

MSC

2.º
CICLO

FCUP
CeNTI
2013

U.PORTO

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados
funcionais e sua aplicação em substratos têxteis

Diana Isabel Azevedo de Sousa

FC

U.PORTO
FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

CeNTI
Centre for Nanotechnology
and Smart Materials

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados funcionais e sua aplicação em substratos têxteis

Diana Isabel Azevedo de Sousa

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Química

2013

U.PORTO
FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados funcionais e sua aplicação em substratos têxteis

Diana Isabel Azevedo de Sousa

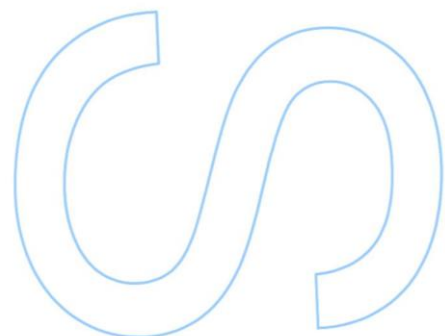
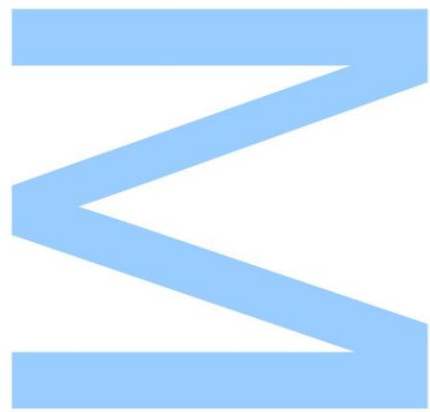
Mestrado em Química
Química e Bioquímica
2013

Orientador

Professora Doutora Ana Cristina Freire, Professora Associada, FCUP

Coorientador

Doutora Carla Joana Silva, CeNTI

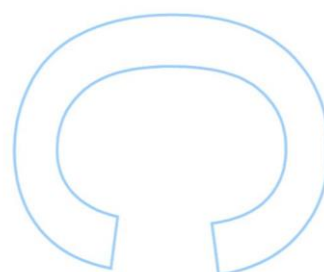
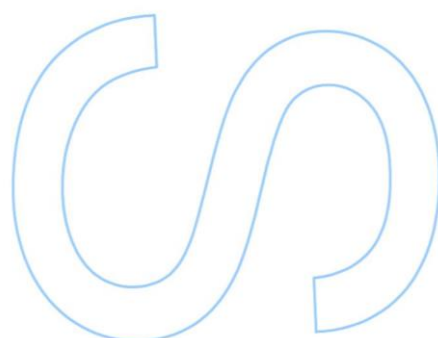
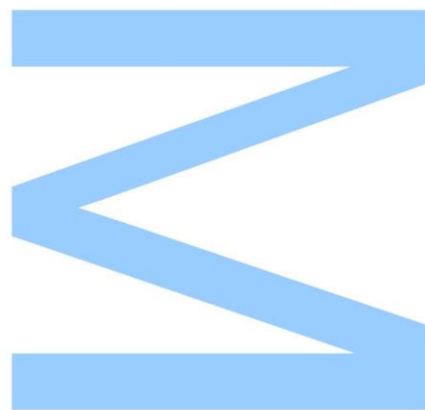




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Ao meu Avô.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me aceitar no Mestrado em Química e por me permitir realizar a Tese de Mestrado em contexto empresarial.

Ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro António Braz Costa, por ter permitido a realização deste estágio, colocando todos os meios necessários à minha disposição.

À Doutora Carla Silva, minha orientadora no CeNTI, por incentivar e valorizar a minha autonomia e por toda a compreensão.

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora na FCUP, pela constante motivação e confiança e por me inspirar enquanto química.

Ao CITEVE, em especial ao Engenheiro José Morgado, por me ter facilitado o acesso aos equipamentos para a realização dos ensaios de tingimento e leitura da cor.

À Riopelle, por ter oferecido as amostras de algodão, corantes e produtos auxiliares, e por realizar o teste de fricção a húmido.

À Evonik-Goldschmidt GmbH, por ter oferecido o organossilano C.

À Clara Pereira, pelos bons conselhos, apoio e disponibilidade.

À Andreia Monteiro por ter estado presente em todos os momentos.

Aos colegas do CeNTI, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Daniela Silva, técnica do CEMUP, por toda a paciência demonstrada durante as sessões de SEM-EDS.

À Liliana Alves, técnica do CEMUP, por toda dedicação demonstrada nas sessões de XPS.

À minha família, por se manter unida, em especial à minha mãe e avó por acreditarem no meu valor. Ao meu avô, meu protetor, que quero deixar orgulhoso. À Nadine por ser tão corajosa e por me inspirar a querer ser mais e melhor. Ao meu pai, que ajudou a tornar isto possível. Ao meu irmão, que me obrigou a crescer mais forte.

Aos meus amigos, por serem exatamente como são.

Ao Gaspar, meu namorado e meu melhor amigo, por dar novo significado à palavra Amor e por tentar sempre transformar o longe em perto.

Resumo

O revestimento de substratos têxteis com materiais nanoestruturados é uma tecnologia promissora que pretende revolucionar a indústria têxtil, melhorando a performance e funcionalidade dos têxteis, relativamente aos métodos convencionais.

Os processos convencionais de tingimento, independentemente do tipo de corantes usados (reativos, diretos ou ácidos), envolvem em geral elevados custos a nível de tempo, recursos, energia, sendo ainda altamente poluentes. Entre os problemas ambientais inerentes aos processos convencionais de tingimento estão o uso de quantidades excessivas de NaCl, com o objetivo de aumentar a afinidade do corante à fibra e o facto de, mesmo assim, algumas moléculas de corante não se conseguirem fixar na fibra, acabando por hidrolisar e atuar como um contaminante residual que será libertado para as águas de lavagem.

Atualmente, torna-se imperativo encaminhar a indústria têxtil mundial para alternativas de tingimento mais sustentáveis, pelo que a funcionalização de substratos têxteis com nanomateriais é vista como um potencial inovador passível de ser implementado no mercado têxtil, para produção de vestuário com maior solidez de cor e resistência à lavagem.

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver novos nanomateriais coloridos, através da sua funcionalização com corantes convencionais, para posterior tingimento de substratos têxteis, de forma a proporcionar-lhes uma elevada solidez da cor e resistência à lavagem e fricção.

Assim, foram desenvolvidas várias metodologias para produção de nanopartículas de sílica incorporando corante reativo, baseadas no método sol-gel. Após a seleção do melhor processo de síntese, em termos de grau de incorporação do corante e resistência à lavagem, foram realizados tingimentos de substratos de algodão e tentativas de otimização dos mesmos. Por último, avaliaram-se os novos substratos têxteis de algodão funcionalizados com nanopartículas de sílica coradas, nomeadamente através de estudos de solidez da cor à lavagem e à fricção a húmido, com o objetivo de alcançar melhores parâmetros de desempenho ao nível da cor e com possibilidade de *scale-up*.

Palavras-chave: Nanopartículas de sílica, têxteis funcionais, nanomateriais coloridos, tingimento de substratos de algodão, resistência à lavagem e fricção a húmido.

Abstract

Textile substrate coating with nanostructured materials is a promising technology that aspires to dramatically change the textile industry, concerning performance and functionality of textiles, comparatively to traditional methods.

Traditional dyeing processes, regardless of the applied dye (reactive, direct or acid), have high costs regarding procedure time, resources and energy, moreover they are usually highly pollutants. Amongst the environmental problems caused by these traditional methods is the excessive use of the NaCl salt, used to enhance the affinity between the dye and the fibre. Despite the excesses, a portion of the dye does not bind with the fibre leaving the salt to hydrolyse, contaminate and be freed to the environment with the washing water.

At present, it is urgent that the world wide textile industry finds a way of sustainable dyeing and the coating of textile substrates with nanomaterials is seen as having an innovating potential for being employed in the textile industry for the production of clothes with higher resistance to washing and colour solidity.

The main purpose of this work was to develop novel coloured nanomaterials, through their functionalization with traditional dyes, for posterior textile substrate dyeing, in order to provide a higher resistance to washing and friction and higher colour solidity, thus tackling straightforward a need of the textile industry.

In this work several methodologies, for the production of coloured silica nanoparticles incorporating a reactive dye, were developed based on the sol-gel method. After selecting the best synthesis process, regarding the degree of dye incorporation and washing resistance, cotton substrate dyeing and optimization were performed.

Lastly, the novel cotton substrates, functionalised with coloured silica nanoparticles, were examined through the analysis of the colour solidity to washing and to wet friction, aiming for better parameters of colour performance and the possibility of scale-up for this new dyeing method.

Keywords: Silica nanoparticles, functionalised textiles, coloured nanomaterials, cotton substrate dyeing, washing resistance and wet friction.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xii
Lista de siglas	xiii
Prefácio	xiv
Entidade acolhedora, enquadramento e apresentação do projecto	xiv
Objetivos da Tese	xiv
Organização da Tese	xv
Capítulo 1.	16
1. Introdução Teórica	17
1.1. Escala nano	17
1.2. Nanopartículas de sílica	18
1.2.1. Método sol-gel	19
1.2.2. Funcionalização de nanopartículas de sílica	21
1.3. Indústria têxtil	22
1.3.1. Algodão	22
1.3.2. Corantes	24
1.3.3. Aplicação de corantes reativos em substratos têxteis	26
1.3.4. Principais problemas do tingimento de substratos têxteis	28
1.4. Incorporação de nanopartículas de sílica com corantes reativos em substratos têxteis	29
Capítulo 2.	30
2. Técnicas de caracterização	31
2.1. Espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível	31
2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)	31
2.3. Análise termogravimétrica (TGA)	32
2.4. Microscopia electrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios X (EDS)	33
2.5. Espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X (XPS)	34
2.6. Colorimetria	34
Capítulo 3.	36
3. Parte Experimental	37
3.1. Reagentes e Solventes	37
3.2. Instrumentação	37
3.3. Preparação dos nanomateriais	38
3.3.1. Síntese de nanopartículas de sílica com corante reativo	38

3.3.2.	Estudo da estabilidade coloidal das dispersões de nanopartículas coradas.....	40
3.4.	Ancoragem dos nanomateriais funcionalizados nos substratos têxteis.....	40
3.4.1.	Otimização do processo de tingimento	41
3.5.	Avaliação das propriedades dos substratos têxteis funcionais.....	42
Capítulo 4.		44
4.	Caraterização das nanopartículas de sílica	45
4.1.	Colorimetria	45
4.2.	FTIR-ATR	46
4.3.	TGA	47
4.4.	SEM-EDS	49
4.5.	XPS	51
Capítulo 5.		52
5.	Caraterização dos têxteis funcionais.....	53
5.1.	Colorimetria	54
5.2.	FTIR-ATR	55
5.3.	TGA	56
5.4.	SEM-EDS	60
5.5.	XPS	62
A.	Teste de solidez da cor à lavagem	63
5.1.	Colorimetria	63
5.2.	TGA	64
5.3.	SEM-EDS	66
5.4.	XPS	67
B.	Teste de solidez da cor à fricção a húmido.....	68
Capítulo 6.		69
6.	Conclusões finais e plano futuro	70
	Referências bibliográficas.....	71
	Anexos.....	76
	Anexo I.....	77
	Anexo II.....	81

Índice de figuras

Fig 1. Fotografia de soluções de <i>quantum dots</i> (<i>core-shell</i> de CdSe e CdTe) iluminadas de modo a evidenciar as suas propriedades óticas [5], representação da estrutura química de um nanotubo de carbono [6], e de um dendrímero PAMAM (<i>Poly(amido amine)</i>) [7]; e imagem de TEM de nanopartículas de sílica numa fibra têxtil [8].	17
Fig 2. Exemplos de aplicações de nanopartículas [10].	18
Fig 3. Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis viciais (d) e silanóis geminais (e) [15].	19
Fig 4. Reações de hidrólise e condensação que ocorrem durante o método sol-gel [13].	21
Fig 5. Fotografia de uma planta de algodão [36].	23
Fig 6. Estrutura da celulose [39].	23
Fig 7. Estrutura da celulose realçando a existência de ligações de hidrogénio dentro e entre moléculas [41].	24
Fig 8. Representação da zona do visível do espectro eletromagnético [49].	25
Fig 9. Estrutura da triclorotriazina [52].	26
Fig 10. Estrutura do vinilsulfónico [52].	26
Fig 11. Representação esquemática da reação que ocorre entre um corante reativo à base de triazina e a celulose [52].	27
Fig 12. Representação esquemática da reação que ocorre entre um corante reativo à base de triazina e a celulose [52].	27
Fig 13. Representação esquemática do espaço de cores CIELab [78].	35
Fig 14. Procedimento utilizado na incorporação dos materiais no substrato têxtil.	41
Fig 15. Fotografia das SiNPs@blue obtidas por alteração do método de síntese (ver tabela 2 do capítulo 3).	45
Fig 16. Espectros de FTIR-ATR do corante, do organossilano, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue.	46
Fig 17. Termogramas das SiNPs@X, SiNPs@X@C, do corante blue e das SiNPs@X@C@blue.	47
Fig 18. Termogramas e respetivas derivadas das SiNPs@X, SiNPs@X@C, blue e SiNPs@X@C@blue.	48
Fig 19. Micrografias obtidas por SEM das SiNPs@X@C.	49
Fig 20. Micrografias obtidas por SEM das SiNPs@X@C@blue.	50
Fig 21. Espectros de EDS das SiNPs@X, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue, respetivamente.	50
Fig 22. Fotografias de substratos de algodão derivatizados com SiNPs@X@C@blue, em água (A) e em metanol (B), com pré-tratamento de Y 300 g/L (M).	53
Fig 23. Fotografias do cot@blue (A) e do cot_60@SiNPs@X@C@blue (B), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.	55
Fig 24. Espectros de FTIR-ATR do cot, do cot@blue e do blue.	55

Fig 25. Espectros de FTIR-ATR das SiNPs@X@C@blue, do cot, do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.	56
Fig 26. Termogramas do cot, do blue e do cot@blue.	57
Fig 27. Termogramas e respetivas derivadas do cot e do cot@blue.	57
Fig 28. Termogramas do cot, do cot_60, das SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.	58
Fig 29. Termogramas e respetivas derivadas do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue. ...	59
Fig 30. Micrografias obtidas por SEM do cot.	60
Fig 31. Micrografias obtidas por SEM do cot@blue.	60
Fig 32. Micrografias obtidas por SEM do cot_60.	61
Fig 33. Micrografias obtidas por SEM do cot_60@SiNPs@X@C@blue.	61
Fig 34. Espectros de EDS do cot e do cot@blue.	62
Fig 35. Espectros de EDS do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.	62
Fig 36. Fotografias do cot_60@SiNPs@X@C@blue, após o tingimento e após dez lavagens (cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.	64
Fig 37. Fotografias do cot@blue, após o tingimento e após dez lavagens (cot@blue_10lav), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.	64
Fig 38. Termogramas do cot, do cot_60@SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.	65
Fig 39. Termograma e respetiva derivada do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.	65
Fig 40. Micrografias obtidas por SEM do cot_60@@SiNPs@X@C@blue_10lav.	66
Fig 41. Espectro de EDS do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.	67
Fig 42. Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água, dos banhos de todos os tingimentos efetuados com diferentes pré-tratamentos alcalino.	78
Fig 43. Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água, dos banhos de todos os tingimentos efetuados com diferentes pré-tratamentos alcalino.	80
Fig 44. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 1, a 0lav e 5lav.	81
Fig 45. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 2, a 0lav e 5lav.	81
Fig 46. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 3, a 0lav e 5lav.	82
Fig 47. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 4, a 0lav e 5lav.	82
Fig 48. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 5, a 0lav e 5lav.	82
Fig 49. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 6, a 0lav e 5lav.	82

- Fig 50.** Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 7, a 0lav e 5lav. 83
- Fig 51.** Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 8, a 0lav e 5lav. 83
- Fig 52.** Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água, dos banhos dos os tingimentos efetuados com diferentes alterações, descritas na tabela 1.... 84

Índice de tabelas

Tabela 1. Resumo das várias metodologias usadas na síntese de nanopartículas de sílica coradas.....	39
Tabela 2. Variação de parâmetros na síntese de nanopartículas de sílica coradas.....	39
Tabela 3. Estudo da influência do tipo de base e concentração no pré-tratamento, e do tempo de tingimento.....	42
Tabela 4. Diferentes tentativas de otimização do método de tingimento do algodão com SiNPs@X@C@blue.....	42
Tabela 5. Parâmetros de cor das SiNPs@blue, obtidas por oito metodologias diferentes (ver tabela 2 do capítulo 3), do corante e das SiNPs@X@C.....	45
Tabela 6. Percentagens das perdas de massa das SiNPs, obtidas através das curvas termogravimétricas.....	49
Tabela 7. Percentagens atômicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nas SiNPs.....	51
Tabela 8. Parâmetros de cor do cot@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.....	54
Tabela 9. Percentagens das perdas de massa, obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot e do cot@blue.....	58
Tabela 10. Percentagens das perdas de massa, obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot, do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.....	59
Tabela 11. Percentagens atômicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos substratos têxteis de cot, cot@blue, cot_60 e cot_60@SiNPs@X@C@blue.....	63
Tabela 12. Parâmetros de cor do cot_60@SiNPs@X@C@blue, durante 10 lavagens.....	63
Tabela 13. Percentagens das perdas de massa obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot_60@SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.....	66
Tabela 14. Percentagens atômicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos substratos têxteis de cot, cot_60@SiNPs@X@C@blue e cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.....	67
Tabela 15. Fotografias de algodão tingido com nanopartículas coradas durante 1h, após tratamento alcalino com as bases referidas.....	77
Tabela 16. Fotografias de algodão tingido com nanopartículas coradas durante 2h, após tratamento alcalino com as bases referidas.....	79

Lista de siglas

CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

CITEVE – Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ATR – Reflectância Total Atenuada

TGA – Análise termogravimétrica

SEM – Microscopia electrónica de varrimento

EDS – Espectrometria de dispersão de energia

XPS – Espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X

S.I. – Sistema internacional

rpm – Rotações por minuto

p.a. – Para análise

TEOS – Tetraetilortossilicato

SiNPs – Nanopartículas de sílica

SiNPs@blue – Nanopartículas de sílica com corante blue

CO ou cot – Algodão

AC – Acetato de celulose

PA – Poliamida

PES – Poliéster

PAN – Acrílico

WO – Lã

lav – Lavado

Prefácio

Entidade acolhedora, enquadramento e apresentação do projecto

O trabalho descrito neste relatório foi desenvolvido no CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes - situado em Vila Nova de Famalicão, Portugal.

O CeNTI é um centro de investigação privado, sem fins lucrativos, que foi fundado em 2006 pelo CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), pelas Universidades do Minho, do Porto e de Aveiro e pelo CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro). Esta instituição tem como principal missão o desenvolvimento de novos materiais, para assim contribuir para a criação de produtos inovadores e de grande valor acrescentado. Os serviços prestados são abrangentes e integrados, disponibilizando apoio aos clientes desde a conceção de um material até à respetiva valorização económica.

O CeNTI é composto por uma equipa de trabalho multidisciplinar, de investigadores e técnicos altamente especializados em diversas áreas de conhecimento, nomeadamente química, física e as engenharias química, electrónica, biotecnológica e dos materiais. As suas instalações incluem vários laboratórios equipados com tecnologias inovadoras, quer à escala laboratorial quer a uma escala semi-industrial (piloto), o que permite uma atividade do tipo *lab2fab* (do laboratório à industrialização) e por estes motivos, já esteve envolvido em diversos projectos de I&D nacionais e internacionais.

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese enquadra-se num projeto de investigação do CeNTI em parceria com uma empresa têxtil, tendo como objetivo principal desenvolver uma via tecnológica capaz de melhorar a solidez da cor de tecidos.

Uma vez que todos os projectos de I&D e inovação desenvolvidos no CeNTI são executados de forma rigorosa para não pôr em causa os direitos de propriedade intelectual inerentes aos resultados obtidos, a informação apresentada neste relatório está condicionada.

Objetivos da Tese

O trabalho descrito nesta tese de mestrado teve como objetivos principais o desenvolvimento de novos nanomateriais funcionais, mais concretamente nanopartículas de sílica funcionalizadas com corantes convencionais, e o posterior imobilização destas em substratos têxteis de algodão por forma a proporcionar-lhes uma elevada solidez da cor e resistência à lavagem e fricção a húmido, tendo como

base de comparação têxteis tingidos convencionalmente com o mesmo corante.

Inicialmente, prepararam-se nanopartículas de sílica com corante incorporado *in situ*, com recurso a um organossilano capaz de promover uma boa ligação entre a sílica e o corante. De seguida os nanomateriais funcionalizados foram imobilizados nos substratos têxteis, usando um processo de tingimento. Por fim, avaliaram-se as funcionalidades dos substratos têxteis, relativamente à sua solidez da cor à lavagem e à fricção a húmido.

Organização da Tese

O relatório do trabalho desenvolvido está organizado em 6 capítulos.

No capítulo 1 é apresentado um breve enquadramento teórico do tema estudado, desde a escala nano à indústria têxtil, focando a necessidade de novas alternativas aos tingimentos convencionais de substratos têxteis.

No capítulo 2 são descritas sumariamente as várias técnicas utilizadas na caracterização topológica, morfológica e química dos materiais e têxteis preparados.

No capítulo 3 enumeram-se os reagentes, solventes, instrumentação e breve descrição dos procedimentos utilizados na preparação dos materiais, na sua ancoragem em substratos de algodão e na avaliação das suas propriedades funcionais.

Nos capítulos 4 e 5 apresentam-se os resultados e discussão da caracterização das nanopartículas de sílica coradas, e dos substratos têxteis funcionais com as nanopartículas de sílica coradas incorporadas, antes e após os testes de solidez à lavagem.

No capítulo 9 resumem-se os principais resultados do trabalho realizado e sugere-se novas abordagens possíveis para um plano futuro.

No anexo I apresentam-se os resultados do estudo da influência do tipo de base e tempo de tingimento, na incorporação das nanopartículas de sílica coradas em algodão.

No anexo II apresentam-se os resultados de diferentes tentativas de otimização do tingimento de algodão com nanomateriais funcionais.

Capítulo 1.

Introdução Teórica

1. Introdução Teórica

Neste capítulo será apresentado o estado da arte do tema da Tese.

1.1. Escala nano

A designação nano corresponde ao prefixo usado nas unidades do S.I., correspondente ao factor 10^{-9} que provém do grego *vávoς* que significa “anão”. A escala nanométrica corresponde tecnicamente às dimensões de 1 a 999 nm, mas quando se considera a Nanociência e Nanotecnologia, esta escala compreende as dimensões entre 1 e 100 nm aproximadamente. As partículas nanométricas não são novidade na Natureza nem na Ciência e o crescente conhecimento sobre elas tem dado aos cientistas novas ferramentas para compreender e tirar proveito dos fenómenos (baseados sobretudo em efeitos quânticos e físicos) que ocorrem naturalmente quando a matéria está organizada nesta escala [1].

Há muito que existem nanomateriais fabricados pelo Homem. Em 1959, o físico Richard Feynman proferiu uma palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom”, onde descreveu um processo baseado na manipulação de moléculas e átomos através de ferramentas adequadas até se alcançar a menor escala pretendida [2]. Mais tarde, em 1974, Norio Taniguchi utilizou pela primeira vez o termo “nanotecnologia” e descreveu-a como a produção tecnológica utilizada para se obter a mais elevada precisão a pequeníssimas dimensões, que consiste no processamento, separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula [3]. Mas só na década de 80 do século XX, K. Eric Drexler, definiu as potencialidades da nanotecnologia através de discursos e do seu livro “Engines of Creation” [4].

A engenharia de materiais à escala nanoscópica (nanotecnologia) refere-se à tecnologia utilizada para manipular estruturas à escala de átomos ou pequenos grupos de átomos, tornando possível a criação de estruturas funcionais que seriam inconcebíveis utilizando apenas a tecnologia convencional.

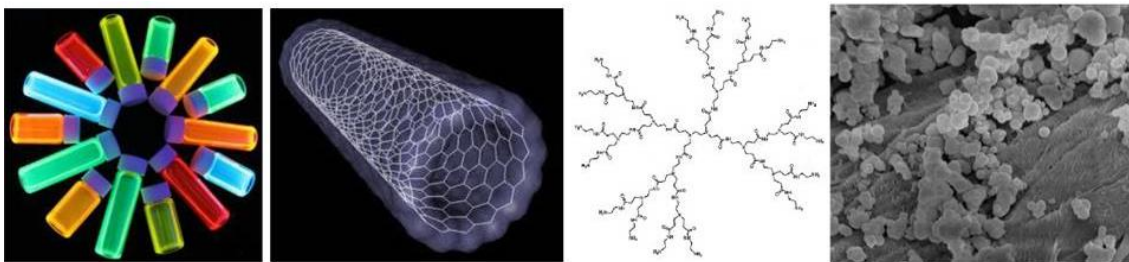


Fig 1. Fotografia de soluções de *quantum dots* (*core-shell* de CdSe e CdTe) iluminadas de modo a evidenciar as suas propriedades óticas [5], representação da estrutura química de um nanotubo de carbono [6], e de um dendrímero PAMAM (*Poly(amido amine)*) [7]; e imagem de TEM de nanopartículas de sílica numa fibra têxtil [8].

A nanotecnologia é uma área multidisciplinar uma vez que une diversas áreas de conhecimento e evidencia o papel central da Química. Alguns dos nanomateriais mais estudados são os *quantum dots* de semicondutores, os nanotubos de carbono, os dendrímeros e as nanopartículas de sílica (figura 1).

Nesta escala, as propriedades químicas, físicas e biológicas das partículas mudam conforme as propriedades individuais dos átomos e moléculas e do conjunto por eles formados, dependendo de aspectos pouco comuns à escala micro e macroscópica, tal como o tamanho, forma e composição química da superfície.

As NPs mais usuais actualmente têm origem em materiais de natureza química diversa, na sua maioria metálicos, e podem apresentar diferentes morfologias como esferas, cubos, bastonetes e estruturas em núcleo-camada (“core-shell”). A enorme diversidade das NPs, que advêm também do seu meio dispersante, do seu estado de dispersão e o mais importante, das numerosas modificações de superfícies possíveis, tornam-nas material de estudo científico crescente [9]. Alguns exemplos das áreas de aplicação das nanopartículas, estão demonstradas na figura 2.

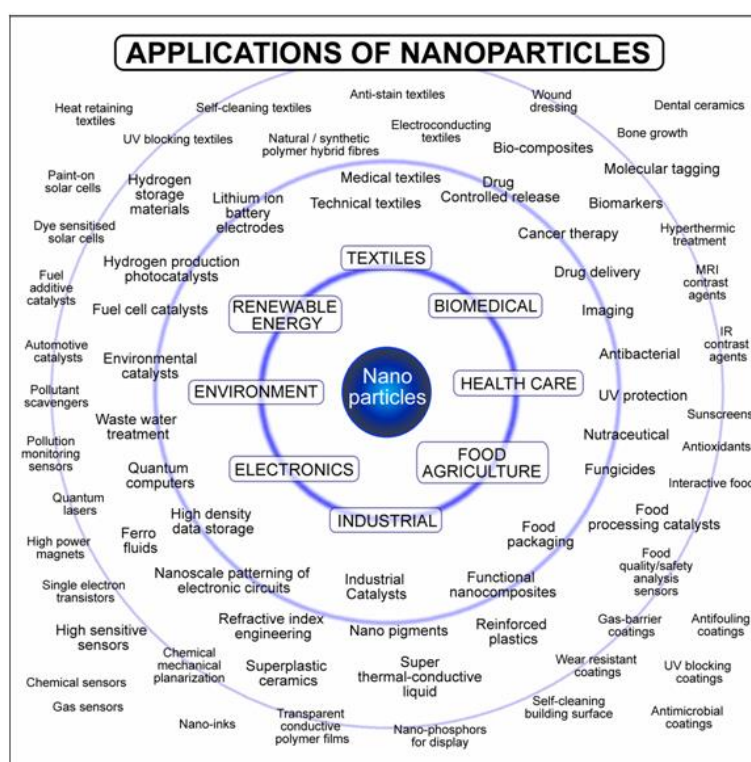


Fig 2. Exemplos de aplicações de nanopartículas [10].

1.2. Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica são largamente utilizadas em diversas áreas tecnológicas, no desenvolvimento de novos materiais, devido às suas características

tais como serem quimicamente inertes, o seu carácter hidrofílico ser facilmente convertível em hidrofóbico através de funcionalização, e a sua capacidade de formar um sistema híbrido orgânico - inorgânico, que combina as propriedades da matriz inorgânica com as das moléculas biológicas [11-13].

As unidades estruturais básicas da rede de sílica são os tetraedros de Si-O e encontram-se distribuídos de forma aleatória originando uma rede tridimensional. À sua superfície, a sílica contém grupos silanóis (Si-OH) cuja quantidade depende do seu grau de hidratação. Os grupos Si-OH podem ser classificados em três tipos, dependendo da maneira como se encontram dispostos: silanóis isolados ou livres (nos quais existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício), vicinais ou em ponte (nos quais existem dois grupos OH ligados a dois átomos de silício diferentes) e geminais (nos quais dois grupos OH estão ligados ao mesmo átomo de silício), conforme ilustrado na figura 3 [14-16].

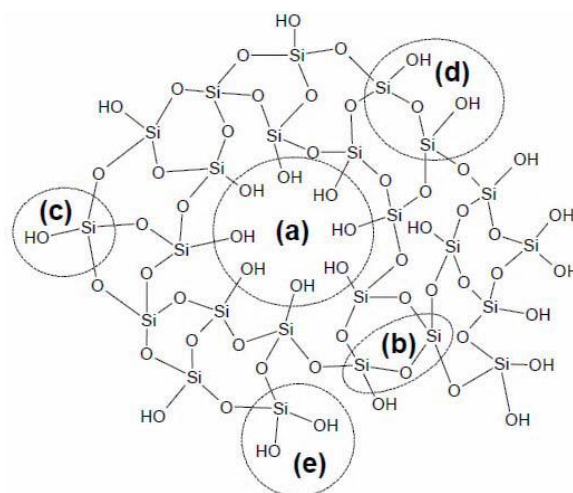


Fig 3. Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e) [15].

Os grupos silanóis comportam-se como ácidos fracos de *Brønsted*, conferindo reatividade superficial à sílica, para além de propriedades polares, e representam ainda locais de imobilização ou de interação eficiente com diversas espécies químicas [14, 15, 17-22].

1.2.1. Método sol-gel

Em 1846, Ebelmen produziu os primeiros géis de sílica, mas apenas no fim da década de 70, surgiu um grande interesse em géis, quando Levene, Thomas e Dislich desenvolveram a preparação de vidros a partir de reações controladas de hidrólise e condensação de alcóxidos. Desde então a técnica de sol-gel tem sido desenvolvida ao

ponto de representar atualmente um campo de investigação responsável pela produção de novos materiais aplicados a diversas tecnologias, nomeadamente materiais híbridos para aplicação em sistemas óticos [13, 17, 23].

O processo de sol-gel apresenta como principais vantagens: a elevada pureza e homogeneidade dos materiais inorgânicos e/ou híbridos produzidos; as temperaturas de reação necessárias relativamente baixas, o que torna possível reduzir os custos energéticos e evitar a degradação da componente orgânica dos materiais híbridos; e ainda a possibilidade de controlar o tamanho e a morfologia das partículas, assim como influenciar as características do material obtido, através de parâmetros experimentais como a concentração dos reagentes, o pH, e a temperatura e o tempo de reação [11-13, 17, 24-26]. Por outro lado, este método apresenta como desvantagens: a toxicidade de algumas soluções orgânicas usadas e a exigência de um controlo rigoroso das condições experimentais de síntese para ser possível obter materiais com propriedades reprodutíveis [12].

Este tipo de processo de sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica a baixas temperaturas, sendo o gel formado a partir de uma suspensão coloidal ou por hidrólise e condensação de um precursor, em solução [22, 26-27]. Os precursores mais usados no método sol-gel são alcóxidos metálicos ou semi-metálicos, uma vez que são facilmente hidrolisáveis, solúveis em meio orgânico e facilmente purificados [11]. Os alcóxidos de partículas de SiO_2 são geralmente do tipo ROSi(OR')_3 , em que R' é um grupo alquila e R pode ser igual a R' ou ser um grupo orgânico não hidrolisável. O mais largamente utilizado é o tetraetilortossilicato (TEOS), que sendo imiscível em água, requer a adição de um álcool capaz de homogeneizar a solução, por exemplo, etanol [13].

O método sol-gel usado na obtenção de partículas de SiO_2 envolve a hidrólise e posterior condensação do precursor. Nas reações de hidrólise, o grupo alcóxido (OR) do precursor é substituído pelo grupo silanol (Si-OH), formando paralelamente um álcool, devido ao ataque nucleófilo do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo da água (equação (a) da figura 4) [28, 29]. Nas reações de condensação formam-se dímeros, trímeros lineares, cíclicos e espécies poliméricas com ligações siloxano (Si-O-Si). Estas reações podem ocorrer em meio aquoso, quando a rede é formada com produção simultânea de água, ou meio álcool quando é produzido um álcool (equações (b) e (c) da figura 4).

As reações de hidrólise e de condensação só ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico, uma vez que são bastante lentas e incompletas [12, 13, 30, 31]. A presença de um catalisador não influencia apenas a velocidade de reação mas também altera a estrutura da rede tridimensional da sílica.

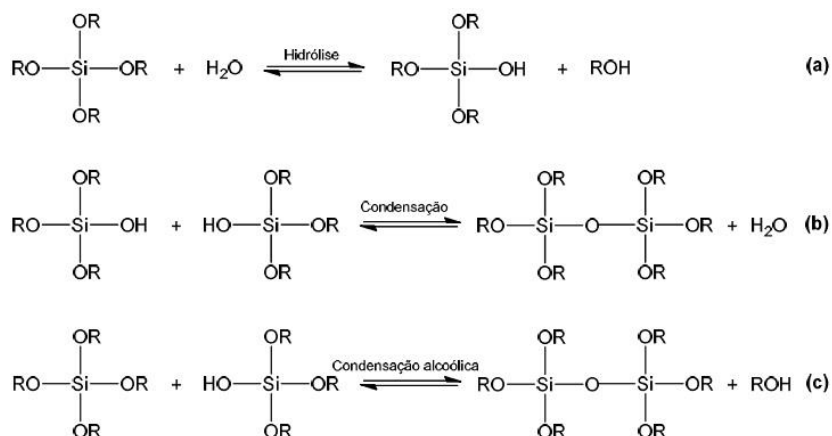


Fig 4. Reações de hidrólise e condensação que ocorrem durante o método sol-gel [13].

Genericamente, se a catálise for realizada em meio ácido, as reações de hidrólise são mais rápidas que as reações de condensação e obtêm-se materiais com elevado grau de ramificações e estruturas poliméricas mais compactas e densas ou filmes [27]. Quando a catálise é básica, as reações de condensação são mais rápidas que as reações de hidrólise, seguindo um mecanismo do tipo SN_2 , e produzem-se cadeias com poucas ramificações levando à formação de partículas [12, 13, 27]. Estas reações decorrem até se atingir o ponto de gelificação, que representa o tempo ao fim do qual se forma a última ligação que completa a rede de SiO_2 . Posteriormente, o passo de envelhecimento é acompanhado por variações na estrutura e nas propriedades do material [12]. A morfologia e propriedades texturais dos materiais obtidos são fortemente influenciadas por diversos parâmetros reacionais como o pH, temperatura, tempo reacional, agitação, concentração dos reagentes, natureza e concentração dos catalisadores e o tipo de solvente.

1.2.2. Funcionalização de nanopartículas de sílica

A funcionalização dos materiais de sílica, através de reações entre grupos orgânicos e grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), permite modificar e melhorar as suas propriedades superficiais, texturais, catalíticas, óticas e elétricas, de forma a potencializar a sua aplicação em várias áreas tecnológicas [17]. Neste trabalho o objetivo principal foi incorporar um corante nas nanopartículas de sílica e aumentar a sua reatividade, de forma a reagirem mais eficazmente com os substratos têxteis. Os compostos orgânicos mais usados na funcionalização destes materiais são os organossilanos, que reagem com os grupos silanol da sílica, através de reações de silanização. Os organossilanos são moléculas bifuncionais, do tipo $(\text{R}_1\text{O})_3\text{SiR}_2$, sendo R_1 um grupo hidrolisável, normalmente um metoxilo ($-\text{OCH}_3$ ou etoxilo ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) e R_2 um grupo orgânico funcional.

Os métodos utilizados na preparação de sílicas funcionalizadas, baseados no processo sol-gel, são: o método de co-condensação (síntese direta) e o método de *post-grafting* (síntese indireta). No método de co-condensação ocorre a condensação simultânea do precursor alcóxido e do organossilano, durante a síntese do próprio material [20]. O método *post-grafting* consiste na silanização da superfície do material através da reação entre os grupos hidrolisáveis do organossilano com os grupos hidroxilo da superfície da sílica co-sintetizada [32, 33].

No presente trabalho, as nanopartículas de sílica foram funcionalizadas segundo a metodologia de co-condensação. Em comparação com o método de *post-grafting*, este método apresenta como principais vantagens: a distribuição homogênea dos grupos orgânicos à superfície do material e o tempo reduzido de preparação; e como principal desvantagem a possibilidade de ocorrer uma perda significativa da ordem estrutural do material, devido ao aumento da concentração dos organossilanos [18, 20].

1.3. Indústria têxtil

A Indústria responsável pela transformação de fibras em têxteis, com características específicas de forma a serem usados em várias áreas, é cada vez mais considerada uma atividade com elevado impacto na sociedade.

Inicialmente, os têxteis produzidos tinham como funções proteger diante de alterações climáticas e conferir conforto. Atualmente os têxteis são usados também como acessórios estéticos e decorativos. Do crescente interesse e exigência do consumidor em funcionalidades que, além do aspeto moda e decoração, apelem à proteção e durabilidade do próprio artigo, surge a necessidade de desenvolver produtos têxteis inovadores e com elevado desempenho. Acredita-se que num futuro não muito distante, o vestuário seja como uma segunda pele, com capacidades de proteção, estimulação, hidratação, relaxamento ou ainda servir como suporte a acessórios eletrónicos que permitam comunicar, transmitir e exteriorizar sensações, e monitorizar e controlar os sinais vitais [34].

1.3.1. Algodão

O algodão representa aproximadamente 50% da produção mundial de fibras têxteis e é a matéria-prima mais usada na indústria têxtil em Portugal. O algodão é uma fibra natural de cor creme claro e macia, que nasce de plantas do género botânico *Gossypium*, da família Malvaceae (figura 5).

As diferentes espécies botânicas que existem, assim como o local e métodos de cultivo, as condições climáticas e a preparação dão origem a diferentes características micro e macroscópicas do algodão [35].



Fig 5. Fotografia de uma planta de algodão [36].

O algodão é amplamente utilizado na produção de vários produtos têxteis com diversas aplicações distintas, sendo o início da sua utilização datado desde a pré-história. Atualmente estima-se que os valores de produção mundial rondem os 25 milhões de toneladas por ano [36].

Aproximadamente 90% da composição química do algodão refere-se à celulose. A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polissacarídeo de cadeia linear, com peso molecular variável, apresentando normalmente um grau de polimerização entre 1000-15000, que resulta da ligação de moléculas de β-glicose, através de ligações β-1,4-glicosídicas (figura 6) [37, 38].

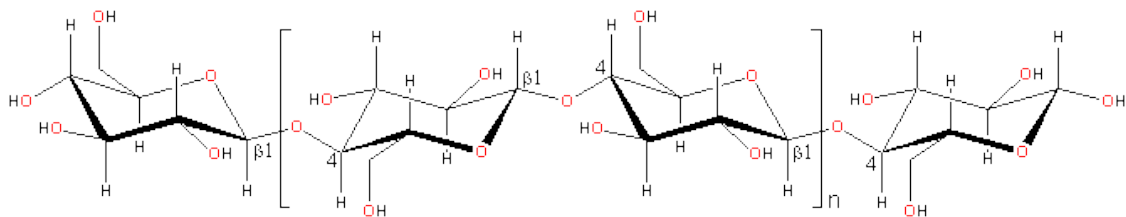


Fig 6. Estrutura da celulose [39].

Trata-se de um polímero orgânico não digerível pelo homem (atua como fibra dietética) mas biodegradável a curto prazo (a partir de três meses). A celulose não tem sabor nem cheiro, é hidrofílica com um ângulo de contacto entre 20-30° e é insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, uma vez que tem a capacidade de estabelecer múltiplas ligações de hidrogénio entre os seus grupos –OH (figura 7) [40].

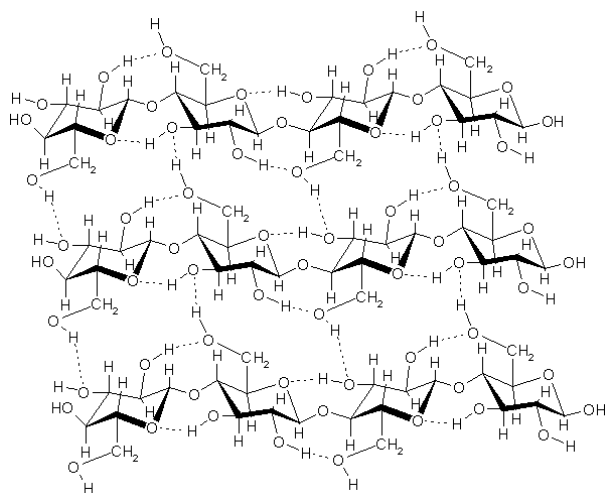


Fig 7. Estrutura da celulose realçando a existência de ligações de hidrogênio dentro e entre moléculas [41].

Foi o químico francês Anselme Payen que em 1838 isolou e caracterizou pela primeira vez o maior componente do algodão [42, 43]. O algodão pode ser caracterizado fisicamente através de propriedades como comprimento, uniformidade, força da fibra e cor. Quimicamente, existem características interessantes a ter em conta, nomeadamente o seu efeito de expansão aquando da adsorção de iões altamente hidratados; a sua excelente resistência a meio alcalino; a sua rápida degradação quando exposto a ácidos a quente ou óxidos (hidrólise ácida/oxidação de celulose), por exposição à luz visível e UV e ainda provocada por fatores biológicos; e ainda a sua dupla refração quando observado em luz polarizada (valor tabelado de birrefringência igual a 0,047) [44, 45]. A classificação do algodão é usada para determinar a qualidade da fibra e são várias as técnicas desenvolvidas para qualificar e quantificar todas as propriedades características deste substrato têxtil [38].

De forma a preparar o algodão para o tingimento, que é um dos tratamentos que maior valor acrescentado proporciona aos substratos têxteis, realizam-se por vezes pré-tratamentos, nomeadamente a mercerização. A reação de mercerização, descoberta por John Mercer em 1844, é um processo onde o algodão adquire um aspecto brilhante, um aumento de resistência a rutura, maior afinidade para com os corantes, cobertura de fibras mortas, maior absorção de humidade e melhor estabilidade dimensional [46, 47].

1.3.2. Corantes

O processo da percepção visual das cores é um fenómeno complexo e multidisciplinar, que envolve ramos da Física atómica, Química, Biologia, Neurofisiologia e Psicologia. Vários cientistas, como Aristotle, Grimaldi, Newton, Goethe, Hegel, Schopenhauer, Young, Maxwell, Helmholtz, Hering e Schrödinger,

tentaram compreender e racionalizar este processo, que só é possível devido à existência de luz, do observador e do objeto. A zona do visível diz respeito a uma pequena parte do espectro eletromagnético (figura 8) e está compreendida entre 400 e 700 nm, aproximadamente [48].

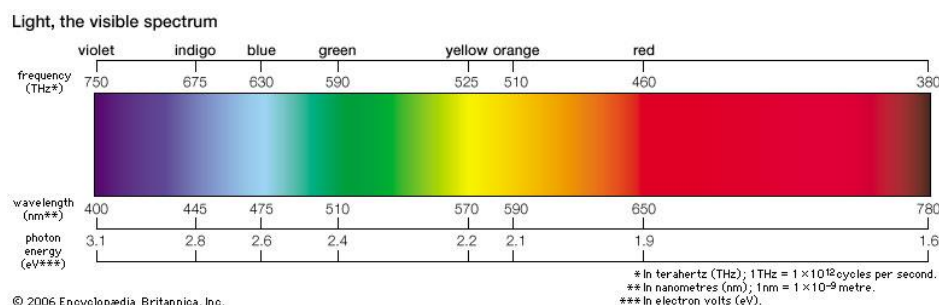


Fig 8. Representação da zona do visível do espectro eletromagnético [49].

Corante, do latim *colorante*, é uma substância usada para corar ou tingir. Atualmente, os corantes podem ser naturais ou sintéticos. Até metade do século XIX todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores e ainda substâncias extraídas de animais. Embora a indústria dos corantes têxteis tenha tido a sua origem na Europa, no século XVI, apenas em 1856, Perkin (Inglaterra) sintetizou o primeiro corante sintético: mauveína. A evolução dos corantes sintéticos surgiu gradualmente, por intermédio de Griess, Hofmann, Verguin, Graebe e Liebermann, Bottiger, Groissant e Bretonniere, Böttiger, entre muitos outros [46, 50].

Na indústria têxtil normalmente são utilizados corantes sintéticos, enquanto os corantes naturais são essencialmente usados na indústria alimentar. Define-se como um bom corante têxtil aquele que apresenta cor, boa afinidade para com as fibras a que se destina e solidez aos agentes a que o artigo têxtil irá ser submetido após o tingimento.

O corante é constituído por moléculas insaturadas, maioritariamente constituídos por anéis aromáticos, e a sua cor resulta da presença de deslocalização de eletrões através de sistemas conjugados de ligações duplas e simples. O elo de ligação, que fornece a conjugação necessária, entre os anéis aromáticos é designado por cromóforo. Os cromóforos mais relevantes são: ligações azo ou diazeno, carbonilo e arilmetano. Outro grupo funcional responsável pela cor é designado por auxocromo, que pretende intensificá-la e proporcionar qualidades tintoriais. Os auxocromos mais relevantes são: os grupos amino, sulfónico, carboxílico e hidroxílico.

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua nomenclatura (*Colour Index*) e ainda aplicação. A lista é vasta, podendo encontrar-se corantes ácidos, diretos, catiónicos, dispersos, sulfurosos, de cuba, azóicos insolúveis e ainda

um conjunto designado por corantes reativos, uma vez que reagem com a fibra, formando ligações covalentes, dependendo o processo de tingimento da reatividade do corante e a sua solidez da estabilidade da ligação com a fibra.

Foi em 1956, apenas 100 anos após a descoberta da mauveína, que I. D. Rattee e Stephen comprovaram uma verdadeira ligação covalente entre um corante e uma fibra, mais concretamente entre o anel heterocíclico de diclorotriazinilo do corante (figura 9) e o ião de celulosato da celulose, por efeito do aumento do pH do banho de tingimento [51, 52].

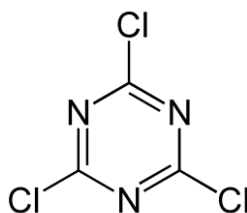


Fig 9. Estrutura da triclorotriazina [52].

Após esta descoberta, foram produzidos novos corantes com outros grupos substituintes do anel de triazinilo, por exemplo, os de monoclorotriazina, como é o caso do corante em estudo, que reage com a celulose através de reações de substituição. Em 1958, Hoechst produziu novos corantes que continham éster de ácido sulfúrico de um grupo de sulfonilo de vinilo, vinilsulfónico, (figura 10) que reagem através de reações de adição [51, 52].

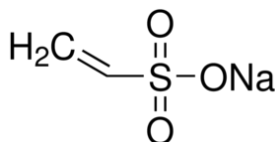


Fig 10. Estrutura do vinilsulfónico [52].

1.3.3. Aplicação de corantes reativos em substratos têxteis

Inicialmente, os métodos de tingimento das fibras de celulose consistiam em converter substâncias solúveis em compostos relativamente insolúveis na fibra através de uma difícil aplicação. Os corantes diretos demonstraram uma fraca resistência à lavagem porque as forças que os retêm na fibra são facilmente quebradas. Por outro lado, os corantes reativos reagem com os grupos $-OH$ das fibras de celulose, formando ligações covalentes, após a sua ionização. A ionização da celulose é proporcional com a alcalinidade do banho de tingimento, note-se que a concentração de iões aumenta em 10 vezes para cada aumento de uma unidade de pH entre 7 e 11.

A adição de uma base no banho de tingimento é extremamente importante uma vez não só para ionizar a celulose, mas também para neutralizar o ácido formado durante a reação, que pode ser de adição ou de substituição, como mencionado acima [52].

Os corantes com grupo reativo à base de triazina, e portanto portadores de átomos de cloro, reagem com a fibra a pH alcalino, através de reações de substituição do tipo S_N2 , que podem ser esquematicamente representadas pela figura 11:

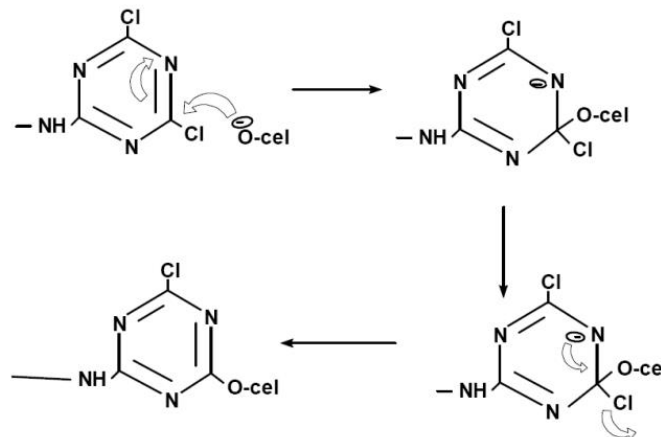


Fig 11. Representação esquemática da reação que ocorre entre um corante reativo à base de triazina e a celulose [52].

Por outro lado os corantes com grupos vinilsulfônicos, reagem com a fibra de celulose através de reações de adição, que podem ser representadas por:

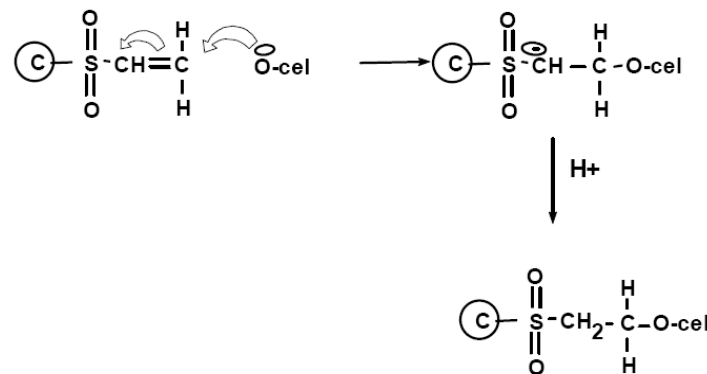


Fig 12. Representação esquemática da reação que ocorre entre um corante reativo à base de triazina e a celulose [52].

As condições determinantes da velocidade de reação são essencialmente, o pH e a temperatura de tingimento, que quando alterados influenciam o rendimento, ou seja, o grau de fixação do corante.

1.3.4. Principais problemas do tingimento de substratos têxteis

Tendo em conta os requisitos de qualidade do produto final, exigidos pelo consumidor, e as preocupações económicas e ambientais da sociedade actual, torna-se imperativo avaliar alguns dos principais problemas do tingimento convencional para perceber a necessidade de novas abordagens.

Em primeiro lugar, as reações acima representadas, entre o corante e a fibra, não ocorrem a 100% e é de salientar que para além da reação desejável, existente com a celulose, ocorre inevitavelmente outra reação do corante com a água, hidrólise, dando origem ao corante hidrolisado que não se encontra ligado à fibra por ligações covalentes, mas apenas por ligações de van der Waals e por pontes de hidrogénio. Assim, o corante hidrolisado sai com facilidade numa lavagem doméstica, tornando-se um problema no que diz respeito à solidez da cor do substrato têxtil. Com o objetivo de melhorar a solidez da cor dos produtos finais e também evitar contaminações de recursos hídricos, nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos estudos que pretendem melhorar o processo de tingimento convencional, aumentando a percentagem de corante fixo nas fibras, nomeadamente através de corantes com dois grupos reativos iguais ou diferentes que dão origem a uma maior fixação de corante e a uma menor proporção de corante hidrolisado [51-54].

Uma vez que os corantes são facilmente detetáveis a olho nu, sendo por vezes visíveis a concentrações iguais a 1 ppm (mg/L), a contaminação de efluentes é normalmente detetada de forma rápida. Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos maiores problemas da indústria têxtil, estimando-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes [55-57]. Quando a contaminação não é detetável na escala espectrofotométrica, é mais complicado controlar o problema. Uma vez que a rigidez das regras ambientais assim como a sua consciencialização geral é cada vez maior, é importante o contínuo desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes, ao mesmo tempo que se tenta melhorar as características do substrato tingido [56, 58].

Analisando ainda o lado económico, o próprio processo convencional com corantes reativos é dispendioso a nível de tempo e de recursos, consumindo elevadas quantidades de energia e exigindo grandes quantidades de água e de produtos auxiliares, como o cloreto de sódio que é adicionado numa razão de 1:2 em relação à fibra, com a finalidade de melhorar a afinidade do corante com a fibra.

Atualmente, a resposta a estes problemas passa por encaminhar a indústria têxtil mundial para alternativas de tingimento mais sustentáveis, aliadas à inovação tecnológica.

1.4. Incorporação de nanopartículas de sílica com corantes reativos em substratos têxteis

A incorporação de corantes convencionais em materiais nanoestruturados para aplicação na indústria têxtil surge como uma estratégia promissora em alternativa ao método de tingimento convencional. As nanopartículas de sílica despertam um especial interesse, não só pelos seus efeitos de superfície, tamanho e fácil funcionalização, mas também pela sua afinidade com os substratos têxteis, através de processos mais ecossustentáveis que permitem poupanças significativas de água e produtos auxiliares químicos [59, 60].

Existem já publicados alguns trabalhos sobre a produção de têxteis coloridos com melhor desempenho, baseados na combinação de materiais nanoestruturados com corantes, nomeadamente materiais mesoporosos de sílica lamelar tratados com quitosano, com capacidade de absorver corantes têxteis (*tectilon blue* e *rhodamine B*) e híbridos de sílica/corantes orgânicos fotocromicos aplicados em substratos de algodão [59, 62].

O revestimento/funcionalização de substratos têxteis com materiais nanoestruturados é uma tecnologia que tem vindo a revolucionar a indústria têxtil, melhorando o desempenho e funcionalidades do vestuário [63].

Capítulo 2.

Técnicas de caraterização

2. Técnicas de caracterização

Neste capítulo apresentam-se, de forma sumária, os princípios básicos das técnicas usadas na caracterização dos materiais preparados, nomeadamente a espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), a análise termogravimétrica (TGA), a microscopia electrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios X (EDS), a espectroscopia fotoelectrónica de Raios-X (XPS) e a colorimetria.

2.1. Espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível

A espectrofotometria de UV-Vis tem por base transições electrónicas induzidas pela radiação eletromagnética no intervalo de 200 a 780 nm.

Neste trabalho, a técnica de espectrofotometria de ultravioleta-visível foi utilizada para avaliar a perda de cor do banho aquando dos vários tingimentos, assim como acompanhar, a imobilização do corante nas nanopartículas de sílica, e ainda para avaliar a estabilidade do corante a diferentes pH. A quantificação da absorvância e da concentração das espécies cromóforas é feita pela lei de *Lambert-Beer* representada pela expressão: $A = \epsilon l c$, sendo que, A é a absorvância, ϵ o coeficiente de absorção molar, l a espessura ou percurso óptico (1 cm), e c a concentração da amostra [64].

2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Esta técnica espectroscópica permite a identificação de grupos funcionais e ligações em compostos orgânicos e inorgânicos, através de transições entre níveis vibracionais induzidas pela radiação electromagnética na região do infravermelho.

Sempre que a frequência dos movimentos vibratórios dos átomos é igual à frequência da radiação infravermelha que incide na molécula, esta absorve a radiação e a respetiva energia é convertida em movimentos vibracionais característicos de cada grupo funcional, que origina a “impressão digital” da molécula. Note-se que isto só ocorre se houver uma alteração do momento dipolar da molécula, caso contrário, a radiação infravermelha não é absorvida e o modo vibracional diz-se inativo.

Pode-se considerar que os diferentes tipos de ligações químicas existentes em moléculas ou sólidos possuem modos vibracionais específicos e consequentemente

absorvem energias específicas, é esta “impressão digital” de cada molécula que permite identificar a sua presença em compostos moleculares ou sólidos [65].

Existem diversos modos de obtenção dos espectros de infravermelho, entre os quais se destaca o modo ATR, que foi utilizado neste trabalho. Experimentalmente, a amostra é colocada em contacto com um cristal ópticamente denso, que pode ser de seleneto de zinco, de germânio, ou de diamante, sendo este último o cristal de ATR integrado no espectrofotómetro usado. Este sistema permite que embora ocorra completa reflexão interna na interface cristal/amostra, a radiação penetre a uma pequena distância dentro da amostra. Esta penetração é designada de onda evanescente. A interação da amostra com a onda evanescente resulta na absorção da radiação pela amostra, alterando zonas da onda evanescente que são detetadas, correspondendo por fim ao espectro dessa mesma amostra [65,66]. A técnica de FTIR-ATR é bastante útil para obtenção de espectros de amostras que não podem ser diluídas, como os têxteis, e ainda com a vantagem de ser uma técnica não destrutiva.

As bandas características das sílicas, são, genericamente, de alongamento da ligação OH associada aos grupos Si-OH e proveniente da água adsorvida fisicamente, a aproximadamente 3450 cm^{-1} , de alongamento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si, entre o intervalo $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ e a aproximadamente 800 cm^{-1} , respetivamente, de deformação da ligação Si-OH, a cerca de 900 cm^{-1} . O espectro poderá ainda evidenciar uma banda a aproximadamente 1600 cm^{-1} , correspondente às vibrações de deformação da ligação H-O-H da água adsorvida fisicamente [67,68].

Relativamente ao algodão, as bandas características são, nomeadamente, a cerca de 3340 cm^{-1} , correspondentes a vibrações O-H de alongamento; aproximadamente a 2900 cm^{-1} , correspondentes a vibrações C-H de alongamento simétrico; entre os 1370 e os 1315 cm^{-1} devidas a vibrações C-H de deformação, a cerca de 1110 cm^{-1} atribuída a vibrações de C-O-C de alongamento assimétrico e perto de 1030 cm^{-1} correspondente a vibrações de alongamento da ligação C-O [69].

2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de monitorização da massa de um composto em função da temperatura ou tempo, enquanto é submetido a um programa de temperaturas em atmosfera controlada [70]. Geralmente, as velocidades de aquecimento e de arrefecimento variam entre 1 e $100\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e a atmosfera pode ser inerte, como azoto, árgon ou hélio, oxidante como oxigénio ou ar, ou mesmo redutora como mistura de 8-10 % de hidrogénio em azoto [70, 71].

A atmosfera usada nos estudos realizados foi em ar, que sendo uma atmosfera rica em oxigénio, provoca a combustão da matéria orgânica presente [68]. De uma forma geral, para os materiais de sílica em estudo, a perda de massa, deve-se à presença de componentes voláteis, como água adsorvida e/ou solventes residuais (que se volatilizam desde a temperatura ambiente até cerca de 200 °C), à decomposição da cadeia orgânica do organossilano e do corante (relativamente as nanopartículas coradas), e à desidroxilação da sílica até cerca de 700 °C. No caso do algodão, sendo um polímero orgânico, é queimado na sua totalidade. Através da análise termogravimétrica, consegue-se informação relativa à composição das amostras e à sua estabilidade térmica.

2.4. Microscopia electrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios X (EDS)

Esta técnica permite obter informação morfológica e topográfica de materiais, assim como o tamanho das partículas, numa escala correspondente que engloba as dezenas de nanómetros a dezenas de micrómetros [70, 72, 73]. A interação eletrónica resulta de um varrimento sequencial, feito pelo feixe eletrónico com elevada energia cinética, sob a superfície do material estudado. Desta interação são produzidos eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, Raios-X e eletrões Auger. Devido à deteção dos sinais produzidos, é possível obter micrografias de SEM, onde por sua vez, é possível obter informação morfológica e topográfica e ainda, caso esteja acoplado ao microscópio, um espectrómetro de Raios-X, a composição química da amostra [70, 72, 73].

A microanálise é normalmente baseada na deteção de Raios-X, como a espectrometria de dispersão de energia (EDS) e a espectrometria de Raios-X de dispersão de comprimento de onda (WDS). Esta técnica utiliza como radiação primária ionizante um feixe de electrões e os Raios-X emitidos pelas amostras fornecem informação quanto à composição local dos materiais, sendo ainda possível avaliar a sua homogeneidade [70, 73]. Apenas amostras condutoras podem ser estudadas através desta técnica, caso contrário darão origem a efeitos de carga, originando imagens sem definição. Como alternativa, para os materiais não condutores, nomeadamente de sílica, recorre-se a um processo prévio de deposição de uma fina camada de um material condutor sob a amostra, a título de exemplo, ouro-paládio. A utilização de fitas condutoras, como carbono, na preparação das amostras para análise, permite uma boa fixação do material e também melhora a sua condutividade.

2.5. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Esta técnica baseia-se no efeito fotoelétrico e é usada para obter a composição química da amostra, assim como obter informação sobre o número de oxidação dos elementos e a sua vizinhança química [70, 74]. Quando sob uma amostra incidem raios-X, ocorre emissão dos electrões dos níveis do cerne dos átomos da amostra, com uma determinada energia cinética. Através da área integrada da banda correspondente a cada elemento, que é proporcional ao número de átomos desse elemento na região analisada, é possível determinar informação necessária sobre a composição à superfície da amostra [74].

As energias de ligação permitem avaliar o número de oxidação e a vizinhança química dos elementos [75]. No caso dos espectros de XPS da sílica é possível observar bandas a 103,5 eV e 532,8 eV que correspondem, respetivamente, ao silício e ao oxigénio presentes na rede da sílica [74, 76].

2.6. Colorimetria

Em 1976, a CIE (do francês, *Commission Internationale l'Éclairage*) estabeleceu o sistema Lab (do inglês, *Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness*). Este sistema, desenvolvido para definir quantitativamente a cor de um objeto, considera que cada cor tem uma localização única, especificada numericamente num espaço tridimensional definido pelas coordenadas retangulares, luminosidade (L^*), componente vermelho-verde (a^*) e componente amarelo-azul (b^*) e pelas coordenadas cilíndricas do mesmo espaço croma ou intensidade cromática (C^*) e tonalidade cromática (h^*) [77].

Neste trabalho, foram apenas analisadas as coordenadas de cor retangulares e por isso descreve-se sumariamente o seu significado. O parâmetro L^* representa a luminosidade ou claridade de um objeto e é quantificado de 0 a 100, sendo que o valor 0 representa o preto perfeito e o valor 100 o branco total ou absoluto. Os parâmetros a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, onde o eixo a^* é medido do avermelhado ($a^* > 0$) ao esverdeado ($a^* < 0$), enquanto que o eixo b^* é medido do amarelado ($b^* > 0$) ao azulado ($b^* < 0$). As cores neutras apresentam valores de a^* e b^* próximas de zero, e paralelamente as cores mais intensas e saturadas apresentam valores com maior magnitude.

O espaço de cor CIELab pode ser representado na forma de uma esfera, onde o eixo do Z representara a coordenada L^* , e os eixos X e Y representam as coordenadas a^* e b^* , como esquematiza a figura 13.

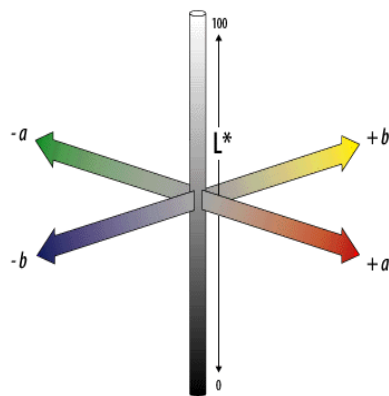


Fig 13. Representação esquemática do espaço de cores CIELab [78].

A força colorística de uma amostra é designada por K/S e pode ser calculada através da expressão 1, onde R_{min} representa o valor mínimo de refletância da amostra:

$$\frac{(1-R_{min})^2}{2R_{min}} \quad (1)$$

O parâmetro de perda de cor, *colour loss*, é calculado através de uma relação entre a força colorística de duas amostras (1 e 2), traduzida pela expressão 2:

$$\frac{K/S_2 - K/S_1}{K/S_2} \times 100 \quad (2)$$

Capítulo 3.

Parte experimental

3. Parte Experimental

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos, reagentes e solventes utilizados na preparação das nanopartículas e na sua ancoragem ao algodão e ainda a instrumentação e procedimentos usados na caracterização dos materiais obtidos e na avaliação destes.

3.1. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes foram usados sem purificação adicional.

As bases usadas foram a Y (p.a.) da Merck, base X ($\geq 99\%$) da Sigma-Aldrich, base Z da Sigma Aldrich, base W ($\geq 99\%$) da Riedel-de Haen e base U (p.a.) da Pronalab. O precursor de sílica foi o tetraetilortossilicato (TEOS) ($\geq 98\%$) da Sigma-Aldrich e os organossilanos: A ($\geq 98\%$) da Sigma Aldrich, B ($\geq 97\%$) da Fluka e C ($\geq 98\%$) da Evonik. Os solventes usados foram água ultra-pura (Millipore com uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), etanol (99,5%) da aga e metanol ($\geq 99,8\%$) da Merck. Utilizou-se HCl (37%) da VWR. Os agentes estabilizadores testados foram o leveal RL (p.a.) da Lanxess e o triton X-100 da Merck. E por último, o detergente padrão SDC *ECE Phospahte reference* (p.a.) foi adquirido à SDC Enterprises Limited .

O tecido de algodão *Action* foi fornecido pela empresa Riopole. O corante reativo *blue* foi também fornecido pela Riopole, assim como os produtos auxiliares usados no tingimento convencional.

3.2. Instrumentação

Os espectros de infravermelho das amostras obtidas foram adquiridos num espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 Series, com um acessório de ATR. Foram efectuadas 16 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os estudos espectrofotométricos de UV-Vis foram realizados num espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, num comprimento de onda compreendido entre 350 e 900 nm , utilizando uma cuba de quartzo.

As análises termogravimétricas foram realizadas num sistema de termoanálise Mettler TA-4000. A rampa de aquecimento foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, num intervalo de temperatura de 20 até $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando um fluxo de ar com um caudal $200 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Durante os ensaios, os dados de perda de massa e da derivada da massa em ordem ao tempo foram registados e gravados num sistema de aquisição de dados Mettler TA-72 2/5.

As micrografias obtidas por SEM e espectros obtidos por EDS foram adquiridos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num microscópio electrónico de varrimento ambiental de alta resolução FE (Field Emission) Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrofotómetro de microanálise de Raios X Genesis X4M. As amostras para SEM-EDS foram analisadas com e sem revestimento de um fino filme de ouro/paládio.

A análise por XPS foi realizada no CEMUP, utilizando uma unidade Kratos AXIS Ultra HSA, com softwares de aquisição de dados VISION e de análise de dados CasaXPS. A análise foi efetuada com uma fonte de raios X monocromática de Al K α (1486,7 eV), a operar a 15kV (150 W – amostra 2; 90 W – restantes amostras), no modo FAT (Fixed Analyser Transmission), e com uma energia de passagem de 80 eV para o survey, e 80 eV para as regiões da amostra 2 e 40 eV para as restantes amostras. A aquisição de dados foi realizada a uma pressão inferior a 1×10^{-6} Pa e foi utilizado um sistema de neutralização de carga integral. A modelação dos espectros foi realizada utilizando o programa CasaXPS, em que foi efetuado um ajuste de picos com uma forma Gaussiana-Lorentziana e a subtracção do fundo tipo Shirley.

Os ensaios de tingimento do algodão foram realizados num aparelho de referência Mathis Labomat BFA CH-8156, nas instalações do Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal (CITEVE).

As análises colorimétricas dos nanomateriais e dos substratos têxteis, antes e após os testes de solidez à lavagem, foram realizadas num colorímetro, espectrofotómetro SF450-311 (Datacolor International), nas instalações do CITEVE.

Os testes de solidez da cor à lavagem foram realizados numa máquina convencional (Indesit WDC 6105), com programa próprio para algodão a 40 °C, a ciclos de 145 minutos e 30 g de detergente SDC.

O teste de fricção a húmido foi realizado segundo um procedimento interno da empresa Riopelle, segundo a norma ISO 105-X12:2001 (Textiles - Tests for colour fastness - Part X12: Colour fastness to rubbing). O teste baseia-se na fricção provocada num têxtil húmido (25 x 5 cm) com água desionizada num aparelho designado por *crockmeter*, com uma dimensão de *rubbing finger* de $16,0 \pm 0,1$ mm, com força descendente de $9,0 \pm 0,2$ N, dez vezes em ciclos de dez segundos.

3.3. Preparação dos nanomateriais

3.3.1. Síntese de nanopartículas de sílica com corante reativo

Desenvolveram-se várias metodologias para produção de nanopartículas de sílica coradas incorporando corantes reativos, baseadas no método sol-gel em meio

alcalino, por adaptação do procedimento desenvolvido por Kobler *et. al* [20, 79], resumidas na tabela 1. As alterações tiveram como principal objetivo avaliar a influência de certos parâmetros na morfologia e propriedades físico-químicas dos nanomateriais, e em particular melhorar o grau de imobilização do corante nas nanopartículas de sílica, após serem submetidas a sucessivas lavagens com água.

Tabela 1. Resumo das várias metodologias usadas na síntese de nanopartículas de sílica coradas.

Tempo de reação	Base	Álcool	Organossilano	Razão TEOS:Organossilano
2h	X	Etanol	A	3:1
4h	Y	Metanol	B	5:1
	Z		C	10:1

Das diferentes metodologias, a que apresentou melhores resultados, encontra-se a negrito na tabela 1, sendo preparada da seguinte forma: num gobelé dissolveram-se 0,2 g de corante (blue) em 64 mL de água Millipore e adicionaram-se 10,5 mL de etanol; a solução resultante foi mantida em agitação à temperatura ambiente durante dez minutos. Posteriormente, adicionou-se 4,125 mL de base X, mantendo-se a agitação. De seguida, transferiram-se 60 mL desta solução para um balão de fundo redondo de três tubuladuras, a 60 °C, e adicionaram-se à mistura reacional, 4,362 mL do precursor de sílica, TEOS, e 0,8724 mL de organossilano C. A reação decorreu durante 2h em agitação, findas as quais se adicionou 150 mL de etanol. Por centrifugação, a 14 °C e 9000 rpm, durante 20 minutos, recuperaram-se as nanopartículas resultantes que posteriormente foram três vezes lavadas com água, até não se verificar mais a perda de cor para o sobrenadante, e por último redispersou-se as nanopartículas em água. De forma a aumentar as possibilidades de se obter em nanopartículas com corante imobilizado, fizeram-se ainda variar alguns parâmetros, obtendo-se sempre permanência da cor (tabela 2).

Tabela 2. Variação de parâmetros na síntese de nanopartículas de sílica coradas.

		Base	Organossilano	Razão TEOS:Organossilano
1	SiNPs@Y@A@blue_10	Y	A	10:1
2	SiNPs@Y@A@blue			5:1
3	SiNPs@Y@C@blue_10		C	10:1
4	SiNPs@Y@C@blue			5:1
5	SiNPs@X@A@blue_10	X	A	10:1
6	SiNPs@X@A@blue			5:1
7	SiNPs@X@C@blue_10		C	10:1
8	SiNPs@X@C@blue			5:1

Posteriormente, por análise colorimétrica, verificou-se que a síntese acima descrita é a que dá origem a SiNPs mais azuis (metodologia 8 da tabela 2, que se encontra a negrito): SiNPs@X@C@blue.

3.3.2. Estudo da estabilidade coloidal das dispersões de nanopartículas coradas

As nanopartículas coradas foram redispersas em água uma vez que quando se fazia uma secagem das mesmas após a síntese, a sua posterior dispersão, em água ou em solventes como etanol e metanol era ineficiente, mesmo com adição de agentes solubilizantes como o triton X-100 e o leveal RL.

As SiNPs@X@C@blue foram lavadas com água até não perderem mais cor e de seguida foram submetidas a testes para melhorar a sua estabilidade em água, de forma a aumentar também a quantidade disponível a usar como banho de tingimento. Este estudo revelou que os nanomateriais se dispersam apenas em pequenas quantidades de água, sem contribuição de agentes estabilizadores.

3.4. Ancoragem dos nanomateriais funcionalizados nos substratos têxteis

Após as diversas sínteses e caracterizações das nanopartículas coradas, sempre com o objetivo primordial a permanência e intensidade da cor, procedeu-se à sua incorporação no algodão, pelo processo de tingimento por esgotamento.

O processo de tingimento usado foi uma adaptação do processo implementado na Indústria têxtil, substituindo-se os corantes convencionais e os produtos auxiliares por dispersões das SiNPs@X@C@blue em água.

Dada a maior estabilidade das nanopartículas de sílica coradas em meio aquoso, o tingimento foi realizado também em água. O facto de ser um processo de tingimento por esgotamento significa que o substrato têxtil é imerso no banho e é garantida a sua permanência em constante movimento, durante um intervalo de tempo e temperatura definidos, com o objetivo de se obter no final do processo 100% de corante na fibra [80, 81]. Note-se que neste processo de tingimento, impõe-se que a quantidade de nanopartículas coradas adicionadas seja em função da massa do material têxtil e não em função do volume do banho, sendo que a razão de $m(\text{têxtil}):v(\text{banho})$ foi igual a 1:20. O método descrito engloba assim um processo de funcionalização das nanopartículas de sílica com o organossilano C, a imobilização do corante nas nanopartículas de sílica funcionalizadas e o posterior tingimento em substrato de algodão.

O têxtil colorido obtido pelo método descrito, foi posteriormente comparado com o têxtil tingido pelo método convencional, onde se usou o mesmo corante e adicionou-se vários produtos auxiliares, que foram excluídos no novo tingimento com os nanomateriais funcionais. Os ensaios de tingimento foram realizados na máquina de Mathis Labomat BFA. O processo de tingimento usado, decorre durante 1h a 60 °C e inclui ainda um pré-processo de lavagem, durante 10 minutos a 40 °C, e encontra-se esquematizado na figura 14. Após o tingimento, os têxteis foram secos à temperatura ambiente e posteriormente testados/caraterizados.

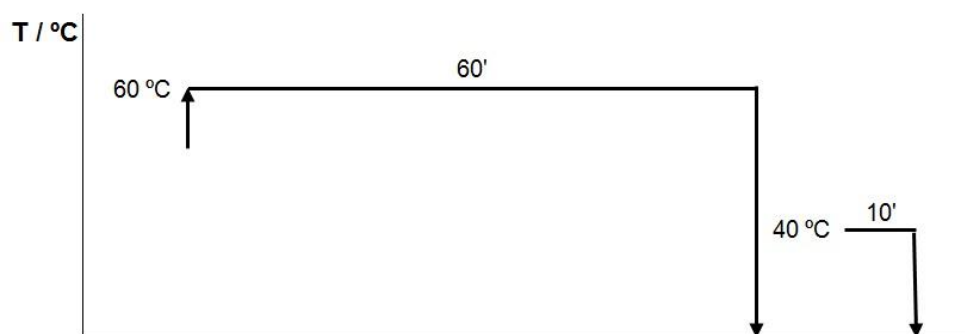


Fig 14. Procedimento utilizado na incorporação dos materiais no substrato têxtil.

3.4.1. Otimização do processo de tingimento

Foram estudadas diferentes abordagens para beneficiar a imobilização das SiNPs coradas no algodão, nomeadamente: pré-tratamento do algodão com diferentes bases a diferentes concentrações; adição de base no banho de tingimento e variações da concentração de nanopartículas coradas sintetizadas (SiNPs@blue). Considerou-se ainda que o algodão tinha um comportamento semelhante quando se fazia a substituição do corante e produtos auxiliares, pelas SiNPs@blue.

Em primeiro lugar, testou-se um pré-tratamento do algodão com Y 300 g/L. Uma vez que melhorou significativamente a ancoragem das nanopartículas de sílica coradas, realizou-se um estudo complementar com três bases, incluindo o Y, U e W, de forma a avaliar a influência do tipo de base usada no pré-tratamento. As concentrações usadas foram 20 g/L e 60 g/L, sendo que 60 g/L é a concentração máxima recomendada em pré-tratamentos deste tipo.

Mantendo-se uma razão de m(têxtil):v(banho) igual a 1:20, cada amostra de algodão foi colocada num gobelé de 100 mL com solução de base, e deixada em agitação durante 25 minutos a 60 °C. Os posteriores tingimentos foram realizados durante uma ou duas horas (com posterior lavagem de 10 minutos a 40 °C), de forma a também ser avaliada a influência do tempo de tingimento, no têxtil final. Estes estudos estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3. Estudo da influência do tipo de base e concentração no pré-tratamento, e do tempo de tingimento.

Y20-1	Mercerização com Y 20 g/L e 1h de tingimento
Y60-1	Mercerização com Y 60 g/L e 1h de tingimento
U20-1	Mercerização com U 20 g/L e 1h de tingimento
U60-1	Mercerização com U 60 g/L e 1h de tingimento
W20-1	Mercerização com W 20 g/L e 1h de tingimento
W60-1	Mercerização com W 20 g/L e 1h de tingimento
Y20-2	Mercerização com Y 20 g/L e 2h de tingimento
Y60-2	Mercerização com Y 60 g/L e 2h de tingimento
U20-2	Mercerização com U 20 g/L e 2h de tingimento
U60-2	Mercerização com U 60 g/L e 2h de tingimento
W20-2	Mercerização com W 20 g/L e 2h de tingimento
W60-2	Mercerização com W 20 g/L e 2h de tingimento

Foram realizadas oito tentativas de otimização que se encontram resumidas na tabela 4. Para tal, foram sintetizadas novas SiNPs@X@C@blue, modificando-se alguns parâmetros como a quantidade de corante e a razão entre organossilano e TEOS; e avaliada uma possível influência da adição de base nos banhos de tingimento em substituição ao pré-tratamento do algodão com base.

Tabela 4. Diferentes tentativas de otimização do método de tingimento do algodão com SiNPs@X@C@blue.

1	Algodão mercerizado com 60 g/L e tingido com SiNPs@X@C@blue (com o dobro do corante: 0,4 g)
2	Algodão mercerizado com 60 g/L e tingido com SiNPs@X@C@blue (com razão de organossilano/TEOS 1:3)
3	Algodão mercerizado com 60 g/L e tingido com SiNPs@X@C@blue (com o dobro do corante: 0,4 g e com razão de organossilano/TEOS 1:3)
4	Algodão sem tratamento prévio, tingido com SiNPs@X@C@blue (com o dobro do corante: 0,4 g e com razão de organossilano/TEOS 1:3), e 5% Y 300 g/L adicionado ao banho de tingimento
5	Algodão sem tratamento prévio, tingido com SiNPs@X@C@blue e 5% Y 60 g/L adicionado ao banho de tingimento
6	Algodão sem tratamento prévio, tingido com SiNPs@X@C@blue e 10% Y 60 g/L adicionado ao banho de tingimento
7	Algodão sem tratamento prévio, tingido com SiNPs@X@C@blue e 5% Y 300 g/L adicionado ao banho de tingimento
8	Algodão sem tratamento prévio, tingido com SiNPs@X@C@blue e 10% Y 300 g/L adicionado ao banho de tingimento

3.5. Avaliação das propriedades dos substratos têxteis funcionais

Após a imobilização das SiNPs@X@C@blue no algodão, foram avaliadas as propriedades finais dos substratos têxteis funcionais, através de testes de solidez à lavagem e fricção a húmido.

Aos têxteis sujeitos a testes de solidez à lavagem foram adicionados uma tira de material multifibroso de forma a avaliar qualitativamente a eventual perda de cor do substrato de algodão. Este material é constituído por seis tipos de fibra: acetato de celulose (AC), algodão (CO), poliamida (PA), poliéster (PES), acrílico (PAN) e lã (WO). O corante que sai na lavagem liga-se assim à fibra com que tem mais afinidade. No caso do corante em estudo, se romper a ligação com o substrato de algodão tingido, ligar-se-á preferencialmente à fibra de algodão do material multifibroso.

As propriedades finais dos têxteis são avaliadas com recurso a várias técnicas de caracterização, nomeadamente através de análise colorimétrica, sob a forma dos parâmetros L^* , a^* , b^* , WI e %Rmin, TGA, SEM-EDS e XPS, antes e após teste de solidez à lavagem. O substrato têxtil sujeito ao teste de fricção a húmido é apenas avaliado numa escala de 1 a 5.

Capítulo 4.

Caraterização das nanopartículas de sílica

4. Caraterização das nanopartículas de sílica

Neste capítulo descrevem-se os resultados relativos à caraterização físico-química das nanopartículas de sílica.

4.1. Colorimetria

A cor é a propriedade mais importante das nanopartículas de sílica produzidas.

Após análise macroscópica das SiNPs@blue (fig. 15), determinaram-se espectralmente os parâmetros de cor das nanopartículas de sílica, de forma a confirmar quais as mais intensas e assim indicadas para proceder a estudos futuros com os substratos têxteis. Analisaram-se também os parâmetros de cor do corante e das nanopartículas de sílica sem corante, e os resultados encontram-se na tabela 5.

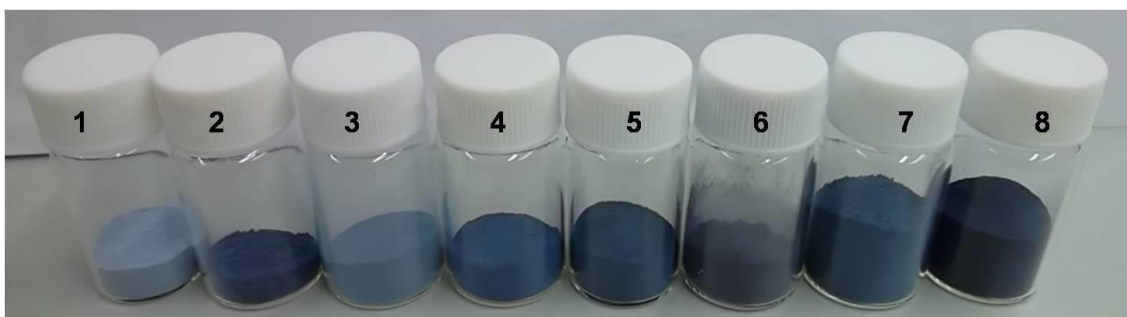


Fig 15. Fotografia das SiNPs@blue obtidas por alteração do método de síntese (ver tabela 2 do capítulo 3).

Tabela 5. Parâmetros de cor das SiNPs@blue, obtidas por oito metodologias diferentes (ver tabela 2 do capítulo 3), do corante e das SiNPs@X@C.

Amostra	L*	a*	b*	WI
1	72,51	-4,71	-14,42	101,58
2	34,65	-1,55	-20,63	36,38
3	59,23	-6,50	-18,88	84,06
4	46,42	-7,23	-23,50	66,75
5	43,36	-7,77	-18,49	49,82
6	33,51	-0,59	-13,15	23,47
7	48,27	-7,53	-21,14	65,34
8	30,50	-6,62	-12,99	22,30
SiNPs@X@C	96,47	-0,30	-0,75	95,67
blue	9,15	2,21	-2,30	1,42

Os resultados indicam que as nanopartículas de sílica sem corante estão próximas do branco absoluto ($L^* = 0$) e por outro lado o corante, no estado em que é comercializado, apresenta-se bastante escuro e daí a sua baixa luminosidade (9,15).

Os valores dos parâmetros a^* e b^* dos nanomateriais funcionais, revelam que as amostras encontram-se na gama do verde e do azul. A metodologia realçada, 8, é a que apresenta melhores parâmetros de cor, de acordo com o objetivo pretendido: menor L^* e b^* mais próximo do corante. Assim, as nanopartículas usadas na posterior ancoragem nos substratos têxteis foram as SiNPs@X@C@blue.

4.2. FTIR-ATR

Na figura 16 estão representados os espectros de FTIR-ATR do corante, do organossilano, das SiNPs controlo, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue.

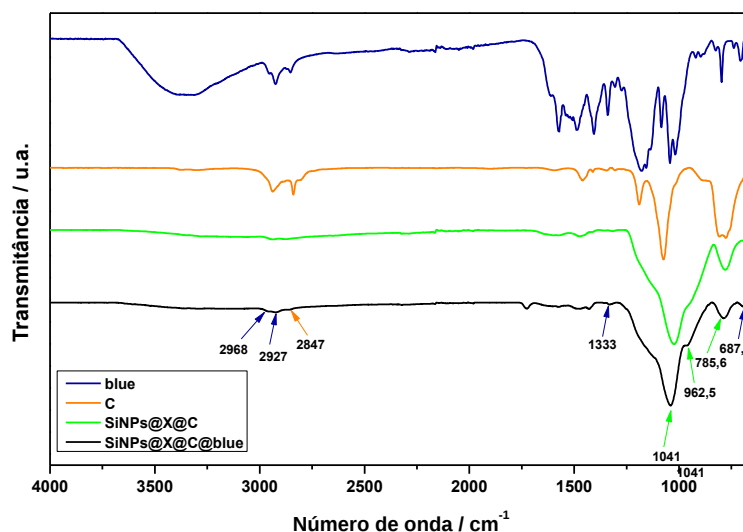


Fig 16. Espectros de FTIR-ATR do corante, do organossilano, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue.

Através da comparação entre os espectros, verifica-se que as SiNPs funcionalizadas apresentam bandas vibracionais típicas do corante, organossilano e das nanopartículas de sílica controlo, o que comprova a boa funcionalização e imobilização do corante.

Através dos espectros observam-se bandas características da sílica, nomeadamente as bandas correspondentes às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si, no intervalo 1200-1000 cm^{-1} e a cerca de 800 cm^{-1} , respetivamente, e a banda de alongamento Si-OH, a aproximadamente 965 cm^{-1} . No intervalo 3000-2850 cm^{-1} observam-se bandas de alongamento simétrico da ligação C-H que indicam a presença do corante e do organossilano, e a cerca de 1336 cm^{-1} a deformação de ligação $-\text{CH}_2$ proveniente do corante.

4.3. TGA

Na figura 17 encontram-se representados os termogramas das SiNPs@X controlo, das SiNPs@X@C, das SiNPs@X@C@blue e do corante, que apresentam um perfil de perda de massa relativamente distinto, sendo possível identificar a existência de alguns patamares e posteriormente calcular as perdas de massa.

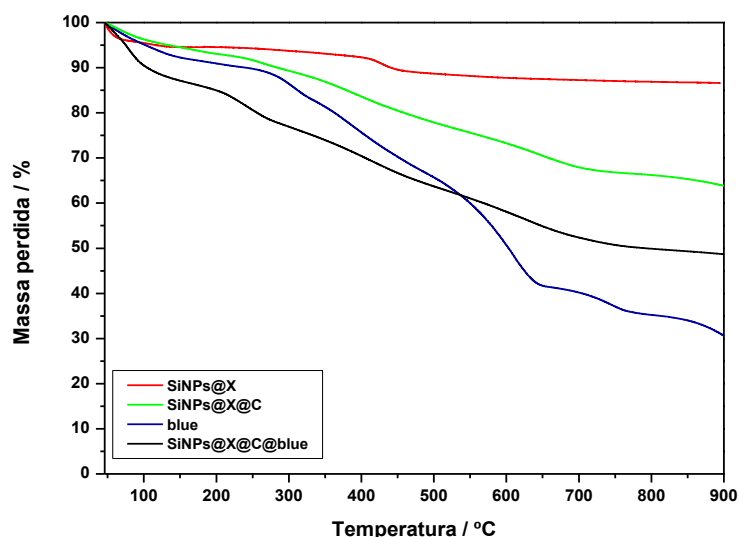


Fig 17. Termogramas das SiNPs@X, SiNPs@X@C, do corante blue e das SiNPs@X@C@blue.

Na figura 18 encontram-se representados os termogramas e respetivas derivadas das SiNPs@X controlo, SiNPs@X funcionalizadas com C e as SiNPs@X@C com o corante blue imobilizado.

Nas SiNPs@X precursoras, o primeiro patamar, que ocorre de ~46 a 139 °C, é atribuído à saída de água fisicamente adsorvida à superfície do material. O segundo patamar observado no intervalo de ~184 a 462 °C, está associado à decomposição dos grupos etoxilo da base, que não reagiram e que estão ligados à superfície da sílica à desidroxilação da própria sílica.

Nas SiNPs@X derivatizadas com os organossilano C, o primeiro patamar, que ocorre no intervalo de ~46 a 137 °C, tal como nas SiNPs@X controlo, deve-se à saída de água fisicamente adsorvida. O segundo patamar é atribuído, para além da decomposição dos grupos etoxilo já referidos atrás, à decomposição da cadeia orgânica do organossilano C, ocorrendo no intervalo de temperatura de ~137 a 900 °C. No corante, a perda de água diz respeito ao patamar observado no intervalo ~46 a 173 °C, enquanto os restantes patamares dizem respeito à decomposição das cadeias orgânicas.

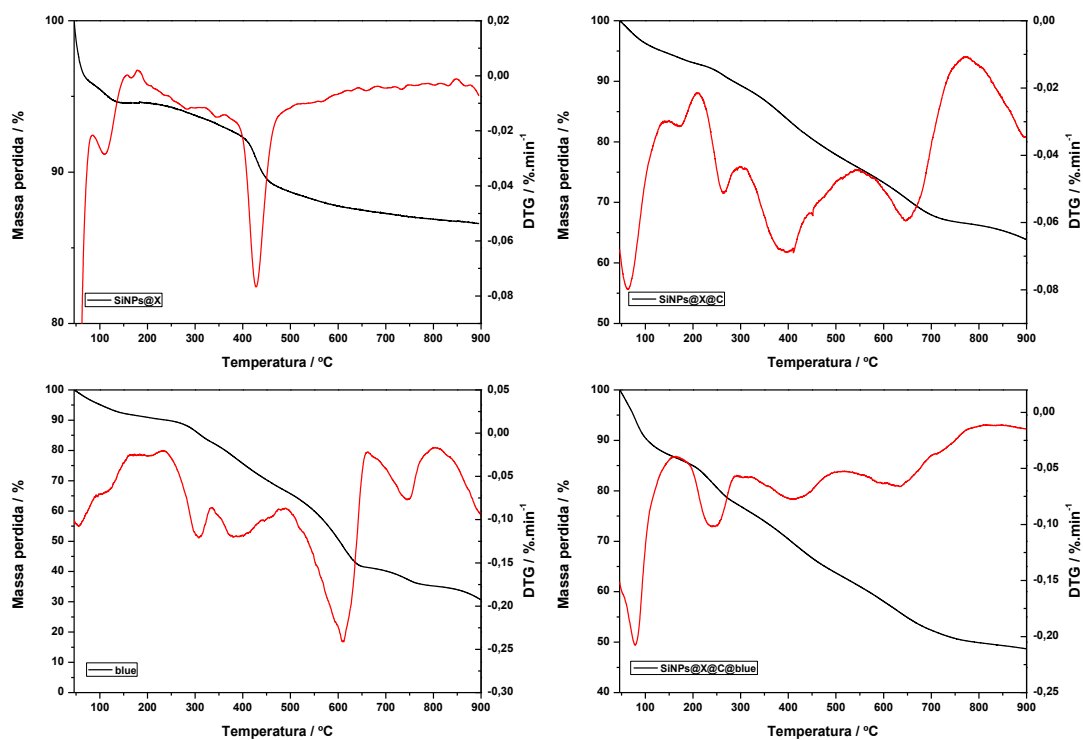


Fig 18. Termogramas e respectivas derivadas das SiNPs@X, SiNPs@X@C, blue e SiNPs@X@C@blue.

Nas SiNPs@X@C com corante blue imobilizado, o primeiro patamar, que ocorre no intervalo de ~ 46 a 162 °C, tal como nas SiNPs@X controlo e SiNPs@X@C, deve-se à saída de água fisicamente adsorvida. O segundo patamar é atribuído, à decomposição dos grupos etoxilo do organossilano C, à decomposição da cadeia orgânica do organossilano e ainda à decomposição do corante blue, ocorrendo no intervalo de temperatura de ~ 162 a 774 °C. Este último patamar pode também incluir os processos de desidroxilação da sílica.

Na tabela 6 apresentam-se os resultados relativos às perdas de massa totais e parciais, para cada uma das amostras.

Verifica-se que a perda de massa das SiNPs é tanto maior quanto maiores forem as contribuições da matéria orgânica existente na sílica, através da funcionalização com o organossilano C e a imobilização do corante blue (SiNPs@X < SiNPs@X@C < SiNPs@X@C@blue).

Tabela 6. Percentagens das perdas de massa das SiNPs, obtidas através das curvas termogravimétricas.

Amostra	Perdas de massa parciais / %				Perda total de massa / %
	Água		Matéria orgânica		
SiNPs@X	5,40 [46,0-139 °C]	3,9 [46,0-73,0 °C] 1,5 [73,0-139 °C]	4,80 [184-462 °C]	2,1 [184-389 °C] 2,8 [411-462 °C]	13,4
SiNPs@X@C	5,09 [46,0-137 °C]		31,1 [137-900 °C]	2,03 [137-209 °C] 3,76 [209-303 °C] 13,2 [303-543 °C] 9,49 [543-773 °C] 2,60 [773-900 °C]	36,2
blue	8,37 [46,0-173 °C]		54,9 [233-803 °C]	7,98 [233-341 °C] 14,8 [341-481 °C] 26,3 [481-675 °C] 5,84 [675-803 °C]	69,4
SiNPs@X@C@blue	13,4 [46,0-162 °C]		34,2 [162-774 °C]	9,15 [162-291 °C] 11,69 [333-506 °C] 11,31 [506-706 °C] 2,04 [706-774 °C]	51,4

[intervalos de temperatura em que ocorrem as perdas de massa parciais]

4.4. SEM-EDS

Através das micrografias obtidas por SEM (figura 19), verifica-se que as SiNPs@X funcionalizadas com o organossilano C são muito pequenas (~50 nm) e encontram-se sempre aglomeradas, não permitindo a determinação do seu diâmetro.

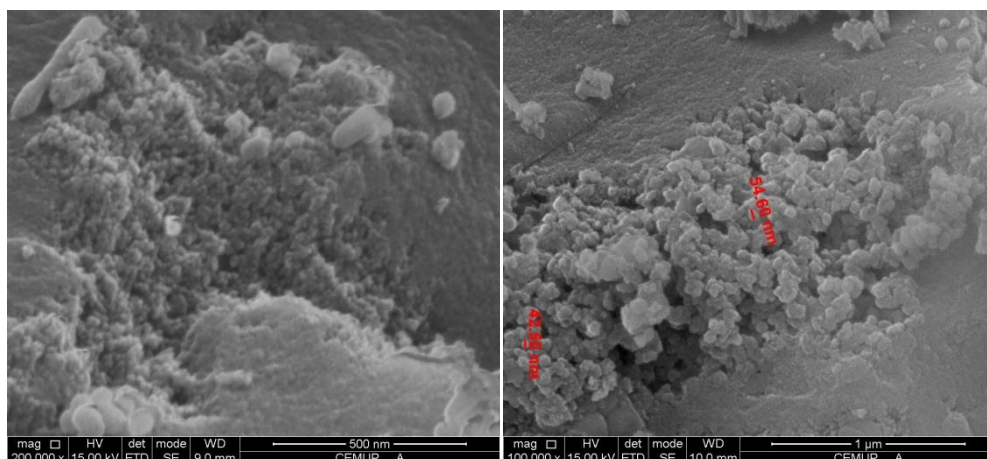


Fig 19. Micrografias obtidas por SEM das SiNPs@X@C.

Na figura 20 encontram-se as micrografias obtidas por SEM das SiNPs@X@C@blue e pode-se verificar a semelhança de morfologia quando comparadas com as SiNPs sintetizadas com a mesma base X e funcionalizadas com o mesmo organossilano C.

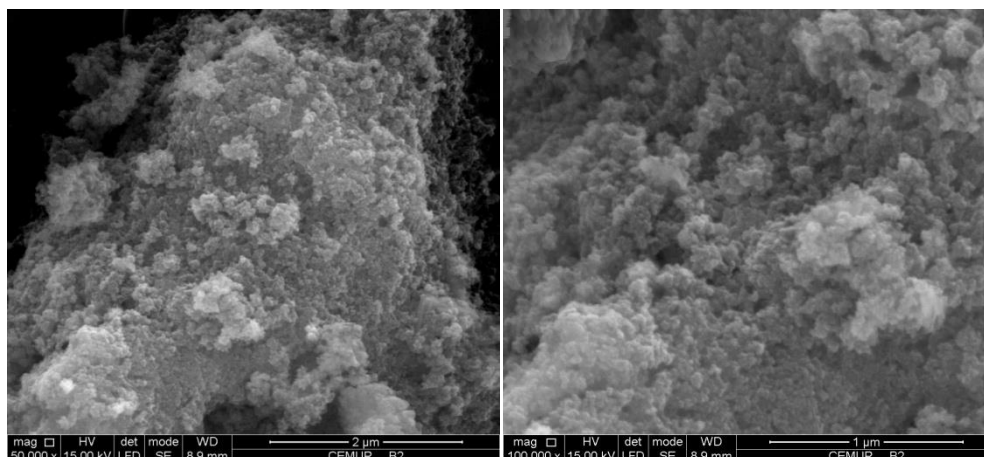


Fig 20. Micrografias obtidas por SEM das SiNPs@X@C@blue.

Na figura 21 apresentam-se os espectros de EDS das SiNPs@X controlo, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue, que evidenciam a presença da sílica através da identificação dos picos do silício e do oxigénio.

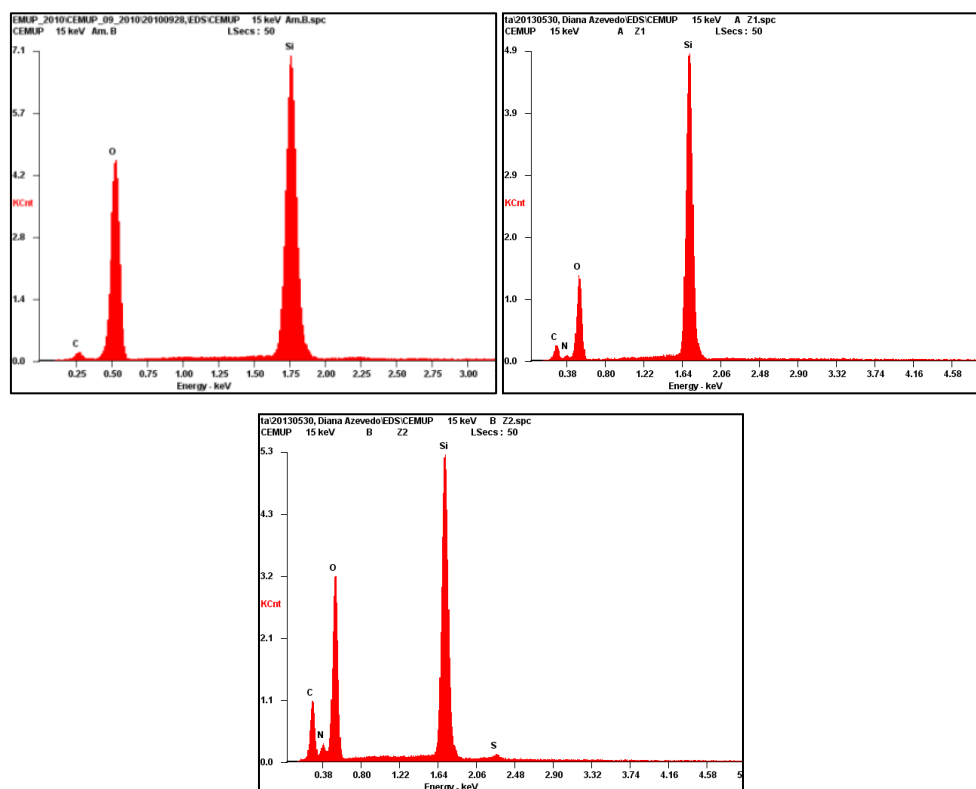


Fig 21. Espectros de EDS das SiNPs@X, das SiNPs@X@C e das SiNPs@X@C@blue, respetivamente.

Verifica-se ainda a presença de carbono, que pode ser devido aos grupos etoxilo do organossilano ligados à superfície da sílica, ou a presença de impurezas inorgânicas na amostra e da fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte. Os elementos azoto e enxofre também são detetados, nas SiNPs@X@C e SiNPs@X@C@blue, que comprova a presença do organossilano e corante, respetivamente.

4.5. XPS

Através da análise de XPS, obtiveram-se as percentagens atómicas dos elementos existentes nas várias SiNPs, controlo e funcionais, indicadas na tabela 7.

Tabela 7. Percentagens atómicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nas SiNPs.

Amostra	% atómica					
	C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p	S 2p	Cl 2p
SiNPs@X	11,40	-	58,43	30,18	-	-
SiNPs@X@C	34,17	6,95	40,27	18,61	-	-
SiNPs@X@C@blue	31,17	7,54	41,69	19,41	0,13	0,007

Em todas as nanopartículas de sílica foram detetados os elementos, silício e oxigénio, elementos constituintes da própria sílica. Detetou-se ainda o elemento carbono proveniente de grupos etoxilo do organossilano ou da fita de carbono. O elemento azoto detetado nas SiNPs@X@C e nas SiNPs@X@C@blue pode ter origem no organossilano e corante, respetivamente. Os elementos enxofre e cloro, detetados nas SiNPs@X@C@blue, são proveniente do corante.

Por comparação das SiNPs@X@C com as SiNPs@X controlo, verifica-se uma diminuição das quantidades de silício e oxigénio, e um aumento da quantidade de carbono, confirmando assim a imobilização do C, através da reacção entre os grupos hidroxilo da superfície da sílica com os grupos metoxilo do organossilano. Relativamente às SiNPs@X@C, as SiNPs@X@C@blue apresentam uma diminuição da percentagem atómica do elemento carbono e um aumento da percentagem do oxigénio. Os elementos provenientes do organossilano continuam a ser detetados, e uma vez que são os mesmos elementos existentes no corante a sua percentagem atómica é superior.

Assim, confirma-se a eficiente imobilização do organossilano C nas SiNPs@X e ainda a boa imobilização do corante blue nas SiNPs@X@C.

Capítulo 5.

Caraterização dos têxteis funcionais

5. Caraterização dos têxteis funcionais

Neste capítulo descrevem-se os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, para o substrato têxtil derivatizado com as nanopartículas de sílica coradas (caraterizadas no capítulo anterior), através da melhor abordagem de tingimento, e será feita uma breve comparação com o algodão tingido com o mesmo corante, recorrendo ao método convencional.

Inicialmente a ancoragem das SiNPs@X@C@blue aos substratos têxteis, foi realizada em água e em metanol. Testou-se ainda o pré-tratamento do algodão com Y 300 g/L, durante 25 minutos, a 60 °C. Dos dois solventes testados, o que se verificou mais eficaz foi a água, que é também o solvente mais usado para o corante no tingimento convencional. Conclui-se ainda que o pré-tratamento do algodão favorece bastante o tingimento, em termos de intensidade e uniformidade da cor tal como se pode observar na figura 22.

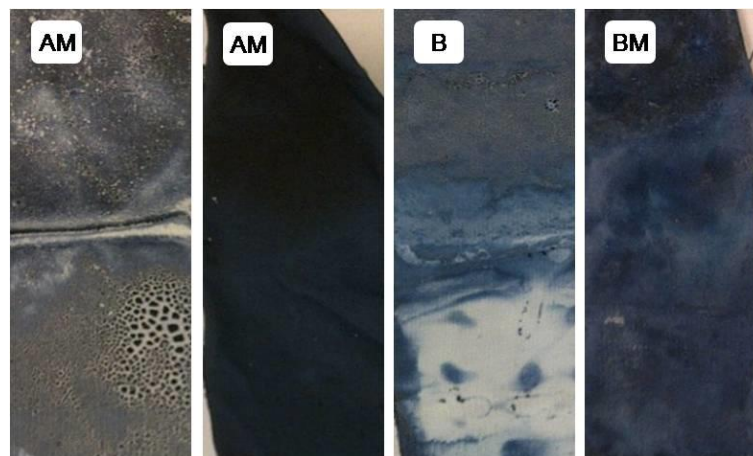


Fig 22. Fotografias de substratos de algodão derivatizados com SiNPs@X@C@blue, em água (A) e em metanol (B), com pré-tratamento de Y 300 g/L (M).

Dado que a concentração da base usada é elevada e de forma a minimizar os custos ambientais/económicos, optou-se por testar duas novas concentrações de base, 20 g/L e 60 g/L, sendo 60 g/L a concentração máxima sugerida na indústria têxtil. De forma a avaliar a influência do tipo de base usada no pré-tratamento, realizaram-se tingimentos em que o pré-tratamento foi feito com mais duas bases (U e W) a concentrações de 20 g/L e 60 g/L. Realizaram-se leituras de pH após os tingimentos e as primeiras soluções obtidas nas lavagens, e foram ainda analisadas por espectrofotometria de UV-Vis. No entanto esta técnica demonstrou não ser eficaz para quantificar a cor restante nos banhos de tingimento.

Com o objetivo de diminuir custos testou-se também a importância do tempo de tingimento, 1h ou 2h. Estes estudos encontram-se resumidos na tabela 3 do capítulo 3, e os resultados, que podem ser descritos no anexo 1, indicam que o melhor resultado é obtido através da metodologia Y60-1. Assim, pode concluir-se que o melhor método imobilização das nanopartículas, dispersas em água, no algodão, inclui o pré-tratamento do algodão com Y 60 g/L e o tingimento durante 1h a 60 °C e uma lavagem de 10 minutos a 40 °C. Com o objetivo de otimizar este método de incorporação dos nanomateriais foram realizados 8 tingimentos, nos quais se fizeram variar diversos parâmetros enumerados na tabela 4 do capítulo 3.

A partir dos parâmetros colorimétricos, conjuntamente com o estudo da variação de pH dos banhos de tingimento (ver anexo II), comprovou-se que nenhuma nova abordagem melhorou o método anteriormente descrito, e por esse motivo os resultados apresentados neste capítulo serão referentes unicamente ao método Y60-1. O algodão com cor uniforme e intensa foi posteriormente submetido a testes de solidez à lavagem e à fricção a húmido e analisado por diversas técnicas como colorimetria, FTIR-ATR, TGA, SEM-EDS e XPS.

5.1. Colorimetria

O algodão após tingimento com as nanopartículas de sílica coradas (cot_60@SiNPs@X@C@blue) foi caracterizado colorimetricamente e comparado com os valores obtidos para o algodão tingido convencionalmente com o mesmo corante (cot@blue), tabela 8 e figura 23.

Tabela 8. Parâmetros de cor do cot@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

	L*	a*	b*	WI	%R_{min}	K/S
cot@blue	31,75	-7,98	-18,11	30,94	3,50	13,31
cot_60@SiNPs@X@C@blue	41,09	-7,73	-17,59	44,09	7,12	6,06

Tal como se pode verificar na tabela 1 e figura 2, as coordenadas a* e b* apresentam valores relativamente semelhantes, porém o algodão tingido com as SiNPs@X@C@blue apresenta-se mais claro (cerca de 10%) e apresenta praticamente metade do valor da força colorística (K/S) quando comparado com o algodão tingido convencionalmente.



Fig 23. Fotografias do cot@blue (A) e do cot_60@SiNPs@X@C@blue (B), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.

5.2. FTIR-ATR

Na figura 24 estão representados os espectros de FTIR-ATR do algodão (cot), do algodão tingido convencionalmente, e o corante blue.

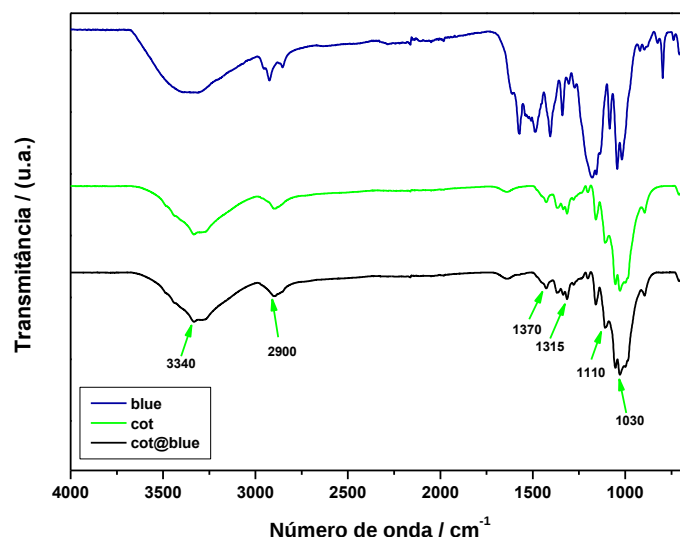


Fig 24. Espectros de FTIR-ATR do cot, do cot@blue e do blue.

Através da análise do espectro de FTIR-ATR do algodão, verifica-se a existência das suas bandas características: a cerca de 3340 cm^{-1} , observam-se vibrações O-H de alongamento; a aproximadamente 2900 cm^{-1} , as vibrações C-H de alongamento simétrico; entre os 1370 e os 1315 cm^{-1} as bandas devidas a vibrações C-H de deformação, aproximadamente a 1110 cm^{-1} atribuída a vibrações de C-O-C de alongamento assimétrico e a cerca de 1030 cm^{-1} correspondente a vibrações de alongamento simétrico da ligação C-O.

A comparação entre os espectros do algodão controlo e do algodão tingido convencionalmente com o corante blue demonstra que os espectros são semelhantes entre si. Pode-se concluir que esta técnica não permite avaliar de forma inequívoca a

modificação química do algodão, provavelmente devido à reduzida quantidade de corante usado ou pelo facto das bandas características do corante ocorrerem a números de onda semelhantes aos do algodão.

Na figura 25 representam-se os espectros de FTIR-ATR do algodão, do algodão pré-tratado com Y 60 g/L (cot_60), deste algodão tingido com SiNPs@X@C@blue (cot_60@SiNPs@X@C@blue) e das SiNPs@X@C@blue.

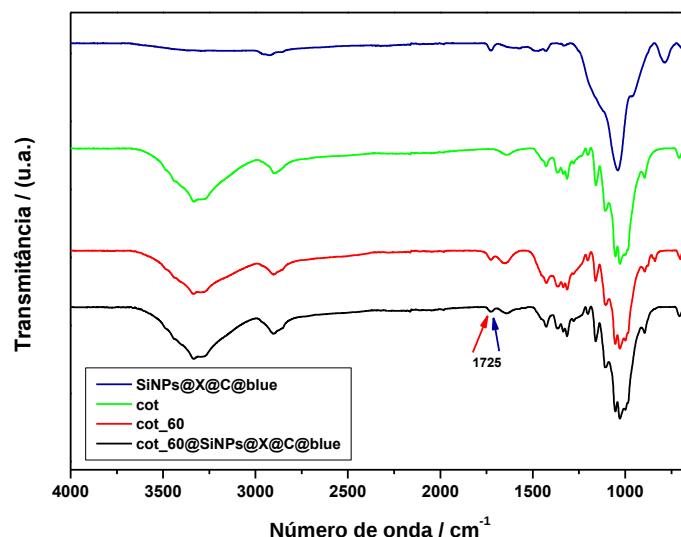


Fig 25. Espectros de FTIR-ATR das SiNPs@X@C@blue, do cot, do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

Por comparação dos espectros, verifica-se que o substrato cot_60@SiNPs@X@C@blue apresenta um perfil de bandas vibracionais semelhante ao algodão controlo, apresentando maioritariamente as bandas características do algodão controlo.

Embora esta técnica não seja a mais adequada para avaliar a incorporação das SiNPs@X@C@blue no substrato têxtil, através da análise dos espectros, verifica-se a existência de uma banda de alongamento da ligação C=O a 1727 cm⁻¹, que poderá ser atribuída às SiNPs@X@C@blue ou à mercerização previamente feita ao algodão.

5.3. TGA

Na figura 26 encontram-se representados os termogramas do algodão, do corante blue e do algodão tingido convencionalmente com o corante blue. Os termogramas dos algodões apresentam um perfil de perda de massa semelhante, sendo possível identificar a existência de patamares bem definidos. O termograma referente ao corante blue indica que este não é totalmente decomposto.

Os cálculos de perdas de massa feitos posteriormente encontram-se resumidos na tabela 9.

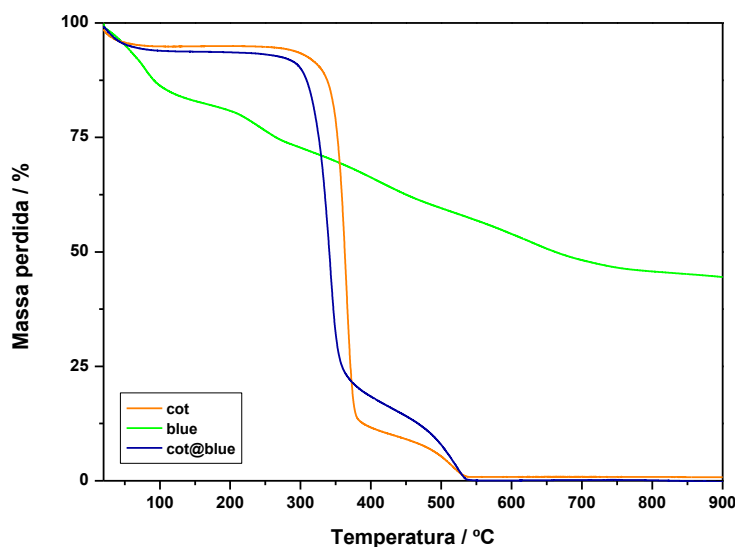


Fig 26. Termogramas do cot, do blue e do cot@blue.

Na figura 27 encontram-se representados os termogramas e respetivas derivadas do algodão controlo e do algodão tingido com o corante blue.

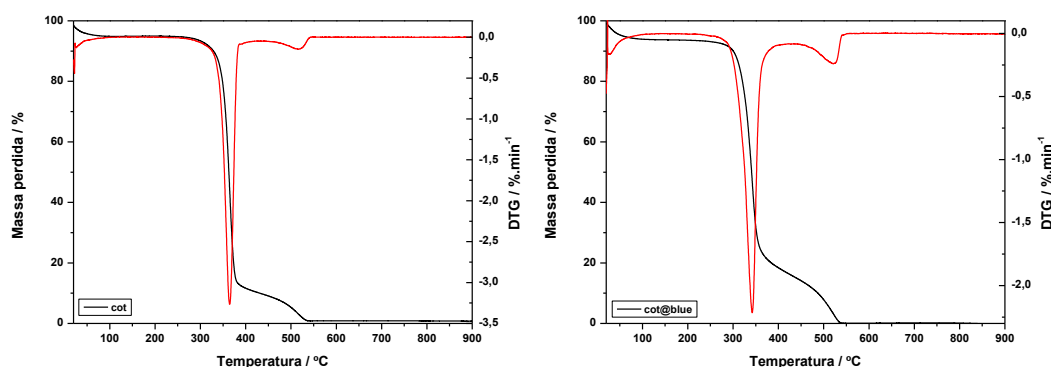


Fig 27. Termogramas e respetivas derivadas do cot e do cot@blue.

Nos termogramas dos substratos têxteis apresentados, os primeiros patamares que ocorrem de ~20 a 100 °C, são referentes à saída de água fisicamente adsorvida. Os segundos patamares observados nos intervalos de ~250 a 550 °C representam a decomposição quase total da celulose.

Através do cálculo da derivada parcial dos termogramas foi possível comparar quantitativamente a perda de massa percentual e verificar que o algodão tingido com o corante blue teve uma perda de massa de 99,6 % e o algodão controlo teve uma perda de massa de 97,8 %, comprovando que a amostra tingida continha mais material orgânico (ver análise do termograma do corante blue, no capítulo 3).

Tabela 9. Percentagens das perdas de massa, obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot e do cot@blue.

Amostra	Perdas de massa parciais / %			Perda total de massa / %
	Água	Matéria orgânica		
cot	5,10 [20-93,3 °C]	90,04 [250-545 °C]	81,8 [250-385 °C] 8,24 [450-545 °C]	97,8
cot@blue	6,19 [20-118 °C]	90,7 [230-542°C]	75,9 [230-410 °C] 14,8 [440-542 °C]	99,6

[intervalos de temperatura em que ocorrem as perdas de massa parciais]

Na figura28 encontram-se representados os termogramas do algodão, do algodão mercerizado com Y 60 g/L, das SiNPs@X@C@blue e ainda do algodão com SiNPs@X@C@blue imobilizadas.

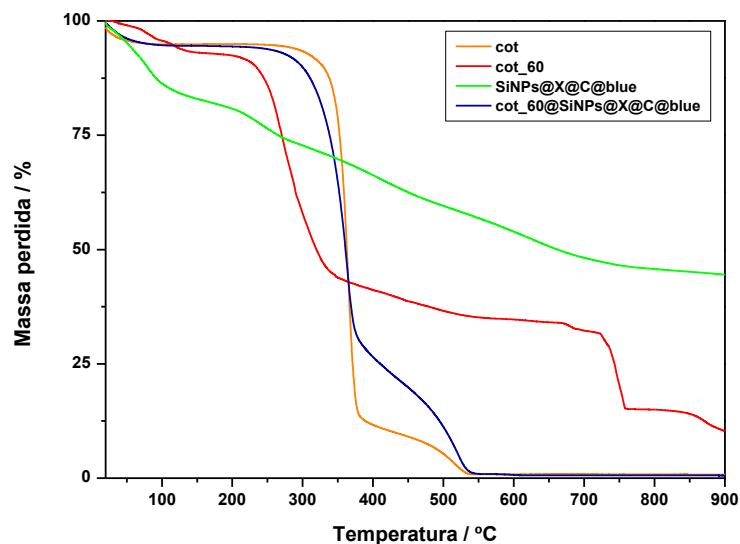


Fig 28. Termogramas do cot, do cot_60, das SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

O termograma do algodão mercerizado apresenta um perfil de perda de massa bastante diferente do termograma do algodão controlo, o que pode ser justificado pela adição de Y, que é uma base inorgânica. O termograma do cot_60@SiNPs@X@C@blue apresenta um perfil de perda de massa semelhante com o do algodão controlo, sendo que a diferença de perda de massa está relacionada com a presença das SiNPs@X@C@blue.

Na figura 29 estão representados os termogramas e respetivas derivadas do algodão mercerizado com Y 60 g/L e do algodão com SiNPs@X@C@blue imobilizadas. Na tabela 10 encontram-se as percentagens de perdas de massa obtidas através das curvas termogravimétricas e respetivas derivadas.

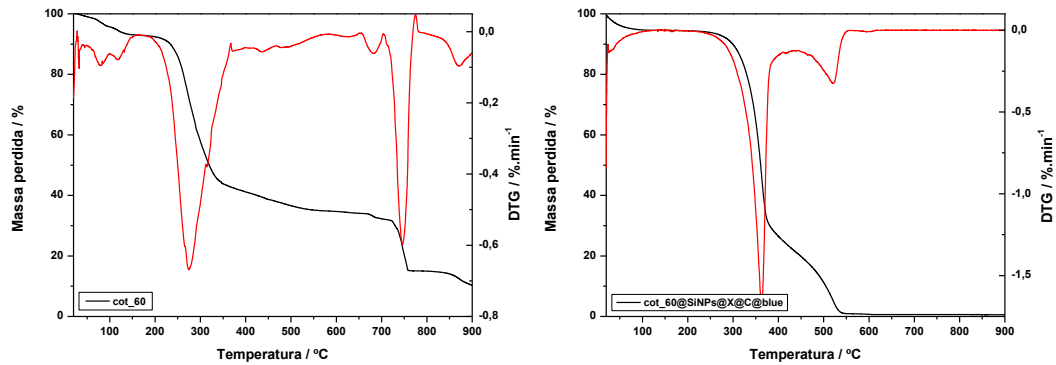


Fig 29. Termogramas respektivas derivadas do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

Tabela 10. Percentagens das perdas de massa, obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot, do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

Amostra	Perdas de massa parciais / %			Perda total de massa / %
	Água		Matéria orgânica	
cot	5,10 [20-93,3 °C]		90,04 [250-545 °C] 81,8 [250-385 °C] 8,24 [450-545 °C]	97,8
cot_60	7,00 [20-158 °C]	4,30 [20-99,5 °C] 2,70 [99,5-158 °C]	73,1 [187-900 °C] 49,9 [187-367 °C] 1,89 [652-703 °C] 17,1 [703-775 °C] 4,19 [837-900 °C]	90,1
cot_60@SiNPs@X@C@blue	5,41 [20-120 °C]		84,8 [231-556 °C] 68,9 [231-408 °C] 15,9 [471-556 °C]	99,2

[intervalos de temperatura em que ocorrem as perdas de massa parciais]

Por comparação dos valores calculados para as perdas de massa dos diferentes materiais, verifica-se que o algodão mercerizado tem uma perda de massa inferior (90,1 %) quando comparado com o algodão controlo (97,8 %), uma vez que o algodão mercerizado tem uma quantidade superior de material inorgânico. Verifica-se ainda que o cot_60@SiNPs@X@C@blue tem uma perda de massa total de 99,2%, ou seja, tem mais matéria orgânica que o algodão após o pré-tratamento. Pode-se ainda concluir que o algodão tingido convencionalmente tem uma perda de massa superior (99,6 %) ao algodão tingido com as nanopartículas (99,2 %), valores que são justificáveis pela análise dos termogramas individuais do corante blue e das SiNPs@X@C@blue (ver capítulo 3, onde se comprova que o corante tem mais cadeias orgânicas que as nanopartículas de sílica).

5.4. SEM-EDS

Através das micrografias obtidas por SEM para os substratos têxteis (figuras 30 a 33), verifica-se que o algodão tingido convencionalmente apresenta uma morfologia semelhante à do algodão controlo; as partículas visíveis são devidas à presença de impurezas (figuras 30 e 31). As micrografias do algodão mercerizado (figura 32) demonstram que o algodão se encontra recoberto de partículas da base Y.

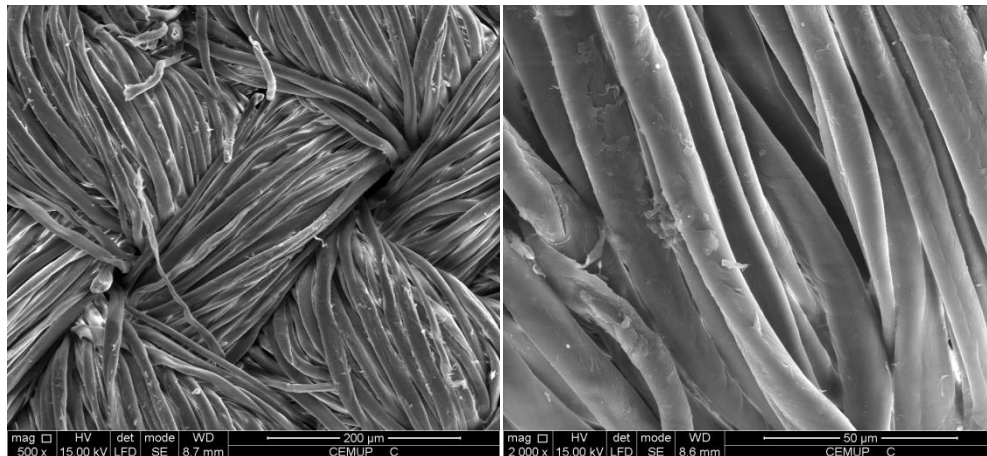


Fig 30. Micrografias obtidas por SEM do cot.

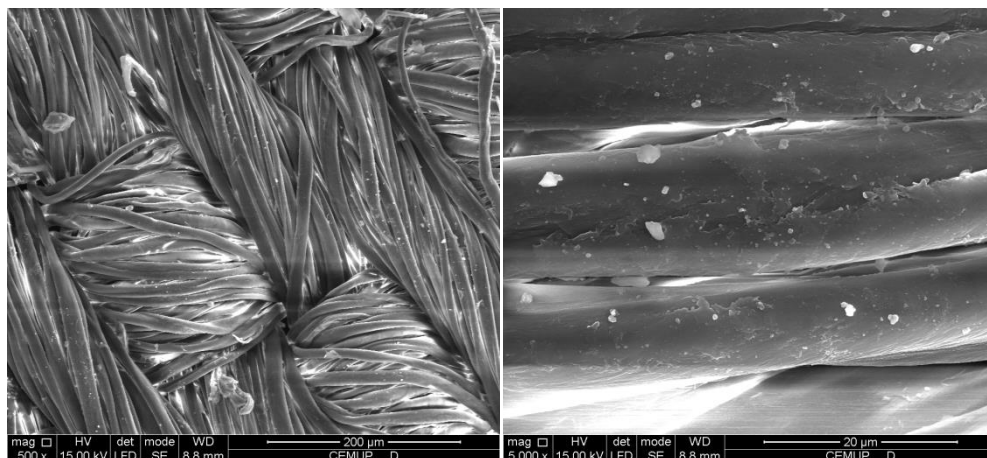


Fig 31. Micrografias obtidas por SEM do cot@blue.

Verifica-se ainda que a imobilização das SiNPs@X@C@blue, no substrato de algodão, foi bem sucedida, uma vez que se podem observar aglomerados das nanopartículas sob e entre as fibras de algodão (figura 33).

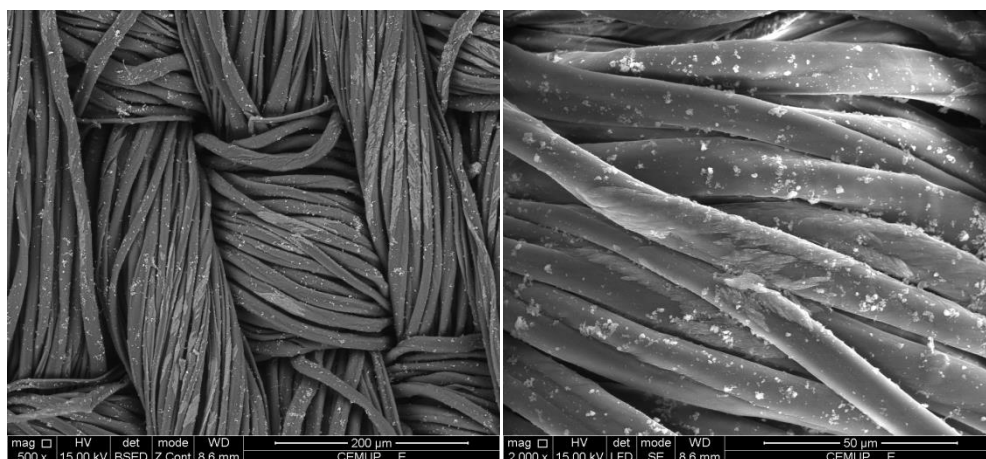


Fig 32. Micrografias obtidas por SEM do cot_60.

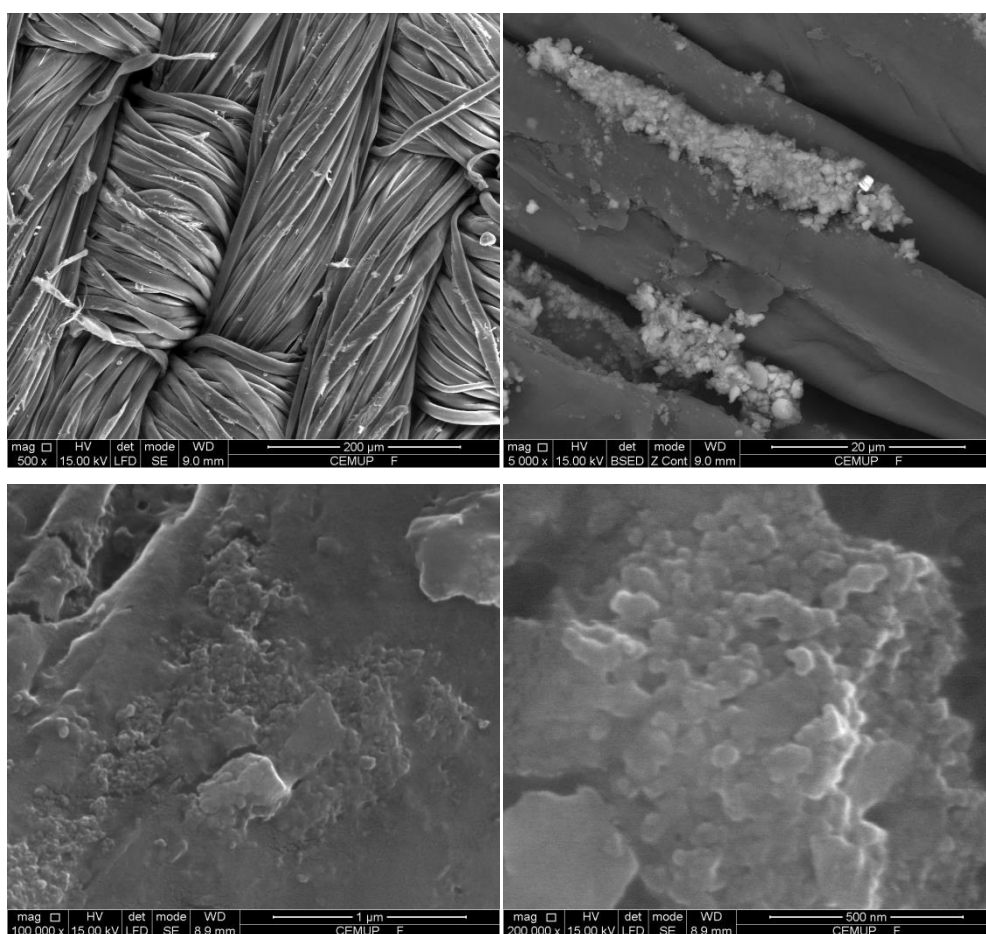


Fig 33. Micrografias obtidas por SEM do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

Nas figuras 34 e 35 apresentam-se espectros de EDS do algodão, do algodão tingido convencionalmente com o corante blue, do algodão mercerizado com Y 60 g/L e do algodão mercerizado com Y 60 g/L tingido com SiNPs@X@C@blue.

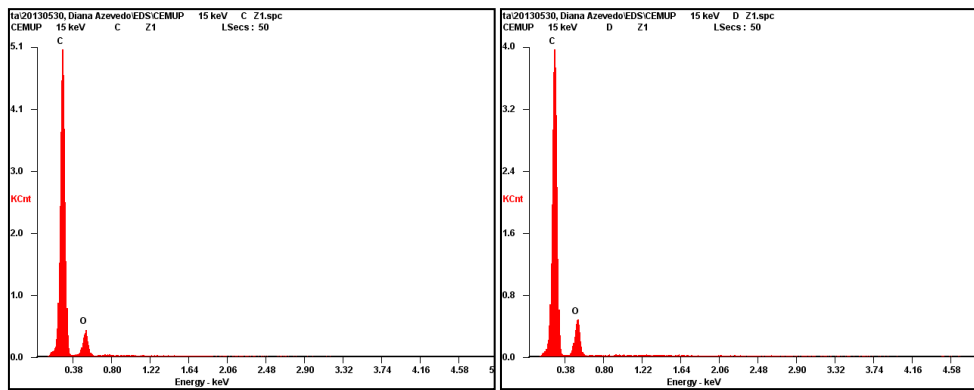


Fig 34. Espectros de EDS do cot e do cot@blue.

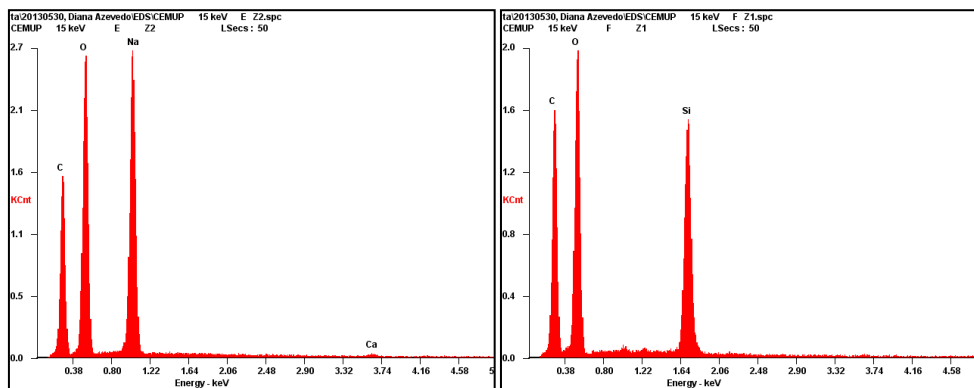


Fig 35. Espectros de EDS do cot_60 e do cot_60@SiNPs@X@C@blue.

A quantidade de corante usada no tingimento convencional não é suficiente para ser detetada numa análise de EDS, e isso comprava-se na figura 34, em que os dois espectros são muito semelhantes, indicando apenas a presença de carbono e oxigénio, elementos característicos da celulose do algodão.

Na figura 35, através do espectro de EDS do algodão mercerizado, verifica-se a grande quantidade de sódio incorporado no algodão pré-tratado com a base Y, e no espectro de EDS do cot@SiNPs@X@C@blue é detetado o elemento silício, o que comprova a boa imobilização das nanopartículas no substrato têxtil de algodão.

5.5. XPS

As percentagens atómicas dos elementos existentes em todas as amostras de algodão encontram-se resumidas na tabela 11.

Em todos os substratos de algodão foram detetadas elevadas quantidades de carbono e oxigénio, que são os elementos predominantes da celulose do algodão.

Tabela 11. Percentagens atômicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos substratos têxteis de cot, cot@blue, cot_60 e cot_60@SiNPs@X@C@blue.

Amostra	% atômica						
	C 1s	N 1s	O 1s	Na 1s	Si 2p	S 2p	Cl 2p
cot	70,95	-	29,05	-	-	-	-
cot@blue	80,13	0,06	19,81	-	-	-	-
cot_60	69,66	-	27,89	2,45	-	-	-
cot_60@SiNPs@X@C@blue	65,95	1,25	26,24	-	6,46	0,07	0,02

No algodão tingido convencionalmente verificou-se uma quantidade muito reduzida do elemento azoto (0,06 %), proveniente do corante blue. No algodão mercerizado foi detetada uma quantidade apreciável do elemento sódio (2,45 %), que comprova que o algodão foi bem mercerizado com a base Y. No caso do cot_60@SiNPs@X@C foram detetados os elementos silício, azoto, enxofre e cloro, provenientes das nanopartículas de sílica, do organossilano e do corante, o que comprova a eficiente imobilização das SiNPs@X@C@blue no substrato de algodão pré-tratado com Y.

A. Teste de solidez da cor à lavagem

O algodão tingido com SiNPs@X@C@blue foi submetido a dez ciclos de lavagem e a solidez da cor após cada lavagem foi avaliada através da técnica de colorimetria e através da caracterização por TGA, SEM-EDS e XPS.

5.1. Colorimetria

Tal como se pode observar na tabela 12 que apresenta os parâmetros de cor para o cot_60@SiNPs@X@C@blue durante dez lavagens, o algodão perdeu cor.

Tabela 12. Parâmetros de cor do cot_60@SiNPs@X@C@blue, durante 10 lavagens.

Amostra	L*	a*	b*	WI	%Rmin	K/S	
0lav	41,09	-7,73	-17,59	44,09	7,12	6,06	colour loss / %
1lav	42,60	-8,20	-18,37	48,45	7,44	5,76	5
2lav	44,02	-8,36	-18,08	50,50	8,10	5,21	10
3lav	45,32	-8,32	-18,29	53,36	8,71	4,78	9
4lav	47,41	-8,47	-17,99	56,81	9,81	4,15	15
5lav	48,22	-8,50	-18,19	58,91	10,18	3,96	5
6lav	49,39	-8,62	-18,10	61,14	10,76	3,70	7
7lav	49,48	-8,62	-18,01	61,12	10,87	3,65	1
8lav	50,83	-8,48	-17,91	63,61	11,78	3,30	11
9lav	52,34	-10,2	-16,54	64,57	12,41	3,09	7
10lav	52,78	-10,2	-16,71	65,94	12,65	3,02	2

A figura 36 torna mais fácil interpretar a perda de cor, uma vez que é notório o aumento de claridade da amostra lavada 10 vezes. Observa-se ainda que parte do corante que saiu nas lavagens, ligou-se à fibra de algodão do material multifibroso.



Fig 36. Fotografias do cot_60@SiNPs@X@C@blue, após o tingimento e após dez lavagens (cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.

Pode-se comparar estes resultados com os valores obtidos para o algodão tingido convencionalmente com o corante blue (figura 37) e confirmar que através do método convencional se obtêm substratos têxteis mais escuros ($L^* = 31,75$) e também com valores de K/S significativamente superiores, mais do dobro ($K/S = 13,31$).



Fig 37. Fotografias do cot@blue, após o tingimento e após dez lavagens (cot@blue_10lav), acompanhadas pelos respetivos parâmetros colorimétricos.

5.2. TGA

Na figura 38 encontram-se representados os termogramas do algodão, do algodão tingido com SiNPs@X@C@blue e deste após dez lavagens.

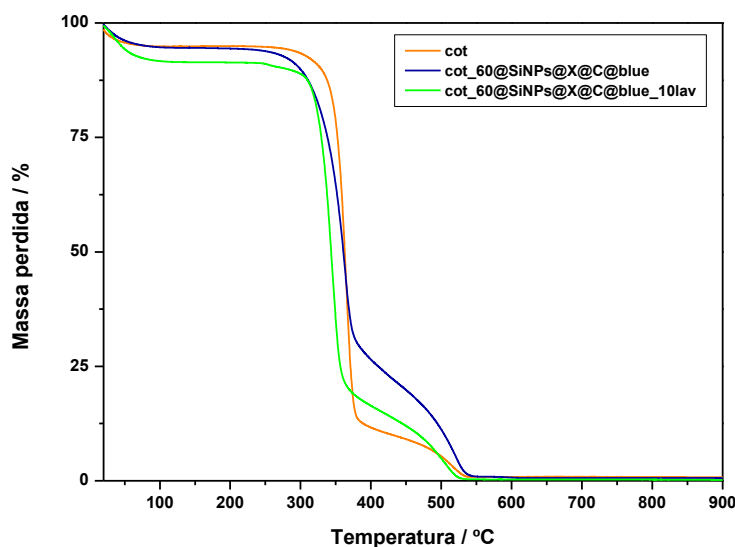


Fig 38. Termogramas do cot, do cot_60@SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.

Através do cálculo da derivada parcial do termograma do algodão tingido com SiNPs@X@C@blue após dez lavagens (figura 39), foi possível comparar quantitativamente a perda de massa percentual com o algodão tingido com SiNPs@X@C@blue após tingimento.

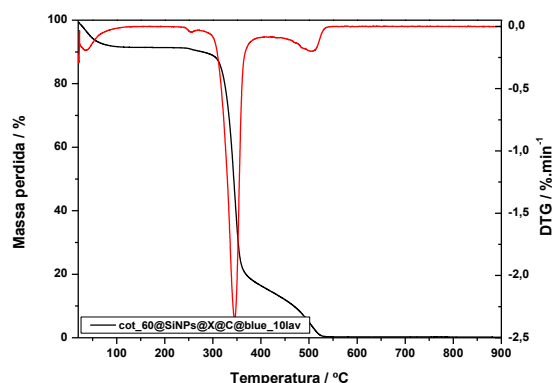


Fig 39. Termograma e respectiva derivada do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.

Na tabela 13 encontram-se as percentagens das perdas de massa obtidas para os substratos têxteis após tingimento e após 10 lavagens, respetivamente.

Verificou-se que para além dos perfis serem muito semelhantes, a percentagem de perda de massa do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav (99,3%) é muito próxima da percentagem de perda de massa do cot_60@SiNPs@X@C@blue após o tingimento (99,2 %).

Através da análise termogravimétrica, pode-se concluir que após os 10 ciclos de lavagem apenas uma pequena quantidade de material inorgânico foi perdida.

Tabela 13. Percentagens das perdas de massa obtidas através das curvas termogravimétricas, do cot_60@SiNPs@X@C@blue e do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.

Amostra	Perdas de massa parciais / %			Perda total de massa / %
	Água	Matéria orgânica		
cot_60@SiNPs@X @C@blue	5,41 [20-120 °C]	84,8 [231-556°C]	68,9 [231-408 °C] 15,9 [471-556 °C]	99,2
cot_60@SiNPs@X @C@blue_10lav	8,60 [20-130 °C]	81,4 [295-537°C]	70,8 [295-380 °C] 10,6 [460-537 °C]	99,3

[intervalos de temperatura em que ocorrem as perdas de massa parciais]

5.3. SEM-EDS

Através das micrografias apresentadas na figura 40 verifica-se que o substrato de algodão submetido a 10 lavagens, contém ainda SiNPs@X@C@blue imobilizadas, o que sugere uma imobilização eficaz dos nanomateriais coloridos.

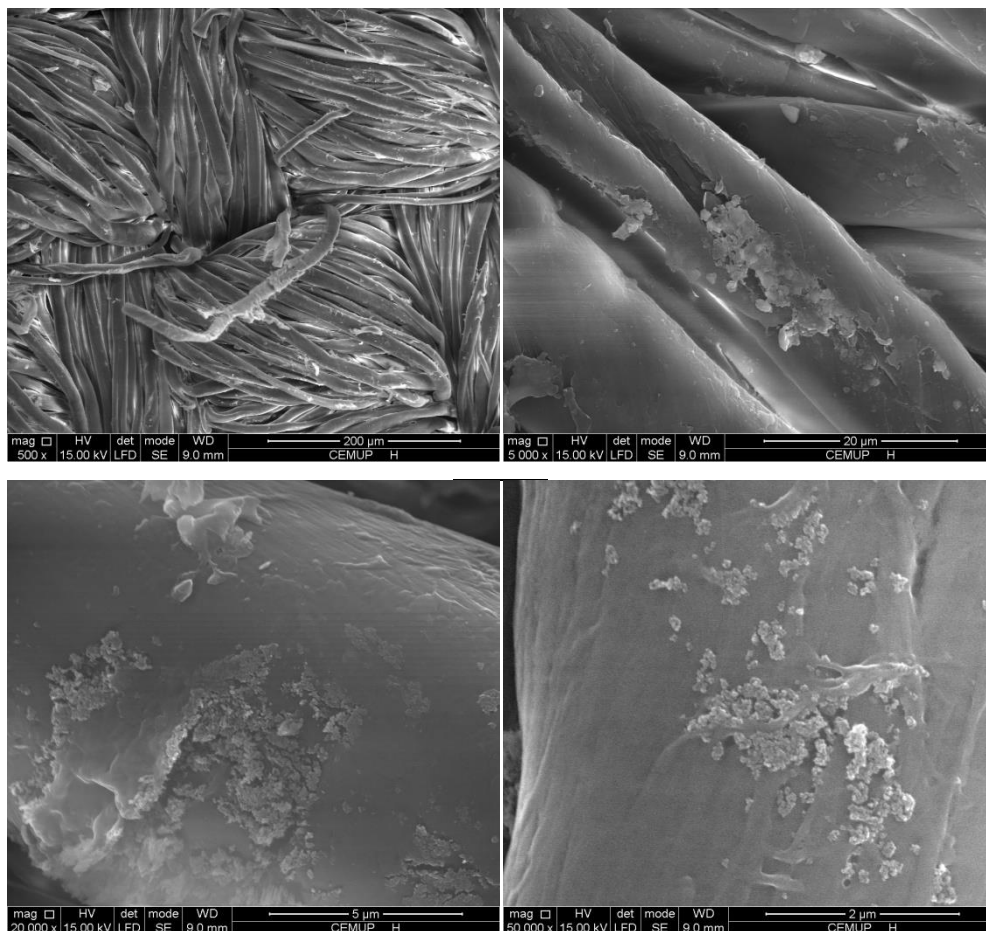


Fig 40. Micrografias obtidas por SEM do cot_60@@SiNPs@X@C@blue_10lav.

O respetivo espectro de EDS (figura 41) identifica os elementos carbono, oxigénio e silício, comprovando a existência das SiNPs@X@C@blue. Note-se que os

elementos Pd e Au foram detetados, unicamente por terem sido usados para cobrir a amostra não condutora.

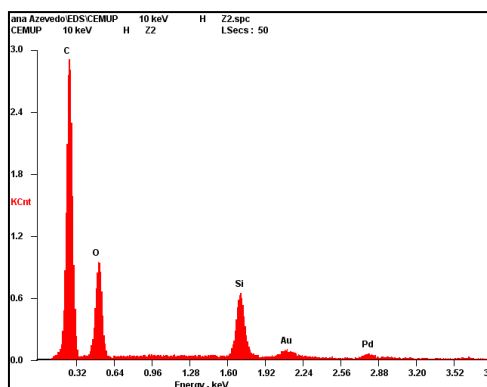


Fig 41. Espectro de EDS do cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav.

5.4. XPS

Na tabela 14 encontram-se as percentagens atómicas dos elementos existentes nas amostras de algodão, de algodão com SiNPs@X@C@blue imobilizadas, e ainda deste último após dez lavagens.

Tabela 14. Percentagens atómicas, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos substratos têxteis de cot, cot_60@SiNPs@X@C@blue e cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav..

Amostra	% atómica					
	C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p	S 2p	Cl 2p
cot	70,95	-	29,05	-	-	-
cot_60@SiNPs@X@C@blue	65,95	1,25	26,24	6,46	0,07	0,02
cot_60@SiNPs@X@C@blue_10lav	68,40	0,60	29,68	1,16	0,16	-

Todos os substratos de algodão apresentam na sua composição grandes percentagens dos elementos carbono e oxigénio, presentes na estrutura de celulose do algodão. No substrato de algodão tingido com as SiNPs@X@C@blue foram detetadas quantidades significativas de elemento silício proveniente das nanopartículas, e também quantidades de elemento azoto, enxofre e cloro, provenientes do organossilano e/ou do corante.

Verifica-se que o mesmo substrato têxtil após 10 lavagens apresenta uma percentagem inferior dos elementos silício, azoto, enxofre e cloro, comprovando a perda de SiNPs@X@C@blue ao longo das sucessivas lavagens, que se reflete numa perda gradual de cor.

B. Teste de solidez da cor à fricção a húmido

O resultado típico de um teste de solidez da cor à fricção a húmido é um valor unitário, compreendido numa escala de 1 a 5.

Especificamente para o tipo de algodão fornecido, e posteriormente tingido seguindo o processo convencional, o resultado do teste de fricção a húmido é de 2/3.

O resultado obtido para o substrato têxtil derivatizado com as SiNPs@X@C@blue foi de 3.

Capítulo 6.

Conclusões finais e plano futuro

6. Conclusões finais e plano futuro

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e sugestões para plano futuro, de forma a dar continuidade ao tema.

A preparação de nanomateriais de sílica coradas, através da sua funcionalização com corante convencional, com elevado grau de incorporação do corante e resistência à lavagem e fricção só foi possível usando como base X e organossilano C. Foi possível a sua dispersão em água sem necessidade de agentes tensioativos.

As nanopartículas de sílica coradas foram eficazmente imobilizadas nos substratos têxteis de algodão, apresentando cor uniforme e intensa, assim como uma razoável solidez à lavagem e fricção a húmido. O pré-tratamento do algodão com Y a 60 g/L favoreceu a imobilização das SiNPs@X@C@blue, opostamente à adição de Y no banho de tingimento. Verificou-se que não ocorre alteração morfológica e de tamanho dos nanomateriais aquando do tingimento.

Relativamente ao teste de fricção a húmido, pode-se concluir que o algodão apresenta um bom resultado (3 numa escala de 1 a 5). Constatou-se ainda que os substratos têxteis submetidos a dez lavagens, apresentaram uma variação significativa das suas propriedades colorimétricas, relativamente aos substratos de algodão tingidos convencionalmente com o mesmo corante, o que confirma a necessidade de otimizar/refinar o método desenvolvido, que não utiliza nenhum produto auxiliar.

Assim, de forma a dar continuidade ao trabalho já desenvolvido, propõe-se em primeiro lugar testar a utilização de agentes possíveis de melhorar a imobilização dos nanomateriais nos substratos têxteis, nomeadamente sal; de seguida tentar novas abordagens na produção de nanomateriais, desde a alteração de organossilanos aos próprios corantes convencionais, com o objetivo de se obter uma maior afinidade, verificada pelo aumento da solidez da cor. Pode ainda ser estudada uma nova abordagem de pré-tratamento do algodão, ativando-o e promovendo ligações químicas mais fortes com os nanomateriais. De forma complementar, e tendo em conta objetivos ambientais e económicos, poder-se-ia ainda estudar a reutilização dos banhos de tingimento e avaliar as quantidades de nanomateriais e corante que são desperdiçadas ao longo de todo o processo.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

- [1] <http://www.nano.gov>, acedido em 07/2013.
- [2] Ramsden, J. J. (2011). *Nanotechnology: An Introduction*. Amsterdam: Elsevier.
- [3] Taniguchi, N. (1974). *On Basic Concept of Nanotechnology*. Proceedings of International Conference of Production Engineering, (Part 2). Tokyo: Japan Society for Precision Engineering.
- [4] Drexler, K. E. (2007). *Engines of Creation 2.0 - The Coming Era of Nanotechnology*. Updated and expanded ed. Wowio Books.
- [5] <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2005/September/19090501.asp>, acedido em 07/2013.
- [6] <http://nano--tech.blogspot.pt/2010/08/what-are-carbon-nanotubes-and-how-will.html>, acedido em 07/2013.
- [7] <http://www.dendritech.com/pamam.html>, acedido em 07/2013.
- [8] <http://www.gizmag.com/nanomoski-mosquito-repellant-clothing/22867/>, acedido em 09/2013.
- [9] Nagarajan, R. (2008). *ACS Symposium Series*, 996, 2-14.
- [10] Tsuzuki, T. (2009). *International Journal of Nanotechnology*, 6, 567-578.
- [11] Sanchez, C., Lebeau, B. (2001). *Materials Research Society*, 26, 337-387.
- [12] Benvenuti, E. V., Moro, C. C., Costa, T. M., Gallas, M. R. (2009). *Química Nova*, 32, 1926-1933.
- [13] Trindade, T., Esteves, A. C., Timmons, A. B. (2004). *Química Nova*, 27, 798-806.
- [14] Dolbecq, A., Dumas, E., Mayer, C. R., Mialane, P. (2010). *Chemical Reviews*, 110, 6009-6048.
- [15] Iller, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. New York: Wiley.
- [16] Pinkas, J. (2005). *Ceramics-Silikáty*, 49, 287-298.
- [17] Nicole, L., Boissière, C., Grosso, D., Quach, A., Sanchez, C. (15). *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3598-3627.
- [18] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Froba, M. (2006). *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3216-3251.
- [19] Soler-Illia, G. J., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J. (2002). *Chemical Reviews*, 102, 4093-4138.
- [20] Kobler, J., Moller, K., Bein, T. (2008). *ACS Nano*, 2, 791-799.
- [21] Pereira, C., Alves, C., Monteiro, A., Magen, C., Pereira, A., Ibarra, A., Garcia, M. R. I., Tavares, P. B., Araújo, J. P., Blanco, G., Pintado, J. M., Carvalho, A., Pires, J., Pereira, M., Freire, C. (2011). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 2289-2299.
- [22] Luo, X., Yang, C. (2011). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 7892-7902.
- [23] Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Cap. 1. San Diego: Academic Press.

- [24] Nassar, E. J., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. (2002). *Química Nova*, 25, 27-31.
- [25] Lee, Y. S. (2008). *Self-assembly and Nanotechnology: a Force Balance Approach*. Cap. 9. New Jersey: Wiley.
- [26] Schottner, G. (2001). *Chemistry of Materials*, 13, 3422-3435.
- [27] Corriu, R., Anh, N. T. (2009). *Molecular Chemistry of Sol-Gel derived nanomaterials*. Cap. 3. London: Wiley.
- [28] Wang, Y., Price, A. D., Caruso, F. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, 19, 6451-6464.
- [29] Moller, K., Kobler, J., Bein, T. (2007). *Advanced Functional Materials*, 17, 605-612.
- [30] García, N., Benito, E., Guzmán, J., Francisco, R., Tiemblo, P. (2010). *Langmuir*, 26, 5499-5506.
- [31] José, N. M., Prado, L. A. (2005). *Química Nova*, 28, 281-288.
- [32] Bruhwiler, D. (2010). *Nanoscale*, 2, 887-892.
- [33] Athens, G. L., Shayib, R. M., Chmelka, B. F. (2009). *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 281-292.
- [34] Mahltig, B., Haufe, H., Bottcher, H. (2005). *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4385-4398.
- [35] Wendel, J. F., Cronn, R. C. (2003). *Advances in Agronomy*, 78, 139-186.
- [36] <http://www.naturalfibres2009.org/en/fibres/cotton.html>, acedido em 09/2013.
- [37] <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/547cellulose.html>, acedido em 09/2013.
- [38] <http://www.cottoninc.com/product/NonWovens/Nonwoven-Technical-Guide/>, acedido em 09/2013.
- [39] <http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>, acedido em 09/2013.
- [40] Bradow, J. M., Davidonis, G. H. (2000). *Journal of Cotton Science*, 4, 34-64.
- [41] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php, acedido em 09/2013.
- [42] <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>, acedido em 09/2013.
- [43] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A. (2005). *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393.
- [44] Hamby, S. D. (1965). *The American Cotton Handbook* (3^a ed., Vol. 1). New York: Interscience.
- [45] Morton, W. E., Hearle, J. W. (1975). *Physical Properties of Textile Fibres* (2^a ed.). London: Textile Institute and William Heinemann.
- [46] Trotman, E. R. (1970). *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres* (4^a ed.). London: Griffin.
- [47] Mohamed, M. H. (2007). *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15, 86-92.
- [48] Judd, D. B. (1979). *Contributions to Color Science*. Washington D. C.: National Bureau of Standards.
- [49] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/340440/light/258412/The-electromagnetic-spectrum>, acedido em 09/2013.

- [50] Christie, R. M. (2001). *Colour: A brief historical perspective*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [51] Ahmed, A. I. (1995). *Reactive Dyes Development: A review* (Vol. 28). Textile Dyer and Printer.
- [52] Gomes, J. I. (2000). *Apontamentos sobre Química da Cor e dos Corantes*. Braga: Universidade do Minho.
- [53] Aspland, J. R. (1992). *Textile Chemist and Colorist*, 24, 31-36.
- [54] Shamey, R., Hussein, T. (2005). *Textile Progress*, 37, 1-84.
- [55] Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Properties and Applications of Organic Dyes* (2^a ed.). New York: Wiley.
- [56] Clarke, E. A., Anliker, R. (1980). *Organic dyes and pigments. The handbook of environmental chemistry. Anthropogenic compounds* (Vol. 3). Springer-Verlag.
- [57] Weber, E. J., Stickney, V. C. (1993). *Water Research*, 27, 63.
- [58] Holme, I. (1984). *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- [59] Li, W., Zou, L., Zhou, X., Zhang, B., Wang, X., Chen, D. (2007). *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1670-1676.
- [60] Mahltig, B., Textor, T. (2006). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39, 111-118.
- [61] Zubietta, C., Sierra, M., Morini, M., Schulz, P., Albertengo, L., Rodríguez, M. (2008). *Colloid and Polymer Science*, 286, 377-384.
- [62] Cheng, T., Lin, T., Brady, R., Wang, X. (2008). *Fibers and Polymers*, 9, 521-526.
- [63] Juan, D., Li, Z., Shuilin, C. (2005). *Coloration Technology*, 121, 29-36.
- [64] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1996). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (7^a ed.). Philadelphia: Saunders College Publishing.
- [65] Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F. (2009). *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170-223.
- [66] Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Cap. 2. London: Wiley.
- [67] Silva, A., Wilson, K., Whitwood, A., Clark, J., Freire, C. (2006). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 6, 1275-1283.
- [68] Pereira, C., Biernacki, K., Rebelo, S. L., Magalhães, A. L., Carvalho, A. P., Pires, J., Freire, C. (2009). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 312, 53-64.
- [69] Wang, Y., Price, A. D., Caruso, F. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, 19, 6451-6464.
- [70] Kaufman, E. N. (2003). *Characterization of Materials* (Vol. 1). New Jersey: Wiley.
- [71] Menczel, J. D., Prime, R. B. (2009). *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications*. Cap. 3. New Jersey: Wiley.
- [72] Kecht, J., Schlossbauer, A., Bein, T. (2008). *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 123-130.

- [73] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Cap. 2. Nova York: Wiley.
- [74] Joshi, M., Chattacharyya, A., Ali, S. (2008). *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 33, 304-317.
- [75] Alves, V. A. (2005). *Química Nova*, 28, 204-210.
- [76] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1995). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics Inc.
- [77] Gordon, P. G. (1981). *Fire Safety Journal*, 4, 109-123.
- [78] http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html, acedido em 09/2013.
- [79] Stober, W., Fink, A. (1968). *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62-69.
- [80] Araújo, M., Melo e Castro, E. M. (1987). *Manual de Engenharia Têxtil* (Vol. 2). Cap. 1. Fundação Calouste Gulbenkian.
- [81] Morgado, J. (2005). *Manual do Curso de Têxtil A a Z*. Citeve.

Anexos

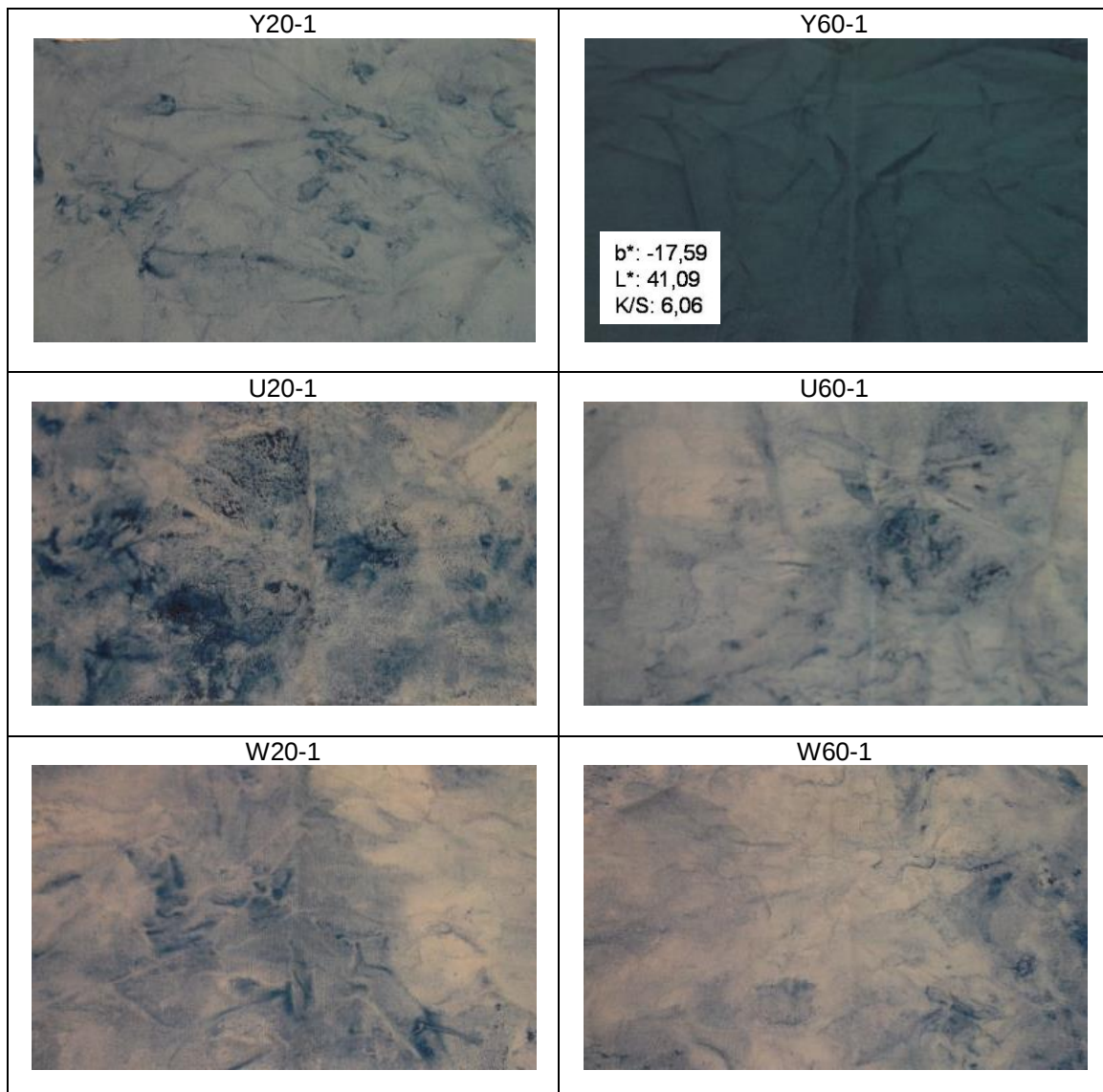
Anexo I

Estudo da influência do tipo e concentração de base e tempo de tingimento, na imobilização das SiNPs@blue

Uma vez que a imobilização das nanopartículas coradas no algodão é beneficiada por meio alcalino, foram testadas três bases no pré-tratamento do algodão (Y, U e W).

A tabela 15 mostra fotografias dos substratos têxteis tingidos durante uma hora, tendo sido o algodão previamente tratado com as bases, referidas respetivamente com concentrações de 20 g/L e 60 g/L.

Tabela 15. Fotografias de algodão tingido com nanopartículas coradas durante 1h, após tratamento alcalino com as bases referidas.



Através da análise das fotografias é possível determinar que o único algodão que apresenta uniformidade e intensidade de cor é apenas o que foi pré-tratado com Y 60 g/L, e por essa razão encontra-se anexa a essa imagem os respectivos parâmetros colorimétricos. Na figura 42 representa-se graficamente os valores de pH após o tingimento e após a primeira lavagem do algodão tingido com água. Pode-se observar que o melhor resultado (Y 60 g/L) é também o algodão que foi tingido a pH mais elevado comparativamente com as restantes bases, esta informação indica uma necessidade de meio alcalino acima de 11,5 para se obter bons resultados.

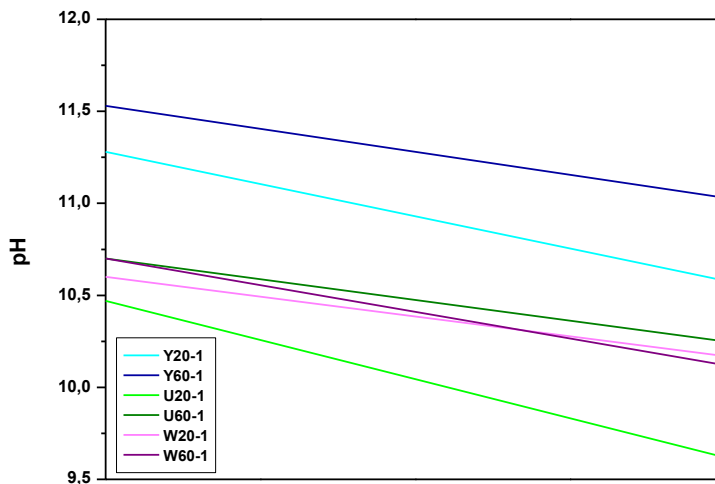
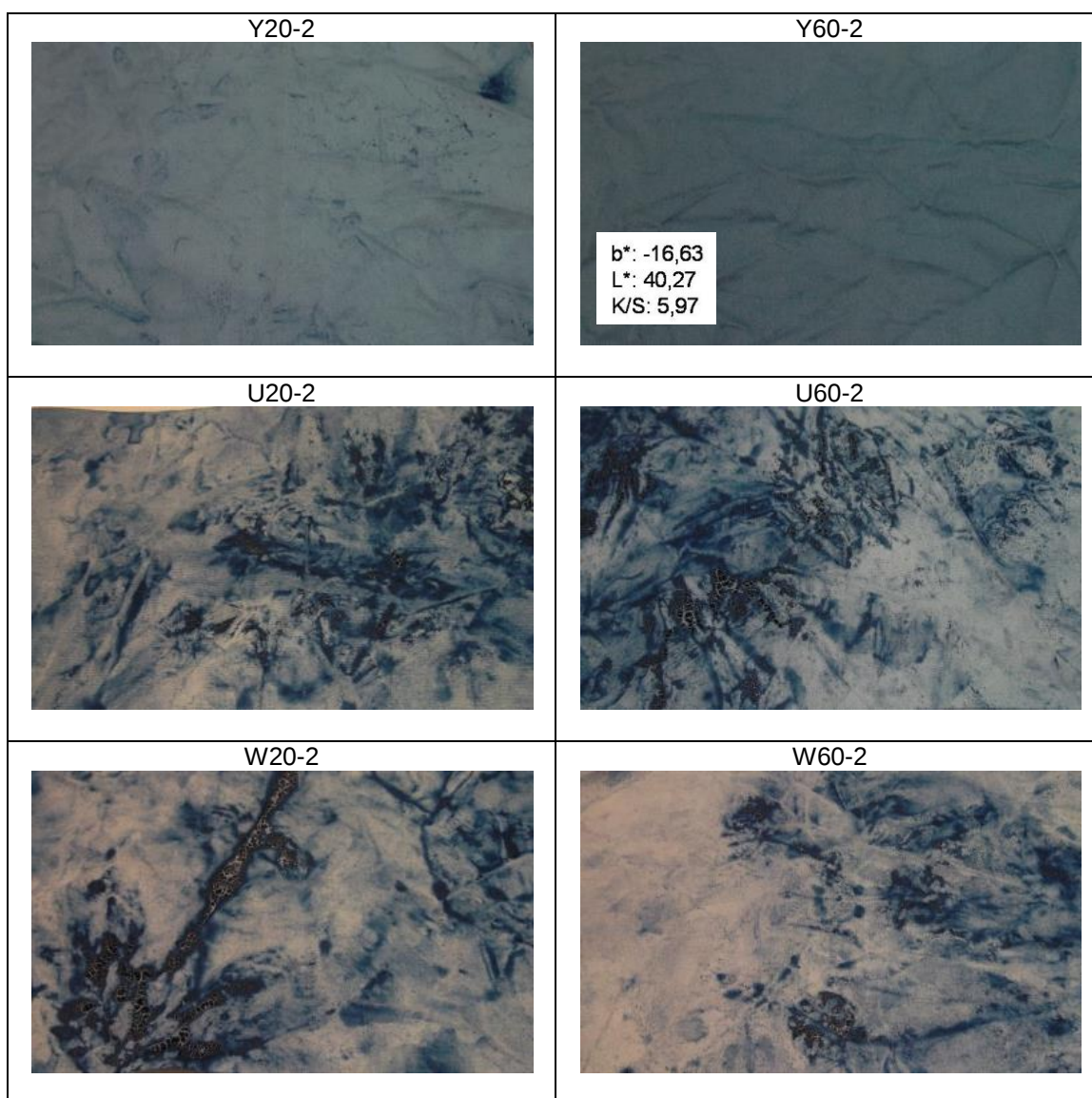


Fig 42. Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água, dos banhos de todos os tingimentos efetuados com diferentes pré-tratamentos alcalino.

Em simultâneo com este estudo, tentou-se verificar a necessidade de duas horas de tingimento e na tabela 16 podem-se verificar as fotografias referentes a cada algodão tingido com os seis pré-tratamentos diferentes, com as bases Y, U e W a concentrações de 20 g/L e 60 g/L, respetivamente.

Nota-se uma grande similaridade quando comparadas com as fotografias obtidas nas mesmas condições, variando-se apenas o tempo de tingimento. Uma vez mais o algodão com pré-tratamento de Y 60 g/L é o único uniforme e por isso se encontram também indicados os parâmetros colorimétricos, de forma a melhor perceber as semelhanças. Assim, e uma vez que a diminuição de custos é também um dos objetivos, conclui-se que o tingimento poderá ser realizado durante 1h em vez de 2h.

Tabela 16. Fotografias de algodão tingido com nanopartículas coradas durante 2h, após tratamento alcalino com as bases referidas.



Como informação adicional, na figura 43 apresentam-se graficamente as variações de pH dos diferentes banhos de tingimento após o mesmo e após a primeira lavagem em água, a 40 °C durante dez minutos.

Verifica-se que uma vez mais a base escolhida como a melhor para o pré-tratamento (Y 60 g/L) continua a ser aquela que fornece maior alcalinidade ao meio, sendo que após 2h de tingimento a sua transferência para os banhos é superior, próximo de 12,5.

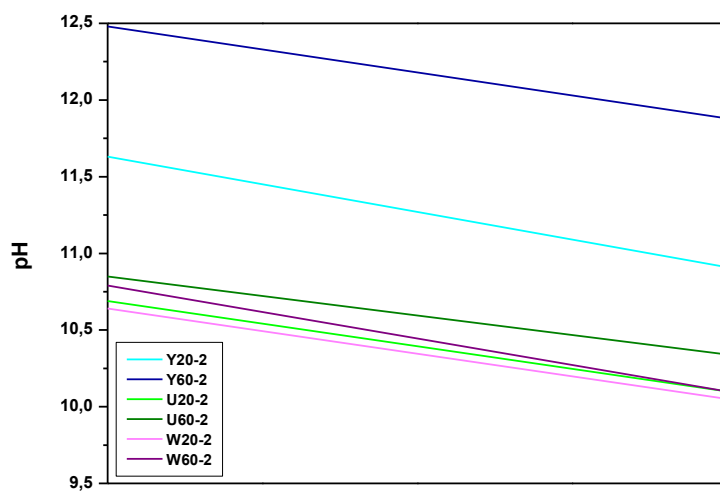


Fig 43. Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água, dos banhos de todos os tingimentos efetuados com diferentes pré-tratamentos alcalino.

Anexo II

Tentativas de otimização do tingimento com SiNPs@blue

O substrato de algodão que evidenciou, até ao momento, melhores resultados colorísticos foi aquele que foi pré-tratado com Y a 60 g/L e de seguida tingido com nanopartículas de sílica coradas dispersas em água, numa razão de 1:20 (m(têxtil):v(banho tingimento)), durante 1h a 60 ° C e posteriormente lavado a 40 °C durante 10 minutos (metodologia Y60-1).

Com o objetivo de se obter um substrato têxtil de algodão com parâmetros de cor mais semelhantes ao substrato têxtil tingido convencionalmente com o corante, foram realizadas oito tentativas de otimização do método Y60-1, descritas na tabela 4 do capítulo 3.

As figuras 44 a 51 mostram fotografias dos oito substratos têxteis tingidos de acordo com as alterações já enumeradas acima, após tingimento (0lav) e após cinco ciclos de lavagem (5lav), para melhor perceber qual o grau de solidez da cor à lavagem que oferecem. As fotografias fazem-se acompanhar pelos parâmetros de cor.



Fig 44. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 1, a 0lav e 5lav.

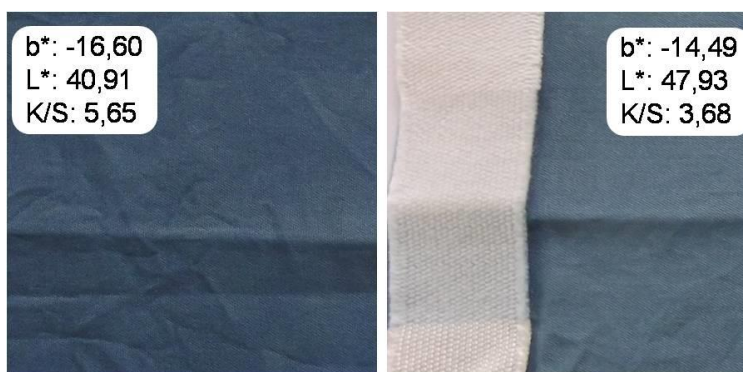


Fig 45. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 2, a 0lav e 5lav.



Fig 46. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 3, a 0lav e 5lav.



Fig 47. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 4, a 0lav e 5lav.



Fig 48. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 5, a 0lav e 5lav.



Fig 49. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 6, a 0lav e 5lav.

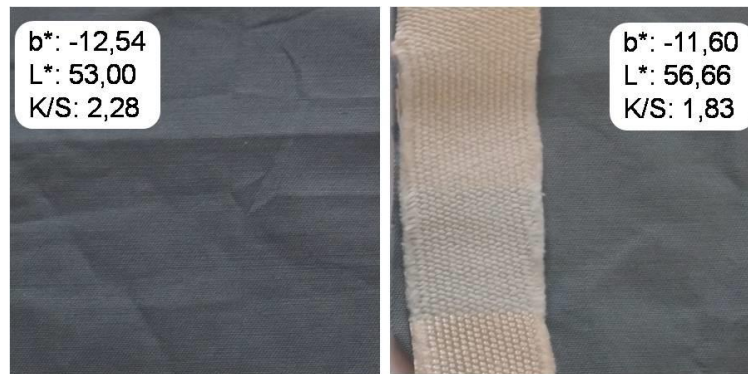


Fig 50. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 7, a 0lav e 5lav.



Fig 51. Fotografias do substrato têxtil tingido com SiNPs@blue, de acordo com a metodologia 8, a 0lav e 5lav.

Analisando as fotografias dos substratos têxteis, verifica-se que apenas algodão 1 apresenta valores ligeiramente superiores de K/S e valores muito semelhantes da coordenada de cor b^* , quando comparado com o algodão obtido pela metodologia Y60-1. Todas as restantes otimizações afastam-se dos parâmetros de cor pretendidos.

De salientar ainda que as últimas 5 tentativas de otimização, sem pré-tratamento, foram as que conduziram a piores resultados, evidenciando a necessidade de tratar previamente o algodão, em detrimento da adição de base no banho de tingimento.

A figura 52 representa graficamente as variações de pH ocorridas nos banhos de tingimento, no tempo final e após uma primeira lavagem a 40 °C, durante 10 minutos. A resposta é linear e semelhante entre si. São notórios valores mais elevados de pH, nos casos 7 e 8, uma vez que se adicionaram nos próprios banhos de tingimento quantidades de significativas de base Y.

Pode-se concluir que a importância do meio alcalino para originar um têxtil uniforme e intensamente colorido, diz respeito ao algodão em si e não ao meio envolvente (banho de tingimento).

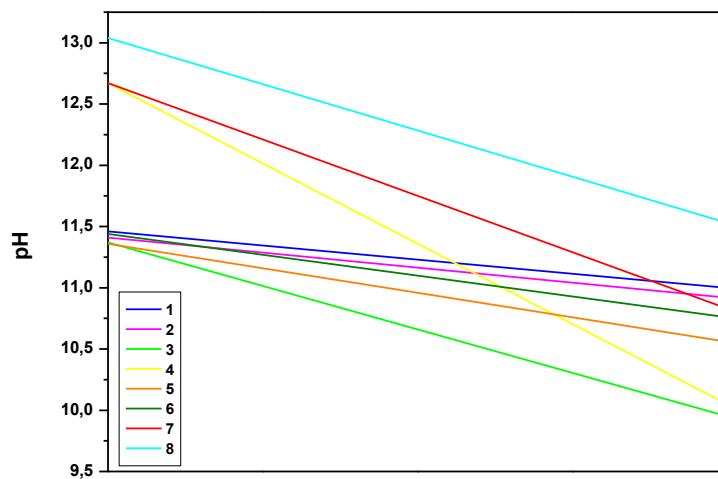


Fig 52. Gráfico da variação de pH após 1h de reação e após a primeira lavagem com água a 40 °C, dos banhos dos tingimentos efetuados com diferentes alterações, descritas na tabela 1.