

Desenvolvimento de nanopartículas funcionais para a aditivação de vernizes

Cristina Isabel Queirós da Silva

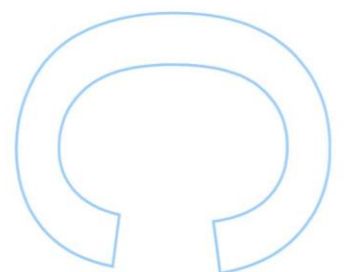
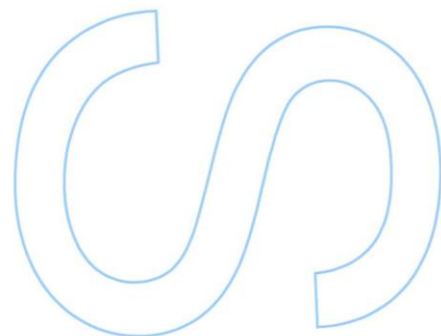
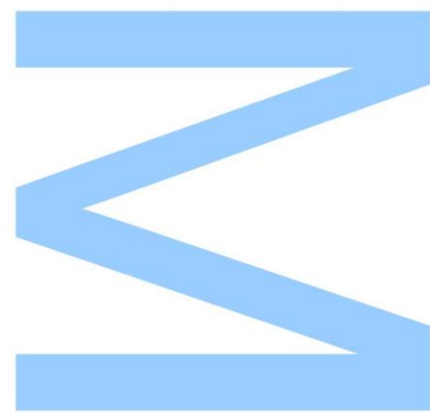
Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2018

Orientador

Doutor Manuel Augusto Gomes de Oliveira Azenha,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto

Coorientador

Doutora Mariana Ivone Alves de Ornelas, Investigadora da
área *Functional Materials*, CeNTI



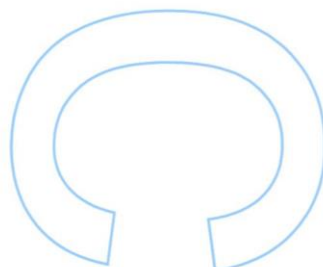
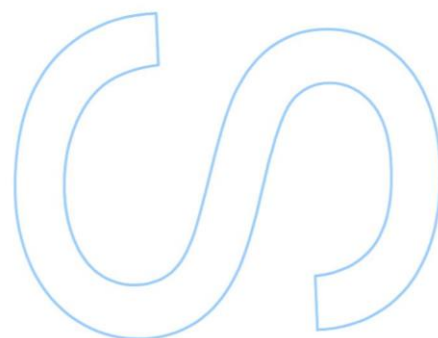
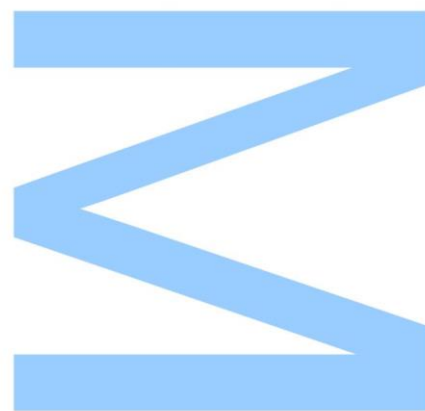


Centre for Nanotechnology
and Smart Materials



Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Este trabalho de mestrado representa o culminar de uma etapa de vida de mais de cinco anos, marcada por novas experiências, desafios e evolução tanto a nível profissional como pessoal. Quero deixar um agradecimento a todas as pessoas e organizações que contribuíram de alguma forma para o meu percurso académico, particularmente durante este último ano, na realização deste estágio curricular em contexto empresarial.

Antes de mais, quero agradecer ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, por me ter acolhido como estudante de Química nestes últimos anos, e ao CeNTI, pela oportunidade dada para a realização deste estágio e por me terem facultado o apoio e as condições necessárias.

Ao Professor Doutor Manuel Azenha pelo seu trabalho como meu orientador na Faculdade, pela orientação, acompanhamento e disponibilidade ao longo deste ano e durante o meu percurso académico, assim como pelas suas correções e sugestões dadas durante a escrita deste relatório de estágio.

À Doutora Mariana Ornelas pelo seu trabalho como minha coorientadora no CeNTI, por ter facilitado a adaptação a este novo ambiente profissional, pelo apoio e tempo disponibilizado no laboratório e fora dele, assim como pela confiança depositada nas minhas competências e ajuda na elaboração deste relatório de estágio.

A todas as pessoas com quem trabalhei e convivi diariamente no CeNTI, que me proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho, especialmente para quem contribuiu diretamente para a realização das várias etapas deste trabalho: Ana Barros, André Assembleia, Dânia Menezes, Maria João Lopes e Lorena Coelho. Um agradecimento especial à Mestre Diana Sousa e ao Doutor David Conceição, pelo conhecimento transmitido, boa disposição, conselhos e pelas palavras de encorajamento e confiança nos momentos mais difíceis.

A todos os meus colegas e amigos estagiários, em particular à Catarina Nobre, Diana Ferreira, Inês Boticas, Inês Pinheiro, Gabriela Queirós, Joana Araújo e Rita Fontes, pelo espírito de companheirismo demonstrado, pelos momentos de descontração dentro e fora da empresa e pela sua contribuição a nível pessoal e científico.

Ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) e Serviços de Caracterização e Materiais da Universidade do Minho (SEMAT) e a todas as pessoas que lá trabalham, especialmente ao Rui Rocha, pela disponibilidade e profissionalismo demonstrado na caracterização dos diversos materiais presentes neste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos da Faculdade, que me acompanharam ao longo destes anos. Quero deixar um obrigado especial à Ana Teresa Silva, por estar sempre

presente apesar da distância e pelo apoio emocional, bem como ao Rui Marques e Pedro Dias, pela amizade constante, bom humor e ocasional tolice.

Ao José Almeida, por celebrar com entusiasmo todos os meus marcos, por mais pequenos que estes sejam, por me ajudar a descontraír e a apreciar os momentos mais simples da vida, sempre com carinho, otimismo e confiança.

Por fim, o meu profundo agradecimento à minha família, em particular aos meus pais, António e Helena, e ao meu irmão Miguel, por me terem proporcionado todas as condições para chegar a este ponto na minha vida, por me motivarem a dar sempre o meu melhor e acreditarem em mim, por tolerarem algumas ausências devido ao trabalho, e pelo carinho, paciência e apoio incondicional.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “*ChromiumLike* – Desenvolvimento de componentes automóveis de base polimérica com efeito cromado (*chromium free*), com performance melhorada na sensação ao toque (toque frio)”, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), no âmbito do Portugal 2020 através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

Cofinanciado por:



Resumo

A preparação de compósitos híbridos através da incorporação de nanomateriais em matrizes poliméricas toma um papel importante na área dos revestimentos funcionais, uma vez que é possível aplicar compostos orgânicos e inorgânicos a substratos de diferente natureza e, desta forma, tirar partido das suas propriedades únicas.

Este trabalho pretende desenvolver e otimizar metodologias de síntese de nanopartículas de dióxido de silício, SiO_2 , e de dióxido de titânio, TiO_2 , baseadas no método sol-gel para a aditivção de vernizes e a sua consequente aplicação a substratos rígidos de natureza polimérica. Neste contexto, as partículas de SiO_2 foram funcionalizadas com dois organossilanos de cadeias fluoradas de forma a obter propriedades hidro- e oleofóbicas, conferindo assim aos substratos propriedades de fácil limpeza (*easy-cleaning*). Paralelamente, as nanopartículas de TiO_2 foram desenvolvidas com vista a conferir propriedades de gestão de calor ou de toque frio (*cool-touch*). As partículas obtidas foram caracterizadas estruturalmente e morfologicamente recorrendo a diversas técnicas (DLS, FTIR-ATR, TGA, SEM, STEM, EDS e XRD).

Os vernizes foram aditivados com partículas de SiO_2 funcionalizadas a diferentes concentrações e aplicados por *spray coating* nos substratos de acordo com três métodos distintos, tendo-se posteriormente avaliado o seu carácter hidrofóbico e oleofóbico através da medição dos respetivos ângulos de contacto e pelo teste de repelência a líquidos. Os resultados obtidos mostraram uma melhoria nas propriedades de repelência dos vernizes aditivados. Foi ainda possível sintetizar nanopartículas de TiO_2 segundo duas abordagens distintas, tendo ambas conferido propriedades de toque frio aos vernizes aditivados, de acordo com a avaliação de perceção térmica através de análise sensorial realizada por diferentes voluntários. Adicionalmente, de forma a avaliar quantitativamente as grandezas físicas associadas a esta perceção térmica, recorreu-se à análise por DSC, tendo-se verificado um ligeiro aumento na capacidade calorífica específica dos vernizes aditivados. A resistência mecânica de alguns dos vernizes foi avaliada através de testes de abrasão, tendo-se verificado uma diminuição a nível da hidro- e oleofobicidade para os vernizes aditivados com partículas de SiO_2 funcionalizadas.

Palavras-chave: análise sensorial, co-condensação, conforto térmico, dióxido de silício, dióxido de titânio, *easy-cleaning*, funcionalização, hidrofobicidade, método sol-gel, método de Stöber, nanopartículas, nanomateriais, organossilano fluorado, oleofobicidade, *post-grafting*, revestimentos funcionais, toque frio, verniz.

Abstract

The preparation of hybrid composites through the incorporation of nanomaterials into polymeric matrices has an important role in functional coatings, as it is possible to apply organic and inorganic compounds into substrates of different nature, allowing us to take advantage of their unique properties.

The aim of this work is to develop and optimize methodologies of synthesis of nanoparticles of silicon dioxide, SiO_2 , and titanium dioxide, TiO_2 , based on the sol-gel method, for use as additives in varnishes and consequent application onto rigid substrates of polymeric nature. In this context, the silicon dioxide particles were functionalized with two fluoride organosilanes with the purpose of obtaining hydro- and oleophobicity, hence attributing easy-cleaning properties to the final substrate. Parallely, the titanium dioxide nanoparticles were developed with the intent of obtaining cool-touch properties. The resulting particles were structurally and morphologically characterized by various techniques (DLS, FTIR-ATR, TGA, SEM, STEM, EDS and XRD).

The functionalized silicon dioxide particles were added to the varnish in different concentrations and applied to the substrates by spray coating according to three distinct methods. The hydrophobic and oleophobic character of the varnish was assessed by the measurement of its respective contact angles and liquid repellence tests. Additionally, it was possible to synthesize TiO_2 nanoparticles through two different approaches, having both successfully resulted in varnishes with cool-touch properties, according to the results of the sensory analysis evaluation performed by volunteers. Additionally, with the purpose of quantitatively evaluate the physical properties associated with this thermal perception, DSC analysis were conducted, where it was observed a small increase in the specific calorific capacity of the modified varnishes. The mechanical resistance of some varnishes was also evaluated by abrasion tests, which resulted in a decrease in the hydro- and oleophobic character of the varnishes containing SiO_2 functionalized particles.

Keywords: sensory analysis, co-condensation, thermal comfort, silicon dioxide, titanium dioxide, easy-cleaning, functionalization, hydrophobicity, sol-gel method, Stöber method, nanoparticles, nanomaterials, fluoride organosilanes, oleophobicity, post-grafting, functional coatings, cool-touch, varnish.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tabelas	xviii
Lista de abreviaturas geral	xxi
Lista de símbolos	xxii
Apresentação da entidade acolhedora	xxv
Objetivos do trabalho	xxvi
Organização do relatório	xxvi
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 Revestimentos funcionais baseados em nanomateriais	3
1.2 Dióxido de silício	4
1.2.1 Nanopartículas de SiO ₂	6
1.2.2 Método de síntese convencional	8
1.2.3 Funcionalização de nanopartículas de SiO ₂	11
1.2.4 Propriedades e Aplicações.....	12
1.2.4.1 Hidrofobicidade e Oleofobicidade.....	12
1.2.4.2 Revestimentos funcionais baseados em SiO ₂	14
1.3 Dióxido de titânio.....	18
1.3.1 Nanomateriais de TiO ₂	18
1.3.2 Propriedades e Aplicações.....	21
1.3.2.1 Conforto térmico e sensorial.....	21
1.3.2.2 Correlação da percepção térmica com as propriedades intrínsecas dos materiais	23
1.3.2.3 Nanocompósitos baseados em TiO ₂	26
Capítulo 2. Técnicas de Caracterização e Avaliação.....	29
2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	31
2.2 Microscopia Eletrónica	32
2.3 Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)	34
2.4 Difração de Raios X (XRD).....	35
2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	36
2.6 Avaliação das propriedades de repelência dos substratos à água e óleo.....	37
2.7 Métodos de avaliação das propriedades térmicas dos vernizes aditivados	39
2.7.1 Avaliação da percepção térmica: Análise Sensorial ao toque.....	39
2.7.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	41

Capítulo 3. Parte Experimental.....	43
3.1 Materiais e reagentes.....	45
3.2 Síntese de partículas de SiO ₂	45
3.2.1 Funcionalização pelo método de <i>post-grafting</i>	46
3.2.1.1 Funcionalização com F ₁	46
3.2.1.2 Funcionalização com F ₂	48
3.2.2 Funcionalização pelo método da co-condensação	48
3.3 Síntese de partículas de TiO ₂	48
3.4 Caracterização estrutural, morfológica e térmica.....	49
3.5 Aditivação de vernizes e aplicação a substratos poliméricos.....	50
3.5.1 Materiais de SiO ₂	50
3.5.2 Materiais de TiO ₂	52
3.6 Caracterização e avaliação das propriedades de dispersões e vernizes aditivados ..	52
Capítulo 4. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos materiais de SiO ₂ para a aditivação de vernizes	57
4.1 Funcionalização pelo método de <i>post-grafting</i>	59
4.1.1 Funcionalização com o organosilano F ₁	59
4.1.2 Funcionalização com o organosilano F ₂	85
4.2 Síntese pelo método da co-condensação.....	87
4.3 Propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos vernizes aditivados com sílica funcionalizada.....	89
4.4 Resistência mecânica dos vernizes aditivados com materiais de SiO ₂ : Testes de Abrasão	95
Capítulo 5. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas dos materiais de TiO ₂ para a aditivação de vernizes	99
5.1 Análise estrutural e morfológica das nanopartículas de TiO ₂	101
5.2 Propriedades térmicas dos vernizes aditivados com nanopartículas de TiO ₂	107
5.2.1 Avaliação da perceção térmica por análise sensorial	107
5.2.2 Avaliação quantitativa por DSC	116
5.3 Resistência mecânica dos vernizes aditivados com materiais de TiO ₂ : Testes de Abrasão	118
Capítulo 6. Conclusões gerais e perspetivas futuras.....	121
Bibliografia	125
Anexo 1: Caracterização estrutural e morfológica para as partículas obtidas segundo as sínteses 7 e 8 (método de <i>post-grafting</i>)	135

Lista de figuras

Figura 1. (a) Estruturas cristalinas e **(b)** amorfas de sílica, onde a unidade estrutural principal é o tetraedro, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (adaptado da referência 13 com permissão da *Taylor and Francis Group LLC Books*). 4

Figura 2. Representação esquemática duma partícula coloidal de forma a ilustrar os possíveis tipos de silanóis existentes: **(a)** livres, **(b)** geminais ou **(c)** vicinais, assim como **(d)** grupos siloxano e **(e)** silanol no interior da partícula (adaptado da referência 13 com permissão da *Taylor and Francis Group LLC Books*). 5

Figura 3. (a) Imagens macroscópicas e obtidas por SEM de algumas estruturas naturais, por ordem crescente de dimensão: diátomo, borboleta, madeira, folha, pena de arara, caule de erva, algas, coral, algodão, osso humano, osso de choco e esponja (adaptado da referência 25 com permissão de *John Wiley and Sons*). **(b)** Evolução estrutural dos micro/nanomateriais esféricos de sílica: **(1)** primeira geração, consistindo de sílica sólida esférica; **(2)** segunda geração, com esferas ocas e mesoporosas; **(3)** terceira geração, que incluem esferas ocas mesoporosas, com ou sem núcleo, esferas ocas com várias camadas porosas no seu interior e esferas com um sistema poroso hierárquico (adaptado da referência 26 com permissão da *Royal Society of Chemistry*). 7

Figura 4. Mecanismos reacionais do método de síntese de Stöber: **(a)** hidrólise do precursor alcóxido de silício e **(b)** condensação aquosa, dando origem a partículas de dióxido de silício com diferentes características morfológicas e estruturais.^{30,31} 9

Figura 5. Ilustração esquemática da influência de parâmetros reacionais no tamanho das partículas obtidas segundo o método de Stöber (adaptado da referência 35 com permissão da *American Society of Chemistry*).....10

Figura 6. (a) Método da co-condensação (síntese direta) e **(b)** post-grafting (funcionalização pós-sintética) em nanopartículas de sílica mesoporosas, onde R corresponde ao grupo orgânico funcional (adaptado da referência 40 com permissão da *Angewandte Chemie International Edition*).12

Figura 7. (a) Flor e folha de lótus; **(b)** Folha de lótus contaminada com barro; **(c)** Remoção do barro através da sua dissolução em água; **(d)** - **(f)** Imagens SEM da superfície da folha de lótus com diferentes magnificações (adaptado da referência 42 com permissão da *Elsevier*); **(g)** Relação entre as energias interfaciais de uma gota líquida no ponto de equilíbrio das três fases; **(h)** Modelos de ângulo de contacto: Modelo de Wenzel; **(i)** Modelo de Baxter; **(j)** Modelo de Marmur (adaptado da referência 44 com permissão da *Royal Society of Chemistry*)13

Figura 8. Esquema do ângulo de contacto de uma gota de água numa superfície.⁴³14

Figura 9. (a) Ilustração do procedimento de aplicação do revestimento superhidrofóbico no substrato de madeira; **(b)** imagens de gotas de água sob a madeira com e sem revestimento; **(c)** Ângulos de contacto em função do número de ciclos de abrasão para a superfície de madeira (adaptado da referência 2 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).15

Figura 10. (a) Metodologia de funcionalização com o organosilano MPS e polimerização das nanopartículas de sílica; **(b)** Imagem de gotas de água no substrato de vidro revestido com as nanopartículas (adaptado da referência 51 com permissão da *American Chemical Society*).16

Figura 11. (a) Ilustração do procedimento de aplicação do revestimento de SiO₂@HDMTS-PDMS no substrato de madeira; **(b)** Variação do ângulo de contacto estático (CA) e dinâmico (SA) como função da fração em massa de SiO₂@HDTM/PDMS (adaptado da referência 1 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).....17

Figura 12. Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO₂: **(a)** rutilo; **(b)** anatase; **(c)** brookita. As esferas violetas representam os átomos de titânio e os octaedros azuis representam os blocos TiO₆, onde os átomos de oxigénio se encontram nas extremidades (adaptado da referência 54 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).18

Figura 13. Imagens de SEM de estruturas de TiO₂ na fase cristalina anatase: **(a₁-a₂) nanotubes, (a₃-a₄) nanofibres, (a₅) nanorods, (a₆) nanorods/ nanoflakes, (b₁) nanorods arrays, (b₂) nanoribbons, (b₃) nanowires, (b₄-b₆) nanospheres, (c₁) rede tridimensional, (c₂) nanospheres, (c₃) nanocups, (c₄-c₅) nanospheres e (c₆) nanopartículas (adaptado da referência 58 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).19**

Figura 14. Mecanismos reacionais do método de síntese sol-gel em meio ácido: **(a)** hidrólise do precursor alcóxido de titânio e **(b)** condensação aquosa, dando origem a partículas de dióxido de titânio com diferentes características morfológicas e estruturais.^{31,60,61}21

Figura 15. Gama de temperatura a que os termoreceptores e nociceptores são ativados (adaptado da referência 63).23

Figura 16. A incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas pode levar ao aumento da sua condutividade térmica, estando esta propriedade dependente de vários fatores (adaptado da referência 62 com permissão da *Elsevier*; adaptado da referência 70 com permissão da *Springer Nature*).24

Figura 17. Imagens TEM da matriz de silicone contendo TiO₂ funcionalizado **(a, b)** e TiO₂ não funcionalizado **(c, d)**; **(e)** Efeito da concentração dos diferentes aditivos na condutividade térmica do polímero de silicone (adaptado da referência 74 com permissão de *John Wiley and Sons*).....26

Figura 18. Imagens SEM do compósito de TiO₂/parafina, com conteúdo de NPs de 1 % e 3 %, sem surfactante **(a, b)** e com surfactante **(c, d)**; **(e)** Condutividade térmica dos compósitos

em função do conteúdo de NPs de TiO₂, com e sem surfactante (adaptado da referência 75 com permissão da *Elsevier*).27

Figura 19. Tipos de radiação emitidos por uma amostra sujeita a um feixe de eletrões (imagem adaptada das referências 18,81).34

Figura 20. Representação esquemática da difração de raios X de uma radiação incidente, com interferência construtiva dos fotões difratados (adaptado da referência 80).36

Figura 21. Ilustração da aplicação dos vernizes aditivados a substratos poliméricos de ABS por spray coating.51

Figura 22. Esquematização dos métodos de aditivação do verniz com as partículas de SiO₂ funcionalizadas.52

Figura 23. Método de aplicação das dispersões das partículas de sílica em substratos de PET, com recurso à barra de Meyer, para determinação da sua hidro- e oleofobicidade.53

Figura 24. Análise sensorial o toque dos vernizes aditivados com nanopartículas de dióxido de titânio.55

Figura 25. Tipo de equipamento utilizado para levar a cabo testes de abrasão de acordo com ao método descrito.^{101,102}56

Figura 26. Imagens dos produtos reacionais obtidos segundo a síntese 1 pelo método de *post-grafting*: **(a)** TEOS 1 h + F₁ 1 h, **(b)** TEOS 2 h + F₁ 1 h e **(c)** TEOS 4 h + F₁ 1 h.61

Figura 27. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 1 pelo método de *post-grafting*.62

Figura 28. Imagens dos produtos reacionais obtidos segundo a síntese 2 pelo método de *post-grafting*, para TEOS 2 h + F₁ 1 h.64

Figura 29. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 2 pelo método de *post-grafting*.65

Figura 30. Imagens dos produtos obtidos segundo a síntese 3 pelo método de *post-grafting*: **(a)** Dispersão de TEOS 1 h + F₁ 1 h e depósito; **(b)** Pó de TEOS 1 h + F₁ 1 h após a secagem.66

Figura 31. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 3 pelo método de *post-grafting*.67

Figura 32. Imagens de SEM das partículas obtidas segundo a síntese 3 e respetivos espectros EDS: **(a)** SiO₂ 1 h e **(b)** SiO₂@F1_3 1 h.68

Figura 33. Imagens de gotas de água e óleo sobre a superfície do substrato, obtidas através da câmara presente no equipamento de medição de ângulos de contacto: **(a1)** SiO₂ 1 h e **(a2)** SiO₂@F1_3 1 h para a água; **(b1)** SiO₂ 1 h e **(b2)** SiO₂@F1_3 1 h para o óleo.70

Figura 34. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 4 pelo método de *post-grafting*.71

Figura 35. Espetros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 5 pelo método de *post-grafting*.73

Figura 36. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 6 pelo método de *post-grafting*.75

Figura 37. Imagens de SEM das partículas obtidas segundo a síntese 6 e respetivos espetros EDS: **(a)** SiO₂ 1 h e **(b)** SiO₂@F1_6 3 h sob a forma de pó; **(c)** dispersão e **(d)** depósito após secagem ao ar.76

Figura 38. Curvas termogravimétricas para as partículas obtidas de SiO₂ 1 h e SiO₂@F1_6 3 h.78

Figura 39. Espetros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 9 pelo método de *post-grafting*.83

Figura 40. Imagem de SEM das partículas obtidas de SiO₂@F1_9 e respetivo espetro EDS.83

Figura 41. Curva termogravimétrica para as partículas obtidas de SiO₂@ F1_9 3 h.84

Figura 42. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas pelo método de *post-grafting*.86

Figura 43. Imagem de SEM das partículas obtidas de SiO₂@F₂ e respetivo espetro EDS. .86

Figura 44. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas segundo o método da co-condensação.88

Figura 45. Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com as partículas de SiO₂@F1_6 segundo o método de *mixed coating*.90

Figura 46. Imagens de SEM de: **(a)** verniz sem aditivação (controlo); **(b)** verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 a 20% segundo o método *mixed coating*.90

Figura 47. Imagens de SEM do verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 segundo o método *top coating*, a diferentes ampliações; Espetro EDS da Zona 1 (à esquerda) e Zona 2 (à direita).92

Figura 48. Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 segundo o método de *top coating*, após 10, 20 e 50 ciclos de abrasão.96

Figura 49. Imagens de SEM do verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 a 10 g/L segundo o método de *top coating*, submetido a um número variável de ciclos de abrasão: **(a)** 10 ciclos, **(b)** 20 ciclos e **(c)** 50 ciclos.96

Figura 50. Imagens das nanopartículas de TiO₂: **(a)** TiO₂ 1 (T_{Calc} = 450°C); **(b)** TiO₂ 1 (T_{Calc} = 650°C); **(c)** TiO₂ 2 (T_{Calc} = 450°C); **(d)** TiO₂ comercial (Sigma-Aldrich). 102

Figura 51. Espetros FTIR-ATR das NPs de TiO₂ sintetizadas e comerciais. 103

- Figura 52.** Imagens STEM das NPs de TiO₂ obtidas segundo a abordagem 1, calcinadas a diferentes temperaturas: **(a)** calcinação a 450 °C e respetivo espectro EDS; **(b)** calcinação a 650 °C. 104
- Figura 53.** Imagens STEM das NPs de TiO₂ obtidas segundo a abordagem 2, calcinadas a uma temperatura de 450 °C **(a)** e comerciais **(b)**, assim como os respetivos espectros EDS. 105
- Figura 54.** Padrões de difração de Raios X das fases cristalinas das NPs de TiO₂ obtidas de acordo com a abordagem 1, calcinadas à temperatura de 450 °C e 650 °C **(a)** e obtidas segundo a abordagem 2, calcinadas a 450 °C, e comerciais **(b)** (A – anatase; R – rutilo). .106
- Figura 55.** Placas de ABS cobertas pelo verniz aditivado com as NPs de TiO₂ provenientes da abordagem 1, calcinadas a 450°C (à esquerda); Imagem da dispersão no verniz sob uma lamela de vidro, obtida por microscopia ótica (à direita). 108
- Figura 56.** Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 1, calcinadas a 450 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita). 108
- Figura 57.** Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 1, calcinadas a 650 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita). 109
- Figura 58.** Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 2, calcinadas a 450 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita). 110
- Figura 59.** Frequência relativa de sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ comercial provenientes da Sigma-Aldrich: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita). 111
- Figura 60.** Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 1, calcinadas a 450 °C e a 650 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % (à esquerda) e 4 % (à direita). 112
- Figura 61.** Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com NPs de TiO₂ a 4 %: Comparação entre a abordagem 1 e 2 (à esquerda) e entre a abordagem 1 e a amostra comercial (à direita). 114
- Figura 62.** Placas de ABS cobertas pelo verniz aditivado com as NPs de TiO₂ comerciais. 115
- Figura 63.** Imagens SEM do verniz aditivado com 4% de NPs de TiO₂ sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 450 °C, a diferentes ampliações. 118
- Figura 64.** Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com 4 % de NPs de TiO₂ sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas a 450°C, após vários ciclos de abrasão. 119

Figura 65. Micrografias SEM do verniz aditivado com 4 % de NPs de TiO₂ sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 450 °C, submetido a vários ciclos de abrasão: **(a)** 10 ciclos, **(b)** 20 ciclos e **(c)** 50 ciclos. 119

Figura 66. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo as sínteses 7 e 8 pelo método de post-grafting. 135

Figura 67. Imagem SEM das partículas obtidas segundo a síntese 8 e respetivo espectro EDS. 135

Figura 68. Curva termogravimétrica para as partículas obtidas de SiO₂@F1_83 h. 136

Lista de tabelas

Tabela 1. Determinação do grau de repelência a soluções aquosas segundo uma adaptação da norma ISO 23232.⁸⁶ 38

Tabela 2. Determinação do grau de repelência a hidrocarbonetos líquidos, segundo uma adaptação da norma ISO 14419.⁸⁷ 39

Tabela 3. Otimização da funcionalização das partículas de sílica com o organosilano fluorado F₁. 47

Tabela 4. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 1. 60

Tabela 5. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 2. 64

Tabela 6. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 3, após a sua lavagem com etanol. 67

Tabela 7. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 3. 69

Tabela 8. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 4, após a sua lavagem com etanol. 71

Tabela 9. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 4. 72

Tabela 10. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 5, após a sua lavagem com etanol. 72

Tabela 11. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 5. 73

Tabela 12. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 6, após a sua lavagem com etanol.	74
Tabela 13. Análise elementar das nanopartículas obtidas segundo a síntese 6 (% Atómica).	77
Tabela 14. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas segundo a síntese 6.	80
Tabela 15. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas pela síntese 7 e 8.	82
Tabela 16. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas segundo a síntese 9.	84
Tabela 17. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas.	87
Tabela 18. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 2 da funcionalização pelo método da co-condensação.	88
Tabela 19. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para o método de aditivação mixed coating com partículas de SiO ₂ @F1_6.	91
Tabela 20. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para o método de aditivação top coating com partículas de SiO ₂ @F1_6 e SiO ₂ @F1_8.	93
Tabela 21. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas contacto para o método de aditivação sandwich coating com partículas de SiO ₂ @F1_6.	94
Tabela 22. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas do verniz aditivado com partículas de SiO ₂ @F1_6 pelo método de top coating, submetido a testes de abrasão.	97
Tabela 23. Massa obtida de nanopartículas para cada uma das abordagens efetuadas.	102
Tabela 24. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das NPs de TiO ₂ sintetizadas e comerciais.	103
Tabela 25. Valores de condutividade térmica reportados na literatura para diversos materiais de TiO ₂ e poliméricos.	117
Tabela 26. Resultados obtidos para a medição da capacidade calorífica específica, <i>C_p</i> , dos vernizes estudados por DSC.	117
Tabela 27. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 7 e 8.	135

Lista de abreviaturas geral

A	Anatase
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
ASHRAE	<i>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i> (Sociedade Americana de Engenheiros de Aquecimento, Refrigeração e Ar Condicionado)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflectância Total Atenuada)
CA	<i>Contact Angle</i> (Ângulo de contacto estático)
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
C_xTAB	Tensioactivos catiónicos aminoquaternários
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varrimento)
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Dispersão Dinâmica de Luz)
EBSD	Análise de padrões de difração de eletrões retrodifundidos
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> (Espetroscopia de Raios-X por dispersão de energia)
ER	Eletrões retrodifundidos
ES	Eletrões secundários
FCUP	Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
F₁	Organosilano fluorado 1
F₂	Organosilano fluorado 2
ISO	<i>International Standards Organization</i> (Organização Internacional de Padrões)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
IV	Infravermelho
I&D	Investigação e Desenvolvimento
MCM	<i>Mobil Crystalline Materials</i>
NPs	Nanopartículas
rpm	Rotações por minuto

PA	Poliamida
PET	Polietileno Tereftalato
PU	Poliuretano
PDI	<i>Polydispersion Index</i> (Índice de Poldispersão)
PP	Polipropileno
R	Rutilo
SA	<i>Sliding Angle</i> (Ângulo de contacto dinâmico)
SiO₂@F	Dióxido de silício funcionalizado com o organosilano fluorado F ₁ ou F ₂
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Varrimento)
SEMAT	Serviços de Caracterização e Materiais da Universidade do Minho
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Electrónica de Varrimento por Transmissão)
TEOS	Tetraetoxisilano
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Transmissão)
TMOS	Tetrametoxisilano
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
TTIP	Tetraisopropóxido de titânio
UV	Ultravioleta
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de Raios X)

Lista de símbolos

α	Difusividade térmica
γ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{SV}	Tensão superficial sólido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial sólido-líquido
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔT	Intervalo de temperatura
ε	Efusividade térmica
η	Viscosidade
θ	Ângulo de contacto
k	Condutividade térmica

k_B	Constante de Boltzmann
λ	Comprimento de onda
ρ	Densidade
σ	Desvio padrão
$\varphi_{amostra}$	Sinal obtido por DSC para a taxa de fluxo de calor da amostra
$\varphi_{padrão}$	Sinal obtido por DSC para a taxa de fluxo de calor do padrão
φ_0	Sinal obtido por DSC para a taxa de fluxo de calor da linha de base
A	Área
C	Capacidade calorífica
C_p	Capacidade calorífica específica a pressão constante
C_v	Capacidade calorífica específica a volume constante
$C_{p,amostra}$	Capacidade calorífica específica da amostra
$C_{p,padrão}$	Capacidade calorífica específica do padrão
d_H	Diâmetro hidrodinâmico
d	Distância entre camadas de átomos no cristal
D	Coeficiente de difusão
Q	Calor
L	Espessura
$m_{amostra}$	Massa da amostra
$m_{padrão}$	Massa do padrão
n	Número inteiro positivo
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
t	Tempo

Apresentação da entidade acolhedora

O trabalho desenvolvido no âmbito deste estágio foi realizado no CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, localizado em Vila Nova de Famalicão, Portugal. Esta instituição foi fundada em 2006 pelo CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), pelo CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro) e pelas Universidades do Minho, do Porto e de Aveiro. Como centro de investigação e desenvolvimento, o seu principal objetivo é o desenvolvimento de novos materiais inovadores e dispositivos tecnológicos.

Para tal, a estratégia do CeNTI passa pela existência de um grupo de investigadores com formação especializada em várias áreas de conhecimento, que vão desde as ciências aplicadas (biologia, bioquímica, física, química) às engenharias (biológica, eletrónica, química, polímeros, mecânica, informática) cujas atividades vão desde I&D, teste, prototipagem e *scale-up*, permitindo a passagem do laboratório para a indústria com elevada qualidade.

A atividade do CeNTI está, essencialmente, centrada em três áreas: proteção, saúde e bem-estar; aplicação para automóveis e aeronáutica; construção e arquitetura. Um dos pontos fortes desta instituição está na funcionalização e a *smartização* de matérias-primas atrativas ao setor industrial, tais como; papel, vidro, cerâmica, cortiça, cimento, madeira, têxteis, polímeros, couro, etc.

Este trabalho enquadra-se em projetos de I&D do CeNTI em parceria com empresas, tendo como objetivos principais a aditivação de vernizes para aplicação em substratos rígidos, de forma a melhorar as suas propriedades. Tendo em conta que todos os projetos de I&D e inovação desenvolvidos no CeNTI são executados de forma a não pôr em causa os direitos de propriedade intelectual inerentes aos resultados obtidos, a informação apresentada neste relatório está condicionada.

Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é a aditivação de vernizes com nanopartículas de dióxido de silício, SiO_2 , ou de dióxido de titânio, TiO_2 de modo a lhes conferir propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas ou propriedades de gestão de calor ou de toque frio, respetivamente.

Assim, este trabalho teve em vista o desenvolvimento e otimização da síntese de nanopartículas de SiO_2 e de TiO_2 , com base no método sol-gel; e, a aditivação de vernizes com estas nanopartículas e a aplicação destes a substratos rígidos de natureza polimérica, de forma a obter revestimentos funcionais.

Para obter propriedades de repelência à água e ao óleo, foram sintetizadas partículas de SiO_2 que foram funcionalizadas com dois organosilanos fluorados, F_1 e F_2 , de acordo com dois métodos: *post-grafting* e co-condensação. Adicionalmente, realizou-se a otimização da síntese destes materiais através da variação de parâmetros reacionais.

As sínteses com melhores resultados foram selecionadas para a aditivação de vernizes. Para avaliar a hidro- e oleofobicidade dos vernizes aditivados com as partículas de sílica fluorada recorreu-se à medição dos respetivos ângulos de contacto e ao teste de repelência a líquidos. Para os vernizes aditivados com nanopartículas de titânio, recorreu-se à análise sensorial ao toque com recurso a voluntários de modo a avaliar a perceção térmica, assim como à análise por DSC para quantificar as grandezas físicas associadas a este fenómeno. Adicionalmente, efetuaram-se alguns testes de resistência mecânica de modo a determinar a solidez à abrasão dos vernizes.

Organização do relatório

O presente relatório de estágio encontra-se dividido em 6 capítulos.

No capítulo 1 encontra-se uma pequena introdução inicial relativa à importância da criação de nanomateriais híbridos e a sua incorporação em matrizes poliméricas, como forma de obter revestimentos funcionais para/com um vasto leque de aplicações. De seguida, são discutidos os principais materiais em estudo nesta dissertação: o dióxido de silício, SiO_2 , e o dióxido de titânio, TiO_2 . Inicialmente, é feita uma contextualização do material em questão, seguida de diferentes morfologias e estruturas sintetizadas até à data. De seguida, o método convencional de síntese para estes materiais é apresentado, assim como o efeito que a alteração de parâmetros pode ter nos materiais resultantes. No contexto das nanopartículas de SiO_2 , é apresentado o conceito de hidrofobicidade e oleofobicidade, como é possível obtê-

lo através da funcionalização destas, e alguns exemplos presentes na literatura de revestimentos com estas propriedades. No contexto das nanopartículas de TiO_2 , são descritos os conceitos relacionados com o conforto térmico e sensorial do ser humano, as grandezas físicas que tomam um papel importante na perceção de temperatura, assim como os exemplos mais relevantes encontrados na literatura que descrevem parte do objetivo pretendido neste trabalho.

No capítulo 2 são descritas, de forma sucinta, as técnicas utilizadas na caracterização morfológica e estrutural dos materiais preparados, assim como os fundamentos por detrás da avaliação das propriedades finais destes.

No capítulo 3 estão descritos os materiais e reagentes usados, assim como as diferentes metodologias de síntese adotadas para a obtenção dos materiais de SiO_2 funcionalizados com os organosilanos fluorados F_1 e F_2 , tal como para os materiais de TiO_2 . As condições de análise estrutural e morfológica destes materiais são também especificadas. A aditivação destes materiais ao verniz e a sua consequente aplicação a substratos poliméricas é também descrita, juntamente com a avaliação das propriedades finais desejadas.

No capítulo 4 encontram-se os resultados relativos às partículas sintetizadas de SiO_2 , funcionalizadas com os organosilanos F_1 e F_2 pelos métodos de *post-grafting* e co-condensação, tanto a nível de caracterização estrutural e morfológica, como das suas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, avaliadas através da medição dos ângulos de contacto e pelo teste de repelência a líquidos. Adicionalmente, também se encontram neste capítulo os resultados obtidos para os vernizes aditivados com estas partículas, segundo diferentes métodos baseados em *spray coating*, assim como os testes de abrasão efetuados.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos para as nanopartículas sintetizadas de TiO_2 . Aqui, existem três subcapítulos: o primeiro, onde se encontra a caracterização das nanopartículas; o segundo, que lida com a avaliação das propriedades térmicas dos vernizes aditivados, nomeadamente através da perceção térmica por análise sensorial e quantificação da sua capacidade calorífica específica, C_p , por DSC; e por fim, o terceiro, que mostra os testes de abrasão conduzidos num dos vernizes aditivados.

No último capítulo são apresentadas as conclusões relativas aos capítulos anteriores e perspectivas de trabalho futuras.

Capítulo 1. Introdução

1.1 Revestimentos funcionais baseados em nanomateriais

A preparação de nanomateriais híbridos para a incorporação em matrizes poliméricas de diferente natureza toma um papel importante na área dos revestimentos funcionais devido à possível aplicação destes em vários substratos rígidos, como madeira^{1,2}, vidro³, metal⁴, etc. Devido às interações sinérgicas entre as interfaces destes é possível combinar as propriedades únicas dos compostos inorgânicos, como a rigidez e elevada estabilidade térmica, com a flexibilidade e ductilidade dos compostos orgânicos, sendo possível melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas, etc.^{5,6} Vários tipos de revestimentos ou *coatings* tem sido comercializados no passado com capacidades anti-microbianas, anti-impressão digital, anti-adesivas, anti-arranhão, anti-embaciamento, *easy-cleaning*, *self-cleaning*, etc.⁷

Um dos revestimentos que podem ser explorados neste sentido são os vernizes, que consistem num fluído viscoso cujo solvente evapora quando aplicado a uma superfície, dando origem a um acabamento rígido e usualmente transparente, tendo como principal funcionalidade adicionar uma camada de proteção a diversos tipos de materiais.^{8,9} Os principais componentes dos vernizes são: resina ou *binder*, endurecedor, diluente ou solvente e aditivos. Os vernizes podem ser curados através de aquecimento a elevadas temperaturas, formando assim uma rede polimérica através de *cross-linking*, sendo possível em alguns casos alcançar a cura à temperatura ambiente na presença de catalisadores. Como alternativa é possível também proceder-se à cura através de irradiação UV, ou seja, por fotopolimerização.¹⁰

Geralmente, existem três formas de incorporar nanomateriais em revestimentos: através da dispersão destes na matriz polimérica em questão (*blending*)^{9,11}; pela polimerização *in-situ* dos monómeros na presença dos nanomateriais^{9,12}; e recorrendo ao método sol-gel na presença de um precursor do nanomaterial e do polímero ou dos seus monómeros⁹. A aplicação destes revestimentos a substratos pode ser efetuada através de diversos métodos, onde se destacam o *dip-coating* e o *spray-coating* em laboratórios dedicados a I&D devido à sua simplicidade, baixo custo e alta qualidade, assim como versatilidade no ajuste das propriedades físicas do substrato, dependendo do objetivo pretendido.¹¹

1.2 Dióxido de silício

O dióxido de silício, de fórmula química SiO_2 , também conhecido por sílica, é um dos principais componentes da crosta terrestre. Em combinação com óxidos de magnésio, cálcio, alumínio e ferro, dão origem aos silicatos minerais que estão presentes nos solos e nas rochas.¹³ Adicionalmente, é ainda possível encontrar sílica biogénica em organismos vivos, tais como em organismos unicelulares como diátomos em ambiente marinho, e em plantas terrestres como monocotiledóneas.^{13,14}

O termo sílica engloba as diferentes formas sob as quais é possível encontrar este óxido, natural ou sintético, sendo possível classificá-las de acordo com quatro características principais: estrutura cristalina, dispersividade, composição à superfície e porosidade.¹⁵

Geralmente, a unidade estrutural da sílica é o $[\text{SiO}_4]^{4-}$, onde um átomo de Si se encontra ligado covalentemente a quatro átomos de oxigénio que representam os vértices de um tetraedro. O pequeno comprimento da ligação siloxano, Si-O, é responsável pela sua relativa estabilidade, sendo a mais estável das ligações Si-X. Numa estrutura cristalina estas unidades estão altamente organizadas numa rede tridimensional (Figura 1 (a)), verificando-se o oposto numa estrutura amorfa (Figura 1 (b)), estando distribuídas aleatoriamente. Existem vários exemplos naturais com a estrutura tetraédrica, tanto cristalinos (quartzo, cristobalite, tridimite, coesite) como amorfos (opala). Existem ainda exemplos menos comuns de estruturas octaédricas cristalinas, com unidades estruturais do tipo $[\text{SiO}_6]^{8-}$, onde o átomo de Si se encontra rodeado por seis átomos de oxigénio, tais como stihosvite e coesite.¹³

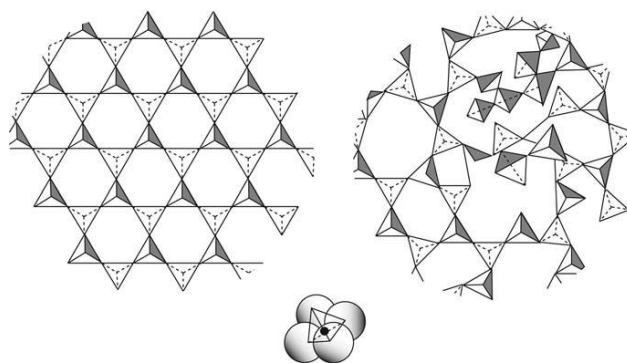


Figura 1. (a) Estruturas cristalinas e (b) amorfas de sílica, onde a unidade estrutural principal é o tetraedro, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (adaptado da referência 13 com permissão da *Taylor and Francis Group LLC Books*).

No que toca ao critério de dispersividade surge a sílica coloidal. As dispersões coloidais são definidas, de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), como sistemas nos quais partículas de dimensões extremamente reduzidas (1 a 1000 nm) de qualquer natureza (sólida, líquida ou gasosa) se encontram dispersas numa fase contínua de diferente natureza ou composição.¹⁶ No caso das sílicas, estas dispersões podem

ser sóis, géis, xerogéis e aerogéis de sílica e sílica precipitada, onde as partículas de sílica no estado sólido estão distribuídas num meio líquido ou gasoso e possuem diâmetros geralmente entre 5 a 100 nm.¹³

Adicionalmente, ao longo de várias décadas têm sido preparados vários derivados de sílica sintéticos, sendo que estes têm na sua maioria grupos funcionais quimicamente ligados na sua superfície, modificando conseqüentemente as suas propriedades. Estes podem dividir-se em quatro grupos comuns: a forma hidroxilada ou hidratada, Si-OH, e polimerizada, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$; ligação de um átomo de carbono ao átomo de oxigênio da clássica unidade estrutural, Si-O-C; e ligação do átomo de silício a um átomo de carbono, Si-C, sendo esta classe também conhecida por silicones, ou a um átomo de nitrogénio, Si-N.¹³ No contexto de síntese, a forma hidroxilada toma particular importância na química superficial da sílica, uma vez que os grupos silanóis são responsáveis pela sua reatividade graças às suas propriedades polares, tornando-se lugares de imobilização eficiente de uma variedade de espécies químicas.¹⁷ Existem vários tipos de grupos silanóis, evidenciados na Figura 2 de uma partícula de sílica coloidal, podendo ser classificados como: (a) livres, (b) geminais ou (c) vicinais (livres ou geminais ligados entre si por pontes de hidrogénio, incluindo terminais).^{13,15,18} Adicionalmente, é possível encontrar à superfície grupos siloxano (d) e grupos silanol no interior da estrutura da partícula de sílica, representados por (e). Qualquer um destes grupos pode estar ligado por pontes de hidrogénio ao solvente.¹³

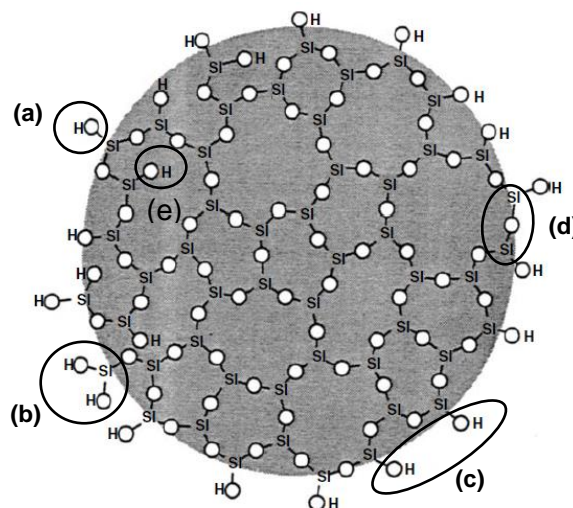


Figura 2. Representação esquemática duma partícula coloidal de forma a ilustrar os possíveis tipos de silanóis existentes: (a) livres, (b) geminais ou (c) vicinais, assim como (d) grupos siloxano e (e) silanol no interior da partícula (adaptado da referência 13 com permissão da *Taylor and Francis Group LLC Books*).

A porosidade das partículas é outro aspeto importante que tem sido um alvo de extensivo estudo devido à possibilidade de criar materiais porosos hierarquicamente organizados com vastas aplicações. O sistema poroso de uma partícula pode ser

caracterizado pelo diâmetro dos poros, a sua forma e distribuição dentro da partícula, resultando numa elevada área superficial. Em geral, as espécies de sílica porosas são de natureza amorfa.¹⁵ De acordo com a IUPAC, os materiais porosos podem dividir-se em três classes, de acordo com o diâmetro (d) dos poros que o constituem: poros com diâmetro cerca de 50 nm designam-se macroporos; poros com diâmetro inferior a 2,0 nm são designados por microporos, e poros com diâmetros entre os 2 nm e 50 nm são mesoporosos.^{18,19}

1.2.1 Nanopartículas de SiO₂

Ao longo de milhares de anos de evolução, a natureza tem desenvolvido estruturas e sistemas altamente eficientes que possuem a capacidade de atingir a máxima eficiência usando o mínimo de recursos existentes. Ao contrário dos micro/nanomateriais criados pelo homem, que tendem a possuir composições químicas complexas mas estruturas relativamente simples, a natureza usa apenas alguns dos elementos existentes na Terra, como cálcio, alumínio, sílica, oxigénio e carbono, para construir unidades estruturais hierarquicamente organizadas que servem para criar vários biomateriais com propriedades superiores em termos mecânicos, térmicos, óticos, etc. Alguns exemplos estão presentes na Figura 3 (a), que incluem madeira, folhas, osso humano, algodão, coral, entre outros.²⁰⁻²² Devido a isto, a ciência tem prestado considerável atenção ao desenho e fabrico de estruturas inspiradas na natureza, de forma a alcançar materiais com propriedades superiores.^{23,24}

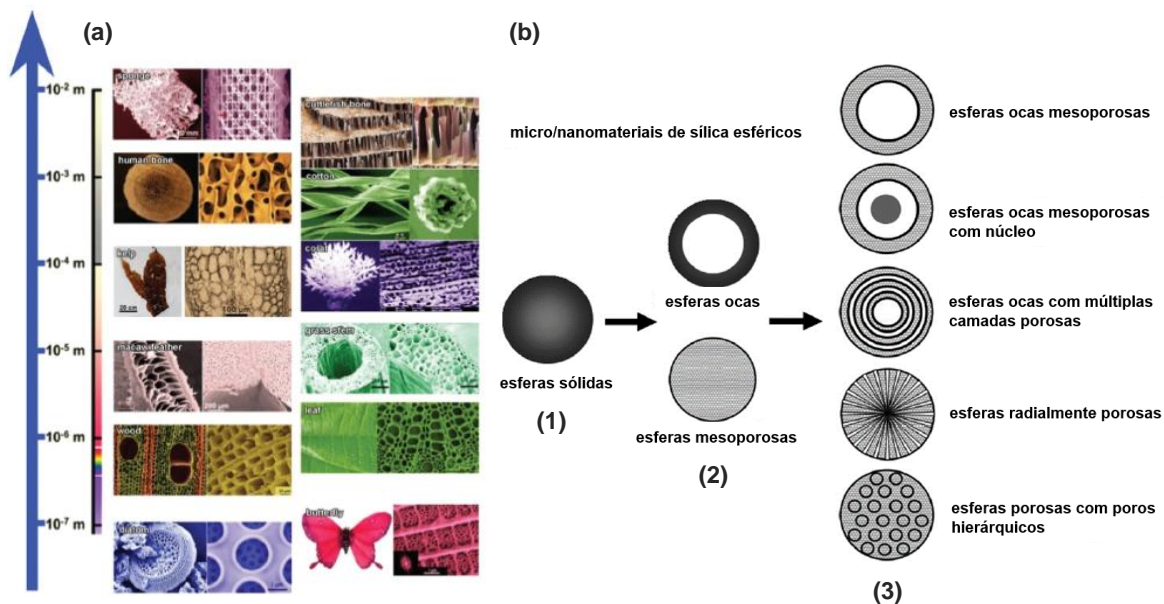


Figura 3. (a) Imagens macroscópicas e obtidas por SEM de algumas estruturas naturais, por ordem crescente de dimensão: diátomo, borboleta, madeira, folha, pena de arara, caule de erva, algas, coral, algodão, osso humano, osso de choco e esponja (adaptado da referência 25 com permissão de *John Wiley and Sons*). (b) Evolução estrutural dos micro/nanomateriais esféricos de sílica: (1) primeira geração, consistindo de sílica sólida esférica; (2) segunda geração, com esferas ocas e mesoporosas; (3) terceira geração, que incluem esferas ocas mesoporosas, com ou sem núcleo, esferas ocas com várias camadas porosas no seu interior e esferas com um sistema poroso hierárquico (adaptado da referência 26 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).

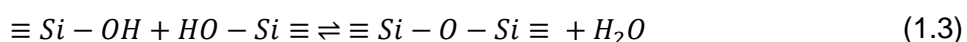
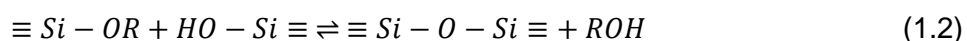
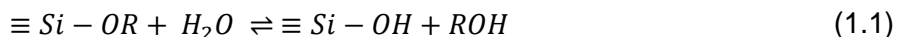
Em 1968, Stöber *et al.*²⁷ sintetizaram pela primeira vez esferas de sílica não porosas com diâmetros entre 0,05 a 2 μm , através da hidrólise de tetraetoxisilano (TEOS) numa solução de amoníaco, etanol e água. Este método ficaria conhecido como o método de Stöber, sendo um caso particular do método sol-gel. Estas estruturas podem ser consideradas como a primeira geração de partículas microscópicas de sílica (Figura 3 (b1)). Em 1992, os investigadores da *Mobil Corporation* sintetizaram pela primeira vez nanomateriais de sílica mesoporosos (de nome MCM-41, de simetria $P6mm$, Figura 3 (b2)), caracterizados por uma distribuição uniforme de canais hexagonais, recorrendo ao método sol-gel com o agente tensoativo brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB).²⁸ A esta classe de materiais de segunda geração pertencem ainda o MCM-48 ($Ia3d$, de simetria cúbica) e o MCM-50 ($p2$, de simetria lamelar).²⁹ A sigla MCM advém da abreviatura de *Mobil Crystalline Materials*. É ainda possível sintetizar esferas de sílica ocas, onde existe uma fina camada exterior de escala nanométrica com uma estrutura ordenada (Figura 3 (b2)). Este tipo de nanomateriais são sintetizados através do método sol-gel acoplado a um *template* rijo ou suave, do método camada por camada acoplado a *template* rijo, entre outros.²⁶ Recentemente, foram ainda sintetizadas estruturas de terceira geração de natureza multi nivelada (Figura 3 (b3)) que podem ser divididas em quatro estruturas principais: (1) esferas ocas mesoporosas sem núcleo, (2) esferas ocas mesoporosas com núcleo, (3) esferas ocas com várias camadas porosas e (4) esferas ocas com sistemas porosos. Esta última classificação pode ser dividida ainda em dois

tipos: (a) esferas com um sistema poroso radial, cujo diâmetro pode ou não aumentar gradualmente do centro até à superfície, e (b) esferas com poros hierarquicamente distribuídos onde, por exemplo, podem existir poros com dois diâmetros diferentes distribuídos homogeneamente, numa estrutura ordenada (hexagonal, radial, etc) ou não ordenada (*wormhole-like*).^{23,24}

1.2.2 Método de síntese convencional

O método de preparação convencional das nanopartículas de sílica é o método de Stöber. Este consiste na hidrólise (equação 1.1) e condensação (equações 1.2 e 1.3) de um precursor de sílica numa solução de água/álcool (geralmente metanol ou etanol) usando um catalisador básico, o amoníaco.^{30,31} Este trata-se de um caso particular do método sol-gel. A formação destes nanomateriais também é classicamente explicada através de dois eventos: (i) nucleação e (ii) crescimento.³² No processo de nucleação, pequenos aglomerados compostos de poucos átomos (núcleos) são formados na solução a partir de monómeros; no regime de crescimento, os núcleos existentes crescem, dando origem a partículas maiores.

A velocidade das reações de hidrólise e de condensação são fortemente influenciadas por fatores como o tipo e concentração do catalisador, precursor de sílica e solvente, assim como tempo de reação, agitação e temperatura, que por sua vez influenciam a morfologia e propriedades texturais dos materiais resultantes.³⁰



Através dos mecanismos reacionais é possível prever parcialmente como estes fatores irão influenciar materiais resultantes. A hidrólise ocorre por ataque nucleófilo do átomo de oxigénio presente na água ao átomo de silício do precursor de sílica. Dos precursores tipicamente utilizados destacam-se os alcóxidos de silício, que incluem o tetraetoxisilano (TEOS) e o tetrametoxisilano (TMOS), dado que são facilmente hidrolisáveis, solúveis na maioria dos solventes orgânicos e altamente reativos num dado intervalo de pH.³³ Existem ainda outras alternativas menos usadas, como o silicato de sódio e o ácido silícico, por vezes provenientes de biomassa e resíduos recicláveis.^{9,34} Sob condições básicas (Esquema 1 (a)), ocorre um aumento da concentração de aniões hidróxido no meio reacional, que por sua vez atacam o átomo de silício devido à sua natureza nucleofílica. Uma vez que o mecanismo é de natureza S_N2, o ataque do anião hidróxido dá origem a uma espécie pentacoordenada intermediária, no qual o álcool adquire carga parcial negativa e se torna um melhor grupo de

saída, dando origem à unidade estrutural tetraédrica com inversão de configuração.^{17,31} Dado que os substituintes alcóxido são maiores dadores eletrónicos do que os grupos hidróxidos, o estado de transição negativo é favorecido pela sua consecutiva substituição ao longo da reação. Se a reação de hidrólise for completa, todos os grupos OR são substituídos por OH.³⁰ Esta reação pode também proceder inversamente (esterificação), onde o álcool desloca o grupo hidróxido produzindo uma molécula de água.³¹

A hidrólise do precursor de sílica é muito sensível a efeitos estéricos e indutivos, pelo que o aumento da cadeia do precursor e em particular a sua ramificação causa uma diminuição acentuada na velocidade de reação, resultando em partículas de maiores dimensões. Observa-se um fenómeno similar para o tipo de solvente alcoólico usado.^{27,30,35} Verifica-se também um aumento do tamanho da partícula com o aumento da concentração de amoníaco.^{27,35} O efeito que alguns destes fatores tendem a ter na morfologia das partículas estão ilustrados na Figura 5.

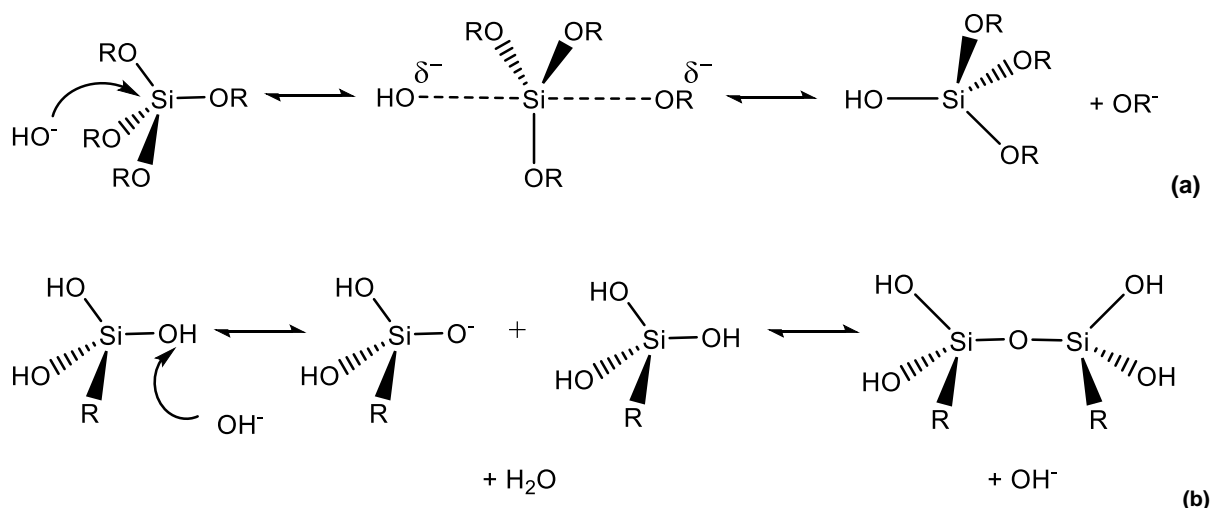


Figura 4. Mecanismos reacionais do método de síntese de Stöber: **(a)** hidrólise do precursor alcóxido de silício e **(b)** condensação aquosa, dando origem a partículas de dióxido de silício com diferentes características morfológicas e estruturais.^{30,31}

As reações de condensação podem ser aquosas (equação 1.2) ou alcoólicas (equação 1.3), sendo que as reações inversas destas são a hidrólise e alcoólise, respetivamente. A Figura 4 (b) mostra a condensação aquosa, onde o mecanismo envolve a desprotonação de um silanol pelo ataque de um grupo hidróxido, num passo rápido, e conseqüente ataque de um silanol desprotonado nucleófilo a uma espécie de silício neutra com a libertação de água, dando origem a um dímero e, progressivamente, a uma estrutura de anéis ordenados, sendo este processo mais lento.^{30,31}

A concentração de cossolvente alcoólico é um fator importante no controlo da dimensão das partículas resultantes assim como o seu nível de agregação. A reação de

hidrólise numa solução de apenas água é rápida, dando origem a muitas partículas pequenas num curto período de tempo. Devido ao excesso de nucleação, estas partículas tendem a resultar em aglomerados. No entanto, com a introdução de um cossolvente alcoólico é possível diminuir a velocidade da hidrólise, assim como o diâmetro destas partículas e a sua tendência para formar aglomerados. Isto ocorre devido à capacidade que o álcool tem para atacar o precursor, formando assim um novo grupo alcóxi em vez de um grupo silanol, o que por sua vez impede a reação de condensação e a formação da rede de sílica.³⁶ No entanto, devido à natureza hidrofóbica dos grupos alcóxi presentes no precursor e ao carácter fortemente polar da água, estes são imiscíveis em qualquer proporção, pelo que a quantidade de cossolvente também estará dependente deste fator.³⁰

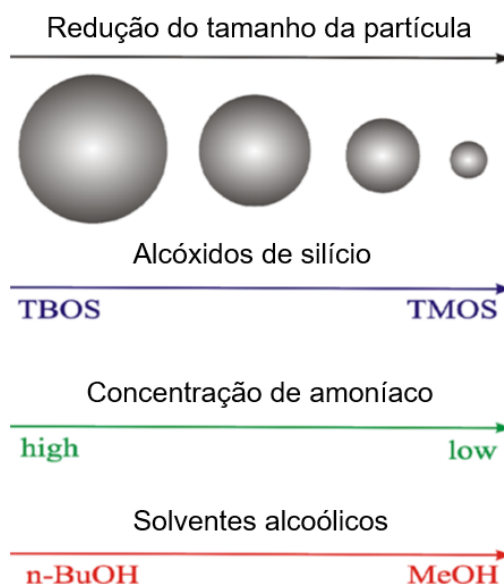


Figura 5. Ilustração esquemática da influência de parâmetros reacionais no tamanho das partículas obtidas segundo o método de Stöber (adaptado da referência 35 com permissão da *American Society of Chemistry*).

Quando se pretende obter nanomateriais mesoporosos através do método sol-gel é necessário adicionar um agente tensoativo ou *template*. O princípio de ação deste tipo de moléculas baseia-se na capacidade de estas formarem uma estrutura híbrida com uma interface entre o surfactante e a sílica, que através de interações eletrostáticas se conseguem ligar e formar estruturas ordenadas. O mecanismo proposto por Hollamby *et al.*³⁷ sugere que este consiste em dois passos: (i) adsorção de oligómeros de sílica na superfície micelar, resultando numa repulsão intermicelar reduzida e rápida agregação e (ii) preenchimento dos espaços intersticiais entre os agregados de surfactante/sílica por espécies de sílica condensadas. De acordo com o mecanismo proposto, o diâmetro das partículas aumenta com o aumento da concentração do precursor de sílica.³⁵ No final da síntese, o *template* pode ser removido por calcinação ou extração com solvente. Existem vários *templates* para sintetizar

materiais mesoporosos. Os primeiros a serem reportados na literatura foram os tensoactivos catiónicos aminoquaternários (brometo de hexadeciltrimetilamónio, C₁₆TAB; brometo de tetradeciltrimetilamónio, C₁₄TAB; brometo de dodeciltrimetilamónio, C₁₂TAB), tendo estes sido extendidos a tensoactivos com amins não iónicas e copolímeros de bloco baseados no óxido de polietileno ((b-poli-(óxido de etileno)₂₀-b-poli(óxido de propileno)₇₀-b-poli(óxido de etileno)₇₀, (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ ou P123; (EO)₂₆(PO)₃₉(EO)₂₆ ou P85; EO₁₀₆-PO₇₀(EO)₁₀₆ ou F127, etc)), entre outros, dando origem a uma grande variedade de nanomateriais.³⁴

1.2.3 Funcionalização de nanopartículas de SiO₂

Tal como foi referido anteriormente, a presença dos grupos silanol na superfície das nanopartículas de sílica, assim como as suas dimensões nanométricas e elevada razão área superficial/volume, são responsáveis pela possibilidade de incorporação de diversas funcionalidades, nomeadamente moléculas orgânicas e complexos de metais de transição.³⁸ Em geral, a modificação da superfície de nanopartículas de sílica pode ser efetuada por métodos que promovem a interação covalente ou física.³⁹ Dentro das moléculas orgânicas mais utilizadas para modificação das nanopartículas de sílica por ligações covalentes destacam-se os organossilanos, que são compostos bifuncionais do tipo (R'O)₃SiR'', sendo R' um grupo hidrolisável, normalmente um metóxilo (-OCH₃), etóxilo (-OC₂H₅) ou cloro (-OCl), e R'' um grupo orgânico funcional, como cadeias alquílicas, fluoradas, tióis, amins, ciano/isocianos, vinilo/alilos, organofosfinas, alcóxis, grupos aromáticos, entre outros.^{9,40} A modificação de nanopartículas de sílica através de interações físicas consiste na adsorção de surfactantes ou macromoléculas à superfície destas.⁹

A funcionalização das nanopartículas de sílica pode ser realizada por dois processos: método de co-condensação e *post-grafting*.⁴⁰ O método de co-condensação, ilustrado na Figura 6 (a) em nanopartículas de sílica mesoporosas, consiste na síntese das nanopartículas de sílica e funcionalização num único passo reacional, envolvendo hidrólise e condensação simultânea do precursor e do organosilano.⁴⁰ A funcionalização *post-grafting*, representada na Figura 6 (b), consiste na imobilização da molécula orgânica nas nanopartículas, após a sua síntese.³⁸ O método de co-condensação apresenta várias vantagens relativamente ao método de *post-grafting*: é um processo mais rápido e ocorre num único passo, pelo que origina uma distribuição mais uniforme dos grupos funcionais e previne a obstrução dos poros do nanomaterial. No entanto, pode induzir um maior grau de desordem estrutural, especialmente na presença de uma elevada concentração de agente funcionalizante, uma vez que esta favorece reações de homocondensação, ou de compostos orgânicos volumosos. Adicionalmente, caso a síntese pretenda alcançar um nanomaterial de estrutura altamente ordenada, condições suaves devem ser utilizadas para a remoção do agente tensoativo, pelo

que apenas extração com solvente deve ser utilizada, impossibilitando a calcinação, de modo a preservar a integridade do material.⁴⁰

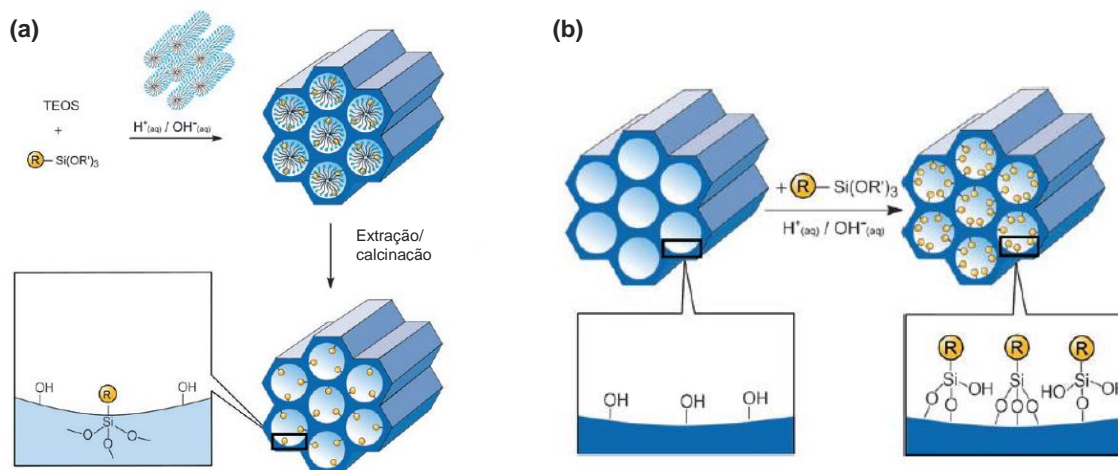


Figura 6. (a) Método da co-condensação (síntese direta) e (b) *post-grafting* (funcionalização pós-sintética) em nanopartículas de sílica mesoporosa, onde R corresponde ao grupo orgânico funcional (adaptado da referência 40 com permissão da *Angewandte Chemie International Edition*).

1.2.4 Propriedades e Aplicações

Os nanomateriais de sílica têm sido amplamente estudados nas últimas décadas, tendo encontrado aplicações nas mais variadas áreas³⁸, e a apresentando potencialidades no desenvolvimento de catalisadores⁴¹, biossensores⁴², sistemas de libertação controlada de fármacos⁴² e, de especial relevância para este projeto, em revestimentos funcionais baseados na incorporação de nanomateriais com o objetivo de obter propriedades de *easy-cleaning*.⁵

1.2.4.1 Hidrofobicidade e Oleofobicidade

A interação entre um líquido e uma superfície é uma das propriedades fundamentais de qualquer sólido, sendo algo importante numa vasta variedade de sistemas naturais assim como em aplicações.⁴³ Neste contexto, o sistema natural mais conhecido é a flor de lótus, apresentada na Figura 7, que possui uma capacidade de autolimpeza (*self-cleaning*) devido à presença de cera epicuticular e uma estrutura rugosa na sua superfície, permitindo que as gotas de água deslizem facilmente da folha, arrastando consigo eventuais contaminações como pó ou terra. Este fenómeno é conhecido como superhidrofobicidade e dá origem ao *efeito-lótus*.⁴⁴ Este tipo de interação pode ser avaliada através do ângulo de contacto, θ , sendo este definido pelo ângulo entre a linha tangente à interface líquido-vapor, γ_{LV} , e interface sólido-vapor, γ_{SV} , ilustrado na Figura 7 (g). Em teoria, o ângulo de contacto de um líquido com uma dada tensão superficial e uma superfície sólida depende da relação entre as forças

adesivas e coesivas em causa. As forças adesivas causam o espalhamento da gota sobre a superfície, enquanto que as forças coesivas tendem a fazer com que a gota se contraia numa superfície de contacto mínima.⁴³

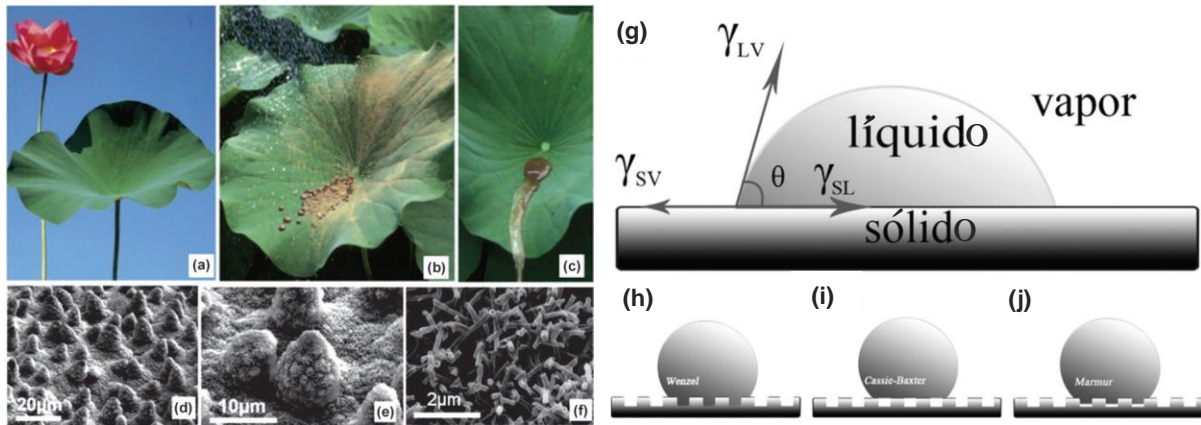


Figura 7. (a) Flor e folha de lótus; (b) Folha de lótus contaminada com barro; (c) Remoção do barro através da sua dissolução em água; (d) - (f) Imagens SEM da superfície da folha de lótus com diferentes magnificações (adaptado da referência 42 com permissão da *Elsevier*); (g) Relação entre as energias interfaciais de uma gota líquida no ponto de equilíbrio das três fases; (h) Modelos de ângulo de contacto: Modelo de Wenzel; (i) Modelo de Baxter; (j) Modelo de Marmur (adaptado da referência 44 com permissão da *Royal Society of Chemistry*)

Em 1805, o ângulo de contacto, θ_Y , de um líquido numa superfície sólida ideal (lisa, homogénea e não deformável aquando a molhagem) foi descrito pela primeira vez pela equação de Young (2), onde γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias da interface sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respetivamente.

$$\cos \theta_Y = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

No entanto, a equação de Young não considera o efeito da gravidade nem a rugosidade da superfície. Uma vez que os ângulos de contacto são influenciados pela composição química e morfologia da superfície na interface sólido-vapor, a rugosidade da superfície toma um papel importante na propriedade de molhagem desta.⁴⁵ Consequentemente, surgiram os modelos de Wenzel⁴⁶ (Figura 7 (h)) e Cassie-Baxter⁴⁷ (Figura 7 (i)) e, mais tarde, o modelo de Marmur⁴⁸ (Figura 7 (j)), que combina os dois modelos anteriores. Apesar destas equações sofrerem limitações, do seu estudo e interpretação surgiu o conhecimento de que a rugosidade superficial e baixa energia de superfície são responsáveis pela superhidrofobicidade. É de notar que estes modelos apenas se aplicam ao estado de equilíbrio, ou seja, ao comportamento da gota no estado estático. No entanto, o ângulo de contacto estático de uma gota não é suficiente para descrever situações reais, onde o estado pode ser dinâmico. Como tal, surgiu o conceito de ângulo de contacto dinâmico

(*sliding contact angle*, SA), que representa uma forma de avaliar a mobilidade da gota numa superfície inclinada.⁴⁵

No caso da água, o comportamento pode ser geralmente dividido em quatro regimes diferentes de acordo com ângulo de contacto da água (Figura 8). Quando o ângulo de contacto é inferior a 90° , a gota de água espalha-se ao longo da superfície e esta é considerada hidrofílica (quando $\theta \approx 0^\circ$, a superfície é superhidrofílica). Se o ângulo de contacto for superior a 90° a superfície é considerada hidrofóbica, sendo considerada superhidrofóbica a partir dos 150° .⁴³ Nestes últimos dois regimes podem encontrar-se os substratos com propriedades de fácil limpeza (*easy-cleaning*).

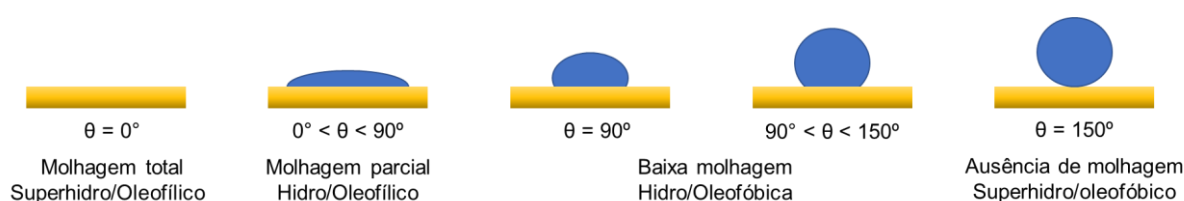


Figura 8. Esquema do ângulo de contacto de uma gota de água numa superfície.⁴³

Este comportamento também se estende à repelência ao óleo, que inclui líquidos orgânicos com baixa tensão superficial, $\gamma \leq 72,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. As superfícies superoleofóbicas em contacto com o ar são geralmente repelentes à água e ao óleo devido à baixa energia livre de superfície do óleo em comparação com a água. Por este motivo, são consideradas superfícies anfifóbicas.⁴⁹

1.2.4.2 Revestimentos funcionais baseados em SiO_2

A funcionalização de materiais de sílica com compostos capazes de conferir propriedades de repelência tem sido alvo de muita investigação, uma vez que a incorporação destes em matrizes poliméricas pode levar à diminuição na energia de superfície e na tensão superficial do substrato, permitindo assim a criação de um vasto leque de revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos como resultado.^{6,50} Estes revestimentos são particularmente úteis devido à sua capacidade de *easy-cleaning*, devido à interação reduzida entre o substrato e a água, o que por sua vez pode ter interesse na preservação de superfícies que possam ter a tendência de sofrer degradação por absorção de água.

Por exemplo, o trabalho realizado por Kunkun *et al.*² reportou o desenvolvimento de um revestimento superhidrofóbico e mecanicamente durável em madeira, baseado num processo de dois passos, que consistia na aplicação de uma camada de primário de resina epóxi transparente, de modo a cobrir a rugosidade inerente da madeira, seguido da aplicação

de filmes hidrofóbicos à base de nanocompósitos de sílica, resina epóxi e organosilano fluorado (FAS) (Figura 9). Para obter este revestimento, partículas de sílica comerciais foram funcionalizadas com o organosilano fluorado 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxisilano ($C_{16}F_{17}H_{19}O_3Si$, FAS), tendo sido de seguida dispersas numa matriz polimérica contendo resina epóxi e FAS, de forma a que as partículas de sílica modificadas fiquem conectadas entre si, facilitando a sua imobilização ao substrato. Este revestimento foi aplicado no substrato de madeira segundo o método de *dip-coating*, tendo este passo sido repetido múltiplas vezes, de forma a atingir uma espessura adequada de revestimento. O revestimento foi curado termicamente numa estufa a 80 °C durante 3 h.

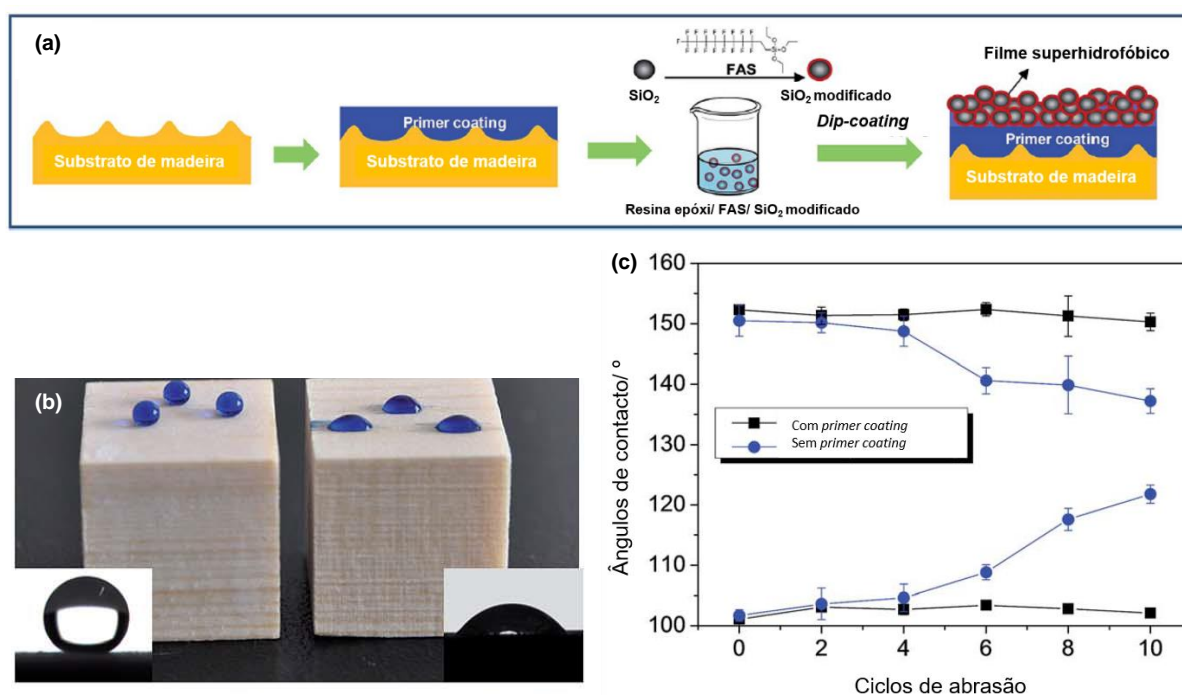


Figura 9. (a) Ilustração do procedimento de aplicação do revestimento superhidrofóbico no substrato de madeira; (b) imagens de gotas de água sob a madeira com e sem revestimento; (c) Ângulos de contacto em função do número de ciclos de abrasão para a superfície de madeira (adaptado da referência 2 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).

Como é mostrado na Figura 9 (b), foi possível observar a formação de gotas esféricas na amostra de madeira revestida, tendo-se obtido um ângulo de contacto para a água de $152 \pm 2^\circ$, ao contrário do observado para a madeira sem revestimento, onde as gotas sofrem claro espalhamento. O substrato final mostra resistência mecânica aos testes de abrasão efetuados com lixa, observando-se uma diminuição no ângulo de contacto para aproximadamente 150° (Figura 9 (c)). Verificou-se ainda que os ângulos de contacto diminuíam para cerca de 140° quando a camada inicial de resina epóxi não era aplicada nos substratos, uma vez que os testes de abrasão eram capazes de expor a superfície da madeira. Adicionalmente, o

substrato também mostra durabilidade contra o impacto de água e radiação UV, mantendo a sua aparência original, algo particularmente relevante para aplicações ao ar livre.

Outro exemplo, proveniente do trabalho de Lee *et al.*⁵¹, é o da preparação de revestimentos hidrofóbicos transparentes e revestimentos superanfifóbicos translúcidos em substratos de vidro, recorrendo a nanopartículas híbridas de sílica fluorada polimerizada. A metodologia para a obtenção das NPs consistiu na funcionalização inicial de partículas comerciais de sílica fumada com o organossilano 3-(trimetoxisilil)-propil-metacrilato (MPS) recorrendo ao método de Stöber modificado, seguindo-se a polimerização destas na presença de 2-(perfluorooctil)-etil-metacrilato e de um agente iniciador a 60 °C durante 10 h (Figura 10 (a)). Estas NPs foram dispersas num solvente fluorado e aplicadas com diferentes concentrações por *spray coating* nos substratos.

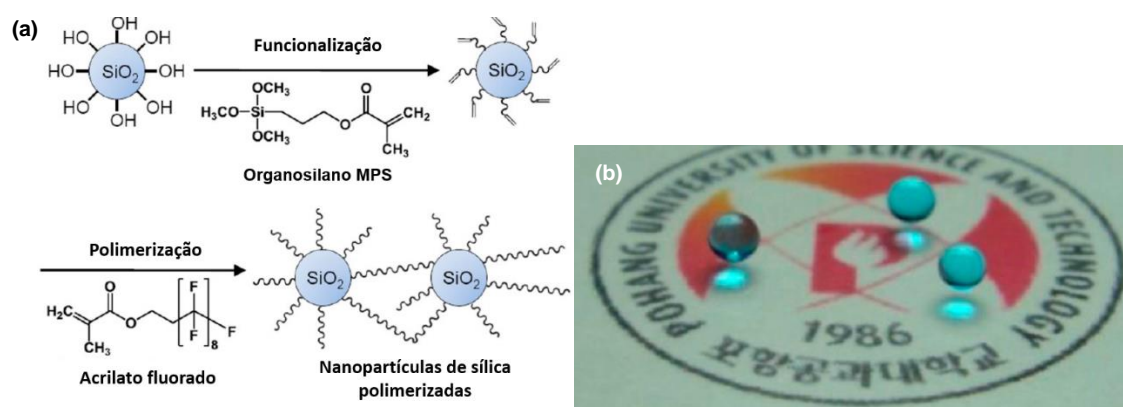


Figura 10. (a) Metodologia de funcionalização com o organossilano MPS e polimerização das nanopartículas de sílica; (b) Imagem de gotas de água no substrato de vidro revestido com as nanopartículas (adaptado da referência 51 com permissão da *American Chemical Society*).

Verificou-se que uma maior concentração de NPs (0,1 % para 0,6 % em massa) na solução aplicada conduziu a um aumento nos ângulos de contacto dinâmicos para a água, de 140° para 160°. Um comportamento similar foi também verificado em termos de oleofobicidade. Este fenómeno foi atribuído à distribuição de partículas na superfície do substrato, uma vez que uma concentração mais baixa não permitiu que a superfície hidrofílica fosse totalmente coberta, assim como a um aumento da rugosidade ao nível micrométrico e nanométrico. A transparência dos substratos foi averiguada por UV-Vis, verificando-se que a transmitância para uma concentração de NPs até 0,1 % era comparável ao vidro sem revestimento, diminuindo com o aumento da concentração.

O trabalho desenvolvido por Chang *et al.*¹ consistiu na síntese e funcionalização de nanopartículas de SiO₂ com o organossilano de cadeia alquílica longa hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), pelo método de *post-grafting*. As NPs de SiO₂@HDTMS foram posteriormente dispersas numa solução de polidimetilsiloxano e tetrahidrofurano (PDMS/THF) em diferentes

proporções em massa, tendo sido aplicadas aos substratos de madeira por *dip-coating* e curadas termicamente (Figura 11 (a)).

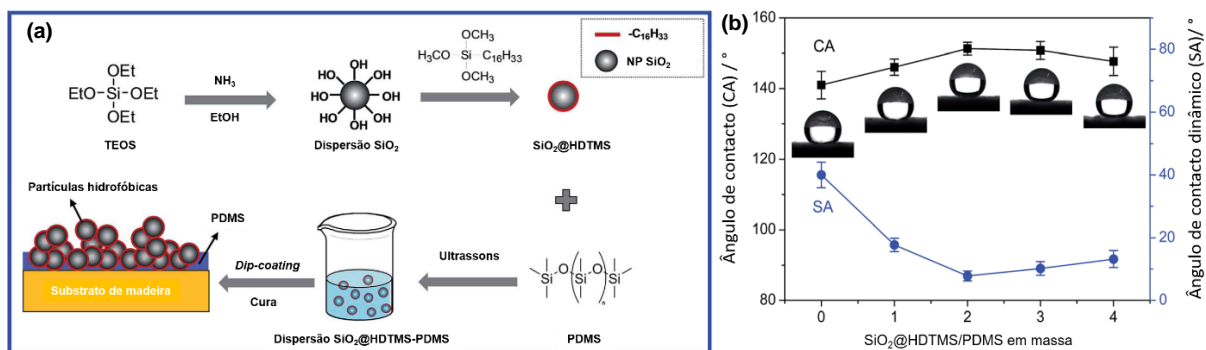


Figura 11. (a) Ilustração do procedimento de aplicação do revestimento de SiO_2 @HDTMS-PDMS no substrato de madeira; (b) Variação do ângulo de contacto estático (CA) e dinâmico (SA) como função da fração em massa de SiO_2 @HDTM/PDMS (adaptado da referência 1 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).

Verificaram-se nas superfícies de madeira cobertas apenas por PDMS um elevado carácter de repelência à água, com ângulos de contacto $\sim 140^\circ$, atribuído às suas propriedades hidrofóbicas. No entanto, só com a introdução das NPs de SiO_2 @HDTMS foi possível atingir a superhidrofobicidade, verificando-se um aumento nos ângulos de contacto de $\sim 140^\circ$ para 152° mediante o aumento da fração de SiO_2 @HDTMS/PDMS em massa de 0 para 4 (Figura 11 (b)). Os ângulos de contacto dinâmicos (SA) também experienciaram uma diminuição para $\sim 10^\circ$, indicando que as gotas de água deslizam facilmente na superfície. O papel da adição das nanopartículas é, principalmente, o aumento da rugosidade ao nível nanométrico. Os substratos de madeira revestida mostraram ainda propriedades de *self-cleaning*, demonstradas através da deposição de água nas superfícies, contendo estas pó de carbono. Quando as superfícies foram inclinadas, as gotas de água deslizaram sobre estas, arrastando os contaminantes consigo. Adicionalmente, os substratos mostraram boa resistência mecânica aos testes de abrasão (CA $\sim 150^\circ$).

1.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, de fórmula química TiO_2 , é o óxido que ocorre naturalmente do elemento titânio, constituindo cerca de 0,62% da crosta terrestre.⁵² Este composto é quimicamente inerte na Natureza, termicamente estável e pode ser encontrado sob três principais estruturas cristalinas polimórficas: rutilo, anatase e brookita (Figura 12).^{53,54} Em todas estas estruturas os cátions de titânio encontram-se coordenados a seis oxigénios por ligações de carácter maioritariamente covalente, formando uma estrutura octaédrica distorcida de unidade estrutural $[\text{TiO}_6]^{8-}$, onde o titânio está no estado de oxidação (IV). Estas estruturas diferem em orientação espacial, sendo o rutilo a forma macroscópica mais termodinamicamente estável. No entanto, a estrutura anatase é geralmente favorecida quando é sintetizada em dimensões nanométricas, devido à baixa energia de superfície e à química associada aos precursores de titânio.^{54,55}

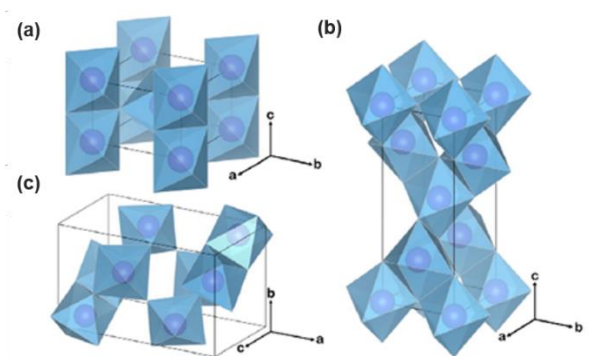


Figura 12. Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO_2 : (a) rutilo; (b) anatase; (c) brookita. As esferas violetas representam os átomos de titânio e os octaedros azuis representam os blocos TiO_6 , onde os átomos de oxigénio se encontram nas extremidades (adaptado da referência 54 com permissão da *Royal Society of Chemistry*).

1.3.1 Nanomateriais de TiO_2

O dióxido de titânio, ocasionalmente chamado de branco de titânio (*titanium white*) ou pigmento de titânio, foi descoberto originalmente em 1821, porém, foi apenas em 1916 que a sua comercialização como um pigmento branco foi levada a cabo pelas companhias *Titanium Pigment Corporation of Niagara Falls*, nos Estados Unidos da América, e *Titan Co. AS*, na Noruega. Devido às suas propriedades nesta capacidade, nomeadamente alto índice de refração, elevada opacidade e resistência à radiação UV, encontrou inúmeras aplicações até aos dias de hoje, nomeadamente a nível de revestimentos, tintas, cosméticos, indústria alimentar, entre outros.⁵⁶ Para além disto, as notáveis capacidades fotocatalíticas deste óxido têm sido alvo de estudo desde que foi reportado em 1972 por Fujishima e Honda a dissociação de água recorrendo a um elétrodo de TiO_2 na presença de radiação UV. Desde então, o TiO_2

tem sido explorado para aplicações em células fotovoltaicas, fotocatalise e fotodegradação, sensores, etc.⁵⁷

As propriedades dos nanomateriais de TiO₂ dependem de diversos fatores, tais como a sua cristalinidade, pureza, estrutura, composição química, tamanho e forma, que por sua vez podem ser modificados com a alteração de parâmetros aquando a sua síntese de acordo com a aplicação desejada. Estas propriedades podem ser alteradas com a modificação dos nanomateriais com agentes funcionalizantes orgânicos ou inorgânicos, à semelhança das partículas de SiO₂, assim como através da adição de dopantes. Geralmente, estes nanomateriais podem ser classificados segundo três categorias, dependendo da sua forma: (i) esféricos (*nano-particles*, *-granules*, *-platelets*, *-porous*); (ii) alongados (*nano-rods*, *-wires*, *-whiskers*, *-needles*, *-tubes*); e (iii) planares (*nano-plates*, *-sheets*, *-films*, *-coatings*). Na Figura 13 encontram-se alguns exemplos destas categorias de nanomateriais sintetizados até à data.⁵⁸

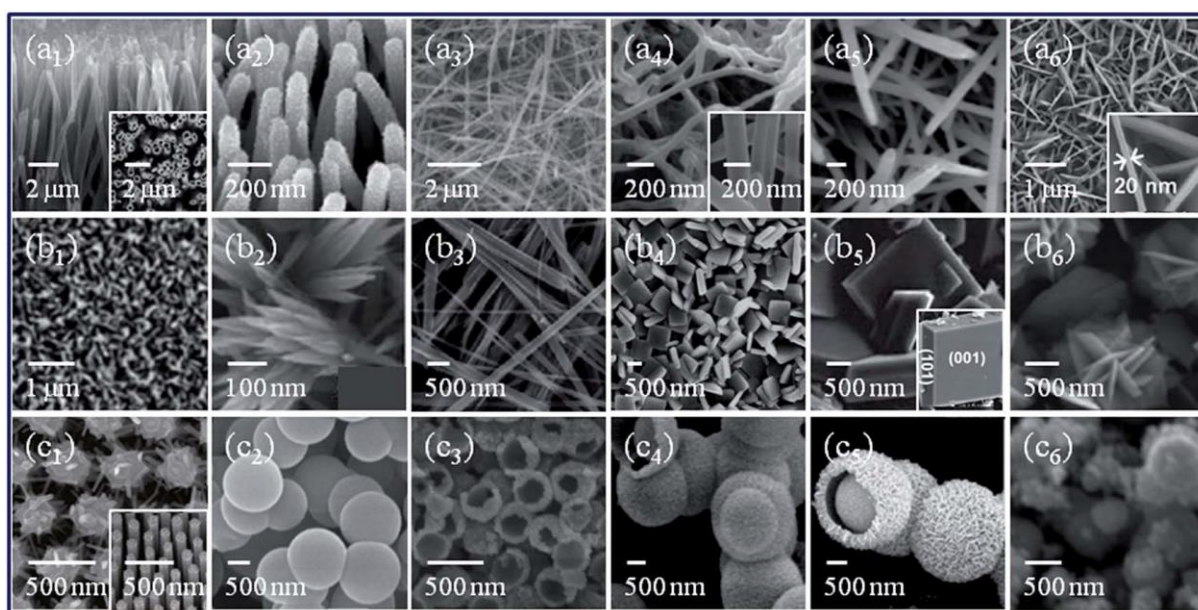
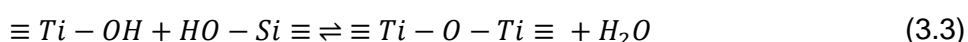
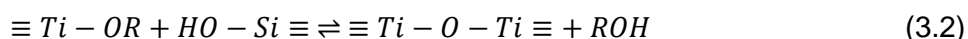


Figura 13. Imagens de SEM de estruturas de TiO₂ na fase cristalina anatase: (a₁-a₂) *nanotubes*, (a₃-a₄) *nanofibres*, (a₅) *nanorods*, (a₆) *nanorods/nanoflakes*, (b₁) *nanorods arrays*, (b₂) *nanoribbons*, (b₃) *nanowires*, (b₄-b₆) *nanospheres*, (c₁) rede tridimensional, (c₂) *nanospheres*, (c₃) *nanocups*, (c₄-c₅) *nanospheres* e (c₆) nanopartículas (adaptado da referência 58 com permissão da Royal Society of Chemistry).

Várias abordagens de síntese têm sido desenvolvidas para a obtenção destes nanomateriais, incluindo o método sol-gel, hidrotérmica, solvotérmica, deposição química de vapor, entre outros.⁵⁸ Tal como na síntese das nanopartículas de SiO₂, o método convencional e possivelmente dos mais usados é o sol-gel, que neste caso consiste na hidrólise (equação 3.1) e condensação alcoólica e aquosa (equações 3.2 e 3.3) de um precursor alcóxido de titânio, numa solução de água/álcool, geralmente na presença de um catalisador ácido, dando

origem a uma rede tridimensional de dióxido de titânio na forma amorfa. Tal como descrito previamente na secção 1.2.2., é possível obter nanomateriais com diferentes características através da variação destes parâmetros, assim como o tempo de reação, temperatura, agitação, etc.⁵⁸ Adicionalmente, de forma a obter uma estrutura cristalina ordenada como as presentes na Figura 12, é necessário proceder à calcinação das partículas resultantes da síntese. Através da variação da temperatura à qual a calcinação é efetuada, é possível obter a fase cristalina desejada.⁵⁹



Sob condições ácidas, o grupo alcóxido do precursor de titânio é protonado num rápido passo inicial. Existem vários precursores para este efeito, onde se destacam o tetraisopropóxido de titânio (TTIP) e o tetrabutóxido de titânio.⁶⁰ Consequentemente, a densidade eletrónica do átomo de titânio diminui, tornando-o mais eletrófilo, estando assim mais sujeito a um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigénio presente na molécula de água. Este mecanismo procede por substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), pelo que o ataque nucleofílico da molécula de água se dá pela retaguarda, adquirindo assim uma carga parcial positiva e dando origem a uma espécie pentacoordenada intermédia (Figura 14 (a)). Uma vez que a carga positiva do alcóxido protonado diminui, isto torna o álcool um melhor grupo de saída, sendo a saída deste acompanhada por uma inversão de configuração do tetraedro.^{31,60,61} Neste instante, o papel do ácido é a protonação de grupos alcóxido, de modo a melhorar a cinética da reação através da criação de bons grupos de saída. Vários ácidos podem ser usados para este propósito, tais como o HCl, HNO₃ e H₂SO₄.⁶¹

No que toca à reação de condensação aquosa (Figura 14 (b)), esta envolve a protonação de um grupo silanol, o que torna o átomo de titânio mais eletrófilo e suscetível a ataque nucleofílico pelo átomo de oxigénio de um outro grupo silanol, dando origem a oligómeros oxo-alcóxidos.⁶¹

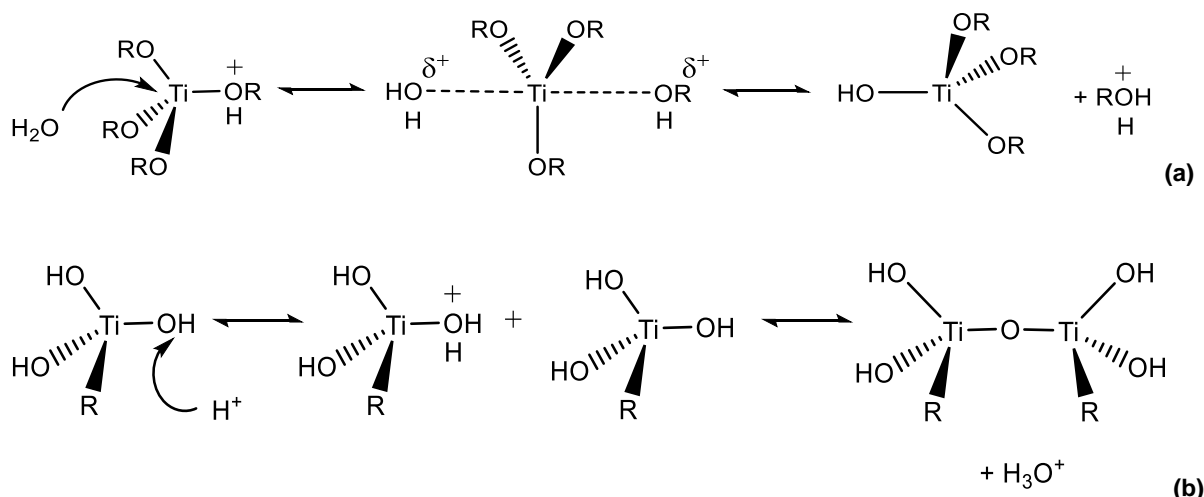


Figura 14. Mecanismos reacionais do método de síntese sol-gel em meio ácido: **(a)** hidrólise do precursor alcóxido de titânio e **(b)** condensação aquosa, dando origem a partículas de dióxido de titânio com diferentes características morfológicas e estruturais.^{31,60,61}

1.3.2 Propriedades e Aplicações

Tal como foi referido previamente, os nanomateriais de dióxido de titânio têm atraído atenção por parte da comunidade científica devido à versatilidade das suas aplicações, que vão desde a gestão energética e ambiental à área da saúde.⁵⁸ No entanto, uma aplicação na qual a literatura aparenta ser escassa é o uso de nanomateriais de TiO_2 na aditivção de polímeros com o objetivo de produzir revestimentos com propriedades *cool-touch*, ou seja, que produzem uma sensação fria aquando do contacto com a pele. A aditivção de polímeros com óxidos termicamente condutores permite a criação de um novo leque de compósitos, capazes de substituir materiais como metal por peças mais flexíveis, leves e fáceis de processar, possuindo vantagens tanto a nível de manufatura como de conforto térmico para o consumidor.⁶² Uma vez que a sensação de frio ao toque depende do nível de transferência de calor que ocorre aquando do contacto entre um objeto e a pele, serão apresentadas as grandezas físicas que regem estes princípios, tomando particular importância a condutividade térmica (k) e a capacidade calorífica específica (C_p).

1.3.2.1 Conforto térmico e sensorial

A temperatura corporal interna dos seres humanos encontra-se dentro de um pequeno intervalo, normalmente entre 36 e 38 °C. A pele é o principal órgão responsável pelo controlo da temperatura e humidade relativamente ao ambiente que o rodeia. Este ambiente pode naturalmente encontrar-se num largo intervalo de temperatura, humidade, nível de exposição solar, entre outros, que por sua vez irão afetar o sistema de sensores térmicos presentes na pele e que participam no sistema de termorregulação do ser humano, afetando

consequentemente a sua percepção térmica e conforto.⁶³ O conforto térmico é definido pela *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers* (ASHRAE) como uma “condição da mente que expressa satisfação com o ambiente térmico”.⁶⁴ Como tal, este conceito está intrinsecamente ligado à manutenção do equilíbrio térmico entre o ser humano e o meio em que este se encontra. Os mecanismos corporais existentes para este efeito incluem a transferência de calor na superfície da pele (via condução, convecção e irradiação), transferência de calor latente (através da difusão e evaporação de humidade pela pele e evaporação de suor à sua superfície), assim como pelas vias respiratórias. Num ambiente neutro, onde o corpo não necessita de acionar o sistema de termorregulação para preservar o equilíbrio, a evaporação representa cerca de 25 % da perda de calor, sendo os restantes 75 % atribuídos aos fenómenos de condução, convecção e irradiação.⁶³

O conforto térmico está também relacionado com a percepção tátil, ou seja, a sensação produzida no ser humano como resultado do contacto entre a sua pele e um dado material. Na pele existem três camadas: a epiderme, a derme e a hipoderme.⁶³ Graças às suas terminações nervosas sensoriais, a epiderme é a responsável pelas interações entre o ser humano e o meio, recebendo assim estímulos externos e transmitindo-os ao sistema nervoso central, de modo a formular uma resposta adequada a estes. Para que tal ocorra, o ser humano possui três tipos principais de recetores na pele, sendo estes os termorecetores (sensação de temperatura), os mecanorecetores (sensação de pressão) e os nociceptores (sensação de dor). A sensação de temperatura ao toque depende de dois tipos de recetores, os termorecetores quentes e frios. A principal diferença entre estes consiste na velocidade de condução das fibras aferentes presentes em cada um, uma vez que as fibras aferentes quentes não são mielizadas, possuindo assim uma velocidade de condução mais baixa em relação às fibras aferentes frias.⁶⁵ Consequentemente, o tempo de desenvolvimento de sensações quentes tende a ser mais longo do que para sensações frias. Adicionalmente, a pele possui nociceptores térmicos (quentes e frios), que são ativados a temperaturas extremas. Cada recetor é ativado num certo intervalo de temperatura (Figura 15). Os recetores do frio mostram um aumento de atividade próximo dos 7 °C, atingindo o máximo a 25 °C. Quando a temperatura aumenta, os recetores de calor são ativados por volta dos 30 °C, atingindo o máximo aos 45 °C. Em situações de extremo calor ou frio, os termorecetores são inativados e os nociceptores são ativados. No intervalo normal para a temperatura de pele, entre os 30 e 36 °C, os recetores quentes e frios não respondem, não se observando percepção térmica.^{65,66} A mão humana é um receptor ao toque bastante sensível, sendo das partes do corpo mais ativas na resposta aos requerimentos de termorregulação corporal.⁶³ A capacidade de perceber alterações na temperatura depende de vários fatores, tais como a amplitude e velocidade da mudança de temperatura, a temperatura à qual a pele se encontra,

e o local do corpo que é estimulado.⁶⁵ Consequentemente, a avaliação destas diferenças é subjetiva e qualitativa.

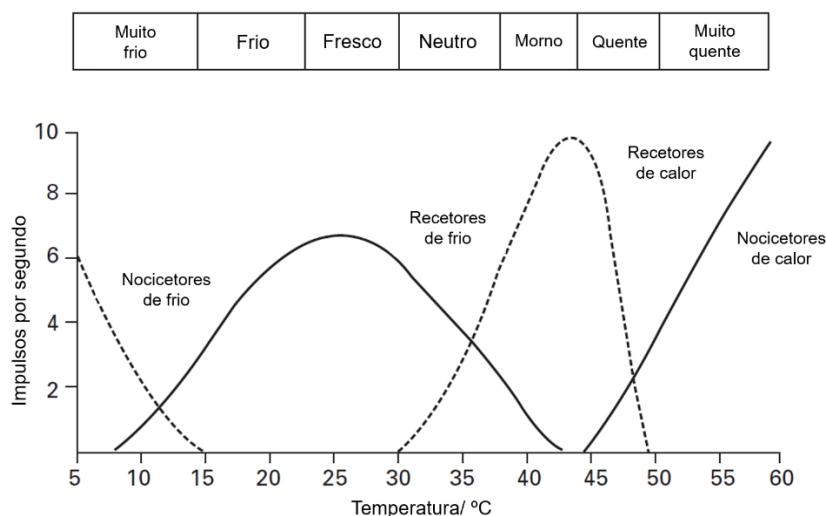


Figura 15. Gama de temperatura a que os termoreceptores e nociceptores são ativados (adaptado da referência 63).

1.3.2.2 Correlação da percepção térmica com as propriedades intrínsecas dos materiais

No processo de interação da pele com determinados materiais existem propriedades intrínsecas associadas a estes que determinarão a taxa de transferência de calor que irá ocorrer e, consequentemente, as diferentes percepções de temperatura que irão induzir no ser humano. A transferência de calor entre a pele e o material irá ocorrer quando estes se encontrarem a diferentes temperaturas, até ser atingido o equilíbrio térmico. A capacidade de um material para armazenar e transferir calor é quantificada pela difusividade (α) e efusividade térmica (ϵ), que por sua vez estão relacionadas com a condutividade térmica (k) e a capacidade calorífica específica (C_p), considerando a densidade do material (ρ).⁶⁷ Estas grandezas podem ser definidas da seguinte forma:

Condutividade térmica

A transferência de calor entre dois sistemas pode dar-se através de condução, convecção e radiação. Geralmente, a transferência de calor em materiais sólidos dá-se primariamente por condução térmica, ocorrendo através da transferência de energia vibracional de partículas mais energéticas para menos energéticas, na presença de um gradiente de temperatura.⁶⁸ Consequentemente, o calor irá fluir do objeto quente para o objeto frio. O modo principal de condução de calor em materiais sólidos dá-se através de elétrons livres ou fonões (ondas de vibração na rede), e a natureza destes determinará qual destes

fenómenos será observado maioritariamente.⁶² Quando ocorre o contacto entre a pele e uma superfície que se encontra a uma temperatura inferior, como a temperatura ambiente, o fluxo de calor é extraído da pele durante o contacto, originando uma sensação fria ao toque.⁶⁹ Assim, a condutividade térmica (k , expressa em $W.m^{-1}.K^{-1}$) é definida como a quantidade de calor, Q , transmitida através de uma espessura unitária, L , na direção de uma superfície de área unitária, A , devido a um gradiente de temperatura, ΔT , em condições de estado estacionário, tal como expresso na seguinte equação (4.1)^{66,68}:

$$k = \frac{Q L}{A \Delta T} \tag{4.1}$$

No contexto deste trabalho, a aditivação de polímeros com compostos de condutividade superior é uma das formas mais eficientes de aumentar a condutividade térmica destes, uma vez que leva à criação de novos caminhos de condução de calor na matriz polimérica, algo desejável na projeção de compósitos que confirmam uma perceção térmica de frio ao toque. No entanto, a condutividade térmica é uma propriedade sensível à microestrutura de um material, estando dependente de vários fatores, relacionados com a natureza do polímero e do aditivo, a interação entre estes e a morfologia do compósito (Figura 16).⁶²

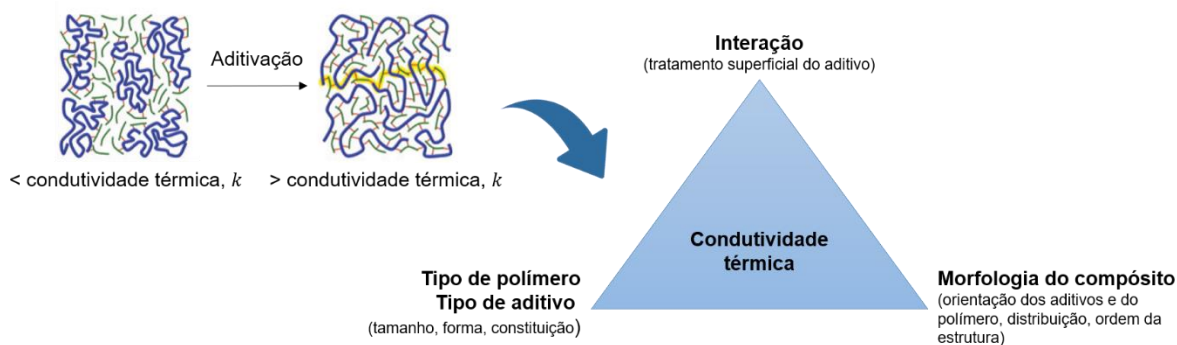


Figura 16. A incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas pode levar ao aumento da sua condutividade térmica, estando esta propriedade dependente de vários fatores (adaptado da referência 62 com permissão da *Elsevier*, adaptado da referência 70 com permissão da *Springer Nature*).

Capacidade calorífica e capacidade calorífica específica

A capacidade calorífica (C , expressa em $J.K^{-1}$) representa a quantidade de energia necessária para produzir o aumento de uma unidade de temperatura num determinado material, ou seja, é uma propriedade térmica associada ao estado transiente, definido matematicamente pela seguinte equação (4.2)⁷¹:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (4.2)$$

onde Q é a energia térmica necessária para produzir uma variação de temperatura ΔT . Esta propriedade pode ser medida de duas maneiras, de acordo com as condições nas quais ocorre a transferência de calor: a pressão constante, C_p , ou a volume constante, C_v .

Por outro lado, a capacidade calorífica específica representa a capacidade calorífica por unidade de massa, sendo expressa em $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ou $J.^{\circ}C^{-1}.kg^{-1}$. No processo de aditivção de polímeros é necessário ter esta propriedade também em conta, uma vez que para obter a sensação de toque frio é necessário que não só a condutividade térmica seja superior, mas também a capacidade calorífica específica do compósito. Quando maior esta for, mais dificilmente ocorrerá variação de temperatura no compósito como resultado do fluxo de calor entre a pele e o material, promovido por uma condutividade térmica superior, mantendo-se a diferença de temperatura entre os dois e, conseqüentemente, a sensação fria ao toque.⁶⁹

Difusividade térmica

A difusividade térmica (α , expressa em $m^2.s^{-1}$) é o parâmetro que determina a velocidade de transferência de calor quando ocorre contacto entre corpos a diferente temperatura, ou seja, está relacionado com a velocidade com que o equilíbrio térmico pode ser atingido, sendo conseqüentemente importante na discriminação de materiais por meio do toque. Este parâmetro permite relacionar a condutividade térmica (k) e a capacidade calorífica específica (C_p) de um material de acordo com a seguinte equação (4.3)⁶⁸:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (4.3)$$

Assim, à temperatura ambiente, um material com um elevado valor de difusividade irá conduzir o calor mais rapidamente aquando do contacto com a pele, levando a uma sensação fria ao toque, ao contrário de um material com um valor baixo de difusividade, que irá conduzir a uma sensação mais quente.⁷²

Efusividade térmica

A efusividade térmica (ε , $W.s^{1/2}.K^{-1}.m^{-2}$) corresponde à velocidade de absorção de calor pela superfície de um determinado material. A efusividade é elevada quando tanto os

valores de condutividade térmica e capacidade calorífica específica são altos. Esta grandeza pode ser obtida através da equação (4.4)⁷³:

$$\varepsilon = \sqrt{k \rho C_p} \tag{4.4}$$

1.3.2.3 Nanocompósitos baseados em TiO₂

A aditivação de matrizes poliméricas com nanomateriais baseados em TiO₂ de forma a causar um aumento na condutividade térmica encontra-se reportada na literatura, porém, a aplicação destes como revestimentos funcionais dedicados à promoção de conforto térmico por meio da percepção térmica de frio ao toque não foram encontrados no decurso deste trabalho. Como tal, os exemplos apresentados focam-se na criação de nanocompósitos com uma condutividade térmica superior ao seu material base. Por exemplo, no trabalho levado a cabo por Yang *et al.*⁷⁴, dois tipos de nanopartículas, TiO₂ e SiO₂, funcionalizadas com o organossilano 3-(trietoxisilil)-propilamina (KH550), foram incorporadas em borracha de silicone fenólica, obtida segundo o método de vulcanização à temperatura ambiente através da mistura de poldimetildifenilsiloxano (PDMDPS), um agente de *crosslinking* e um catalisador. A condutividade térmica dos compósitos finais foi medida para diferentes concentrações de aditivos (Figura 17).

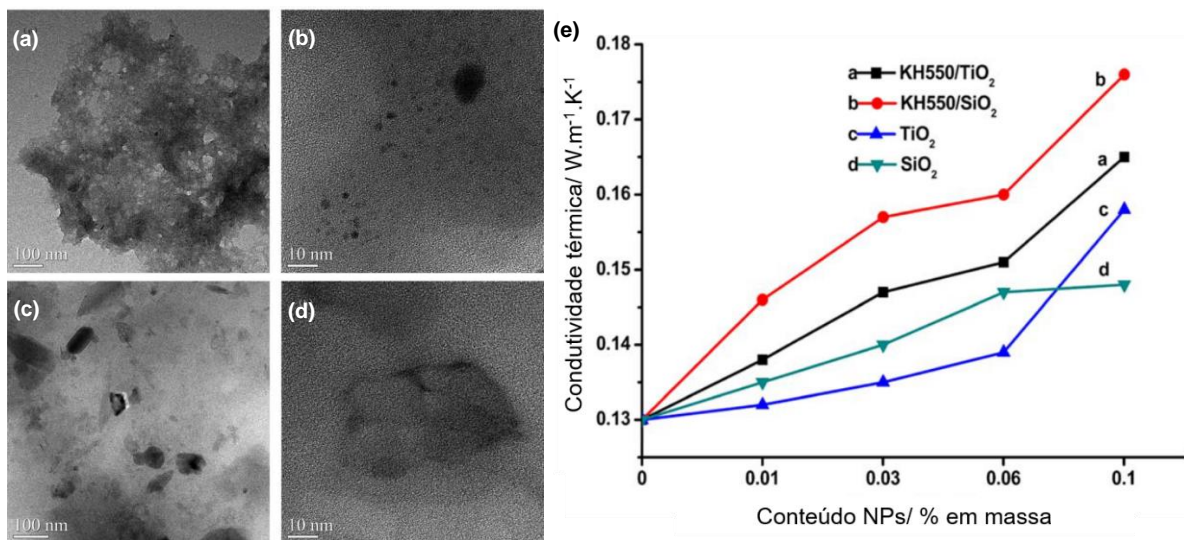


Figura 17. Imagens TEM da matriz de silicone contendo TiO₂ funcionalizado (a, b) e TiO₂ não funcionalizado (c, d); (e) Efeito da concentração dos diferentes aditivos na condutividade térmica do polímero de silicone (adaptado da referência 74 com permissão de John Wiley and Sons).

Verificou-se para ambos os tipos de nanopartículas um aumento na condutividade térmica do polímero, proporcional à concentração destas. É esperado que um aumento de

conteúdo de nanopartículas conduza a uma maior distribuição destas na matriz polimérica, assim como mais próxima, o que por sua vez aumenta a área superficial destas e a dispersão de fonões na rede, levando a uma menor resistência térmica interfacial. Adicionalmente, observa-se um aumento superior para as NPs funcionalizadas. O objetivo da funcionalização é, em parte, levar a uma melhor dispersão das NPs na matriz polimérica, uma vez que as NPs não funcionalizadas têm tendência a aglomerar-se, criando uma rede descontínua no polímero, levando a um decréscimo na condução de calor.

Por outro lado, no trabalho desenvolvido por Sami *et al.*⁷⁵, foram avaliadas as características térmicas e a estabilidade de compósitos de TiO₂ e parafina, com ou sem o surfactante estearoil-2-lactilato de sódio (SSL). Para este efeito, foram preparadas duas séries de compósitos, com diferentes percentagens em massa de nanopartículas de TiO₂ (0,5, 0,7, 1, 2, 3 e 4 %), uma delas contendo o surfactante na proporção de SSL/TiO₂ de 1:4 e uma não contendo surfactante, tendo estas misturas sido dispersadas com recurso a agitação magnética ou a ultrassons. A adição de um surfactante teve como objetivo melhorar a dispersão das nanopartículas. A condutividade térmica foi medida para todos os compósitos (Figura 18).

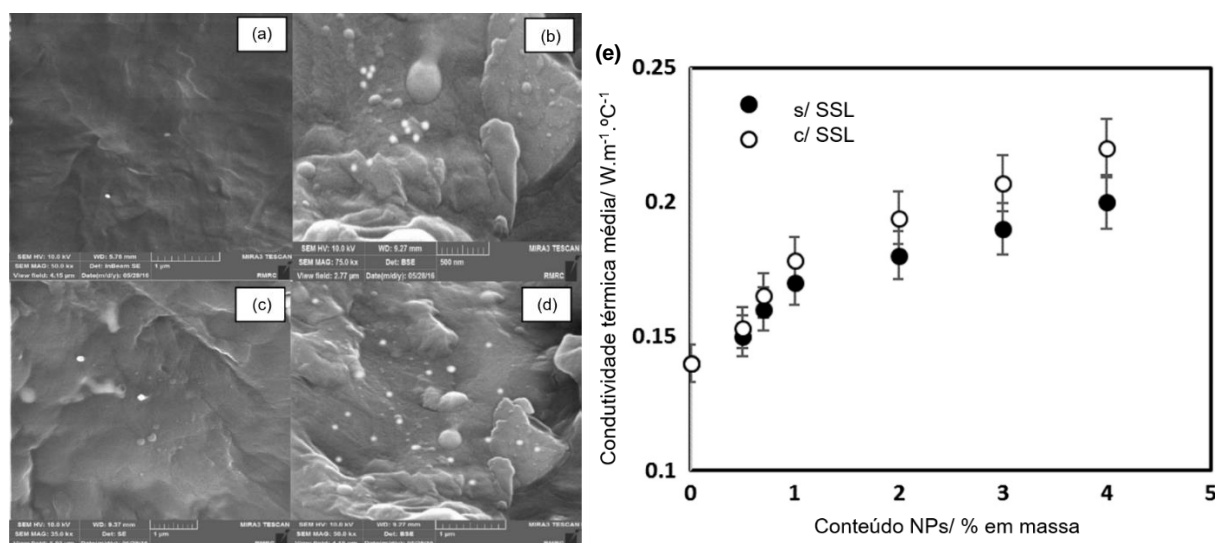


Figura 18. Imagens SEM do compósito de TiO₂/parafina, com conteúdo de NPs de 1 % e 3 %, sem surfactante (a, b) e com surfactante (c, d); (e) Condutividade térmica dos compósitos em função do conteúdo de NPs de TiO₂, com e sem surfactante (adaptado da referência 75 com permissão da Elsevier).

A adição de nanopartículas de TiO₂ levou a um aumento na condutividade térmica em ambos os tipos de compósitos. Verificou-se um aumento de 49,6 % e 38,8 % para os compósitos aditivados com 4 % em massa de NPs, com e sem surfactante, respetivamente. Os valores superiores de condutividade térmica para os compósitos que possuem surfactante pode dever-se a uma melhor dispersão das NPs na matriz.

Capítulo 2. Técnicas de Caracterização e Avaliação

Neste capítulo apresentam-se os princípios básicos das técnicas usadas para caracterizar os materiais preparados. Para a caracterização estrutural e morfológica das partículas recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varrimento e transmissão (SEM/STEM) com microanálise de raios X (EDS), dispersão dinâmica de luz (DLS) e difração de raios X de pó (XRD). Através da análise termogravimétrica (TGA) foi possível caracterizar termicamente as partículas de sílica obtidas. A caracterização dos compósitos de sílica foi efetuada através da avaliação das propriedades de repelência à água e ao óleo por via de uma adaptação do teste de repelência a líquidos para amostras têxteis e da medição dos ângulos de contacto para a água e óleo. As propriedades térmicas dos compósitos contendo nanopartículas de TiO_2 foram avaliadas por métodos qualitativos e quantitativos, nomeadamente análise sensorial ao toque e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas de análise mais importantes, uma vez que permite a identificação dos grupos funcionais e ligações químicas presentes. Por ser um método simples, rápido e de elevada sensibilidade, é a uma técnica qualitativa ideal para a caracterização estrutural de um composto.⁷⁶

Os princípios teóricos desta técnica baseiam-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria, numa região do espectro eletromagnético que se divide em três regiões distintas: o infravermelho próximo, médio e longínquo. O intervalo mais relevante na identificação de grupos funcionais é a zona do infravermelho-médio, entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A radiação IV pode ser absorvida ou transmitida pela amostra; a sua absorção implica a ocorrência de alterações nos momentos dipolares das moléculas e, conseqüentemente, nos movimentos vibracionais destas. A frequência das vibrações depende das massas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria. Os modos vibracionais de uma molécula envolvem variação do comprimento de ligação química – estiramento – ou variação do ângulo de ligação – deformação.⁷⁷ O espectro de FTIR relaciona então a absorvância, representada geralmente na forma de transmitância, em função da frequência, representado pelo número de onda (cm^{-1}). Este espectro constitui uma impressão digital molecular, existindo regiões específicas características dos vários tipos de grupos funcionais e ligações.⁷⁸

Uma das formas de obtenção de espectros de IV é através do modo de Refletância total atenuada (ATR, Attenuated total reflectance), onde a amostra é colocada em contacto com a

superfície de um cristal ótico, podendo este ser constituído por diversos materiais (selenieto de zinco, diamante, germânio, etc). A radiação de IV proveniente da fonte atravessa o cristal, incidindo várias vezes na superfície da amostra. Quando o ângulo de incidência na interface amostra/cristal excede o ângulo crítico, a reflexão total interna da radiação ocorre, e uma onda evanescente é estabelecida na interface. A interação da amostra com a onda evanescente resulta na absorção da radiação pela amostra, que corresponde ao espectro molecular da mesma.^{18,79}

Neste trabalho, esta técnica foi usada com o objetivo de caracterizar estruturalmente as partículas de SiO₂, antes e após a sua funcionalização com os organosilanos fluorados F₁ e F₂, assim como as nanopartículas de TiO₂, de forma a avaliar o sucesso das diferentes sínteses efetuadas.

2.2 Microscopia Eletrónica

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de análise microestrutural amplamente usada devido à sua capacidade de fornecer vasta informação sobre um dado material, nomeadamente acerca da sua topologia, morfologia, distribuição de fases, estrutura e orientação cristalina. Adicionalmente, uma vez que se encontra frequentemente acoplado a um espectrómetro de raios X (microanálise de raios X, EDS, e Espectroscopia de Eletrões Auger), é possível determinar a composição elementar, assim como identificar fases através da deteção e análise de padrões de difração de eletrões retrodifundidos (EBSD).⁸⁰

O princípio de funcionamento consiste no varrimento sequencial da superfície da amostra por um feixe de eletrões acelerados de uma moderada a elevada energia cinética (0.5 a 30 eV), com cerca de 2 a 10 nm de diâmetro, que é posicionado na amostra por campos eletromagnéticos. A coluna ótica é usada para garantir que os eletrões destinados à amostra são de energia similar e trajetória similar. Os eletrões provenientes deste feixe podem interagir com a amostra através de vários mecanismos: nas interações inelásticas, a energia é transferida para a amostra pelo feixe, enquanto que nas interações elásticas ocorre uma mudança direcional no feixe de eletrões, sem perda de energia. Uma vez que os eletrões sofrem múltiplas interações, a simultânea perda de energia e mudança na sua trajetória resulta num maior volume de interação com a amostra. Os sinais resultantes destas interações terão diferentes profundidades dentro da amostra devido às suas propriedades físicas únicas e energia.⁸⁰

A interação do feixe com a matéria resulta então na emissão de radiação proveniente dos diferentes tipos de choques resultantes: eletrões secundários (ES), provenientes de choques inelásticos entre o feixe e os átomos da última camada, possuindo uma baixa energia

(2 a 5 eV); elétrões retrodifundidos (ER), que resultam de interações elásticas, possuindo uma energia mais elevada que os ES; e os elétrões de Auger e Raios X, que resultam de colisões inelásticas entre o feixe e os átomos das camadas internas da amostra (ionização).^{80,81} Esta informação encontra-se esquematizada na Figura 19. Consequentemente, os ES são originários de zonas mais superficiais da espécie, enquanto que os raios X e elétrões de Auger originam de camadas interiores da amostra. No entanto, os sinais de maior relevância para a formação da imagem são os ES e os ER. Os ES fornecem a imagem topográfica da superfície da amostra, sendo estes responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; os ER fornecem a imagem característica da variação da composição da amostra, revelando informação sobre os diferentes elementos presentes.⁸¹

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM), por sua vez, é uma técnica que permite estudar a estrutura interna de sólidos, mostrando detalhes microestruturais não visualizáveis por SEM. Aqui, os elétrões são ejetados da amostra pela superfície inferior, com uma distribuição e intensidade controladas principalmente pelas leis da difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos da amostra (Figura 19).⁸⁰

Adicionalmente, é possível combinar as duas técnicas anteriores através da microscopia eletrónica de varrimento por transmissão (STEM), onde amostras finas são observadas em modo de transmissão, mas as imagens são formadas pelo varrimento sequencial da amostra pelo feixe de elétrões. Este método oferece a vantagem de ser possível uma análise espectroscópica, como a aquisição de um mapa elementar químico ou espectro EDS.⁸⁰

Neste trabalho, recorreu-se à análise SEM para caracterizar a nível morfológico e elementar algumas das partículas de sílica sintetizadas, antes e após funcionalização, assim como a superfície dos vernizes aditivados com SiO₂ e TiO₂. A análise STEM foi usada para analisar a nível microestrutural as nanopartículas de titânio. Será efetuada ainda uma análise elementar de todos os materiais através de microanálise de raios X.

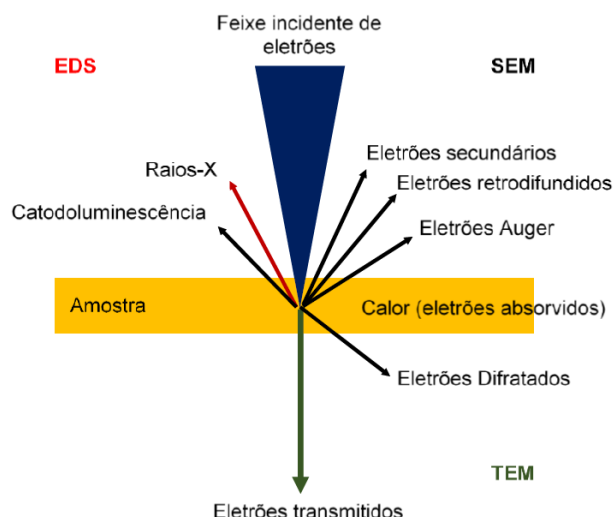


Figura 19. Tipos de radiação emitidos por uma amostra sujeita a um feixe de elétrons (imagem adaptada das referências 18,81).

2.3 Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)

A dispersão dinâmica de luz (DLS), é uma técnica versátil que permite a medição do tamanho de partículas e a sua distribuição em líquidos através da interpretação da dispersão de luz em curtos intervalos de tempo.

Quando as partículas se encontram suspensas num líquido estão sujeitas ao movimento Browniano, que consiste no movimento aleatório destas devido às colisões ocorrentes com o solvente no qual estão dispersas, que por sua vez se move devido à sua energia térmica. Se estas partículas forem sujeitas a um feixe monocromático de um laser, a intensidade da luz dispersa flutuará a uma velocidade que dependerá do tamanho destas: quanto menores forem as partículas, maior será o seu movimento Browniano, uma vez que o solvente será capaz de as mover mais facilmente.^{82,83}

Se as partículas possuírem uma geometria esférica, a relação entre o seu tamanho e a sua velocidade devido ao movimento Browniano será definida pela equação de Stokes-Einstein (5):

$$d_H = \frac{k_B T}{3 \pi \eta D} \quad (5)$$

onde d_H é o diâmetro hidrodinâmico (em nm), T é a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann, η é a viscosidade do solvente e D é o coeficiente de difusão.⁸²

É de notar que o diâmetro hidrodinâmico medido pelo DLS é definido como o tamanho da esfera rígida hipotética que difunde da mesma forma que a partícula que está a ser medida. Na prática, as partículas presentes numa solução não são esféricas, são dinâmicas e

possuem uma camada de hidratação à sua volta. Por este motivo, o diâmetro calculado através das propriedades de difusão da partícula será indicativo do tamanho aparente da partícula solvatada/hidratada.⁸³

Cada amostra medida tem a sua constante de difusão, o que por sua vez produz a sua função de correlação. Esta correlação matemática permite determinar a variação que um sinal sofre ao longo do tempo, através da comparação entre a intensidade deste a um determinado tempo, $I(t)$, e passado alguns microssegundos, $I(t + t')$. Devido ao movimento Browniano das partículas, a função de correlação decai com o tempo de 1 (perfeita correlação entre a intensidade do sinal com o tempo) para 0 (sem correlação). Sob as mesmas condições, esta função decai mais rapidamente para partículas menores, uma vez que estas difundem mais depressa que partículas maiores. Através da correlação entre as flutuações na intensidade da luz dispersa, a constante de difusão pode ser então calculada, permitindo a determinação do diâmetro hidrodinâmico pela equação de Stokes-Einstein.⁸²

2.4 Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X (XRD) é uma técnica importante na caracterização de materiais cristalinos e amorfos. Os raios X consistem em radiação eletromagnética com comprimentos de onda compreendidos entre 10^{-3} e 10 nm. Este tipo de radiação, altamente penetrante na matéria, possui um comprimento de onda comparável ao tamanho dos átomos, pelo que os raios X são capazes de ser difratados pelos átomos periodicamente distribuídos no material sob estudo, revelando o seu arranjo estrutural.⁸⁴

O fenómeno predominante que ocorre quando um feixe incidente de raios X monocromáticos interage com um material é o espalhamento desses raios X dentro do material alvo. Em materiais com uma estrutura regular, os raios X difratados pelos átomos do material podem encontrar-se na mesma fase e interferir construtivamente em várias direções, ou em diferentes fases, dando origem a uma interferência destrutiva.

A difração de raios X em cristais é descrita pela Lei de Bragg (6):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (6)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X usados, d é a distância entre camadas de átomos no cristal, θ é o ângulo entre o feixe de raios X e a camada de átomos e n é um número inteiro positivo.⁸⁴

O esquema presente na Figura 20 ilustra o fenómeno de difração de raios X pelos planos atômicos de um sólido cristalino.

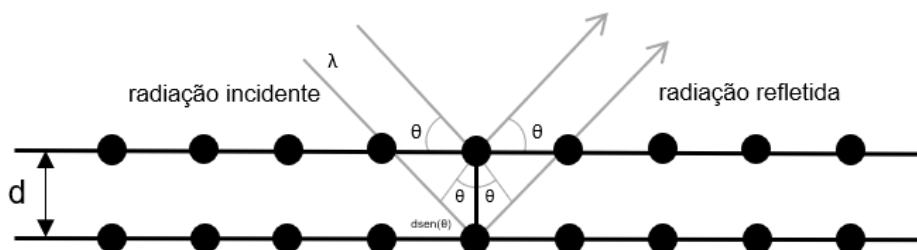


Figura 20. Representação esquemática da difração de raios X de uma radiação incidente, com interferência construtiva dos fótons difratados (adaptado da referência 80).

Segundo esta lei, a interferência construtiva ocorre quando a distância entre camadas é igual a um número inteiro múltiplo do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$). Consequentemente, só se verificarão interferências construtivas para uma série de planos paralelos separados por d (espaço entre camadas atômicas) quando a lei de Bragg for satisfeita, dando origem a picos de difração a um ângulo θ específico. Este ângulo é então determinado pelo espaço entre os planos atômicos existentes no material e quanto maior este for, menor será o espaço entre as camadas atômicas. No entanto, a maioria dos materiais não são cristais isolados ou monocristais, mas sim compostos por muitos cristais pequenos em todas as orientações possíveis, denominados de agregados policristalinos ou pó. Quando um pó com cristais orientados aleatoriamente é colocado sob um feixe de raios X de ângulo variável, todos os possíveis picos de difração serão detetados.⁸⁴

No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para determinar a fase cristalina em que as nanopartículas de TiO_2 estudadas se encontram, anatase ou rutilo, dependendo da temperatura de calcinação.⁵⁹

2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é um método que se baseia na medição da variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada pré-definida (vácuo, inerte, redutora ou oxidante). A quantificação da variação de massa de uma amostra pode ser efetuada de acordo com três métodos: a termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida a uma velocidade constante; a termogravimetria isotérmica, em que a análise é efetuada a temperatura constante; e o aquecimento da amostra de acordo com programas não lineares de temperatura.⁸⁵

Para efetuar este estudo, a amostra é colocada num cadinho, suspenso por um suporte que está ligado a uma balança de elevada sensibilidade, permitindo a deteção de variações de massa muito pequenas. Este conjunto é colocado dentro de um forno de alta temperatura.

Estes resultados são normalmente apresentados na forma de uma curva termogravimétrica, na qual a massa ou variação de massa (eixo das ordenadas) está representada em função da temperatura ou do tempo (eixo das abcissas). Adicionalmente, pode ser apresentada complementarmente a primeira derivada da curva termogravimétrica em função da temperatura ou do tempo, denominada de termogravimetria diferencial.

Esta técnica pode ser utilizada na quantificação da variação de massa de um determinado material como resultado de diferentes reações com a atmosfera que o rodeia e a variação de temperatura, podendo estas estar associadas a processos de degradação, desidratação ou oxidação.⁸⁵

Neste trabalho, esta análise permitiu avaliar a perda de massa com a variação da temperatura associada às partículas de sílica, SiO_2 , e às partículas de sílica funcionalizada com o organosilano fluorado F_1 , $\text{SiO}_2@\text{F}_1$.

2.6 Avaliação das propriedades de repelência dos substratos à água e óleo

Para avaliar o nível de repelência dos substratos à água e o óleo, recorreu-se a dois métodos: medição dos ângulos de contacto para a água e para o óleo, com recurso ao equipamento Theta Basic + Attension, e determinação do grau de repelência a soluções aquosas e a hidrocarbonetos, através da adaptação das normas ISO 23232 e 14419, para têxteis, a substratos poliméricos flexíveis e rígidos^{86,87}.

Tal como foi explicado previamente, a medição dos ângulos de contacto retrata de forma quantitativa a facilidade que o líquido tem de se espalhar numa superfície, de acordo com o regime onde se encontra (a secção 1.2.4.1). Para obter o valor deste, o equipamento recorre à equação de Young (1), que considera o equilíbrio termodinâmico entre o sistema de três interfaces: sólido/líquido (γ_{SL}), líquido/vapor (γ_{LV}) e sólido/vapor (γ_{SV}).⁴³

O teste de repelência é, pelo contrário, um método qualitativo que permite definir um grau de repelência a soluções aquosas ou de hidrocarbonetos, com base na resistência do substrato ao molhamento por líquidos de base água/álcool ou por óleos de cadeia hidrocarbonada variável.

O teste de repelência a soluções aquosas tem por base a norma ISO 23232, "*Textiles – Aqueous liquid repellency – Water/alcohol solution resistance test*".⁸⁶ Os líquidos-padrão usados neste método são misturas de água/2-propanol, com quantidades crescentes de álcool e, por isso, com valores de tensão superficial decrescentes (Tabela 1). O grau de repelência é definido como o número do líquido-padrão testado, com a maior percentagem de álcool, que não sofre espalhamento na superfície. Se após o contacto de 3 gotas (volume

igual a 50 μL) do líquido padrão com a superfície, durante 10 segundos, 2 das 3 gotas permanecem esféricas ou semiesféricas, o substrato passa o teste para esse líquido. Conforme definido na Tabela 1, vão-se testando os vários líquidos-padrão, até que o substrato falhe o teste para um determinado líquido, sendo-lhe atribuído como grau de repelência o número do líquido-padrão imediatamente anterior. Quanto maior for o grau de repelência (numa escala de W a 8) melhor é o carácter repelente do substrato em causa.

Tabela 1. Determinação do grau de repelência a soluções aquosas segundo uma adaptação da norma ISO 23232.⁸⁶

Grau de repelência	Composição líquido-padrão, % (v/v)	Tensão superficial (dynes/cm) a 20 °C
W	100% água	72,8
1	98% água, 2% 2-propanol	59,0
2	95% água, 5% 2-propanol	50,0
3	90% água, 10% 2-propanol	39,0
4	80% água, 20% 2-propanol	32,0
5	70% água, 30% 2-propanol	28,3
6	60% água, 40% 2-propanol	26,6
7	50% água, 50% 2-propanol	25,0
8	40% água, 60% 2-propanol	24,3

O teste de repelência a hidrocarbonetos tem por base a norma ISO 14419, “*Textiles – Oil repellency – Hydrocarbon resistance test*”.⁸⁷ Os hidrocarbonetos aplicados na superfície diferem no tamanho de cadeia carbonada e no valor de tensão superficial, sendo que o grau de repelência aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia carbonada e, conseqüentemente, com a diminuição da tensão superficial. O grau de repelência é definido como o maior número do hidrocarboneto testado, com o menor tamanho de cadeia carbonada, que não sofre espalhamento na superfície polimérica. Se após o contacto de 3 gotas (volume igual a 50 μL) do líquido com a superfície, durante 30 segundos, 2 das 3 gotas permanecem esféricas ou semiesféricas o substrato passa o teste para esse líquido. Vão-se testando os hidrocarbonetos, conforme definido na Tabela 2, até que o substrato falhe o teste para um determinado líquido, sendo-lhe atribuído como grau de repelência o número do último hidrocarboneto líquido testado. Quanto maior for o grau de repelência (numa escala de 0 a 8) melhor é o carácter repelente a óleos do substrato em causa.

Tabela 2. Determinação do grau de repelência a hidrocarbonetos líquidos, segundo uma adaptação da norma ISO 14419.⁸⁷

Grau de repelência	Hidrocarboneto líquido	Tensão superficial (dynes/cm) a 25 °C
0	Nenhum (o teste falha para o Kaydol)	-
1	Kaydol (óleo mineral branco)	31,5
2	65:35 Kaydol: n-hexadecano (em volume)	29,6
3	n-hexadecano	27,3
4	n-tetradecano	26,4
5	n-dodecano	24,7
6	n-decano	23,5
7	n-octano	21,4
8	n-heptano	19,8

2.7 Métodos de avaliação das propriedades térmicas dos vernizes aditivados

2.7.1 Avaliação da percepção térmica: Análise Sensorial ao toque

De acordo com o *Institute of Food Technology*, a análise sensorial pode ser definida como um método científico que evoca, mede, analisa e interpreta respostas de pessoas perante produtos através do uso dos cinco sentidos: visão, olfato, tato, palato e audição.^{88,89} Dos vários setores existentes de produtos consumíveis no mercado, o setor alimentar e de bebidas foi o responsável por grande parte do interesse e desenvolvimento do conceito de análise sensorial, como uma forma predominante de avaliação qualitativa das reações dos consumidores perante determinadas características dos produtos.⁸⁹ O papel da análise sensorial mudou consideravelmente ao longo dos anos, tendo como objetivo inicial a aquisição de dados acerca de um dado produto. No entanto, devido ao sucesso desta ferramenta, esta começou a ser aplicada noutros domínios industriais com o papel de caracterizar a qualidade dos produtos, ajudando a fornecer novos critérios de desenvolvimento de design e estratégia comercial.⁸⁸

Existem dois tipos de análise sensorial: subjetiva e objetiva. Este tipo de análise é, por natureza, bastante subjetiva, devido ao elevado número de variáveis a que a interpretação de cada analista está sujeita. Esta variabilidade permite avaliar um dado produto em condições reais de consumidor. No entanto, é também possível obter resultados mais objetivos

recorrendo a um painel de analistas treinados para avaliar determinadas propriedades num material, de acordo com o objetivo pretendido. A combinação destes dois tipos de análise permite, por um lado, avaliar a perceção do consumidor quanto às qualidades e defeitos de um produto e, por outro, relacionar os resultados da análise sensorial com as propriedades físico-químicas do produto.⁸⁸

Para que a análise sensorial seja bem-sucedida é necessário que sejam estabelecidos objetivos claros e delineadas estratégias robustas para que estes sejam atingidos. Uma das formas de garantir isto é através do uso de um painel de analistas com o apropriado treino sensorial, assim como o uso de ferramentas de análise estatística.⁸⁸

O tato é importante na interação consumidor-produto em função de fatores como conforto, nível de satisfação e preferências, uma vez que cada material induz uma perceção que é singular para cada consumidor, dependendo das suas propriedades.⁶⁶

Atualmente, de acordo com a pesquisa efetuada, não existem métodos padronizados de análise ao toque nem quadros de referência teóricos universais que permitam classificar claramente a sensação térmica obtida para vários materiais.⁶⁶ Uma das formas disponíveis para a avaliação da perceção térmica ao toque é através de um grupo de voluntários que utilizam a ponta dos dedos para quantificar a sensação de calor ou frio. Por vezes, esta quantificação é feita de acordo com escalas de referências desenvolvidas pelo grupo de investigação ou entidade que conduz a análise sensorial. Por exemplo, o estudo conduzido por Sarda *et al.*⁹⁰, avaliou a perceção térmica de diferentes tipos de materiais utilizados na indústria automóvel recorrendo a um painel de especialistas, tendo a estes sido atribuído uma classificação numa escala de materiais de referência de 1 a 100. A análise sensorial consistiu na descrição do nível de sensação de frio ou quente durante um contacto de três segundos com a amostra, tendo o voluntário que colocar previamente ao teste os dedos sobre uma placa de madeira durante 10 segundos. Noutro exemplo, Jones *et al.*⁹¹ desenvolveu um suporte com dois compartimentos separados onde os materiais a avaliar eram colocados. A metodologia de avaliação consistiu em inserir os dedos da mão esquerda e direita simultaneamente através das entradas dos diferentes compartimentos, de forma a classificar qual o material que conferia a sensação mais quente ao toque.

Com base em trabalhos de investigação previamente desenvolvidos no CeNTI⁶⁶, a análise sensorial dos vernizes aditivados com NPs de TiO₂ foi conduzida através da comparação entre amostras aos pares, recorrendo ao toque com a palma da mão, de forma a classificar qual das amostras conferia a sensação mais fria.

2.7.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O princípio desta técnica é baseado na caracterização de eventos físicos e químicos pela medição da diferença no fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência (geralmente uma cápsula vazia), como função direta do tempo ou da temperatura, em condições idênticas de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controladas, mantendo assim entre estas uma diferença de temperaturas aproximadamente nula.⁹²

As curvas de DSC são traçadas em função do tempo ou da temperatura, a uma velocidade constante de aquecimento. Através das medições efetuadas é possível quantificar as alterações que ocorrem na amostra e a que temperatura, permitindo a caracterização de um dado material em termos de capacidade calorífica específica (C_p), condutividade térmica (k), temperatura de fusão (T_f) e cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c), transição vítrea (T_g), entre outros.⁹²

O desempenho do DSC depende de diversos fatores, tais como a velocidade de varrimento, a atmosfera, o tamanho da amostra e o tipo de cápsulas usadas na análise. Este método possui várias vantagens, nomeadamente a necessidade de uma pequena quantidade de material para executar a análise e a fácil preparação das amostras, o que possibilita uma análise relativamente rápida e simples.⁹³

Na secção 1.3.2.2 foi estabelecido que as propriedades térmicas que estão mais relacionadas com o toque frio são a condutividade térmica (k) e a capacidade calorífica específica (C_p). Consequentemente, foi determinado a c_p dos vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO_2 por DSC convencional. Para tal, o material em questão é submetido a um programa de temperatura linear no DSC, onde o fluxo de calor na amostra é proporcional ao seu C_p instantâneo. O fluxo de calor medido por um DSC é dado pela seguinte equação (7)⁹⁴:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dT}{dt} \times \frac{dH}{dT} \quad (7)$$

onde, $\frac{dH}{dt}$ é o fluxo de calor medido, $\frac{dT}{dt}$ é a velocidade de varrimento e $\frac{dH}{dT}$ é a capacidade calorífica.

No caso da norma ISO 11357-4, para a determinação da capacidade calorífica de materiais, são comparados os sinais de fluxo de calor obtidos por DSC para a amostra e para um padrão de calibração de C_p conhecido, geralmente a safira.⁹⁵ Ambas as curvas são corrigidas através de uma linha de base, ou seja, o sinal de fluxo de calor obtido por DSC, para condições experimentais idênticas, mas com a colocação de cápsulas vazias tanto no

forno de amostra como no de referência. Em cada uma das três análises, o programa de aquecimento consiste num período isotérmico, seguido de uma rampa de aquecimento e novamente um período isotérmico.^{92,94} Após a determinação da linha de base e a análise de calibração, pode proceder-se à análise da amostra.

Assim, diferença de amplitude entre o fluxo de calor obtido para a curva da amostra e o fluxo de calor obtido para o recipiente vazio é dividido pela velocidade de varrimento e pela massa da amostra, tendo como referência o padrão de calibração de safira. O C_p da amostra pode ser então calculado da seguinte forma (8)^{94,95}:

$$C_{p,amostra} = \frac{m_{padrão}}{m_{amostra}} \times \frac{\varphi_{amostra}(T) - \varphi_0(T)}{\varphi_{padrão}(T) - \varphi_0(T)} \times C_{p,padrão} \quad (8)$$

onde $C_{p,amostra}$ e $C_{p,padrão}$ representam a capacidade calorífica específica da amostra e do padrão; $m_{amostra}$ e $m_{padrão}$ representam a massa da amostra e do padrão; $\varphi_{amostra}$, $\varphi_{padrão}$ e φ_0 representam o sinal obtido por DSC para a taxa de fluxo de calor da amostra, padrão e da linha de base, respetivamente.

Capítulo 3. Parte Experimental

3.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes e solventes foram usados sem purificação adicional. Para a síntese e funcionalização das partículas de SiO_2 recorreu-se a tetraetoxisilano como precursor alcóxido de silício (TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich), ao amoníaco como catalisador (solução aquosa 28,0 % - 30,0 %, Sigma-Aldrich) e aos organosilanos F_1 (Dynasylan F 8261, Evonik) e F_2 (95 %, ABCR) como agentes funcionalizantes. Para ajustes de pH, recorreu-se a ácido acético (99,99 %, VWR Chemicals). Nas diferentes sínteses das partículas de TiO_2 recorreu-se a tetraisopropóxido de titânio (TTIP, 97 %, Sigma-Aldrich) como precursor de titânio, e 2-propanol como cossolvente (99,99 %, VWR Chemicals). O etanol absoluto de fermentação utilizado em ambas as sínteses como cossolvente e nas lavagens das partículas de SiO_2 foi adquirido à AGA – Álcool e Géneros Alimentares, S.A.. A água ultrapura utilizada nas sínteses foi obtida através de um sistema de purificação de água Millipore (resistividade 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ a 25 °C, Synergy). As nanopartículas de dióxido de titânio comerciais (nano pó de 21 nm, 99,5 %) aditivadas aos vernizes foram obtidas na Sigma-Aldrich.

Para a aditivção dos vernizes com as diferentes partículas, recorreu-se a resina de base de poliuretano (Highgloss clearcoat 460-LNa), a um endurecedor (Hardener 450) e a um diluente da ALEXIT, provenientes da Mankiewicz Gebr. & Co. (GmbH & Co. KG). Estes vernizes foram aplicados em placas poliméricas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), moldadas por processos de injeção no âmbito de projetos da empresa.

Os óleos utilizados na medição das propriedades oleofóbicas das partículas de SiO_2 foram adquiridos na Sigma-Aldrich, assim como o 1-propanol (> 99,80 %). A medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas efetuou-se primariamente em Polietileno Tereftalato, PET, proveniente da Sono Alcore.

3.2 Síntese de partículas de SiO_2

A síntese das partículas de dióxido de silício baseou-se no método de Stöber e foi iniciada recorrendo à metodologia desenvolvida por Gao *et al.*⁹⁶ As reações de hidrólise e condensação do precursor alcóxido tetraetoxisilano (TEOS) foram realizadas em meio alcoólico, tendo-se usado como catalisador o amoníaco, de acordo com o seguinte protocolo: num balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 166 mL de etanol, 16 mL de amoníaco e 6 mL de água ultrapura, sob agitação. Quando a solução sob refluxo atingiu os 60 °C, 12 mL de TEOS foram adicionados ao meio reacional (estequiometria molar $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ igual a 1:53:7:7). O tempo de reação foi de 2 h.

A funcionalização das partículas de dióxido de silício obtidas consoante o protocolo anterior baseou-se no trabalho de Pereira *et al.*⁹⁷, tendo esta sido iniciada com uma razão molar de TEOS:F₁ igual a 1:2. Foram efetuadas várias alterações ao protocolo inicial de forma a otimizar a reação de funcionalização das partículas de SiO₂, pelo que estas abordagens serão divididas de acordo com o momento de adição do organosilano fluorado destinado a funcionalizar as partículas. Estes métodos de funcionalização foram realizados em paralelo e podem dividir-se em *post-grafting* e co-condensação.

3.2.1 Funcionalização pelo método de *post-grafting*

A funcionalização das partículas de SiO₂ foi efetuada por *post-grafting* recorrendo a dois organosilanos fluorados, F₁ e F₂. Tal como foi referido anteriormente, este método baseia-se na adição do organosilano fluorado após um determinado tempo de reação do precursor alcóxido. As diferentes abordagens de síntese utilizadas para cada um deles encontram-se descritas nas secções seguintes.

3.2.1.1 Funcionalização com F₁

Para a funcionalização das partículas de SiO₂, e de modo a otimizar as suas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, foram testadas várias sínteses, que tiveram por base os trabalhos referidos anteriormente. Foram testadas diferentes condições, nomeadamente no que diz respeito às razões molares dos vários reagentes ou ao tempo de funcionalização com o organosilano, tal como apresentado na Tabela 3. Adicionalmente, a partir da síntese 6, as reações foram efetuadas com o dobro do volume, de forma a estudar o efeito que este fator teria nas características finais das partículas, e conseqüentemente da potencialidade que este protocolo poderia ter a nível semi-industrial. Esta síntese foi efetuada três vezes.

É de notar que da síntese 1 à 8 o organosilano fluorado F₁ foi adicionado tal como foi recebido, ao contrário da abordagem 9, onde foi pré-hidrolisado de acordo com o seguinte protocolo⁹⁸: num gobelé de 100 mL foram adicionados 20 mL de etanol, 4 mL de água ultrapura e 3 mL de F₁, tendo o pH da solução sido ajustado para o intervalo 4-5 através da adição de algumas gotas de ácido acético. A solução foi deixada em agitação durante 4h, tendo sido seguidamente adicionada gota a gota à dispersão contendo as partículas de sílica, de forma a proceder à sua funcionalização.

No final de cada síntese, as partículas obtidas foram centrifugadas, tendo posteriormente sido efetuadas três lavagens com etanol. Todas as lavagens foram intercaladas com centrifugação a 9000 rpm durante 15 minutos, com exceção da suspensão final que se manteve em etanol.

Tabela 3. Otimização da funcionalização das partículas de sílica com o organossilano fluorado F₁.

Síntese	Designação	TEOS/ mL / mol	EtOH/ mL / mol	Água/ mL / mol	NH ₃ / mL / mol	F ₁ / mL / mol	Razões molares	Tempo	Tempo de
							TEOS:EtOH:NH ₃ :H ₂ O:F ₁	de reação TEOS/ h	reação F ₁ / h
1	SiO ₂ @F1_1	12	166	6	16	4	1:53:7:7:0,2	1	1
		0,054	2,8	0,40	0,38	0,011		2	1, 2, 5
2	SiO ₂ @F1_2	12	166	6	16	2	1:53:7:7:0,1	1	1, 3, 4
		0,054	2,84	0,40	0,38	0,0054			
3	SiO ₂ @F1_3	12	166	45	16	1,5	1:53:7:52:0,07	1	1
		0,054	2,84	2,8	0,38	0,0038			
4	SiO ₂ @F1_4	12	166	22,5	16	1,5	1:53:7:26:0,07	1	1
		0,054	2,84	1,4	0,38	0,0038			
5	SiO ₂ @F1_5	12	166	22,5	8	1,5	1:53:3.5:26:0,07	1	1
		0,054	2,84	1,4	0,2	0,0038			
6	SiO ₂ @F1_6	24	332	90	16	3	1:53:7:52:0,07	1	1, 2, 3, 4, 5, 6
		0,107	5,7	5,6	0,38	0,008			
7	SiO ₂ @F1_7	24	332	90	16	8,3	1:53:7:52:0,2	1	3
		0,107	5,7	5,6	0,38	0,021			
8	SiO ₂ @F1_8	24	332	90	16	1,5	1:53:7:52:0,035	1	3
		0,107	5,7	5,6	0,38	0,0038			
9	SiO ₂ @F1_9	-	20	4	-	3	1:53:7:52:0,07	-	4
		24	332	90	16	-			
		0,107	5,7	5,6	0,38	0,008			

3.2.1.2 Funcionalização com F₂

Com base na síntese otimizada previamente com o organosilano fluorado F₁, procedeu-se à funcionalização das partículas de sílica com o organosilano F₂ recorrendo ao protocolo da abordagem 8: Num balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 332 mL de etanol, 32 mL de amoníaco e 90 mL de água ultrapura, sob agitação. Quando a solução sob refluxo atingiu os 60 °C, 24 mL de TEOS foram adicionados ao meio reacional. O tempo de reação do precursor foi cerca de 1 h, tendo-se adicionado seguidamente 1 mL de F₂ (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₂ igual a 1:53:7:52:0,035). O tempo de funcionalização das partículas de sílica foi de 3 h. No final da reação as partículas obtidas foram centrifugadas a 9000 rpm durante 15 minutos, tendo sido efetuadas três lavagens destas com etanol.

3.2.2 Funcionalização pelo método da co-condensação

Foram testadas duas sínteses recorrendo ao método da co-condensação, tendo estas por base a síntese inicial reportada previamente.

Síntese 1: Num balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 166 mL de etanol, 16 mL de amoníaco e 6 mL de água ultrapura, sob agitação. Quando a solução sob refluxo atingiu os 60 °C, 12 mL de TEOS e 4 mL de organosilano foram adicionados ao meio reacional (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:7:0,2). O tempo de reação foi de 2 h, 5 h e 16 h.

Síntese 2: Aumento da quantidade de água adicionada para o dobro e diminuição da quantidade de F₁ adicionado para 1,5 mL, em relação ao protocolo da abordagem 1 (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:52:0,07). O tempo de reação testado foi de 2 h e 16 h.

3.3 Síntese de partículas de TiO₂

A síntese das partículas de dióxido de titânio pelo método sol-gel foi realizada recorrendo à metodologia desenvolvida por Addamo *et al.*⁹⁹ As reações de hidrólise e condensação do precursor tetraisoproóxido de titânio (TTIP) foram realizadas em meio alcoólico, seguindo duas abordagens diferentes:

Abordagem 1: Num gobelé de 250 mL preparou-se uma solução de 20 mL de TTIP, 120 mL de 2-propanol e 6 mL de água desionizada (razão molar TTIP:2-propanol:H₂O igual a 1:15:3).

A mistura reacional foi deixada em agitação à temperatura ambiente durante 1 h. Seguiu-se a filtração a pressão reduzida do sólido e a sua consequente lavagem com água. A amostra foi seca numa estufa a 80 °C e calcinada num forno elétrico (ACOS GRAF, Modelo EB50) equipado com um programador automático de variação de temperatura (BENTRUP TC88), de acordo com um dos seguintes programas de temperaturas: i) aquecimento durante 50 min até atingir 450 °C, seguido de um patamar de temperatura constante a 450 °C durante 300 min (TiO₂ 1 (T_{Calc} = 450 °C)); ii) aquecimento durante 50 min até atingir 650 °C, seguido de um patamar de temperatura constante a 650 °C durante 300 min (TiO₂ 1 (T_{Calc} = 650 °C)).

Abordagem 2: Num balão de 250 mL preparou-se uma solução de 10 mL de TTIP, 11 mL de etanol e 130 mL de água (razão molar TTIP:etanol:H₂O igual a 1:2:76). A mistura reacional foi deixada em agitação durante 5 h a 60 °C com refluxo. Seguiu-se a filtração a pressão reduzida do sólido e a sua consequente lavagem com água. A amostra foi seca numa estufa a 80 °C e calcinada num forno de acordo com o seguinte programa de temperatura: aquecimento durante 50 min até atingir 450 °C e manter a 450 °C durante 300 min (TiO₂ 2 (T_{Calc} = 450 °C)).

3.4 Caracterização estrutural, morfológica e térmica

Os materiais preparados foram caracterizados recorrendo à seguinte instrumentação e parâmetros operacionais:

FTIR-ATR: Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em modo de refletância total atenuada. Para caracterizar os materiais de sílica, recorreu-se a um espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 Series de cristal diamante/seleneto de zinco com um acessório de ATR e do *software* Spectrum 10.4.00.0190. Foram efetuados 8 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros de infravermelho dos materiais de titânio foram obtidos na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), através de um espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Two de cristal diamante com um acessório de ATR e do *software* Spectrum 10.5.3. Foram efetuados 4 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

DLS: O diâmetro das partículas e o seu índice de polidispersão foi medido recorrendo à dispersão dinâmica de luz, através do equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern e ao *software* Zetasizer 7.12, tendo estas medições sido efetuadas em células descartáveis. As partículas foram dispersas em etanol e submetidas a agitação por via de ultrassons (J.P. Selecta) durante pelo menos 30 minutos antes da análise.

SEM-EDS: As imagens de SEM, assim como os espectros EDS, foram adquiridos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um Microscópio Eletrónico de Varrimento, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X (EDS) e sistema de Detecção e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodifundidos (EBSD): Quanta 400FEG ESEM, de marca EDAX e modelo Genesis X4M. As amostras de sílica foram revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica (*sputtering*), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater. Parte dos espectros de EDS foram adquiridos nos Serviços de Caracterização e Materiais (SEMAT) da Universidade do Minho, recorrendo a um Microscópio Eletrónico de Varrimento com um sistema integrado de EDS/ EBSD: Nova NanoSEM 200 de marca EDAX e modelo Pegasus X4M.

STEM: As imagens de STEM foram obtidas nos Serviços de Caracterização e Materiais da Universidade do Minho (SEMAT), recorrendo a um Microscópio Eletrónico de Varrimento em modo de eletrões transmitidos com um sistema integrado de EDS/ EBSD: Nova NanoSEM 200 de marca EDAX e modelo Pegasus X4M.

XRD: Os materiais de titânio sintetizados foram caracterizados através de difração de raios X (XRD) em pó, de forma a identificar a sua fase cristalina. Estes estudos foram realizados nos Serviços de Caracterização e Materiais (SEMAT) da Universidade do Minho, utilizando um sistema de difração em altos ângulos e reflectometria de alta resolução Bruker D8 Discover com radiação Cu K α e varrimento a 2 θ a uma velocidade de 0,02 $^\circ$ /s.

TGA: As análises termogravimétricas dos materiais de sílica foram efetuadas em cadinhos de cerâmica num sistema de termoanálise Perkin Elmer, de modelo Thermogravimetric Analyser Pyris 1, usando o *software* Start Pyris. Foi definida uma velocidade de varrimento de 20 $^\circ$ C/min num intervalo da temperatura ambiente até 850 $^\circ$ C, em atmosfera inerte. A análise de variação de massa foi levada a cabo recorrendo à norma ISO 11358:1997(E) "*Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – General principles*".¹⁰⁰

3.5 Aditivação de vernizes e aplicação a substratos poliméricos

3.5.1 Materiais de SiO₂

As partículas SiO₂@F1_6 e SiO₂@F1_8 foram incorporadas num verniz de base de poliuretano, tendo os vernizes aditivados sido aplicados em substratos poliméricos de ABS. O verniz é constituído por três componentes: resina de poliuretano, endurecedor e diluente. A preparação destes consistiu na mistura da resina com o endurecedor na razão de 3:1 (m/m),

seguida da adição de 30 % de diluente relativamente à resina. Para proceder à cura, o verniz foi deixado em repouso durante 15 minutos à temperatura ambiente (*flash-off time*), seguido de uma cura térmica na estufa a 80 °C (Binder). Este verniz foi aplicado nos substratos recorrendo ao método de *spray coating*, utilizando uma pistola de ar comprimido com bico de pulverização de diâmetro 1,3 ou de 1,5 mm (Rong Peng) e uma pressão de 3,5 bar, a uma distância de aproximadamente 10 cm (Figura 21).



Figura 21. Ilustração da aplicação dos vernizes aditivados a substratos poliméricos de ABS por *spray coating*.

Para a incorporação das partículas neste verniz foram testados os seguintes métodos (esquematizados na Figura 22):

Mixed Coating: Incorporação das partículas SiO₂@F1_6 no verniz, sob a forma de dispersão em etanol com uma concentração de 10 g/L. Foram realizadas três misturas a 5 %, 10 % e 20 % (% m/m em relação ao verniz) da dispersão de partículas de SiO₂@F1. As dispersões de partículas em etanol e verniz foram homogeneizadas recorrendo a um agitador mecânico (CAT Unidrive X 1000D). Foram aplicadas 3 *crosscoats* nas placas de ABS, onde uma *crosscoat* equivale a uma primeira camada aplicada da esquerda para a direita e uma segunda camada aplicada da direita para a esquerda. Foram efetuadas também três aplicações de controlo de verniz com a mesma percentagem de etanol de cada mistura.

Top Coating: Aplicação do verniz como *bottom coat*, seguido da aplicação das partículas SiO₂@F1_6 e SiO₂@F1_8 dispersas em etanol com diferentes concentrações como *top coat* (5 *crosscoats*), 5 minutos após a aplicação da *bottom coat*, para que estas fiquem imobilizadas

no verniz. As concentrações testadas foram de 10 g/L, 20 g/L e 30 g/L. O verniz foi aplicado com a pistola de 1,5 mm, sendo que a dispersão de partículas foi aplicada com uma pistola de 1,3 mm, de forma a obter uma camada homogénea de partículas na superfície do verniz, visto que a dispersão em etanol é bastante menos viscosa por comparação e tem tendência a ser arrastada devido à pressão do ar expelido pela pistola. As restantes condições foram mantidas.

Sandwich Coating: Aplicação do verniz como *bottom coat* (3 *crosscoats*) e como *top coat* (1 *crosscoat*), sendo que as partículas $\text{SiO}_2@F1_6$ foram aplicadas como uma camada intermédia com uma concentração de 10 g/L (5 *crosscoats*). As restantes condições foram mantidas em relação à abordagem anterior.

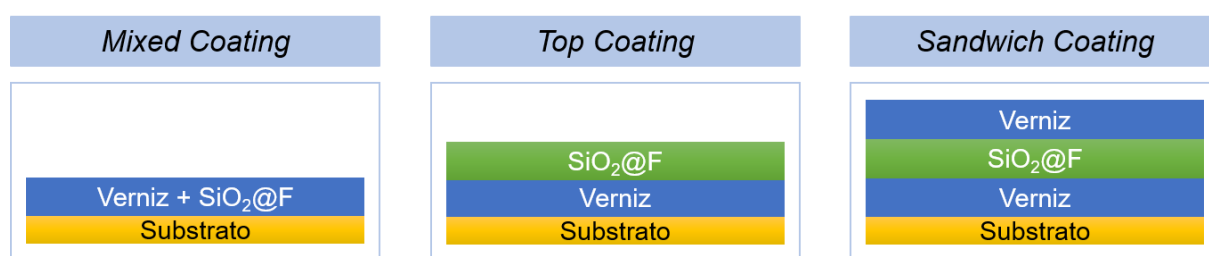


Figura 22. Esquematização dos métodos de aditivação do verniz com as partículas de SiO_2 funcionalizadas.

3.5.2 Materiais de TiO_2

Recorrendo ao mesmo tipo de verniz utilizado anteriormente, as nanopartículas de TiO_2 comerciais e provenientes das sínteses efetuadas foram adicionadas ao verniz sob a forma de pó a 2,5 % e 4 % (m/m). Estas misturas foram homogeneizadas recorrendo a um agitador mecânico a 15 000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Todos os vernizes foram posteriormente aplicados nos substratos poliméricos de ABS por *spray coating*, utilizando uma pistola de ar comprimido com bico de pulverização de diâmetro 1,5 mm e uma pressão de 3,5 bar.

3.6 Caracterização e avaliação das propriedades de dispersões e vernizes aditivados

De forma a selecionar as partículas de sílica mais apropriadas para a aditivação dos vernizes, efetuaram-se estudos preliminares para avaliar algumas das suas propriedades. As propriedades das dispersões de sílica e dos respetivos vernizes aditivados foram

caracterizadas. Foi também efetuada uma avaliação das propriedades dos vernizes aditivados com TiO_2 .

Propriedades de repelência

As dispersões dos materiais de sílica foram depositadas em substratos de polietileno tereftalato (PET) recorrendo à barra de Meyer a 200 μm (Elcometer 3520 Baker Film Applicator). Este modo de aplicação de revestimentos consiste na deposição do material numa das extremidades do substrato, efetuando a passagem deste ao longo do substrato com recurso a uma barra numa determinada espessura (Figura 23). Através deste método foi possível avaliar as propriedades de repelência das partículas antes da sua aditivção aos vernizes.

O desempenho em termos do nível de repelência à água e ao óleo das dispersões dos materiais de sílica em etanol e dos vernizes aditivados foi avaliado recorrendo ao medidor de ângulos de contacto Theta Basic + Attension e ao software OneAttension, no programa Sessile Drop Experiment, onde uma gota de 3 μL é doseada por um sistema contendo uma seringa (Hamilton), um tubo (Biolin Scientific) e uma agulha, e colocada no substrato manualmente, sendo estes passos monitorizados por meio da câmara CCD, havendo assim o registo digital da gota sobre a superfície e a sua variação com o tempo. Geralmente, são efetuadas 5 a 6 deposições por substrato, sendo calculada a média destas e o seu respetivo desvio-padrão.

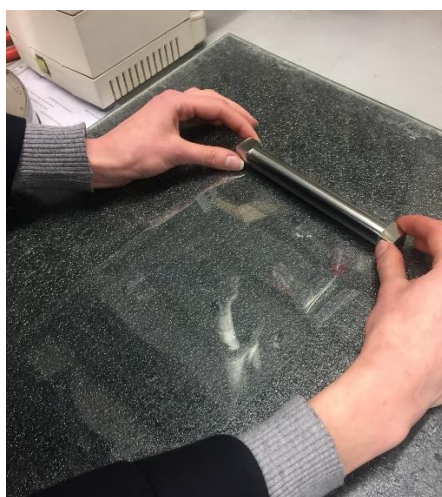


Figura 23. Método de aplicação das dispersões das partículas de sílica em substratos de PET, com recurso à barra de Meyer, para determinação da sua hidro- e oleofobicidade.

Capacidade calorífica específica

Para a determinação da capacidade calorífica específica, C_p , dos vernizes aditivados com TiO_2 a 4 % recorreu-se ao equipamento Diamond DSC de compensação de potência (Perkin Elmer), com um controlador de temperatura (ILP), em atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min. A determinação de C_p foi efetuada segundo a metodologia normalizada ISO 11357-4, "*Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)*".⁹⁵ Para a realização das análises, cada verniz foi colocado numa cápsula de alumínio cilíndrica com 40 μL de capacidade e curado termicamente, tendo sido efetuadas três réplicas. Cada amostra deveria conter uma massa entre 5 a 100 mg, preferencialmente entre 20 a 40 mg. O equipamento foi devidamente calibrado através da realização da linha de base com cápsulas vazias nos dois suportes do forno. De seguida, a amostra a analisar foi colocada no suporte esquerdo do forno, contendo o suporte direito uma cápsula vazia como amostra de referência. O programa de temperatura para a calibração (1 – 4) e determinação do C_p (5 – 7) consistiu em:

1. Isotérmica a 0 °C, durante 1 minuto;
2. Aquecimento até 50 °C, a uma velocidade de varrimento de 60 °C/minuto;
3. Isotérmica a 50 °C;
4. Arrefecimento até 0 °C, a uma velocidade de varrimento de 60 °C/minuto;
5. Isotérmica a 0 °C, durante 2 minutos;
6. Aquecimento até 50 °C, a uma velocidade de varrimento de 10 °C/minuto;
7. Isotérmica a 50 °C, durante 2 minutos.

Análise sensorial ao toque

No âmbito de averiguar a diferença de perceção térmica entre as amostras através do toque foram efetuados estudos discriminativos com recurso a um conjunto de voluntários. Para garantir a estabilidade das amostras, estas foram sempre acondicionadas no local onde decorreram os ensaios durante pelo menos meia hora. De modo a manter as condições de análise constantes, foi feito um controlo da temperatura e da humidade do local de forma a que a temperatura se situasse entre 20 e 22 °C e a humidade entre 45 e 55 %. Estes estudos foram conduzidos recorrendo a um intervalo de 18 a 20 voluntários do CeNTI, do sexo feminino e masculino. Para efetuar a análise comparativa das amostras, o voluntário avaliou um par de amostras de cada vez. Para a avaliação, o voluntário colocava a palma da mão numa das superfícies a avaliar durante aproximadamente 5 segundos, esperando cerca de 2 segundos antes de colocar a palma na amostra seguinte, classificando qual transmitia a sensação mais fria ao toque (Figura 24). Foi efetuada a comparação entre os vernizes

aditivados com as mesmas nanopartículas de TiO_2 a 2,5 % e 4 % com o controlo, assim como entre si. Adicionalmente, também foram comparados vernizes aditivados com diferentes nanopartículas de TiO_2 , obtidas em condições distintas. De forma a não afetar a capacidade de perceção dos voluntários, foi dado um período de relaxamento de 30 segundos a cada três comparações efetuadas, permitindo assim também que as amostras dissipem algum do calor acumulado ao toque.

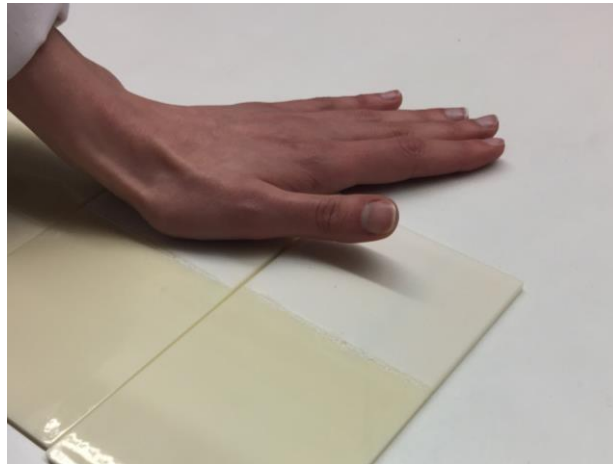


Figura 24. Análise sensorial o toque dos vernizes aditivados com nanopartículas de dióxido de titânio.

Resistência mecânica

A resistência mecânica dos vernizes aditivados com as partículas de $\text{SiO}_2@F1_6$, $\text{SiO}_2@F1_8$ e TiO_2 foi determinada recorrendo a testes de abrasão, efetuados pelo equipamento IULTCS Rubbing Fastness Tester TF414, de acordo com uma adaptação da norma ISO 11640 – “*Leather – tests for colour fastness – Colour fastness to cycles of to-and-from rubbing*”.¹⁰¹ Neste caso específico, o princípio da análise consiste na fricção entre o revestimento em questão e porções de lixa sob uma dada pressão, para um dado número de movimentos para a frente e para trás, também denominados de ciclos. A amostra é colocada num suporte plano horizontal e fixada, deixando a secção para teste exposta. De seguida, o braço que contem a porção de lixa (granulação 600), é colocado em contacto com a secção, e o número de ciclos é programado no equipamento. Aqui, os vernizes foram submetidos a um diferente número de ciclos de abrasão (10, 20 e 50). Na Figura 25 encontra-se o equipamento utilizado para levar a cabo este tipo de testes.



Figura 25. Tipo de equipamento utilizado para levar a cabo testes de abrasão de acordo com ao método descrito.^{101,102}

Capítulo 4. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos materiais de SiO₂ para a aditivação de vernizes

Nas seguintes secções encontram-se sumarizados os resultados obtidos relativamente à síntese de partículas de sílica e a sua funcionalização com dois organosilanos fluorados, F_1 e F_2 . A metodologia adotada para este efeito baseia-se no processo sol-gel, mais especificamente no método de Stöber, que consiste na hidrólise e condensação de um precursor de sílica numa solução de água e álcool com recurso a um catalisador básico. Este método, originalmente desenvolvido por Stöber em 1968, tornou-se bastante relevante devido à possibilidade de sintetizar partículas com diâmetros e morfologias controláveis, assim como a consequente incorporação de diversos organosilanos na sua superfície de acordo com as propriedades desejáveis para uma determinada aplicação.^{9,27} Adicionalmente, este método possui várias vantagens a nível de produção, nomeadamente condições de síntese suaves, recorrendo a baixas temperaturas e ao uso de catalisadores básicos mas evitando simultaneamente condições de pH extremas, assim como a possibilidade de alcançar materiais versáteis e de elevada pureza através de protocolos simples, adaptáveis a nível industrial. No entanto, é de notar também algumas limitações, como a necessidade de tempos de síntese maiores, assim como o elevado custo de alguns precursores alcóxido.^{30,49}

4.1 Funcionalização pelo método de *post-grafting*

Tal como já foi mencionado previamente, a funcionalização pelo método *post-grafting* consiste na adição do organosilano fluorado após um determinado tempo de reação do precursor de sílica, ou seja, após a formação das partículas de sílica em questão.^{38,40} As partículas de sílica possuem tipicamente um carácter hidro- e oleofílico, sendo possível modificar estas propriedades através da incorporação de organosilanos com carácter hidro-/oleofóbico na sua superfície.^{49,50} Com este objetivo em mente selecionaram-se dois organosilanos fluorados, F_1 e F_2 , para a sua funcionalização, onde a cadeia fluorada de F_1 é superior a F_2 em 4 unidades de CF_2 . Os materiais funcionais baseados em flúor têm sido alvo de muito estudo, uma vez que são capazes de produzir alterações a nível do carácter hidro-/oleofílico de um material, particularmente através da sua incorporação pelo método sol-gel, causando assim uma diminuição na energia de superfície e na tensão superficial do substrato onde são aplicados.⁵⁰

4.1.1 Funcionalização com o organosilano F_1

Síntese 1

O protocolo de síntese adaptado do trabalho de Gao *et al.*⁹⁶ foi iniciado com o tempo de reação do precursor alcóxido TEOS de 1 h, seguido da funcionalização das partículas de

SiO₂ formadas com o organosilano F₁ durante 1 h, adaptado do estudo de Pereira *et al.*⁹⁷ (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:7:0,2)

Durante a reação, foi efetuado um estudo do diâmetro hidrodinâmico das partículas, antes e após a adição do organosilano F₁, recorrendo à técnica de DLS (Tabela 4). O diâmetro das partículas variou entre 260 e 320 nm, verificando-se geralmente um aumento de diâmetro após a funcionalização. O diâmetro das partículas de SiO₂ é superior ao observado no artigo base desta síntese⁹⁶, podendo isto estar associado à variabilidade do método de síntese.

Tabela 4. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 1.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm ± σ	Média PDI ± σ
SiO₂ 1 h	282 ± 3	0,042 ± 0,035
1 h após adição de F₁	295 ± 1	0,03 ± 0,01
SiO₂ 2 h	263 ± 5	0,02 ± 0,01
1 h após adição F₁	255 ± 2	0,04 ± 0,02
2 h após adição de F₁	289 ± 1	0,05 ± 0,03
5 h após adição F₁	281 ± 3	0,03 ± 0,02
SiO₂ 4 h	311 ± 4	0,03 ± 0,01
1 h após adição F₁	322 ± 4	0,07 ± 0,02
2 h após adição F₁	319 ± 2	0,020 ± 0,008

No final da reação, verificou-se a existência de duas fases distintas, uma sob a forma de pó e outra de gel muito viscoso como depósito, ambos com coloração branca (Figura 26 (a)). Colocou-se a hipótese de que tal poderia ser devido a um tempo insuficiente de reação de TEOS ou de F₁, pelo que a funcionalização seria incompleta, possivelmente criando produtos secundários. Como tal, estudou-se a influência que o tempo reacional, antes e/ou depois da adição do organosilano ao sistema, teria na formação deste depósito. Verificou-se uma diminuição no depósito com o aumento do tempo de reação do precursor alcóxido de silício de 1 h para 2 h (Figura 26 (b)), tendo este desaparecido com o aumento para 4 h. No entanto, foi possível observar duas fases após as centrifugações e lavagens do sólido obtido, assim como após a sua secagem sob mistura, o que sugere a formação de uma mistura de produtos com diferentes características (Figura 26 (c)).

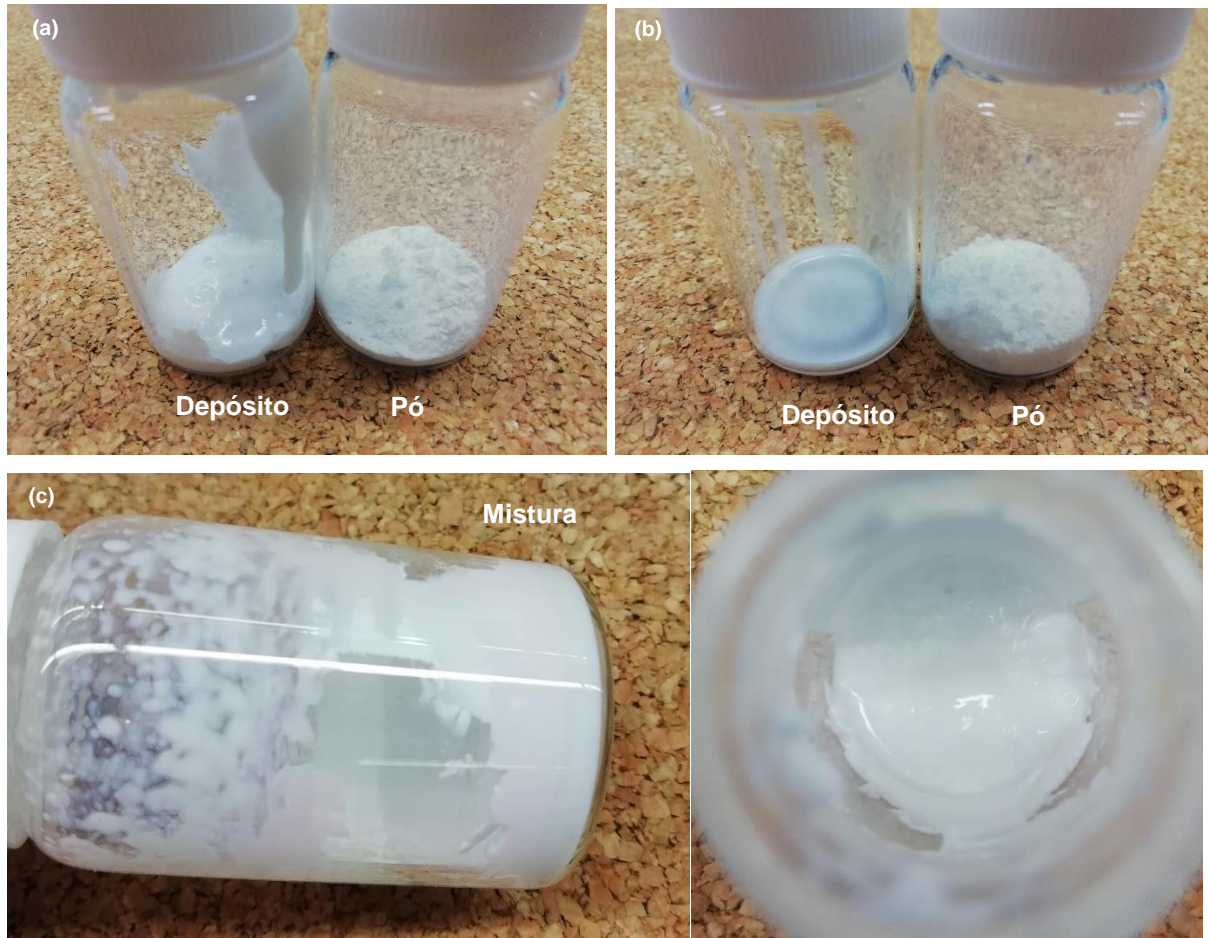


Figura 26. Imagens dos produtos reacionais obtidos segundo a síntese 1 pelo método de *post-grafting*: (a) TEOS 1 h + F₁ 1 h, (b) TEOS 2 h + F₁ 1 h e (c) TEOS 4 h + F₁ 1 h.

Na Figura 27 encontram-se representados os espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 1.

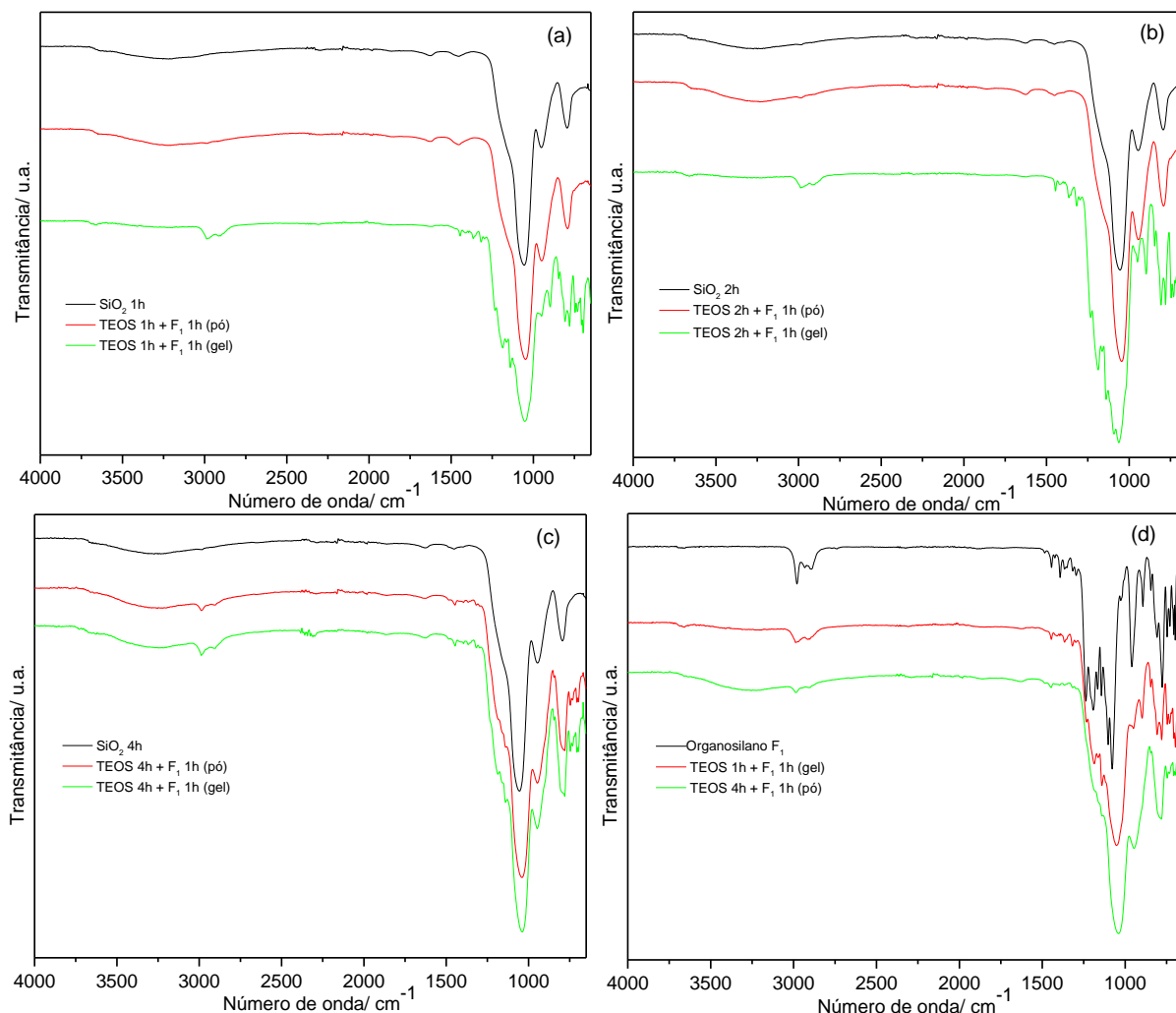


Figura 27. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 1 pelo método de *post-grafting*.

No espectro SiO_2 1 h, presente na Figura 27 (a), é possível observar as bandas vibracionais características da rede tridimensional de sílica, nomeadamente as bandas atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação silício-oxigénio (Si-O-Si) a 1050 cm^{-1} e a 795 cm^{-1} , respetivamente. Adicionalmente, a banda atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si possui um ombro a 1160 cm^{-1} . A banda que se encontra a 950 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação silício-oxigénio (Si-O) dos grupos silanol (Si-OH e Si-O $^-$). Isto confirma a formação de SiO_2 com apenas 1 h de reação do precursor TEOS. O espectro também mostra uma banda larga a 3218 cm^{-1} devido à vibração de estiramento dos grupos O-H relativos à água ligada superficialmente aos grupos silanol e fisicamente adsorvida, sendo ainda possível observar uma banda pouco intensa a 2630 cm^{-1} devido aos grupos silanol internos e isolados. A banda a 1625 cm^{-1} também pode ser atribuída à vibração de deformação de H-O-H da água adsorvida.⁹⁷

No que diz respeito às partículas de SiO_2 funcionalizadas, foram realizadas análises às duas fases obtidas após a secagem. Desta forma, verifica-se que o espectro TEOS 1 h + F_1

1 h pó mostra as mesmas bandas vibracionais já descritas para as partículas de SiO_2 não funcionalizadas. No entanto, no espectro TEOS 1 h + F_1 1 h gel é possível observar as bandas características do organosilano F_1 , cujo espectro está presente na Figura 27 (d), para além das bandas da rede tridimensional de sílica. As bandas presentes no intervalo de 850 a 700 cm^{-1} e 1445 a 1140 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação da ligação carbono-flúor (CF_2 e CF_3), encontrando-se neste último intervalo também vibrações associadas ao estiramento da ligação carbono-flúor. Adicionalmente, no intervalo 1445 a 1140 cm^{-1} também se encontram vibrações associadas à deformação das ligações carbono-hidrogénio (C-H) e carbono-carbono (C-C). É possível também verificar vibrações associadas ao estiramento da ligação carbono-hidrogénio (C-H) no intervalo de 3000 a 2900 cm^{-1} .^{78,97} Nos espectros presentes na Figura 27 (b) verifica-se o mesmo comportamento para a reação TEOS 2 h + F_1 1 h e o mesmo acontece para todos os tempos reacionais testados quando se permite que o precursor alcóxido reaja durante 2 h antes de adicionar o organosilano.

Através dos espectros presentes na Figura 27 (a) e (b) é possível verificar que a diferença de fases observadas após a reação se deve à formação de produtos com diferentes características. Verificou-se que a fase sob a forma de pó apenas contém SiO_2 e a fase sob a forma de gel contém os grupos característicos do organosilano F_1 e da rede tridimensional de sílica. No entanto, o mesmo não se verifica nos espectros presentes na Figura 27 (c), onde tanto o pó como o gel apresentam as bandas características do organosilano F_1 e da rede de sílica, sendo as bandas do gel mais intensas do que as do pó. Este comportamento mantém-se para um tempo de reação de F_1 de 2 h. Considerando estas observações, pode concluir-se que a funcionalização não ocorreu com um tempo reacional do precursor alcóxido de 1 h e 2 h, o que reforça a possibilidade de o gel ser devido a produtos secundários ricos em flúor, possivelmente devido à reação de funcionalização não ser a preferencial ou de um excesso de organosilano fluorado no meio reacional que não tem a possibilidade de reagir.

Quando o tempo reacional do precursor alcóxido foi de 4 h foi possível verificar-se alguma funcionalização das partículas de sílica formadas por F_1 , no entanto, a diferença de intensidade entre os espectros presentes na Figura 27 (d) mostra que esta não se terá dado em larga extensão, uma vez que a intensidade relativa das bandas no pó é bastante inferior às bandas do organosilano F_1 puro e do gel resultante da primeira reação.

Síntese 2

Uma vez que na síntese 1 se observou a formação de duas fases distintas, cuja análise estrutural através de FTIR-ATR confirmou numa delas a presença da rede de sílica e noutra a dos grupos característicos do organosilano F_1 , colocou-se a hipótese de que a concentração de flúor na reação era demasiado elevada para a quantidade de partículas de SiO_2 formada.

Tendo em conta esta hipótese, diminuiu-se a quantidade de F_1 adicionado para metade (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O: F_1 igual a 1:53:7:7:0,1).

Através dos resultados obtidos por DLS (Tabela 5), verificou-se que o diâmetro hidrodinâmico das partículas tende para 300 nm.

Tabela 5. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 2.

Tempo da reação	Média Diâmetro/ nm $\pm \sigma$	Média PDI $\pm \sigma$
SiO ₂ 2 h	296 \pm 3	0,033 \pm 0,029
1 h após adição F_1	297 \pm 3	0,030 \pm 0,025
3 h após adição F_1	298 \pm 2	0,030 \pm 0,026
4 h após adição F_1	297 \pm 2	0,02 \pm 0,01

No entanto, tanto após a lavagem das partículas como após a sua secagem, foi possível verificar a presença de duas fases, similar ao obtido na síntese 1 para 4 h de reação do precursor alcóxido de silício (Figura 28).

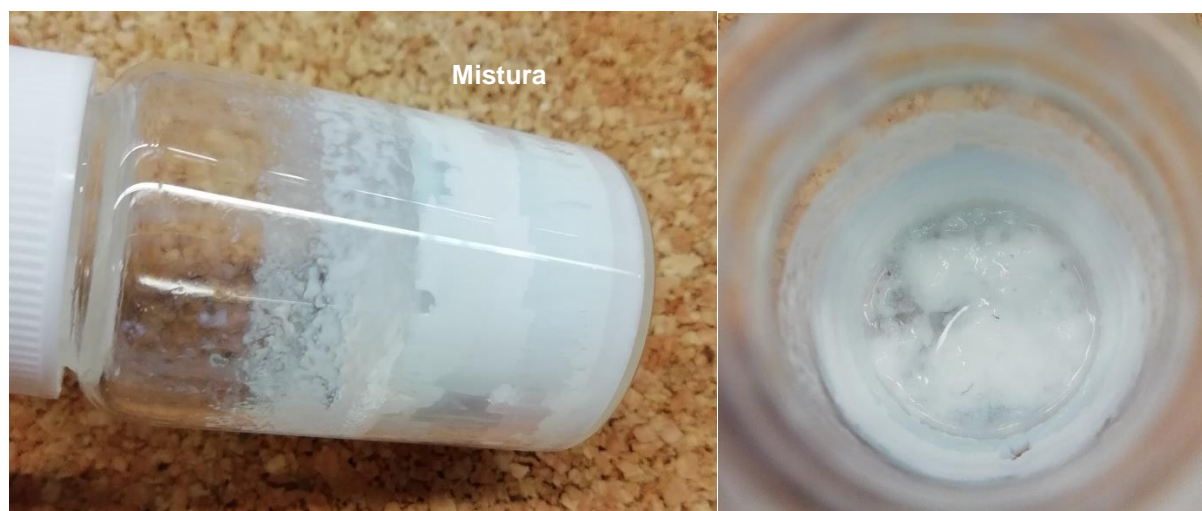


Figura 28. Imagens dos produtos reacionais obtidos segundo a síntese 2 pelo método de *post-grafting*, para TEOS 2 h + F_1 1 h.

A Figura 29 contém a análise estrutural por FTIR-ATR das partículas sintetizadas segundo a síntese 2.

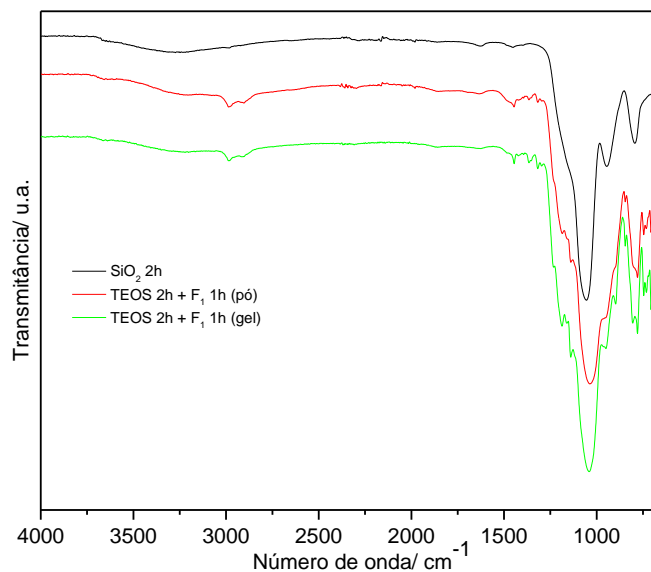


Figura 29. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 2 pelo método de *post-grafting*.

É possível verificar através da análise estrutural por FTIR-ATR o mesmo comportamento observado anteriormente, ou seja, a presença de bandas características do organosilano F_1 no pó de intensidade inferior às bandas observadas no gel, indicando mais uma vez um nível de funcionalização baixo, embora superior ao verificado na abordagem 1.^{78,97} O mesmo se verificou para os restantes tempos reacionais.

Síntese 3

Visto que na síntese 2 ainda foi possível observar a presença de duas fases distintas, colocou-se a hipótese que a quantidade de água no meio reacional poderia não ser suficiente para que a reação de hidrólise do organosilano fluorado se desse a um nível apreciável, afetando como consequência a funcionalização das partículas de sílica. Adicionalmente, supôs-se ainda que um aumento na quantidade de água iria dar origem a um maior número de partículas de menor dimensão no meio reacional num curto espaço de tempo, o que por sua vez iria promover um maior nível de funcionalização devido ao aumento da área superficial onde tal poderia ocorrer.^{35,36} Assim, considerando que a síntese de partículas de sílica foi realizada com uma razão molar $H_2O/TEOS$ de 7, tentou-se aproximar a quantidade de água para um valor mais próximo da síntese original de Stöber ($H_2O/TEOS$ igual a 63).²⁷ Adicionalmente, também se reduziu a quantidade de organosilano fluorado adicionado, de forma a facilitar uma reação de funcionalização completa por parte de F_1 (razão molar $TEOS:EtOH:NH_3:H_2O:F_1$ igual a 1:53:7:52:0,07).¹⁰³ Foi possível obter apenas uma fase após a centrifugação, não se tendo verificado qualquer depósito de gel viscoso no final da reação. No entanto, após a homogeneização das partículas obtidas em etanol com o agitador

mecânico, verificou-se a formação de depósito com coloração branca, distinto do observado na síntese 1 (Figura 30 (a)). Após a secagem, obteve-se um pó de coloração branca (Figura 30 (b)).



Figura 30. Imagens dos produtos obtidos segundo a síntese 3 pelo método de *post-grafting*: **(a)** Dispersão de TEOS 1 h + F₁ 1 h e depósito; **(b)** Pó de TEOS 1 h + F₁ 1 h após a secagem.

Foi também efetuado um estudo do diâmetro hidrodinâmico das partículas dispersas em etanol, antes e após a adição do organosilano F₁, recorrendo a DLS (Tabela 6). Verificou-se que o diâmetro das partículas variou aproximadamente entre os 235 e 260 nm, tendo diminuído relativamente à síntese anterior, tal como era esperado.³⁶

Tabela 6. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 3, após a sua lavagem com etanol.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm $\pm \sigma$	Média PDI $\pm \sigma$
SiO ₂ 1 h	235 \pm 4	0,047 \pm 0,009
1 h após adição de F ₁	260 \pm 1	0,18 \pm 0,02

Os espectros de infravermelho das partículas sintetizadas segundo a síntese 3 estão presentes na Figura 31.

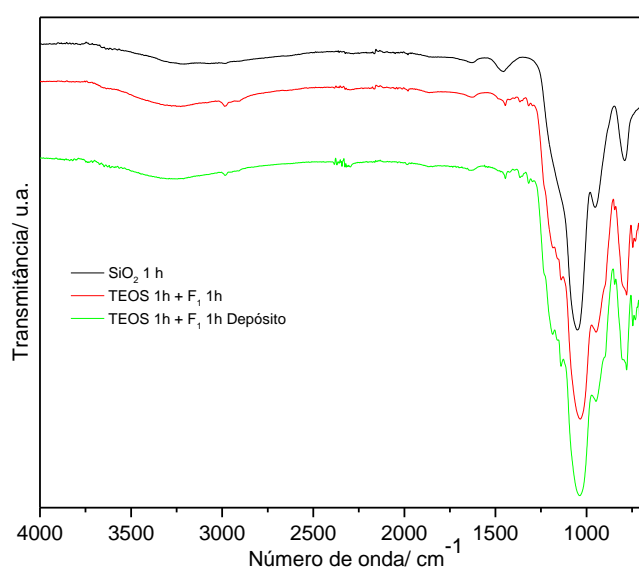


Figura 31. Espectros FTIR-ATR dos produtos obtidos segundo a síntese 3 pelo método de *post-grafting*.

Através da análise estrutural verificam-se as bandas associadas ao organosilano fluorado e à rede de sílica, o que leva a concluir que uma larga porção das partículas de sílica foram funcionalizadas com o organosilano F₁, tendo-se obtido com sucesso partículas de SiO₂@F₁.^{78,97} Adicionalmente, observam-se bandas similares no espectro do depósito, o que indica que este é constituído por produtos ricos em flúor.

As partículas sintetizadas também foram caracterizadas por SEM-EDS, encontrando-se estes resultados na Figura 32.

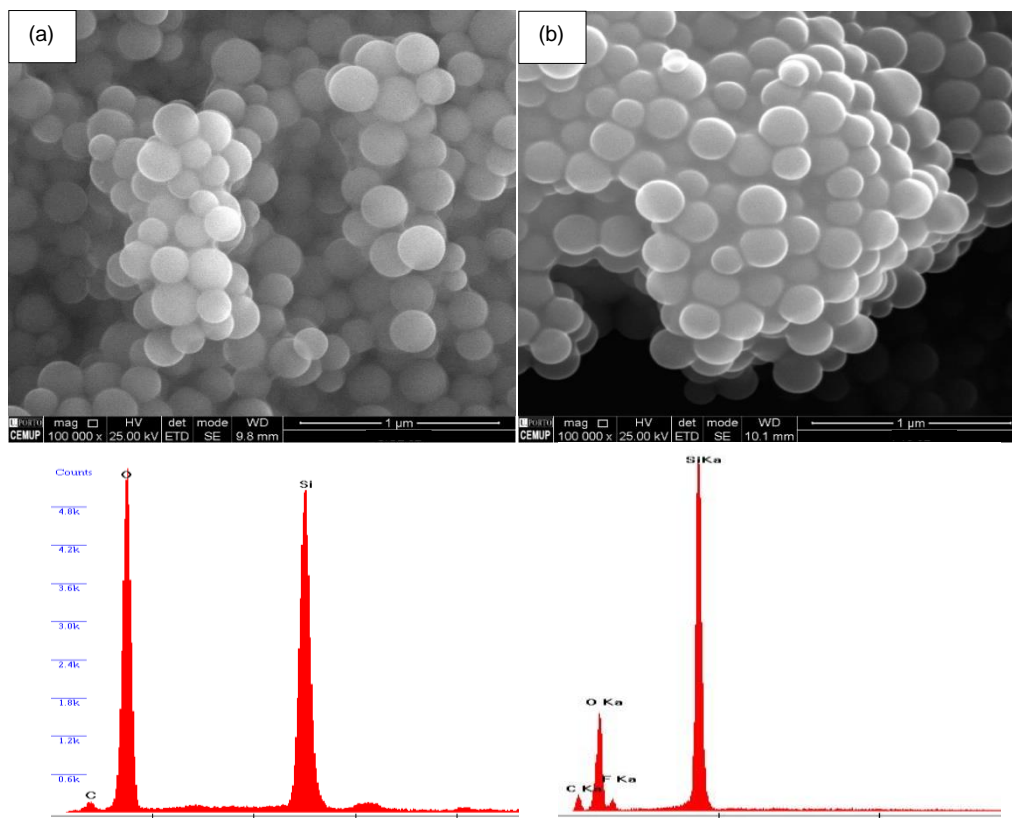


Figura 32. Imagens de SEM das partículas obtidas segundo a síntese 3 e respetivos espetros EDS: (a) SiO₂ 1 h e (b) SiO₂@F1_3 1 h.

As partículas de SiO₂ 1 h (Figura 32 (a)) apresentam uma aparência esférica com diâmetros variáveis, compreendidos entre 100 e 250 nm. Adicionalmente, verifica-se a existência de aglomeração entre as partículas, assim como coalescência. No entanto, é possível que esta apenas se verifique devido à forma como se procedeu à preparação da amostra para análise, assim como à possível contaminação pelo depósito desta após a funcionalização, visto que tal não se observa pela análise DLS. A análise elementar destas revela uma percentagem atómica de silício de 29,2 % e de oxigénio de 64 %, estando de acordo com o previsto.⁹⁷ As partículas de SiO₂@F1_3 1 h (Figura 32 (b)) também apresentam forma esférica, com diâmetros compreendidos entre os 150 e 250 nm. A análise elementar mostra a presença de 33,1 % de silício, 59,4 % de oxigénio e 7,4 % de flúor. Os resultados obtidos por EDS estão em concordância com os resultados obtidos por FTIR-ATR, indicando a presença de partículas de sílica funcionalizadas com flúor.⁹⁷ A diferença observada entre os diâmetros obtidos através da análise SEM e DLS deve-se ao facto de que estas são efetuadas a partículas em diferentes ambientes: em SEM, as partículas são secas previamente e colocadas num suporte para a análise; em DLS, as partículas encontram-se em solução, pelo que o diâmetro médio calculado através das propriedades de difusão destas será indicativo do diâmetro hidrodinâmico aparente das partículas hidratadas ou solvatadas.^{82,104}

De forma a validar se a funcionalização dos materiais promove, de facto, uma melhoria das suas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, antes da sua aplicação como aditivo em vernizes as partículas foram depositadas em substratos de polietileno tereftalato (PET) e o seu desempenho foi avaliado pela medição dos seus ângulos de contacto para a água e para o óleo e pelo teste de repelência a líquidos (Tabela 7). As partículas foram aplicadas sob a forma de dispersão em etanol com uma concentração de 10 g/L, após a sua homogeneização com um agitador mecânico e com recurso a uma barra de Meyer, criando um fino filme de partículas de SiO₂@F₁ à superfície do polímero. Na Figura 33 encontram-se imagens das gotas de água e óleo sobre a superfície dos substratos, capturadas por via da câmara presente no equipamento de medição de ângulos de contacto.

Tabela 7. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 3.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ			
	Controlo (PET)	SiO ₂ 1 h	SiO ₂ @F1_3 1 h
Água	72,08 ± 0,01	Hidrofílico (≤ 30°)	142,5 ± 0,4
Óleo	47 ± 2	Oleofílico (≤ 30°)	96,7 ± 0,6
Teste de repelência a líquidos			
Aquosos	1	-	4
Hidrocarbonetos	0	0	4

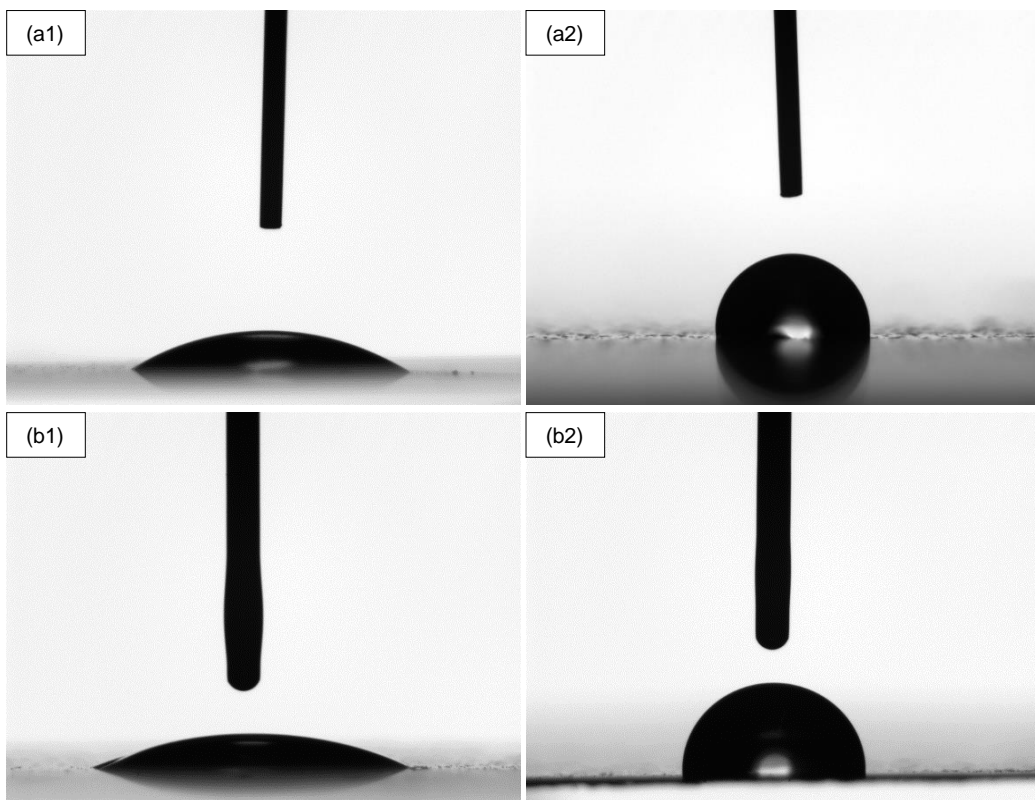


Figura 33. Imagens de gotas de água e óleo sobre a superfície do substrato, obtidas através da câmara presente no equipamento de medição de ângulos de contacto: **(a1)** SiO₂ 1 h e **(a2)** SiO₂@F1_3 1 h para a água; **(b1)** SiO₂ 1 h e **(b2)** SiO₂@F1_3 1 h para o óleo.

É possível verificar através dos resultados presentes na Tabela 7 que as partículas de SiO₂ 1 h possuem carácter hidro- e oleofílico, tal como era esperado, e que as partículas SiO₂@F1_3 1 h sintetizadas são hidro- e oleofóbicas.^{38,97} Visualmente, também é possível observar este comportamento através das imagens das gotas de água e óleo sobre a superfície dos substratos (Figura 33). Os resultados obtidos confirmam, mais uma vez, a eficiente funcionalização das partículas obtidas.

Síntese 4

Apesar dos resultados promissores que foram obtidos segundo o protocolo da síntese 3, continuou a verificar-se a formação de depósito quando as partículas foram dispersas em etanol, algo que não é desejável para uma aplicação a larga escala visto que leva a uma síntese onde os reagentes não são aproveitados por completo, levando à existência de produtos residuais. Uma vez que previamente se colocou a hipótese de que este depósito poderia ser parcialmente devido a produtos secundários da reação ricos em flúor, considerou-se que a quantidade elevada de água poderia estar a promover não só a reação preferível, a de funcionalização, mas também possíveis reações secundárias. Esta síntese consistiu então

na diminuição do volume de água adicionado ao meio reacional para metade (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:26:0,07).

O estudo do diâmetro das partículas, antes e após a adição do organossilano F₁, foi realizado recorrendo a DLS (Tabela 8). Verificou-se que a média do diâmetro das partículas de SiO₂ aumentou relativamente à síntese 3, como era previsto pela teoria sol-gel.^{30,31} No entanto, no final da reação e após a lavagem e dispersão das partículas, continuou a observar-se a formação de depósito.

Tabela 8. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 4, após a sua lavagem com etanol.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm ± σ	Média PDI ± σ
SiO ₂ 1 h	249 ± 1	0,025 ± 0,003
1 h após adição de F ₁	299 ± 7	0,04 ± 0,02

Pela análise estrutural das partículas preparadas (FTIR-ATR, Figura 34) foi possível comprovar a funcionalização das partículas de sílica.^{78,97}

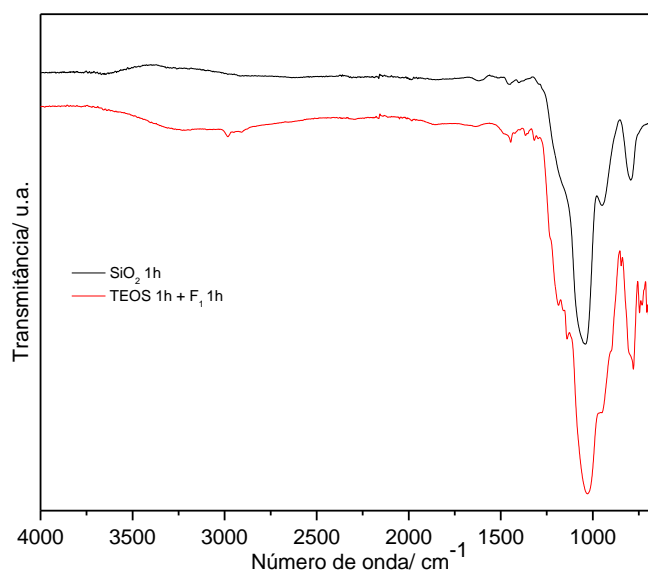


Figura 34. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 4 pelo método de *post-grafting*.

De forma a avaliar se a quantidade de água adicionada ao meio reacional influencia as propriedades hidro- e oleofóbicas das partículas, estas foram depositadas em PET e o seu desempenho foi avaliado pelo teste de repelência a líquidos e pela medição dos ângulos de contacto para água e óleo (Tabela 9).

Tabela 9. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 4.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ		
	SiO ₂ 1 h	SiO ₂ @F1_4 1 h
Água	Hidrofílico (≤ 30°)	146,67 ± 0,05
Óleo	Oleofílico (≤ 30°)	78,9 ± 0,9
Teste de repelência a líquidos		
Aquosos	-	4
Hidrocarbonetos	0	0

De acordo com a resultados acima apresentados, as partículas de SiO₂ não apresentam capacidade de repelência, sendo que as partículas SiO₂@F1_4 são hidrofóbicas e oleofílicas. Verifica-se um decréscimo relativamente à abordagem anterior na capacidade de repelência ao óleo, com uma diminuição no ângulo de contacto de 96,7 ± 0,6° para 78,9 ± 0,9°, e de resistência a hidrocarbonetos, tendo o nível diminuído de 4 para 0. Estes resultados mostram que a diminuição de volume de água adicionado teve um impacto negativo nas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas sintetizadas, possivelmente atribuído à diminuição da quantidade de partículas de sílica na reação onde pudesse ocorrer funcionalização pelo organosilano fluorado.

Síntese 5

Uma vez que na síntese anterior não foi possível diminuir a quantidade de depósito formada, diminuiu-se a concentração de catalisador no meio reacional (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:3.5:26:0,07) com o intuito de causar uma diminuição na extensão das reações laterais.

Também neste caso se efetuou o estudo do diâmetro das partículas durante a reação, antes e após a adição do organosilano F₁, recorrendo ao DLS (Tabela 10). Verificou-se que a média do diâmetro das partículas diminuiu em relação às abordagens anteriores, situando-se aproximadamente entre os 180 e 190 nm, tal como é previsto pela teoria sol-gel quando a presença de catalisador no meio reacional é reduzida.³⁶ No entanto, a existência de depósito permaneceu, não se tendo verificado alterações significativas na quantidade deste.

Tabela 10. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 5, após a sua lavagem com etanol.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm ± σ	Média PDI ± σ
SiO₂ 1h	179 ± 3	0,06 ± 0,02
1h após adição de F₁	188 ± 4	0,13 ± 0,02

Na Figura 35 encontram-se os espectros FTIR-ATR das partículas obtidas de acordo com o protocolo de síntese 5. Verificam-se as bandas características das partículas de SiO₂@F₁, pelo que a sua síntese foi bem-sucedida.

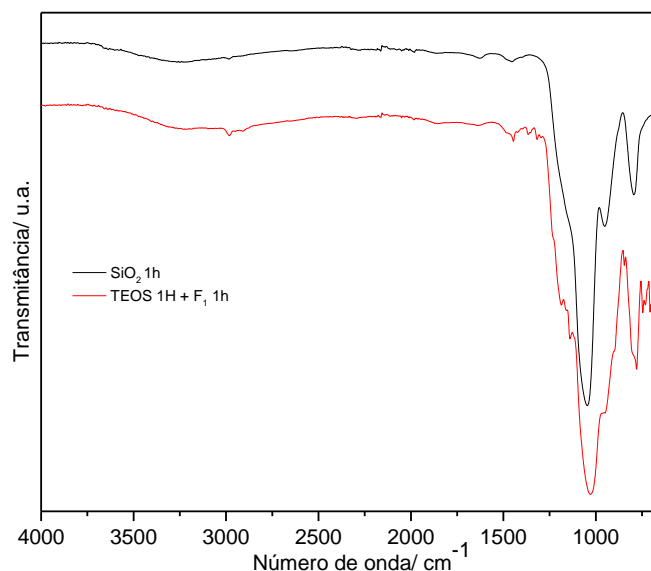


Figura 35. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 5 pelo método de *post-grafting*.

A dependência das propriedades de hidrofobicidade e oleofobicidade das partículas funcionalizadas com a quantidade de catalisador básico presente no meio reacional foi avaliada, estando os resultados obtidos na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas segundo a síntese 5.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ		
	SiO ₂ 1 h	SiO ₂ @F1_5 1 h
Água	Hidrofílico (≤ 30°)	151,0 ± 0,1
Óleo	Oleofílico (≤ 30°)	68,3 ± 0,5
Teste de repelência a líquidos		
Aquosos	-	4
Hidrocarbonetos	0	0

Não se verificaram alterações a nível do carácter hidro- e oleofílico das partículas de SiO₂, porém, observou-se uma diminuição no ângulo de contacto para a água e para o óleo relativamente às sínteses 3 e 4. É esperado que uma reação se dê mais lentamente com a presença de uma quantidade inferior de catalisador na reação, pelo que neste caso poderia

ser necessário mais tempo para que a reação de funcionalização se desse em maior extensão. No entanto, visto que não se verificaram alterações a nível da quantidade de depósito face às sínteses anteriores, esta rota torna-se assim menos viável.

Síntese 6

Considerando os objetivos deste trabalho, nomeadamente o desenvolvimento de uma síntese que permita uma produção de partículas de sílica em larga escala, procurou-se estudar a influência que um aumento do volume de síntese teria nas características finais do material. Assim, sendo a síntese 3 aquela que permitiu obter resultados promissores quanto à hidro- e oleofobicidade das partículas preparadas, decidiu-se adaptar os volumes da síntese para o dobro. Adicionalmente, também foram estudados diferentes tempos reacionais para a funcionalização das partículas.

O diâmetro das partículas para os diferentes tempos de reação foi medido por DLS (Tabela 12), antes e após a adição do organosilano F_1 . Os valores obtidos para este estudo não revelam uma clara tendência a nível da variação do diâmetro das partículas ao longo dos vários tempos de reação do organosilano fluorado, uma vez que oscilam consideravelmente. Isto pode ser devido à variabilidade da própria reação ou à natureza da análise efetuada. A síntese que conta com um tempo reacional do organosilano fluorado de 3 h foi efetuada três vezes, de modo a estudar a variabilidade a nível do diâmetro obtido das partículas. Verificase que os diâmetros das partículas de SiO_2 1 h se encontram entre 220 e 260 nm (CV = 7,3 %), aumentando para 260 a 290 nm após a adição do organosilano fluorado ao meio reacional (CV = 5,7 %), indicando uma variabilidade reduzida.

Tabela 12. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 6, após a sua lavagem com etanol.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm $\pm \sigma$	Média PDI $\pm \sigma$
SiO_2 1 h	248 \pm 4	0,11 \pm 0,05
1 h após adição de F_1	280 \pm 2	0,11 \pm 0,03
2 h após adição de F_1	280 \pm 1	0,06 \pm 0,03
3 h após adição de F_1	268 \pm 2	0,18 \pm 0,02
4 h após adição de F_1	273 \pm 7	0,15 \pm 0,05
5 h após adição de F_1	297 \pm 6	0,22 \pm 0,01
6 h após adição de F_1	285 \pm 3	0,15 \pm 0,05
SiO_2 1 h	223 \pm 3	0,17 \pm 0,02
3 h após adição de F_1	257 \pm 3	0,21 \pm 0,03
SiO_2 1 h	257 \pm 3	0,10 \pm 0,03
3 h após adição de F_1	288 \pm 3	0,12 \pm 0,02

A Figura 36 mostra os espectros FTIR-ATR das partículas sintetizadas pela abordagem 6, para 3 h de reação de F₁. Através da análise estrutural foi possível verificar a formação de partículas de SiO₂@F₁ (os restantes tempos de reação mostram o mesmo).

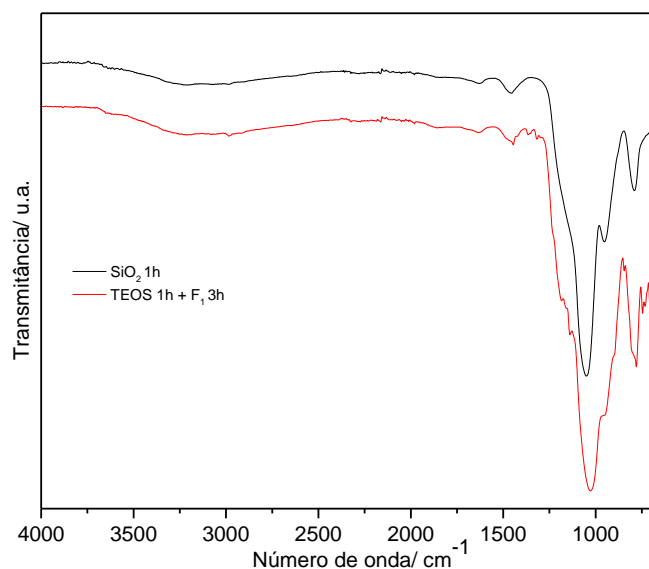


Figura 36. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 6 pelo método de *post-grafting*.

As partículas obtidas foram ainda caracterizadas por SEM-EDS, tendo as partículas de SiO₂@F₁_6 sido caracterizadas sob duas formas distintas: em pó (após lavagem e secagem); em dispersão em etanol, incluindo-se aqui a análise da dispersão e do depósito após secagem. As imagens SEM e o espectro EDS da superfície das partículas encontram-se na Figura 37.

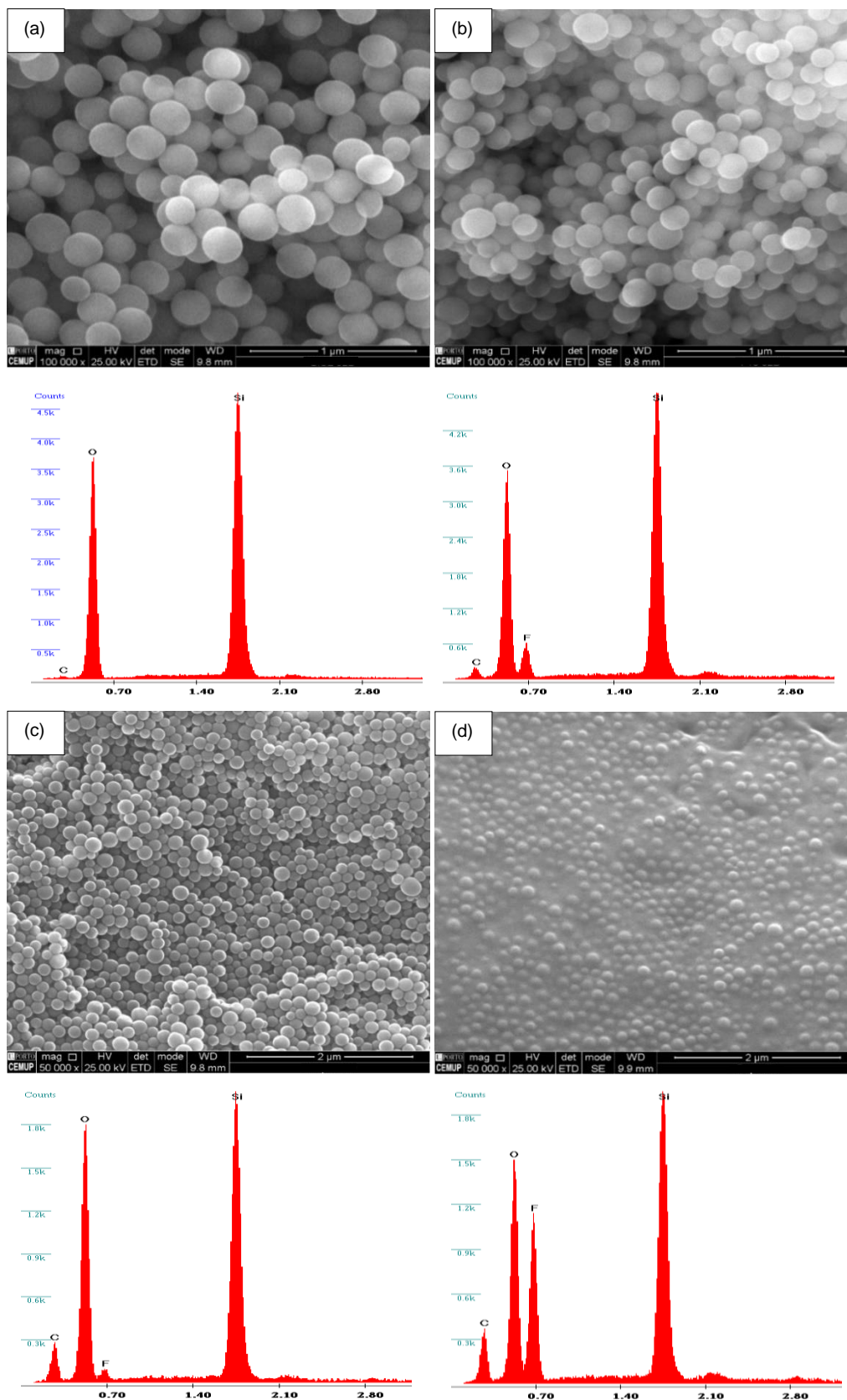


Figura 37. Imagens de SEM das partículas obtidas segundo a síntese 6 e respetivos espectros EDS: (a) SiO_2 1 h e (b) $\text{SiO}_2@F1_6$ 3 h sob a forma de pó; (c) dispersão e (d) depósito após secagem ao ar.

As partículas de sílica (Figura 37 (a)) possuem uma forma esférica com diâmetros variáveis, compreendidos entre 170 e 260 nm. A análise elementar destas (Figura 37, Tabela 13 (a)) está de acordo com o esperado, revelando-se como principais elementos presentes o silício e o oxigénio.⁹⁷ As partículas de SiO₂@F1_6 3 h (Figura 37 (b)) também apresentam forma esférica, com diâmetros compreendidos entre os 130 e os 200 nm. É de notar que as partículas se apresentam sob a forma de aglomerados, no entanto, não se verifica a existência de coalescência, indicativo de que apenas se verificou anteriormente devido à preparação da amostra. Os diâmetros observados nesta abordagem são similares aos da síntese 3, com alguma variação inerente ao tipo de análise. A análise elementar destas revelou a presença de 9,5 % de flúor, proveniente da funcionalização das partículas de sílica com o organosilano fluorado (Tabela 13 (b)).⁹⁷

Uma vez que se verificou a presença de depósito após a redispersão das partículas em etanol ao longo da otimização da síntese destas, tanto a dispersão como o depósito foram secos e analisados por SEM-EDS (Figura 37 (b)). Através desta análise foi possível verificar que na dispersão (Figura 37 (c)) se encontram partículas similares às presentes no pó. No entanto, verifica-se uma percentagem inferior de flúor nas partículas presentes na dispersão, tendo diminuído de 9,5 % para 2,6 %. Pela imagem de SEM do depósito (Figura 37 (d)) verifica-se a presença de partículas dentro de uma matriz de diferente natureza. Através da análise EDS é possível verificar um aumento da percentagem de flúor e carbono para 22,8 % e 23,0 %, respetivamente, pelo que pode ser considerado de que o depósito se deve a organosilano fluorado no meio reacional que não reage com as partículas de sílica formadas, quer por se encontrar em excesso, quer por reagir lateralmente.

Tabela 13. Análise elementar das nanopartículas obtidas segundo a síntese 6 (% Atómica).

Amostra	Elemento	% Atómica
(a)	C	1,6
	O	60,0
	Si	37,3
(b)	C	10,0
	O	48,6
	F	9,5
	Si	31,9
(c)	C	22,8
	O	50,1
	F	2,6
	Si	24,6
(d)	C	23,0
	O	32,6
	F	25,4
	Si	30,8

Na Figura 38 encontram-se as curvas termogravimétricas das partículas de SiO_2 1 h e $\text{SiO}_2@F1_6$ 3 h. A partir dos ensaios dinâmicos, determinou-se os intervalos de temperatura onde ocorreram as perdas de massa associadas às partículas e a percentagem final de resíduo no final de cada ensaio.

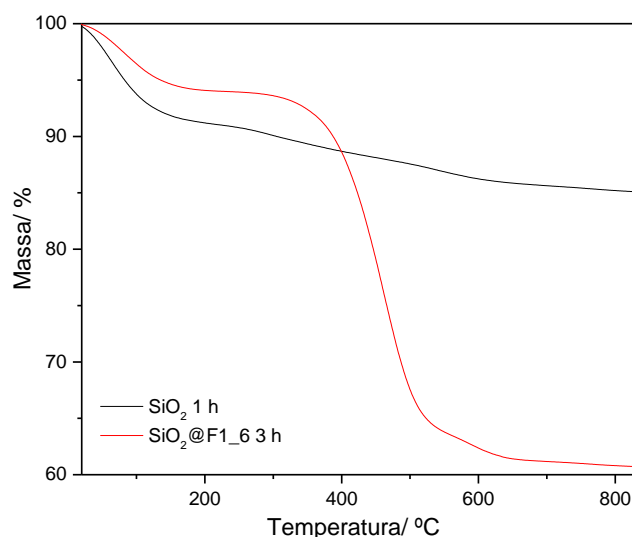


Figura 38. Curvas termogravimétricas para as partículas obtidas de SiO_2 1 h e $\text{SiO}_2@F1_6$ 3 h.

A curva termogravimétrica da amostra SiO_2 1 h apresenta uma região abrupta de perda de massa de cerca de 10,5 %, situada no intervalo de temperatura [38-118 °C], atribuída à volatilização da água fisicamente adsorvida e/ ou resíduos de solventes provenientes da síntese e lavagem das partículas. Adicionalmente, verifica-se uma variação de massa de cerca de 3,4 % até à temperatura final da análise, 840 °C, atribuída à decomposição dos grupos etóxilo ligados à superfície da sílica e à desidroxilação da própria sílica.^{97,105} Verificou-se então uma perda de massa total de aproximadamente 14 %.

Na curva termogravimétrica da amostra $\text{SiO}_2@F1_6$ 3 h observam-se duas zonas de perda de massa. Na primeira zona, situada no intervalo de temperatura [43-141 °C], ocorre uma perda de massa de 5,6 %, resultante da evaporação de compostos voláteis presentes na amostra. Por outro lado, na segunda zona ocorre uma perda superior de massa de cerca de 32,3 %, no intervalo de temperatura [396-513 °C], resultante maioritariamente da degradação do organosilano fluorado usado na funcionalização das partículas de sílica. Este comportamento estende-se até ao final do ensaio, havendo uma pequena perda de massa adicional de 1 %. A perda de massa total foi cerca de 38,8 %, superior ao observado para as partículas de sílica, confirmando a funcionalização.^{97,105,106}

As propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas foram avaliadas para os diferentes tempos de reação do organosilano fluorado, encontrando-se estes resultados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas segundo a síntese 6.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ									
	SiO ₂	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁	SiO ₂ @F ₁
	1 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	3 h	3 h
Água	Hidrofílico (≤ 50°)	133,3 ± 0,3	149,4 ± 0,3	168,5 ± 0,2	151,55 ± 0,04	161,1 ± 0,6	161,22 ± 0,07	165,5 ± 0,1	153,2 ± 0,1
Óleo	Oleofílico (≤ 40°)	98 ± 1	100,8 ± 0,9	127,1 ± 0,5	124,8 ± 0,4	122,7 ± 0,7	125,5 ± 0,7	128,5 ± 0,5	127,7 ± 0,4
Teste de repelência a líquidos									
Aquosos	-	4	4				4		
Hidrocarbonetos	0	4	4				5		

Verifica-se que as partículas de $\text{SiO}_2@F_1$ resultantes dos vários tempos reacionais são hidro- e oleofóbicas. Nesta síntese, foi possível obter resultados satisfatórios a partir de um tempo de reação do organosilano fluorado de 3 h, tendo esta síntese sido efetuada três vezes. Observa-se ainda que esta síntese produziu as partículas com o carácter mais hidro-/oleofóbico das sínteses efetuadas previamente, tendo-se verificado relativamente à síntese 3 um aumento no ângulo de contacto médio da água, de $142,5 \pm 0,4^\circ$ para $162,4 \pm 0,1^\circ$, e do óleo, de $96,7 \pm 0,6^\circ$ para $127,8 \pm 0,5^\circ$. Este aumento pode dever-se ao aumento do tempo de funcionalização com F_1 , de 1 h para 3 h. É de notar que os ângulos de contacto da água mostram algumas oscilações, podendo estes ser atribuídos à variabilidade da síntese ou do processo de aplicação da dispersão de partículas no PET. Também se comprovou um aumento no grau de resistência a hidrocarbonetos, de 4 para 5.

Sínteses 7 e 8

Com base nos resultados obtidos na síntese 6, efetuou-se um estudo que consistiu na variação da quantidade de F_1 adicionado ao meio reacional. Na síntese 7 aumentou-se a quantidade de organosilano adicionado à reação (razão molar $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}:F_1$ igual a 1:53:7:7:0,2), com o objetivo de aumentar o nível de funcionalização das partículas de sílica. No entanto, verificou-se novamente a presença do gel viscoso similar ao observado na síntese 1 e 2, o que parece indicar que o organosilano estará em largo excesso. Perante isto, optou-se por reduzir a quantidade de F_1 fornecido à reação (síntese 8 – razão molar $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}:F_1$ igual a 1:53:7:7:0,035), tendo-se observado o desaparecimento do gel. Porém, a presença do mesmo tipo de depósito observado nas abordagens anteriores persiste, embora numa quantidade inferior comparativamente com a síntese 6. As partículas obtidas foram caracterizadas estruturalmente e morfologicamente (Anexo 1), tendo-se comprovado a funcionalização destas pelo organosilano fluorado.

Os resultados para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas encontram-se na Tabela 16.

Tabela 15. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para as partículas obtidas pela síntese 7 e 8.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ		
	SiO ₂ @F1_7 3 h	SiO ₂ @F1_8 3 h
Água	149,3 ± 0,1	153,9 ± 0,1
Óleo	127,9 ± 0,4	111 ± 1
Teste de repelência a líquidos		
Aquosos	4	4
Hidrocarbonetos	5	3

Ambas as partículas de SiO₂@F₁ são hidro- e oleofóbicas. Relativamente à síntese 7, apesar das partículas possuírem um ângulo de contacto para o óleo similar às partículas resultantes da síntese 6, possuem um ângulo de contacto para a água inferior. Na síntese 8 verifica-se o mesmo para a água, observando-se, no entanto, também uma diminuição para o óleo, de 127,1 ± 0,5° para 111 ± 1°. Isto indica que uma menor quantidade de organosilano no meio reacional levou a um menor nível de funcionalização das partículas de sílica.

Síntese 9

Esta abordagem, ao contrário das anteriores, consistiu na adição do organosilano F₁ pré-hidrolisado ao meio reacional, seguindo o mesmo protocolo de síntese das partículas sílica. O objetivo deste método foi de verificar se a funcionalização se daria em maior extensão se o organosilano fluorado não fosse hidrolisado no mesmo meio que as partículas de sílica. Verificou-se a presença de depósito no final da reação, indicativo de que o tratamento prévio das partículas não teve um efeito apreciável na redução deste.

Na Figura 39 encontram-se representados os espetros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo o protocolo da síntese 9.

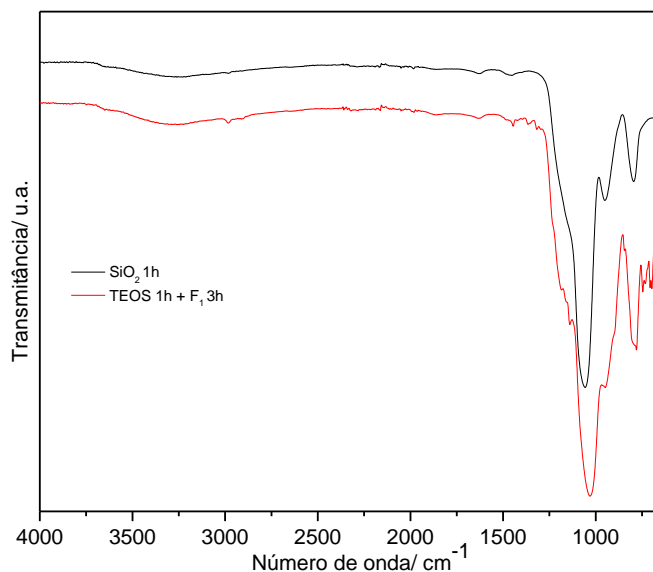


Figura 39. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 9 pelo método de *post-grafting*.

A presença das bandas típicas do organosilano fluorado e da rede de sílica mostra a formação de partículas de $\text{SiO}_2@F_1$. Por DLS obteve-se um diâmetro de 240 ± 4 , com um índice de polidispersão de $0,030 \pm 0,026$, similar ao obtido na síntese 6.

Os resultados obtidos para a análise destas partículas por SEM-EDS encontram-se na Figura 40.

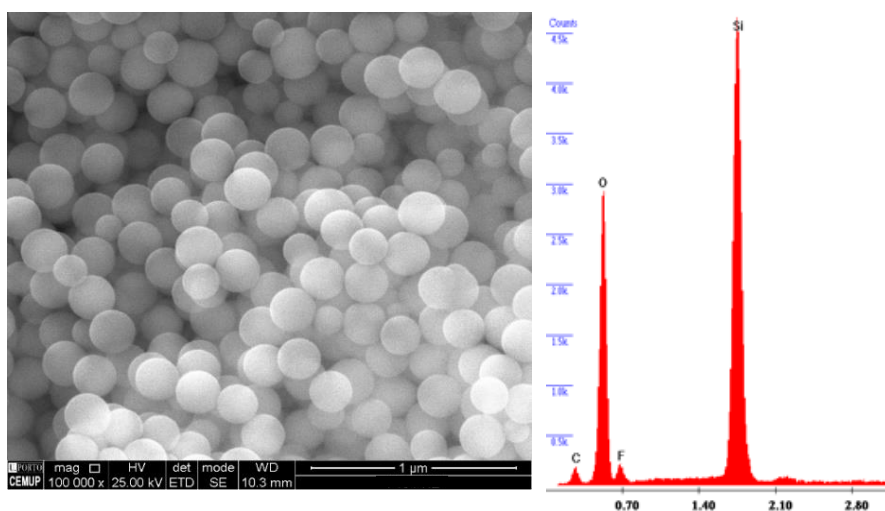


Figura 40. Imagem de SEM das partículas obtidas de $\text{SiO}_2@F1_9$ e respetivo espetro EDS.

As partículas de sílica fluorada (Figura 40) apresentam uma aparência esférica com diâmetros variáveis, compreendidos entre 150 e 240 nm. A análise elemental destas revela uma percentagem elemental de 35,6 % de silício, 49,7 % de oxigénio e 3,5 % de flúor.⁹⁷

Na Figura 41 está presente a curva termogravimétrica das partículas $\text{SiO}_2@F1_9$ 3 h.

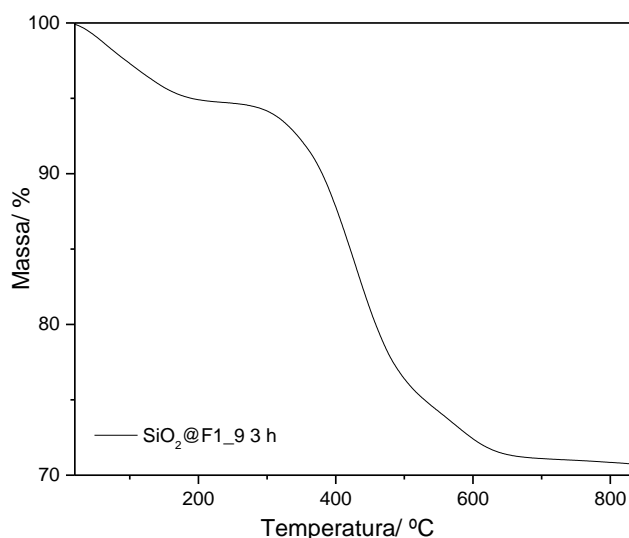


Figura 41. Curva termogravimétrica para as partículas obtidas de SiO₂@ F1_9 3 h.

Na curva termogravimétrica da amostra SiO₂@ F1_9 3 h observam-se duas zonas de perda de massa. Na primeira zona verifica-se uma perda de massa de 4,3 % no intervalo de temperatura [41-169 °C], resultante da volatilização da água adsorvida fisicamente e/ou dos resíduos de solventes. Na segunda zona ocorre uma perda de massa de 30,1 %, devido maioritariamente à degradação do organosilano fluorado presente nas partículas de sílica. Este comportamento estende-se até ao final do ensaio, com uma perda de massa adicional de 0,8 %, verificando-se uma perda de massa total de 35,2 %, cerca de 3,5 % inferior à perda de massa observada na zona de degradação térmica das partículas de SiO₂@F1_6 3 h, possivelmente devido a um nível de funcionalização inferior.¹⁰⁶

Os resultados obtidos para a avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas segundo a síntese 9.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ		
	SiO ₂ 1 h	SiO ₂ @F1_9 3 h
Água	Hidrofílico (≤ 30°)	149,8 ± 0,2
Óleo	Oleofílico (≤ 30°)	111 ± 1
Teste de repelência a líquidos		
Aquosos	-	3
Hidrocarbonetos	0	5

Verifica-se acima que as partículas de $\text{SiO}_2@F_1$ são hidro- e oleofóbicas. O ângulo de contacto da água diminuiu de $168,5 \pm 0,2^\circ$ para $149,8 \pm 0,2^\circ$ relativamente à síntese 6, tendo-se também verificado uma diminuição para o óleo, de $127,1 \pm 0,5^\circ$ para $111 \pm 1^\circ$. Também se comprovou uma diminuição no grau de resistência a soluções aquosas, de 4 para 3. No entanto, verificam-se propriedades semelhantes relativamente à síntese 8.

A diminuição do desempenho a nível das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas relativamente à síntese 6 está de acordo com os resultados obtidos através da análise elementar, que indicam uma percentagem de flúor inferior (de 9,5 % para 3,5 %), assim como a análise por TGA, onde se verificou uma diminuição na perda de massa por degradação de matéria orgânica. No entanto, é de notar que as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas são similares às obtidas na síntese 8, onde os resultados obtidos por EDS e TGA indicam uma quantidade inferior de flúor. Isto poderá indicar que a pré-hidrólise do organosilano fluorado não é tão viável para a funcionalização das partículas, porém, para um bom entendimento do porquê seria necessário efetuar estudos mais aprofundados com esta abordagem.

4.1.2 Funcionalização com o organosilano F_2

A funcionalização de partículas de sílica com o organosilano F_2 baseou-se na síntese 8 de funcionalização com o organosilano F_1 , ou seja, foi iniciada com um tempo reacional do precursor alcóxido TEOS de 1 h, seguido de 3 h de tempo de funcionalização. Este protocolo foi o selecionado uma vez que permitiu a obtenção de propriedades de hidro- e oleofobicidade com a menor quantidade de organosilano fluorado em reação e com a menor formação de depósito.

Obteve-se por DLS um diâmetro de 213 ± 2 , com um índice de polidispersão de $0,07 \pm 0,05$. Os espectros de infravermelho das partículas de sílica funcionalizadas com o organosilano F_2 encontram-se na Figura 42.

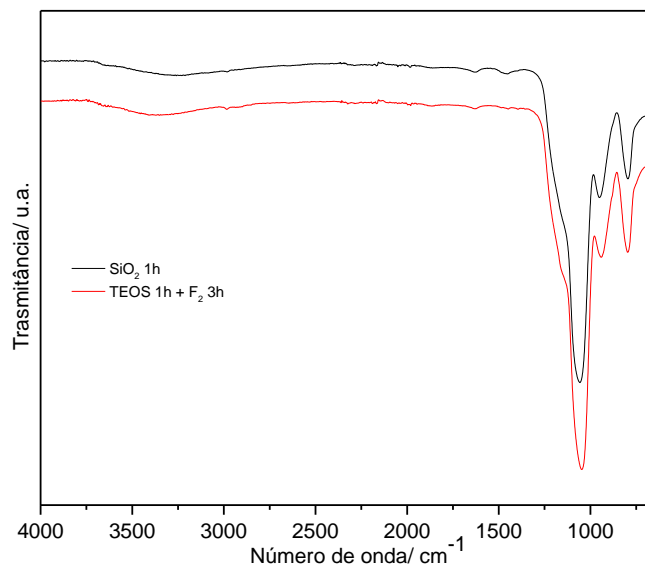


Figura 42. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas pelo método de *post-grafting*.

Através da análise estrutural não foi possível verificar a formação de partículas de $\text{SiO}_2@F_2$, uma vez que as bandas vibracionais de grupos alquilo ligados a flúor não estão presentes.

Na Figura 43 encontra-se a imagem de SEM das partículas obtidas, assim o espectro da análise elementar da sua superfície.

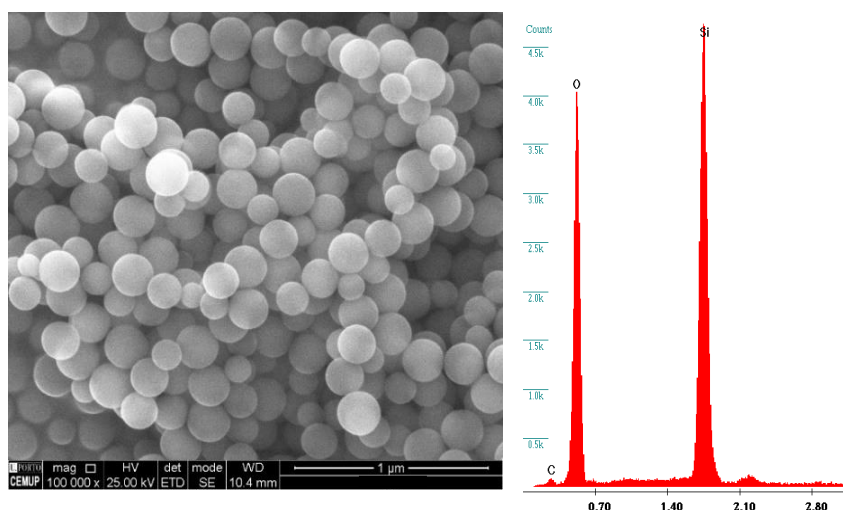


Figura 43. Imagem de SEM das partículas obtidas de $\text{SiO}_2@F_2$ e respetivo espectro EDS.

As partículas de $\text{SiO}_2@F_2$ (Figura 43) apresentam uma aparência esférica com diâmetros variáveis, compreendidos entre 160 e 230 nm. A análise elementar destas revela uma percentagem elementar de 34,5 % de silício e 60,8 % de oxigénio, não se verificando a presença de flúor, estando de acordo com a análise estrutural por FTIR-ATR. Isto pode dever-se a um nível de funcionalização baixo, não sendo detetável pelas análises efetuadas.

As propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas estão presentes na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas das partículas obtidas.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ		
	SiO ₂ 1 h	SiO ₂ @F ₂ 3 h
Água	Hidrofílico (≤ 30°)	140,92 ± 0,03
Óleo	Oleofílico (≤ 30°)	83,6 ± 0,8
Teste de repelência a líquidos		
Aquosos	-	3
Hidrocarbonetos	0	1

As partículas de SiO₂@F₂ possuem um carácter hidrofóbico e oleofílico. O ângulo de contacto da água diminuiu de 153,9 ± 0,1° para 140,92 ± 0,03° relativamente à síntese 8, tendo-se também verificado uma diminuição elevada para o óleo, de 111 ± 1° para 83,6 ± 0,8°. Também se comprovou uma diminuição no grau de resistência a soluções aquosas, de 4 para 3, assim como para hidrocarbonetos, de 3 para 1. Apesar de as análises por FTIR-ATR e EDS não terem conseguido detetar a presença de flúor, estes valores indicam que ocorreu de facto a funcionalização das partículas de sílica até uma certa extensão, uma vez que se observa um aumento nas propriedades de repelência relativamente às partículas de sílica sem funcionalização. Posto isto, faz sentido que se observe uma diminuição destas em comparação com a síntese 8, uma vez que a cadeia fluorada de F₂ é inferior à de F₁.

4.2 Síntese pelo método da co-condensação

Adicionalmente, também se recorreu ao método da co-condensação para a obtenção de partículas de sílica funcionalizadas com F₁. Este método consiste na síntese de partículas sílica e funcionalização num único passo reacional, envolvendo hidrólise e condensação simultânea do precursor e do organosilano.^{38,40}

Esta síntese consistiu na reprodução estequiométrica do primeiro protocolo da funcionalização por *post-grafting* com o organosilano F₁ (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:52:0,07). No entanto, ao fim de vários tempos reacionais, apenas se verificou a presença de uma solução transparente viscosa, ao contrário da coloração branca que se costuma verificar quando se dá a formação de partículas de sílica. A análise DLS revelou a existência de partículas com um diâmetro situado entre 200 e 300 nm, com índices de

polidispersão elevados e pelo menos dois picos de diferente intensidade. Consequentemente, colocou-se a hipótese de que a reação não resultaria devido às diferentes velocidades de hidrólise e condensação do precursor de silício e do organosilano fluorado, possibilitando várias reações e dando origem a diferentes espécies. Adicionalmente, é possível que ocorra a formação de estabilidade coloidal de partículas muito pequenas, por efeito repulsivo entre as superfícies, impedindo que a reação progrida.

Tendo isto em conta, e uma vez que o aumento de água na reação produziu melhores resultados pelo método de funcionalização anterior, aumentou-se a quantidade de água no meio reacional e diminuiu-se a quantidade de flúor adicionado (razão molar TEOS:EtOH:NH₃:H₂O:F₁ igual a 1:53:7:52:0,07).

Na Tabela 18 estão presentes os diâmetros obtidos para os diferentes tempos de reação, por análise DLS.

Tabela 18. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 2 da funcionalização pelo método da co-condensação.

Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm ± σ	Média PDI ± σ
TEOS + F1 2 h	190,0 ± 0,5	0,16 ± 0,01
TEOS + F1 16 h	189,5 ± 0,3	0,16 ± 0,02

Os espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo a síntese 2 encontram-se na Figura 44.

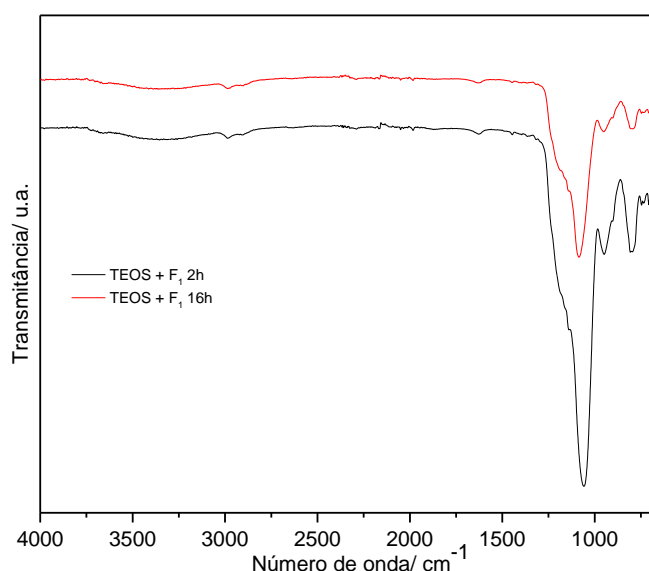


Figura 44. Resultados obtidos para a caracterização estrutural por FTIR-ATR das partículas obtidas segundo o método da co-condensação.

Apesar de se verificarem as bandas características das partículas de SiO₂@F₁, a intensidade destas é baixa, revelando uma reação pouco extensa. Isto revela que, apesar de

se observar uma melhoria relativamente à primeira síntese, esta abordagem não supera os resultados obtidos pelo método de funcionalização por *post-grafting*.

4.3 Propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos vernizes aditivados com sílica funcionalizada

Revestimentos funcionais superhidrofóbicos tem sido alvo de muito estudo recentemente, devido à sua capacidade de conferir propriedades de fácil limpeza a vários tipos de superfícies assim como de retardar o processo de degradação como consequência da absorção de água e humidade, particularmente de materiais baseados em celulose.³

Tendo em vista a obtenção de vernizes com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, recorreu-se à sua aditivação com as partículas previamente sintetizadas segundo o método de Stöber e funcionalizadas com o organosilano F₁, nomeadamente SiO₂@F1_6 e SiO₂@F1_8. Estas foram as partículas escolhidas uma vez que permitiram obter os melhores resultados preliminares para 3 h de reação do organosilano fluorado. Para este efeito recorreu-se a três métodos, descritos na secção 3.5.1. em maior detalhe, onde a principal diferença entre estes é a forma como as partículas são aditivadas ao verniz: por *mixed coating*, *top coating* ou *sandwich coating*.

Mixed Coating

Este método consistiu na modificação do verniz com diferentes percentagens em massa (5 %, 10 % e 20 %) de partículas de SiO₂@F1_6 dispersas em etanol, a uma concentração de 10 g/L. Na Figura 45 encontra-se um exemplo de um verniz aditivado segundo este método, aplicado sob uma placa de ABS. É possível verificar que o verniz preserva o seu aspeto visual inicial após a aditivação, sendo este transparente e com brilho.

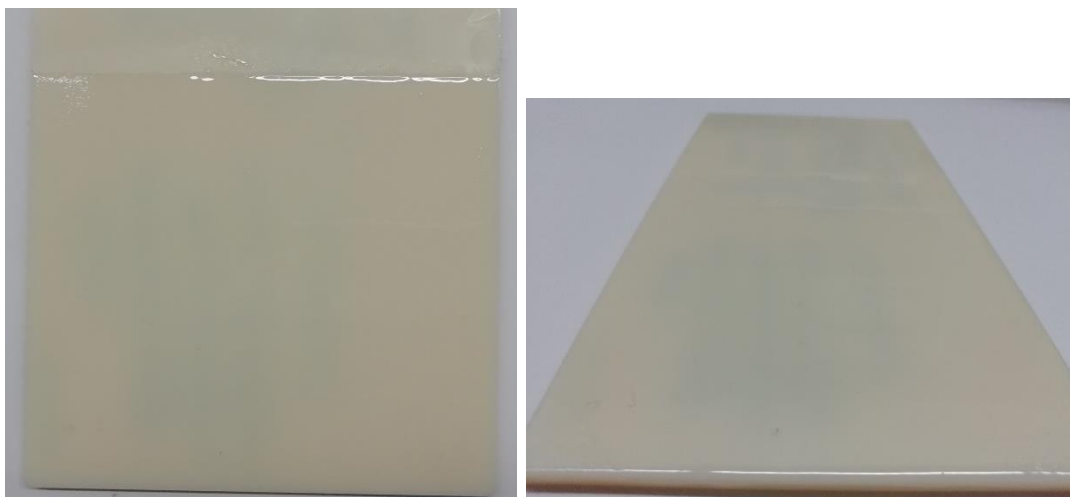


Figura 45. Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com as partículas de SiO₂@F1_6 segundo o método de *mixed coating*.

Na Figura 46 encontram-se as imagens de SEM do verniz sem aditivação e com aditivação a 20 % segundo o método de *mixed coating*.

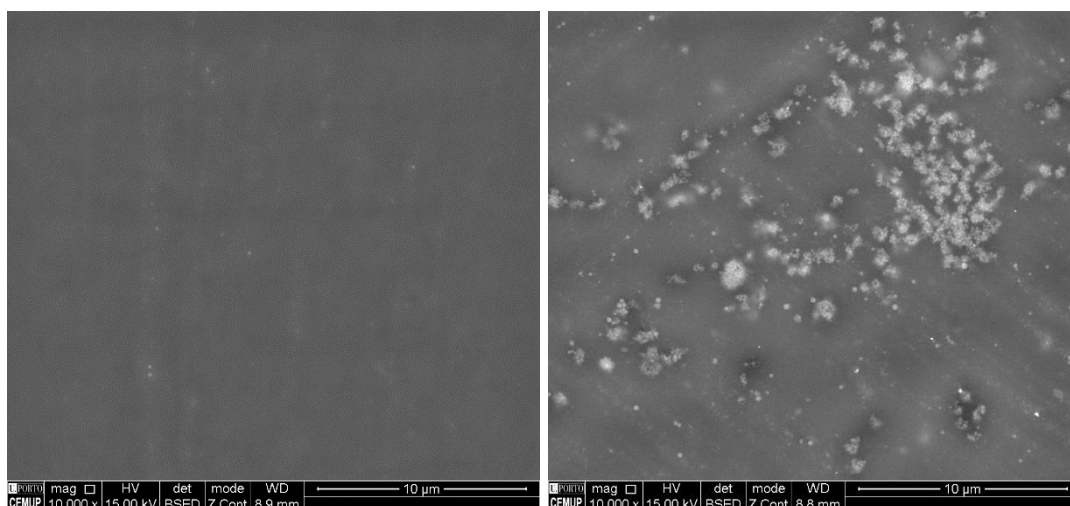


Figura 46. Imagens de SEM de: (a) verniz sem aditivação (controlo); (b) verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 a 20% segundo o método *mixed coating*.

Através das imagens de SEM é possível verificar a existência de partículas de SiO₂@F1_6 no verniz aditivado segundo este método, ao contrário de no controlo. No entanto, as partículas estão presentes em pequena quantidade e não se apresentam uniformemente distribuídas na matriz polimérica.

Na Tabela 19 encontram-se os resultados obtidos para a avaliação das propriedades hidro- e oleofóbicas dos vários vernizes, assim como do substrato de ABS, através da medição dos ângulos de contacto para água e para o óleo e do teste de repelência a líquidos. É possível verificar que este método não foi capaz de produzir vernizes com características hidro- e oleofóbicas, sendo os ângulos de contacto dos vernizes aditivados similares ao controlo e

entre si, a diferentes percentagens em massa. Verifica-se ainda que o controlo não é afetado pela existência de etanol na sua constituição. Estes resultados estão de acordo com o observado nas imagens de SEM, o que indica que este método não é viável para aditivar os vernizes com uma quantidade apreciável e uniforme de partículas.

Tabela 19. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para o método de aditivação *mixed coating* com partículas de SiO₂@F1_6.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ							
	ABS	Controlo 5%	Controlo 10%	Controlo 20%	SiO₂@F₁ 5%	SiO₂@F₁ 10 %	SiO₂@F₁ 20%
Água	101,5 ± 0,6	85,1 ± 0,4	81,5 ± 0,4	77,7 ± 0,7	82,8 ± 0,2	77,5 ± 0,1	77,3 ± 0,2
Óleo	Oleofílico (< 35°)						
Teste de repelência a líquidos							
Aquosos	3						
Hidrocarbonetos	0						

Top Coating

Este método baseou-se na aplicação das partículas de SiO₂@F1_6 e SiO₂@F1_8, com diferentes concentrações (10, 20 e 30 g/L), sob a forma de uma camada no topo do verniz. Também neste caso, o aspecto do verniz permaneceu igual depois da aditivação.

Na Figura 47 encontram-se as imagens de SEM do verniz aditivado com as partículas de SiO₂@F1_6 e os espectros EDS das diferentes zonas deste.

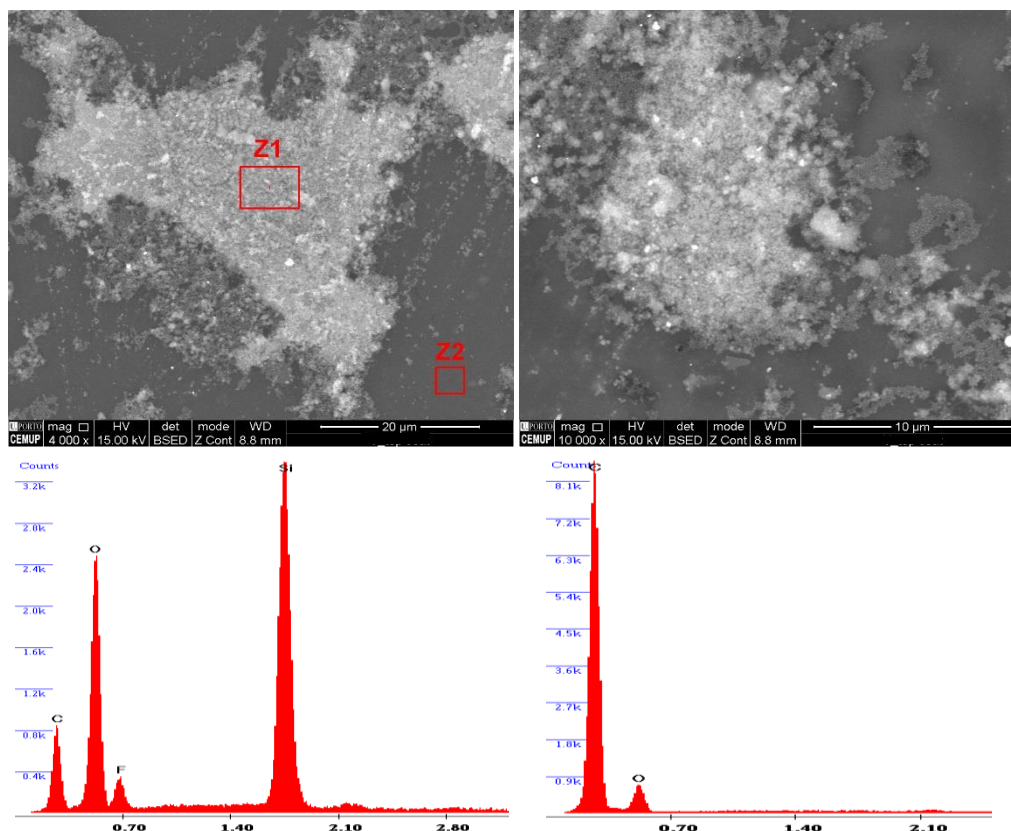


Figura 47. Imagens de SEM do verniz aditivado com partículas de $\text{SiO}_2@F1_6$ segundo o método *top coating*, a diferentes ampliações; Espectro EDS da Zona 1 (à esquerda) e Zona 2 (à direita).

Através das imagens de SEM, e em comparação com o observado para as placas poliméricas preparadas pelo método de *mixed coating*, o verniz aparenta conter uma quantidade superior de partículas distribuídas ao longo da sua superfície não uniformemente, o que foi confirmado através da análise EDS de duas zonas distintas da amostra. De facto, o espectro EDS da Zona 1 mostra a presença de 35,4 % de silício, 35,4 % de oxigénio, 23,6 % de carbono e 5,6 % de flúor, indicando a presença das partículas de $\text{SiO}_2@F1_6$ no verniz⁹⁷; no entanto, na Zona 2 apenas se verifica a presença de 83,8 % de carbono e 16,2 % de oxigénio, provenientes da constituição do verniz. Adicionalmente, as partículas aparentam manter a sua forma esférica inicial.

Na Tabela 20 encontram-se os resultados obtidos para a avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos vernizes aditivados pelo método de *top coating*.

Tabela 20. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas para o método de aditivação *top coating* com partículas de SiO₂@F1_6 e SiO₂@F1_8.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ						
	Síntese 6			Síntese 8		
	SiO ₂ @F ₁ 10 g/L	SiO ₂ @F ₁ 20 g/L	SiO ₂ @F ₁ 30 g/L	SiO ₂ @F ₁ 10 g/L	SiO ₂ @F ₁ 20 g/L	SiO ₂ @F ₁ 30 g/L
Água	111,8 ± 0,9	112,3 ± 0,2	119 ± 2	95,4 ± 0,2	104,2 ± 0,2	107,6 ± 0,1
Óleo	97,6 ± 0,6	96 ± 1	102 ± 1	74,2 ± 0,9	76,6 ± 0,7	79,1 ± 0,5
Teste de repelência a líquidos						
Aquosos	4			3		
Hidrocarbonetos	0			0		

Relativamente ao controlo, a aditivação do verniz com as partículas de SiO₂@F1_6 a 10 g/L permitiu um aumento no ângulo de contacto de 81,4 ± 0,5° para 111,8 ± 0,9° para a água, e de ≈ 35° para 97,6 ± 0,9° para o óleo, assim como um aumento no grau de repelência a soluções aquosas de 3 para 4. Verifica-se que o aumento na concentração da dispersão de partículas aplicada conduziu a um pequeno aumento nos ângulos de contacto para a água, nomeadamente para 119 ± 2° com concentração de 30 g/L. O mesmo aconteceu para o óleo, observando-se um aumento para 102 ± 1°. É de frisar que os resultados obtidos são representativos de zonas modificadas no verniz (semelhantes à Z1 da Figura 47), sendo possível encontrar zonas na amostra onde os ângulos de contacto são próximos dos do controlo (Z2, Figura 47) devido à distribuição não uniforme das partículas.

Para os vernizes aditivados com as partículas de SiO₂@F1_8 verifica-se também um aumento nos ângulos de contacto relativamente ao controlo, assim como com o aumento da concentração da dispersão aplicada, nomeadamente de 95,4 ± 0,2° a 10 g/L para 107,6 ± 0,1° a 30 g/L. A presença das partículas no verniz também aparenta causar um pequeno aumento no seu carácter oleofóbico. O grau de repelência a líquidos não aumentou relativamente ao controlo. Os ângulos de contacto são inferiores aos obtidos para os vernizes modificados com as partículas de SiO₂@F1_6, tal como era esperado, uma vez que já eram inferiores aquando da sua deposição em PET.

Relativamente ao método de *mixed coating*, verificou-se um aumento na capacidade de repelência por parte dos vernizes aditivados com ambas as partículas, o que indica que o método de *top coating* possui um melhor desempenho, uma vez que as partículas se encontram à superfície do verniz em maior quantidade.

Sandwich Coating

Este método consistiu na aplicação das partículas de SiO₂@F1_6 a 10 g/L como uma camada intermédia, sendo o verniz simultaneamente aplicado como camada inferior e camada superior. O objetivo desta modificação relativamente ao método anterior foi encontrar uma alternativa em que as partículas possuíssem uma camada de proteção que impedisse que o contacto exterior as removesse. A aparência do verniz permaneceu igual depois da aditivação.

Na Tabela 21 encontram-se os resultados obtidos para a avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas do verniz modificado.

Tabela 21. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas contacto para o método de aditivação *sandwich coating* com partículas de SiO₂@F1_6.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ	
SiO₂@F1_6 10 g/L	
Água	89,7 ± 0,7
Óleo	52,6 ± 0,8
Teste de repelência a líquidos	
Aquosos	3
Hidrocarbonetos	0

Não foi possível obter um verniz com um carácter hidro- e oleofóbico através deste método, tendo-se verificado apenas uma pequena melhoria nos ângulos de contacto para o óleo relativamente ao controlo, de $\approx 35^\circ$ para $52,6 \pm 0,8^\circ$. Uma vez que as partículas se encontram como uma camada intermédia, a matriz polimérica do verniz possui o efeito dominante no compósito final.

Em todos os métodos, o desempenho em termos de hidrofobicidade e oleofobicidade obtida para os vernizes aditivados é inferior àquele que é obtido para a deposição das partículas em PET, onde os maiores ângulos de contacto registados para a água e óleo para as partículas de SiO₂@F1_6 foram de $168,5 \pm 0,2^\circ$ e $127,1 \pm 0,5^\circ$, respetivamente, e para as partículas de SiO₂@F1_8 foram de $153,93 \pm 0,1^\circ$ e $111 \pm 1^\circ$. Adicionalmente, também se verificou uma diminuição no grau de repelência a líquidos para ambos. Este fenómeno deve-se a vários fatores, destacando-se a contribuição que a matriz polimérica do verniz tem sob as partículas usadas na sua aditivação e as limitações associadas ao uso do método de *spray*

coating para aplicar partículas de sílica em dispersão etanólica. Este método, apesar de amplamente usado para aplicações similares devido à sua simplicidade e de requerer uma baixa quantidade de material, não permite total controlo sob a morfologia do substrato final nem da sua rugosidade a nível nanométrico.^{45,107}

4.4 Resistência mecânica dos vernizes aditivados com materiais de SiO₂: Testes de Abrasão

Um dos critérios mais importantes para a aplicação prática de uma superfície com propriedades hidrofóbicas e/ou oleofóbicas é a sua estabilidade mecânica, ou seja, a sua capacidade de manter estas propriedades ao longo do tempo, sofrendo o mínimo desgaste possível em condições normais de utilização. O desgaste ocorre como consequência natural do deslizamento entre duas superfícies em contacto, e define-se vulgarmente como a perda progressiva de material de uma superfície em movimento relativo devido a ações mecânicas ou químicas. Geralmente, o desgaste pode ser controlado, mas não totalmente eliminado. O critério adotado para a classificação do desgaste é o tipo de mecanismo básico envolvido, podendo tratar-se de um desgaste por adesão, abrasão, fadiga superficial, etc.¹⁰⁸

Tal como foi discutido na secção 1.2.4.1, a capacidade de molhagem de uma superfície depende da sua composição química e morfologia, nomeadamente da sua rugosidade a nível nanométrico e micrométrico. Como tal, esta capacidade pode ser reduzida em essencialmente duas formas: (a) perda de rugosidade, que por sua vez aumenta a área de contacto entre a água e a superfície, levando a um estado de Cassie menos estável, ou (b) a hidro-/oleofobicidade intrínseca da superfície é reduzida devido a contaminações hidro-/oleofílicas ou a danos na camada hidro-/oleofóbica.¹⁰⁷ Um dos problemas associados ao desenvolvimento de revestimentos funcionais baseados em nanopartículas, e em particular ao uso do método de *spray coating* para este efeito, é a questão de como melhorar as forças de adesão entre as partículas e a matriz através deste método, de forma a garantir uma resistência mecânica superior.^{45,107} O estudo da resistência de um substrato à abrasão torna-se particularmente relevante neste caso, uma vez que as partículas de SiO₂@F1_6 a 10 g/L foram aplicadas pelo método de *top coating*, pelo que se trata de um material hidro- e oleofóbico sob uma matriz polimérica hidro- e oleofílica. Selecionou-se esta aplicação para os testes de abrasão uma vez que foi a que produziu melhores resultados a nível de repelência.

Na Figura 48 encontra-se o substrato de ABS com o verniz aditivado, submetido a um diferente número de ciclos de abrasão (10, 20 e 50), encontrando-se na Figura 49 as imagens de SEM de cada zona de abrasão.

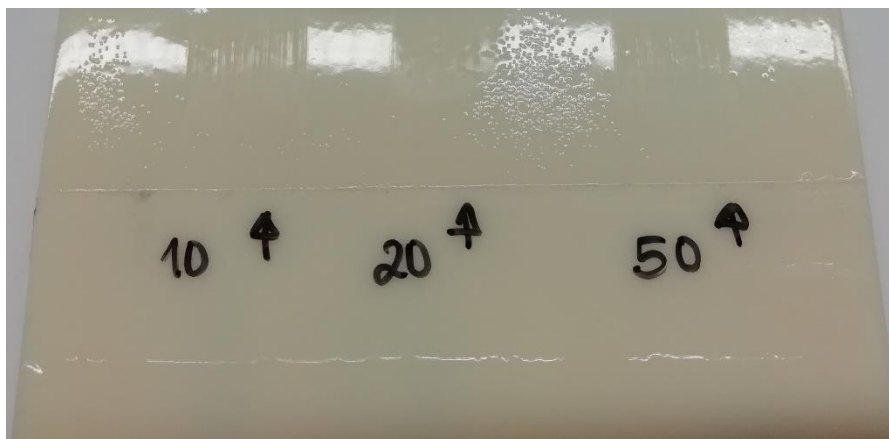


Figura 48. Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com partículas de $\text{SiO}_2@\text{F1}_6$ segundo o método de *top coating*, após 10, 20 e 50 ciclos de abrasão.

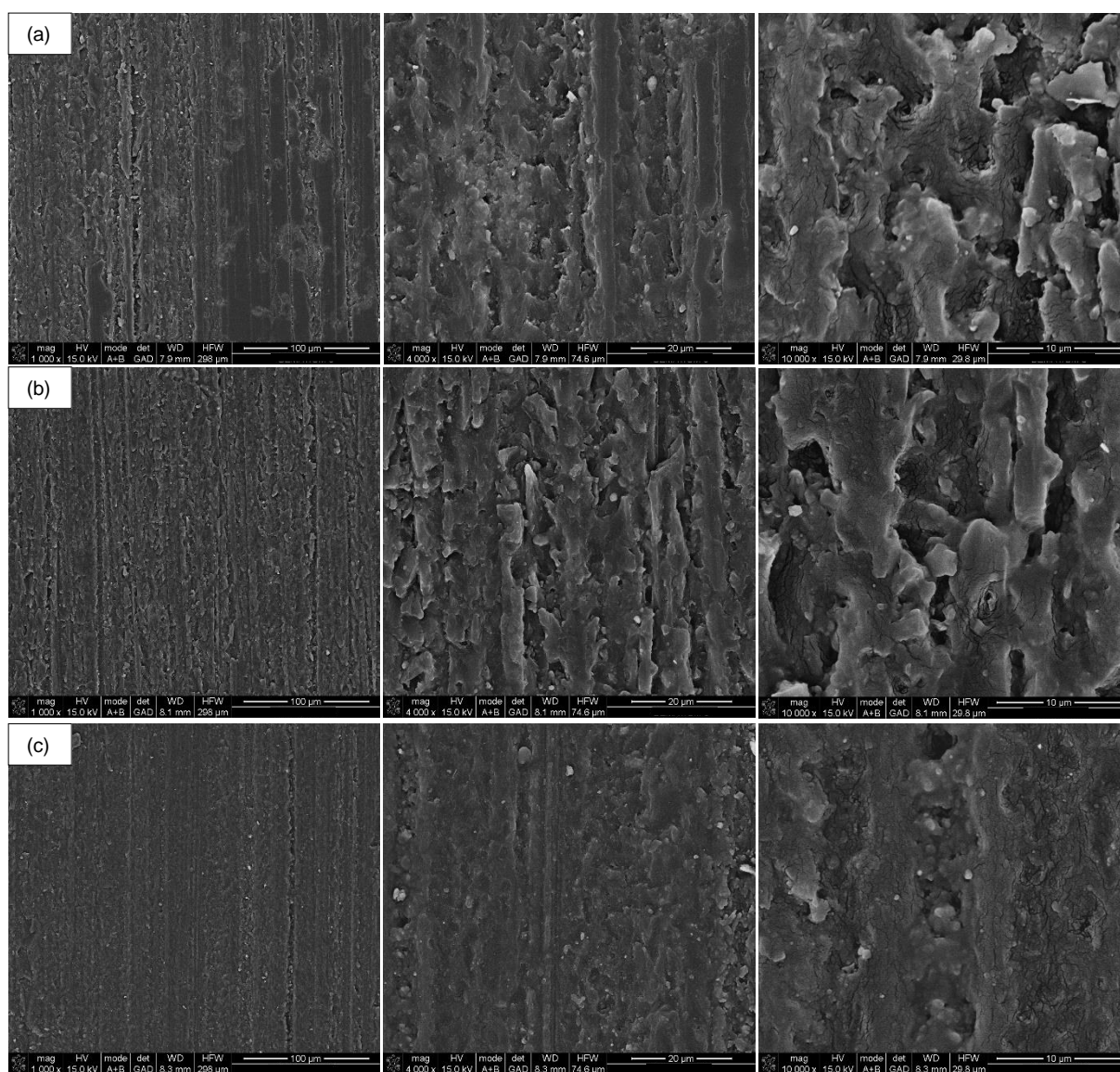


Figura 49. Imagens de SEM do verniz aditivado com partículas de $\text{SiO}_2@\text{F1}_6$ a 10 g/L segundo o método de *top coating*, submetido a um número variável de ciclos de abrasão: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 50 ciclos.

Através das imagens obtidas por SEM, verifica-se a presença de sulcos de abrasão no verniz na direção do deslizamento nos vários ciclos efetuados, coincidindo com as alterações observadas visualmente. Consequentemente, apenas é possível observar-se algumas partículas dispersas aleatoriamente na matriz.

Na Tabela 22 estão presentes os resultados obtidos para a avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas do verniz após os testes de abrasão.

Tabela 22. Resultados obtidos para a medição das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas do verniz aditivado com partículas de SiO₂@F1_6 pelo método de *top coating*, submetido a testes de abrasão.

Média de Ângulos de contacto/ ° ± σ					
	Controlo*	SiO ₂ @F1_6 10 g/L	Abrasão 10 ciclos	Abrasão 20 ciclos	Abrasão 50 ciclos
Água	81,4 ± 0,5	111,8 ± 0,9	107,5 ± 0,2	98,8 ± 0,7	95,8 ± 0,3
Óleo	< 35°	97,6 ± 0,6	Oleofílico (< 30°)		
Teste de repelência a líquidos					
Aquosos	4		3		
Hidrocarbonetos	0		0		

* o ângulo de contacto do controlo consiste na média dos valores obtidos previamente para o método de aditivção *mixed coating*, com diferentes percentagens de etanol

A ação mecânica sob o verniz aditivado levou a uma diminuição das suas propriedades hidro- e oleofóbicas. No que toca à hidrofobicidade, o ângulo de contacto para a água diminuiu ligeiramente com 10 ciclos de abrasão, de 111,8 ± 0,9° para 107,5 ± 0,2°. Esta diminuição é mais notória quando se sujeita a amostra a 50 ciclos de abrasão, verificando-se uma diminuição do ângulo de contacto para 95,8 ± 0,3°. Também se observa uma diminuição no nível de repelência a soluções aquosas. No que toca à oleofobicidade, ocorreu uma diminuição mais acentuada, de 97,6 ± 0,6° para ≈ 30°, possivelmente devido à reduzida tensão superficial do óleo quando comparada com a da água, o que explica o porquê de ser por vezes mais difícil obter superfícies com propriedades oleofóbicas do que hidrofóbicas. Os resultados obtidos indicam que o verniz aditivado não apresenta solidez à abrasão. No entanto, apesar de se observar uma diminuição dos ângulos de contacto para a água e para o óleo, os resultados parecem indicar a presença de partículas de sílica fluorada, embora numa quantidade inferior à verificada inicialmente. Adicionalmente, a baixa quantidade de partículas presente na amostra pode ser justificada pelo método utilizado na preparação da amostra: uma vez que as partículas são aplicadas apenas à superfície do verniz, ficam mais expostas e sujeitas a serem removidas por ação mecânica.

Capítulo 5. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades térmicas dos materiais de TiO_2 para a aditivação de vernizes

O dióxido de titânio é um importante composto inorgânico na aditivação de substratos devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, como durabilidade, resistência ao calor, estabilidade química, atividade catalítica, elevada condutividade térmica e elétrica, entre outras.^{52,54,60} Estas características possibilitam a sua aplicação em muitas áreas, tomando aqui maior importância a sua incorporação em matrizes poliméricas com o objetivo de criar compósitos dedicados à gestão de temperatura ao toque, através do aumento da sua condutividade térmica.^{74,75}

A primeira abordagem de síntese de nanopartículas de titânio foi adaptada do trabalho de Addamo *et al.*⁹⁹, baseando-se também no método sol-gel, e consistindo na hidrólise e condensação do precursor isopropóxido de titânio, num meio reacional de água e 2-propanol (razão molar TTIP/2-propanol/H₂O igual a 1:15:3). Optou-se por um protocolo desta natureza devido às vantagens referidas previamente relativamente ao método sol-gel, assim como à sua simplicidade ao nível do número de reagentes e reduzido tempo de reação, tornando-se assim favorável para a sua implementação a larga escala, permitindo ao mesmo tempo a obtenção de nanopartículas de TiO₂ com as características estruturais e morfológicas desejadas. Adicionalmente, as NPs sintetizadas foram calcinadas a diferentes temperaturas, 450 °C e 650 °C, com o intuito de obter duas fases cristalinas distintas, anatase e rutilo, respetivamente. O objetivo deste estudo passa pela determinação de como a fase cristalina poderá influenciar as propriedades térmicas das nanopartículas e, conseqüentemente, dos compósitos onde se encontram incorporadas. A segunda abordagem testada baseou-se na hidrólise e condensação do mesmo precursor de titânio usado anteriormente, num meio reacional diferente, contendo água e etanol (razão molar TTIP/etanol/H₂O igual a 1:2:76). Este protocolo envolveu ainda o aquecimento do meio reacional a 60 °C, com um tempo de reação de 5 h. Apesar deste protocolo ser menos viável energeticamente em relação ao anterior, pretendeu-se com este estudar as alterações que estes fatores poderiam originar nas nanopartículas sintetizadas e nas propriedades térmicas destas.

5.1 Análise estrutural e morfológica das nanopartículas de TiO₂

Na Figura 50 encontram-se imagens das nanopartículas sintetizadas e comerciais usadas neste estudo.

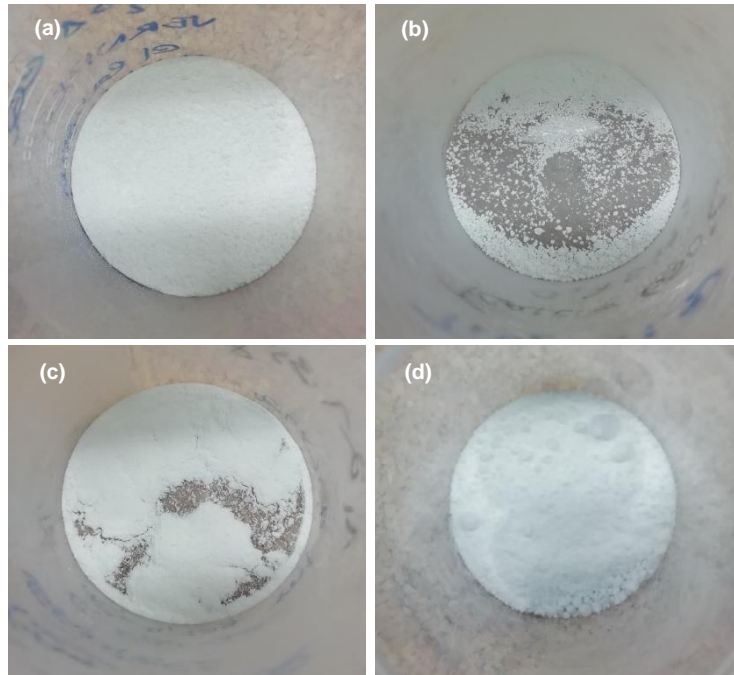


Figura 50. Imagens das nanopartículas de TiO_2 : **(a)** TiO_2 1 ($T_{\text{Calc}} = 450^\circ\text{C}$); **(b)** TiO_2 1 ($T_{\text{Calc}} = 650^\circ\text{C}$); **(c)** TiO_2 2 ($T_{\text{Calc}} = 450^\circ\text{C}$); **(d)** TiO_2 comercial (Sigma-Aldrich).

A massa obtida de nanopartículas para cada abordagem encontra-se na Tabela 23.

Tabela 23. Massa obtida de nanopartículas para cada uma das abordagens efetuadas.

Amostra	Massa obtida/ g
TiO_2 1 ($T_{\text{Calc}} = 450^\circ\text{C}$)	5,00
TiO_2 1 ($T_{\text{Calc}} = 650^\circ\text{C}$)	4,70
TiO_2 2 ($T_{\text{Calc}} = 450^\circ\text{C}$)	3,23

Na Figura 51 encontram-se os espectros FTIR-ATR das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas segundo as duas abordagens anteriores e comerciais.

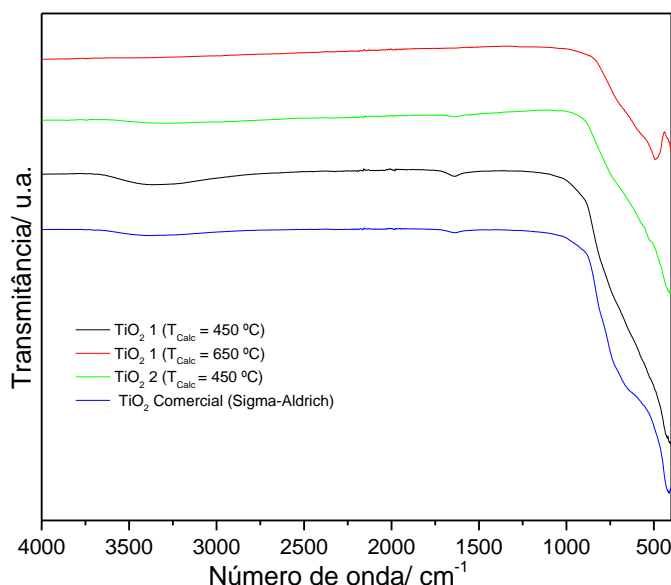


Figura 51. Espectros FTIR-ATR das NPs de TiO₂ sintetizadas e comerciais.

No espectro das NPs de TiO₂ sintetizadas segundo a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 650 °C é possível observar a 493 cm⁻¹ a banda de estiramento da ligação titânio-oxigénio (Ti-O-Ti), o que confirma a presença da rede tridimensional de titânio. No caso dos espectros das restantes nanopartículas, apenas é possível observar um decréscimo constante na transmitância a partir de 1000 cm⁻¹, indicativo do aparecimento de uma banda vibracional, não sendo possível observá-la na sua totalidade devido ao limite da escala do equipamento. No entanto, encontram-se na zona prevista pela literatura.^{78,109,110} As bandas presentes a 3346 e 1635 cm⁻¹ no espectro das NPs de TiO₂ obtidas através da abordagem 1, calcinadas à temperatura de 450 °C, devem-se à vibração de deformação de H-O-H da água adsorvida.^{78,109}

O diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas foi determinado recorrendo a DLS e os resultados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das NPs de TiO₂ sintetizadas e comerciais.

Amostra	Média Diâmetro/ nm ± σ	Média PDI ± σ
TiO ₂ 1 (T _{Calc} = 450 °C)	43 ± 1	0,29 ± 0,05
TiO ₂ 1 (T _{Calc} = 650 °C)	62 ± 3	0,10 ± 0,07
TiO ₂ 2 (T _{Calc} = 450 °C)	22 ± 1	0,20 ± 0,04
TiO ₂ Comercial (Sigma-Aldrich)	88 ± 6	0,27 ± 0,03

As nanopartículas de TiO₂ foram também caracterizadas por STEM-EDS, estando as imagens e respetivos espectros presentes na Figura 52 e Figura 53.

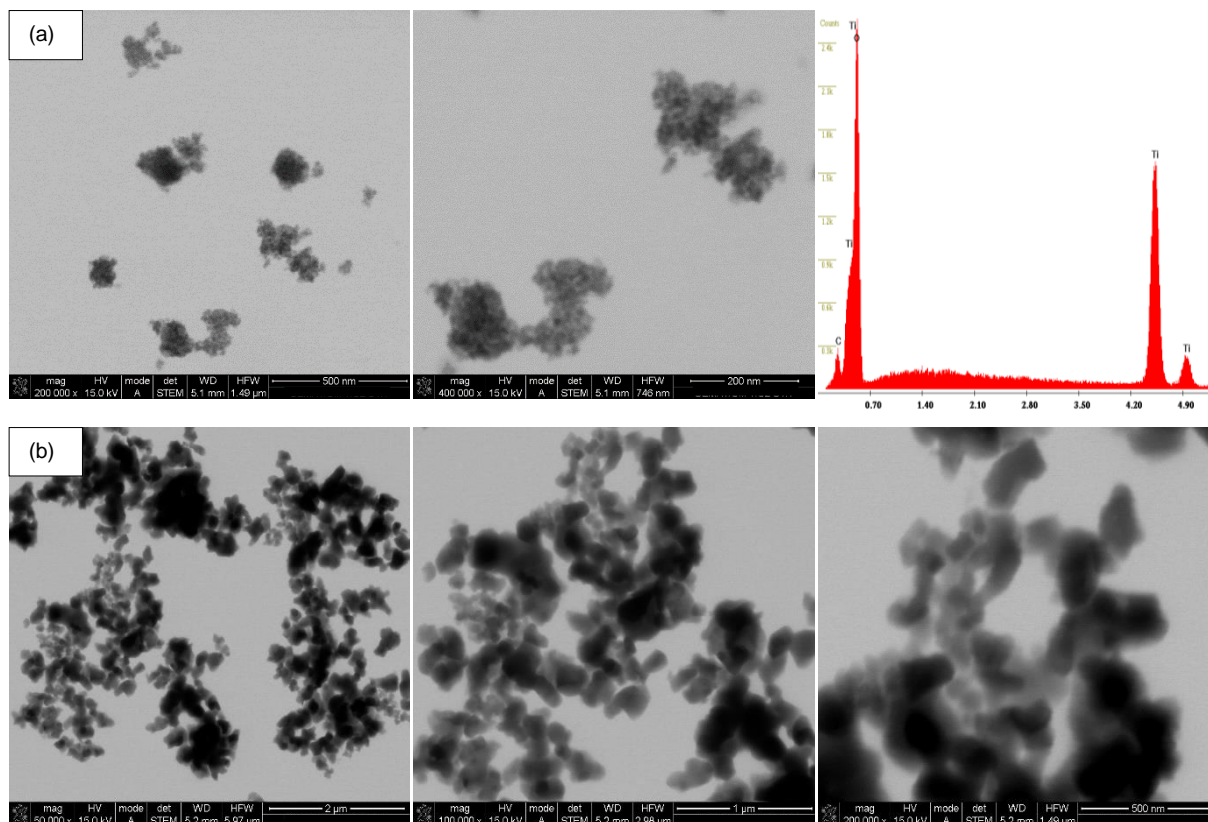


Figura 52. Imagens STEM das NPs de TiO₂ obtidas segundo a abordagem 1, calcinadas a diferentes temperaturas: **(a)** calcinação a 450 °C e respetivo espectro EDS; **(b)** calcinação a 650 °C.

As imagens STEM revelam que todas as NPs de TiO₂ possuem uma geometria não uniforme com diâmetros variáveis. Estima-se que as NPs de TiO₂ sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 450 °C (Figura 52 (a)) possuam diâmetros de aproximadamente 12 nm, e que as NPs calcinadas a 650 °C (Figura 52 (b)) possuam diâmetros de aproximadamente 60 nm. No entanto, é de frisar que esta análise é dificultada pela morfologia das nanopartículas assim como pelo seu nível de aglomeração, podendo estes valores sofrer na realidade uma maior oscilação. As diferenças observadas nos diâmetros das nanopartículas calcinadas a diferentes temperaturas estão de acordo com os resultados obtidos por DLS, que indicam um aumento no seu diâmetro e/ou nível de aglomeração com o aumento da temperatura de calcinação, coincidindo com o previsto na literatura e com os resultados obtidos no artigo que serviu de base para esta síntese.^{59,99} O efeito da temperatura de calcinação no diâmetro das nanopartículas resultantes não se encontra claramente explicado, baseando-se apenas em que a energia térmica promove o crescimento do cristal.¹¹¹ A análise elementar das nanopartículas de TiO₂ por EDS revela a presença dos elementos esperados na sua composição.

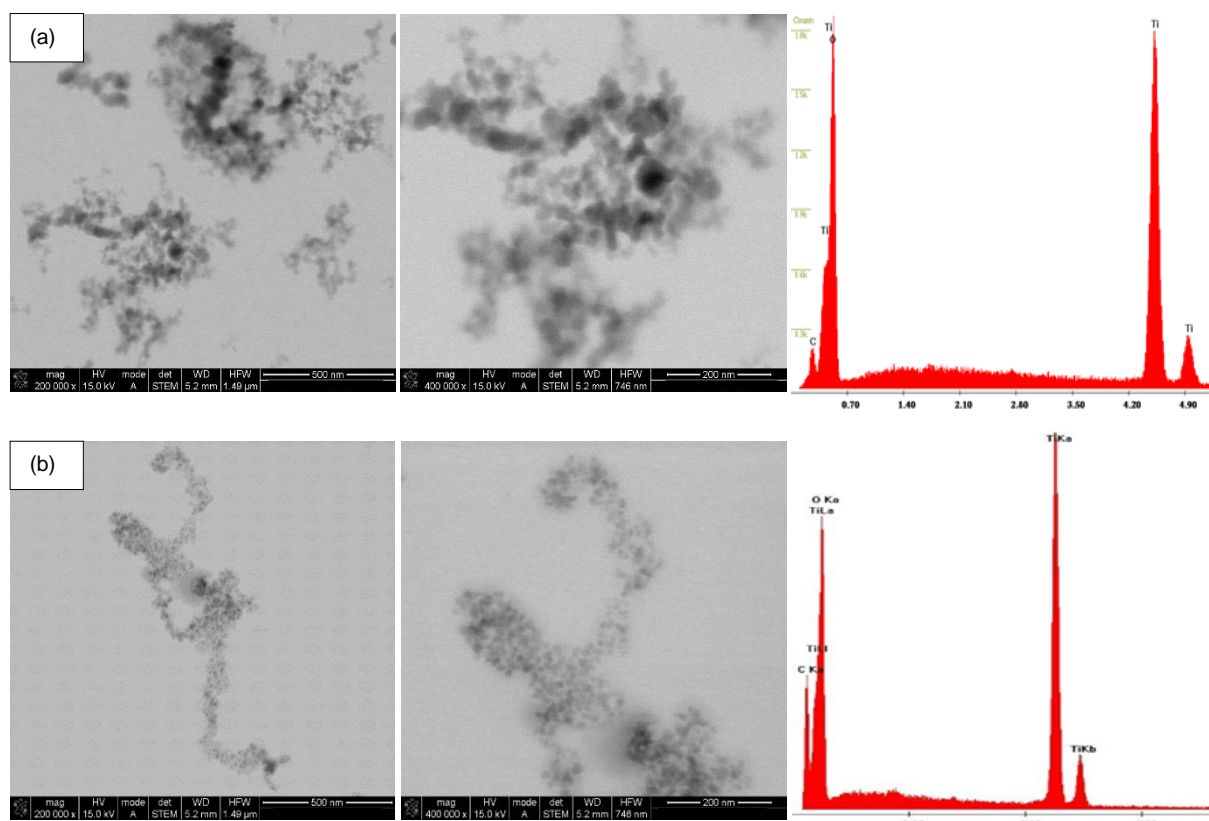


Figura 53. Imagens STEM das NPs de TiO_2 obtidas segundo a abordagem 2, calcinadas a uma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e comerciais (b), assim como os respetivos espectros EDS.

As NPs de TiO_2 obtidas de acordo com a abordagem 2 (Figura 53 (a)) possuem diâmetros de aproximadamente 12 nm, à semelhança das nanopartículas sintetizadas de acordo com a abordagem 1, calcinadas à mesma temperatura. No entanto, através da análise por DLS, verifica-se uma diminuição no diâmetro das NPs relativamente à abordagem anterior. Por um lado, isto pode dever-se a um menor nível de aglomeração das NPs na amostra analisada. Por outro lado, pode também dever-se à natureza do solvente alcoólico usado em cada síntese, nomeadamente 2-propanol na abordagem 1 e etanol na abordagem 2, uma vez que estes possuem diferentes constantes dielétricas. Ao aumentar a massa molar do álcool usado, ocorre uma diminuição na constante dielétrica, ocorrendo assim uma diminuição na barreira eletrostática contra a aglomeração das partículas primárias. Isto resulta na diminuição da sua estabilidade e num aumento na velocidade de re-agregação, formando assim partículas maiores.⁹⁹ Através das imagens STEM das NPs comerciais (Figura 53 (b)) verifica-se que os diâmetros são aproximadamente de 22 nm, estando de acordo com a informação fornecida pela Sigma-Aldrich, que indica que o tamanho primário das nanopartículas é de 20 nm. É de notar que o diâmetro obtido pelo DLS é superior, no entanto, tal pode dever-se aos fatores discutidos previamente. Através dos espectros de EDS verifica-se a presença dos elementos esperados.

De modo a determinar a fase cristalina em que as nanopartículas se encontram, anatase (A) ou rutilo (R), foram efetuadas análises por difração de Raios-X. Os padrões de XRD estão presentes na Figura 54, juntamente com a respetiva fase e plano de difração a que estes correspondem.

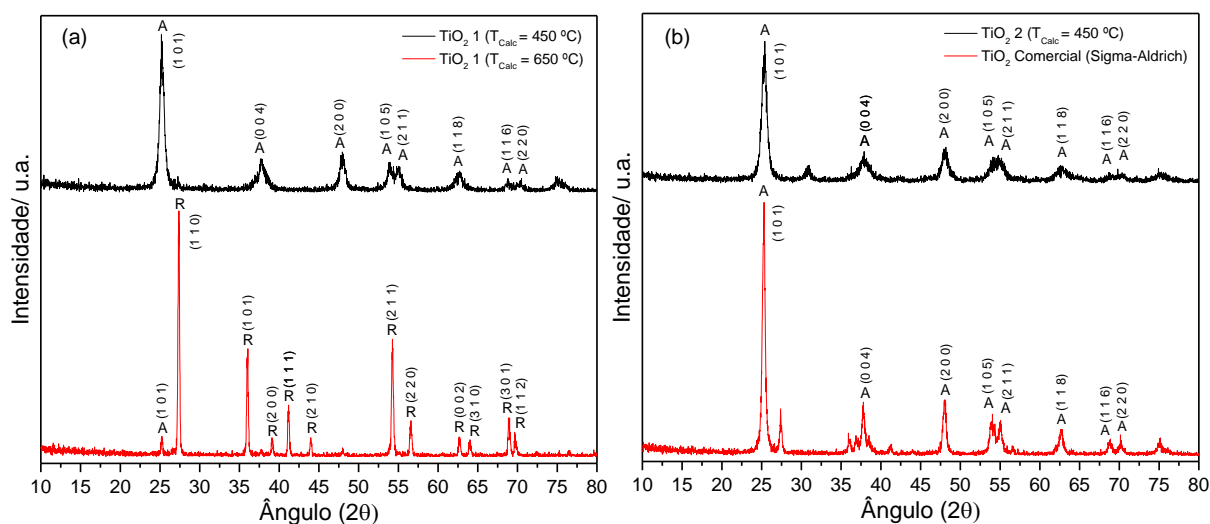


Figura 54. Padrões de difração de Raios X das fases cristalinas das NPs de TiO_2 obtidas de acordo com a abordagem 1, calcinadas à temperatura de 450 °C e 650 °C (a) e obtidas segundo a abordagem 2, calcinadas a 450 °C, e comerciais (b) (A – anatase; R – rutilo).

É possível observar nos padrões de XRD das NPs de TiO_2 calcinadas a 450 °C (Figura 54 (a)) um forte pico de difração a 25°, característico da fase cristalina anatase. Outros picos de difração com menor intensidade atribuídos a esta fase podem ser também observados a 37° e 47°. A presença de picos característicos apenas da fase anatase indicam a presença de apenas uma fase cristalina nestas nanopartículas.^{99,112} Pelo contrário, os padrões de difração das NPs de TiO_2 calcinadas a 650 °C revelam picos de elevada intensidade a 27°, 36° e 54°, atribuídos à fase cristalina rutilo, assim como picos de intensidade inferior a 41°, 57°, 69° e 70°. No entanto, é possível também verificar a presença do pico de difração característico da fase cristalina anatase a 25°. Isto indica a presença de duas fases cristalinas nestas nanopartículas, encontrando-se a fase rutilo em maior quantidade.¹¹²

Também se verificam os padrões de difração característicos da fase anatase nas NPs sintetizadas segundo a abordagem 2 e comerciais (Figura 54 (b)), observando-se ainda picos de baixa intensidade a 30° e 27°, respetivamente, possivelmente devido a contaminações.^{99,112}

5.2 Propriedades térmicas dos vernizes aditivados com nanopartículas de TiO₂

Atualmente, materiais com elevada condutividade térmica, à temperatura ambiente, têm inúmeras aplicações. Dentro destes materiais destacam-se os compósitos poliméricos termicamente condutores, pela sua capacidade de substituir partes metálicas em diferentes aplicações, relacionadas não só com eficiência energética, mas também com o conforto térmico do ser humano, por polímeros leves, flexíveis e de fácil processamento. No entanto, a baixa condutividade térmica dos polímeros limita as suas aplicações a este nível. De momento, a melhoria desta propriedade em polímeros passa primariamente pela incorporação de aditivos com elevada condutividade térmica na matriz polimérica no sentido de melhorar a dissipação de calor dos materiais, através da criação de novos caminhos de condução no material.^{62,113} Consequentemente, o utilizador apercebe-se da sensação fria ao toque. Para este efeito, aditivaram-se vernizes com nanopartículas de TiO₂ sintetizadas (de acordo com as abordagens anteriores) e comerciais, sob a forma de pó, a 2,5% e 4%.

5.2.1 Avaliação da perceção térmica por análise sensorial

De forma a avaliar a perceção térmica transmitida pelos vernizes aditivados, foram conduzidos ensaios de avaliação da sensação ao toque à temperatura ambiente, com recurso a um conjunto de voluntários. Por um lado, foram comparados os vernizes aditivados com as mesmas NPs de TiO₂ a diferentes percentagens, 2,5 % e 4 %, com o controlo, assim como entre si. Por outro lado, também foram comparados os vernizes aditivados com diferentes NPs de TiO₂. Adicionalmente, também são reportadas as alterações verificadas a nível visual com a aditivação das NPs ao verniz.

A aditivação do verniz foi efetuada através da mistura das NPs com o verniz e a sua aplicação por *spray coating*. Visualmente, a adição das NPs resultantes das sínteses anteriores produziram, no geral, vernizes com coloração branca proporcional ao seu conteúdo e rugosidade, proveniente dos aglomerados das NPs (Figura 55).

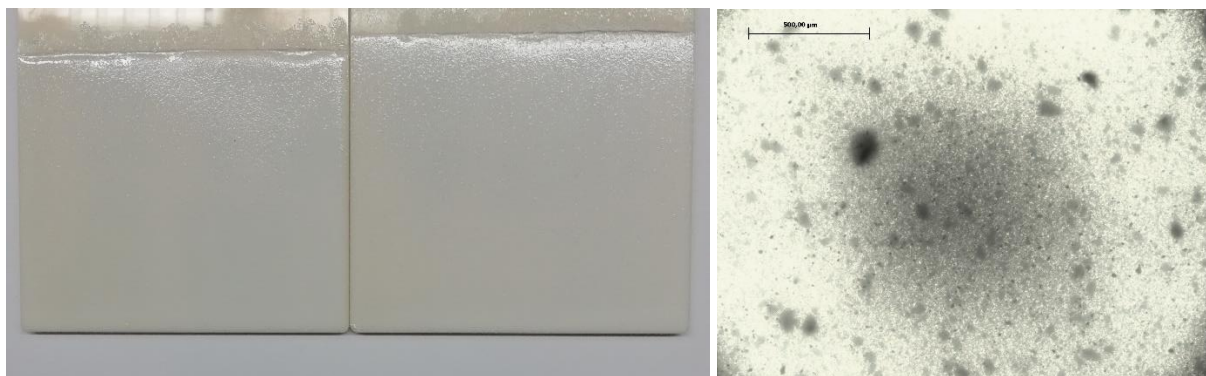


Figura 55. Placas de ABS cobertas pelo verniz aditivado com as NPs de TiO_2 provenientes da abordagem 1, calcinadas a 450°C (à esquerda); Imagem da dispersão no verniz sob uma lamela de vidro, obtida por microscopia ótica (à direita).

i. Vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO_2 obtidas segundo a abordagem 1

Na Figura 56 e Figura 57 encontram-se os resultados da percepção térmica ao toque do estudo que comparou entre si os vernizes aditivados com diferentes percentagens de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas segundo a abordagem 1, calcinadas à temperatura de 450 ou de 650°C , respetivamente, e também com o controlo.

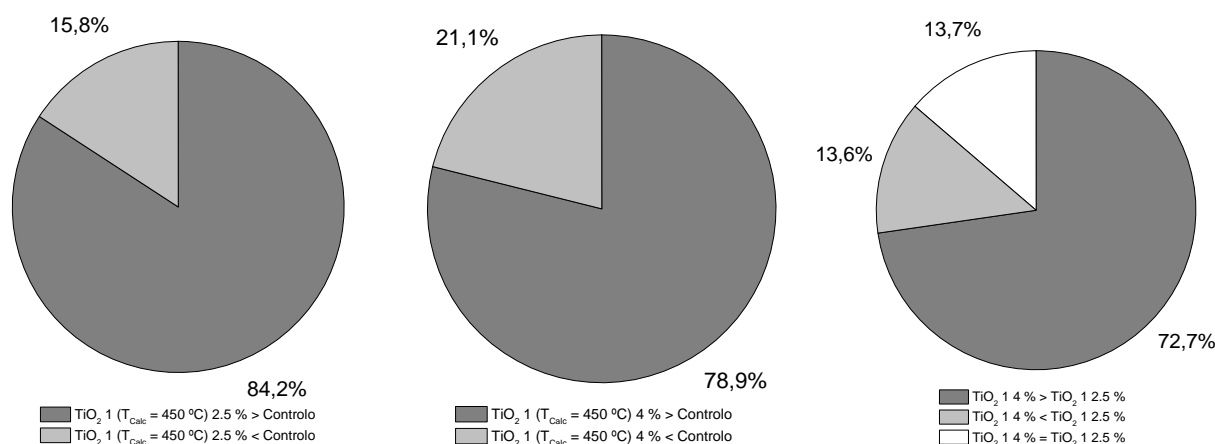


Figura 56. Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO_2 resultantes da abordagem 1, calcinadas a 450°C : Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita).

Pela análise dos resultados verifica-se que as nanopartículas calcinadas à temperatura de 450°C tiveram o efeito pretendido no verniz. A comparação com o controlo revelou que 84,2 % dos voluntários consideraram a amostra com 2,5 % de NPs a mais fria ao toque, tendo este valor diminuído para 78,9 % para 4 % de NPs. Os restantes 15,8 % e 21,1 % dos voluntários, respetivamente, classificou o controlo como o mais frio ao toque. Relativamente à comparação entre os vernizes aditivados, 72,7 % dos voluntários classificou a amostra a 4 % como a mais fria. Adicionalmente, 13,7 % não conseguiu distinguir, e 13,6 % considerou a

amostra a 2,5 % mais fria. Estes resultados revelam-se satisfatórios, uma vez que uma percentagem elevada de voluntários conseguiu distinguir as diferentes amostras.

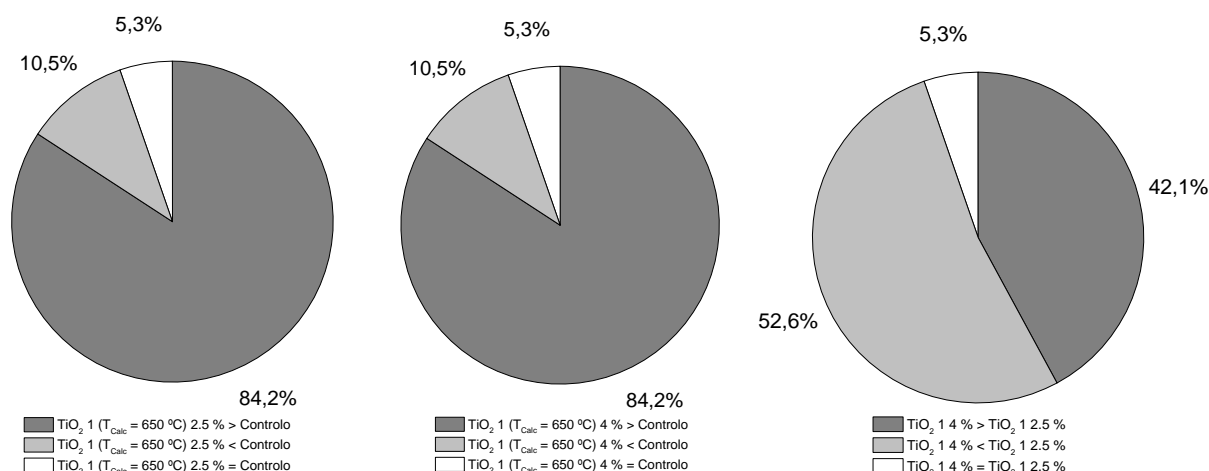


Figura 57. Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO_2 resultantes da abordagem 1, calcinadas a 650 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita).

De acordo com os resultados presentes na Figura 57, 84,2 % dos voluntários classificou o verniz aditivado com 2,5 % de NPs como o mais frio ao toque relativamente ao controlo, enquanto que 10,5 % considerou o controlo como o mais frio. Apenas 5,3 % dos voluntários não conseguiu detetar diferença entre as amostras. A aditivação a 4 % produziu resultados muito similares à anterior, tendo também 84,2 % dos voluntários considerado a amostra aditivada mais fria ao toque. Contrariamente ao que foi verificado anteriormente, 52,6 % dos voluntários classificou o verniz a 2,5 % como o mais frio, relativamente ao verniz a 4 %. Adicionalmente, 42,1 % reportou a sensação do verniz a 4 % como a mais fria, tendo 5,3 % dos voluntários sido incapazes de distinguir as amostras. Perante estes resultados, não é possível retirar nenhuma conclusão clara acerca da diferença a nível de perceção térmica ao toque produzida pela aditivação a 2,5 % e 4 %, uma vez que não se verifica uma larga percentagem de distinção entre as amostras pelos voluntários. Ao contrário destes, as comparações dos vernizes aditivados com o controlo mostram que estes tendem a transmitir a sensação mais fria.

ii. Vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO_2 obtidas segundo a abordagem 2

Na Figura 58 apresenta-se o mesmo estudo efetuado para os vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO_2 resultantes da abordagem 2, calcinadas à temperatura de 450 °C.

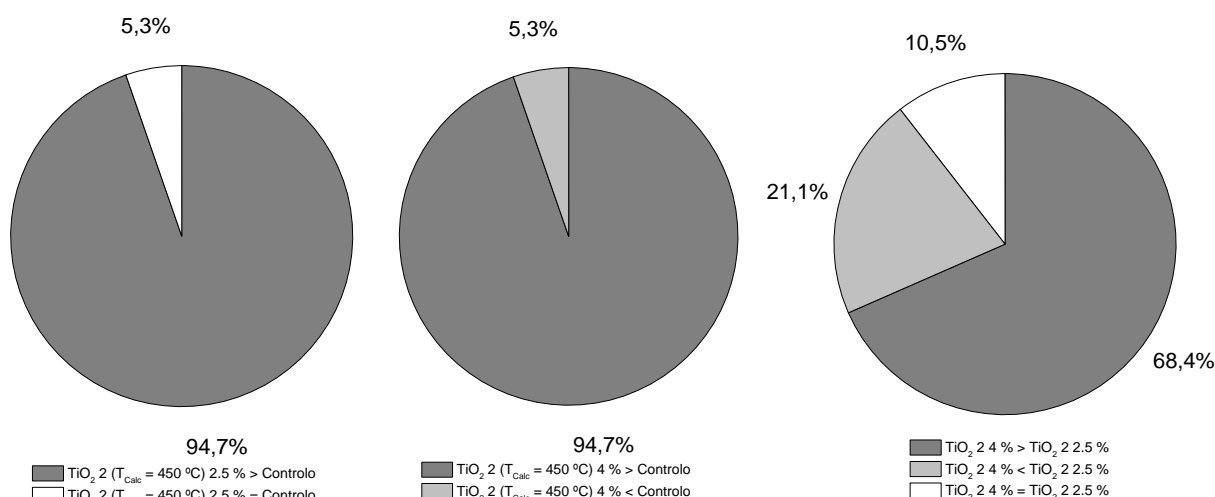


Figura 58. Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 2, calcinadas a 450 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita).

Os resultados revelam que a amostra considerada mais fria à temperatura ambiente quando comparada com o controlo foi a de verniz modificado com as NPs a 2,5 %, com uma frequência relativa de 94,7 %. Apenas 5,3 % dos voluntários não foi capaz de discernir entre estas duas amostras. Similarmente, 94,7 % dos voluntários classificou o verniz aditivado com as NPs a 4 % como o mais frio ao toque. Cerca de 5,3 % reportou uma sensação mais fria por parte do controlo. Através da comparação entre os dois vernizes aditivados é possível observar um aumento na dificuldade de distinção destes, uma vez que a percentagem de voluntários que classificou o verniz a 4 % como o mais frio foi de 68,4 %. Adicionalmente, 21,1 % considerou o verniz a 2,5 % como o que transmitia a sensação mais fria e 10,5 % não conseguiu distinguir as duas amostras. No entanto, os resultados sugerem que a aditivação dos vernizes está a desempenhar o papel pretendido.

iii. Vernizes aditivados com nanopartículas de TiO₂ comerciais

Na Figura 59 apresenta-se o estudo da perceção térmica ao toque para os vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO₂ de origem comercial, provenientes da Sigma-Aldrich.

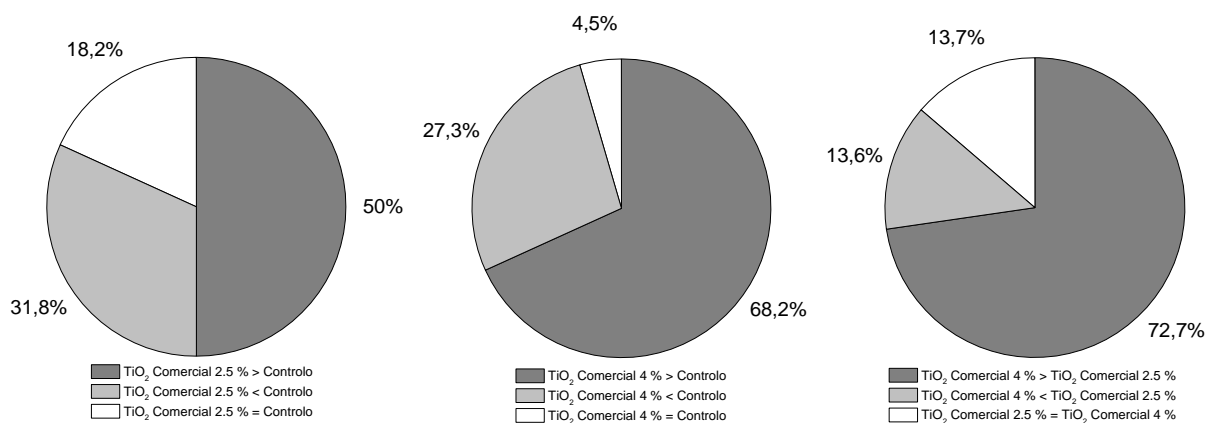


Figura 59. Frequência relativa de sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ comercial provenientes da Sigma-Aldrich: Comparação entre aditivção a 2,5 % e o controlo (à esquerda), 4 % e o controlo (centro) e a 2,5 % e 4 % (à direita).

Os resultados mostram que 50 % dos voluntários classificou o verniz aditivado com NPs comerciais a 2,5 % como a amostra responsável pela sensação mais fria. Adicionalmente, 31,8 % atribuiu a sensação mais fria ao controlo e 18,2 % não conseguiu discernir as duas amostras. A análise destes resultados demonstra uma dificuldade acrescida por parte dos voluntários na discriminação da temperatura entre as amostras comparadas. No que toca à aditivção com as NPs a 4 %, observou-se um aumento na capacidade de discriminação por parte dos voluntários: 68,2 % considerou a amostra aditivada como a mais fria ao toque, 27,3 % considerou como mais frio o controlo, e 4,5 % não conseguiu discernir. Relativamente à comparação entre as amostras aditivadas, 72,7 % dos voluntários foi capaz de atribuir a sensação mais fria ao verniz com maior conteúdo de NPs, enquanto que 13,6 % considerou o verniz a 2,5 % como o mais frio e 13,7 % não detetou diferenças em termos de perceção térmica. Estes vernizes possuem maiores oscilações nos resultados do que as amostras comparadas previamente.

É de notar que, na maioria dos casos, os voluntários atribuíram a sensação mais fria aos vernizes aditivados com 4 % das NPs. Estes resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que, em geral, a condutividade térmica aumenta com a quantidade de aditivo presente. Porém, este aumento nem sempre é linear, sendo por vezes necessário um elevado volume de partículas para causar diferenças apreciáveis. No entanto, um aumento na quantidade de aditivo adicionado nem sempre é desejável, uma vez que pode tornar o compósito mais sensível mecanicamente, resultando em difícil processabilidade e num custo mais elevado, podendo ainda afetar o seu aspeto visual.⁶²

iv. Comparação entre os vários vernizes aditivados com nanopartículas de TiO₂

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos para a comparação entre os vernizes aditivados com diferentes nanopartículas a 4 %, realizados de forma a complementar as análises previamente reportadas, uma vez que estas não permitiram diferenciar de forma clara quais os vernizes com melhor desempenho entre si.

Na Figura 60 observam-se os resultados comparativos de percepção térmica ao toque dos vernizes modificados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 1, calcinadas a 450 °C e 650 °C.

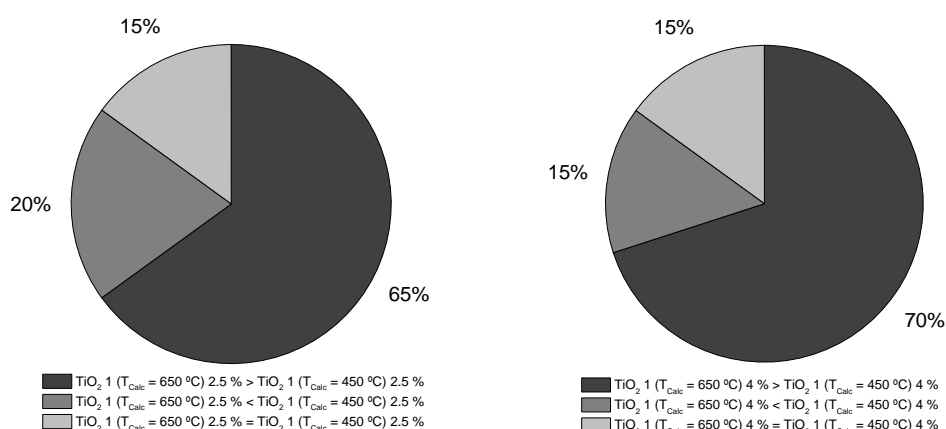


Figura 60. Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com as NPs de TiO₂ resultantes da abordagem 1, calcinadas a 450 °C e a 650 °C: Comparação entre aditivação a 2,5 % (à esquerda) e 4 % (à direita).

Pela análise da figura à esquerda, 65 % dos voluntários considerou o verniz modificado com 2,5 % de NPs calcinadas a 650 °C como o mais frio, enquanto que 20 % atribuiu esta sensação ao verniz modificado com as NPs calcinadas a 450 °C. Cerca de 15 % não conseguiu discernir entre as amostras. Relativamente à aditivação a 4 %, a percentagem de voluntários que classificou o verniz aditivado com as NPs calcinadas a 650 °C como o mais frio aumentou para 70 %. A análise demonstra ainda que 15 % dos voluntários reportou o verniz modificado com as NPs calcinadas a 450 °C como o mais frio, enquanto que 15 % não notou diferenças em termos de percepção térmica entre as amostras. Estes resultados estão de acordo com o verificado anteriormente, de que os voluntários têm mais dificuldade em discernir entre diferentes vernizes aditivados do que entre vernizes aditivados e o seu respetivo controlo. No entanto, ambas as aditivações sugerem que as NPs calcinadas a 650 °C produzem uma sensação mais fria ao toque do que as NPs calcinadas a 450 °C, embora esta diferença não tenha sido elevada.

Tal como foi discutido previamente, vários fatores influenciam a condutividade térmica dos compósitos obtidos, tanto ao nível do tipo de polímero e aditivo usado, mas também da

interação e morfologia destes.⁶² Neste caso, as principais diferenças observadas são ao nível da morfologia das nanopartículas e da sua cristalinidade.

Através do aumento da temperatura de calcinação das partículas de 450 °C para 650 °C, verificou-se um aumento no diâmetro e nível de aglomeração destas. De acordo com a literatura, compósitos com aditivos de maior tamanho (escala micrométrica) possuem uma área interfacial entre aditivo e polímero menor, diminuindo assim a resistência térmica na interface, o que resulta numa melhor condução de calor (maior condutividade térmica).^{62,114} Existem ainda estudos que reportam um aumento na condutividade recorrendo a aditivação com partículas da mesma natureza, mas com diferentes tamanhos e formas, de modo a maximizar o número de caminhos de condução no compósito ao criar uma estrutura de empacotamento de partículas mais eficiente para este propósito.^{62,115} Estes estudos revelam outro fator importante que afeta a condutividade térmica de um compósito, nomeadamente a distribuição do aditivo no polímero.⁶² Porém, qual dos fatores toma mais importância nas propriedades térmicas do compósito não está claramente definido, dependendo de cada sistema particular.^{62,116} Os vernizes em estudo possuem partículas aglomeradas de diferentes tamanhos, tal como evidenciado pela imagem SEM do verniz aditivado com NPs resultantes da abordagem 1, distribuídas aleatoriamente na matriz (Figura 63).

A temperatura de calcinação determina a fase cristalina em que as NPs se vão encontrar, tendo-se verificado através de XRD (Figura 54) que as NPs calcinadas a 450 °C e 650 °C se encontram na fase anatase e rutilo, respetivamente. A condutividade térmica está também relacionada com a estrutura cristalina dos aditivos, uma vez que o alinhamento dos átomos e as suas interações afetam a eficiência na transferência de calor.⁶² A informação relativamente à comparação das propriedades térmicas das diferentes fases de nanopartículas de dióxido de titânio é limitada, parecendo sugerir que a misturas anatase-rutilo possuem um desempenho a nível da condutividade térmica ligeiramente superior a apenas anatase.¹¹⁷

É de frisar que estes fatores morfológicos contribuem para a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, pelo que os vernizes aditivados com as NPs calcinadas a 650 °C aparentam uma rugosidade superior aos vernizes modificados com as NPs calcinadas a 450 °C, o que limita o seu processamento e aplicações. Este é um dos problemas mais comuns na aditivação de polímeros com NPs, uma vez que partículas com uma energia superficial elevada têm tendência a agregar, dificultando assim a sua dispersão homogénea no polímero.³⁹

Na Figura 61 estão presentes os resultados obtidos da comparação da abordagem 1 com abordagem 2 (calcinação a 450 °C) e com as NPs comerciais.

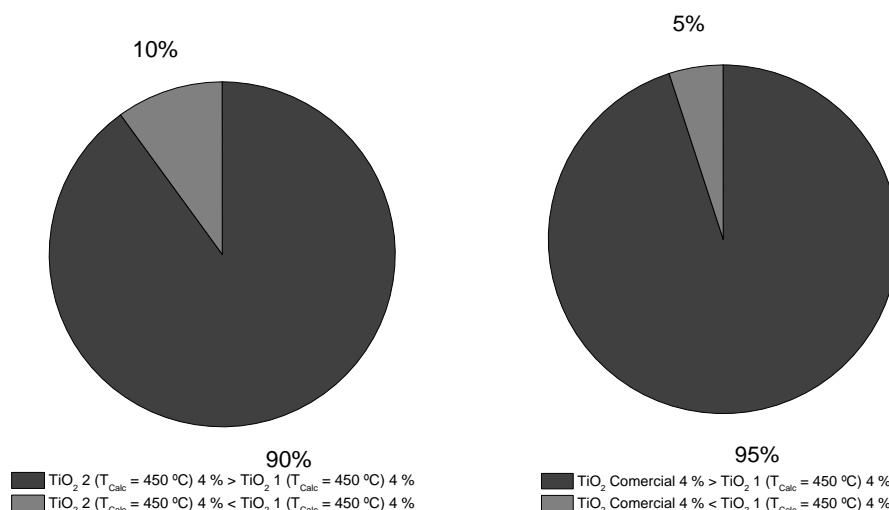


Figura 61. Frequência relativa da sensação fria ao toque dos vernizes aditivados com NPs de TiO_2 a 4 %: Comparação entre a abordagem 1 e 2 (à esquerda) e entre a abordagem 1 e a amostra comercial (à direita).

Verifica-se que 90 % dos voluntários classificou o verniz aditivado com NPs resultantes da abordagem 2 como o responsável pela sensação mais fria, comparando com a abordagem 1. Apenas 10 % dos voluntários consideraram o contrário. Apesar de se verificarem algumas diferenças nos tamanhos das partículas através das análises efetuadas, esta informação poderá não ser suficiente para explicar as diferenças observadas em termos de perceção térmica, uma vez que não considera a aglomeração das nanopartículas no verniz. No entanto, é de frisar que o protocolo de síntese das NPs que obtiveram melhores resultados a nível de perceção térmica ao toque é menos eficiente para aplicar a nível industrial, uma vez que necessita de mais tempo e de mais recursos a nível energético (5 h de reação a $60\text{ }^\circ\text{C}$) face à abordagem 1 (1 h de reação à temperatura ambiente), resultando ainda numa quantidade inferior de composto.

Através da comparação dos vernizes modificados com as NPs resultantes da abordagem 1 com as NPs comerciais, verifica-se que 95 % do painel classificou as últimas como as que transmitem uma sensação mais fria. Cerca de 5 % classificou as NPs sintetizadas como as responsáveis pela sensação mais fria. É de frisar que o verniz aditivado com as NPs provenientes da Sigma-Aldrich deu origem a uma dispersão mais homogénea, com menos agregados, resultando num nível de rugosidade bastante inferior (Figura 62). Previamente, foi discutido como a presença de aditivos com tamanho superior no polímero podem resultar em compósitos com uma condutividade térmica superior. No entanto, no caso de partículas que se encontram na escala nanométrica, este facto é ainda debatido, particularmente devido à presença de dados na literatura que afirmam que a inclusão de nano-aditivos resulta num aumento de condutividade térmica superior aos seus respetivos micro-aditivos. Especula-se que nestes casos a distribuição das partículas na matriz polimérica tome um papel mais importante do que a diminuição da resistência térmica interfacial devido ao uso

de micro-aditivos.^{62,118} Adicionalmente, uma vez que não existem dados sobre as condições de síntese das nanopartículas comerciais, não é possível nomear outros fatores que possam afetar o desempenho a nível de perceção térmica dos vernizes aditivados.



Figura 62. Placas de ABS cobertas pelo verniz aditivado com as NPs de TiO₂ comerciais.

É possível observar-se ao longo destas análises algumas discrepâncias nos resultados (por exemplo, 10,5 % dos voluntários considerou o controlo o mais frio ao toque quando comparado com o verniz aditivado a 2,5 %). Estas oscilações estão associadas ao carácter subjetivo deste tipo de análise e, conseqüentemente, à complexidade da avaliação destes parâmetros qualitativos.⁸⁹ Adicionalmente, os voluntários em questão não possuem qualquer tipo de treino relativamente a este tipo de análise, impossibilitando assim a obtenção de resultados mais objetivos, que apenas seriam possíveis por recurso a um painel de analistas certificados para avaliar estas características.⁸⁸ Esta questão torna-se ainda mais relevante quando as diferenças observadas entre o controlo e o verniz aditivado não são elevadas, dificultando a distinção pelos voluntários. No entanto, em todas as aditivações foi possível verificar que os vernizes conferiram, até uma certa extensão, uma sensação mais fria ao toque, tal como era pretendido. Idealmente, um nanocompósito não deve possuir agregados, deve conter uma quantidade de aditivo ótima e manter as características físico-químicas dos seus componentes individuais.^{39,62} Desta perspetiva, a aditivação com as NPs comerciais mostra vantagens relativamente às sintetizadas. De seguida, as NPs resultantes da abordagem 1 mostram-se a segunda opção mais viável, uma vez que a sua síntese se revela a mais eficiente em termos de custo-benefício, assim como a sua dispersão no verniz. Uma vez que a condutividade térmica depende de fatores como o tamanho das partículas, química superficial, morfologia, interação com o polímero, entre outros, nem sempre é possível estabelecer qual o principal fator que causa as diferenças observadas através da análise sensorial.⁶²

5.2.2 Avaliação quantitativa por DSC

Tal como já foi referido, a capacidade de um material para transferir ou armazenar calor está relacionada com a difusividade e efusividade térmica deste, dependendo estas da condutividade térmica (k) e da capacidade calorífica específica (C_p), considerando a densidade do material.⁶⁸ Quando ocorre o contacto da mão com um objeto que se encontra a uma diferente temperatura, ocorre transferência de calor entre a mão e o objeto. Caso o objeto esteja a uma temperatura inferior à mão, nomeadamente à temperatura ambiente, o fluxo de calor é extraído da mão durante o contacto, dando origem a uma sensação fria ao toque.⁶⁹ No primeiro instante de contacto, quanto mais alta for a condutividade do material, maior será o fluxo de calor que será transferido da mão para o material e, conseqüentemente, maior será a sensação fria. No entanto, o fluxo de calor que é extraído da pele durante o contacto com o material também poderá levar ao seu aquecimento, pelo que a capacidade calorífica específica também deverá ser elevada. Quanto maior esta for, mais dificilmente o material em questão sofrerá uma variação de temperatura, mantendo-se a diferença de temperatura entre a mão e o material e, conseqüentemente, a sensação fria ao toque.^{68,69} Em suma, a aditivação deverá promover um aumento tanto na condutividade térmica do material base, como na sua capacidade calorífica específica, para ser possível obter a perceção térmica de toque frio.

Teoricamente, a introdução de materiais de TiO_2 no verniz deverá promover um aumento na sua condutividade térmica, uma vez que estes são geralmente mais condutores do que polímeros, tal como é evidenciado na Tabela 25.^{117,119,120} Apesar de a informação sobre a condutividade térmica do verniz utilizado não estar disponível, uma vez que é de origem comercial, a sua base de poliuretano permite obter uma estimativa recorrendo à literatura, encontrando-se estes valores de acordo com os reportados para outros polímeros.^{62,121} No entanto, a adição destes materiais poderá levar a alterações imprevistas nas propriedades térmicas do material, nomeadamente a uma diminuição da capacidade calorífica específica, não conduzindo à sensação de frio ao toque desejada.

Tabela 25. Valores de condutividade térmica reportados na literatura para diversos materiais de TiO₂ e poliméricos.

Material	Método de síntese	Fase cristalina	Tamanho/ nm	k (W/m K)	Referência
Nanopartículas	comercial	anatase	33	0,43-0,48	117
Nanopartículas	comercial	51 % anatase + 49 % rutilo	42	0,42-0,61	117
Nanotubos	hidrotérmico	anatase	diâmetro: 4-5 espessura: 2-3	0,40-0,83	119
Filmes mesoporosos	sol-gel	anatase	espessura: 250 poro: 14-19	0,56	120
Poliuretano (PU)	-	-	-	0,18	121
Poliamida (PA)	-	-	-	0,22-0,33	62
Polipropileno (PP)	-	-	-	0,11-0,17	62

Dada a subjetividade dos ensaios realizados ao toque, recorreu-se à análise por DSC numa tentativa de avaliar quantitativamente as propriedades térmicas dos vernizes. No entanto, devido a limitações de espessura do material para levar a cabo esta análise como resultado do uso do método de *spray coating*, apenas foi possível obter as capacidades caloríficas específicas dos vernizes, a 25 °C e 50 °C (Tabela 26). Note-se, conseqüentemente, que este estudo possui apenas um carácter comparativo.

Tabela 26. Resultados obtidos para a medição da capacidade calorífica específica, C_p , dos vernizes estudados por DSC.

Amostra	$C_p / J g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1} \pm \sigma (T = 25 ^\circ C)$	$C_p / J g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1} \pm \sigma (T = 50 ^\circ C)$
Verniz (V)	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2
V + TiO ₂ 1 (T _{Calc} = 450 °C)	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,4
V + TiO ₂ 1 (T _{Calc} = 650 °C)	2,0 ± 0,5	2,2 ± 0,6
V + TiO ₂ 2 (T _{Calc} = 450 °C)	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,2
V + TiO ₂ Comercial	1,76 ± 0,02	1,92 ± 0,01

Pela análise dos resultados obtidos verifica-se que a aditivção não prejudica a capacidade calorífica específica do material base, observando-se valores similares ou um pouco superiores para os vernizes aditivados com as nanopartículas de TiO₂. Esta informação, em combinação com a avaliação teórica efetuada previamente, sugere que, no geral, a aditivção do verniz com estes nanomateriais deverá promover a sensação de toque frio, estando de acordo com os resultados obtidos através da análise sensorial.

5.3 Resistência mecânica dos vernizes aditivados com materiais de TiO_2 : Testes de Abrasão

À semelhança do que foi estudado anteriormente nos revestimentos de sílica, os vernizes aditivados com titânio também foram sujeitos a testes de abrasão com o objetivo de avaliar o seu nível de desgaste perante estes, e como isso poderia afetar a sua perceção térmica ao toque. Para este efeito, escolheu-se estudar o verniz aditivado a 4 % com NPs resultantes da abordagem 1, calcinadas à temperatura de 450 °C, uma vez que esta síntese se mostrou a mais eficiente a nível global.

Na Figura 63 estão presentes as imagens SEM do verniz aditivado com as nanopartículas de TiO_2 resultantes da abordagem 1, previamente aos testes de abrasão.

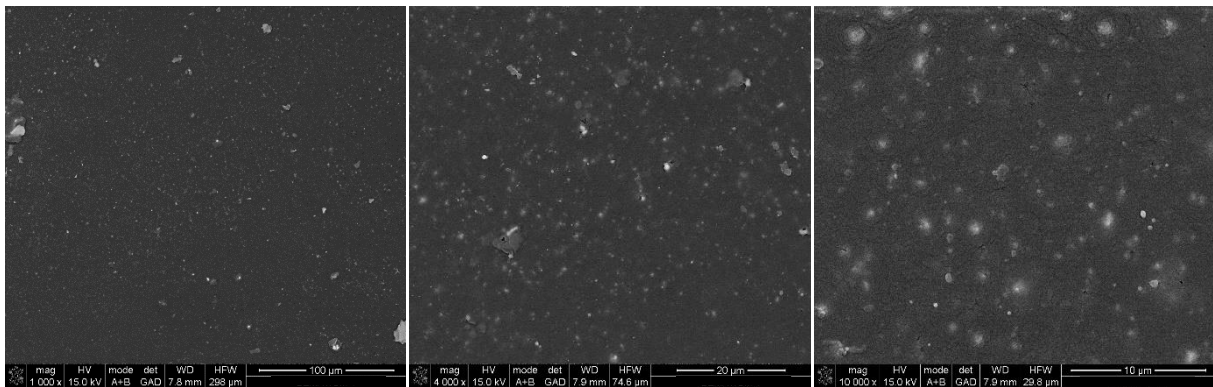


Figura 63. Imagens SEM do verniz aditivado com 4% de NPs de TiO_2 sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 450 °C, a diferentes ampliações.

As imagens SEM acima referidas mostram a existência de NPs de TiO_2 com diferentes níveis de agregação no verniz. Na Figura 64 encontra-se o substrato de ABS com o verniz aditivado, submetido a um diferente número de ciclos de abrasão (10, 20 e 50), encontrando-se na Figura 65 as imagens SEM de cada respetiva zona de abrasão.

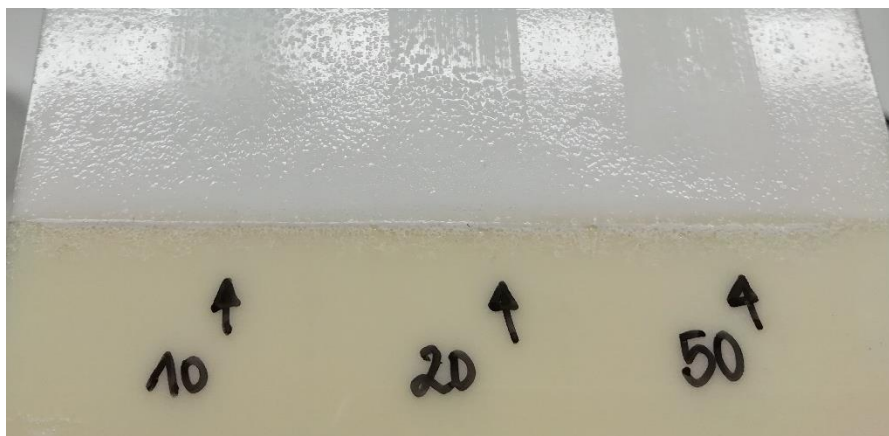


Figura 64. Placa de ABS coberta pelo verniz aditivado com 4 % de NPs de TiO_2 sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas a 450°C , após vários ciclos de abrasão.

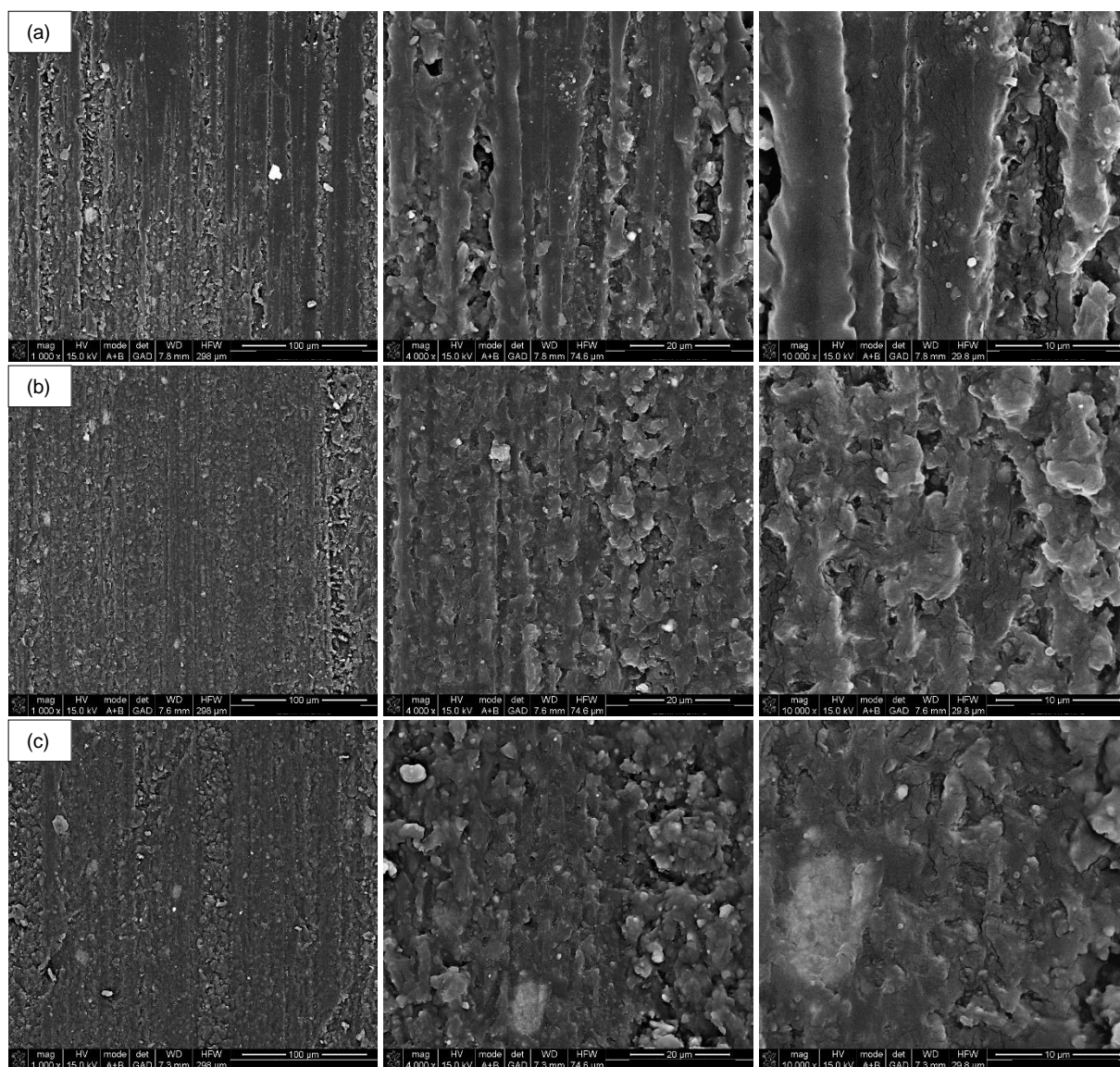


Figura 65. Micrografias SEM do verniz aditivado com 4 % de NPs de TiO_2 sintetizadas de acordo com a abordagem 1 e calcinadas à temperatura de 450°C , submetido a vários ciclos de abrasão: (a) 10 ciclos, (b) 20 ciclos e (c) 50 ciclos.

Através da Figura 65 verifica-se que todas as amostras apresentam sulcos de abrasão. Estes resultados estão de acordo com as alterações a nível visual observadas no substrato presente na Figura 64. Adicionalmente, as nanopartículas aparentam ainda estar presentes na matriz polimérica após ação mecânica, uma vez que a sua aditivação é levado a cabo através da sua mistura sob a forma de pó nos diferentes componentes do verniz. A comparação da sensação ao toque não foi possível devido ao tamanho da amostra, porém, deduz-se que a sensação de frio persista até uma certa extensão, uma vez que se verifica através da análise SEM a existência de TiO_2 no verniz após os testes de abrasão.

Capítulo 6. Conclusões gerais e perspectivas futuras

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de dois tipos de materiais, baseados em SiO_2 e TiO_2 . Para isto, foram desenvolvidas e otimizadas várias metodologias de síntese baseadas no método sol-gel, de forma a obter partículas com as propriedades desejadas para a aditivação de vernizes e a sua aplicação a substratos rígidos poliméricos.

Relativamente às partículas de SiO_2 sintetizadas, a funcionalização com dois organosilanos, F_1 e F_2 , foi avaliada. Dos dois métodos testados para a funcionalização das partículas, *post-grafting* e co-condensação, o primeiro permitiu obter partículas esféricas de SiO_2 funcionalizadas com F_1 e F_2 de diâmetros variáveis, compreendidos geralmente entre os 100 e 300 nm, com propriedades hidro- e oleofóbicas. Para a funcionalização das partículas de SiO_2 com F_1 , foram também realizadas otimizações de forma a reduzir a quantidade de depósito observado e a melhorar as propriedades de repelência das partículas, tendo-se selecionado as duas vias sintéticas que apresentaram os melhores resultados, sínteses 6 e 8, para a aditivação do verniz, com ângulos de contacto médios para a água e óleo de $162,4 \pm 0,1^\circ$ e $127,8 \pm 0,5^\circ$ para a síntese 6, e $153,9 \pm 0,1^\circ$ e $111 \pm 1^\circ$ para a síntese 8.

A aditivação do verniz foi efetuada por *spray coating*, recorrendo a três métodos: *mixed coating*, *top coating* e *sandwich coating*. O método de *top coating* produziu os melhores resultados a nível de hidro- e oleofobicidade, tendo-se ainda levado a cabo um estudo de aditivação das partículas a diferentes concentrações (10, 20 e 30 g/L). Verificou-se que o carácter de repelência aumentou ligeiramente com o aumento da concentração, tendo-se obtido ângulos de contacto para a aditivação das partículas resultantes da síntese 6 e 8 a 30 g/L de $119 \pm 2^\circ$ e $107,6 \pm 0,1^\circ$ para a água, e de $102 \pm 1^\circ$ e $79,1 \pm 0,5^\circ$ para o óleo, respetivamente.

O verniz aditivado com as partículas de $\text{SiO}_2@F_1$ resultantes da síntese 6 a 10 g/L foi submetido a testes de resistência mecânica, com um diferente número de ciclos de abrasão (10, 20 e 50), tendo-se observado uma diminuição de 4° no ângulo de contacto para a água e de $> 60^\circ$ para o óleo após 10 ciclos de abrasão. Estes resultados demonstram que o verniz aditivado apresenta baixa resistência à abrasão. No entanto, é de frisar que os valores continuam a ser superiores aos obtidos para o verniz não aditivado.

Como trabalho futuro, sugere-se a continuação do processo de otimização de síntese destes materiais de SiO_2 , assim como a possível produção à escala piloto destes de modo a determinar a sua viabilidade a nível semi-industrial. Adicionalmente, a otimização do processo de incorporação dos materiais no verniz também poderá ser promissora, de modo a diminuir a interferência da matriz polimérica e criar uma camada contínua de sílica funcionalizada na superfície desta, com a possibilidade de introduzir micro/nano-rugosidades, para obter no geral um aumento das propriedades de repelência do produto final.

Relativamente às nanopartículas de TiO_2 , a caracterização estrutural comprovou a obtenção destas nanopartículas pelas duas abordagens efetuadas. As partículas obtidas apresentaram, com diâmetros compreendidos entre 10 e 60 nm e geometria não uniforme. Adicionalmente, ao variar a temperatura de calcinação, foi possível obter as nanopartículas nas fases cristalinas anatase e rutilo.

O verniz de base acrílica foi aditivado com diferentes percentagens de nanopartículas sintetizadas e comerciais, nomeadamente 2,5 % e 4 %, e aplicados aos substratos poliméricos de ABS por *spray coating*. A análise de perceção ao toque dos vernizes aditivados parece indicar que, tanto para as partículas sintetizadas como para as partículas comerciais, uma maior percentagem de nanopartículas causa um aumento na sensação de toque frio. Constatou-se também que o verniz aditivado com nanopartículas na fase rutilo transmitiu uma sensação mais fria ao toque do que o aditivado com nanopartículas na fase anatase. Adicionalmente, apesar de 90 % dos voluntários considerar que os vernizes aditivados com nanopartículas resultantes da abordagem 2 eram responsáveis por uma sensação mais fria ao toque do que os vernizes aditivados com nanopartículas sintetizadas pela abordagem 1, verificou-se que a abordagem 1 foi capaz de produzir um verniz com uma dispersão mais homogénea de uma forma mais viável a nível industrial.

Devido à subjetividade da análise sensorial, foram efetuadas análises por DSC e determinou-se a capacidade calorífica com o objetivo de clarificar as propriedades térmicas dos vernizes. Apesar das limitações associadas à análise de substratos com revestimentos de espessura tão reduzidas, os resultados parecem indicar que a capacidade calorífica específica dos vernizes aditivados é ligeiramente superior à do material base, o que vai ao encontro dos resultados obtidos pela análise sensorial.

O verniz aditivado com nanopartículas resultantes da abordagem 1 a 4 % foi ainda submetido a testes de abrasão. Apesar de não ter sido possível conduzir testes de análise sensorial, devido ao tamanho da zona de desgaste, foi possível observar por SEM os sulcos de abrasão resultantes dos vários ciclos, aparentando após destes testes presença de nanopartículas de TiO_2 , o que indica que a sensação de toque frio se deverá manter até uma certa extensão.

Assim, foi possível desenvolver duas abordagens de síntese que resultaram em nanopartículas de TiO_2 capazes de conferir, até uma certa extensão, a sensação de toque frio, tal como era pretendido. O trabalho futuro poderá passar pela otimização do processo de síntese, de forma a obter um menor nível de aglomeração das nanopartículas e aumentar as suas propriedades de toque frio, com o objetivo de obter uma dispersão mais homogénea destas no verniz e diferenças de perceção térmica mais acentuadas, possibilitando a sua aplicação ao nível comercial.

Bibliografia

- (1) Chang, H.; Tu, K.; Wang, X.; Liu, J. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. *RSC Advances* **2015**, *5*, 30647-30653.
- (2) Tu, K.; Wang, X.; Kong, L.; Chang, H.; Liu, J. Fabrication of robust, damage-tolerant superhydrophobic coatings on naturally micro-grooved wood surfaces. *RSC Advances* **2016**, *6*, 701-707.
- (3) Wu, Y.; Jia, S.; Qing, Y.; Luo, S.; Liu, M. A versatile and efficient method to fabricate durable superhydrophobic surfaces on wood, lignocellulosic fiber, glass, and metal substrates. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 14111-14121.
- (4) Wang, C.; Tang, F.; Li, Q.; Zhang, Y.; Wang, X. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti-corrosion properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *514*, 236-242.
- (5) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6592-6620.
- (6) Lee, D. W.; Yoo, B. R. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *38*, 1-12.
- (7) Markets, R. a. *Commercial Applications for Nanoscale Sol-Gel Coatings*: Dublin, Ireland 2011.
- (8) "Varnish.". www.merriam-webster.com/dictionary/varnish (accessed 09/01/2018).
- (9) Zou, H.; Wu, S. S.; Shen, J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 3893-3957.
- (10) *Photocured Materials*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2015.
- (11) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 696-753.
- (12) Monteil, V.; Stumbaum, J.; Thomann, R.; Mecking, S. Silica/poly ethylene nanocomposite particles from catalytic emulsion polymerization. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2056-2062.
- (13) *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*; Taylor & Francis Group, LLC: Boca Ratón, FL, USA, 2006.
- (14) *Encyclopedia of Life Sciences*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, UK, 2010.

- (15) Chapter 1. General chemistry of silica. In *Porous silica: its properties and use as support in column liquid chromatography*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, Holland, 1979.
- (16) Everett, D. H.: *Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*; International Union of Pure and Applied Chemistry: Butterworths, London, 1971.
- (17) Iler, R. K.: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1979.
- (18) Correia, E. F. d. S. Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica. Universidade do Porto, 2015.
- (19) Koopal, L.: *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, internet version with annotations of D.H, Everett, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Pure Appl. Chem.* 1972, 31, 577. http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/manual_of_s_and_t.html, 2001.
- (20) Fratzl, P.; Weinkamer, R. Nature's hierarchical materials. *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 1263-1334.
- (21) Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 3240-3255.
- (22) Fratzl, P. Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials? *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, 4, 637-642.
- (23) Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Advanced Materials* **2008**, 20, 3987-4019.
- (24) Zhao, Y.; Jiang, L. Hollow Micro/Nanomaterials with Multilevel Interior Structures. *Advanced Materials* **2009**, 21, 3621-3638.
- (25) Su, B. L.; Sanchez, C.; Yang, X. Y.: *Hierarchically Structured Porous Materials*; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012.
- (26) Du, X.; He, J. Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications. *Nanoscale* **2011**, 3, 3984-4002.
- (27) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62-69.
- (28) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710.
- (29) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker,

J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834-10843.

(30) Wright, J. D.; Sommerdijk, N. A. J. M.: *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*; Taylor & Francis Books, Ltd.: London, UK, 2001.

(31) Brinker, J. C. Hydrolysis and condensation of silicates - Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 31-50.

(32) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7610-7630.

(33) Brinker, J. C.; Scherer, G. W.: *Sol-gel science - the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: San Diego, USA, 1990.

(34) Gerardin, C.; Reboul, J.; Bonne, M.; Lebeau, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 4217-4255.

(35) Valtchev, V.; Tosheva, L. Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6734-6760.

(36) Ernawati, L.; Ogi, T.; Balgis, R.; Okuyama, K.; Stucki, M.; Hess, S. C.; Stark, W. J. Hollow Silica as an Optically Transparent and Thermally Insulating Polymer Additive. *Langmuir* **2016**, *32*, 338-345.

(37) Hollamby, M. J.; Borisova, D.; Brown, P.; Eastoe, J.; Grillo, I.; Shchukin, D. Growth of Mesoporous Silica Nanoparticles Monitored by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* **2012**, *28*, 4425-4433.

(38) Freire, C.; Pereira, C.; Peixoto, A.; Fernandes, D. A Versatilidade das Nano-sílicas: da Catálise aos Têxteis Funcionais. *Sociedade Portuguesa de Química* **2014**, *134*, 23-33.

(39) Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Ruan, W. H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Technology* **2006**, *22*, 787-796.

(40) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216-3251.

(41) Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S. Y. Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 7924-7937.

(42) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S. Y. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1225-1236.

- (43) *Self-cleaning Coatings: Structure, Fabrication and Application*; The Royal Society of Chemistry: London, U.K., 2017.
- (44) Palmisano, G.; Garcia-Lopez, E.; Marci, G.; Loddo, V.; Yurdakal, S.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7074-7089.
- (45) Si, Y.; Guo, Z. Superhydrophobic nano-coatings: from materials to fabrications and to applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5922-5946.
- (46) Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988-994.
- (47) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40*, 546-551.
- (48) Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? *Langmuir* **2003**, *19*, 8343-8348.
- (49) Jiang, T.; Guo, Z.; Liu, W. Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 1811-1827.
- (50) Pagliaro, M.; Ciriminna, R. New fluorinated functional materials. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 4981-4991.
- (51) Lee, S. G.; Ham, D. S.; Lee, D. Y.; Bong, H.; Cho, K. Transparent Superhydrophobic/Translucent Superamphiphobic Coatings Based on Silica-Fluoropolymer Hybrid Nanoparticles. *Langmuir* **2013**, *29*, 15051-15057.
- (52) Ghosh, S.; Das, A. P. Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry* **2015**, *97*, 491-514.
- (53) Warriar, K. G. K.; Sibin, C. P.; Baiju, K. V. Nanocrystalline Titanium Oxide—Its Potential Functional Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society* **2003**, *62*, 75-87.
- (54) Zhang, Y.; Jiang, Z.; Huang, J.; Lim, L. Y.; Li, W.; Deng, J.; Gong, D.; Tang, Y.; Lai, Y.; Chen, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. *RSC Advances* **2015**, *5*, 79479-79510.
- (55) Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; Coss, R. d.; Oskam, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 145605.
- (56) Chen, X.; Mao, Y.: *Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials*, 2006; Vol. 6.
- (57) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37.

- (58) Verma, R.; Gangwar, J.; Srivastava, A. K. Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Advances* **2017**, *7*, 44199-44224.
- (59) Wetchakun, N.; Incessungvorn, B.; Wetchakun, K.; Phanichphant, S. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Materials Letters* **2012**, *82*, 195-198.
- (60) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891-2959.
- (61) Sayilkan, F.; Asilturk, M.; Sayilkan, H.; Onal, Y.; Akarsu, M.; Arpac, E. Characterization of TiO₂ synthesized in alcohol by a sol-gel process: The effects of annealing temperature and acid catalyst. *Turkish Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 697-706.
- (62) Chen, H.; Ginzburg, V. V.; Yang, J.; Yang, Y.; Liu, W.; Huang, Y.; Du, L.; Chen, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Progress in Polymer Science* **2016**, *59*, 41-85.
- (63) Arens, E.; Zhang, H.: The skin's role in human thermoregulation and comfort. In *Thermal and Moisture Transport in Fibrous Materials*; Pan, N., Gibson, P., Eds.; Woodhead Publishing, 2006; pp 560-602.
- (64) ASHARE Standard 55P: Thermal Environmental Conditions for Human Occupancy. 2003.
- (65) Goldstein, E. B.: Temperature perception. In *Encyclopedia of Perception*; SAGE, 2010.
- (66) Menezes, D. C. C. A. Desenvolvimento de métodos expeditos para a caracterização das propriedades finais de diferentes substratos. Universidade do Minho, 2017.
- (67) Incropera, F. P.; DeWitt, D. P.; Bergman, T. L.; Lavine, A. S.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- (68) Incropera, F. P.; DeWitt, D. P.; Bergman, T. L. L., Adrienne S.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- (69) Kajimoto, H.; Saga, S.; Konyo, M.: *Pervasive Haptics: Science, Design, and Application*; Springer, 2016.
- (70) Kim, G.-H.; Lee, D.; Shanker, A.; Shao, L.; Kwon, M. S.; Gidley, D.; Kim, J.; Pipe, K. P. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions. *Nature Materials* **2014**, *14*, 295.
- (71) Callister, W. D.: Thermal Properties. In *Materials Science and Engineering: An introduction*; John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- (72) Bergmann Tiest, W. M.; Kappers, A. M. L. Tactile perception of thermal diffusivity. *Attention, Perception, & Psychophysics* **2009**, *71*, 481-489.

- (73) Balderas-López, J.: *Measurements of the thermal effusivity of transparent liquids by means of a photopyroelectric technique*, 2003; Vol. 49.
- (74) Huan, Y.; Qun, G.; Yunting, X.; Qian, C.; Chunfa, O.; Yaomin, X.; Xiaoting, J. Effect of SiO₂ and TiO₂ nanoparticle on the properties of phenyl silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132.
- (75) Sami, S.; Etesami, N. Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO₂ nanoparticles after thermal cycles for energy storage. *Applied Thermal Engineering* **2017**, 124, 346-352.
- (76) Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2000.
- (77) *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, EUA, 2011.
- (78) Socrates, G.: *Infrared and Raman characteristic group frequencies*; John Wiley & Sons, 2001.
- (79) Internal Reflection and ATR Spectroscopy. In *Chemical Analysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, UK, 2012.
- (80) Electron Techniques. In *Characterization of Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Florida, USA, 2003.
- (81) *Electron Microscopy and Analysis*; Taylor & Francis Group, LLC: New York, USA, 2001.
- (82) Schmitz, K. S.: *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*; Academic Press Inc.: San Diego, California, 1990.
- (83) Washington, C.: *Particle Size Analysis In Pharmaceutics And Other Industries: Theory And Practice*; Ellis Norwood: Sussex, England, 1992.
- (84) Lee, M.: *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*; Apple Academic Press: Ontario, Canada, 2016.
- (85) Bottom, R.: Thermogravimetric Analysis. In *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Blackwell Publishing, Ltd: United Kindgom, 2008.
- (86) ISO: 23232: Textiles – Aqueous liquid repellency – Water/alcohol solution resistance test. 2009.
- (87) ISO: 14419: Textiles – Oil repellency – Hydrocarbon resistance test. 2010.
- (88) Kemp, S.; Hollowood, T.; Hort, J.: *Sensory Evaluation: A Practical Handbook*; Wiley-Blackwell: United Kingdom, 2011.
- (89) Stone, H.; Sidel, J. L.: *Sensory Evaluation Practices*; Elsevier Academic Press: London, United Kingdom, 2004.

- (90) Sarda, A.; Deterre, R.; Vergneault, C. Heat perception measurements of the different parts found in a car passenger compartment. *Measurement* **2004**, *35*, 65-75.
- (91) Jones, L. A.; Berris, M.: *Material discrimination and thermal perception*, 2003.
- (92) Gabbott, P.: A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- (93) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.: *Principles of Instrumental Analysis* Thompson Brooks/Cole, 2007.
- (94) Sá, H. I. O. Determinação da condutividade e difusividade térmica de materiais por análise de DSC. Universidade do Minho, 2017.
- (95) ISO: 11357-4: Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC). In *Determination of specific heat capacity*, 2004.
- (96) Gao, W.; Rigout, M.; Owens, H. Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals. *Journal of Nanoparticle Research* **2016**, *18*, 387.
- (97) Pereira, C.; Alves, C.; Monteiro, A.; Magen, C.; Pereira, A. M.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R.; Tavares, P. B.; Araujo, J. P.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Pereira, M. F. R.; Freire, C. Designing Novel Hybrid Materials by One-Pot Co-condensation: From Hydrophobic Mesoporous Silica Nanoparticles to Superamphiphobic Cotton Textiles. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 2289-2299.
- (98) Ambrozewicz, D.; Ciesielczyk, F.; Nowacka, M.; Karasiewicz, J.; Piasecki, A.; Maciejewski, H.; Jesionowski, T. Fluoroalkylsilane versus Alkylsilane as Hydrophobic Agents for Silica and Silicates. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 13.
- (99) Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Molinari, R.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO₂ Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 3303-3310.
- (100) ISO: 11358:1997(E): Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – General principles. 1997.
- (101) ISO: 11640: Leather – tests for colour fastness – Colour fastness to cycles of to-and-from rubbing. 2012.
- (102) IULTCS Rubbing Fastness Tester TF414. <https://www.testertextile.com/product/iultcs-rubbing-fastness-tester-tf414/> (accessed 03/09/2018).
- (103) Brassard, J.-D.; Sarkar, D. K.; Perron, J. Synthesis of Monodisperse Fluorinated Silica Nanoparticles and Their Superhydrophobic Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 3583-3588.

- (104) Lim, J.; Yeap, S. P.; Che, H.; Low, S. C.: *Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering*, 2013; Vol. 8.
- (105) Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2003**, *19*, 160-165.
- (106) Cho, J. W.; Sul, K. I. Crystallization of poly(vinylidene fluoride)-SiO₂ hybrid composites prepared by a Sol-gel process. *Fibers and Polymers* **2001**, *2*, 135-140.
- (107) Tuukka, V.; Chris, B.; Piers, A.; Sami, F.; Olli, I.; A., R. R. H. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 673-678.
- (108) Ohring, M.: *The Materials Science of Thin Films*; Academic Press, 2002.
- (109) Devi, G. S.; Kumar, K. A. S.; Reddy, K. S. Effect of pH on Synthesis of Single-Phase Titania (TiO₂) Nanoparticles and its Characterization. *Particulate Science and Technology* **2015**, *33*, 219-223.
- (110) Ijadpanah-Saravi, H.; Zolfaghari, M.; Khodadadi, A.; Drogui, P. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 14647-14655.
- (111) Chen, Y.-F.; Lee, C.-Y.; Yeng, M.-Y.; Chiu, H.-T. The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *247*, 363-370.
- (112) Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B.: *Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEMn*, 2008; Vol. 42.
- (113) Vadivelu, M. A.; Kumar, C. R.; Joshi, G. M. Polymer composites for thermal management: a review. *Composite Interfaces* **2016**, *23*, 847-872.
- (114) Tanaka, T.; Kozako, M.; Okamoto, K. Toward High Thermal Conductivity Nano Micro Epoxy Composites with Sufficient Endurance Voltage. *Journal of International Council on Electrical Engineering* **2012**, *2*, 90-98.
- (115) Choi, S.; Kim, J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. *Composites Part B: Engineering* **2013**, *51*, 140-147.
- (116) Huang, X.; Jiang, P.; Tanaka, T. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2011**, *27*, 8-16.
- (117) Cabaleiro, D.; Nimo, J.; Pastoriza-Gallego, M. J.; Piñeiro, M. M.; Legido, J. L.; Lugo, L. Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *83*, 67-76.

(118) Pashayi, K.; Fard, H. R.; Lai, F.; Iruvanti, S.; Plawsky, J.; Borca-Tasciuc, T. High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed nanostructured metallic networks. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 104310.

(119) Gao, T.; Jelle, B. P. Thermal Conductivity of TiO₂ Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 1401-1408.

(120) Coquil, T.; Reitz, C.; Brezesinski, T.; Nemanick, E. J.; Tolbert, S. H.; Pilon, L. Thermal Conductivity of Ordered Mesoporous Titania Films Made from Nanocrystalline Building Blocks and Sol–Gel Reagents. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 12451-12458.

(121) Zhao, J.; Du, F.; Cui, W.; Zhu, P.; Zhou, X.; Xie, X. Effect of silica coating thickness on the thermal conductivity of polyurethane/SiO₂ coated multiwalled carbon nanotube composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2014**, *58*, 1-6.

Anexo 1: Caracterização estrutural e morfológica para as partículas obtidas segundo as sínteses 7 e 8 (método de *post-grafting*)

Tabela 27. Resultados obtidos para a caracterização morfológica por DLS das partículas obtidas segundo a síntese 7 e 8.

Abordagem	Tempo de reação	Média Diâmetro/ nm $\pm \sigma$	Média PDI $\pm \sigma$
7	3 h após adição de F ₁	172 \pm 1	0,03 \pm 0,02
8	3 h após a adição de F ₁	248 \pm 7	0,13 \pm 0,07

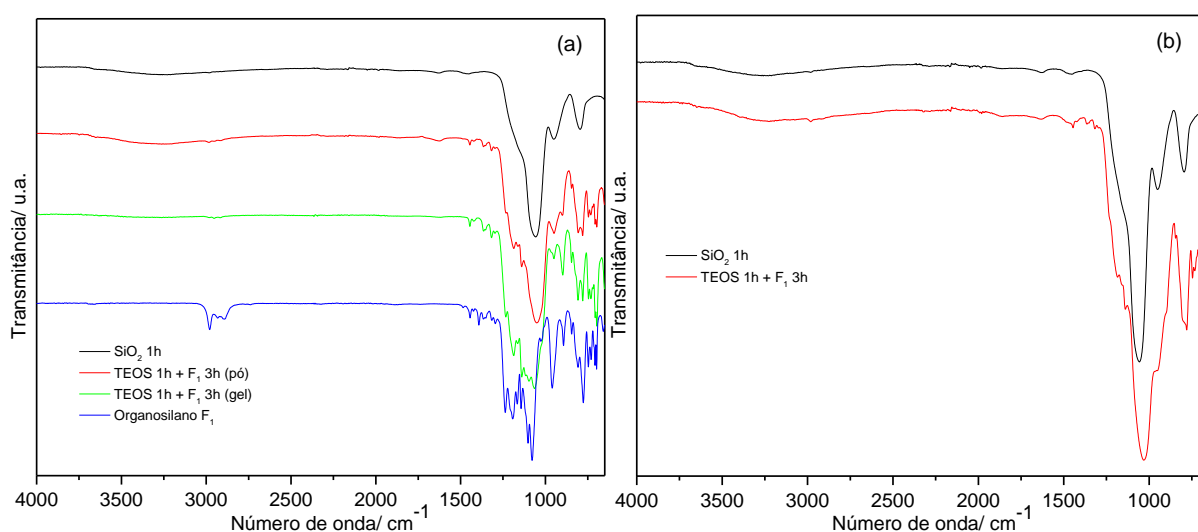


Figura 66. Espectros FTIR-ATR das partículas obtidas segundo as sínteses 7 e 8 pelo método de *post-grafting*.

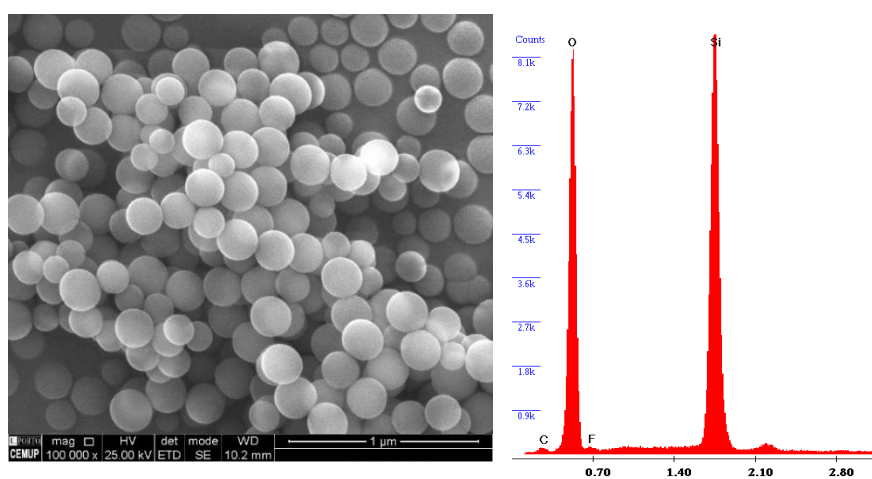


Figura 67. Imagem SEM das partículas obtidas segundo a síntese 8 e respetivo espectro EDS.

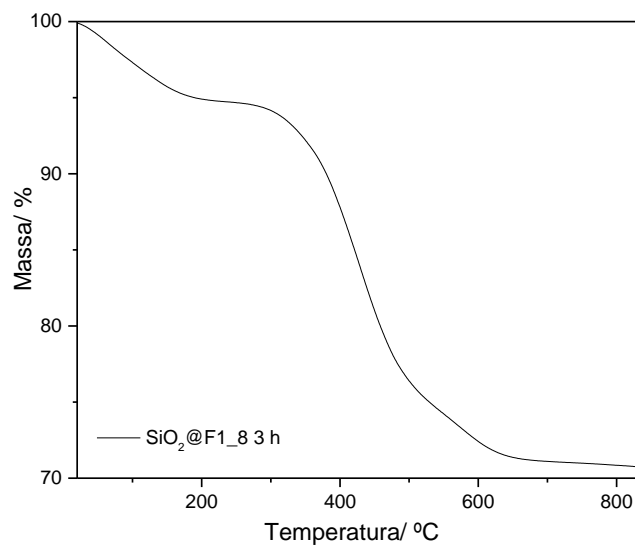


Figura 68. Curva termogravimétrica para as partículas obtidas de SiO₂@F1_8 3 h.