., BUČKO M., BUGARSKI B., BUKOWSKI J., GEMEINER P., LEWIŃSKA D., MANOJLOVIC V., MASSART B., NASTRUZZI C., NEDOVIC V., PONCELET D., SIEBENHAAR S., TOBLER L., TOSI A., VIKARTOVSKÁ A., VORLOP KD. Comparison of different technologies for alginate beads production. **Chemical Papers** 62 (4) (2008) 364–374.

RAOUX S., WUTTIG M. (Eds). **Phase Change Materials - Science and Applications**. Springer Science+Business Media, LLC 2009. e-ISBN 978-0-387-84874-7

RATLIFFE, Katharine T. **Fisioterapia clínica pediátrica**. 1.ed. São Paulo: Santos, 1999.

REN PW., JU XJ., XIE R., CHU LY.. Monodisperse alginate microcapsules with oil core generated from a microfluidic device. **Journal of Colloid and Interface Science** 343 (2010) 392–395.

RIBAS C.G. **Tecnologia assistiva: construção de um artefato para a adequação da postura sentada em criança com paralisia cerebral e com múltipla deficiência**. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Saúde) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Paraná, PR, 2006.

ROSSI R., BOLLI W. Phase change materials for improvement of heat protection. **Advanced Engineering Materials** 7 (2005) 5.

SALAÜN F., DEVAUX E., BOURBIGOT S., RUMEAU P. Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials. **Thermochimica Acta** 506 (2010) 82–93.

SALAÜN F., DEVAUX E., BOURBIGOT S., RUMEAU P., CHAPUIS PO., SAHA S.K., VOLZ S. Polymer nanoparticles to decrease thermal conductivity of phase change materials. **Thermochimica Acta** 477 (2008) 25–31.

SÁNCHEZ L., LACASA E., CARMONA M., RODRÍGUEZ J.F., SÁNCHEZ P. Applying an experimental design to improve the characteristics of microcapsules containing phase change materials for fabric uses. **Ind. Eng. Chem.** 47 (2008) 9783–9790.

SÁNCHEZ P., SÁNCHEZ-FERNANDEZ M.V., ROMERO A., RODRÍGUEZ J.F., SÁNCHEZ-SILVA L. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. **Thermochimica Acta** 498 (2010) 16–21.

SARIER N., ONDER E. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochimica Acta** 454 (2007a) 90–98.

SARIER N., ONDER E. The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics. **Thermochimica Acta** 452 (2007b) 149–160.

SAYIGH A., MARAFIA A.H., Chapter 1 - Thermal comfort and the development of bioclimatic concept in building design. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2 (1998) 3-24.

SIEPMANN J., SIEPMANN F. Microparticles used as drug delivery systems. **Progr Colloid Polym Sci** 133 (2006) 15-21.

SILVA C., RIBEIRO A., FERREIRA D., VEIGA F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas** 39 (2003) 1.

SILVA N. **Incorporação de materiais de mudança de fase em materiais de construção**. 2009. 217 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

SILVEIRA C.B., ESCOBAR J.A., QUINTERO M.W., SOUSA E., MORAES E.G., OLIVEIRA A.P.N., RAMBO C.R., HOTZA D. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA). **Quím. Nova** 30 (2007) 5.

SONG Q., LI Y., XING J., HU J.Y., MARCUS Y. Thermal stability of composite phase change material microcapsules incorporated with silver nano-particles. **Polymer** 48 (2007) 3317-3323.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E.C.; PEZZIN, A.P.T.; SILVA, D.A.K.; MEIER, M.M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Health and Environment Journal** 7 (2006) 2.

SU J.F., HUANG Z., REN L. High compact melamine-formaldehyde microPCMs containing n-octadecane fabricated by a two-step coacervation method. **Colloid Polym Sci** 285 (2007) 1581–159.

SU J.F., WANG X.Y., WANG S.B., ZHAO Y.H., HUANG Z. Fabrication and properties of microencapsulated-paraffin/gypsum-matrix building materials for thermal energy storage. **Energy Conversion and Management** 55 (2012) 101–107.

SU J., WANG L., REN L. Fabrication and thermal properties of microPCMs: used melamine-formaldehyde resin as shell material. **Journal of Applied Polymer Science** 101 (2006) 1522–1528.

STOCKTON L., RITHALIA S. Is dynamic seating a modality worth considering in the prevention of pressure ulcers? **Journal of Tissue Viability** 17 (2007) 15–21

VAN DER WOUDE L.H.V., GROOT S.DE, JANSSEN T.W.J. Manual wheelchairs: research and innovation in sports and daily life. **Science & Sports** 21 (2006) 226–235.

VERGARO V., SCARLINO F., BELLOMO C., RINALDI R., VERGARA D., MAFFIA M., BALDASSARRE F., GIANNELLI G., ZHANG X., LVOV Y.M., LEPORATTI S. Drug-loaded polyelectrolyte microcapsules for sustained targeting of cancer cells. **Advanced Drug Delivery Reviews** 63 (2011) 847–864.

YOU M., ZHANG XX., WANG XC., ZHANG L., WEN W. Effects of type and contents of microencapsulated n-alkanes on properties of soft polyurethane foams. **Thermochimica Acta** 500 (2010) 69–75.

WALL, J; COLLEY, T. A study to evaluate factors for inclusion in a new self-assessed risk indicator for persons who use a wheelchair for mobility. **J Tissue Viability** 15 (2005) 9–16.

WHEELER D. Basic science - temperature regulation. **Surgery** 24 (2006) 446–451.

ZHAO C.Y., ZHANG G.H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs: Fabrication, characterization and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 15 (2011) 3813–3832.

ZHANG H., ARENS E., HUIZENGA C., HAN T. Thermal sensation and comfort models for non-uniform and transient environments, part II: Local comfort of individual body parts. **Building and Environment** 45 (2010) 389–398.

ZHANG H., WANG X. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 332 (2009) 129–138.

ZHANG Y., ZHAO R. Overall thermal sensation, acceptability and comfort. **Building and Environment** 43 (2008) 44–50.