

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Fibras têxteis não convencionais com propriedades de conforto melhoradas***

**Tese de Mestrado**

de

**Cindy Clarisse Carvalho**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizada em

**Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI)**



Orientador na FEUP: **Prof. Fernando Pereira**

Orientador no CeNTI: **Eng. Nelson Durães**



**Departamento de Engenharia Química**

julho de 2015



## Agradecimentos

Ao longo da realização deste projeto, foram várias as pessoas que deram o seu contributo e às quais gostaria de deixar o meu agradecimento.

Gostaria de expressar a minha gratidão ao Professor Fernando Pereira pelo apoio, orientação e disponibilidade demonstrada ao longo do projeto.

Ao Engenheiro Nelson Durães e ao Nelson Cardoso quero agradecer pelos ensinamentos, pela dedicação demonstrada, pela confiança depositada em mim para a realização deste projeto e ainda pela paciência que tiveram comigo.

Gostaria de agradecer à Engenheira Bruna Moura e à Maria João Lopes pela ajuda e acompanhamento na utilização e compreensão de equipamentos, bem como ao Filipe Silva pelo desenvolvimento da peça fundamental para a realização dos ensaios de termografia de infravermelho.

Agradeço também ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro António Braz Costa, pela oportunidade de realizar este estágio e por disponibilizar todos os materiais e equipamentos necessários, e ao Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela oportunidade que me concedeu para realizar a minha dissertação em ambiente empresarial.

Também tenho a agradecer ao CITEVE por permitirem a utilização do *Textechno Statimat M Equipment* para os ensaios mecânicos essenciais às fibras.

Gostaria ainda de agradecer ao grupo de estagiários do CeNTI que proporcionaram um ambiente fantástico ao longo destes meses. E como não podia deixar de ser, gostaria de deixar um agradecimento a todos aqueles que me acompanharam ao longo deste percurso académico e que tornaram estes últimos 5 anos inesquecíveis! À Luísa e à Inês pela amizade e paciência demonstrada. Ao Telmo, à Joana, ao Luís, à Cátia e à Cindy, simplesmente por estarem sempre presentes.

Por último, agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, por todo o apoio e incentivo.

A todos, muito obrigada!

---

## Resumo

O principal objetivo deste projeto consistiu no desenvolvimento de fibras têxteis não convencionais com capacidade de regulação térmica. Com estas pretende-se responder aos problemas associados às variações de temperatura do corpo humano perante as diferentes condições térmicas exteriores a que está diariamente exposto, recorrendo a materiais com capacidade de mudança de fase (*Phase Change Materials-PCM*), refletores de infravermelho (RefIV) e fibras de geometria transversal não convencional. Atualmente, a maioria dos produtos têxteis comerciais que possuem a capacidade de termorregulação utilizam apenas *PCM* macroencapsulados, aplicados quer por laminagem, quer por revestimento. Estas técnicas, contudo fazem com que o produto não seja agradável e confortável para o utilizador. Assim, com este projeto pretende-se verificar de que forma a geometria da fibra e a introdução de aditivos influenciam a capacidade de regulação térmica. Pretende-se ainda que o processo de produção seja viável em termos industriais e que a sua utilização seja comparável à de um têxtil convencional.

A primeira etapa do projeto consistiu na composição de polímeros por extrusão, de modo a produzir-se o composto a ser utilizado na camada externa de uma fibra bi-componente *sheath-core*, estabelecendo-se que as composições teriam uma percentagem de 20 % de aditivo e o restante de polipropileno (PP). Contudo, através da técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), verificaram-se perdas de 61 % em massa de *PCM* associadas ao processo de composição. Por este motivo, foram posteriormente produzidas fibras através da extrusão por *melt-spinning* sem a etapa de composição, adicionando-se a mistura diretamente à extrusora. Nesta etapa, produziram-se fibras que apresentaram percentagens de *PCM* entre 0,6 e 4,5 %, de RefIV entre 0,6 e 31 % e, quando adicionados ambos os aditivos simultaneamente apresentaram percentagens de 0,3 a 1,7 % de *PCM* e 0,2 a 4,8 % de RefIV. As fibras produzidas foram caracterizadas por DSC, termogravimetria (TGA), microscopia ótica (MO), ensaios mecânicos e termografia de infravermelho. A técnica de TGA permitiu determinar a percentagem de RefIV presente nas fibras, bem como a temperatura de degradação das matérias-primas, a ter em conta na etapa de *melt-spinning*. Através de DSC foi possível ainda verificar a presença de *PCM* na fibra, pela identificação do pico característico dos *PCM* analisados, e determinar a percentagem de *PCM* real introduzida nas fibras. A microscopia ótica permitiu não só confirmar a presença de *PCM* no revestimento, bem como, as geometrias da secção transversal das fibras produzidas.

Por fim, através da termografia de infravermelho avaliou-se a influência da geometria da secção transversal, bem como da aditivação nas propriedades térmicas da fibra, sendo a trilobal a que possui uma temperatura inferior no aquecimento (31,9 °C) e a aditivada com *PCM* a que apresenta uma temperatura mais elevada no arrefecimento (22,8 °C).

**Palavras-chave (Tema):** *PCM*, refletores de infravermelho, geometria da secção transversal, *melt-spinning*, gestão térmica

---

## Abstract

The main goal of this project is the development of non-conventional textile fibers with thermal management properties. With this is meant to solve the issues related with body temperature variations towards different external thermal conditions on a daily basis. The use of phase change materials (PCM), infrared reflectors (RefIV) and fibers with non-conventional cross-section geometries were studied as possible way to control the fibers thermal behavior.

Nowadays the majority of the products with ability of thermoregulation use only macroencapsulated PCM, applied either by lamination or by coating. These techniques however make the products unpleasant and uncomfortable for the user. Therefore with this project it is meant to study the influence of cross-section shape and additives on the fibers thermal properties. Moreover, it is intended to ensure the viability of the production process for a possible industrial scale-up and to make sure that the end product wearing is comparable to a conventional textile.

Initially, a compounding step was conducted to produce a compound to be used in the outer layer of a sheath-core bicomponent fiber. The weight percentage target of the compound was 20 % (w/w) of PCM and 80 % (w/w) of polypropylene (PP). By differential scanning calorimetry (DSC), it was observed a PCM loss of 61 % (w/w) related with the compounding process. Due to the observed material losses, the melt-spinning process was carried out without the compounding step. The materials was previously blended inside a vat and directly feed to the melt-spinning extruder. The fibers were produced with percentages between 0,6 and 4,5 % of PCM and 0,6 and 31 % of infrared reflectors. When both addivites were added simultaneously the percentages were between 0,3 and 1,7 % of PCM and 0,2 and 4,8 % of RefIV. The fibers produced were characterized by DSC, thermogravimetric analysis (TGA), optical microscopy (MO), mechanical analysis and infrared thermography. By TGA it was possible to determine the actual percentage of RefIV present in the fibers. The degradation temperature of raw materials, it was also obtained by TGA which allowed to select the temperature widow for the melt-spinning process. By DSC it was possible to verify the presence of PCM in the fibers by its characteristic melting peak and determine the percentage of PCM introduced into the fibers. Optical microscopy allowed to confirm the fiber shape and geometry as well as the presence of PCM on the sheath side of the bicomponent fibers.

Finally, by infrared thermography it was possible to evaluate the influence of cross-section shape and additives on the thermal behavior of the produced fibers. The trilobal shape fiber shows the lower temperature upon heating (31,9 °C) and the fiber with PCM shows the higher temperature upon cooling (22,8 °C).

**Keywords (Topic):** PCM, infrared reflectors, cross-section geometry, melt-spinning, thermal management

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

---

Porto, 22 de julho de 2015

---

# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Contributos do Trabalho.....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 Organização da Tese .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Fatores que afetam o conforto humano.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Fibras Têxteis.....</b>	<b>4</b>
2.2.1 Tipos de fibras têxteis.....	5
2.2.2 Propriedades das fibras têxteis .....	5
<b>2.3 Fatores de Regulação Térmica .....</b>	<b>7</b>
2.3.1 Produtos no mercado .....	8
2.3.2 Refletores de infravermelho (RefIV).....	8
<b>2.4 Phase Change Materials (PCM) .....</b>	<b>8</b>
2.4.1 Classificação.....	9
2.4.2 Propriedades.....	10
2.4.3 Aplicações.....	11
2.4.4 Produtos no mercado .....	12
2.4.5 Métodos de armazenamento de PCM.....	12
2.4.6 Técnicas de incorporação de PCM em fibras têxteis.....	13
2.4.7 Composição de polímeros por extrusão.....	14
2.4.8 Extrusão de fibras por melt-spinning .....	15
2.4.9 Torção da fibra.....	15
<b>2.5 Métodos de Avaliação e Caracterização de Materiais e Produtos.....</b>	<b>16</b>
2.5.1 Termogravimetria (TGA).....	16
2.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	16
2.5.3 Microscopia Ótica (MO).....	17

---

2.5.4	Ensaio Mecânico.....	17
2.5.5	Avaliação da performance do tecido.....	17
<b>3.</b>	<b>Métodos e Materiais .....</b>	<b>18</b>
3.1	Materiais .....	18
3.2	Métodos .....	18
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>24</b>
4.1	Extrusão por <i>melt-spinning</i> .....	24
4.2	Termogravimetria (TGA).....	24
4.3	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	27
4.4	Extrusão por <i>melt-spinning</i> – Aditivação direta .....	29
4.5	Determinação da percentagem de refletor de infravermelho por Termogravimetria (TGA) .....	30
4.6	Determinação da percentagem de <i>PCM</i> através da Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	31
4.7	Ensaio Mecânico .....	33
4.8	Microscopia Ótica (MO) .....	35
4.9	Termografia de infravermelho .....	36
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>44</b>
5.1	Objetivos Realizados .....	45
5.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	46
5.3	Apreciação final .....	46
<b>6.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>47</b>
	Anexo A – Resultados relativos à Termogravimetria .....	51
	Anexo B – Resultados obtidos através da DSC .....	56
	Anexo C – Termografia de infravermelho .....	63



# Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Geometrias da secção transversal de uma fibra bi-componente. <sup>[14]</sup> .....	6
<b>Figura 2</b> - Fibra bi-componente com geometria de secção transversal trilobal. <sup>[15]</sup> .....	6
<b>Figura 3</b> - Geometria da secção transversal de uma fibra 4DG <sup>TM</sup> . <sup>[16, 17]</sup> .....	7
<b>Figura 4</b> - Classificação dos <i>PCM</i> . <sup>[32]</sup> .....	9
<b>Figura 5</b> - Esquema representativo da fibra bi-componente, com geometria de secção transversal sheath-core que se pretende desenvolver. ....	14
<b>Figura 6</b> - Esquema da extrusão por <i>melt-spinning</i> . ....	15
<b>Figura 7</b> - Direções de torção Z e S. <sup>[11]</sup> .....	16
<b>Figura 8</b> - Esquema da extrusora de duplo fuso utilizada. ....	18
<b>Figura 9</b> - Esquema da extrusora tri-componente utilizada.....	19
<b>Figura 10</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e <i>PCM</i> , entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> . ....	25
<b>Figura 11</b> – Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 10 % de <i>PCM</i> , entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	25
<b>Figura 12</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 10 % de refletores de infravermelho, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	26
<b>Figura 13</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para os <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	27
<b>Figura 14</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o PP, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	27
<b>Figura 15</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das fibras com RefIV e PP, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	30
<b>Figura 16</b> – Análise comparativa da entalpia de fusão do pico endotérmico correspondente ao <i>PCM</i> existente nas fibras (1º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento. ....	32
<b>Figura 17</b> - Análise comparativa da temperatura de fusão do pico endotérmico correspondente ao <i>PCM</i> existente nas fibras (1º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento. ....	33
<b>Figura 18</b> – Análise comparativa da tenacidade das fibras.....	34
<b>Figura 19</b> – Imagens de MO da secção transversal das fibras Fibra_10%PCM e Fibra_14%PCM, com ampliação de 200 ×.....	35
<b>Figura 20</b> – Imagens de MO da secção transversal das fibras com geometria de secção transversal do tipo oca e trilobal. A imagem da esquerda tem uma ampliação de 200 × e a da direita de 100 ×.....	35
<b>Figura 21</b> – Esquema representativo da instalação de termografia de infravermelho. ....	36

<b>Figura 22</b> - Evolução da temperatura das fibras com diferentes geometrias ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento. ....	37
<b>Figura 23</b> – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com aditivos com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de aquecimento. ....	37
<b>Figura 24</b> – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com RefIV com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de aquecimento. ....	38
<b>Figura 25</b> – Tempo que as amostras demoram a atingir a temperatura de 31 °C. ....	39
<b>Figura 26</b> - Evolução da temperatura das fibras com diferentes geometrias ao longo do tempo nos ensaios de arrefecimento. ....	40
<b>Figura 27</b> – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com aditivos com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de arrefecimento. ....	41
<b>Figura 28</b> – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com RefIV com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de arrefecimento. ....	41
<b>Figura 29</b> - Tempo que as amostras demoram a atingir a temperatura de 23 °C. ....	42
<b>Figura 30</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA dos refletores de infravermelho, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	51
<b>Figura 31</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 14 % de PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	51
<b>Figura 32</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 18% de PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> . ....	51
<b>Figura 33</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 5% de PCM e 5% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> . ....	52
<b>Figura 34</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 7% de PCM e 7% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	52
<b>Figura 35</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 9% de PCM e 9% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> . ....	52
<b>Figura 36</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 10% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> . ....	52
<b>Figura 37</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 14% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	53
<b>Figura 38</b> – Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 18% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	53
<b>Figura 39</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 2% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> ....	53

<b>Figura 40</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 4% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	53
<b>Figura 41</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 10% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 42</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 18% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 43</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 20% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 44</b> - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 36% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 45</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o <i>Master</i> (80% de PP e 20% de <i>PCM</i> ), a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 46</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 10% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 47</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 14% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 48</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 18% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 49</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 5% de <i>PCM</i> e 5% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 50</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 7% de <i>PCM</i> e 7% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 51</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 9% de <i>PCM</i> e 9% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	58
<b>Figura 52</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 2% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	58
<b>Figura 53</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 6% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	58
<b>Figura 54</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 10% de <i>PCM</i> , a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	59
<b>Figura 55</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 1% de <i>PCM</i> e 1% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	59

<b>Figura 56</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 3% de PCM e 3% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	59
<b>Figura 57</b> - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 5% de PCM e 5% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 58</b> - Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal do tipo <i>sheath-core</i> ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento. ....	63
<b>Figura 59</b> – Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal oca ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento. ....	63
<b>Figura 60</b> - Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal trilobal ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento. ....	64
<b>Figura 61</b> - Evolução da temperatura da Fibra_10%PCM ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	64
<b>Figura 62</b> - Evolução da temperatura da Fibra_5%PCM/5%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	65
<b>Figura 63</b> - Evolução da temperatura da Fibra_2%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	65
<b>Figura 64</b> - Evolução da temperatura da Fibra_4%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	66
<b>Figura 65</b> - Evolução da temperatura da Fibra_10%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	66
<b>Figura 66</b> - Evolução da temperatura da Fibra_18%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	67
<b>Figura 67</b> - Evolução da temperatura da Fibra_36%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.....	67

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Propriedades de seleção de <i>PCM</i> . <sup>[27, 30, 32, 35, 36]</sup> .....	11
<b>Tabela 2</b> – Perfil de temperaturas médio para os ensaios realizados na produção de fibras. ....	20
<b>Tabela 3</b> – Caudal das bombas das duas extrusoras utilizadas na produção de fibras bi-componentes, para diferentes percentagens de revestimento e centro. ....	20
<b>Tabela 4</b> - Caudal das bombas das três extrusoras, para as geometrias de secção transversal produzidas. ....	21
<b>Tabela 5</b> – Velocidade dos rolos, razão de estiramento e razão de relaxamento das fibras produzidas. .	21
<b>Tabela 6</b> - Condições de temperatura ambiente, humidade relativa e temperatura inicial de aquecimento de realização dos vários ensaios de termografia de infravermelho. ....	23
<b>Tabela 7</b> - Composição das fibras produzidas por <i>melt-spinning</i> . ....	24
<b>Tabela 8</b> - Percentagem de aditivo existente nas fibras em relação à percentagem que se pretendia obter e perdas no processo. ....	26
<b>Tabela 9</b> - Temperatura inicial e final do pico, temperatura do pico e entalpia de fusão do 2º aquecimento para as amostras. ....	28
<b>Tabela 10</b> – Análise comparativa da percentagem de <i>PCM</i> existente nas fibras em relação ao <i>PCM</i> puro e ao <i>masterbatch</i> . Percentagem de perdas na etapa de extrusão por <i>melt-spinning</i> .....	29
<b>Tabela 11</b> – Composição das fibras produzidas por <i>melt-spinning</i> com aditivação direta.....	29
<b>Tabela 12</b> – Percentagem de refletores de infravermelho presente nas fibras produzidas e perdas associadas ao processo de <i>melt-spinning</i> . ....	31
<b>Tabela 13</b> – Percentagem de <i>PCM</i> presente nas fibras e as perdas associadas ao <i>melt-spinning</i> . ....	32
<b>Tabela 14</b> - Propriedades das fibras resultante dos ensaios mecânicos.....	33
<b>Tabela 15</b> – Temperaturas e percentagens de massa perdida das diferentes zonas de degradação, para as fibras produzidas com etapa de composição de polímeros e o <i>PCM</i> . ....	55
<b>Tabela 16</b> – Temperaturas e percentagens de massa perdida das diferentes zonas de degradação, para as fibras produzidas sem etapa de composição de polímeros, o polipropileno e os refletores de infravermelho. ....	55
<b>Tabela 17</b> – Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de <i>PCM</i> , para as fibras produzidas com etapa de composição. ....	60
<b>Tabela 18</b> - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PP, para as fibras produzidas com etapa de composição. ....	60
<b>Tabela 19</b> - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de <i>PCM</i> , para as fibras produzidas com etapa de composição. ....	61

**Tabela 20** - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PP, para as fibras produzidas com etapa de composição. .... 61

**Tabela 21** - Parâmetros relativos ao arrefecimento do picos do *PCM* e do PP, para as fibras produzidas com etapa de composição. .... 61

**Tabela 22** - Parâmetros relativos ao arrefecimento do picos do *PCM* e do PP, para as fibras produzidas com etapa de composição. .... 62

## Notação e Glossário

$T_{média}$	Temperatura média	°C
$T$	Temperatura	°C
$v_1$	Velocidade do rolo de alimentação	m min <sup>-1</sup>
$v_2$	Velocidade do rolo de estiramento	m min <sup>-1</sup>
$v_3$	Velocidade do rolo de relaxamento	m min <sup>-1</sup>
$R_1$	Razão de estiramento	
$R_2$	Razão de relaxamento	
$T_{ih}$	Temperatura de <i>onset</i> de início de fusão	°C
$T_{ph}$	Temperatura do pico de fusão	°C
$T_{fh}$	Temperatura de <i>onset</i> de fim de fusão	°C
$\Delta H_h$	Entalpia de fusão	kJ kg <sup>-1</sup>
$T_{ic}$	Temperatura de <i>onset</i> de início de cristalização	°C
$T_{pc}$	Temperatura do pico de cristalização	°C
$T_{fc}$	Temperatura de <i>onset</i> de fim de cristalização	°C
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização	kJ kg <sup>-1</sup>
$L/D$	Razão entre o comprimento e o diâmetro do fuso	
$T_{i1}$	Temperatura inicial da zona de degradação 1	°C
$T_{f1}$	Temperatura final da zona de degradação 1	°C
$m_{p1}$	Percentagem de massa perdida na zona de degradação 1	%
$T_{i2}$	Temperatura inicial da zona de degradação 2	°C
$T_{f2}$	Temperatura final da zona de degradação 2	°C
$m_{p2}$	Percentagem de massa perdida na zona de degradação 2	%
$T_{i3}$	Temperatura inicial da zona de degradação 3	°C
$T_{f3}$	Temperatura final da zona de degradação 3	°C
$m_{p3}$	Percentagem de massa perdida na zona de degradação 3	%

### Lista de Siglas

PCM	Phase Change Materials
PP	Polipropileno
ASTM	American Society for Testing and Materials
PET	Politereftalato de etileno
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PU	Poliuretano
TGA	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
MO	Microscopia Ótica
RefIV	Refletores de Infravermelho

# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Ao longo dos últimos anos, a qualidade de vida das pessoas tem melhorado significativamente, sendo que esta melhoria se encontra diretamente relacionada com a constante evolução das diversas indústrias, que têm sofrido alterações e cujos padrões têm evoluído. Desta forma, o bom já não é suficiente, procurando-se sempre melhorar com novas ideias, novos produtos, novas tecnologias. Esta evolução tem tornado os consumidores cada vez mais exigentes, levando-os a procurar, nas mais diversas áreas, produtos mais sofisticados e eficazes.

Deste modo, é nesta constante evolução que se insere também a indústria têxtil que, nas últimas décadas, tem sido destacada pela sua capacidade de desenvolver produtos de alta tecnologia com o intuito de dar resposta às diversas necessidades da população. Nesta indústria, tem-se verificado que o conforto do vestuário se trata de um fator diferenciador competitivo, e que a funcionalização das fibras conferem ao produto um valor acrescentado.

Assim, é nesta procura de conforto e de inovação que se insere este projeto, uma vez que, este tem por objetivo a produção de fibras têxteis não convencionais com a capacidade de gestão térmica. Para tal, serão utilizados materiais com capacidade de mudança de fase (*Phase Change Materials – PCM*) que irão diminuir as variações de temperatura que o corpo humano sofre perante as diferentes condições térmicas exteriores a que está diariamente exposto, bem como refletores de infravermelho que, através da sua capacidade de reflexão de radiação da região do infravermelho irá permitir ao utilizador de se manter fresco por mais tempo. Por fim, pretende-se testar fibras com geometrias de secção transversal não convencionais, de modo a verificar-se qual o seu efeito a nível de gestão térmica.

De forma a atingir os objetivos estabelecidos serão produzidas, através da tecnologia de extrusão por *melt-spinning*, fibras bi-componentes com uma geometria de secção transversal *sheath-core*, bem como fibras mono-componentes com geometria de secção transversal oca ou trilobal para, posteriormente, serem analisadas através de técnicas que permitirão a avaliação da sua performance a nível de gestão térmica.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Atualmente, os inúmeros projetos de investigação existentes distinguem-se pela inovação e pela obtenção de um produto que satisfaça as necessidades do mercado. Este projeto, realizado no CeNTI, tem como principal objetivo o desenvolvimento de fibras têxteis não convencionais com capacidade de gestão térmica. Trata-se de um projeto inovador, uma vez que para a obtenção das fibras com



capacidade de regulação térmica serão testadas várias geometrias de secção transversal e incorporados materiais de mudança de fase (*PCM*), bem como refletores de infravermelho.

Assim, este projeto irá de encontro com as necessidades do mercado, isto é, irá responder à constante procura de um produto que permita ao utilizador de se sentir confortável apesar das diferentes condições climáticas a que está exposto, diminuindo assim as variações de temperatura que o corpo humano sofre.

### 1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em cinco capítulos principais que, se encontram descritos sucintamente de seguida.

O capítulo 1 é referente à Introdução, é neste que é apresentado o enquadramento do projeto, os seus objetivos e a contribuição do trabalho desenvolvido. Segue-se o capítulo 2 que diz respeito ao Contexto e Estado da Arte. Este capítulo consiste na apresentação concisa da informação necessária para a compreensão do projeto. Assim, são referidos os fatores que afetam o conforto humano, seguindo-se da definição do conceito de fibra têxtil, em que são apresentados os tipos e as propriedades das fibras têxteis. Segue-se uma breve referência aos fatores de regulação térmica, na qual se faz um levantamento dos produtos existentes no mercado e se apresenta os refletores de infravermelho. São igualmente apresentados os *PCM*, as suas aplicações e propriedades, os seus métodos de armazenamento e técnicas de incorporação e as técnicas utilizadas para a produção de fibras têxteis. Por fim, são referidas as metodologias de análise e avaliação de desempenho dos produtos obtidos. O capítulo 3 trata dos materiais e métodos, no qual se encontram descritos os procedimentos realizados e os equipamentos/materiais utilizados. No capítulo 4 apresentam-se e discutem-se todos os resultados relevantes obtidos ao longo do projeto. Por fim, o último capítulo trata-se das conclusões, onde são apresentados os principais resultados do projeto, sendo enquadrados os resultados obtidos com os objetivos enunciados e referidos quais os possíveis trabalhos futuros.

## 2. Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Fatores que afetam o conforto humano

Atualmente, com a evolução da indústria têxtil e com a melhoria do nível de vida das pessoas, os critérios de compra de vestuário têm sido cada vez mais exigentes. O consumidor do século XXI procura vestuário com qualidade, valorizando não só a qualidade das matérias-primas utilizadas no fabrico da roupa bem como a sua durabilidade, o seu aspeto, e ainda o conforto que terá ao utilizá-lo no seu dia-a-dia.<sup>[1, 2]</sup>

O conforto é fundamental e trata-se de uma necessidade universal que apesar de ser um conceito complexo de definir, foi descrito por Slater como sendo um agradável estado de harmonia psicológica, fisiológica e física entre o ser humano e o seu meio envolvente.<sup>[1, 3, 4]</sup> O conforto psicológico trata-se da capacidade da mente manter-se funcional sem ajuda externa, o conforto fisiológico relaciona-se com a capacidade do corpo humano em manter a vida e o conforto físico refere-se aos efeitos do meio envolvente no corpo.<sup>[3]</sup>

Segundo Fan, o conforto fisiológico relativo ao vestuário deve reunir diversos aspetos: deve possuir um isolamento térmico adequado, de modo a manter a temperatura do corpo humano constante, deve ser altamente permeável à humidade e ter boas condições de transporte/absorção de líquidos, de forma a manter a pele seca e deve, igualmente, não causar qualquer desconforto táctil (ou também conhecido como desconforto sensorial).<sup>[5]</sup>

As sensações tácteis associadas ao vestuário surgem através do contacto do tecido com a pele, ativando assim sensores na superfície da pele ou perto da mesma. Desta forma, o conforto táctil determina-se pelas características da superfície do tecido. Existem três categorias de recetores sensoriais na pele, a de contacto, a térmica e a da dor. A categoria térmica envolve o transporte de calor a partir da pele e as sensações de frio/calor e a categoria de contacto corresponde a sensações tácteis como cócegas, roupa molhada ou mesmo reações alérgicas.<sup>[3]</sup>

O conceito de conforto térmico foi estabelecido pela norma ISO 7730 como sendo uma condição psicológica que estabelece satisfação ou insatisfação com o ambiente térmico.<sup>[3, 6, 7]</sup> O conforto térmico humano está dependente da produção interna de calor, da perda de calor pelo corpo e das condições climatéricas. Quanto ao vestuário, este irá alterar as perdas de calor e humidade da superfície desempenhando, deste modo, um papel fundamental na manutenção do equilíbrio térmico.<sup>[3, 6, 7]</sup>

Os fatores que podem afetar o isolamento térmico do vestuário são os seguintes:

- As propriedades da fibra – O isolamento térmico de uma fibra têxtil está associado à quantidade de ar aprisionada no interior da mesma, sendo que quanto maior a quantidade de ar contida, melhor será o isolamento térmico.

- O *design* da peça de roupa – A nível de aberturas e quantidade de ar aprisionado que, tal como nas fibras, o isolamento térmico será tanto melhor quanto maior a quantidade de ar contida.<sup>[8]</sup>

As perdas de calor por evaporação correspondem à maior forma de arrefecimento corporal, caso o vapor de água não seja eliminado rapidamente através da roupa, existirá uma acumulação de humidade na superfície da pele e dentro do vestuário que causarão desconforto. Desta forma, é importante que o tecido tenha uma estrutura porosa, uma vez que o movimento do vapor de água é dependente desta, estando por conseguinte relacionado com as propriedades das fibras, como a torção e os tratamentos de acabamento químicos e mecânicos.

Um fator que influencia, igualmente, o conforto é a forma como o vestuário se ajusta ao corpo e ao seu movimento. Deste modo, é essencial que o vestuário tenha a capacidade de se alongar para que as pessoas se consigam movimentar livremente. Este fator está dependente das propriedades do tecido e do *design* do vestuário.<sup>[8]</sup>

Existem outras propriedades de conforto como a permeabilidade ao ar, a resistência à água e a repelência à mesma. A permeabilidade ao ar de um tecido é uma medida que indica o quanto este permite a passagem de ar. Para a roupa exterior, a permeabilidade ao ar deve ser reduzida funcionando como uma proteção ao vento. Este parâmetro influencia a resistência térmica e é afetado pela estrutura da fibra.<sup>[3]</sup>

Quanto ao conforto psicológico, existem diversos fatores estéticos associados ao mesmo como a cor, o estilo do vestuário, a forma, o ajuste, se o mesmo se encontra dentro da moda atual, o tipo de tecido utilizado, se é adequado para uma determinada ocasião, entre outros.<sup>[8]</sup>

Com este projeto pretende-se criar uma fibra com a capacidade de regulação térmica que permita ao consumidor sentir-se confortável. Deste modo, o consumidor sentir-se-á mais fresco quando exposto a temperaturas elevadas ou, pelo contrário, terá uma sensação de aquecimento a temperaturas baixas. Nos dias de hoje, estas características são deveras importantes e influenciadoras no conforto e bem-estar das pessoas.

## 2.2 Fibras Têxteis

O conceito de fibra têxtil é definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como sendo um termo genérico para qualquer um dos vários tipos de material que formam o elemento de base de um têxtil e é caracterizada como tendo um comprimento de pelo menos cem vezes o seu diâmetro.<sup>[8]</sup>

As fibras podem ser de origem natural, sintéticas ou regeneradas e dentro destes três grupos, existem dois tipos de fibra: os filamentos contínuos (fibras de comprimento indefinido) e as fibras cortadas (fibras de menor comprimento que os filamentos).<sup>[8]</sup>

### 2.2.1 Tipos de fibras têxteis

Como já foi referido, existem três tipos de fibras têxteis: naturais, regeneradas e sintéticas. As fibras naturais, tal como o nome indica são provenientes da natureza e podem ser de origem vegetal como o algodão e o linho ou de origem animal como a lã e a seda. Na sua forma natural, as fibras naturais contêm impurezas, pelo que, devem ser processadas para removê-las e reduzir a variação do seu comprimento. A modificação química destas fibras pode adicionar diversas propriedades desejadas como a cor, resistência à chama, libertação de sujidade e propriedades antimicrobianas.<sup>[8, 9]</sup>

As fibras regeneradas são produzidas com polímeros naturais que, na sua forma original, não são aproveitados na indústria têxtil mas que depois de modificados criam fibras úteis para a mesma. Nesta categoria de fibras têxteis fazem parte as fibras de base celulósica como a *viscose* e estas caracterizam-se pelo facto de terem uma textura suave, um brilho único e propriedades de absorção/dessorção.<sup>[8, 9]</sup>

As fibras sintéticas são obtidas através de polímeros sintéticos como o poliéster, as poliamidas, os acrílicos e o polipropileno. Estas podem ser produzidas livre de impurezas e proporcionam uma vasta gama de propriedades específicas, dependendo da finalidade pretendida. Estas fibras permitem a obtenção de um produto de fácil manutenção e duradouro; contudo, o seu maior obstáculo encontra-se no conforto, deste modo, no fabrico de têxteis tem-se optado por conjugar fibras sintéticas com fibras de origem natural.<sup>[9]</sup>

Dos polímeros sintéticos utilizados na produção de fibras sintéticas consta o grupo poliéster, cujo polímero mais conhecido é o politereftalato de etileno (PET) e é igualmente o polímero mais vendido mundialmente. Este destaca-se por ser de baixo custo, de fácil processamento, tem um excelente desempenho e é adaptável na obtenção de diversos produtos. Nas poliamidas, as fibras sintetizadas têm excelentes propriedades mecânicas, resistência à abrasão e à fadiga, elasticidade e uma boa adesão a outros materiais. A fibra sintética mais conhecida neste grupo é o *nylon*, bastante utilizado em blusas, roupa interior e impermeáveis. Os acrílicos são polímeros com bastante resistência à degradação e têm uma elevada durabilidade. Por fim, o polipropileno, pertencente ao grupo das olefinas, trata-se de um polímero com elevada estabilidade térmica e química, quando se adicionam aditivos ao mesmo, é moldável, resistente à chama, barato, de fácil utilização e leve.<sup>[9, 10]</sup>

Na indústria têxtil, as fibras têxteis são a base para a obtenção de um produto final, estas são transformadas em fio e, posteriormente, transformadas em malhas ou tecidos sofrendo, por fim, um processo de acabamento, de forma a tornar os produtos aptos à sua utilização final.<sup>[11]</sup>

### 2.2.2 Propriedades das fibras têxteis

As fibras têxteis possuem uma vasta gama de propriedades físicas, mecânicas e químicas. Nas propriedades físicas encontram-se as características térmicas, as dimensionais (comprimento, espessura, geometria da secção transversal, etc.) e as elétricas. Das propriedades mecânicas fazem

parte o alongamento, a tenacidade e a força à rotura da fibra e, por fim, nas propriedades químicas encontram-se a resistência a ácidos, agentes oxidantes e solventes orgânicos bem como, a absorção de humidade. [8, 9]

Atualmente é possível produzir-se fibras têxteis com propriedades variadas dependendo do fim pretendido, sendo que cada vez mais se tem optado por fibras bi-componentes de modo a combinar propriedades de materiais diferentes, proporcionando uma vasta gama de características à fibra.

As fibras bi-componentes, tal como o nome indica, são fibras constituídas por dois componentes distintos que conferem à fibra as propriedades específicas de cada componente escolhido. [12]

Uma etapa crucial na produção de fibras bi-componentes encontra-se na escolha dos materiais que irão constituir as mesmas, uma vez que podem ser espécies químicas compatíveis ou não-compatíveis. Caso sejam compatíveis, a junção dos componentes resulta numa solução de uma fase única e coesa, comportando-se como se a fibra fosse constituída por um único componente. Pelo contrário, caso os componentes sejam não-compatíveis, a junção dos mesmos irá resultar numa separação de fases. [13]

As fibras têxteis, constituídas por um ou mais componentes, podem ser produzidas com diferentes geometrias de secção transversal que irão proporcionar diversas propriedades e que terão um efeito importante nas características da fibra, como a absorção de humidade e a facilidade com que as fibras podem ser limpas. [8]

As várias geometrias que a secção transversal pode tomar encontram-se ilustradas na Figura 1.

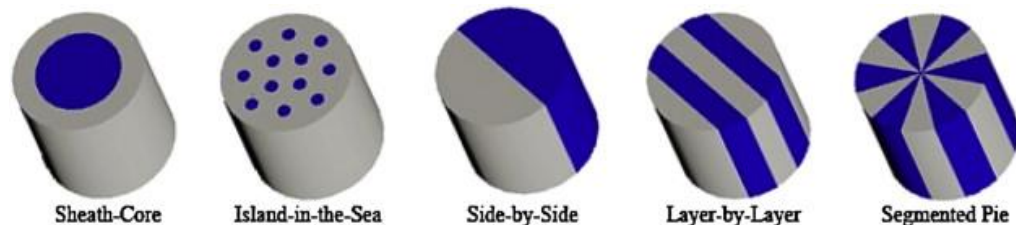


Figura 1 – Geometrias da secção transversal de uma fibra bi-componente. [14]

A escolha da geometria da secção transversal da fibra é dependente da aplicação pretendida, por exemplo, quando se incorporam *phase change materials (PCM)* não encapsulados numa fibra, como se pretende que estes fiquem retidos dentro da mesma, recorre-se à geometria do tipo *sheath-core* para garantir que não haverá perdas de material.

Para além destas cinco geometrias, a secção transversal pode ser igualmente do tipo trilobal (Figura 2) que atribui resistência à fibra.



Figura 2 - Fibra bi-componente com geometria de secção transversal trilobal. [15]

Existem igualmente fibras com geometrias de secção transversal não-convencionais como a fibra 4DG<sup>TM</sup> desenvolvida pela *Eastman Chemical Company* que, através da sua geometria, proporciona propriedades como o transporte de humidade, de forma eficaz e promove o isolamento térmico, uma vez que, a sua estrutura possui espaços vazios com capacidade de aprisionar o ar. Na Figura 3 é apresentada a estrutura da fibra 4DG<sup>TM</sup>. [16, 17]



Figura 3 - Geometria da secção transversal de uma fibra 4DG<sup>TM</sup>. [16, 17]

Com este projeto pretende-se testar fibras com geometrias de secção transversal não convencionais, mais propriamente, as geometrias trilobal e oca, de modo, a observar-se qual o efeito deste parâmetro na regulação térmica.

### 2.3 Fatores de Regulação Térmica

O vestuário tem um papel fundamental na vida do ser humano, não só para este se sentir confortável mas também para assegurar as condições físicas adequadas para a sua sobrevivência. As peças de roupa têm como papel principal manter o corpo humano num ambiente térmico adequado, formando uma barreira protetora e contribuindo para a manutenção do equilíbrio térmico. [18]

O corpo humano tem a capacidade de proceder à sua regulação térmica através do controlo da velocidade de libertação de calor por dilatação ou constrição dos vasos sanguíneos e controlo da atividade das glândulas sudoríparas, responsáveis pela produção de suor. [19]

A temperatura média da pele humana é de 33,5 °C e a do interior do corpo humano é de 37 °C, podendo estes valores variar conforme a pessoa, atividade física, vestuário, entre outros. [20] Para manter a temperatura da pele dentro do intervalo de conforto de 30,5 - 36,5 °C, geralmente, o ser humano coloca mais ou menos peças de roupa dependendo da temperatura do meio exterior. Contudo, com vestuário com capacidade de regulação térmica, poder-se-ia controlar a velocidade de libertação de calor e, conseqüentemente, regular a temperatura interna do corpo. [19]

Nos últimos anos, novos materiais têm sido extensivamente estudados de modo a proporcionar aos têxteis funções de regulação térmica. Nesses materiais incluem-se os *phase change materials*, descritos posteriormente, e os *shape memory materials* que têm a capacidade de mudar de forma quando sofrem uma perturbação como, por exemplo, a variação de temperatura. Para além do estudo de novos materiais, tem-se optado, igualmente, por estudar as diversas geometrias da secção transversal com as quais se podem produzir fibras têxteis, de modo a compreender-se qual o seu efeito nas funcionalidades

das mesmas. Tem-se como exemplo as fibras ocas que têm a capacidade de retenção de ar, possibilitando à fibra um bom isolamento térmico.<sup>[18, 21]</sup>

Neste projeto, o objetivo pretendido trata-se da produção de fibras têxteis com efeito melhorado de gestão térmica, permitindo ao consumidor estar confortável com as mudanças de temperatura sem ter que mudar de roupa.

### 2.3.1 Produtos no mercado

A empresa *DuPont Company* criou a fibra *Thermax*<sup>TM</sup> que tem a capacidade de isolamento térmico, isto é, este tipo de fibra tira vantagem da reduzida condutividade do ar, aprisionando o mesmo para proteção do utilizador contra o frio. A principal desvantagem deste tipo de fibra encontra-se no facto de só ser aplicável o isolamento térmico em temperaturas baixas, quando as temperaturas são elevadas não proporciona um efeito refrescante ao utilizador.<sup>[22]</sup>

### 2.3.2 Refletores de infravermelho (RefIV)

Da radiação emitida pelo sol, cerca de 50 % da radiação que atinge a superfície terrestre corresponde à região do infravermelho (700 – 2500 nm) e, em consequência da emissão deste tipo de radiação num corpo, este último aquece.<sup>[23]</sup>

Os refletores de infravermelho, tal como o nome indica, consistem em materiais com capacidade de reflexão de radiação pertencente à região de infravermelho, reduzindo a quantidade de calor absorvida por um determinado corpo, mantendo-o frio.<sup>[23, 24]</sup>

Atualmente, os refletores de infravermelho têm sido aplicados na construção civil (telhados), nas tintas e nos automóveis, de modo a reduzir os consumos de energia no arrefecimento de casas/automóveis.<sup>[24]</sup>

Na indústria têxtil, a incorporação de refletores de infravermelho no vestuário irá proporcionar ao consumidor um efeito refrescante, em vez de sentir um efeito de aquecimento que levaria a uma produção excessiva de calor, que seria expulsa na forma de suor. Para além de permitir um melhor isolamento térmico ao vestuário, os refletores de infravermelho irão prolongar o seu ciclo de vida, uma vez que estará sujeito a temperaturas mais baixas, não sofrendo fenómenos de degradação tão extensivos.<sup>[23]</sup>

## 2.4 Phase Change Materials (PCM)

Os *phase change materials* são materiais de elevada capacidade de armazenamento de energia térmica, sendo capazes de absorver ou libertar energia térmica quando sofrem uma mudança de fase. A energia térmica pode ser armazenada na forma de calor sensível ou calor latente, contudo estes materiais armazenam energia na forma de calor latente que, comparando com materiais de armazenamento de calor sensível, detêm uma maior capacidade de armazenamento de energia.<sup>[25-27]</sup>

De forma a absorver ou libertar o calor latente, os *PCM* sofrem mudanças de fase. Estas podem ser da seguinte forma:

- Sólido-sólido – consiste no armazenamento de calor através da transformação da estrutura cristalina. Esta transição tem, geralmente, um baixo calor latente, o que torna este tipo de materiais indesejados.
- Sólido-gás e líquido-gás – estas transições possuem o maior calor latente contudo, as elevadas variações de volume e a sua suscetibilidade a contaminações tornam esta transição menos vantajosa.
- Sólido-líquido – esta transição de fase é a mais promissora, uma vez que, fornece uma elevada capacidade de armazenamento de energia, isto é, pequenas quantidades de *PCM* armazenam elevadas quantidades de calor latente. [28-30]

No último caso descrito, com o aumento da temperatura, os *PCM* passam do estado sólido para o líquido, deste modo, absorvem calor e fornecem um efeito refrescante. Pelo contrário, com a diminuição da temperatura, os *PCM* passam do estado líquido para o sólido libertando o calor armazenado, fornecendo assim um efeito de aquecimento. [26, 31]

#### 2.4.1 Classificação

Em 1983, Abhat apresentou uma classificação para os *PCM* com base na sua composição química, estes encontram-se divididos em três classes principais, como se pode observar na Figura 4. [32]

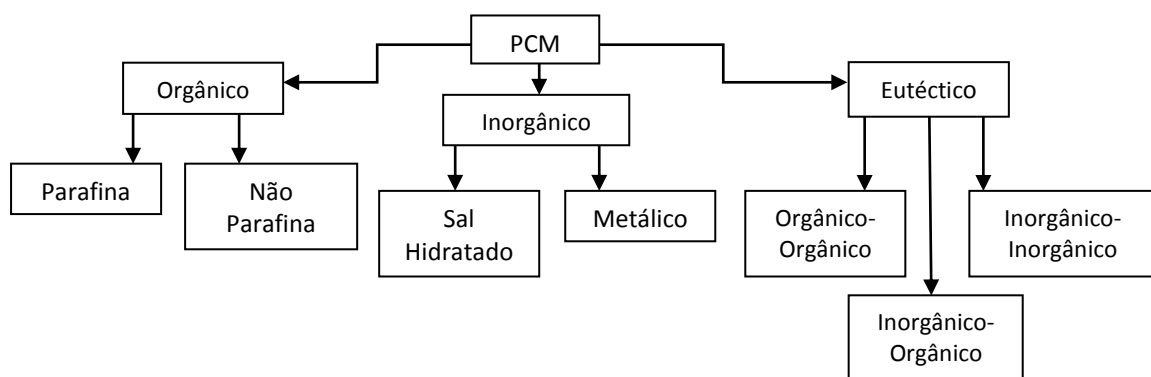


Figura 4 - Classificação dos *PCM*. [32]

**Materiais orgânicos** – Esta classe subdivide-se em duas categorias, as parafinas que consistem em cadeias simples de hidrocarbonetos saturados e as não-parafinas que englobam todos os materiais orgânicos que não sejam parafinas, como por exemplo, os ácidos gordos, álcoois e glicóis. [29, 33]

Estes materiais têm diversas vantagens, encontram-se disponíveis numa vasta gama de temperaturas, são quimicamente inertes, não corrosivos, recicláveis, têm um baixo custo (sendo as não-parafinas mais caras que as parafinas), apresentam baixa pressão de vapor quando fundidos, o sobreaquecimento durante a cristalização é mínimo ou inexistente e fundem/solidificam sem ocorrer segregação de fases, não se verificando a degradação do calor latente de fusão. [27, 34-36] Contudo, os materiais orgânicos



possuem uma condutividade térmica baixa de  $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , bem como, uma baixa densidade e baixo ponto de fusão. Estes materiais são altamente voláteis e inflamáveis. [34, 36]

O fenómeno de sobrearrefecimento ocorre quando a temperatura do *PCM*, que se encontra na fase líquida, desce abaixo do seu limite de solidificação permanecendo no estado líquido. Assim, o *PCM* não muda de fase, ocorrendo apenas uma troca de calor sensível. [37]

**Materiais inorgânicos** – Em comparação com os materiais orgânicos, os inorgânicos apresentam o dobro da capacidade de armazenamento de calor latente. Este grupo divide-se em metálicos e sais hidratados.

Os metálicos abrangem os metais de baixo ponto de fusão e os eutéticos porém, estes não são utilizados como *PCM*, uma vez que, o seu peso torna as suas possíveis aplicações complexas ou até impraticáveis. Relativamente aos sais hidratados, tratam-se de uma mistura entre um ácido inorgânico e água, formando uma estrutura cristalina. [27]

Estes possuem várias vantagens, entre as quais, a sua elevada condutividade térmica e capacidade de armazenamento de calor latente, o seu baixo custo e impacto ambiental, pode-se proceder à sua reciclagem, não são inflamáveis e têm uma elevada disponibilidade. Todavia, os sais hidratados são corrosivos para a maioria dos metais, apresentam uma estabilidade química variável e uma elevada pressão de vapor, sofrem segregação durante as mudanças de fase e sobrearrefecimento. [27, 32, 35, 38, 39]

**Misturas eutéticas** – Esta classe engloba as misturas de dois ou mais componentes com um ponto de fusão mínimo. Cada componente da mistura funde e solidifica congruentemente e sem segregação, formando uma mistura de cristais de cada componente durante a cristalização.

As misturas eutéticas são vantajosas, apresentam uma elevada capacidade de armazenamento de calor e uma larga gama de temperaturas de fusão, contudo estes materiais não têm sido estudados na atualidade. [27, 32, 35]

A escolha dos *PCM* fez-se tendo em conta diversos fatores, o mais importante trata-se da temperatura de aplicação, uma vez que, como se pretende que estes mantenham o utilizador confortável, a mudança de fase dos mesmos deve encontrar-se dentro de uma gama que possibilite a sua atuação quando as temperaturas são mais baixas ou mais elevadas. Assim, definiu-se o intervalo de temperaturas para a mudança de fase entre 18 e 35 °C. Contudo, também se teve em conta o seu baixo custo, fácil uso, se é possível a produção de fibras têxteis e se pode estar em contacto direto com o corpo humano. Deste modo, selecionou-se a parafina visto que esta possui muitos dos aspetos pretendidos, tais como o seu baixo custo, a baixa toxicidade, a sua elevada disponibilidade no mercado, uma vasta gama de temperaturas para a mudança de fase, o seu elevado calor latente e a sua elevada durabilidade. [40]

## 2.4.2 Propriedades

Na seleção de um *PCM*, existem diversas propriedades que se devem ter em conta e que devem ser adaptadas conforme a aplicação desejada. Estas propriedades encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades de seleção de *PCM*.<sup>[27, 30, 32, 35, 36]</sup>

<b>Propriedades Químicas</b>	- Quimicamente compatível com outros materiais - Não-tóxico, não-inflamável, não-explosivo - Não se degradar após vários ciclos térmicos (solidificação e fusão)
<b>Propriedades Físicas</b>	- Elevada densidade - Baixa variação de volume e pressão de vapor
<b>Propriedades Cinéticas</b>	- Elevada taxa de cristalização
<b>Propriedades Térmicas</b>	- Elevada condutividade térmica - Boa transferência de massa - Elevado calor latente - Gama de temperatura de mudança de fase adequada
<b>Propriedades Económicas</b>	- Custo e rentabilidade - Comercialmente disponível
<b>Propriedades Ambientais</b>	- Baixo impacto ambiental - Reciclável

### 2.4.3 Aplicações

Os *PCM* têm diversas aplicações que cobrem diversas áreas, desde a construção civil à indústria têxtil ou até mesmo no ramo energético.

Estes materiais podem ser utilizados no armazenamento de calor latente para sistemas de energia solar, em que armazenam o excesso de energia produzida pelos painéis fotovoltaicos e libertam-no quando necessário.<sup>[34, 35]</sup> Na proteção térmica de equipamentos eletrónicos, em que a sua elevada capacidade de armazenamento de calor latente é fundamental.<sup>[41]</sup> No transporte de alimentos, em que a temperatura dos mesmos se deve encontrar numa determinada gama, de modo a garantir a sua conservação e qualidade, desta forma recorre-se a recipientes com *PCM* incorporados na parede, garantindo assim proteção térmica.<sup>[42]</sup> Nos materiais de construção, os *PCM* podem reduzir os gastos energéticos associados a sistemas de refrigeração/aquecimento, absorvendo calor quando a temperatura se encontra elevada e libertá-lo a temperaturas baixas.<sup>[43]</sup>

#### Aplicação de *PCM* na Indústria Têxtil

Na indústria têxtil estes materiais têm, cada vez mais, um papel importante na regulação térmica, uma vez que, os têxteis com *PCM* têm a capacidade de responder de forma imediata a variações de temperatura. Isto é, quando a temperatura diminui, os *PCM* libertam o calor latente armazenado originando um efeito de aquecimento enquanto que, com o aumento da temperatura, os *PCM* absorvem energia proporcionando um efeito refrescante. Deste modo, os *PCM* conferem conforto térmico aos utilizadores deste tipo de têxteis.<sup>[42]</sup>

Foi no final dos anos 70 que a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) foi pioneira na utilização de *PCM* em têxteis, pesquisando e desenvolvendo novos materiais que protegessem materiais delicados no espaço. Contudo, foi em 1987 que em parceria com a *Triangle Research and Development Corporation* demonstraram a possibilidade de incorporar *PCM* em fibras têxteis, tendo resultado a respetiva patente em 1994.<sup>[31]</sup>

Neste tipo de indústria, os *PCM* são maioritariamente utilizados para vestuário, desde roupa casual até fatos para bombeiros ou até mesmo para astronautas, tendo como objetivo criar um microclima o mais próximo possível da pele. Os *PCM* podem igualmente ser aplicados no interior de automóveis, no calçado ou em materiais utilizados em hospitais (material cirúrgico, roupa de cama dos doentes).<sup>[44, 45]</sup>

#### 2.4.4 Produtos no mercado

A *Outlast™* foi fundada em 1990 e produz fibras e malhas com *PCM* para regulação térmica. Um dos produtos mais conhecidos são as *Thermocules™*, que se tratam de microcápsulas com *PCM* permanentemente envolvidas e protegidas num invólucro de polímero. Este produto possui diversas aplicações e pode ser incorporado em fibras e malhas de forma a absorver, armazenar e libertar calor latente, regulando continuamente o microclima da pele.<sup>[31, 46]</sup>

A desvantagem deste produto encontra-se no seu custo e, contrariamente ao produto que será desenvolvido neste projeto não permite a reflexão de radiação pertencente à região do infravermelho.

#### 2.4.5 Métodos de armazenamento de *PCM*

De modo a reduzir a reatividade dos *PCM* com o exterior, diminuindo assim as taxas de evaporação e difusão, desenvolveram-se métodos de armazenamento de *PCM*. Os métodos utilizados mais comuns são a formação de espuma, a encapsulação e os *PCM* de forma estabilizada.

A formação de espuma, tal como o nome indica baseia-se na formação de espumas rígidas de poliuretano (PU). Para a incorporação do *PCM* na espuma de PU utilizam-se, usualmente, três técnicas: a injeção direta e dispersão de *PCM* na espuma, o aprisionamento de *PCM* na estrutura durante a síntese da espuma e o enxerto químico.<sup>[47]</sup>

No encapsulamento de *PCM*, a cápsula irá funcionar como uma barreira, evitando perdas de material. Esta deverá ser estável e ter uma área superficial que permita trocas de calor eficientes. Este método divide-se em microencapsulação e macroencapsulação.<sup>[32]</sup>

Na microencapsulação, os *PCM* (ou o material que se pretende envolver) ficam envolvidos num material de revestimento rígido de dimensões entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ , tratando-se normalmente de um polímero. Existem três métodos de microencapsulação, os mecânicos que incluem os processos de *spray-drying* e de revestimento, os métodos químicos como a polimerização por emulsão, dispersão e suspensão e os métodos físico-químicos como a extrusão e a evaporação por solvente.<sup>[32, 39, 44]</sup>

Este tipo de encapsulamento tem diversas vantagens, é quimicamente estável, previne fugas de *PCM* nas mudanças de fase e resiste às variações de volume. Contudo, este método é bastante caro, a rigidez do invólucro dificulta a transferência de calor e as microcápsulas podem não resistir às forças de corte durante o processo de extrusão, dificultando o seu processamento quando produzidas por *melt-spinning* e composição por extrusão.<sup>[32, 48]</sup>

Na macroencapsulação, as cápsulas apresentam dimensões superiores a 1000  $\mu\text{m}$ , o que permite armazenar maiores quantidades de *PCM* que na microencapsulação. No entanto, apesar de ser um método económico, a implementação destes materiais em vestuário gera desconforto, tornando as peças de roupa pesadas e rígidas.<sup>[32, 49]</sup>

Por fim, os *PCM* de forma estabilizada são constituídos por *PCM* e um material de suporte, este último pode ser o polietileno de alta densidade, tipicamente utilizado, ou até mesmo o butadieno-estireno. Neste método o *PCM* e o material de suporte são fundidos e misturados a elevadas temperaturas, sendo posteriormente arrefecidos até ficar no estado sólido. Os materiais obtidos com este método conseguem incorporar até 80 % (*m/m*) de *PCM* no material de suporte, têm um custo acessível e uma fácil preparação.<sup>[32, 47]</sup>

Neste projeto, serão utilizados *PCM* microencapsulados, de forma a compreender quais as vantagens destes a nível processual. Estes serão posteriormente misturados ao polímero de base, o polipropileno (PP). Este polímero foi selecionado por possuir uma viscosidade inferior à do polietileno, uma vez que, no processo de extrusão por *melt-spinning* se trata de um parâmetro fundamental. Deste modo, caso a viscosidade seja elevada, maior será o atrito dentro da extrusora, o que causará uma maior dissipação térmica e, conseqüentemente, a temperatura aumentará podendo degradar os *PCM* introduzidos.

#### 2.4.6 Técnicas de incorporação de *PCM* em fibras têxteis

Os *PCM* cada vez mais têm sido destacados na indústria têxtil, mais propriamente na área da saúde e do desporto, uma vez que tornam possível a regulação térmica nos têxteis. Deste modo, foram desenvolvidas diversas técnicas de incorporação de *PCM* em têxteis, de forma a tirar vantagem das propriedades destes materiais. Estas técnicas encontram-se descritas sucintamente de seguida.

##### Laminagem

Na laminagem os *PCM* são incorporados num filme polimérico de baixa espessura, o qual é posteriormente aplicado no interior do vestuário por laminagem, conferindo propriedades de regulação térmica. Esta técnica é maioritariamente utilizada com *PCM* microencapsulados.<sup>[26, 28]</sup>

##### Revestimento

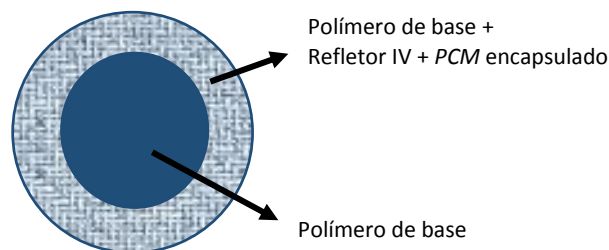
Nesta técnica, o revestimento é formado por microesferas de *PCM* dispersas numa solução de água contendo um agente tensoativo, um dispersante, um agente anti-espuma e uma mistura de polímeros. Uma vez obtido o revestimento, este pode ser aplicado em têxteis.

Esta técnica é das mais utilizadas para a incorporação de *PCM*.<sup>[26, 28, 44]</sup>

## Tecnologia de Processamento de Fibras

Enquanto que as técnicas de laminagem e de revestimento são aplicadas diretamente no tecido, as tecnologias de processamento de fibras, como a extrusão por *melt-spinning*, são técnicas de incorporação de *PCM* diretamente na massa da fibra têxtil. Desta forma, requer-se que o *PCM* seja microencapsulado para que se torne possível a sua incorporação num material de base que, normalmente, é de base polimérica.<sup>[26, 28]</sup>

No desenvolvimento deste projeto optou-se por aplicar como técnica de incorporação de *PCM* a tecnologia de fibras, mais propriamente, a extrusão por *melt-spinning*. Com isto pretende-se produzir fibras têxteis com geometria de secção transversal oca e trilobal, bem como fibras bi-componentes, com geometria de secção transversal *sheath-core* (revestimento-centro), em que a zona da secção central do filamento (centro) é constituída apenas pelo polímero de base e a zona mais externa (revestimento) é composta pela mistura de refletos de infravermelho com *PCM* microencapsulados e um polímero que conferirá as características têxteis desejadas. Na Figura 5 encontra-se esquematizada a geometria da secção transversal da fibra bi-componente que se pretende desenvolver.



**Figura 5** - Esquema representativo da fibra bi-componente, com geometria de secção transversal *sheath-core* que se pretende desenvolver.

### 2.4.7 Composição de polímeros por extrusão

O primeiro passo a efetuar na produção de fibras multi-componentes é a composição de polímeros por extrusão, uma vez que é com este processo que se obtém a mistura entre o polímero de base e o aditivo a incorporar no revestimento.

Neste procedimento, os materiais são adicionados à extrusora de composição e misturados pelo duplo fuso, à saída a mistura é solidificada por arrefecimento que poderá ser por água, convecção, entre outros. O fuso irá facilitar o transporte dos materiais, melhorar a mistura entre estes e a capacidade de fusão.

A temperatura do processo deverá encontrar-se acima do ponto de fusão do polímero de base, porém, deverá ter-se em atenção que não seja excedida a temperatura de degradação dos *PCM*/refletos de infravermelho. Após a realização da extrusão, o material é granulado e é armazenado para, posteriormente ser utilizado na extrusão por *melt-spinning*.<sup>[50, 51]</sup>

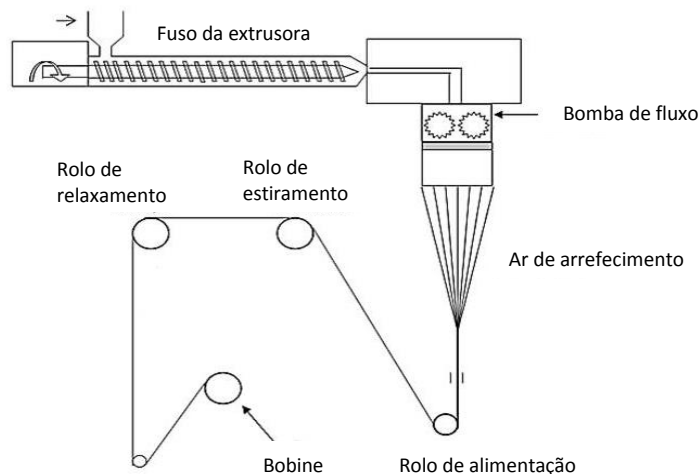
### 2.4.8 Extrusão de fibras por melt-spinning

A extrusão por *melt-spinning* consiste na fusão de um ou mais polímeros numa extrusora, a fim de se obter fibras têxteis.

Inicialmente, os compostos que formarão a fibra têxtil são conduzidos através de linhas de distribuição até à cabeça de extrusão ou fieira (*spinneret*), com bombas de fluxo que garantem um fluxo constante e controlam a quantidade de cada material na fibra.

A cabeça de extrusão possui vários orifícios e é constituída por placas furadas de espessura e dimensões variáveis acompanhadas por um conjunto de filtros que impedem a passagem de impurezas e distribuem os compostos introduzidos inicialmente. Estas placas são escolhidas conforme o tipo de fibra e aplicação pretendida. Logo após ocorrer a extrusão dos compostos, os filamentos saem pela fieira e são solidificados através de uma coluna de ar de arrefecimento e conduzidos, posteriormente, para os diferentes rolos. A etapa de estiramento é crucial, uma vez que é nos rolos que o produto final adquire orientação molecular, aumentando assim a sua resistência mecânica e estabilidade térmica.

Por fim, as fibras são bobinadas e armazenadas.



**Figura 6** - Esquema da extrusão por *melt-spinning*.

Na Figura 6 encontra-se esquematizada a extrusão por *melt-spinning*, sendo que neste projeto utilizaram-se três extrusoras para a realização da fibra bi-componente, duas para o material de revestimento e outra para o material do núcleo.

Os parâmetros importantes para o *melt-spinning* são a seleção de materiais a utilizar, os perfis de temperatura de processo, a velocidade rotação da bomba, a pressão na fieira, o diâmetro da fieira e número de furos, a velocidade de puxo do fio, a razão de estiramento, a temperatura de estiramento e a razão de relaxamento.

### 2.4.9 Torção da fibra

Após obtenção da fibra através do processo de extrusão por *melt-spinning* procede-se à sua torção, de modo a fornecer uma coesão entre as fibras e formar um fio com uma certa resistência para,

posteriormente, formar uma malha. Assim, a torção irá possibilitar que a fibra seja manuseada para formação de malha sem que ocorra rompimento da sua estrutura.

O fio pode ter duas direções de torção, a S e a Z. A direção S é obtida pela torção da fibra no sentido horário enquanto que, a direção Z, pelo contrário, é obtida pela torção da fibra no sentido anti-horário, como se pode ver na Figura 7.<sup>[6, 11]</sup>

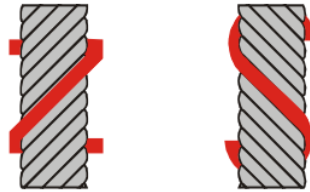


Figura 7 - Direções de torção Z e S. <sup>[11]</sup>

## 2.5 Métodos de Avaliação e Caracterização de Materiais e Produtos

De modo a caracterizar e avaliar os materiais utilizados e os produtos obtidos recorre-se a diversos métodos de avaliação e caracterização de materiais, descritos posteriormente, para assim, poder-se comparar os vários produtos obtidos, não só entre eles bem como em relação às matérias-primas utilizadas.

### 2.5.1 Termogravimetria (TGA)

A análise por termogravimetria (TGA - *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica utilizada para a determinação da variação de massa (perda ou ganho) de uma amostra em função do tempo ou temperatura, em atmosfera controlada.

Na técnica de TGA, a amostra é introduzida num cadinho e sujeita a um programa de temperaturas selecionado, ao longo do qual é registada a massa de material. Os ensaios podem ser efetuados em atmosfera inerte, na qual se pode observar a perda de componentes voláteis por evaporação ou em atmosfera reativa, na qual se perde massa por combustão e reação dos componentes da amostra com o oxigénio do ar.

Este tipo de análise permite a determinação da percentagem de um determinado componente existente numa amostra, bem como a determinação da temperatura de degradação de um material, o que, neste caso, permitirá o estabelecimento das temperaturas máximas de processamento.<sup>[52]</sup>

### 2.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica analítica que determina a variação de fluxo de calor em função da temperatura. Esta variação de fluxo permite a determinação das temperaturas e entalpias de fusão, cristalização e de transição vítrea dos materiais e permite, igualmente, a deteção de mudanças de fase físicas e reações químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos.

Nesta técnica é analisado, em simultâneo, a amostra e uma de referência, que normalmente corresponde a um suporte vazio. Desta forma, o equipamento deteta as diferenças de fluxo de calor entre a amostra e a referência, traçando as curvas de fluxo de calor dos materiais, permitindo assim a determinação dos parâmetros referidos anteriormente.

Os dados obtidos através deste tipo de análise são essenciais para determinar as condições de processamento de polímeros, bem como para avaliar a performance dos *PCM* a nível de calor latente.<sup>[53]</sup>

### 2.5.3 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica permite, através da observação de uma amostra num microscópio ótico, a avaliação de diversos parâmetros como a morfologia, o tamanho, a transparência e opacidade, os índices de refração, a cor refletida e transmitida, a fluorescência, entre outros.<sup>[54]</sup>

### 2.5.4 Ensaios Mecânicos

Os materiais são sujeitos, no seu dia-a-dia, a forças e cargas que o podem danificar, deste modo devem ser realizados testes mecânicos para que não ocorram falhas aquando da sua utilização.

Alguns testes mecânicos mais comuns são os ensaios de tração, compressão, rigidez, e impacto. No caso de filamentos têxteis, os parâmetros mais importantes são a força à rotura e o alongamento à rotura.<sup>[55]</sup>

### 2.5.5 Avaliação da performance do tecido

A fim de se observar qual o comportamento das fibras produzidas quando expostas a temperaturas baixas ou elevadas, recorre-se a métodos de avaliação como, por exemplo, os ensaios com manequins, a termografia de infravermelho, o *togmeter*, a alambeta e o *skin model*.<sup>[56-58]</sup>

Os métodos para avaliação da gestão térmica destacados na literatura são o *skin model* e a termografia de infravermelho que são facilmente aplicados a tecidos. O *skin model* trata-se de um método baseado num instrumento que simula a transferência de calor e de massa que ocorrem na pele, de forma a avaliar o desempenho de um têxtil a nível de gestão térmica.<sup>[57]</sup> A termografia de infravermelho consiste na captação de termogramas através de uma câmara de infravermelho, permitindo avaliar diferenças de temperatura entre o tecido produzido com *PCM* e refletores de infravermelho e um tecido de referência.<sup>[56]</sup>



## 3. Métodos e Materiais

### 3.1 Materiais

Os materiais selecionados para a produção das fibras bi-componentes com geometria de secção transversal *sheath-core*, bem como, das fibras mono-componentes com geometria de secção transversal oca e trilobal encontram-se enumerados de seguida.

- **PCM**

O PCM microencapsulado utilizado na produção das fibras bi-componentes trata-se do MPCM 24D da *Microtek Laboratories, Inc.*, cujo ponto de fusão é de 24 °C. Na constituição deste composto, 85-90 % em massa do mesmo trata-se do PCM em si, enquanto que, os restantes 10-15 % em massa, dizem respeito ao polímero de revestimento (cápsula).

- **Polímero**

O polímero de base utilizado em todas as fibras produzidas trata-se do PP 088 Y1E da Repsol, sendo um composto com um índice de fluidez de 31 g/10 min, a 230 °C e 2,16 kg, uma densidade de 0,903 g cm<sup>-3</sup> e uma temperatura de fusão de 165 °C.<sup>[59]</sup>

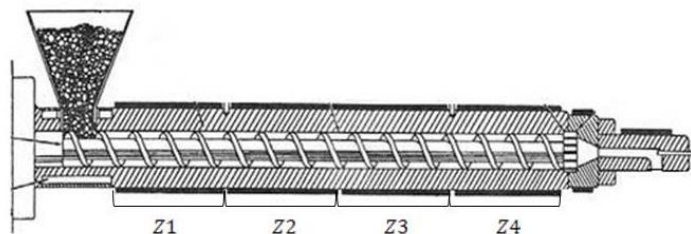
- **Refletores de infravermelho**

Na produção das fibras bi-componentes recorreu-se aos pigmentos refletos de infravermelho fornecidos pela *Huntsman*, mais propriamente, do *Altiris 800*. Estes pigmentos são constituídos maioritariamente por dióxido de titânio.<sup>[60]</sup>

### 3.2 Métodos

- **Composição de polímeros**

Para a composição de polímeros recorreu-se a uma extrusora de duplo fuso da *Rondol Technology Ltd*, de 21 mm ( $L/D = 25:1$ ), disponível nas instalações do CeNTI, esquematizada na Figura 8.



**Figura 8** - Esquema da extrusora de duplo fuso utilizada.

Com esta etapa pretende-se produzir um composto polimérico homogéneo que tenha na sua composição o PP 088 Y1E e o aditivo (PCM ou refletos de infravermelho) para, posteriormente o alimentar à extrusora de *melt-spinning*, de modo a obter fibras bi-componentes. Quanto às condições

de funcionamento da extrusora de duplo fuso para a produção dos *masterbatches* com PCM e refletores de infravermelho, encontram-se apresentadas de seguida.

Masterbatch de PCM:

O masterbatch de PCM produzido nesta etapa é composto por 20 % de PCM e 80 % de PP, em massa. A velocidade de rotação do fuso duplo foi de 100 rpm, o torque variou entre 30-40 % e a pressão foi de 12 bar. Relativamente às temperaturas das várias zonas da extrusora, a zona 1 esteve nos 194 °C, a zona 2 nos 184 °C e as zonas 3 e 4 estiveram nos 170 °C.

Masterbatch de refletores de infravermelho:

Este composto é constituído por 20 % de refletores de infravermelho e 80 % de PP, em massa. A velocidade de rotação do fuso duplo foi de 100 rpm, o torque variou entre 50-60% e a pressão foi de 17 bar. A nível de temperaturas, a zona 1 esteve nos 166 °C, a zona 2 nos 185 °C, a zona 3 nos 179 °C e a zona 4 manteve-se nos 181 °C.

- **Extrusão por *melt-spinning***

Para a realização dos ensaios de extrusão por *melt-spinning* recorreu-se à extrusora tri-componente da *Hills Inc.*, disponível nas instalações do CeNTI, esquematizada na Figura 9.

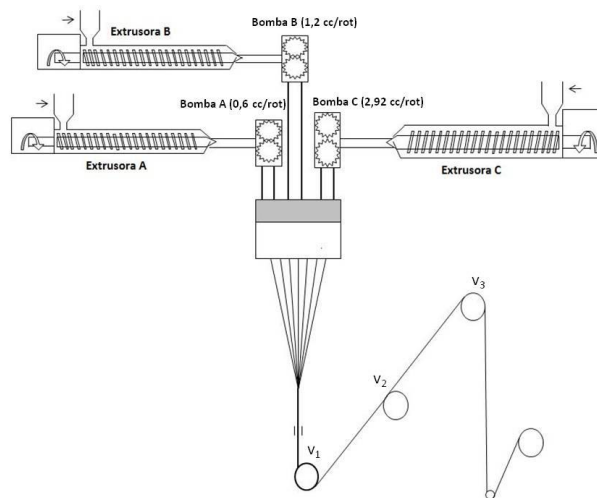


Figura 9 - Esquema da extrusora tri-componente utilizada.

Para a obtenção de fibras com geometrias de secção transversal *sheath-core*, trilobal e oca utilizaram-se três fieiras diferentes de 36 orifícios.

A fieira circular, utilizada para a geometria *sheath-core* tem orifícios com um diâmetro de 0,6 mm. Para a obtenção das fibras com esta geometria recorreu-se a duas extrusoras, a A para o revestimento, na qual se alimentaram os *masterbatches* com PCM e refletores de infravermelho, uma vez que, sendo a extrusora mais pequena e com menor débito, possibilita a diminuição de perdas de material ao longo do fuso e um maior controlo do material a ser extrudido, a extrusora C foi utilizada para o centro (core), onde se alimentou o polipropileno. Para a geometria trilobal alimentou-se às extrusoras B e C o polipropileno e, utilizou-se uma fieira com 36 orifícios. Quanto à geometria oca, apenas se recorreu à

extrusora A e a fiação utilizada possui 36 orifícios de 0,9 mm de diâmetro externo e uma percentagem de 30 % de zona oca.

Para a produção das fibras definiu-se, numa fase inicial, as temperaturas das várias zonas da extrusora, da respetiva bomba de fusão, bem como, da linha de transferência da mesma, de forma a garantir que não seja atingida a temperatura de degradação dos materiais utilizados e que o fluxo do material seja estável. As temperaturas médias utilizadas neste processo encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2** – Perfil de temperaturas médio para os ensaios realizados na produção de fibras.

	Geometria <i>sheath-core</i>		Geometria oca	Geometria trilobal	
	Extrusora A	Extrusora C	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
	$T_{média}$ (°C)	$T_{média}$ (°C)	$T$ (°C)	$T$ (°C)	$T$ (°C)
Alimentação	18,98	19,11	19,20	19,70	19,40
Zona 1	191,08	173,12	175,60	174,10	179,50
Zona 2	191,95	175,93	183,80	185,70	176,90
Zona 3	187,60	179,64	189,10	183,30	180,30
Zona 4	-	184,56	-	-	181,80
Bomba de fluxo	199,70	199,84	199,20	200,40	200,00
Fundido	180,40	176,85	184,3	169,50	179,40
Linha de transferência	179,95	182,33	179,90	179,90	180,70

De modo a controlar a quantidade de material debitado por cada extrusora, é necessário ajustar a velocidade de rotação das respetivas bombas conforme a percentagem de material de revestimento e de centro pretendida. Assim, é pretendido obter fibras bi-componentes com propriedades têxteis com a maior percentagem possível de PCM e/ou refletores de infravermelho, contudo deve-se garantir que o filamento possa ser estirado corretamente. Os caudais das bombas encontram-se na Tabela 3, agrupadas conforme as percentagens de material de revestimento e de centro pretendidas.

**Tabela 3** – Caudal das bombas das duas extrusoras utilizadas na produção de fibras bi-componentes, para diferentes percentagens de revestimento e centro.

Percentagem de revestimento	Caudal da bomba da Extrusora A ( $\text{g min}^{-1}$ )	Desvio padrão	Caudal da bomba da Extrusora C ( $\text{g min}^{-1}$ )	Desvio padrão
10 % Revestimento	1,45	0,01	15,68	0,01
30 % Revestimento	4,35	0,02	12,21	0,01
50 % Revestimento	7,31	0,01	8,71	0,03
90 % Revestimento	13,08	0,01	1,74	0,01

Na produção de fibras com geometrias de secção transversal *sheath-core*, trilobal e oca, estabeleceram-se diferentes valores de caudal para as bombas das extrusoras que se encontram identificadas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Caudal das bombas das três extrusoras, para as geometrias de secção transversal produzidas.

Geometria da secção transversal	Caudal da bomba da Extrusora A ( $\text{g min}^{-1}$ )	Caudal da bomba da Extrusora B ( $\text{g min}^{-1}$ )	Caudal da bomba da Extrusora C ( $\text{g min}^{-1}$ )
<i>Sheath-core</i>	7,31	-	8,67
Trilobal	-	7,20	8,70
Oca	14,47	-	-

De forma a garantir que o material possua um fluxo constante no seu percurso até à fieira, a pressão entre as extrusoras e as respetivas bombas de débito normalmente deve encontrar-se entre 34 e 68 bar. Neste processo, para todos os ensaios definiu-se que a pressão se deveria manter nos 35 bar. Assim para garantir que este valor não seja ultrapassado, a velocidade de rotação da extrusora é ajustada automaticamente.

Os filamentos, à saída da fieira, seguem para a última etapa na qual passam por três rolos até serem bobinados. O primeiro rolo é o de alimentação que define a massa linear inicial do fio, o segundo trata-se do rolo de estiramento que permite definir a razão de estiramento quando dividido pelo rolo de alimentação e, por fim, o rolo de relaxamento que tem como função relaxar as tensões residuais estabelecidas durante o estiramento. Na Tabela 5 encontram-se as velocidades dos três rolos, bem como a razão de estiramento ( $R_1 = v_2/v_1$ ) e a razão de relaxamento ( $R_2 = v_3/v_2$ ).

**Tabela 5** – Velocidade dos rolos, razão de estiramento e razão de relaxamento das fibras produzidas.

Fibras	$v_1$ ( $\text{m min}^{-1}$ )	$v_2$ ( $\text{m min}^{-1}$ )	$v_3$ ( $\text{m min}^{-1}$ )	$R_1$	$R_2$
Fibras com refletores de infravermelho <sup>a</sup>	200,00	650,00	650,00	3,25	1,00
Fibra_36%RefIV	200,00	350,00	350,00	1,75	1,00
Fibra com PP <i>sheath-core</i>	200,00	650,00	650,00	3,25	1,00
Fibras com mistura de PCM e refletores de infravermelho	200,00	450,00	450,00	2,25	1,00
Fibras com PCM	200,00	450,00	450,00	2,25	1,00
Fibra oca e trilobal	200,00	600,00	600,00	3,00	1,00

<sup>a</sup> – Fibras com refletores de infravermelho e PP à exceção da Fibra\_36%RefIV.

#### • Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram realizados no equipamento *Thermogravimetric analyser Pyris* da *Perkin Elmer*<sup>®</sup>, disponível nas instalações do CeNTI, a fim de se determinar a percentagem mássica de PCM e de refletores de infravermelho que se encontra nas fibras bi-componentes produzidas, bem como, a temperatura de degradação das matérias-primas.

Os ensaios de degradação térmica das fibras e das matérias-primas foram realizados por queima em ar, a uma velocidade de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e num intervalo de temperaturas de 18 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- **Calorimetria Diferencial de Varrimento**

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento foi realizada no equipamento *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*<sup>®</sup>, existente nas instalações do CeNTI, de modo a determinar-se as temperaturas de mudança de fase e o calor latente das matérias-primas e das fibras com diversas composições. Os ensaios decorreram numa gama de temperaturas entre os  $-50$  e os  $250$  °C, a uma velocidade de varrimento de  $20$  °C  $\text{min}^{-1}$ , exceto para os *PCM* cujo intervalo de temperaturas foi de  $-50$  a  $150$  °C. Estes foram efetuados segundo um método interno do CeNTI baseado na norma ISO 11357-3 “*Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”. Este método tem por base a realização de um primeiro aquecimento, cujo objetivo se trata de eliminar a história térmica do material, seguindo-se de um arrefecimento e de um segundo aquecimento, a fim de se determinar quais as temperaturas e entalpias de fusão e cristalização. Entre os aquecimentos e arrefecimento é realizada um passo isotérmico durante 5 minutos, à temperatura de ensaio e velocidade de varrimento de  $20$  °C  $\text{min}^{-1}$ , de forma a estabilizar o equipamento.

- **Microscopia Ótica**

As imagens provenientes do método de microscopia ótica foram adquiridas através do microscópio *Leica DM2500 M*, com a câmara digital *Leica DFC 420*, disponível nas instalações do CeNTI. Com este método foi possível observar-se as diversas geometrias de secção transversal utilizadas nas fibras, bem como, detetar-se a presença de *PCM* nas fibras bi-componentes. As imagens das fibras foram adquiridas com ampliações de  $100 \times$  e  $200 \times$  e, processadas no *software Leica Application Suite v. 3.1.0*.

- **Ensaio Mecânicos**

Na caracterização das fibras produzidas, procedeu-se à determinação da massa linear das mesmas no equipamento *Electronic wrap reel* da *Mesdan*, disponível nas instalações do CeNTI. Este equipamento permite a obtenção de amostras com um comprimento pré-definido que posteriormente são pesadas a fim de se obter a sua massa linear. Os ensaios foram realizados em duplicado, de acordo com as normas EN ISO 2060, ASTM D 1907 e ASTM D 2260-BS2010.

Foram ainda realizados ensaios mecânicos, para a obtenção do alongamento e tenacidade das fibras, no equipamento *Textechno Statimat M Equipment*, disponível nas instalações do CITEVE, que tem por base a norma EN ISO 2062:2009. Foram analisadas 5 amostras de cada fibra produzida, nas mesmas condições, isto é, com um comprimento de 25 cm, velocidade de alongamento de  $25$  cm  $\text{min}^{-1}$ , sendo utilizada uma célula de carga de 10 N.

- **Avaliação da performance por termografia de infravermelho**

Através da termografia de infravermelho estudou-se o aquecimento e posterior arrefecimento das fibras, de modo a avaliar qual a performance das mesmas numa situação o mais próximo possível da realidade, isto é, com este método pretende-se analisar a resposta das fibras a temperaturas mais

elevadas (correspondendo o aquecimento a um dia com exposição de radiação de infravermelho) ou mais baixas (correspondendo o arrefecimento a um dia sem exposição a radiação de infravermelho).

Para a realização dos testes utilizou-se uma fonte de infravermelho da *Philips*, que se encontrava a uma altura de 18,4 cm e a uma distância de 26,5 cm da amostra, em todos os ensaios. Para a captação das imagens térmicas recorreu-se a uma câmara *Thermovision™ A-Series*, da *FLIR® SYSTEM* e ao software *ThermaCAM™ Researcher Professional* para a sua respetiva análise. Estes equipamentos encontram-se disponíveis nas instalações do CeNTI.

Das fibras produzidas recolheram-se duas amostras de cada através da técnica de torção, que se encontra descrita de seguida e procedeu-se, em primeiro lugar, ao aquecimento das mesmas durante 250 segundos, seguindo-se o arrefecimento durante 200 s. As condições de temperatura ambiente, humidade relativa e temperatura inicial de aquecimento a que ocorreram os vários ensaios, encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 6** - Condições de temperatura ambiente, humidade relativa e temperatura inicial de aquecimento de realização dos vários ensaios de termografia de infravermelho.

Fibra	Temperatura ambiente (°C)	Humidade relativa (%)	Temperatura inicial de aquecimento (°C)
Fibra_sheath-core	19,7	54,4	22,0
Fibra_trilobal	19,3	51,2	21,2
Branco oca_1	19,7	55,1	21,9
Fibra_10%PCM	19,9	54,5	21,8
Fibra_5%PCM/5%RefIV	19,3	52,5	21,5
Fibra_2%RefIV	20,5	47,4	21,2
Fibra_4%RefIV	20,1	48,9	21,2
Fibra_10%RefIV	20,3	49,1	21,4
Fibra_18%RefIV	20,2	48,4	21,2
Fibra_36%RefIV	19,5	57,2	21,8

- **Torção**

A etapa de torção teve como finalidade a obtenção de amostras de fibras a utilizar no método de termografia de infravermelho. O ideal seria testar estruturas têxteis (tecidos ou malhas) contudo, por uma questão de calendário, não foi possível a obtenção das mesmas. Deste modo, como alternativa recorreu-se à etapa de torção dos fios em suportes planos, de forma a obter amostras planas, uniformes e coesas que possam ser analisadas por termografia de infravermelho.

O equipamento utilizado foi o *DirectTwist-2D6* da *AGTEKS*, disponível nas instalações do CeNTI. Os vários ensaios decorreram nas mesmas condições, isto é, a 50 rotações  $m^{-1}$  e 4000 rotações  $min^{-1}$ , durante 30 s, de forma a garantir a mesma massa de amostra colocada no porta-amostra.

## 4. Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas previamente descritas. Pretende-se assim estudar qual o efeito da geometria da secção transversal, bem como da aditivção na capacidade de gestão térmica das fibras têxteis.

Assim, numa fase inicial, preparou-se por composição de polímeros a mistura de 20 % de *PCM* com 80 % de PP e a mistura de 20 % de refletos de infravermelho com 80 % de PP, nas condições referidas na secção anterior. Com estes compostos preparados, torna-se assim possível a produção de fibras bi-componentes com geometria de secção transversal do tipo *sheath-core* através da técnica de extrusão por *melt-spinning*.

### 4.1 Extrusão por *melt-spinning*

Através da manipulação da velocidade de rotação das bombas das extrusoras consegue-se determinar qual a percentagem de material debitada para o centro e para o revestimento da fibra. Desta forma, obtiveram-se as composições apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7** - Composição das fibras produzidas por *melt-spinning*.

Fibra	Material no centro % (m/m)	Material no revestimento % (m/m)	Quantidade de <i>PCM</i> % (m/m)	Quantidade de RefIV % (m/m)	Quantidade de PP % (m/m)
<b>Fibra_10%PCM</b>	50	50	10	0	90
<b>Fibra_14%PCM</b>	30	70	14	0	86
<b>Fibra_18%PCM</b>	10	90	18	0	82
<b>Fibra_10%RefIV</b>	50	50	0	10	90
<b>Fibra_14%RefIV</b>	30	70	0	14	86
<b>Fibra_18%RefIV</b>	10	90	0	18	82
<b>Fibra_5%PCM/5%RefIV</b>	50	50	5	5	90
<b>Fibra_7%PCM/7%RefIV</b>	30	70	7	7	86
<b>Fibra_9%PCM/9%RefIV</b>	10	90	9	9	82

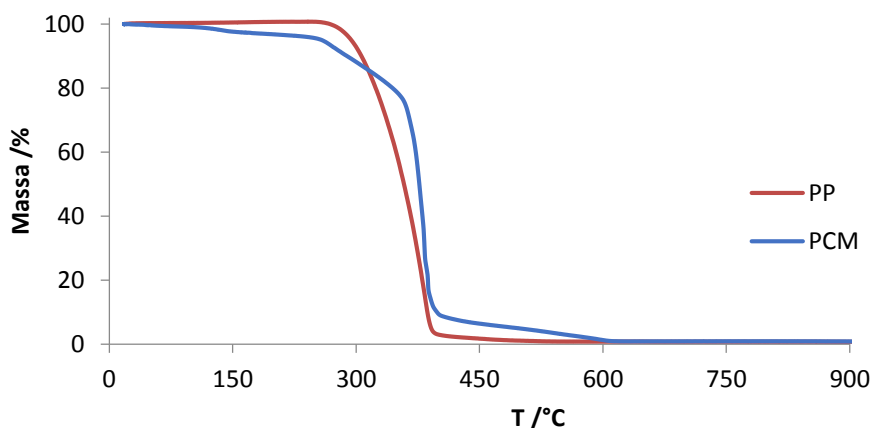
Para além destas fibras, ainda se produziu o branco cuja composição é de 100 % de PP, para assim proceder-se à seleção das condições processuais, bem como para, posteriormente, comparar os resultados obtidos para as várias composições com esta fibra.

Após a obtenção das fibras, procedeu-se à análise das mesmas.

### 4.2 Termogravimetria (TGA)

Os ensaios de termogravimetria permitiram, numa primeira fase, selecionar as condições de processamento da extrusão por *melt-spinning*, uma vez que, pela análise das matérias-primas consegue-se observar a partir de que temperatura estas se começam a degradar.

Na Figura 10 é apresentado o ensaio de termogravimetria para o PP e o *PCM* microencapsulado, nas condições já referidas anteriormente.

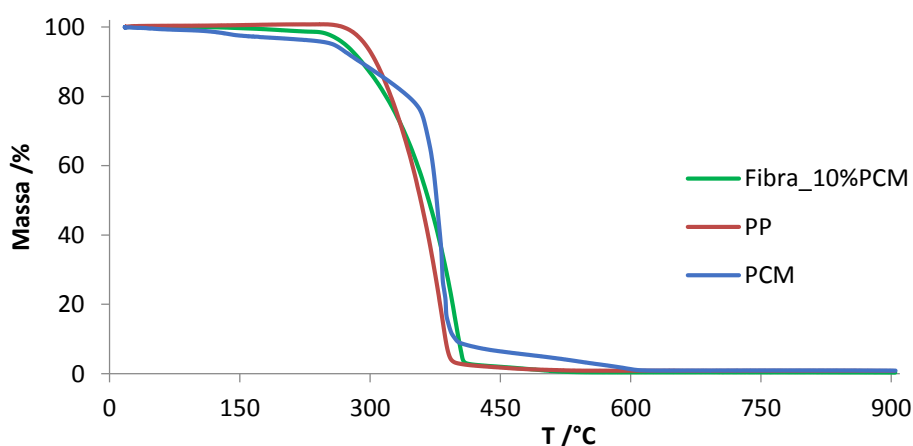


**Figura 10** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Analisando a Figura 10, verifica-se que o PP inicia a sua degradação após os 250 °C enquanto que o PCM perde 5 % da sua massa até aos 250 °C, verificando-se uma maior perda de massa após os 350 °C.

Sendo o PCM utilizado microencapsulado por um polímero, este último irá apresentar uma degradação diferente do PCM, assim o comportamento observado no ensaio corresponde à interação do PCM com a cápsula, em que esta irá conferir ao composto uma maior resistência térmica. Deste modo, é possível proceder-se à extrusão por *melt-spinning* a temperaturas até os 250 °C. Contudo, o ideal seria realizar os ensaios a temperaturas o mais baixo possível, de forma a minimizar as perdas de aditivo por degradação térmica, uma vez que este material degrada-se gradualmente até os 250 °C.

Realizou-se, igualmente, ensaios dinâmicos por TGA às várias fibras produzidas com o intuito de se determinar qual a percentagem de aditivo presente nas mesmas.



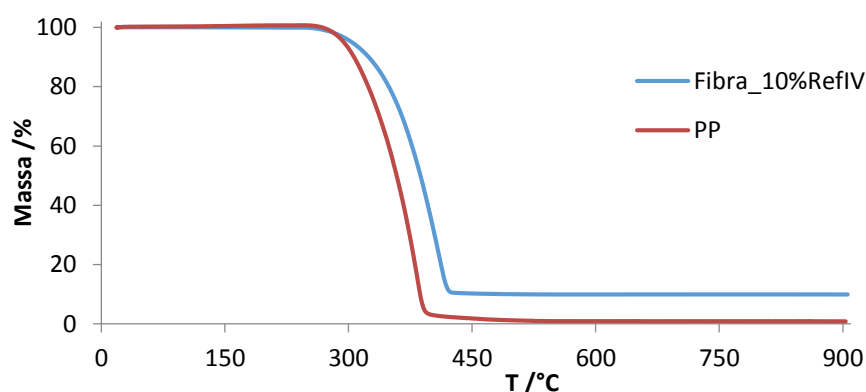
**Figura 11** – Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 10 % de PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Da análise da Figura 11, pretende-se verificar se a fibra tem na sua composição os 10 % em massa de PCM calculados teoricamente. Contudo, uma vez que as curvas de TGA das matérias-primas são muito próximas, não é possível distinguir onde se dá a degradação do PCM e do PP na curva de TGA da fibra. O



mesmo se verifica para as restantes fibras compostas por PP e *PCM*, cujos ensaios dinâmicos se encontram no Anexo A. Assim, não é possível determinar qual a percentagem de *PCM* introduzida na fibra através do método de TGA.

Posteriormente, procedeu-se à análise das curvas dos ensaios dinâmicos por TGA às fibras com os refletos de infravermelho, de forma a determinar-se qual a sua percentagem na fibra.



**Figura 12** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 10 % de refletos de infravermelho, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

No ensaio dinâmico dos refletos de infravermelho, que se encontra no Anexo A, verifica-se a perda de apenas 1 % da massa ao longo de todo o ensaio. Assim, torna-se possível determinar a percentagem de aditivo introduzida na fibra através da percentagem de resíduo observada no fim do ensaio. Na massa residual, sabe-se que 1 % corresponde ao PP e o restante aos refletos de infravermelho; contudo, como ao longo do ensaio se perde 1 % de aditivo, pode-se assumir que a percentagem total de resíduo corresponde à percentagem real de refletos de infravermelho presente na composição da fibra. O mesmo não se verifica nas fibras com *PCM* e refletos de infravermelho, uma vez que na massa residual 1 % corresponde ao PP e 1 % aos *PCM*. Deste modo, para se determinar a percentagem de refletos de infravermelho deve-se subtrair 1 % à percentagem de resíduo. Os restantes ensaios dinâmicos por TGA realizados às fibras encontram-se no Anexo A.

Na Tabela 8 encontra-se a percentagem de refletos de infravermelho presente nas fibras em relação à percentagem de aditivo que se pretendia obter, bem como as perdas no processo.

**Tabela 8** - Percentagem de aditivo existente nas fibras em relação à percentagem que se pretendia obter e perdas no processo.

Fibra	Percentagem de RefIV pretendida (%)	Percentagem de RefIV real (%)	Perdas no processo (%)
Fibra_10%RefIV	10,0	10,0	0,0
Fibra_14%RefIV	14,0	12,7	9,3
Fibra_18%RefIV	18,0	15,6	13,3
Fibra_5%PCM/5%RefIV	5,0	5,2	0,0
Fibra_7%PCM/7%RefIV	7,0	5,6	20,0
Fibra_9%PCM/9%RefIV	9,0	6,4	28,9

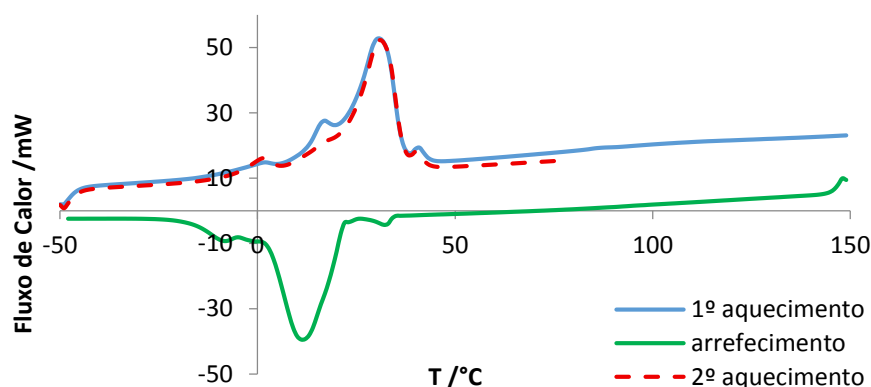
Como se pode verificar na Tabela 8, existem perdas de material associadas não só ao processo de *melt-spinning* bem como à composição de polímeros. Estas perdas devem-se ao facto de, numa primeira fase, o material ficar retido na extrusora de fuso duplo e, seguidamente, na extrusora tri-componente.

### 4.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Os ensaios de DSC, tal como os de TGA, iniciam-se pela análise das matérias-primas (*PCM* e *PP*), de modo a identificar os seus picos característicos, para posterior comparação de resultados.

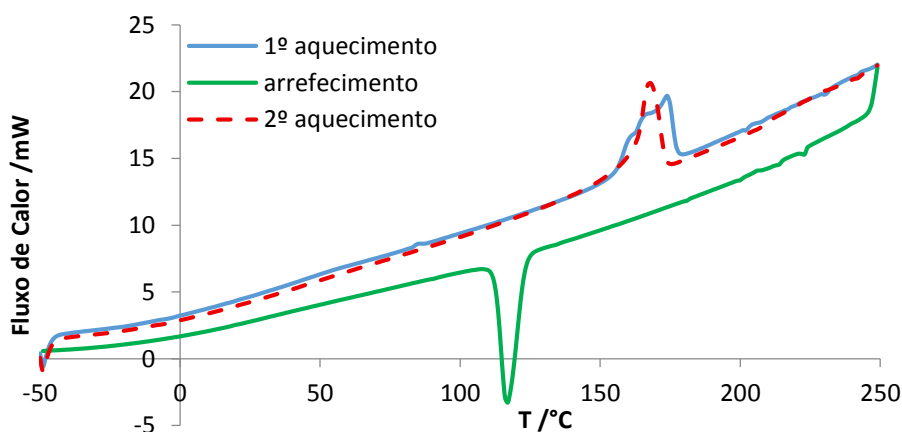
Nestes ensaios, o primeiro aquecimento é desprezado uma vez que visa apenas a eliminação da história térmica dos polímeros.

Na Figura 13 encontra-se a representação gráfica do ensaio de DSC realizado aos *PCM*. Como se pode observar, no segundo aquecimento existem três picos endotérmicos, sendo o central o mais acentuado. Este pico tem uma entalpia de fusão de  $111,04 \text{ kJ kg}^{-1}$ , isto é, consegue absorver um calor de  $111,04 \text{ kJ kg}^{-1}$  aquando da sua mudança de fase do estado sólido para o líquido. A temperatura do pico é de  $30,6 \text{ °C}$  que corresponde à temperatura de fusão do composto.



**Figura 13** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para os *PCM*, a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$ .

Na Figura 14 pode-se observar o ensaio de DSC realizado ao *PP*. Neste consegue-se obter a temperatura de fusão que é de  $167,7 \text{ °C}$ , valor este que se aproxima do apresentado da literatura ( $165 \text{ °C}$ ).<sup>[59]</sup>



**Figura 14** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o *PP*, a uma velocidade de varrimento de  $20 \text{ °C min}^{-1}$ .

Os ensaios de DSC foram realizados, igualmente, às fibras que possuíam *PCM* na sua composição, bem como, ao composto produzido por composição de polímeros, o *masterbatch*. Com isto pretende-se verificar qual a percentagem de *PCM* real nas fibras e no *masterbatch*, determinar a entalpia de fusão e identificar em que etapa se verificou maior perda de material.

Assim, na Tabela 9 encontra-se a informação relativa ao pico do *PCM*, isto é, a temperatura inicial ( $T_{ih}$ ) e final do pico ( $T_{fh}$ ), a temperatura do pico ( $T_{ph}$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_h$ ), para os ensaios às fibras, ao *masterbatch* e ao *PCM*.

**Tabela 9** - Temperatura inicial e final do pico, temperatura do pico e entalpia de fusão do 2º aquecimento para as amostras.

Amostra	$T_{ih}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
<b>PCM</b>	21,78	37,02	30,61	111,04
<b>Masterbatch</b>	22,71	30,58	26,84	8,77
<b>Fibra_10%PCM</b>	21,31	26,23	24,49	3,42
<b>Fibra_14% PCM</b>	23,27	29,29	26,86	4,16
<b>Fibra_18% PCM</b>	22,14	28,39	25,85	7,18
<b>Fibra_5%PCM/5%RefIV</b>	23,35	29,03	26,53	1,28
<b>Fibra_7%PCM/7%RefIV</b>	24,48	30,75	27,86	2,07
<b>Fibra_9%PCM/9%RefIV</b>	20,79	26,21	24,17	3,75

Como não foi possível determinar a percentagem de *PCM* presente nas fibras através do método de TGA, recorreu-se à calorimetria diferencial de varrimento. Para tal, calculou-se inicialmente qual a percentagem real de *PCM* existente no *masterbatch* através das entalpias de fusão do mesmo ( $\Delta H_h$  do *masterbatch*) e do *PCM* ( $\Delta H_h$  do *PCM*), seguindo a seguinte expressão:<sup>[61]</sup>

$$\text{Percentagem de PCM} = \frac{\Delta H_h \text{ do masterbatch}}{\Delta H_h \text{ do PCM}} \times 100 \quad (4.3.1)$$

Deste modo, em vez de 20 % de *PCM*, o Master tem na sua composição cerca de 8 % de aditivo, o que corresponde a uma perda de 61 % de material na etapa de composição de polímeros. O mesmo cálculo foi realizado para as várias fibras produzidas, tendo-se substituído o numerador da expressão 4.1 pelas entalpias de fusão das respetivas fibras. Todavia, de forma a compreender-se em que etapa as perdas de material são mais significativas, calculou-se a percentagem de *PCM* presente nas fibras através das entalpias de fusão das mesmas ( $\Delta H_h$  do pico relativo ao *PCM* na fibra) e do *masterbatch*, aplicando a seguinte expressão:

$$\text{Percentagem de PCM} = \frac{\Delta H_h \text{ do pico relativo ao PCM na fibra}}{\Delta H_h \text{ do masterbatch}} \times 0,2 \times 100 \quad (4.3.2)$$

Assim, esta percentagem irá possibilitar a comparação entre as perdas que ocorrem na etapa de *melt-spinning* e na composição de polímeros. As perdas relativas à etapa de *melt-spinning* são obtidas através da percentagem de *PCM* pretendida e da calculada com as entalpias de fusão das fibras e do *masterbatch*.

As percentagens de *PCM* calculadas encontram-se na Tabela 10, bem como as perdas de material determinadas na etapa de *melt-spinning*.

**Tabela 10** – Análise comparativa da percentagem de *PCM* existente nas fibras em relação ao *PCM* puro e ao *masterbatch*. Percentagem de perdas na etapa de extrusão por *melt-spinning*.

Fibra	Percentagem de <i>PCM</i> real (%)	Percentagem de <i>PCM</i> relativamente ao <i>masterbatch</i> (%)	Perdas no <i>melt-spinning</i> (%)
Fibra_10% <i>PCM</i>	3,1	7,8	22,0
Fibra_14% <i>PCM</i>	3,7	9,5	32,0
Fibra_18% <i>PCM</i>	6,5	16,4	9,0
Fibra_5% <i>PCM</i> /5%RefIV	1,2	2,9	42,0
Fibra_7% <i>PCM</i> /7%RefIV	1,9	4,7	33,0
Fibra_9% <i>PCM</i> /9%RefIV	3,4	8,6	5,0

A perda de 61 % de aditivo na etapa de composição é mais significativa em relação às perdas associadas à etapa de *melt-spinning*, isto poderá dever-se ao facto da extrusora de composição ter um fuso duplo que pode desintegrar a cápsula dos *PCM*. Assim, esta deixa de conferir resistência térmica aos mesmos fazendo com que os *PCM* se libertem e degradem.

#### 4.4 Extrusão por *melt-spinning* – Aditivação direta

De acordo com os resultados apresentados no ponto anterior, optou-se por produzir novas fibras com os mesmos aditivos, eliminando a etapa de composição devido às elevadas perdas de material associadas. Assim, a aditivação será direta, isto é, a mistura será diretamente colocada na extrusora.

As composições das fibras produzidas, com geometria de secção transversal do tipo *sheath-core*, encontram-se na Tabela 11. As diferentes percentagens de aditivo presentes nas fibras são obtidas através da manipulação do caudal das bombas das extrusoras.

**Tabela 11** – Composição das fibras produzidas por *melt-spinning* com aditivação direta.

Fibra	Material no centro % (m/m)	Material no revestimento % (m/m)	Quantidade de <i>PCM</i> % (m/m)	Quantidade de RefIV % (m/m)	Quantidade de PP % (m/m)
Fibra_2% <i>PCM</i>	90	10	2	0	98
Fibra_6% <i>PCM</i>	70	30	6	0	94
Fibra_10% <i>PCM</i>	50	50	10	0	90
Fibra_2%RefIV	90	10	0	2	98
Fibra_4%RefIV	90	10	0	4	96
Fibra_10%RefIV	50	50	0	10	90
Fibra_18%RefIV	10	90	0	18	82
Fibra_20%RefIV	50	50	0	20	80
Fibra_36%RefIV	10	90	0	36	64
Fibra_1% <i>PCM</i> /1%RefIV	90	10	1	1	98
Fibra_3% <i>PCM</i> /3%RefIV	70	30	3	3	94
Fibra_5% <i>PCM</i> /5%RefIV	50	50	5	5	90

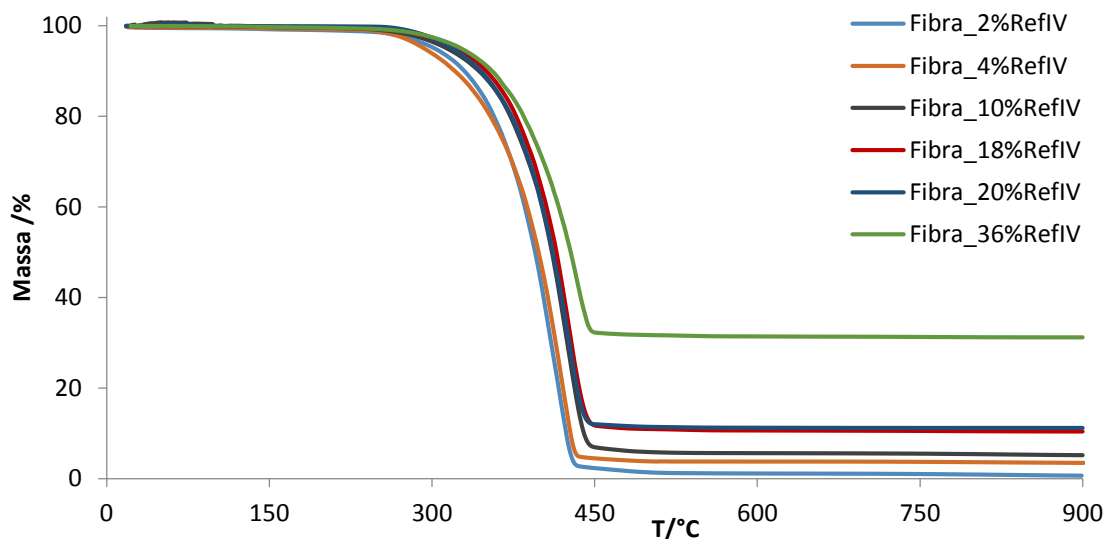
Nesta etapa, a mistura aditivada é adicionada diretamente na Extrusora A. A mistura que deu origem às fibras com PP e PCM tem 20 % de PCM e 80 % de PP. Para as fibras com PP, RefIV e PCM, a mistura introduzida na Extrusora A tem 10 % de RefIV, 10 % de PCM e 80 % de PP. Quanto às fibras Fibra\_2%RefIV, Fibra\_10%RefIV e Fibra\_18%RefIV a mistura é de 20 % de RefIV e 80 % de PP. As restantes 3 fibras com PP e RefIV resultam de uma mistura de 40 % de RefIV e 60 % de PP.

Na extrusão por *melt-spinning* foram igualmente produzidas fibras com geometria de secção transversal do tipo trilobal (Fibra\_trilobal), oca (Fibra\_oca) e repetiu-se o branco cuja geometria é *sheath-core* (Fibra\_sheath-core). Estas fibras têm apenas polipropileno na sua composição.

Tentou-se ainda aditivar as fibras com geometrias não convencionais, contudo não foi possível bobiná-las uma vez que estas quebravam à saída da fiação. Assim, estas fibras serão apenas comparadas com a fibra com geometria convencional (circular) de PP.

#### 4.5 Determinação da percentagem de refletos de infravermelho por Termogravimetria (TGA)

Como já foi referido anteriormente, com o método de termogravimetria é possível determinar a percentagem de refletos de infravermelho presente nas fibras produzidas. Assim, na Figura 15 encontram-se os ensaios de TGA dinâmicos realizados às fibras que têm na sua composição PP e RefIV.



**Figura 15** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das fibras com RefIV e PP, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Na Tabela 12 é apresentada a percentagem de refletos de infravermelho existente nas fibras, a percentagem de aditivo que se pretendia obter, bem como, as perdas associadas ao processo de *melt-spinning*.

**Tabela 12** – Percentagem de refletos de infravermelho presente nas fibras produzidas e perdas associadas ao processo de *melt-spinning*.

Fibra	Percentagem de RefIV pretendida (%)	Percentagem de RefIV real (%)	Perdas no processo (%)
Fibra_2%RefIV	2,0	0,6	70,0
Fibra_4%RefIV	4,0	3,5	13,0
Fibra_10%RefIV	10,0	5,1	49,0
Fibra_18%RefIV	18,0	10,4	42,0
Fibra_20%RefIV	20,0	11,2	44,0
Fibra_36%RefIV	36,0	31,2	13,0
Fibra_1%PCM/1%RefIV	1,0	0,2	80,0
Fibra_3%PCM/3%RefIV	3,0	1,7	43,0
Fibra_5%PCM/5%RefIV	5,0	4,8	4,0

Como se pode ver na Tabela 12, as perdas de aditivo associadas ao processo de *melt-spinning* são bastante elevadas. Verifica-se no entanto que as amostras denominadas Fibra\_4%RefIV, Fibra\_36%RefIV e Fibra\_5%PCM/5%RefIV perdem menos que as restantes (no máximo 13 %). Estas perdas significativas poder-se-ão dever a vários fatores, nomeadamente, ao facto de se ter verificado que havia material em pó retido nas paredes do fuso e cilindro da extrusora, bem como no filtro da fieira.

Os materiais para a aditivação direta foram pesados nas percentagens pretendidas e a mistura foi homogeneizada num recipiente, sendo posteriormente colocada na tremonha de alimentação da extrusora de forma gradual. Neste processo de alimentação existem erros associados às quantidades relativas que poderão efetivamente estar a ser colocadas na extrusora e, conseqüentemente na matriz da fibra, estes erros juntamente com os previamente descritos poderão estar na origem das perdas verificadas.

Quanto às fibras com 4 e 36 % de RefIV, estas foram as últimas a serem produzidas e as que apresentaram menores perdas, o que se poderá dever ao facto de a fieira e a extrusora terem acumulado bastante material ao longo dos ensaios prévios, sendo que este acumular de material, de certa forma poderá ter compensado as perdas associadas aos erros descritos anteriormente.

#### 4.6 Determinação da percentagem de PCM através da Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Como descrito no ponto 4.3, recorreu-se à análise por DSC, não só para determinar se a percentagem de aditivo introduzida corresponde à percentagem real, mas também para verificar a quantidade de energia que o material consegue absorver ou libertar, e deste modo a observar-se o efeito dos PCM a nível de gestão térmica.

**Tabela 13** – Percentagem de *PCM* presente nas fibras e as perdas associadas ao *melt-spinning*.

Fibra	Percentagem de <i>PCM</i> pretendida (%)	Percentagem de <i>PCM</i> real (%)	Perdas no processo (%)
Fibra_2% <i>PCM</i>	2,0	0,6	70,0
Fibra_6% <i>PCM</i>	6,0	2,3	62,0
Fibra_10% <i>PCM</i>	10,0	4,5	55,0
Fibra_1% <i>PCM</i> /1%RefIV	1,0	0,3	75,0
Fibra_3% <i>PCM</i> /3%RefIV	3,0	0,9	70,0
Fibra_5% <i>PCM</i> /5%RefIV	5,0	1,7	66,0

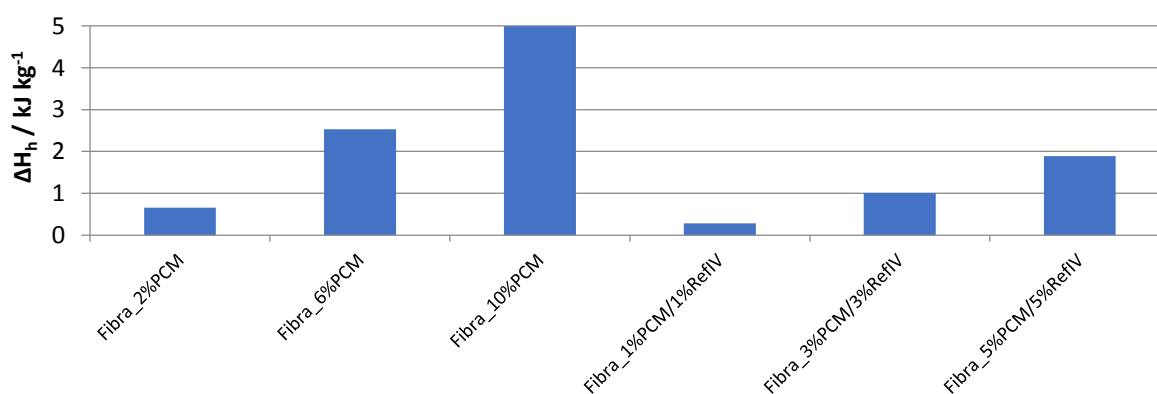
Na Tabela 13, encontra-se percentagem de *PCM* real introduzida nas fibras e as perdas associadas à etapa de *melt-spinning*.

Como se pode verificar, as perdas no processo de extrusão são bastante significativas; contudo, à medida que se aumenta a percentagem de aditivo, as perdas de material associadas vão diminuindo.

A elevada quantidade de perdas de *PCM* poderá dever-se ao facto deste material ficar retido no filtro da fieira, contudo este elemento não pôde ser alterado devido ao risco de obstrução dos orifícios da fieira devido à passagem de impurezas ou partículas de tamanho superior.

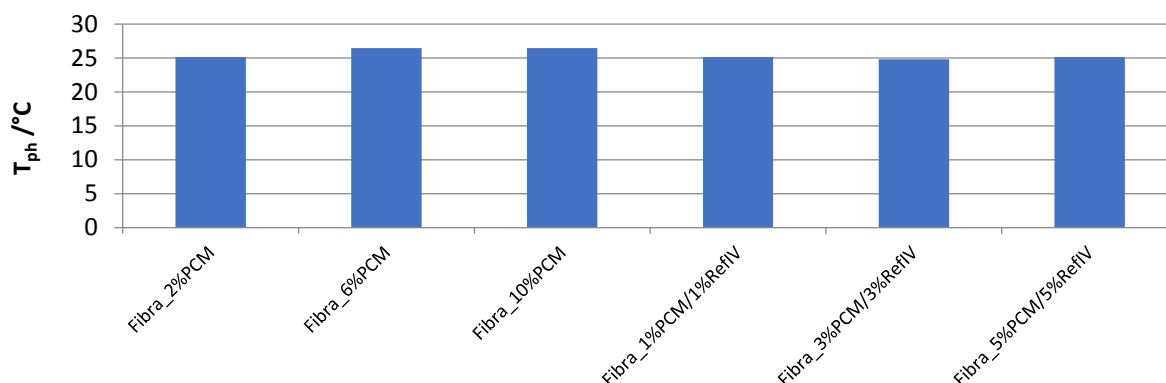
Tal como na produção das fibras com RefIV e PP, a mistura de *PCM* e PP foi introduzida continuamente e manualmente na Extrusora A, havendo igualmente perdas que poderão estar relacionadas com o método de alimentação.

Quanto à capacidade de absorção de calor dos *PCM* introduzidos nas fibras, na Figura 16 é apresentada uma análise comparativa da entalpia de fusão do aditivo presente nas fibras.

**Figura 16** – Análise comparativa da entalpia de fusão do pico endotérmico correspondente ao *PCM* existente nas fibras (1º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento.

Como seria de esperar, a entalpia de fusão aumenta com a percentagem de *PCM* introduzida na fibra. Contudo, para se verificar efeito a nível da capacidade de gestão térmica, o ideal seria ter valores superiores de entalpia de fusão e cristalização, uma vez que, quanto maior a entalpia, maior a capacidade do *PCM* para absorver ou libertar energia sob a forma de calor. A fibra com maior percentagem de *PCM* tem a capacidade de absorver cerca de  $5 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Deste modo, a possibilidade de se observar algum efeito destes materiais a nível de inércia térmica nas fibras é reduzida.

Na Figura 17, encontra-se uma análise comparativa da temperatura de fusão do *PCM* obtida para as várias fibras produzidas.



**Figura 17** - Análise comparativa da temperatura de fusão do pico endotérmico correspondente ao *PCM* existente nas fibras (1º pico observado na curva de DSC) obtido no 2º aquecimento.

Tal como seria de esperar estas temperaturas são praticamente iguais, independentemente da composição das fibras produzidas. Na literatura é indicado que a temperatura de fusão do *PCM* é de 24 °C, pela análise de DSC às fibras, este parâmetro encontra-se muito próximo do valor indicado, sendo que as variações observadas se prendem sobretudo aos erros associados ao equipamento e procedimentos de medição.

## 4.7 Ensaios Mecânicos

Na Tabela 14 encontra-se o resultado da caracterização mecânica efetuada às várias fibras produzidas.

**Tabela 14** - Propriedades das fibras resultante dos ensaios mecânicos.

Fibra	Alongamento (%)		Tenacidade (cN dtex <sup>-1</sup> )		Massa linear (dtex)
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Fibra_sheath-core	46,24	5,46	3,37	0,16	214,00
Fibra_trilobal	26,44	7,30	3,47	0,07	227,00
Fibra_oca	31,07	6,96	3,58	0,29	214,00
Fibra_2%PCM	90,55	3,14	2,88	0,04	305,00
Fibra_6%PCM	78,48	2,94	2,41	0,04	308,00
Fibra_10%PCM	61,71	5,18	1,96	0,09	307,00
Fibra_1%PCM/1%RefIV	84,45	6,34	2,76	0,16	309,00
Fibra_3%PCM/3%RefIV	74,97	2,22	2,32	0,05	318,00
Fibra_5%PCM/5%RefIV	55,26	4,72	1,83	0,08	323,00
Fibra_2%RefIV	62,83	2,38	3,64	0,04	209,00
Fibra_4%RefIV	69,98	4,45	3,40	0,08	211,00
Fibra_10%RefIV	57,58	0,33	3,17	0,04	220,00
Fibra_18%RefIV	34,92	6,73	2,68	0,11	221,00
Fibra_20%RefIV	44,29	2,64	2,52	0,11	232,00
Fibra_36%RefIV	26,02	3,65	0,98	0,06	343,00



A massa linear das fibras é um parâmetro diretamente proporcional ao diâmetro das mesmas. Desta forma, quanto maior for a massa linear, mais espessa será a fibra. Este parâmetro é influenciado pela razão de estiramento dada pelas diferentes velocidades dos rolos e pelo débito das bombas das extrusoras.<sup>[62]</sup> Ao longo dos ensaios, a velocidade do primeiro rolo (rolo de alimentação) manteve-se constante, variando-se os restantes parâmetros. A razão de estiramento é superior nas fibras com refletores de infravermelho, à exceção da Fibra\_36%RefIV (1,75) e na Fibra\_sheath-core (3,25), seguindo-se das fibras com geometria oca e trilobal (3,0) e, por fim, das restantes fibras (2,25). A variação deste parâmetro deve-se à impossibilidade de bobinar algumas das fibras produzidas com as velocidades dos rolos pré-definidas. Desta forma, diminuiu-se a velocidade do rolo de estiramento e, consequentemente do rolo de relaxamento, de modo a possibilitar a obtenção das várias fibras.

Quanto à velocidade de rotação das bombas das extrusoras, esta variou conforme a percentagem de material pretendida no centro e no revestimento, sendo que o caudal total se manteve constante para todas as fibras produzidas.

Analisando as massas lineares obtidas para as várias fibras, apresentadas na Tabela 14, verifica-se que aumentando a razão de estiramento, a massa linear diminui. Este resultado seria de esperar, uma vez que, uma fibra mais estirada corresponde a uma fibra mais fina e consequentemente haverá menor massa por unidade de comprimento.

Um parâmetro importante a ter em conta na análise de fibras é a tenacidade, que relaciona a força de rotura das fibras com a sua massa linear, permitindo assim obter a força específica à rotura da fibra. Na Figura 18 está representada a tenacidade obtida para cada uma das fibras produzidas.

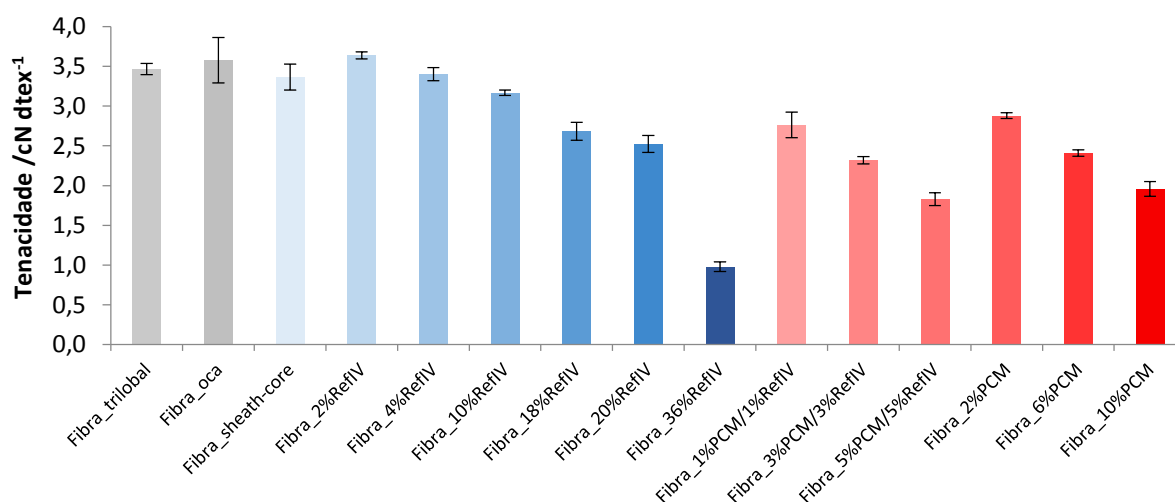
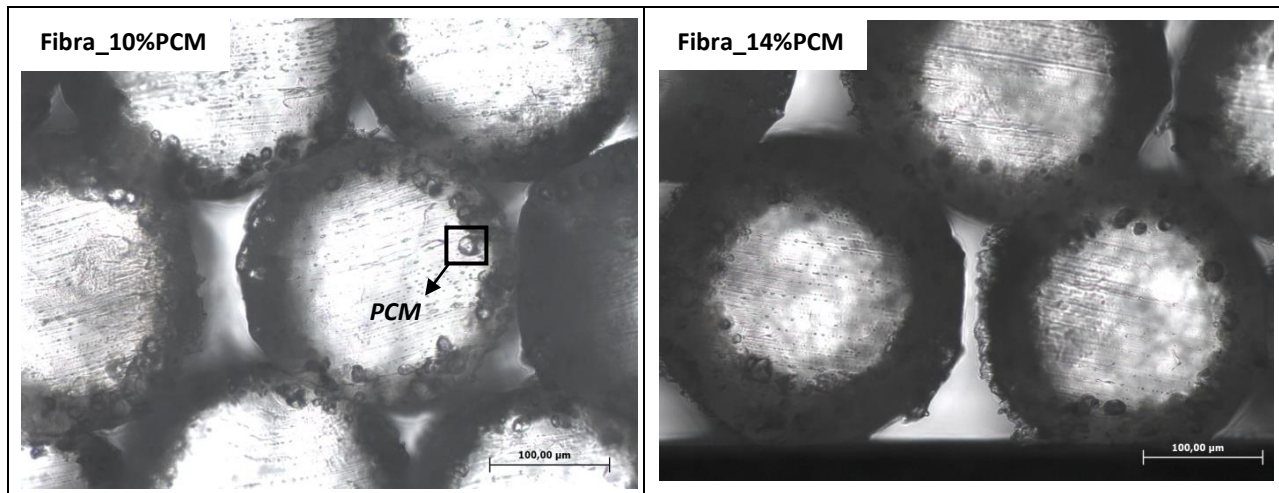


Figura 18 – Análise comparativa da tenacidade das fibras.

Da análise da Figura 18, verifica-se que aumentando a percentagem de aditivo, a tenacidade das fibras é menor para todas as razões de estiramento. Isto deve-se à aditivização que torna as fibras mais frágeis e menos resistentes.

## 4.8 Microscopia Ótica (MO)

Os ensaios de microscopia ótica foram realizados de forma a confirmar a presença de *PCM* nas fibras, bem como, para verificar que a geometria de secção transversal das fibras é a pretendida.

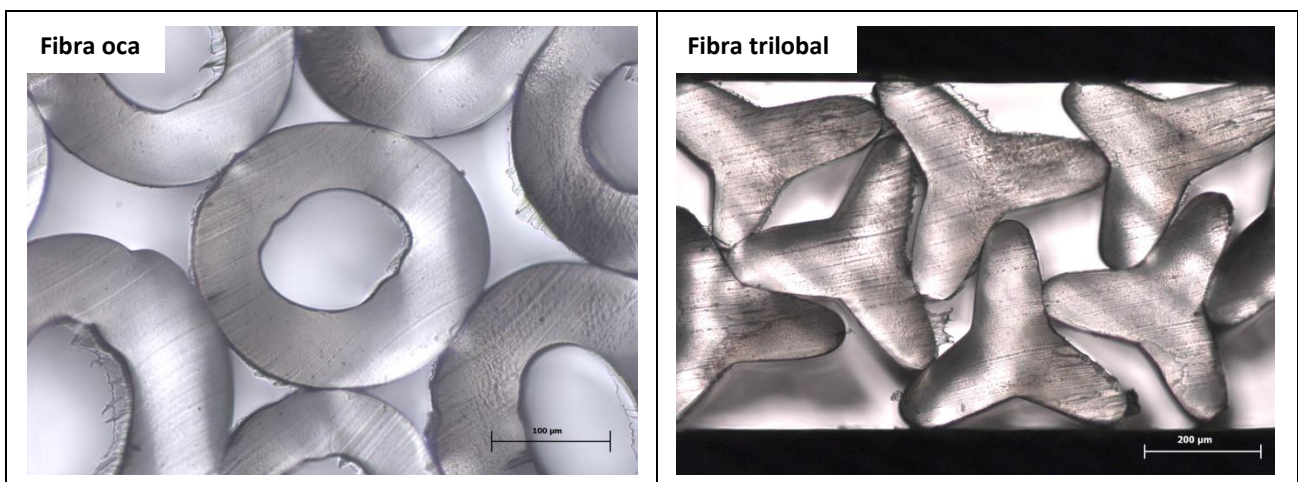


**Figura 19** – Imagens de MO da secção transversal das fibras Fibra\_10%PCM e Fibra\_14%PCM, com ampliação de 200 ×.

O método de microscopia ótica realizado às fibras vai de encontro com os resultados obtidos pela DSC, uma vez que se confirma a presença de *PCM* microencapsulados no revestimento da fibra. Como se pode observar na Figura 19, estes correspondem às “esferas” que se encontram na zona externa da fibra, o revestimento.

Na etapa de *melt-spinning*, a Fibra\_10%PCM foi produzida de modo a que 50 % do material ficasse no centro e 50 % no revestimento, enquanto que no caso da Fibra\_14%PCM, 70 % do material faz parte do revestimento e 30 % do centro. Esta variação de percentagens dos materiais é visível nas imagens de microscopia ótica, uma vez que a zona externa da Fibra\_14%PCM é mais espessa em comparação com a Fibra\_10%PCM, o que confirma o aumento de percentagem estipulado na etapa de extrusão.

Os ensaios de MO foram, igualmente, realizados às fibras com geometria de secção transversal do tipo trilobal e oca, de forma a confirmar-se a geometria das mesmas.



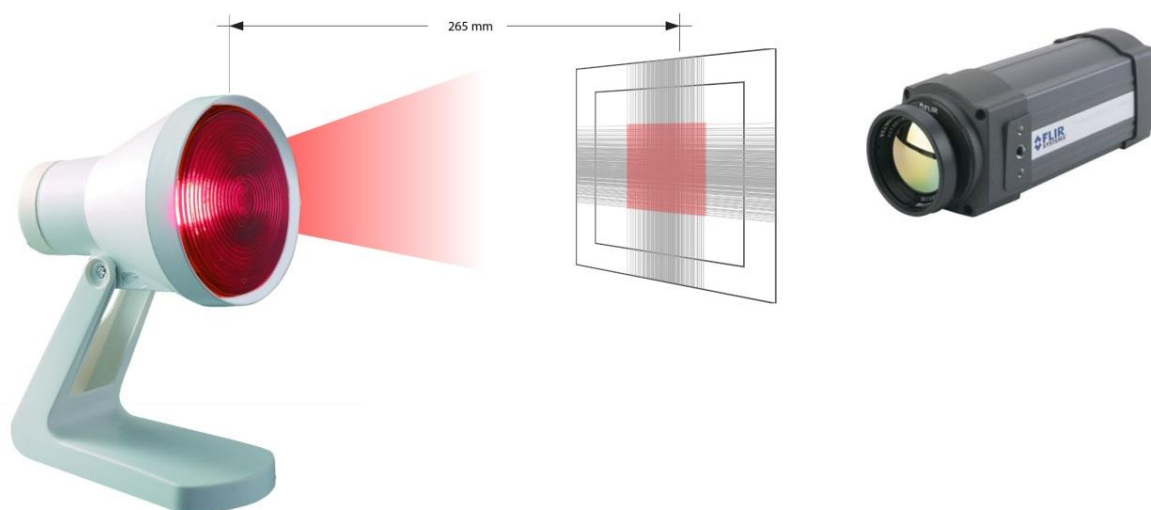
**Figura 20** – Imagens de MO da secção transversal das fibras com geometria de secção transversal do tipo oca e trilobal. A imagem da esquerda tem uma ampliação de 200 × e a da direita de 100 ×.

Analisando a Figura 20, verifica-se que as geometrias da secção transversal não convencionais pretendidas foram obtidas com sucesso.

#### 4.9 Termografia de infravermelho

O método de termografia de infravermelho foi utilizado de forma a comprovar a capacidade de gestão térmica das fibras produzidas. Este divide-se em duas partes, o aquecimento da fibra através da utilização de uma lâmpada de infravermelho e, posteriormente, o arrefecimento. Desta forma, com o aquecimento poderá observar-se o comportamento das fibras quando expostas a radiação de infravermelho e no arrefecimento verificar-se-á a resposta das mesmas sem exposição de radiação. Com este método pretende-se simular o comportamento do têxtil quando exposto a radiação de infravermelho proveniente do Sol. Para tornar o método o mais real possível, a câmara de infravermelho capta termogramas no lado oposto à incidência da lâmpada. Deste modo é possível observar as variações de temperatura da fibra na face do têxtil que estará em contacto com o utilizador. A montagem encontra-se esquematizada na Figura 21.

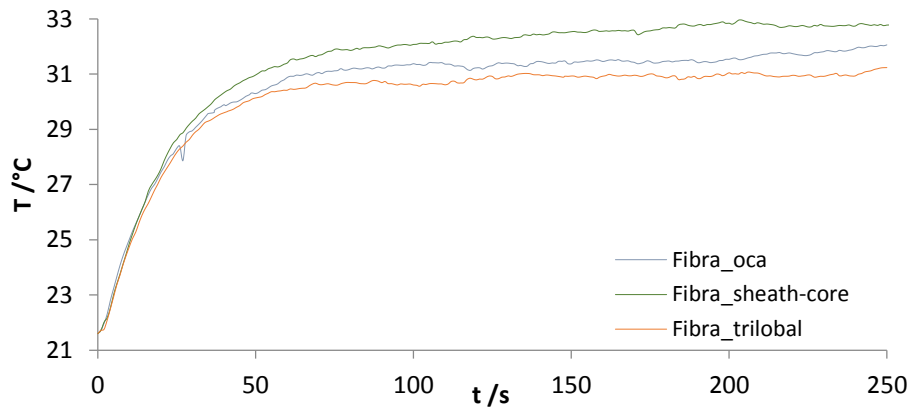
##### Ensaios de aquecimento das fibras



**Figura 21** – Esquema representativo da instalação de termografia de infravermelho.

Em cada uma das etapas, estudou-se a influência da geometria da secção transversal, bem como da aditivção de *PCM* e *RefIV* nas propriedades de regulação térmica das fibras.

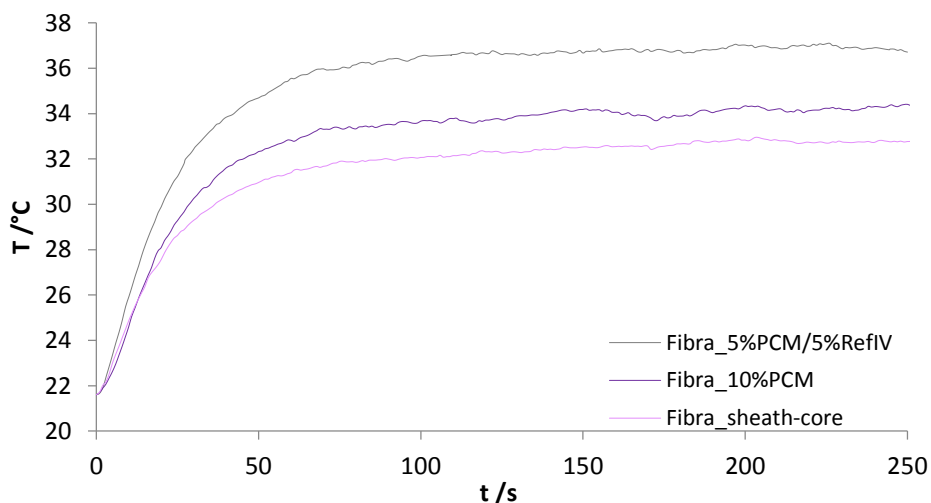
Na Figura 22 é apresentado o aquecimento das fibras com as diferentes geometrias de secção transversal, quando expostas a uma lâmpada de infravermelho durante 250 s.



**Figura 22** - Evolução da temperatura das fibras com diferentes geometrias ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento.

Como se pode observar na Figura 22, a fibra de geometria convencional atinge temperaturas superiores às fibras com geometrias não convencionais. Enquanto que a primeira atinge uma temperatura máxima de 33,0 °C, a fibra com geometria trilobal atinge 31,2 °C e a fibra oca alcança uma temperatura de 32,1 °C. Comparando estas temperaturas, constata-se que a fibra trilobal difere em 1,7 °C da fibra convencional e 0,8 °C da fibra oca. Desta forma, verifica-se que a geometria da secção transversal afeta o aquecimento das fibras, sendo a fibra com geometria trilobal a que apresenta um menor aquecimento. Esta geometria difere das restantes por possuir secções mais planas, fazendo com que a área de incidência de radiação seja maior, facilitando assim a reflexão da radiação de infravermelho. <sup>[62]</sup> Analisou-se, de seguida, a influência da incorporação de aditivos na fibra em comparação com a fibra de controlo (Fibra\_sheath-core) apresenta-se na Figura 23.

Com este método apenas se testaram as fibras com percentagens máximas de *PCM* e de mistura de *PCM* com RefIV, uma vez que se assume que os efeitos dos aditivos serão mais significativos quanto maior a percentagem destes na fibra.

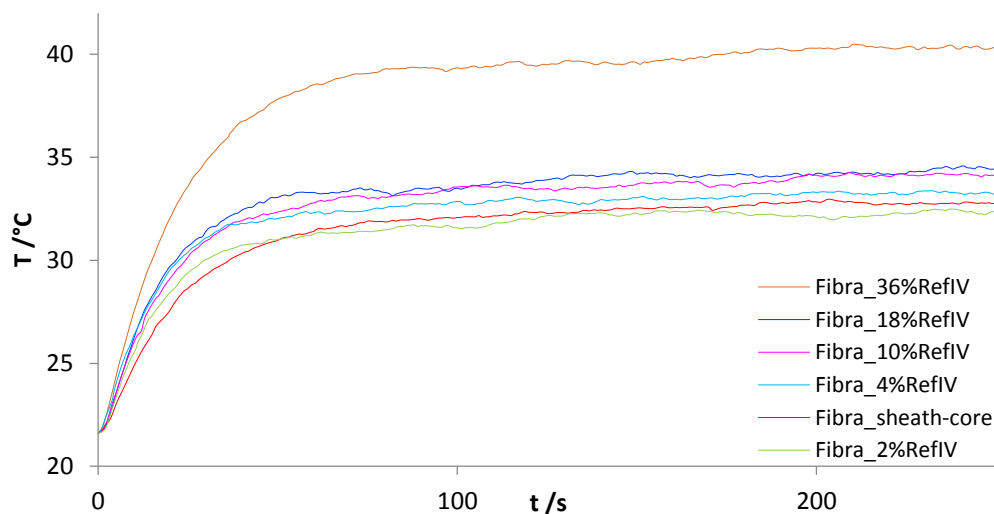


**Figura 23** – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com aditivos com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de aquecimento.

Assim, analisando a Figura 23 verifica-se que a fibra que apresenta um menor aquecimento é a fibra convencional sem aditivos, seguida da fibra com 10 % de *PCM* e, por fim, da fibra com a mistura dos aditivos. Deste modo, observa-se que a adição de *PCM* não melhorou as propriedades térmicas da fibra, ao contrário do pretendido. Tal deve-se ao facto de a percentagem de *PCM* ser reduzida, limitando a capacidade de absorção de calor latente a  $5 \text{ kJ kg}^{-1}$ , possivelmente fazendo com que os mesmos saturem rapidamente quando expostos à fonte de infravermelho.

Adicionando RefIV aos *PCM* observa-se um maior aquecimento em relação às fibras com apenas *PCM*, o que pode também estar relacionado com o brilho das amostras, uma vez que à medida que se introduzem aditivos nas fibras, estas vão perdendo brilho, ficando com aspeto mate. Esta propriedade interfere com a reflexão de infravermelho, sendo que quanto menor o brilho, menor a capacidade de reflexão.<sup>[62]</sup>

As fibras aditivadas com refletores de infravermelho foram analisadas para as diferentes percentagens de aditivo, à exceção da fibra com 20 % de RefIV que possui uma percentagem muito próxima da fibra com 18 % de RefIV.



**Figura 24** – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com RefIV com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de aquecimento.

Da análise da Figura 24 verifica-se que à medida que a percentagem de RefIV aumenta, a temperatura máxima atingida pela amostra aumenta igualmente. Contudo a fibra com 36 % de RefIV destaca-se por ter um aumento mais significativo, estabilizando na temperatura de 40 °C, é bastante superior às restantes fibras.

Como os RefIV utilizados são compostos na sua maioria por dióxido de titânio, a partir de uma certa percentagem, comportam-se como biocerâmicos.<sup>[63]</sup> Os biocerâmicos são materiais que quando aquecidos, adquirem a propriedade de absorver os raios solares e o calor corporal, convertendo essa energia em emissão de radiação infravermelha.<sup>[64, 65]</sup>

Deste modo, a fibra com 36 % de RefIV apresenta um comportamento similar aos biocerâmicos, não se verificando qualquer efeito no sentido de diminuição da temperatura devido à reflexão da radiação de infravermelho.

Quanto às restantes fibras, à exceção da fibra que apresenta 2 % de RefIV, apresentam temperaturas superiores à fibra de controlo. Desta forma, assume-se que o brilho das amostras tenha um papel importante na reflexão da radiação, uma vez que, estas amostras apresentam um menor brilho e um aquecimento superior, comparativamente à fibra convencional. A fibra com 2 % de RefIV apresenta um comportamento semelhante à fibra sem aditivo, o que se deve ao facto desta na realidade conter apenas 0,6 % de RefIV, percentagem que não altera significativamente o brilho da fibra.

No aquecimento das fibras, para além de analisar a evolução da temperatura ao longo do tempo, estudou-se o tempo que a amostra demora a atingir a temperatura de 31 °C. Com este parâmetro pretende-se avaliar a velocidade da resposta da fibra à radiação incidente, sendo que quanto mais lentamente atingir essa temperatura, melhor será a capacidade de regulação térmica da fibra.

Na Figura 25 é apresentado o parâmetro anteriormente referido para as várias fibras testadas.

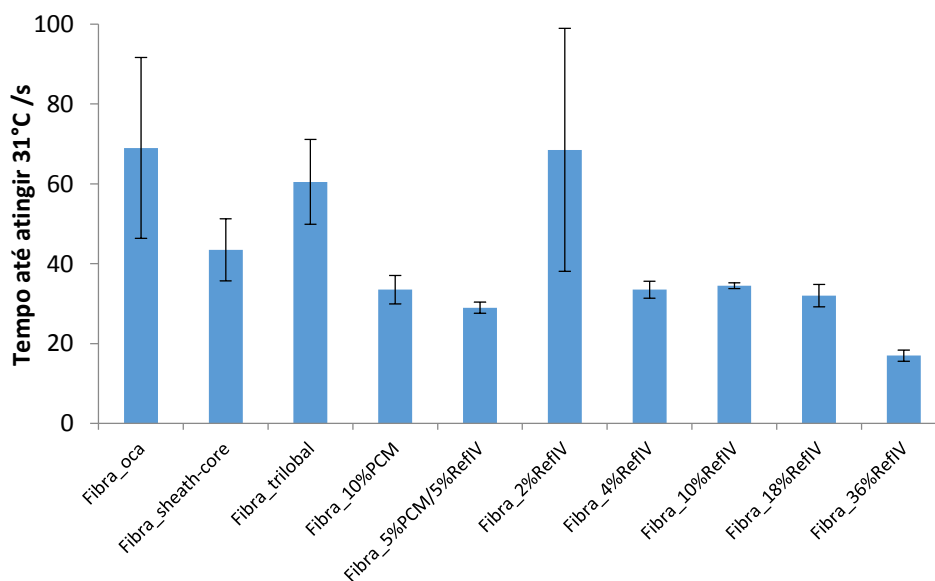


Figura 25 – Tempo que as amostras demoram a atingir a temperatura de 31 °C.

Da análise da Figura 25 verifica-se que a Fibra\_36%RefIV é aquela que apresenta um aquecimento mais rápido, uma vez que se trata da amostra que atinge a temperatura de 31 °C em menos tempo. Seguem-se as fibras aditivadas, à exceção da Fibra\_2%RefIV, que tal como foi referido anteriormente atingem temperaturas mais elevadas em comparação com as fibras não aditivadas e, analisando este último parâmetro, aquecem mais rapidamente, atingindo os 31 °C antes de 40 s de aquecimento.

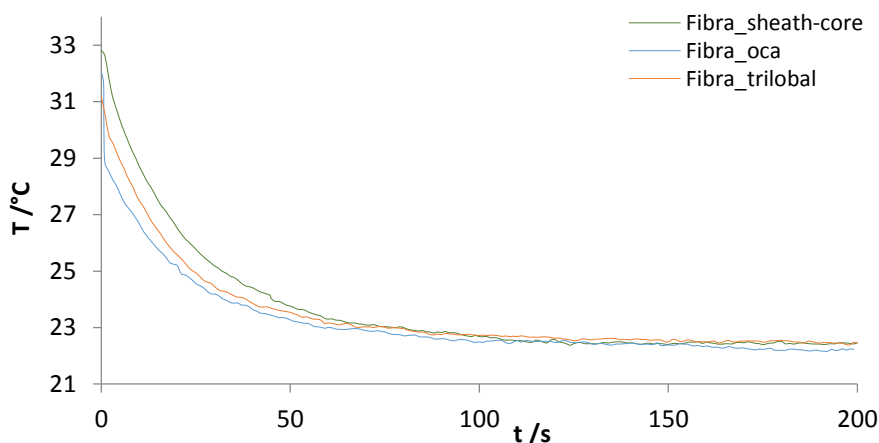
Por fim, surgem as fibras constituídas por PP com diferentes geometrias de secção transversal e a Fibra\_2%RefIV. Como se pode observar, a fibra que demora mais tempo a atingir os 31 °C é a oca, seguindo-se das fibras com 2 % de RefIV, da trilobal e, por último, da fibra convencional de secção

circular. Contudo, o desvio associado às fibras oca e Fibra\_2%RefIV é significativo fazendo com que o tempo que a amostra demora a atingir os 31 °C necessite de nova avaliação, de modo a diminuir os erros associados ao mesmo.

Deste modo, relativamente à resposta das fibras à exposição de radiação de infravermelho verifica-se que a geometria tem influência as propriedades de regulação térmica, sendo que a fibra trilobal apresenta os melhores resultados seguindo-se da fibra oca e, por fim, da fibra convencional de secção circular. Quanto à influência da aditivção, constata-se que as fibras aditivadas não apresentam as propriedades de gestão térmica esperadas, observando-se que à medida que a percentagem de RefIV aumenta, estes tendem a aquecer.

### **Ensaio de arrefecimento das fibras**

Analisando a etapa de arrefecimento das fibras estudou-se, tal como no aquecimento, a influência da geometria da secção transversal, bem como, da aditivção.

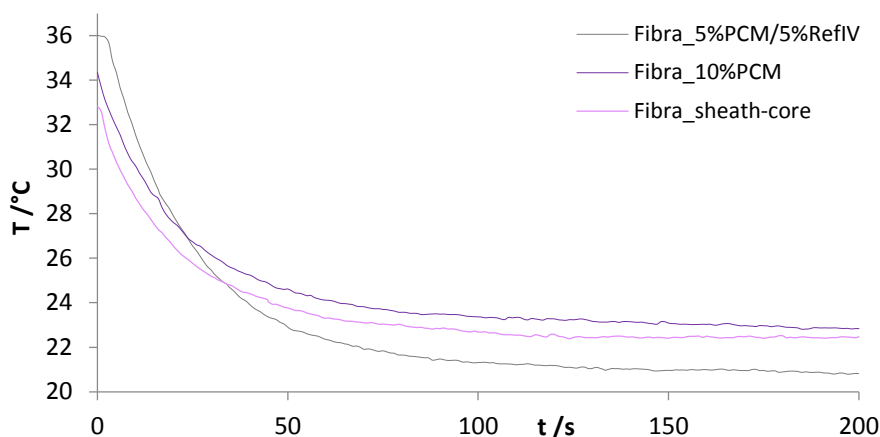


**Figura 26** - Evolução da temperatura das fibras com diferentes geometrias ao longo do tempo nos ensaios de arrefecimento.

Pela análise da Figura 26, verifica-se que a temperatura mínima atingida pelas diferentes fibras é muito próxima. Contudo a temperatura inicial de arrefecimento não é a mesma, o que influencia a temperatura mínima atingida pelas fibras. Desta forma, irá comparar-se as diferentes geometrias em função da variação de temperatura determinada com o início e o fim desta etapa.

Para a fibra do tipo *sheath-core*, a variação de temperatura é de 10,6 °C seguindo-se da fibra oca com 9,9 °C e, por último da fibra trilobal com 8,8 °C. Assim, tal como no aquecimento, a geometria trilobal apresenta melhores propriedades de regulação térmica sendo a fibra que sofre uma menor diminuição de temperatura. Da mesma forma, a fibra oca apresenta melhores capacidades de gestão térmica que a fibra convencional.

Analisando a influência da aditivção, apresenta-se na Figura 27 o arrefecimento das fibras com *PCM* e com a mistura dos aditivos em comparação com a fibra convencional sem aditivos.



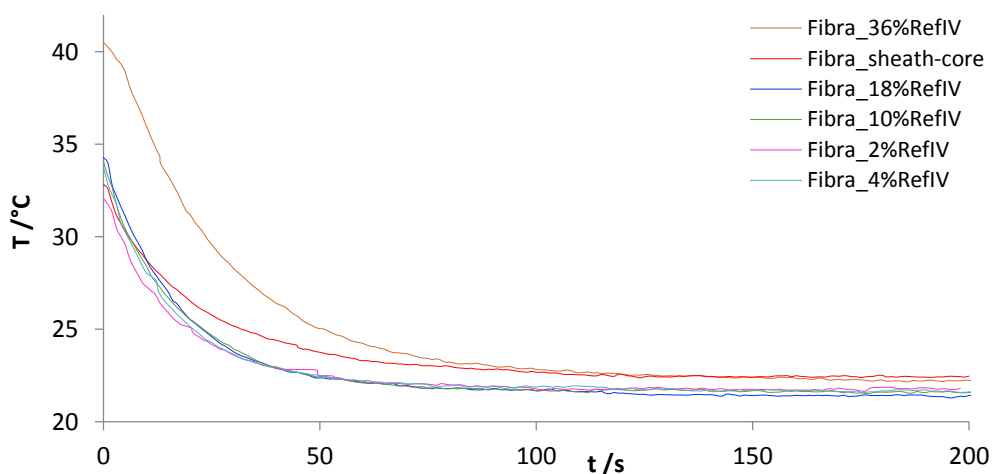
**Figura 27** – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com aditivos com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de arrefecimento.

Na etapa de arrefecimento, uma vez que não há exposição de radiação de infravermelho, é possível observar-se o arrefecimento real das fibras sem a influência do brilho das mesmas.

Desta forma, analisando a Figura 27 verifica-se que a fibra com a mistura de aditivos atinge temperaturas inferiores à fibra convencional, não se verificando o efeito pretendido dos *PCM* devido à baixa percentagem dos mesmos na fibra. Contudo na fibra com 10 % de *PCM* constata-se que esta alcança temperaturas superiores à fibra convencional, apresentando uma diferença de 0,4 °C.

Quanto à análise da variação da temperatura das amostras nesta etapa, a fibra com a mistura de aditivos apresenta uma diminuição de 16,3 °C, seguindo-se da Fibra\_10%PCM com 11,6 °C e a convencional com 10,6 °C. Deste modo, verifica-se que a fibra convencional sem aditivos apresenta um arrefecimento menor, porém a fibra com *PCM* estabiliza numa temperatura superior à convencional.

Analisando a influência dos RefIV nas propriedades das fibras, apresenta-se a Figura 28.



**Figura 28** – Análise comparativa da evolução da temperatura das fibras com RefIV com a fibra convencional ao longo do tempo, nos ensaios de arrefecimento.

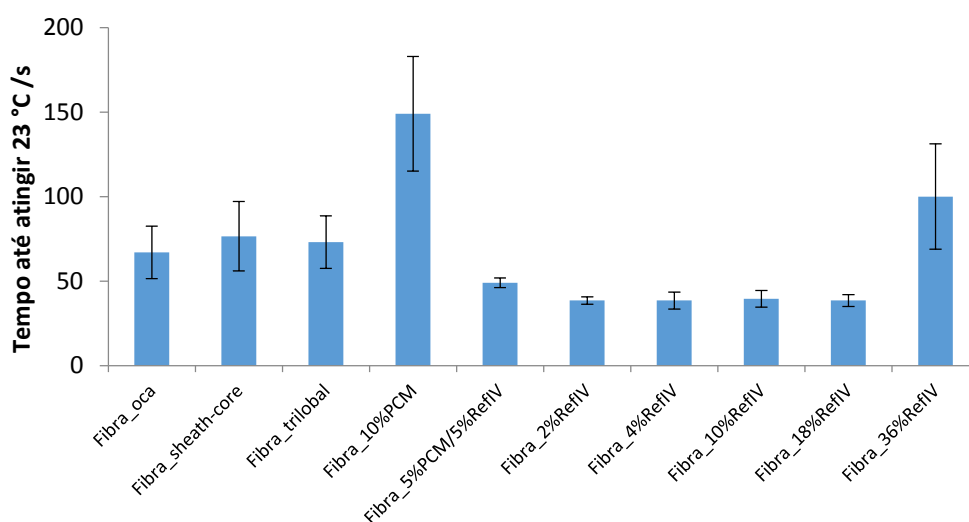


Analisando a Figura 28 observa-se que as fibras com percentagens de RefIV entre os 2 e 18 % estabilizam numa temperatura, em média, de 21,6 °C. Este valor é inferior à temperatura mínima da fibra convencional, o que implica que as fibras com este aditivo atingem temperaturas inferiores no arrefecimento.

Quanto à fibra com 36 % de RefIV constata-se que esta estabiliza numa temperatura de 22,2 °C, que se encontra 0,4 °C acima da temperatura mínima atingida pela fibra de PP do tipo *sheath-core*. Todavia, é de realçar que a fibra aditivada inicia a etapa de arrefecimento a uma temperatura bastante mais elevada e, apesar de inicialmente o arrefecimento ser rápido, esta acaba por estabilizar a uma temperatura superior à das amostras com as restantes percentagens.

Desta forma, deve-se estudar outros parâmetros com o intuito de se compreender o comportamento da Fibra\_36%RefIV.

Assim, analisou-se o tempo que as amostras demoram a atingir a temperatura de 23 °C, que permite inferir acerca da inércia térmica das amostras analisadas. O resultado dessa análise está representado na Figura 29.



**Figura 29** - Tempo que as amostras demoram a atingir a temperatura de 23 °C.

Analisando este parâmetro, verifica-se que a fibra com a mistura de aditivos, bem como as fibras com RefIV, à exceção da Fibra\_36%RefIV, apresentam um menor tempo, o que faz com que estas fibras sejam as mais rápidas a atingir os 23 °C.

Seguem-se as fibras constituídas por PP cujas geometrias de secção transversal são do tipo oca, trilobal e *sheath-core*. Estas alcançam a temperatura de 23 °C mais rapidamente que a Fibra\_36%RefIV, apresentando uma diferença de cerca de 24 s. Desta forma, é possível observar-se que a Fibra\_36%RefIV apresenta um arrefecimento mais lento. Tendo em consideração que os aditivos são de base cerâmica, seria de esperar uma maior inércia térmica com a adição destes materiais na matriz da

fibra, daí que com o aumento da percentagem deste aditivo se verifique um maior tempo de arrefecimento.

Contudo, a fibra que se destaca é a Fibra\_10%PCM que detém um arrefecimento mais lento. Deste modo, observa-se o efeito deste tipo de material que, quando exposto a uma diminuição de temperatura, liberta energia sob a forma de calor latente, diminuindo a velocidade de arrefecimento da fibra. Este parâmetro vai de encontro com o anterior, uma vez que esta fibra apresentou um menor arrefecimento, estabilizando a uma temperatura de 22,8 °C.

Assim, na etapa de arrefecimento, verificou-se a influência da geometria da fibra, sendo a trilobal a que apresenta um menor arrefecimento. Quanto à aditivação, a presença dos *PCM* torna o arrefecimento mais lento, sendo esta fibra a que apresenta uma temperatura de estabilização mais elevada.

## 5. Conclusões

A realização deste projeto envolveu várias etapas. Inicialmente realizou-se a seleção de materiais a utilizar e a sua caracterização de modo a estipular as condições de processo para as etapas subsequentes. Os *PCM* apresentam perdas de 5 % da sua massa até aos 250 °C, tendo-se registado uma maior perda após os 350 °C. Deste modo, o polímero de base escolhido foi o polipropileno, cujo ponto de fusão é de 165 °C e o início de degradação encontra-se nos 250 °C. Relativamente aos refletos de infravermelho, estes apenas perdem 1 % da sua massa até aos 900 °C. Assim, as temperaturas de processo de composição por extrusão foram inferiores a 200 °C para que as perdas de aditivo por degradação térmica fossem mínimas.

Tendo em conta todas as propriedades dos materiais e suas condicionantes realizou-se a composição por extrusão do polímero de base com os aditivos. Os compostos poliméricos produzidos nesta etapa continham 20 % de aditivo e 80 % de PP.

Obtidas as composições foram efetuados ensaios de caracterização. Através dos ensaios dinâmicos de TGA verifica-se que não é possível determinar a percentagem de *PCM* nas fibras, uma vez que nas curvas não se distingue a zona de degradação dos *PCM* da zona de degradação do PP. Deste modo, este método foi apenas utilizado para determinar a percentagem de RefIV presente nas fibras.

Os ensaios de DSC permitiram a determinação da percentagem de *PCM* real existente nas fibras e no composto produzido por composição, o *masterbatch*. Verificaram-se perdas de 61 % de *PCM* na etapa de composição, o que possivelmente se deve ao facto do duplo fuso desintegrar a microcápsula, libertando e degradando o *PCM*. Quanto à etapa de *melt-spinning*, as perdas de aditivo não foram tão significativas quando comparadas com a etapa de composição. Deste modo, optou-se por produzir novas fibras sem etapa de composição de polímeros.

Na produção das fibras têxteis por *melt-spinning* preparam-se, em primeiro lugar, as várias composições a alimentar na Extrusora A, de modo a obter fibras com percentagens de *PCM* entre 2 e 10 %, fibras com RefIV entre 2 e 36 % e fibras com ambos os aditivos com percentagens entre 1 e 5 % de cada componente.

Através da técnica de TGA determinou-se a percentagem de RefIV presente nas fibras produzidas, tendo-se verificado perdas que rondam os 40 %, à exceção das fibras denominadas Fibra\_2%RefIV, Fibra\_4%RefIV e Fibra\_36%RefIV. As perdas deste aditivo encontram-se associadas ao facto do mesmo ficar retido na extrusora, na fieira e no filtro, bem como ao modo de alimentação à extrusora. As fibras com 4 e 36 % de RefIV apresentaram menores perdas, uma vez que as mesmas foram produzidas em último lugar, já estando a fieira e extrusora saturadas.

A técnica de DSC permitiu a determinação da percentagem de *PCM* real introduzida nas fibras, tendo-se verificado que as perdas de aditivo na etapa de *melt-spinning* foram superiores a 50 %. Estas perdas

podem estar relacionadas com o filtro da fieira e com o modo de alimentação à extrusora. Esta técnica permite, igualmente, a determinação das entalpias de fusão e cristalização relativas ao pico do *PCM*. Nas fibras produzidas, as entalpias de fusão/cristalização aumentam conforme a percentagem de *PCM* adicionado à fibra, tendo-se obtido para a Fibra\_10%PCM uma entalpia de fusão de  $5 \text{ kJ kg}^{-1}$  e de cristalização de  $7 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Estes valores encontram-se significativamente abaixo das entalpias de fusão e cristalização da matéria-prima. Deste modo, o efeito pretendido dos mesmos poderá não ser verificado. As fibras obtidas foram submetidas a ensaios de caracterização mecânica onde as razões de estiramento variaram entre 1,75 e 3,25, o que influencia as propriedades mecânicas das fibras. Desta forma, procedeu-se à comparação das fibras com razões de estiramento idênticas.

O alongamento máximo efetuado pela fibra até à sua rotura tem tendência a diminuir à medida que a percentagem de aditivo aumenta, uma vez que a presença de aditivo fragiliza a fibra. Contudo, o mesmo não se verifica à medida que se aumenta a percentagem de RefIV, o que se poderá dever ao facto do material de revestimento não se encontrar homogeneamente distribuído na fibra, influenciando o alongamento da mesma. A tenacidade fornece a força de rotura das fibras, independentemente da sua massa linear. Este parâmetro diminui com o aumento da percentagem de aditivo, uma vez que os mesmos fragilizam a fibra.

Os ensaios de microscopia ótica às fibras permitiram confirmar a presença de *PCM* no revestimento das mesmas, bem como, conferir a geometria da secção transversal.

Por fim realizaram-se os ensaios de termografia de infravermelho, nos quais se verificou que as fibras do tipo trilobal apresentam melhores características de gestão térmica no aquecimento, diferindo em  $1,7 \text{ }^\circ\text{C}$  da fibra convencional. Enquanto que no arrefecimento, a fibra que apresentou uma menor diminuição de temperatura é composta por 10 % de *PCM*.

## 5.1 Objetivos Realizados

O projeto teve como principal objetivo o desenvolvimento de fibras têxteis com capacidade de gestão térmica recorrendo a materiais com capacidade de mudança de fase (*Phase Change Materials - PCM*), refletores de infravermelho e variando as geometrias de secção transversal das fibras.

As fibras produzidas por *melt-spinning* continham na sua composição *PCM* e RefIV, como comprovado por DSC e TGA, bem como, geometrias não convencionais como observado na microscopia ótica. Sendo o efeito de gestão térmica comprovado posteriormente pela termografia de infravermelho, devido à diferença máxima de  $1,7 \text{ }^\circ\text{C}$  entre a fibra convencional e a trilobal no aquecimento e de  $0,4 \text{ }^\circ\text{C}$  entre a fibra com *PCM* e a convencional, sendo que a primeira apresenta uma descida de temperatura mais lenta.

## 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

As limitações encontradas na produção das fibras com capacidade de gestão térmica foram a nível processual, visto que se verificaram perdas significativas de material nos processos de extrusão e não foi possível produzir fibras com percentagens de *PCM* superiores a 5 %. Desta forma, o ideal seria recorrer a *PCM* microencapsulados com diâmetro inferior ao utilizado neste projeto, de modo a não ficar retido no filtro da fieira.

Para a obtenção de fibras com maior capacidade de absorção/libertação de energia, poderá testar-se outros tipos de *PCM* microencapsulados com entalpias de fusão e cristalização superiores.

A aditivação nas geometrias de secção transversal do tipo trilobal e oca foi testada, contudo as fibras quebravam o que impossibilitou a bobinagem dos filamentos. Assim, para trabalho futuro poderá estudar-se a introdução de aditivos em fibras com este tipo de geometrias.

Para melhorar as propriedades mecânicas das fibras obtidas poder-se-á estudar a importância de incorporar aditivos.

Os ensaios de termografia de infravermelho foram realizados com fibras, sendo que o ideal seria testar estruturas têxteis, com as quais se poderia obter resultados diferentes.

## 5.3 Apreciação final

Através do projeto desenvolvido foi possível adquirir conhecimentos na área de composição de polímeros, produção de fibras, processamento têxtil, bem como conhecimento e aptidões relativas a técnicas de caracterização de materiais, tais como, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a termogravimetria (TGA), a microscopia ótica e a termografia de infravermelho, entre outras, que me permitem ser autónoma na sua utilização.

## 6. Referências

1. Oğlakcioğlu, N. and A. Marmarali, *Thermal comfort properties of some knitted structures*. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2007. **15**(5-6): p. 64-65.
2. Gersak, J., *Wearing comfort using body motion analysis*. *Anthropometry, Apparel Sizing and Design*, 2014: p. 320.
3. Song, G., *Improving comfort in clothing*. 2011: Elsevier.
4. Slater, K., *Discussion paper the assessment of comfort*. *Journal of the Textile Institute*, 1986. **77**(3): p. 157-171.
5. Hunter, L. and J. Fan, *Improving the Comfort of Garments*. *Textiles and Fashion. Materials, Design and Technology*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015: p. 739-761.
6. Saville, B., *Physical testing of textiles*. 1999: Elsevier.
7. Fanger, P., *Moderate Thermal Environments Determination of the PMV and PPD Indices and Specification of the Conditions for Thermal Comfort*. ISO 7730, 1984.
8. Sinclair, R., *Textiles and Fashion - Materials, Design and Technology* *Textiles and Fashion. Materials, Design and Technology*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015: p. 3-27.
9. Hari, P.K., *Woven Textiles - Principles, Technologies and Applications*. 2012, Elsevier.
10. Lewin, M., *Handbook of fiber chemistry*. 2006: Crc Press.
11. Gomes, P., et al. *Manual do Formando - Módulo 1: Tecnologia de confecção*. 2005. Acedido a 8 de abril de 2015; de [http://elearning.iefp.pt/pluginfile.php/49826/mod\\_resource/content/0/25614\\_ManualFormandoNivBasicoTecnologiaConfeccaoModulo1.pdf](http://elearning.iefp.pt/pluginfile.php/49826/mod_resource/content/0/25614_ManualFormandoNivBasicoTecnologiaConfeccaoModulo1.pdf).
12. Purane, S.V. and N.R. Panigrahi, *Microfibers, microfilaments and their applications*. *AUTEX Research Journal*, 2007. **7**(3): p. 148-158.
13. Mukhopadhyay, S., *Natural and synthetic fibres for composite nonwovens*. *Composite Nonwoven Materials: Structure, Properties and Applications*, 2014: p. 20.
14. Chien, A.-T., et al., *Functional polymer-polymer/carbon nanotube bi-component fibers*. *Polymer*, 2013. **54**(22): p. 6210-6217.
15. Pourdeyhimi, B. *Nonwovens / Technical Textiles*. 2011. Acedido a 18 de março de 2015; de [http://www.textileworld.com/Issues/2011/May-June/Nonwovens-Technical\\_Textiles/Durable\\_Nonwovens](http://www.textileworld.com/Issues/2011/May-June/Nonwovens-Technical_Textiles/Durable_Nonwovens).
16. Pourdeyhimi, B. and W. Chappas, *High surface area fiber and textiles made from the same*, 2012, Estados Unidos da América Patente Nº US 2012/8129019 B2.
17. Kamath, M.G. and G.S. Bhat, *Specialty fibers from polyesters and polyamides*. *Polyesters and Polyamides*, 2008: p. 203-218.

18. Onder, E. and N. Sarier, *Thermal regulation finishes for textiles*. Functional Finishes for Textiles. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015: p. 17-98.
19. Zhang, X., *Heat-storage and thermo-regulated textiles and clothing*. Smart fibers and clothing. Woodhead Publishing, Cambridge, 2001: p. 34-57.
20. Höpfe, P., *Different aspects of assessing indoor and outdoor thermal comfort*. Energy and buildings, 2002. **34**(6): p. 661-665.
21. Hu, J. and J. Lu, *Smart polymers for textile applications*. Smart Polymers and their Applications, 2014: p. 437.
22. Cook, F.L., et al., *Shape memory polymer fibers for comfort wear*. NTC Project M05-GT14, 2007.
23. Bendiganavale, A.K. and V.C. Malshe, *Infrared reflective inorganic pigments*. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008. **1**(1): p. 67-79.
24. Jeevanandam, P., et al., *Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 1912-1918.
25. John, M.J. and R.D. Anandjiwala, *Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites*. Polymer composites, 2008. **29**(2): p. 187-207.
26. Mondal, S., *Phase change materials for smart textiles—an overview*. Applied Thermal Engineering, 2008. **28**(11): p. 1536-1550.
27. Sharma, A., et al., *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*. Renewable and Sustainable energy reviews, 2009. **13**(2): p. 318-345.
28. Gao, C., *Phase-change materials (PCMs) for warming or cooling in protective clothing*. Protective Clothing: Managing Thermal Stress, 2014: p. 227.
29. Mngomezulu, M.E., *Phase Change Materials Based on Polyethylene, Paraffin Wax and Wood Flour*, 2009, University of the Free State (Qwaqwa Campus).
30. Regin, A.F., S. Solanki, and J. Saini, *Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(9): p. 2438-2458.
31. Mansfield, R.G. *Phase Change Materials*. 2004. Acedido a 26 de fevereiro de 2015; de [http://www.textileworld.com/Issues/2004/March/Features/Phase\\_Change\\_Materials](http://www.textileworld.com/Issues/2004/March/Features/Phase_Change_Materials).
32. Memon, S.A., *Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review*. Renewable and sustainable energy reviews, 2014. **31**: p. 870-906.
33. Rathod, M.K. and J. Banerjee, *Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **18**: p. 246-258.

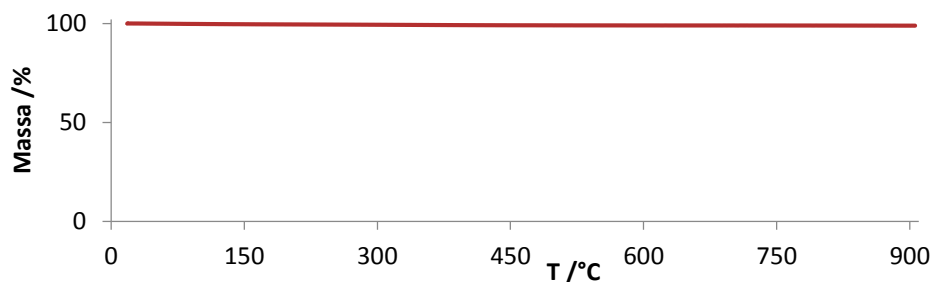
34. Kalnaes, S.E. and B.P. Jelle, *Phase Change Materials for Building Applications: A State-of-the-Art Review and Future Research Opportunities*. Energy and Buildings, 2015.
35. Soares, N., et al., *Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency*. Energy and buildings, 2013. **59**: p. 82-103.
36. Cabeza, L., et al., *Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(3): p. 1675-1695.
37. Mehling, H. and L.F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM*. Hand book, Publisher Springer, Germany, 2008.
38. Waqas, A. and Z.U. Din, *Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—a review*. Renewable and sustainable energy reviews, 2013. **18**: p. 607-625.
39. Kuznik, F., K. Johannes, and D. David, *Integrating phase change materials (PCMs) in thermal energy storage systems for buildings*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2015: p. 325-353.
40. Akgün, M., O. Aydın, and K. Kaygusuz, *Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM*. Energy Conversion and Management, 2007. **48**(2): p. 669-678.
41. Alshaer, W., et al., *Thermal management of electronic devices using carbon foam and PCM/nano-composite*. International Journal of Thermal Sciences, 2015. **89**: p. 79-86.
42. Castell, A. and C. Solé, *Design of latent heat storage systems using phase change materials (PCMs) in Advances in Thermal Energy Storage Systems*, W.P.S.i. Energy, Editor. 2015. p. 285-305.
43. Farid, M.M., et al., *A review on phase change energy storage: materials and applications*. Energy conversion and management, 2004. **45**(9): p. 1597-1615.
44. Keyan, K., et al., *Microencapsulation of PCMs in Textiles: A Review*. Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, 2012. **7**(3): p. 1-10.
45. Shim, H., E. McCullough, and B. Jones, *Using phase change materials in clothing*. Textile Research Journal, 2001. **71**(6): p. 495-502.
46. LLC, O.T. *Outlast*. 2013. Acedido a 11 de março de 2015; de <http://www.outlast.com/en/>.
47. Sarier, N. and E. Onder, *Organic phase change materials and their textile applications: an overview*. Thermochimica Acta, 2012. **540**: p. 7-60.
48. Estep, G.D., *The Influence of Extrusion Processing and Formulation on Form-stable Phase Change Material*, 2010, Washington State University.
49. Mehling, H. and L.F. Cabeza, *Phase change materials and their basic properties*, in *Thermal energy storage for sustainable energy consumption*. 2007, Springer. p. 257-277.
50. Nihlstrand, A., I. Gabriellii, and B. Hagström, *Multi-component fibres*, 2007, Estados Unidos da América Patente Nº US 2011/0027568 A1.



51. Dugan, J. and E. Kuckhoff, *Multicomponent fiber comprising a phase change material*, 2006, Estados Unidos da América Patente Nº US 2007/0089276 A1.
52. Öner, E. *Thermogravimetric Analysis* Acedido a 18 de março de 2015; de [http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep\\_ylisans/ey2/ey2\\_download/Practice%20Guide\\_Section%202\\_TGA.pdf](http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf).
53. PerkinElmer. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. 2013. Acedido a 18 de março de 2015; de [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE\\_DSCBeginnersGuide.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf).
54. Rack, P. *Optical Microscopy*. Acedido a 18 de março de 2015; de <http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/Lightmicroscopyhandout.pdf>.
55. IST. *Propriedades Mecânicas de Metais, Cerâmicos e Polímeros*. Acedido a 18 de março de 2015; de <http://disciplinas.ist.utl.pt/qgeral/mecanica/MetCerPol.pdf>.
56. Ibarra-Castanedo, C., et al., *Infrared thermography: principle and applications to aircraft materials*. *Nondestructive Testing Journal*, 2008.
57. Hes, L., *Non-destructive determination of comfort parameters during marketing of functional garments and clothing*. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2008. **33**: p. 239-245.
58. Uttam, D., *Objective Measurement of Heat Transport through Clothing*. *International Journal of Engineering Research and Development*, 2012. **2**(12).
59. REPSOL. *Polypropylene - Technical Data sheet*. 2010. Acedido a 2 de março de 2015; de <http://catalog.ides.com/ODMViewer.aspx?TDS&DOCID=101926>.
60. Huntsman. *Altiris 800 - Pigment product data sheet*. 2012. Acedido a 2 de março de 2015; de [http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/a\\_MC1CD1F5AB7BB1738E040EBCD2B6B01F1/Products\\_MC1CD1F5AB8081738E040EBCD2B6B01F1/Thermoplastic%20polyur\\_MD C92D212C2A5565FE040EBCD2B6B3E40/files/Altiris%20800%20data%20sheet.pdf](http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/a_MC1CD1F5AB7BB1738E040EBCD2B6B01F1/Products_MC1CD1F5AB8081738E040EBCD2B6B01F1/Thermoplastic%20polyur_MD C92D212C2A5565FE040EBCD2B6B3E40/files/Altiris%20800%20data%20sheet.pdf).
61. Kalashnik, A., et al., *A DSC method for quantitative determination of the concentration of N-Methylmorpholine N-oxide and water in its hydrate forms*. *Fibre Chemistry*, 1995. **27**(2): p. 130-132.
62. Hearle, J.W. and W.E. Morton, *Physical properties of textile fibres*. 2008: Elsevier.p. 705-707.
63. Ma, N., et al., *Ag-TiO<sub>2</sub>/HAP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity*. *Journal of Membrane science*, 2009. **336**(1): p. 109-117.
64. Leung, T.-K., et al., *Bone and joint protection ability of ceramic material with biological effects*. *Chin J Physiol*, 2012. **55**(1): p. 47-54.
65. Leung, T.-K., et al., *Biological effects of melt spinning fabrics composed of 1% bioceramic material*. *Textile Research Journal*, 2012. **82**(11): p. 1121-1130.

## Anexo A – Resultados relativos à Termogravimetria

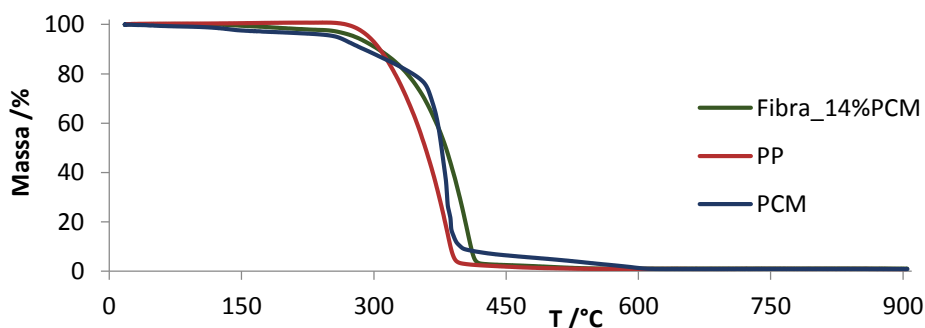
Nesta secção são apresentados todos os ensaios dinâmicos de TGA realizados às fibras produzidas, bem como aos refletores de infravermelho.



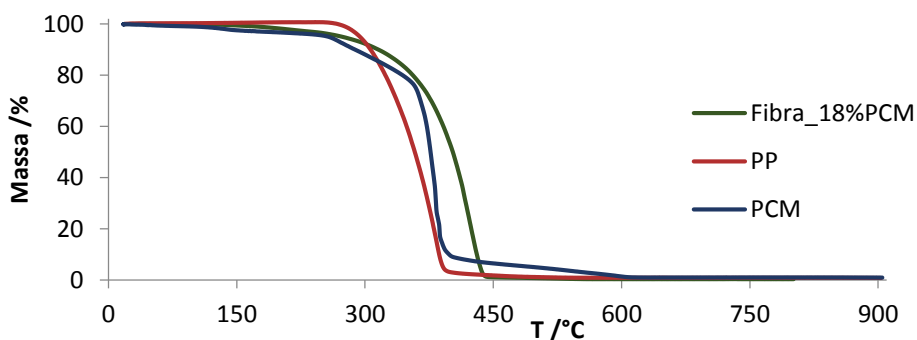
**Figura 30** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA dos refletores de infravermelho, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Como se pode observar, ao longo do ensaio dinâmico, apenas se perdeu 1 % de massa de refletores de infravermelho.

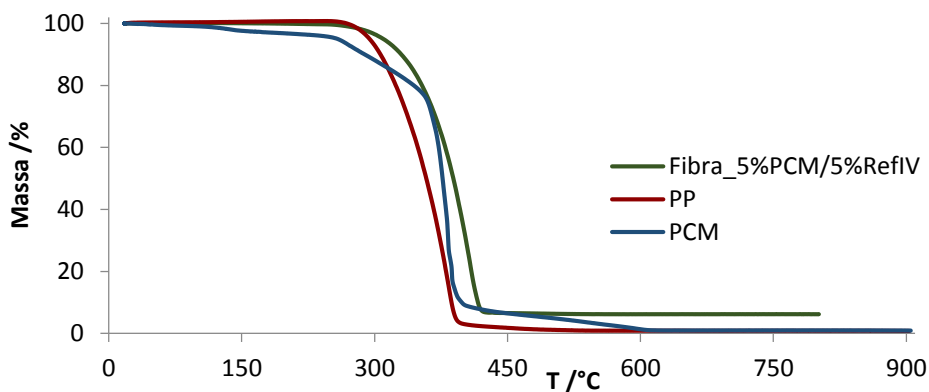
Os ensaios dinâmicos apresentados de seguida dizem respeito às fibras produzidas com etapa de composição.



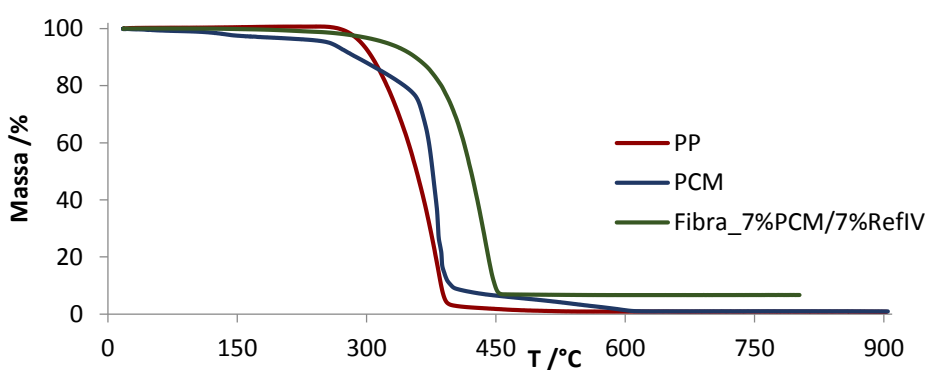
**Figura 31** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 14 % de PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



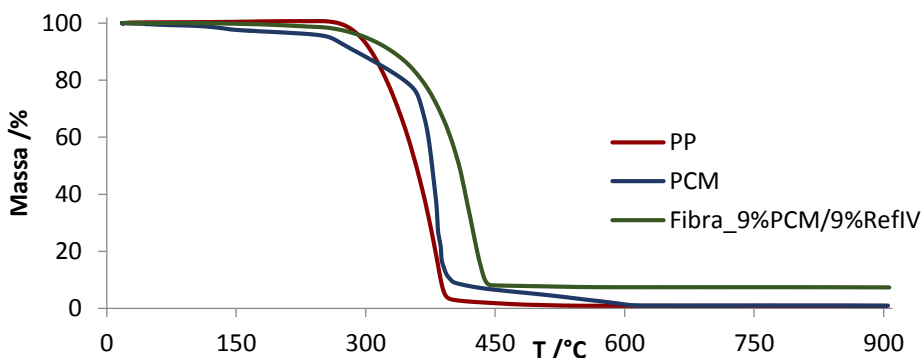
**Figura 32** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 18% de PCM, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



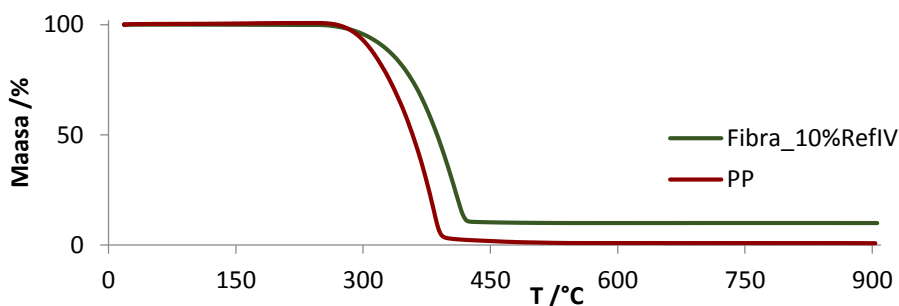
**Figura 33** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 5% de PCM e 5% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



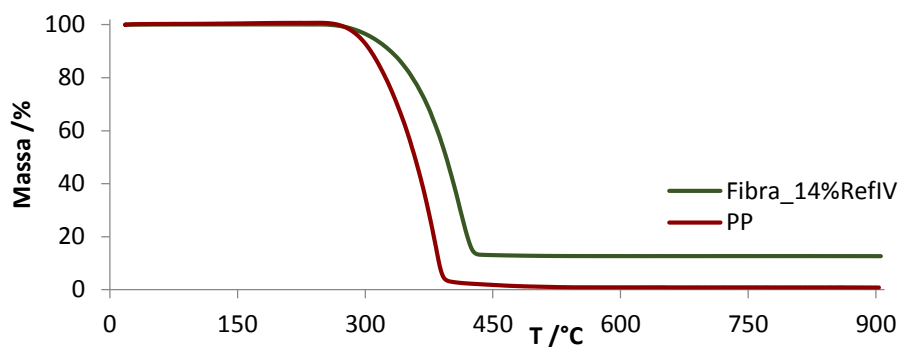
**Figura 34** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 7% de PCM e 7% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



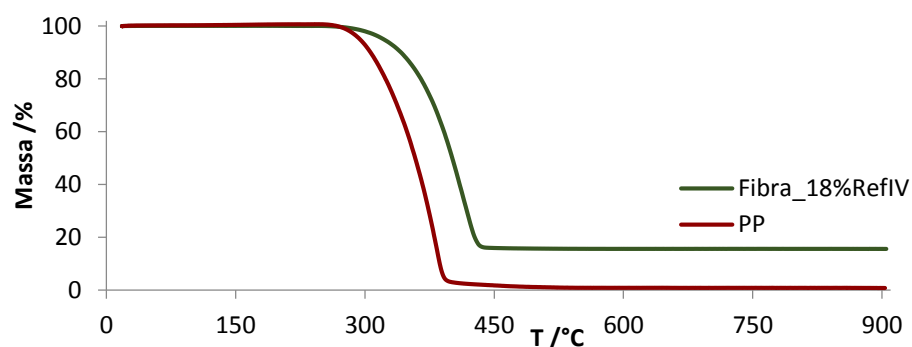
**Figura 35** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA das matérias-primas e da fibra com 9% de PCM e 9% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 36** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 10% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

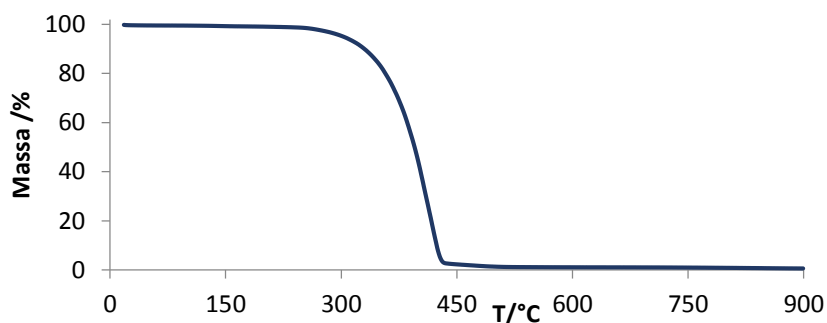


**Figura 37** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 14% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

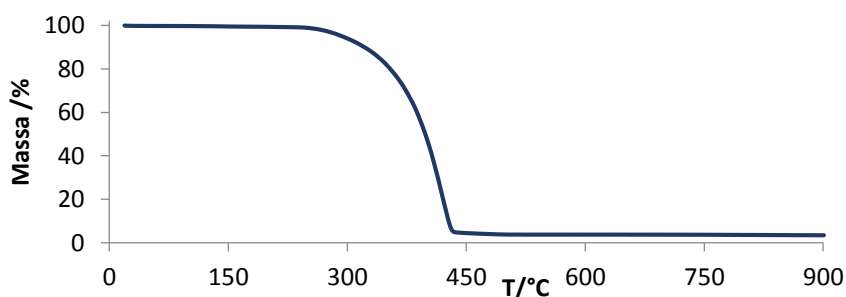


**Figura 38** – Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA do PP e da fibra com 18% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

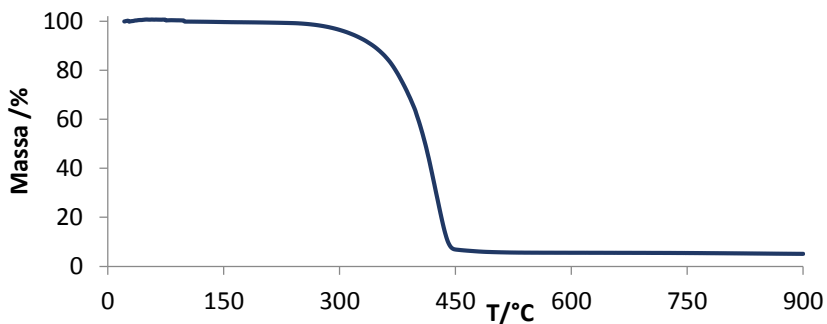
De seguida são apresentados os ensaios dinâmicos de TGA relativos às fibras têxteis produzidas com aditivção direta, isto é, sem etapa de composição de polímeros.



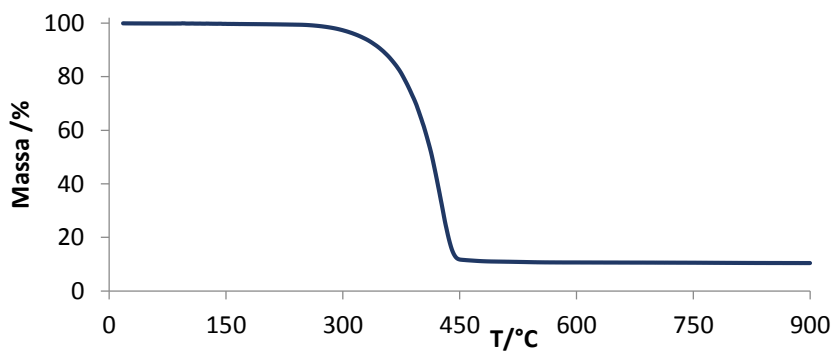
**Figura 39** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 2% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



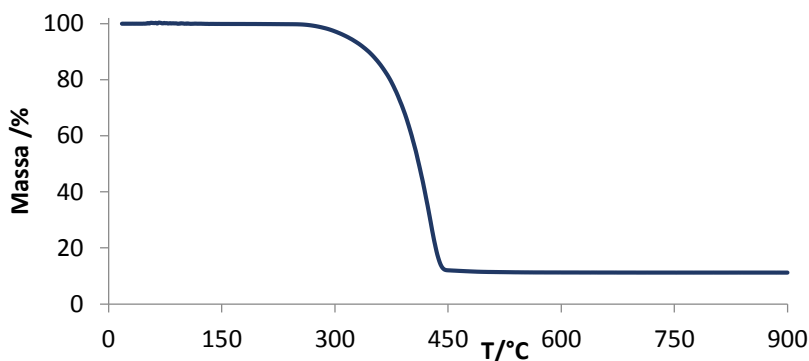
**Figura 40** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 4% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



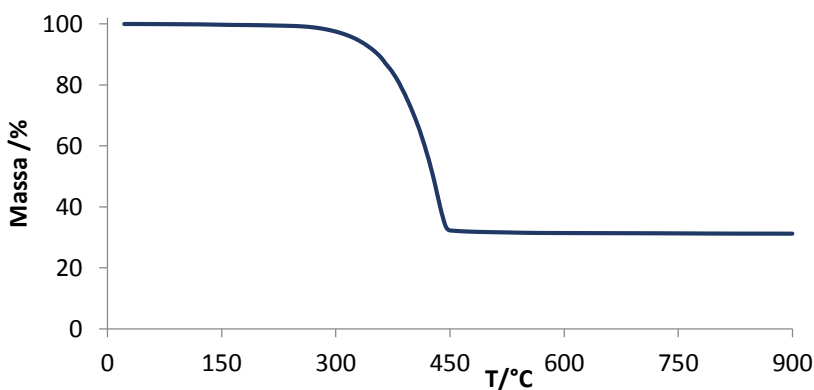
**Figura 41** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 10% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 42** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 18% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 43** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 20% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 44** - Representação gráfica dos ensaios dinâmicos por TGA da fibra com 36% de RefIV, entre 18 e 900 °C, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Na Tabela 15 e Tabela 16 encontram-se as temperaturas e percentagens de massa perdida das diferentes zonas de degradação, observadas nas curvas termogravimétricas obtidas com os ensaios dinâmicos realizados às fibras e matérias-primas.

**Tabela 15** – Temperaturas e percentagens de massa perdida das diferentes zonas de degradação, para as fibras produzidas com etapa de composição de polímeros e o PCM.

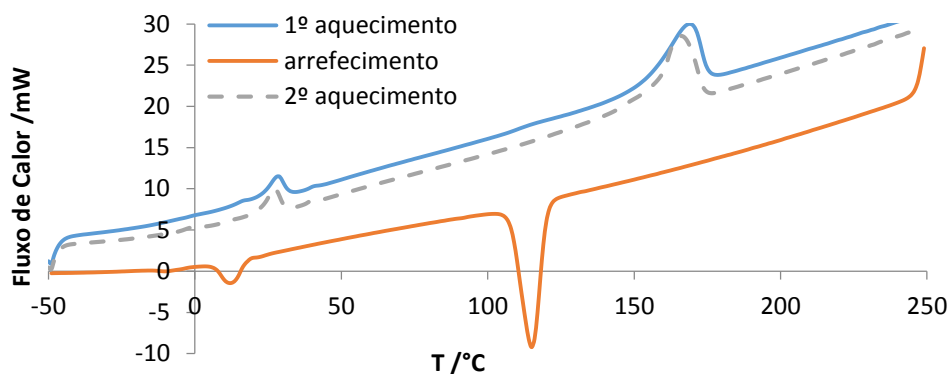
	$T_{i1}$ (°C)	$T_{f1}$ (°C)	$m_{p1}$ (%)	$T_{i2}$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$m_{p2}$ (%)	$T_{i3}$ (°C)	$T_{f3}$ (°C)	$m_{p3}$ (%)
<b>PCM</b>	256,0	368,0	19,8	368,0	392,0	66,8	392,0	614,0	8,2
<b>Fibra_10%PCM</b>	263,0	407,0	95,4	-	-	-	407,0	529,0	3,4
<b>Fibra_14%PCM</b>	-	-	-	358,0	414,0	97,3	-	-	-
<b>Fibra_18%PCM</b>	-	-	-	380,0	437,0	91,8	-	-	-
<b>Fibra_10%RefIV</b>	-	-	-	344,0	420,0	89,3	-	-	-
<b>Fibra_14%RefIV</b>	-	-	-	353,0	425,0	78,1	-	-	-
<b>Fibra_18%RefIV</b>	-	-	-	354,0	430,0	83,6	-	-	-
<b>Fibra_5%PCM/ 5%RefIV</b>	301,0	416,0	92,4	-	-	-	-	-	-
<b>Fibra_7%PCM/ 7%RefIV</b>	321,0	449,0	91,0	-	-	-	-	-	-
<b>Fibra_9%PCM/ 9%RefIV</b>	-	-	-	375,0	437,0	88,8	-	-	-

**Tabela 16** – Temperaturas e percentagens de massa perdida das diferentes zonas de degradação, para as fibras produzidas sem etapa de composição de polímeros, o polipropileno e os refletores de infravermelho.

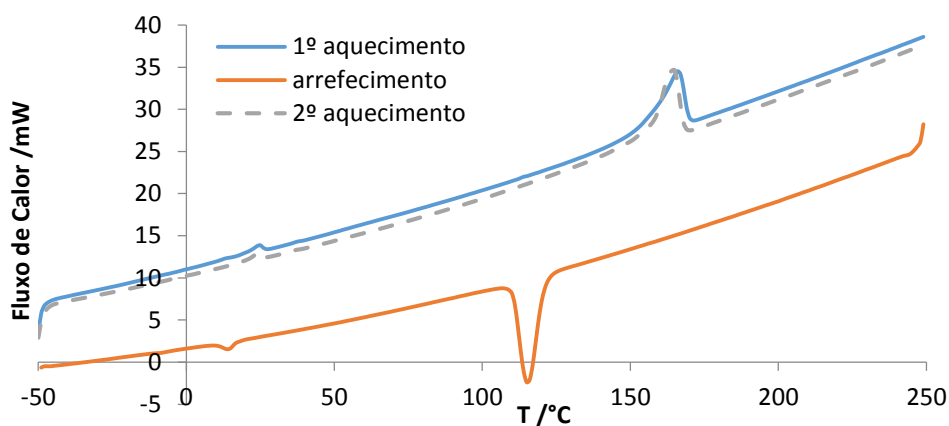
	$T_{i1}$ (°C)	$T_{f1}$ (°C)	$m_{p1}$ (%)	$T_{i2}$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$m_{p2}$ (%)
<b>PP</b>	326,0	392,0	98,0	392,0	525,0	1,8
<b>RefIV</b>	18,0	900,0	1,1	-	-	-
<b>Fibra_2%RefIV</b>	363,0	429,0	92,2	-	-	-
<b>Fibra_4%RefIV</b>	365,0	433,0	91,1	-	-	-
<b>Fibra_10%RefIV</b>	375,0	441,0	89,9	-	-	-
<b>Fibra_18%RefIV</b>	380,0	442,0	84,8	-	-	-
<b>Fibra_20%RefIV</b>	374,0	442,0	85,6	-	-	-
<b>Fibra_36%RefIV</b>	372,0	445,0	65,3	-	-	-
<b>Fibra_1%PCM/1%RefIV</b>	356,0	422,0	97,3	-	-	-
<b>Fibra_3%PCM/3%RefIV</b>	394,0	450,0	94,9	-	-	-
<b>Fibra_5%PCM/5%RefIV</b>	366,0	426,0	91,5	-	-	-

## Anexo B – Resultados obtidos através da DSC

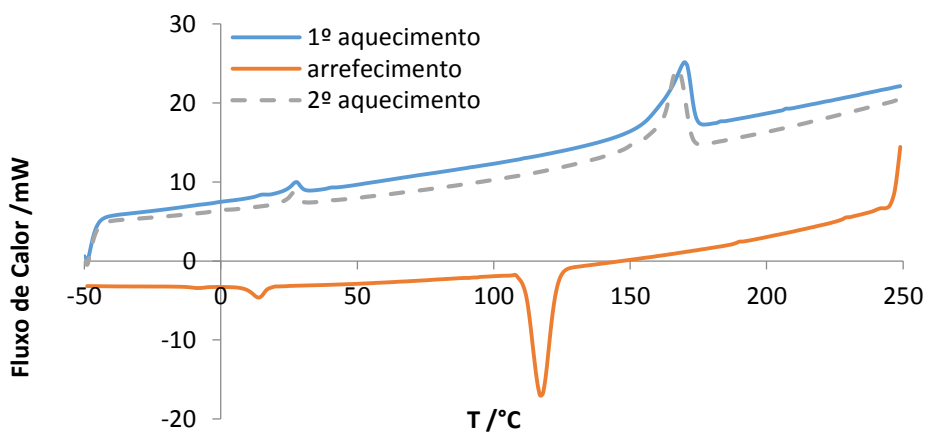
Nesta secção encontram-se todos os ensaios calorimetria diferencial de varrimento realizados às fibras produzidas, bem como ao *Master*.



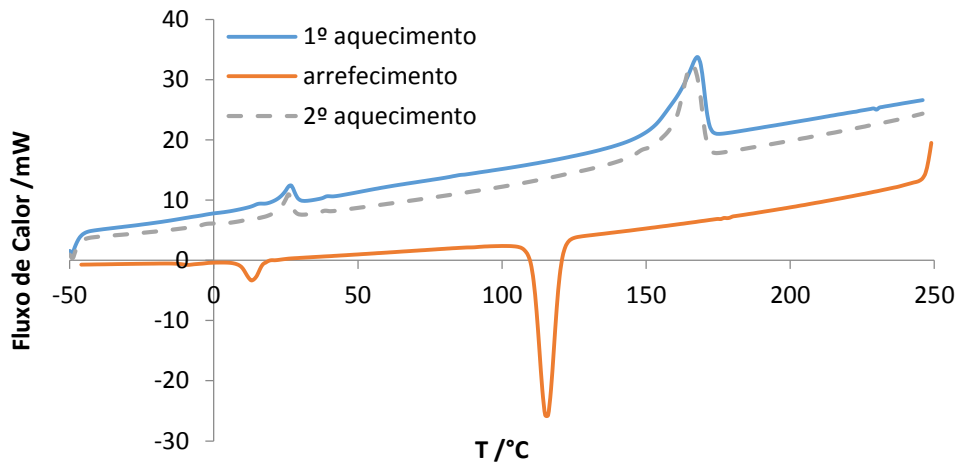
**Figura 45** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o *Master* (80% de PP e 20% de PCM), a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



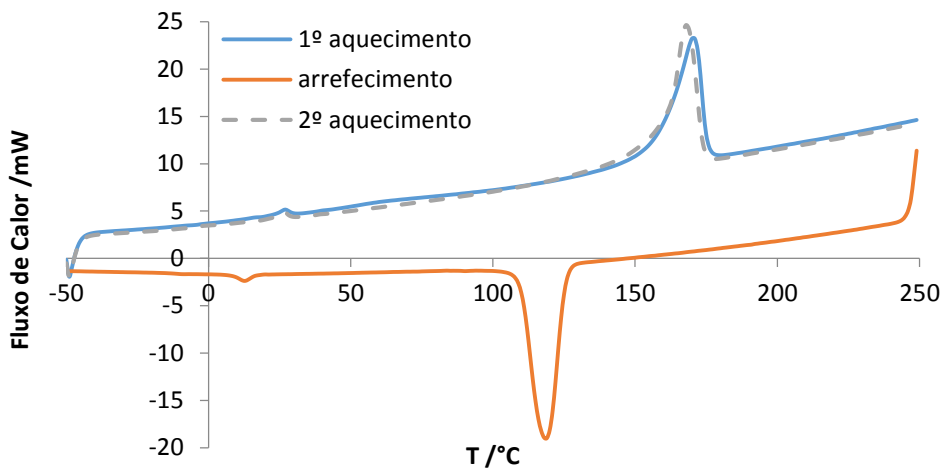
**Figura 46** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 10% de PCM, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



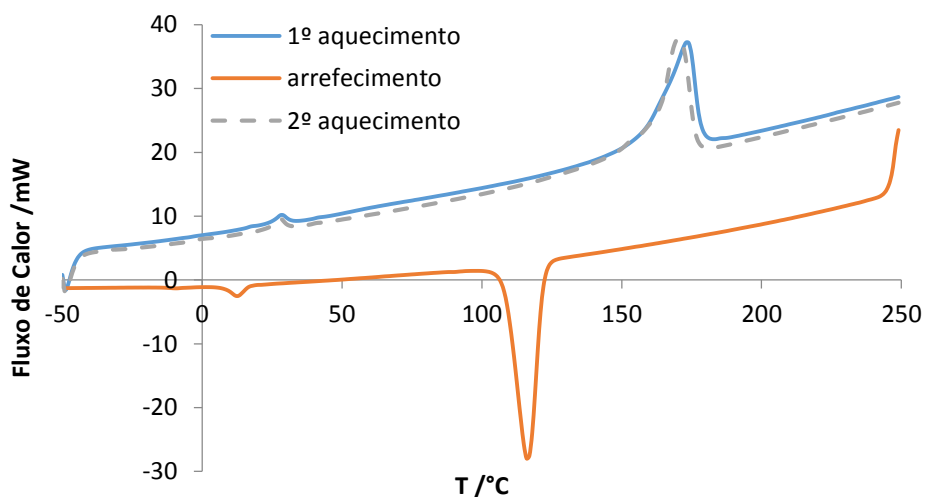
**Figura 47** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 14% de PCM, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 48** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 18% de PCM, a uma velocidade de varrimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

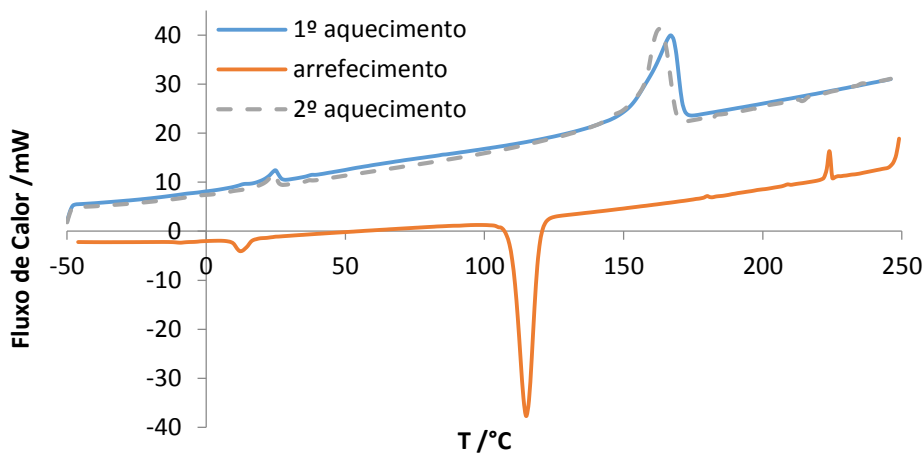


**Figura 49** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 5% de PCM e 5% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



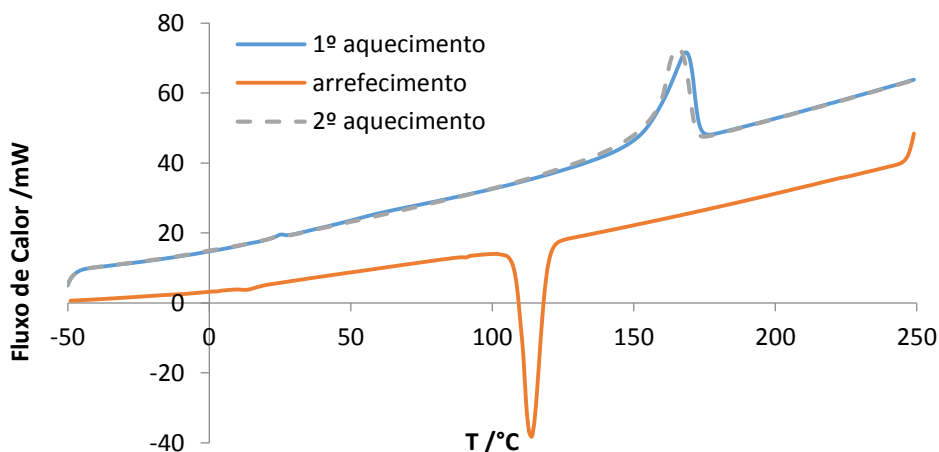
**Figura 50** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 7% de PCM e 7% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



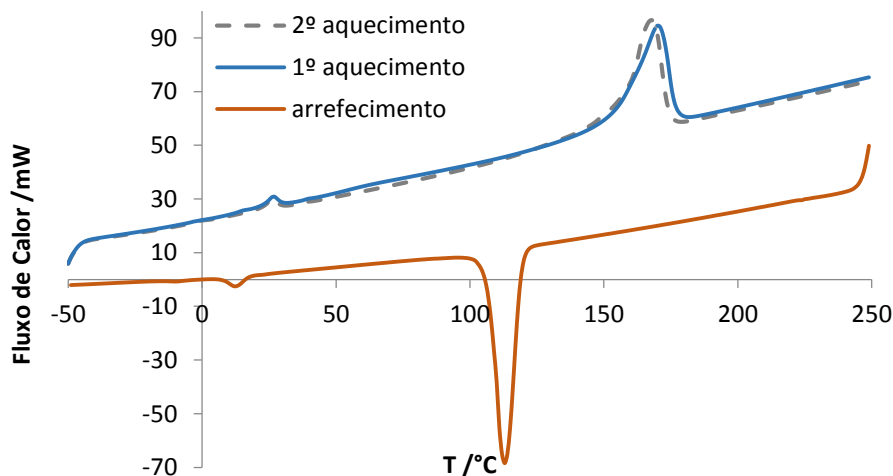


**Figura 51** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 9% de PCM e 9% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

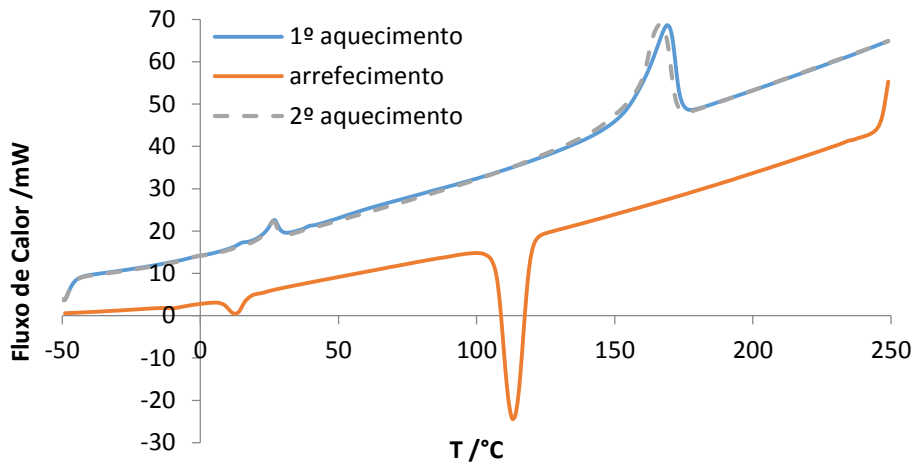
Seguem-se os ensaios de DSC das fibras têxteis produzidas sem etapa de composição de polímeros.



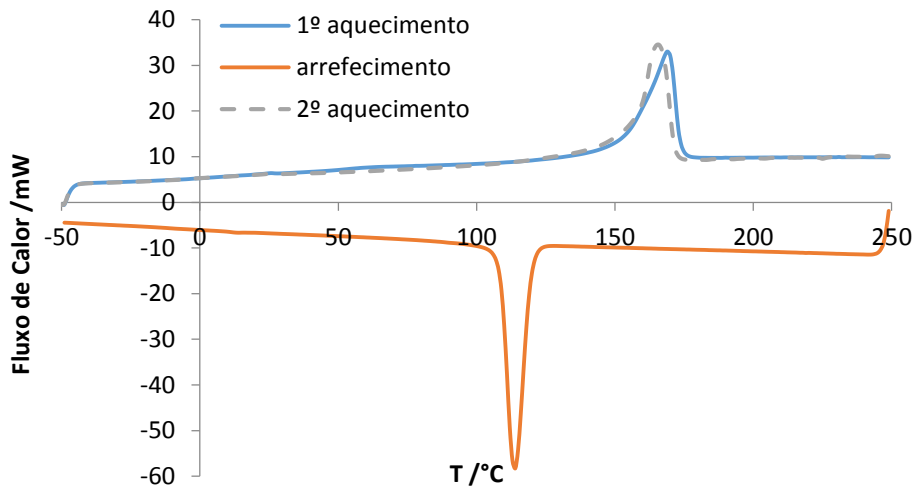
**Figura 52** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 2% de PCM, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



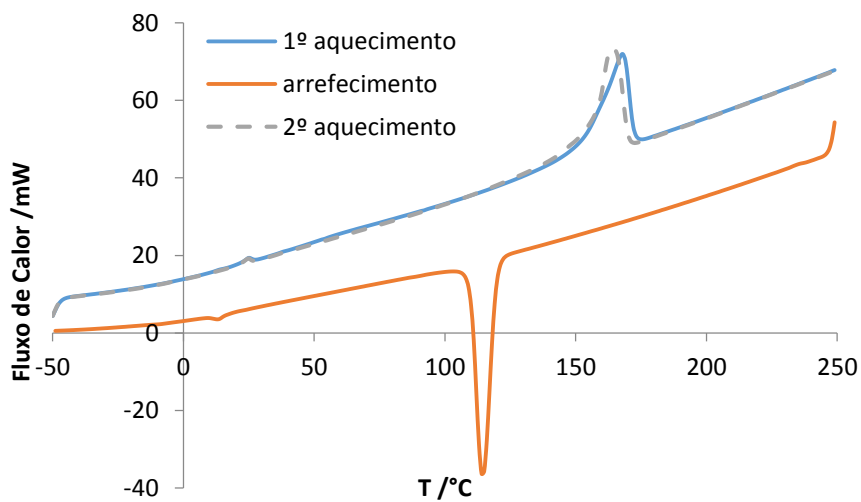
**Figura 53** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 6% de PCM, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



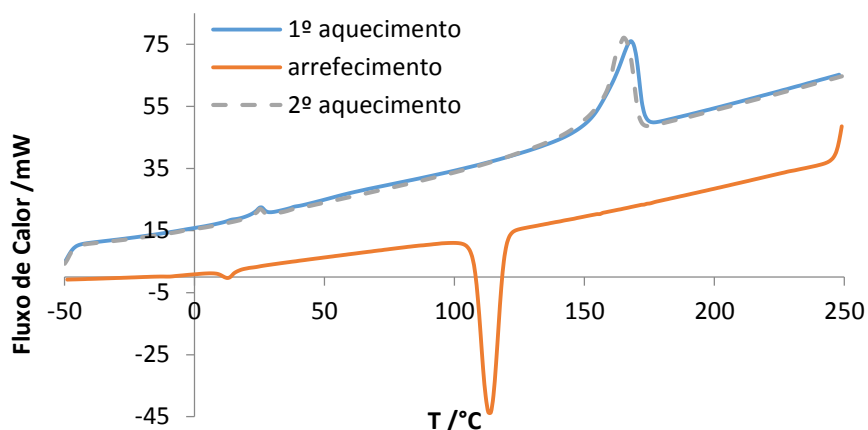
**Figura 54** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 10% de PCM, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 55** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 1% de PCM e 1% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 56** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 3% de PCM e 3% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura 57** - Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para fibra com 5% de PCM e 5% de RefIV, a uma velocidade de varrimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Na Tabela 17 encontram-se os parâmetros obtidos através das curvas de DSC do 1º e 2º aquecimento relativos ao pico do PCM, para as fibras produzidas com composição de polímeros.

**Tabela 17** – Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PCM, para as fibras produzidas com etapa de composição.

	1º aquecimento				2º aquecimento			
	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
<b>Fibra_10%PCM</b>	20,1	24,5	26,7	3,1	21,3	24,5	26,1	3,4
<b>Fibra_14%PCM</b>	23,5	27,5	30,3	3,2	23,3	26,9	29,3	4,2
<b>Fibra_18%PCM</b>	21,9	26,5	29,3	7,1	22,1	25,9	28,4	7,2
<b>Fibra_5%PCM/ 5%RefIV</b>	23,0	26,9	29,9	1,2	23,4	26,5	29,0	1,3
<b>Fibra_7%PCM/ 7%RefIV</b>	23,9	28,2	31,9	2,2	24,5	27,9	30,8	2,1
<b>Fibra_9%PCM/ 9%RefIV</b>	20,6	24,9	27,3	3,7	20,8	24,2	26,2	3,7

Na Tabela 18, os parâmetros apresentados tratam-se do pico do PP.

**Tabela 18** - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PP, para as fibras produzidas com etapa de composição.

	1º aquecimento				2º aquecimento			
	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
<b>Fibra_10%PCM</b>	154,7	166,0	169,8	69,6	157,0	164,6	168,2	66,4
<b>Fibra_14%PCM</b>	157,9	170,0	174,1	66,0	160,4	167,3	172,6	71,5
<b>Fibra_18%PCM</b>	155,3	167,7	172,0	69,6	157,9	166,0	171,2	68,6
<b>Fibra_5%PCM/ 5%RefIV</b>	158,2	170,4	175,4	75,1	160,6	168,0	174,0	79,5
<b>Fibra_7%PCM/ 7%RefIV</b>	158,6	173,4	178,5	68,9	161,3	170,3	176,5	73,3
<b>Fibra_9%PCM/ 9%RefIV</b>	152,9	167,0	171,4	70,7	155,5	162,9	168,9	73,7

Na Tabela 19 e Tabela 20 são apresentados os parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico do PCM e PP, respetivamente, para as fibras têxteis produzidas sem etapa de composição.

Tabela 19 - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PCM, para as fibras produzidas com etapa de composição.

	1º aquecimento				2º aquecimento			
	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
Fibra_2%PCM	22,2	25,2	31,9	0,6	22,2	25,1	31,2	0,7
Fibra_6%PCM	22,6	26,5	30,0	2,2	22,6	26,5	29,5	2,5
Fibra_10%PCM	22,8	26,5	29,6	3,7	22,5	26,5	29,3	5,0
Fibra_1%PCM/ 1%RefIV	20,8	25,5	27,9	0,2	21,6	25,1	27,6	0,3
Fibra_3%PCM/ 3%RefIV	21,6	24,8	27,1	0,8	21,8	24,8	26,5	1,0
Fibra_5%PCM/ 5%RefIV	21,8	25,5	28,1	1,6	22,6	25,1	27,7	1,9

Tabela 20 - Parâmetros relativos ao 1º e 2º aquecimento do pico de PP, para as fibras produzidas com etapa de composição.

	1º aquecimento				2º aquecimento			
	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ih}$ (°C)	$T_{ph}$ (°C)	$T_{fh}$ (°C)	$\Delta H_h$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
Fibra_2%PCM	153,8	168,3	173,2	82,5	156,9	165,6	171,8	85,2
Fibra_6%PCM	154,8	170,3	176,8	80,0	156,8	167,6	174,2	93,2
Fibra_10%PCM	155,0	169,0	173,9	70,8	156,7	166,3	172,3	73,4
Fibra_1%PCM/ 1%RefIV	154,2	169,3	173,7	84,3	156,9	165,6	171,6	93,0
Fibra_3%PCM/ 3%RefIV	153,4	167,9	172,3	76,3	156,5	164,2	170,0	79,2
Fibra_5%PCM/ 5%RefIV	153,9	167,9	172,9	71,6	155,5	165,2	171,1	77,3

Relativamente ao pico de arrefecimento, na Tabela 21 e Tabela 22 é apresentado os parâmetros relativos aos picos do PCM e do PP para as fibras produzidas com e sem etapa de composição de polímeros.

Tabela 21 - Parâmetros relativos ao arrefecimento do picos do PCM e do PP, para as fibras produzidas com etapa de composição.

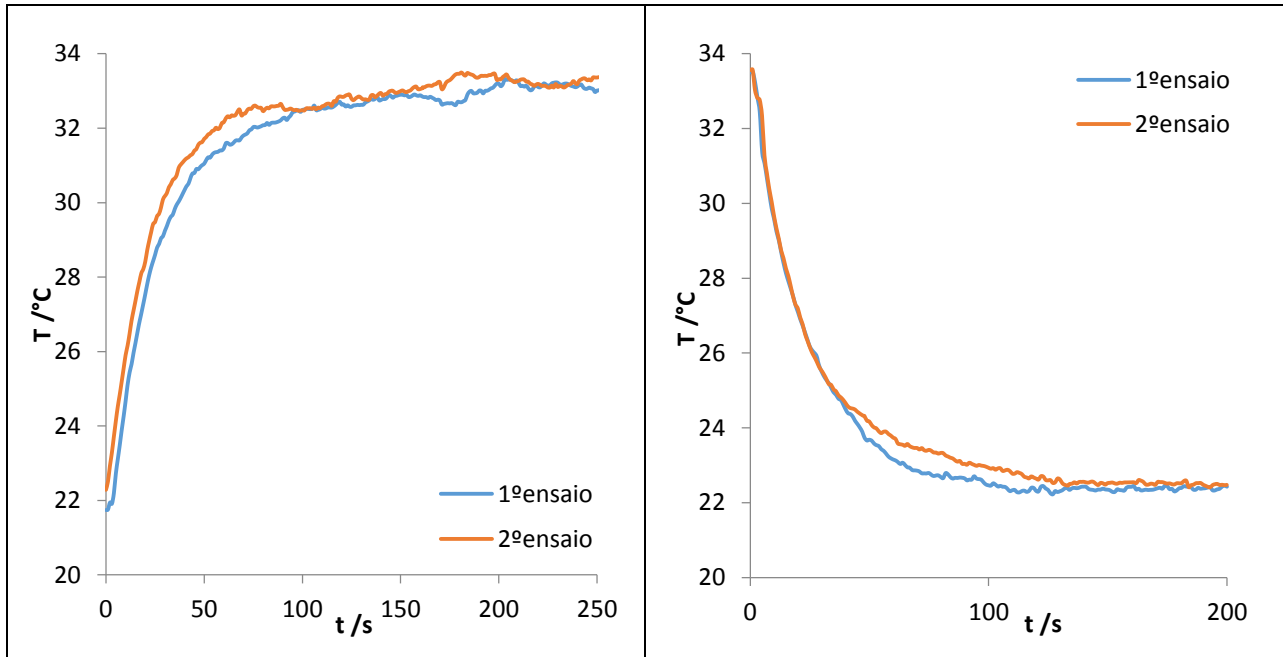
	Pico do PCM				Pico do PP			
	$T_{ic}$ (°C)	$T_{pc}$ (°C)	$T_{fc}$ (°C)	$\Delta H_c$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ic}$ (°C)	$T_{pc}$ (°C)	$T_{fc}$ (°C)	$\Delta H_c$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
Fibra_10%PCM	9,8	14,4	17,3	-5,0	110,3	115,2	120,9	-84,5
Fibra_14%PCM	8,7	13,7	17,6	-6,2	111,3	117,3	123,1	-85,1
Fibra_18%PCM	8,7	13,1	17,4	-8,5	110,3	115,6	120,6	-82,0
Fibra_5%PCM/ 5%RefIV	8,3	12,7	17,1	-2,0	109,7	118,6	125,5	-88,7
Fibra_7%PCM/ 7%RefIV	7,6	12,7	17,1	-3,1	108,1	116,3	122,0	-82,0
Fibra_9%PCM/ 9%RefIV	9,1	12,4	16,9	-4,8	109,6	115,0	119,8	-81,8

**Tabela 22** - Parâmetros relativos ao arrefecimento do picos do *PCM* e do *PP*, para as fibras produzidas com etapa de composição.

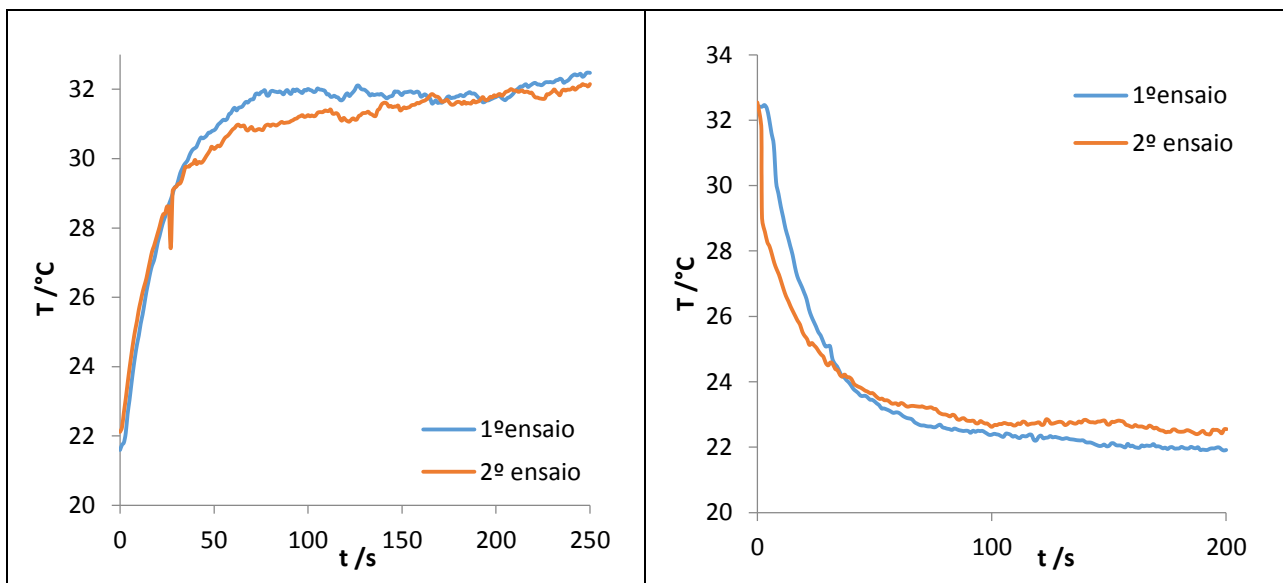
	Pico do <i>PCM</i>				Pico do <i>PP</i>			
	$T_{ic}$ (°C)	$T_{pc}$ (°C)	$T_{fc}$ (°C)	$\Delta H_c$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$T_{ic}$ (°C)	$T_{pc}$ (°C)	$T_{fc}$ (°C)	$\Delta H_c$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
<b>Fibra_10%PCM</b>	7,7	13,7	18,6	-0,9	109,0	113,6	119,5	-94,3
<b>Fibra_14%PCM</b>	7,2	12,4	17,6	-3,6	107,3	113,0	119,3	-96,7
<b>Fibra_18%PCM</b>	7,4	12,7	17,5	-7,0	106,8	113,3	119,5	-87,7
<b>Fibra_5%PCM/ 5%RefIV</b>	9,4	13,3	17,8	-0,3	108,5	113,6	119,8	-92,4
<b>Fibra_7%PCM/ 7%RefIV</b>	8,9	13,3	17,3	-1,5	109,8	114,3	119,7	-92,5
<b>Fibra_9%PCM/ 9%RefIV</b>	7,8	13,0	16,5	-3,1	107,5	113,7	119,4	-86,6

## Anexo C – Termografia de infravermelho

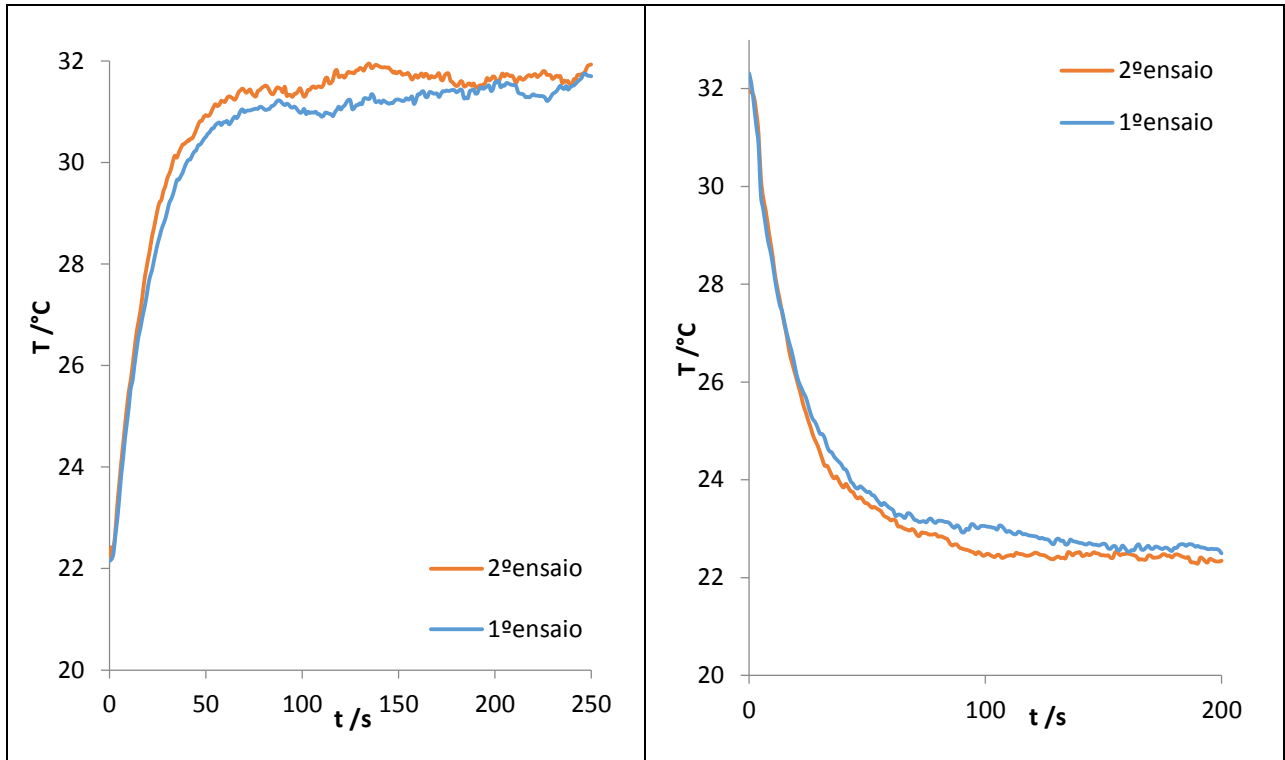
Nesta secção encontram-se os ensaios de aquecimento e arrefecimento realizados às fibras têxteis produzidas.



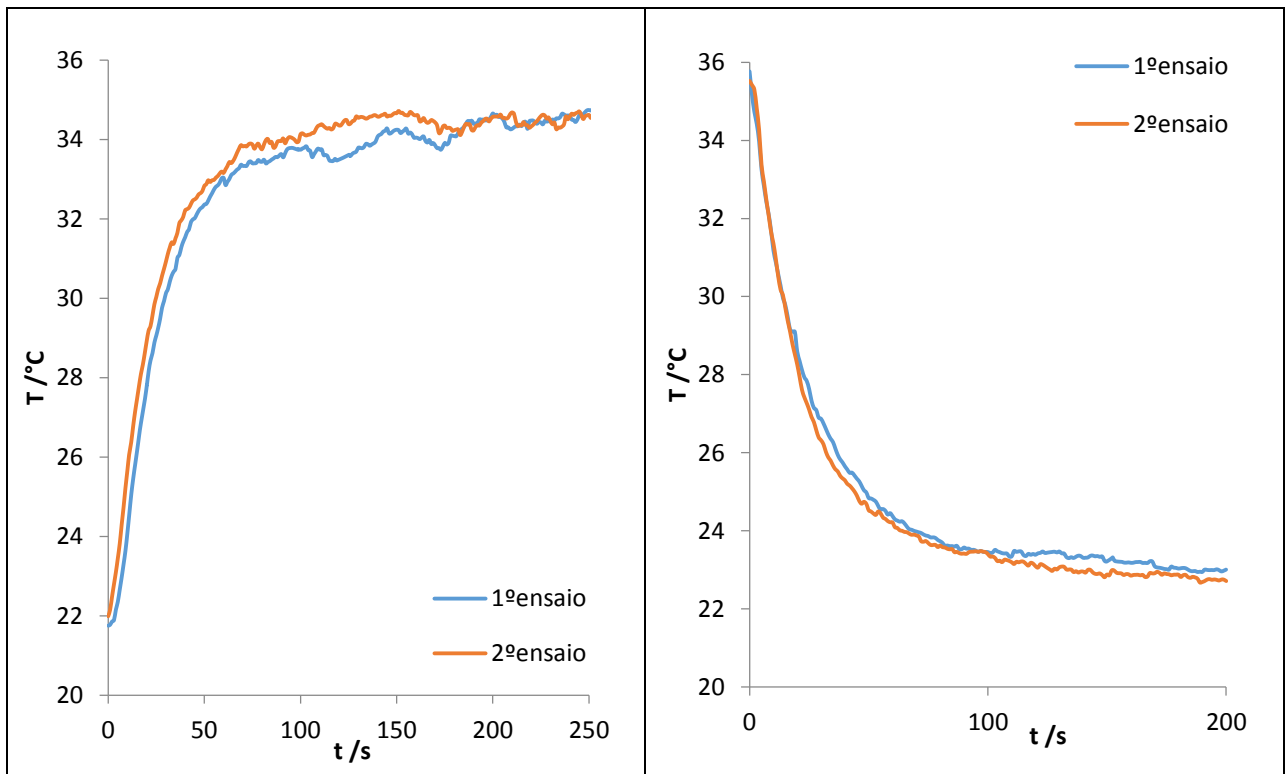
**Figura 58** - Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal do tipo *sheath-core* ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.



**Figura 59** – Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal oca ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.



**Figura 60** - Evolução da temperatura da fibra de PP com geometria de secção transversal trilobal ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.



**Figura 61** - Evolução da temperatura da Fibra\_10%PCM ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.

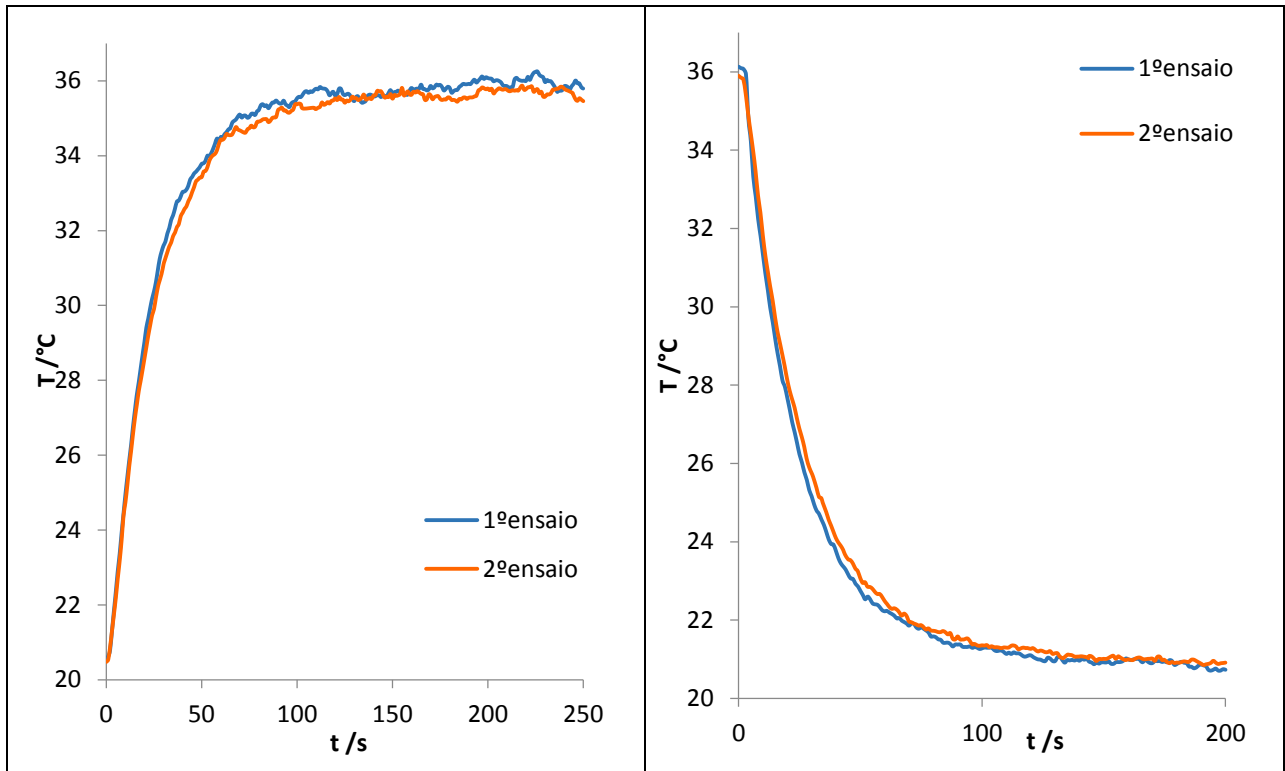


Figura 62 - Evolução da temperatura da Fibra\_5%PCM/5%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.

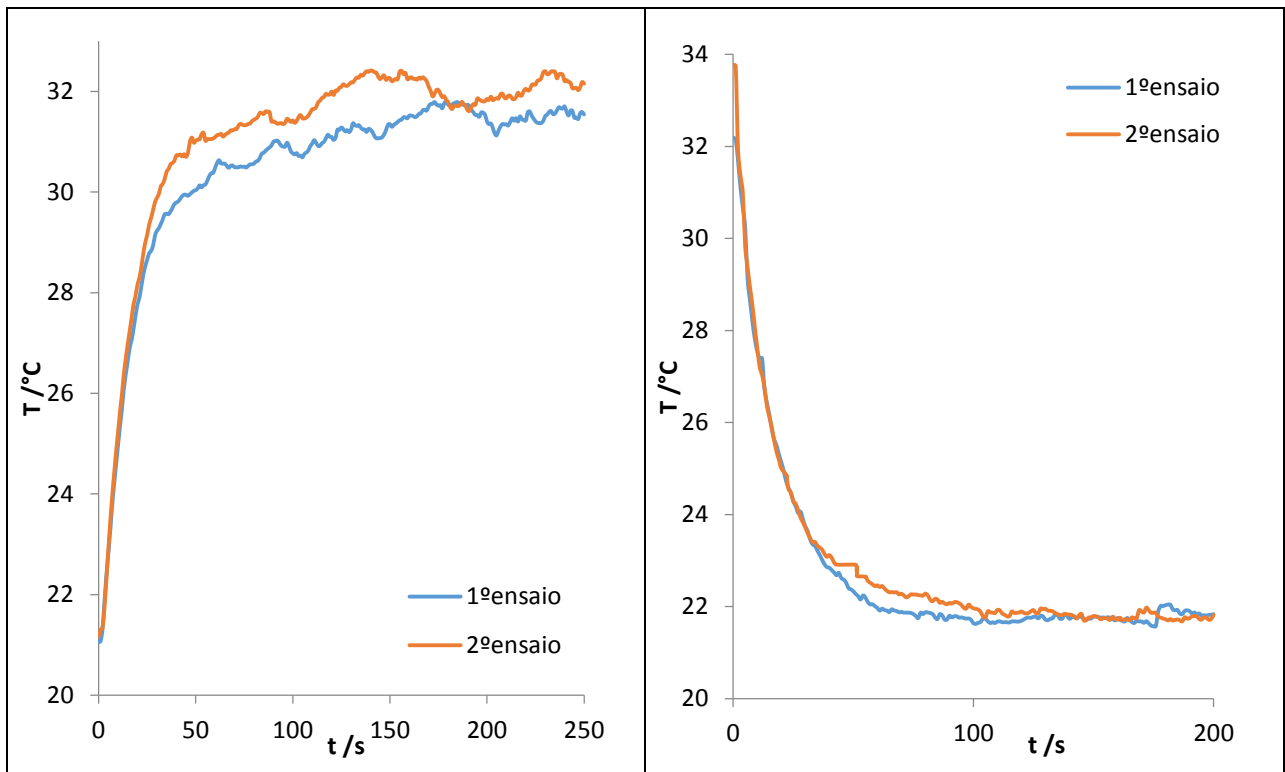


Figura 63 - Evolução da temperatura da Fibra\_2%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.



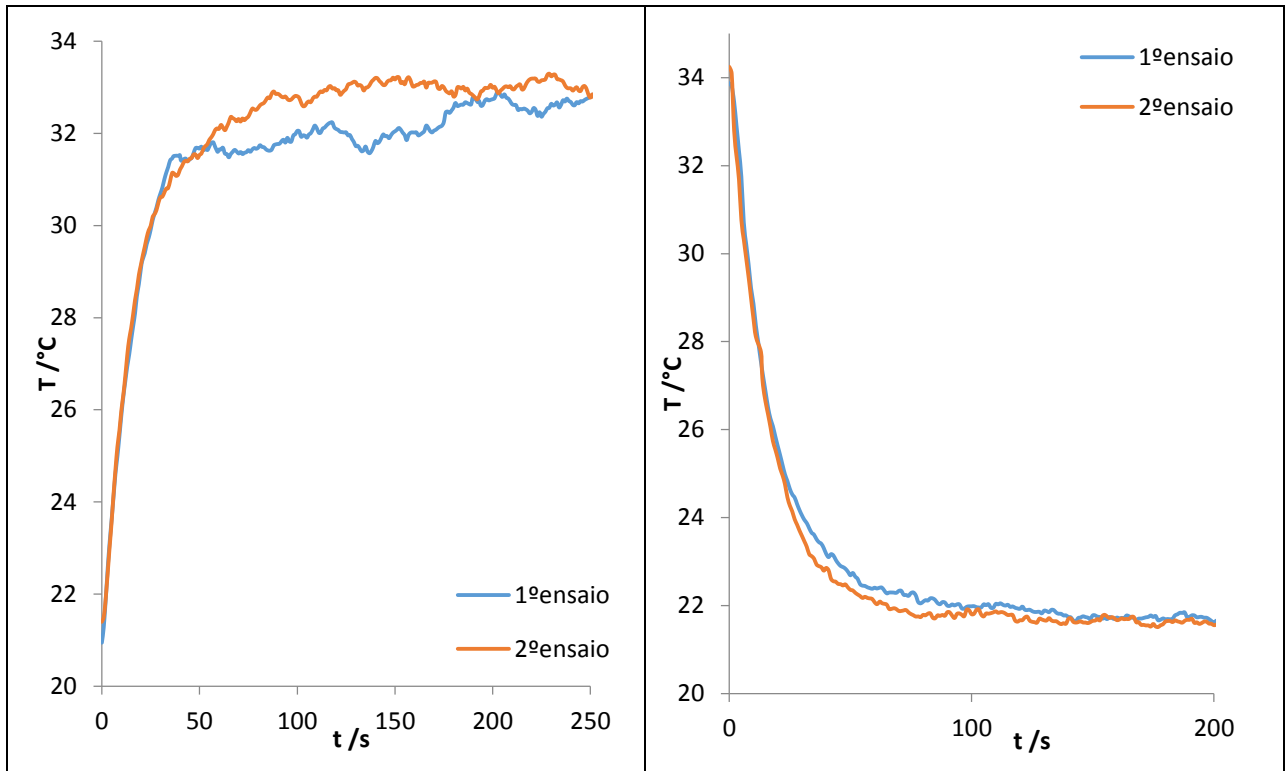


Figura 64 - Evolução da temperatura da Fibra\_4%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.

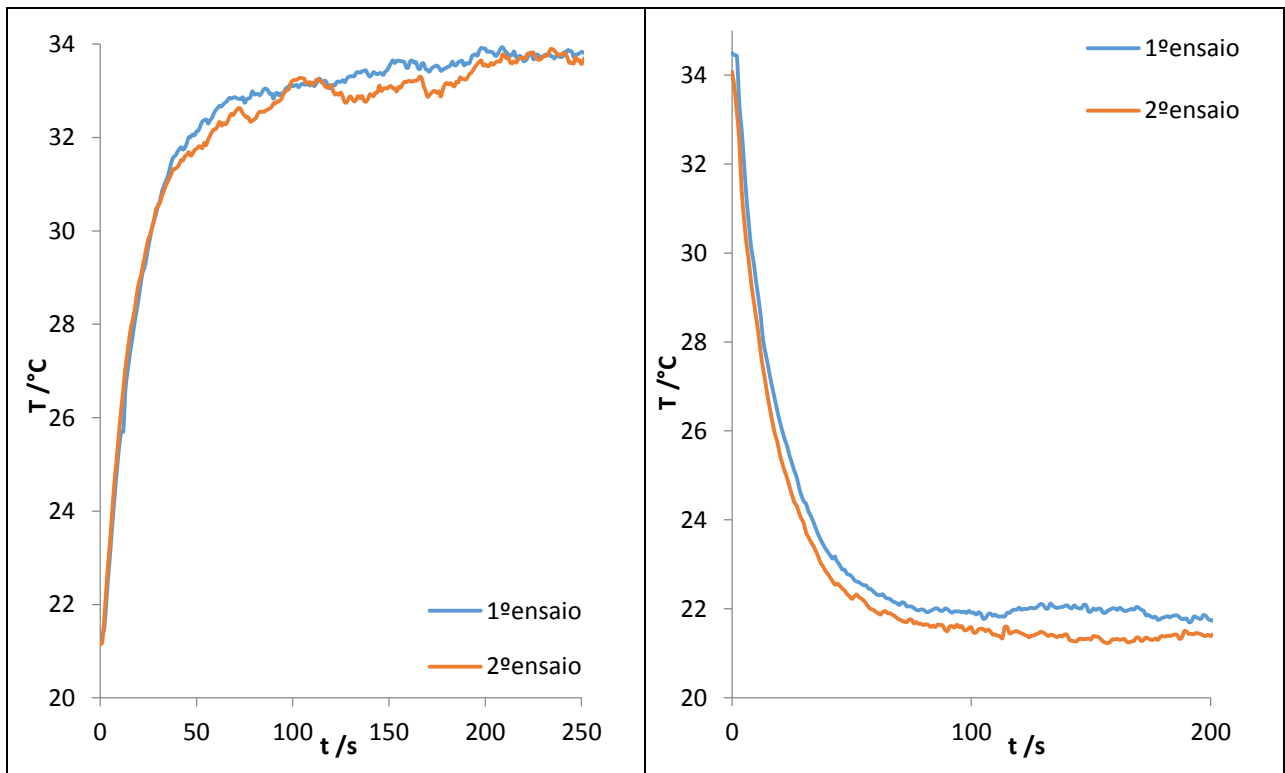


Figura 65 - Evolução da temperatura da Fibra\_10%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.

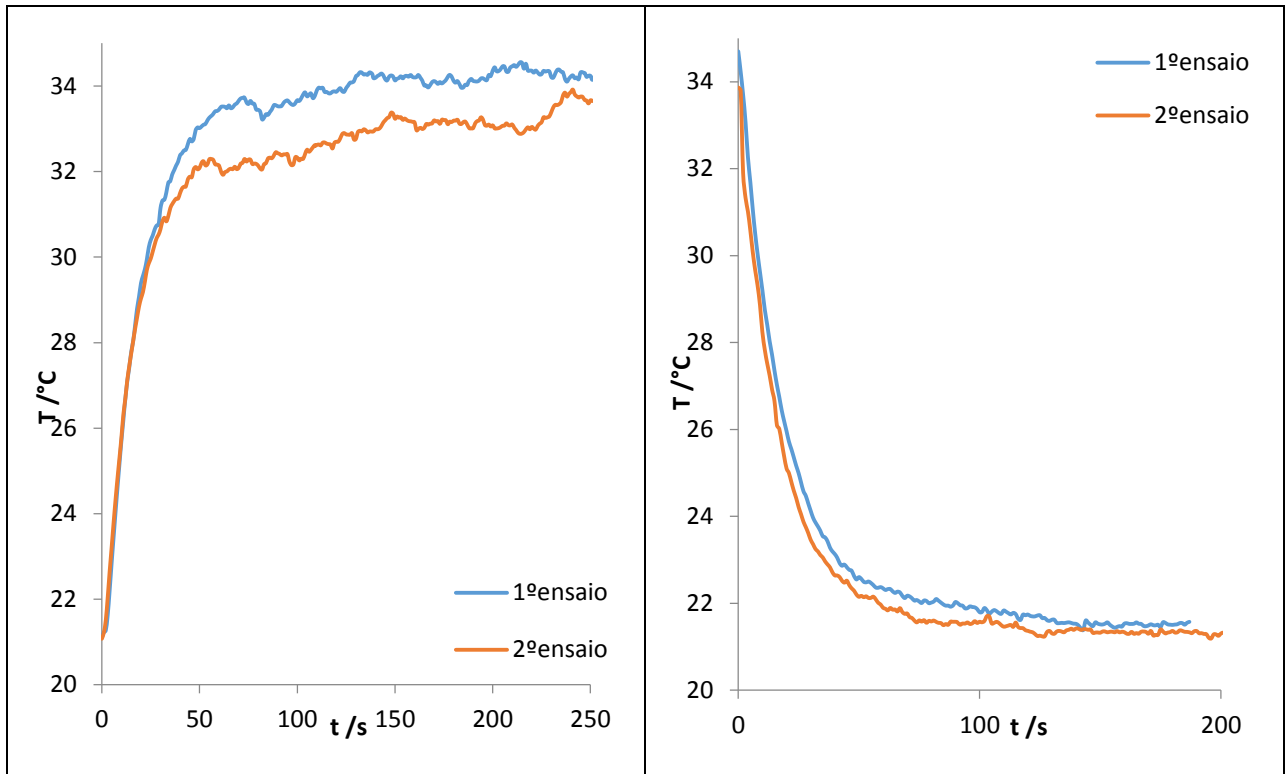


Figura 66 - Evolução da temperatura da Fibra\_18%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.

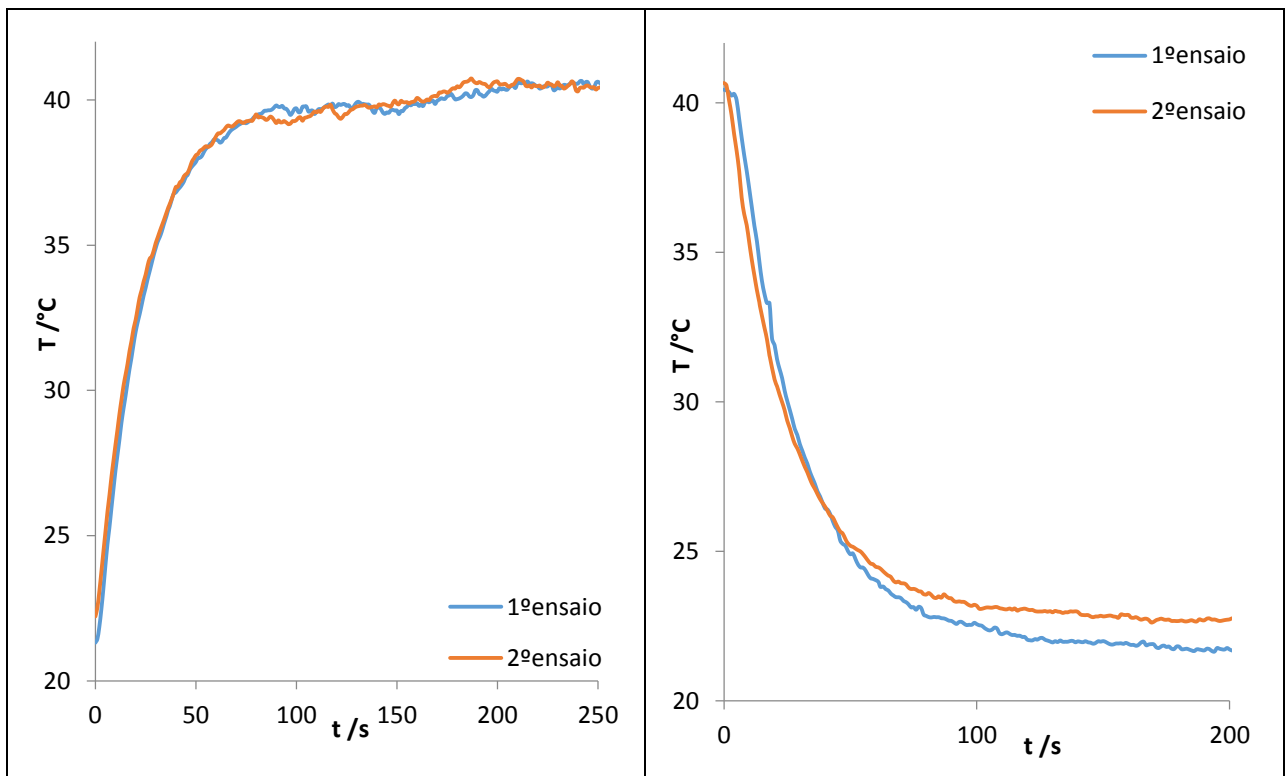


Figura 67 - Evolução da temperatura da Fibra\_36%RefIV ao longo do tempo nos ensaios de aquecimento e arrefecimento.