

Tânia Vanessa Oliveira Pinto

Nano-sílicas Fotocrômicas: Preparação, Caracterização e Incorporação em Substratos Têxteis



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

SETEMBRO/2012

Tânia Vanessa Oliveira Pinto

Nano-sílicas Fotocrómicas: Preparação, Caracterização e Incorporação em Substratos Têxteis



*Relatório de Estágio submetido à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a
obtenção do grau de Mestre em Química*

Composição do júri:

Maria Clara Ramalho Monteiro Pires Basto, Professora Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Representante da Comissão Científica do 2º Ciclo de Estudos em Química) - Presidente

Manuel Fernando Pereira, Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Baltazar Manuel Romão de Castro, Professor Catedrático do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Ana Cristina Moreira Freire, Professora Associada do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Responsável pelo acompanhamento do Estágio)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO

SETEMBRO/2012

Aos meus Pais

Por todo o apoio, incentivo, confiança e, principalmente, por me mostrarem todos os dias a sua força de viver e que até nos momentos mais obscuros da vida vale a pena lutar pelos nossos sonhos.

Agradecimentos

O trabalho apresentado nesta tese teve a preciosa colaboração de várias pessoas, a quem eu gostaria de manifestar o meu sentido e profundo agradecimento:

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como estudante de Mestrado.

Ao CeNTI por me acolher como estagiária, por tornar possível a realização da minha tese num ambiente empresarial e por colocar todos os meios à minha disposição.

Às minhas orientadoras, a Professora Doutora Ana Cristina Freire do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e a Doutora Carla Silva do CeNTI pela orientação científica e tecnológica, pela disponibilidade permanente para o esclarecimento de dúvidas e resolução de problemas, pelos inestimáveis conselhos durante a elaboração da presente dissertação, pelo seu excelente apoio nos momentos mais difíceis, pelas oportunidades proporcionadas e pela confiança depositada em mim.

A todos os Professores do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pelos ensinamentos fornecidos, que não só contribuíram para a minha formação académica, mas também para o meu crescimento pessoal.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, Diretor do Laboratório de Catálise e Materiais no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela utilização da instrumentação necessária para a medição de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.

Aos Professores Doutores Jose M. Pintado e Ginesa Blanco pela maravilhosa recepção proporcionada na minha estadia no Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica da Facultad de Ciencias da Universidade de Cádiz, em Espanha, e o apoio prestado na aquisição e interpretação dos resultados de XPS.

À Doutora Alexandra Guedes do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela aquisição dos espectros vibracionais Raman.

Às Doutoras Clara Pereira e Diana Fernandes, investigadoras na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela disponibilidade, colaboração constante e sentido crítico durante todas as etapas do trabalho.

À Doutora Salomé Soares do Laboratório de Catálise e Materiais no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo apoio prestado durante os estudos de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.

À Daniela Silva do Centro de Materiais da Universidade do Porto, pela paciência e dedicação demonstradas durante as sessões de SEM-EDS.

Aos meus queridos colegas do *Grupo da Marmita*, Catarina Oliveira, Mariana Araújo, Joana Barbosa, Diana Julião, José Dias e João Sousa pela sua dedicação, amizade, companheirismo e apoio nos momentos mais ou menos complicados.

Às pessoas que passaram pelo laboratório L2, Ricardo Mendes, Carlos Fernandes, Paula Costa, Mariana Rocha, Marta Nunes, Mariana Fernandes, Andreia Peixoto e Andreia Monteiro, por proporcionarem um excelente ambiente de trabalho e pela ajuda disponibilizada na resolução de algumas dificuldades.

A todas as pessoas que de forma direta ou indiretamente contribuíram para que mais esta etapa académica fosse alcançada e que aqui não são mencionadas.

O trabalho desenvolvido enquadra-se no projeto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) intitulado *Novos Têxteis funcionais obtidos por incorporação de nanopartículas de sílica, nanoargilas e nanotubos de carbono: produção, caracterização e aplicações* (Ref. PTDC/CTM/108820/2008) e no projeto de investigação de Iniciação à Investigação Concurso de 2010 intitulado *Dual Colour Nano-Textiles: New Trends for Trendy Textiles*, financiado pelo Reitoria da Universidade do Porto e Banco Santander; em ambos os projetos o CeNTI é uma das instituições participantes.

Agradeço também à FCT a Bolsa de Investigação atribuída no âmbito do projecto de investigação Ref. PTDC/CTM/108820/2008.

Resumo

Neste trabalho foram preparadas nano-sílicas fotocromicas, através da imobilização de heteropolianióes do tipo Keggin em nanopartículas de sílica, porosas e não porosas, funcionalizadas com o organossilano cloreto de 3-trimetoxissililpropildimetiloctadecilamônio (C18). Os nanomateriais fotocromicos resultantes foram posteriormente incorporados em substratos têxteis por tingimento, estamparia e extrusão, de modo a atribuir-lhes essa propriedade.

Numa primeira fase prepararam-se nanopartículas de sílica na ausência e na presença de agente tensoativo, segundo o método sol-gel. As nano-sílicas foram funcionalizadas por co-condensação e por *post-grafting* com C18, e posteriormente usadas para imobilizar heteropolianióes do tipo Keggin: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{12}), $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{11}) e $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$), onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . Os materiais foram caracterizados por análise elementar (AE) e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado por indução (ICP-AES), espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia vibracional Raman, microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de Raios-X (SEM-EDS) e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C , que comprovaram o sucesso dos processos de funcionalização da sílica e de imobilização dos heteropolianióes. As suas propriedades fotocromicas foram confirmadas e avaliadas por espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância e por colorimetria. As nano-sílicas com os heteropolianióes PMo_{12} exibiram excelentes propriedades fotocromicas, seguidas pelas nano-sílicas com PMo_{11} e, por fim, pelas nano-sílicas com os $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$.

Numa fase posterior, efetuou-se a incorporação das nano-sílicas com melhores propriedades fotocromicas (nanopartículas de sílica não porosas funcionalizadas com C18 por co-condensação e contendo o heteropolianião PMo_{12} , NPScc@PMo_{12}) em substratos têxteis. Foram realizadas três abordagens distintas: (1) simulação do processo de tingimento em tecido de algodão, (2) estamparia numa malha de algodão e (3) produção de uma malha têxtil de polipropileno (PP) por processos de extrusão. Os substratos têxteis funcionais foram caracterizados por FTIR-ATR, SEM-EDS, espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância e por colorimetria, que comprovaram que as duas últimas abordagens (2 e 3)

permitiram uma boa incorporação das nano-sílicas nos substratos e conferiram propriedades fotocromicas aos têxteis.

Palavras-chave: nano-sílicas, fotocromismo, heteropolianióes, organossilano, têxteis, sol-gel, co-condensação, *post-grafting*.

Abstract

In this work photochromic silica nanoparticles were prepared by immobilization of Keggin-type heteropolyanions into porous and nonporous silica nanoparticles functionalized with the the organosilane dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride (C18). The resulting photochromic nanomaterials were subsequently incorporated into textile substrates by dyeing, printing and extrusion processes, in order to impart that property to the fabrics.

Initially, the silica nanoparticles were prepared by the sol-gel method, in the absence and presence of a structure-directing agent, and then functionalized with C18 by co-condensation and *post-grafting*. Subsequently, Keggin-type heteropolyanions: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{12}), $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{11}) and $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$), where $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Dy^{3+} were immobilized into the functionalized silica nanoparticles. The materials were characterized by elemental analysis (EA) and atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ICP), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), Raman vibrational spectroscopy, scanning electronic microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS) and adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K, which proved the success of the silica functionalization and heteropolyanions immobilization processes. The photochromic properties were confirmed and quantified by ultraviolet-visible spectroscopy in reflectance mode and by colorimetry. The silica nanoparticles containing the PMo_{12} heteropolyanions exhibited excellent photochromic properties, followed by the PMo_{11} -based nanosilicas and, finally, by those with $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$.

Finally, the photochromic silica nanoparticles with the best photochromic properties – NPScc@PMo_{12} (non-porous silica nanoparticles functionalized with C18 by co-condensation and containing the heteropolyanion PMo_{12}) – were incorporated into the textile substrates by three different approaches: (1) simulation of the dyeing process in cotton fabric, (2) printing in a knitted cotton and (3) production of a polypropylene (PP) textile mesh by extrusion procedures. The functional textiles were characterized by FTIR-ATR, SEM-EDS, ultraviolet-visible spectroscopy in reflectance mode and colorimetry, which confirmed that the approaches 2 and 3 allowed the incorporation of the photochromic silica nanomaterial NPScc@PMo_{12} onto the textiles in good extent and imparted the photochromic properties to the fabrics.

Keywords: silica nanoparticles, photochromism, heteropolyanions, organosilane, textiles, sol-gel, co-condensation, *post-grafting*.

Résumé

Dans ce travail ont été préparé nanoparticules de silice photochromiques, à travers de l'immobilisation de l'hétéropolyanions à structure de Keggin dans des nanoparticules de silices poreux et non poreux, fonctionnalisés avec le chlorure de dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium (C18). Les nanomatériaux photochromiques ont été incorporées dans substrats de textiles pour teinture en discontinu, impression, et extrusion de façon à leur donner cette propriété.

Initialement des nanoparticules de silice ont été préparées par la méthode sol-gel dans l'absence et en présence de l'agent tensioactif, et fonctionnalisés avec C18 par co-condensation ou après greffage. Les hétéropolyanions à structure de Keggin ont ensuite été immobilisés dans les nanoparticules de silice fonctionnalisées: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{12}), $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PMo_{11}) et $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$), où $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et Dy^{3+} . Les matériaux ont été caractérisés par analyse élémentaire (AE) et spectroscopie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP), spectroscopie de photoélectrons aux Rayons-X (XPS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (FTIR-ATR), spectroscopie Raman vibrationnelle, microscopie électronique à balayage avec microanalyse aux Rayons-X (SEM-EDS) et isothermes d'adsorption-desorption d'azote à 77 K, qui a conduit à la réussite des processus de fonctionnalisation de la silice et de l'immobilisation des hétéropolyanions. Leurs propriétés photochromiques ont été confirmées et quantifiées par spectroscopie UV-visible en mode réflectance et par colorimétrie. Les nano-silices avec hétéropolyanions PMo_{12} ont présenté des propriétés photochromiques excellentes, suivies par les nanoparticules de silice avec PMo_{11} et, enfin, par nano-silices avec les $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$.

À un stade ultérieur, les nano-silices avec les meilleures propriétés photochromiques (nanoparticules de silice non poreux fonctionnalisées avec C18 par co-condensation et contenant hétéropolyanions PMo_{12} , NPScc@PMo_{12}) ont été incorporées dans les textiles par 3 stratégies distinctes: (1) simulation de procédé de teinture de tissu de coton, (2) estampage dans une maille de coton et (3) production d'un textile de polypropylène (PP) par extrusion. Les substrats textiles fonctionnels ont été caractérisés par FTIR-ATR, SEM-EDS, spectroscopie ultraviolet-visible en mode réflectance et par colorimétrie, ce qui prouve que les deux dernières approches (2 et 3) ont permis une bonne incorporation de nano-silices dans les substrats et ont conféré des propriétés photochromiques.

Mots-clés: nanoparticules de silice, photochromisme, hétéropolyanions, organosilane, textiles, sol-gel, co-condensation, après-greffage.

Índice

Dedicatória	iii
Agradecimentos	vi
Resumo	vi
Abstract	viii
Résumé	x
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xix
Notação e Glossário	xx
Entidade acolhedora	xxii
Objetivos da Tese	xxiii
 Capítulo 1. Nano-sílicas fotocrômicas	 1
1.1 Materiais Híbridos	2
1.2 Sílica	3
1.2.1 Método sol-gel	4
1.2.1 Sílica mesoporosa	5
1.3 Funcionalização de sílica	8
1.4 Polioxometalatos.....	9
1.4.1 Heteropolianióes do tipo Keggin	11
1.5 Fotocromismo	13
1.5.1 Fotocromismo em heteropolianióes do tipo $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ onde $M = Mo^{6+}$ ou W^{6+} ..	13
Capítulo 2. Processamento de substratos têxteis	16
2.1 Fibras têxteis.....	17
2.2 Processamento têxtil	18
2.2.1 Produção da matéria-prima (ou Fiação).....	18
2.2.2 Tecelagem (ou tricotaria).....	19
2.2.3 Beneficiamento	19
2.2.3.1 Tratamento prévio ou Preparação.....	20
2.2.3.2 Tingimento	20
2.2.3.3 Estamparia	21

Capítulo 3. Técnicas de caracterização	23
3.1 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X	24
3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada	25
3.3 Espectroscopia vibracional Raman	26
3.4 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de Raios-X.....	27
3.5 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C	27
3.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância	30
3.7 Colorimetria.....	31
Capítulo 4. Parte experimental	33
4.1 Reagentes e solventes	34
4.2 Instrumentação e procedimentos utilizados na caracterização das nano-sílicas fotocrômicas e dos substratos têxteis funcionais.....	35
4.3 Preparação de nano-sílicas fotocrômicas	36
4.3.1 Preparação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com C18.....	37
4.3.2 Imobilização de heteropolianióes em nanopartículas de sílica funcionalizadas	39
4.4 Incorporação de nano-sílicas fotocrômicas em substratos têxteis.....	40
4.4.1 Simulação do processo de tingimento em tecido de algodão	40
4.4.2 Estamparia numa malha de algodão	42
4.4.3 Produção de um fio têxtil por extrusão.....	43
4.5 Teste de solidez à lavagem	46
Capítulo 5. Caracterização das nano-sílicas fotocrômicas	47
5.1 Análise química e espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X	48
5.2 Espectroscopia de infravermelho e de Raman	51
5.2.1 Heteropolianióes	51
5.2.1 Nanopartículas de sílica	53
5.2.1 Nano-sílicas fotocrômicas	55
5.3 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise por Raios-X	57
5.4 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C	62
5.5 Conclusões.....	65
Capítulo 6. Propriedades óticas das nano-sílicas fotocrômicas.....	67
6.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível	68
6.2 Colorimetria	73
6.3 Conclusões	75

Capítulo 7. Caracterização dos substratos têxteis funcionais	76
7.1 Simulação do processo de tingimento em tecido de algodão	77
7.1.1 Espectroscopia de infravermelho	78
7.2 Estamparia numa malha de algodão	80
7.2.1 Espectroscopia de infravermelho	82
7.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise por Raios-X	83
7.2.3 Colorimetria	85
7.3 Produção de um fio têxtil por extrusão	86
7.3.1 Espectroscopia de infravermelho	89
7.3.2 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise por Raios-X	90
7.3.3 Colorimetria	92
7.4 Conclusões	93
Capítulo 8. Considerações finais	94
Referências bibliográficas	98

Índice de figuras

Figura 1.1 Representação esquemática dos grupos silanol do tipo (A) isolado, (B) vicinal e (C) germinal (adaptado de [12]).....	3
Figura 1.2 Reações de hidrólise e condensação que ocorrem durante o método sol-gel [18] ..	5
Figura 1.3 Representação esquemática das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S: (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50 (reproduzido de [13]).....	6
Figura 1.4 Representação esquemática de agregados micelares com microestrutura (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica) e (F) lipossomas (reproduzido de [14]).....	7
Figura 1.5 Representação esquemática do mecanismo de formação de sílica mesoporosa do tipo MCM-41, em meio alcalino (adaptado de [13])	7
Figura 1.6 Representação esquemática do método de modificação química de materiais mesoporosos por co-condensação (adaptado de [13]).....	8
Figura 1.7 Representação esquemática do método de modificação química de materiais mesoporosos por <i>post-grafting</i> (adaptado de [13])	9
Figura 1.8 Representação esquemática da estrutura do anião de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ e respectiva designação dos tipos de oxigénio existentes em POMs. Legenda: $\text{O}_b = \text{O}_{\text{vértice}}$, $\text{O}_c = \text{O}_{\text{aresta}}$ e $\text{O}_d = \text{O}_{\text{terminal}}$	11
Figura 1.9 Representação esquemática (A) da estrutura do anião Keggin $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{\text{p-}}$, em que M se encontra no centro dos octaedros laranja, X no centro do tetraedro azul, e o oxigénio é representado por círculos vermelhos e (B) do grupo M_3O_{13}	11
Figura 1.10 Representação esquemática da estrutura do heteropolianião do tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$: duas unidades monolacunares ligadas a um catião lantanídeo (a vermelho) (reproduzido de [29]).....	12
Figura 1.11 Representação esquemática do mecanismo de formação do complexo de transferência de carga entre o heteropolianião PMo_{12} e um composto com grupo amina (adaptado de [41])	14
Figura 2.1 Representação esquemática de uma extrusora de fibras por fusão (<i>melt-spinning</i>)	18
Figura 3.1 Representação esquemática do efeito fotoelétrico [50]	24
Figura 3.2 Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção (reproduzido de [21])	25

Figura 3.3 Representação esquemática do espaço de cores CIELab	31
Figura 4.1 Representação esquemática da estrutura química do organossilano C18.....	37
Figura 4.2 Representação esquemática da imobilização de heteropolianióes do tipo Keggin em NPS funcionalizadas com C18	39
Figura 4.3 Representação esquemática da extrusora utilizada.....	43
Figura 4.4 Representação esquemática da geometria da fibra tipo <i>Sheath-Core</i>	45
Figura 5.1 Espectros de FTIR-ATR dos heteropolianióes individuais, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , e respetiva ampliação, no intervalo de 1200 a 700 cm^{-1}	51
Figura 5.2 Espectros vibracionais Raman dos heteropolianióes PMo_{12} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 1200 a 800 cm^{-1}	53
Figura 5.3 Espectros de FTIR-ATR das NPSM, NPScc, NPSMcc, NPSM _{PG} , do organossilano C18 e do agente tensioativo CTAC, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , e respetiva ampliação, no intervalo de 1200 a 700 cm^{-1}	54
Figura 5.4 Espectros de FTIR-ATR das NPScc nas quais foram imobilizados heteropolianióes do tipo Keggin, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1}	55
Figura 5.5 Espectros de FTIR-ATR das NPSMcc e das NPSM _{PG} nas quais foram imobilizados os heteropolianióes $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1}	56
Figura 5.6 Espectros vibracionais Raman das NPScc nas quais foram imobilizados os heteropolianióes PMo_{12} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 1200 a 800 cm^{-1}	57
Figura 5.7 Micrografias de SEM das (A) NPSM, (B) NPScc, (C) NPSMcc e (D) NPSM _{PG}	58
Figura 5.8 Micrografias de SEM das (A) NPScc@ PMo_{11} , (B) NPScc@ $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e (C) e (D) NPScc@ $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$	59
Figura 5.9 Fotografia obtida por microscopia ótica do heteropolianião $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$	60
Figura 5.10 Espectros de EDS das (A) NPSM, (B) NPScc, (C) NPSMcc e (D) NPSM _{PG} . No canto superior direito de cada espectro é apresentada a micrografia de SEM da região onde a análise de EDS foi realizada	60
Figura 5.11 Espectros de EDS das (A) NPScc@ PMo_{12} , (B) NPScc@ PMo_{11} , (C) e (D) NPScc@ $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ em duas zonas distintas. No canto superior direito de cada espectro é apresentada a micrografia de SEM da região onde a análise de EDS foi realizada	61
Figura 5.12 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C das (A) NPScc e (B) NPSM _{PG}	62
Figura 5.13 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C das (A) NPScc@ PMo_{12} , (B) NPScc@ $\text{Gd}(\text{PMo}_{11})_2$, (C) NPScc@ $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$ e (D) NPSM _{PG} @ $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$	64

Figura 6.1 Fotografia das NPScc@PMo ₁₂ (A) no final do processo de imobilização e (B) após secagem na estufa a 60 °C	69
Figura 6.2 Espectros eletrônicos em modo de reflectância das NPScc@PMo ₁₂ , a diferentes tempos de irradiação (de t = 0 a t = 6 h) e à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 780 nm.....	69
Figura 6.3 Espectros eletrônicos em modo de reflectância das (A) NPS e (B) NPSM imobilizadas com HPAs, após 17 h de irradiação UV à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 700 nm	71
Figura 6.4 Espectros eletrônicos em modo de reflectância do processo de branqueamento (ausência da luz UV) das NPScc@PMo ₁₂ à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 780 nm.....	72
Figura 6.5 Representação esquemática das nano-sílicas fotocromicas agrupadas de acordo com as suas propriedades colorimétricas e respectivas fotografias que comprovam a sua mudança de cor após a exposição à irradiação UV	74
Figura 7.1 Fotografias (A) do banho de tingimento (20 mg de NPScc@PMo ₁₂ / 40 mL de água) utilizado nas duas estratégias de simulação e (B) do tecido de algodão antes (esquerda) e depois (direita) da ativação e da simulação do processo de tingimento com os nanomateriais fotocromicos (sem lavagem)	78
Figura 7.2 Espectros de FTIR-ATR do tecido de algodão sem ativação (Co), do algodão ativado por hidrólise alcalina (Co_at) e das respectivas simulações do processo de tingimento com NPScc@PMo ₁₂ (Co_NPS e Co_at_NPS, respetivamente), no intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹	79
Figura 7.3 Espectros de FTIR-ATR do algodão com NPScc@PMo ₁₂ antes (Co_NPS) e depois da lavagem (Co_NPS_lav), no intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹	80
Figura 7.4 Fotografias (A) das NPScc@PMo ₁₂ dispersas em água com 5 a 6 gotas de Triton X-100 e (B) da pasta de estamperia utilizada.....	81
Figura 7.5 Fotografias dos motivos (☺ e ♥) impressos no substrato têxtil, por estamperia ..	81
Figura 7.6 Fotografias dos motivos estampados (☺ e ♥) numa malha de algodão após 17 h de irradiação com luz UV (parte azul)	82
Figura 7.7 Espectros de FTIR-ATR da malha-controlo (malha), da malha estampada com um sorriso antes (☺_NPS antes UV) e depois da irradiação com luz UV (☺_NPS depois UV), no intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹	82
Figura 7.8 Micrografia de SEM e espectro de EDS da malha-controlo	84

Figura 7.9 Micrografias de SEM da malha com NPS e espectros de EDS das zonas delimitadas, Z1 e Z1	84
Figura 7.10 Fotografias (A) das NPScc@PMo ₁₂ , (B) dos grânulos de PPNPS obtidos após o processo de extrusão e (C) depois de colocados na estufa a 60 °C	87
Figura 7.11 Fotografias (A) dos grânulos verdes, (B) dos grânulos quando expostos a 1h30 de irradiação com luz UV e (C) depois de serem colocados, durante 1 h, na estufa a 100 °C	88
Figura 7.12 Malhas têxteis: 100% PP (malha branca) e 60% PPNPS (malha azulada)	89
Figura 7.13 Espectros de FTIR-ATR das malhas constituídas pelas fibras 100% PP e 60% PPNPS antes e depois de 5 ciclos de lavagem, no intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹	90
Figura 7.14 Micrografia de SEM e espectro de EDS da malha-controlo, constituída apenas por PP	91
Figura 7.15 Micrografias de SEM da malha 60% PPNPS e espectros de EDS das zonas delimitadas, Z2 e Z3	91

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Agentes auxiliares utilizados no processo de tingimento (adaptado de [47])	21
Tabela 2.2 Agentes auxiliares utilizados no processo de estamparia (adaptado de [47])	22
Tabela 4.1 Nano-sílicas fotocromicas preparadas	40
Tabela 4.2 Condições experimentais dos ensaios realizados na simulação do processo de tingimento.....	42
Tabela 4.3 Quantidades e funções dos agentes auxiliares utilizados na elaboração da pasta de estamparia.....	43
Tabela 4.4 Temperaturas de cada zona do cilindro	44
Tabela 4.5 Condições experimentais (velocidade, capacidade máxima de débito, caudal e pressão das bombas B e C) utilizadas no processamento da fibra <i>Sheath-Core</i> (60% PPNPS), com estiramento 2 e um <i>denier</i> de 200	45
Tabela 4.6 Temperaturas utilizadas no processamento da fibra <i>Sheath-Core</i> (60% PPNPS), com estiramento 2 e um <i>denier</i> de 200	45
Tabela 5.1 Composição elementar dos nanomateriais preparados.....	49
Tabela 5.2 Quantidades superficiais, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos nanomateriais preparados	50
Tabela 5.3 Propriedades texturais dos nanomateriais preparados	63
Tabela 6.1 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab, ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE , das nano-sílicas fotocromicas	73
Tabela 7.1 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab das malhas: ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE	85
Tabela 7.2 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab das fibras têxteis: ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE	92

Notação e glossário

Lista de símbolos

- a^* – Componente vermelho-verde
- a_m – Área ocupada por uma molécula de adsorvível
- b^* – Componente amarelo-azul
- d_{poros} – Diâmetro dos poros
- L^* – Luminosidade
- N_a – Número de Avogadro
- n_a – Quantidade adsorvida
- n_m^a – Capacidade da monocamada
- S_{BET} – Área superficial específica BET
- $S_{\text{µporos}}$ – Área específica externa
- t – Espessura média do filme adsorvido
- $V_{\text{µporos}}$ – Volume de microporos
- V_{poros} – Volume total de poros
- Δa^* – Diferença de componente vermelho-verde entre amostra e padrão
- Δb^* – Diferença de componente amarelo-azul entre amostra e padrão
- ΔE – Diferença de cor entre amostra e padrão
- ΔL^* – Diferença de luminosidade entre amostra e padrão
- $\Delta \nu$ – Diferença de frequência
- λ – Comprimento de onda
- ν – Frequência
- σ – Espessura de uma monocamada

Lista de siglas e acrónimos

- 60% PPNPS – Malha fotocrómica com 60% de polipropileno e NPScc@PMo₁₂
- 100% PP – Malha-controlo com 100% de polipropileno
- ATR – Reflectância total atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance*)
- BDDT – Brunauer, Deming, Deming e Teller
- BET – Brunauer, Emmet e Teller
- BJH – Barret, Joyner e Halenda
- C18 – Cloreto de 3-trimetoxissililpropildimetiloctadecilamónio

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

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

CIE – do francês, *Commission Internationale l'Éclairage*

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

Co – Algodão

Co_at – Algodão ativado

CTAC – Cloreto de hexadeciltrimetilamónio

CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro

DFT – Teoria Funcional da Densidade (do inglês, *Density functional theory*)

EDS – Microanálise de Raios-X (do inglês, *Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*)

HPA – Heteropolianião

IPA – Isopolianião

IUPAC – do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Lab – do inglês, *Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness*

Ln – Lantanídeo

$\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2 - \text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onde Ln = Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}

MCM – do inglês, *Mobil Crystalline Materials*

NPS – Nanopartículas de sílica

NPScc – Nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação

NPSM – Nanopartículas de sílica mesoporosas

NPSMcc – Nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por co-condensação

NPSM_{PG} – Nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por *post-grafting*

$\text{PMo}_{11} - (\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{PMo}_{12} - \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

POM – Polioxometalato

PPNPS – Polipropileno e NPScc@PMo₁₂

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês, *Scanning electronic microscopy*)

TCMM – Transferência de carga metal-metal

TEA – Trietanolamina

TEOS – Tetraetilortossilicato

XPS – Espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

Entidade acolhedora

O trabalho desenvolvido no âmbito desta Tese foi realizado 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). O seu principal objetivo é o desenvolvimento de novos materiais, de forma a contribuir para a criação de produtos inovadores e de elevado valor acrescentado. Os serviços prestados são abrangentes e integrados, disponibilizando apoio aos clientes desde a conceção de um material até à respetiva valorização económica.

Esta instituição dispõe de uma equipa de trabalho multidisciplinar, composta por investigadores e técnicos altamente especializados em diversas áreas do conhecimento, tais como a química, a física e as engenharias química, eletrónica, 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).

O trabalho desenvolvido enquadra-se no projeto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia: *Novos Têxteis funcionais obtidos por incorporação de nanopartículas de sílica, nanoargilas e nanotubos de carbono: produção, caracterização e aplicações* (Ref PTDC/CTM/108820/2008) e no projeto de investigação de Iniciação à Investigação Concurso de 2010: *Dual Colour Nano-Textiles: New Trends for Trendy Textiles*, financiado pelo Reitoria da Universidade do Porto e Banco Santander; em ambos os projetos o CeNTI é uma das instituições participantes.

Objetivos da Tese

A presente Tese tem como objetivos principais: (1) a preparação de nano-sílicas fotocromicas, através da imobilização de heteropolianióes do tipo Keggin, $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (designado por PMo_{12}), $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (designado por PMo_{11}) e $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (designado por $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$), onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , em nanopartículas de sílica, porosas e não porosas, funcionalizadas com o organossilano cloreto de 3-trimetoxissililpropildimetiloctadecilamónio (designado por C18) e (2) a posterior incorporação destes nanomateriais fotocromicos em substratos têxteis por tingimento, estamparia e extrusão, de modo a conferir-lhes esta propriedade.

A presente Tese está organizada em 8 capítulos.

No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução na qual se descrevem os materiais utilizados na preparação das nano-sílicas fotocromicas, através da compilação dos aspetos mais relevantes em relação às suas propriedades, estrutura, composição, preparação (no caso das nanopartículas de sílica não modificadas) e funcionalização.

No capítulo 2 são apresentados os diferentes estágios do processamento têxtil, dando particular atenção às etapas utilizadas na incorporação dos nanomateriais fotocromicos.

No capítulo 3 são descritos de forma sucinta os princípios básicos das técnicas utilizadas na caracterização dos nanomateriais e dos substratos têxteis funcionais.

No capítulo 4 apresentam-se os reagentes, solventes e procedimentos utilizados na preparação das nanopartículas de sílica funcionalizadas, nas quais foram imobilizados heteropolianióes do tipo Keggin, e na incorporação destes nanomateriais em substratos têxteis. Também são apresentados os equipamentos e as técnicas usadas na caracterização dos nanomateriais e dos substratos têxteis funcionais.

Nos capítulos 5 e 6 apresentam-se os resultados referentes à caracterização das nano-sílicas fotocromicas, bem como a sua discussão.

No capítulo 7 apresentam-se os resultados e discussão relativos aos substratos têxteis funcionais.

No capítulo 8 são apresentadas as considerações finais do trabalho desenvolvido, fazendo-se um breve resumo dos principais resultados e conclusões obtidas; são também apresentadas as perspetivas futuras.

CAPÍTULO 1

NANO-SÍLICAS FOTOCRÓMICAS

Capítulo 1. Nano-sílicas fotocromicas

Neste capítulo introdutório apresenta-se uma breve descrição dos materiais híbridos com propriedades fotocromicas derivados da sílica, realçando as suas características individuais, métodos de síntese e aplicações gerais.

1.1 Materiais híbridos

Os materiais híbridos tornaram-se numa classe de materiais multifuncionais, nanoestruturados e inovadores [1,2]. A elevada variedade de combinações à escala molecular e/ou nanométrica de componentes inorgânicos e orgânicos num único material permite a sua aplicação em diversos domínios tecnológicos, tais como no desenvolvimento de sensores químicos, em aplicações óticas e elétricas, na produção de têxteis funcionais, em biomateriais, em catálise, em revestimentos, em aplicações cromatográficas e na preparação de membranas [1-6].

Estes materiais são constituídos por pelo menos duas fases, uma orgânica e outra inorgânica: a componente orgânica é menos estável termicamente mas confere baixa densidade, robustez e flexibilidade ao material, enquanto a componente inorgânica atribui estabilidade térmica e mecânica e resistência a solventes e a ácidos [6,7]. Todavia, as propriedades finais do híbrido não se baseiam na simples soma das contribuições individuais dos seus constituintes. Estas dependem da natureza química dos componentes orgânicos e inorgânicos, da sua morfologia e dimensão e do método de síntese utilizado [1,2].

De um modo geral, os materiais híbridos são divididos em duas classes, I e II, dependendo do tipo de interações entre os seus componentes [2,8-10]. Na classe I os componentes interatuam entre si através de ligações fracas, tais como pontes de hidrogénio, forças de van der Waals, ligações iónicas ou interações electroestáticas. Na classe II os componentes estão ligados por fortes interações covalentes que conferem características físicas importantes ao material como a dureza, a flexibilidade e a resistência ao impacto [2]. A fronteira entre as duas classes é bastante ténue, surgindo materiais que apresentam características comuns às duas; alguns autores classificam estes últimos como materiais híbridos de classe III [2].

Os materiais híbridos que apresentam como componente inorgânica a sílica são os mais estudados e aplicados em diversas áreas tecnológicas [8,11]. Devido à cinética lenta das reações de hidrólise e de condensação dos precursores inorgânicos de silício, durante o processamento do material, é possível arquitetar as suas propriedades finais como, por exemplo, o tamanho e a forma da partícula, o volume e a distribuição de tamanho de poros e a área superficial específica. Além disto, comparando com outros elementos, como o titânio, o zircônio e o alumínio, o silício apresenta uma reatividade mais reduzida, o que evita a ocorrência de reações laterais prejudiciais ao processo de preparação do material [11]. Estas características permitem a aplicação destes materiais como catalisadores, materiais adsorventes em processos de separação, transportadores de fármacos, sensores eletroquímicos, dispositivos óticos e revestimentos protetores [1-5,11].

1.2 Sílica

A sílica é constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Os átomos de silício superficiais completam o seu número de coordenação através da ligação com grupos OH, formando os grupos silanol (Si-OH). Os grupos Si-OH distribuem-se aleatoriamente na superfície da sílica e, dependendo da maneira como se encontram dispostos, podem ser classificados como: 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) [12]. A proximidade destes grupos favorece a formação de ligações por pontes de hidrogénio entre eles, conforme ilustrado na figura 1.1.

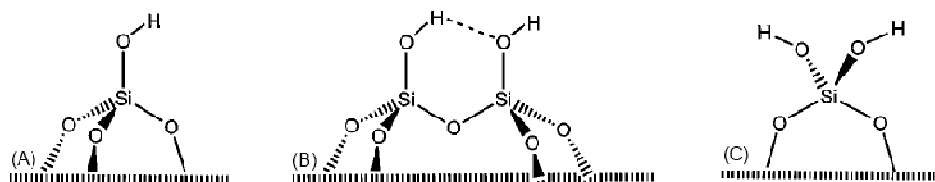


Figura 1.1 Representação esquemática dos grupos silanol do tipo (A) isolado, (B) vicinal e (C) germinal (adaptado de [12]).

A superfície da sílica exibe caráter ácido de Brønsted devido à presença dos grupos silanol. Estes, para além de conferirem propriedades polares à sílica, são responsáveis pela

sua reatividade superficial, constituindo locais de imobilização e/ou de interação eficientes com uma variedade de espécies químicas [4,13-17].

1.2.1 Método sol-gel

Na última década o método sol-gel tem sido muito utilizado na preparação de novos materiais híbridos, principalmente para aplicações em sistemas óticos onde é requerida grande homogeneidade e transparência dos materiais [18].

Duas das principais vantagens do método sol-gel são, de um modo geral, a elevada pureza e homogeneidade dos materiais inorgânicos e/ou híbridos obtidos e as temperaturas de reação moderadas necessárias, reduzindo os custos energéticos e evitando a degradação da componente orgânica (no caso dos materiais híbridos) [18]. A morfologia e o tamanho das partículas são controlados durante o processo de síntese e as características finais do material são influenciadas por vários parâmetros experimentais, tais como a concentração relativa dos reagentes, o pH, a temperatura e o tempo de reação, a natureza e a concentração dos catalisadores, entre outros [4,11,18-20]. Como desvantagens pode-se citar a toxicidade de algumas soluções orgânicas usadas e o controlo minucioso das condições experimentais de síntese, de maneira a obter-se uma elevada reprodutibilidade das propriedades finais dos materiais [11].

Devido à elevada reatividade com a água, os alcóxidos inorgânicos do tipo $ROM(OR')_3$, em que M é Si (no caso das sílicas), R' é um grupo alquila e R pode ser igual a R' ou, alternativamente, ser um grupo orgânico não hidrolisável, são os precursores mais utilizados no método sol-gel [18]. Existem diversos precursores inorgânicos de SiO_2 disponíveis comercialmente como, por exemplo, o tetraetilortossilicato (TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$, que, por hidrólise controlada, dão origem a partículas inorgânicas de SiO_2 com elevada pureza [18].

O processo sol-gel envolve duas reações: a hidrólise e a condensação. Cada grupo alcóxido (OR) do precursor inorgânico é substituído por um grupo silanol instável (Si-OH), formando um álcool em paralelo, devido ao ataque nucleófilo do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo da água, por hidrólise (equação (a) da figura 1.2) [18,19]. Dependendo da quantidade de água e de catalisador adicionados, a hidrólise pode conduzir a espécies parcialmente hidrolisadas ou totalmente hidrolisadas. Quando a água e os alcóxidos inorgânicos são imiscíveis, um solvente alcoólico (como, por exemplo, o etanol ou o metanol) deve ser adicionado, de modo a favorecer a hidrólise. Através de reações de condensação (equações (b) e (c) da figura 1.2) formam-se dímeros, trímeros lineares, tetramonómeros

cíclicos e espécies poliméricas com ligações siloxano (Si-O-Si). Quando a rede é formada com produção simultânea de água, a reação é designada por condensação aquosa (equação (b) da figura 1.2); se o subproduto for um álcool, designa-se por condensação alcoólica (equação (c) da figura 1.2).

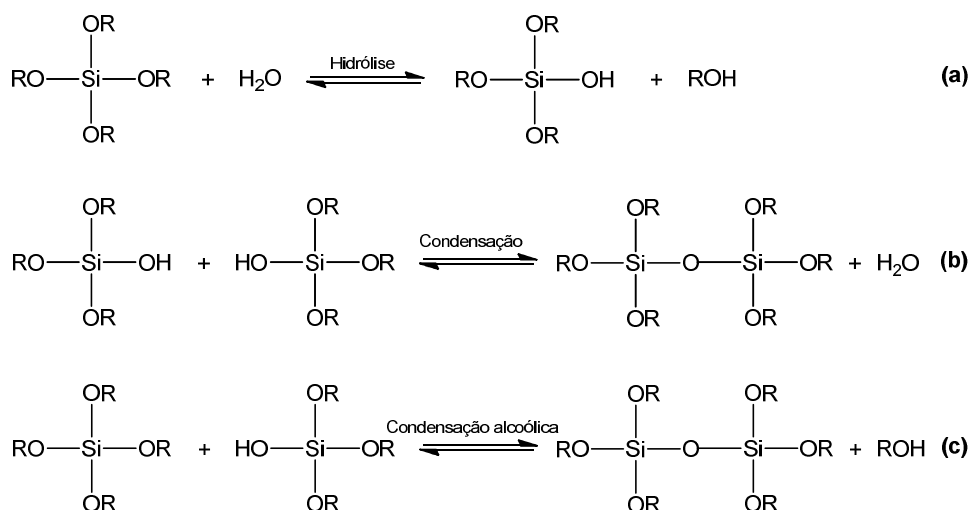


Figura 1.2 Reações de hidrólise e condensação que ocorrem durante o método sol-gel [18].

As reações de hidrólise e de condensação são bastante lentas e incompletas, por isso, é usual adicionar catalisadores ácidos ou básicos ao meio reacional [2,11,18]. A utilização de um catalisador não provoca apenas variações cinéticas nestas reações, mas também modifica a estrutura da rede tridimensional da sílica. De um modo geral, para valores reduzidos de pH obtém-se materiais com elevado grau de ramificações e estruturas poliméricas mais compactas e densas ou filmes, enquanto para valores elevados de pH produzem-se cadeias com poucas ramificações levando à formação de partículas [11,18].

As reações de hidrólise e de condensação prosseguem até atingirem o ponto de gelificação, isto é, o tempo ao fim do qual se forma a última ligação que completa a rede de SiO₂. O envelhecimento, passo seguinte à gelificação, é normalmente acompanhado por variações na estrutura e nas propriedades do material. Este pode envolver etapas de condensação, dissolução e reprecipitação dos monómeros e oligómeros, ou ainda transformações de fase [11].

1.2.2 Sílica mesoporosa

De acordo com a definição adotada pela IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) os materiais porosos podem ser classificados, consoante o

diâmetro dos poros (d) que os constituem, em: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm) [14,21,22].

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* anunciaram a descoberta de uma nova família de materiais mesoporosos constituídos por silicatos ou aluminossilicatos, a qual foi designada por M41S [13,20,22]. Estes materiais possuem características particulares, tais como diâmetros de poro definidos entre 1,5 a 10 nm, distribuição de tamanho de poros regular e elevadas áreas superficiais ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volumes de poros ($\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) [13,14,20].

A facilidade em modelar a composição química, o tamanho e a morfologia do poro neste tipo de materiais, através das condições reacionais utilizadas, despoletou o desenvolvimento de novas metodologias de síntese. Dependendo dos componentes iniciais e das condições de síntese, podem ser obtidas sílicas mesoporosas com diferentes estruturas ordenadas: com estrutura hexagonal (denominada MCM-41), cúbica (denominada MCM-48) e lamelar (denominada MCM-50) [13,14]. Na figura 1.3 apresentam-se os esquemas representativos dessas estruturas. Além das M41S, também foram desenvolvidas outras famílias de sílicas mesoporosas, tais como as SBA-15 [22,23].

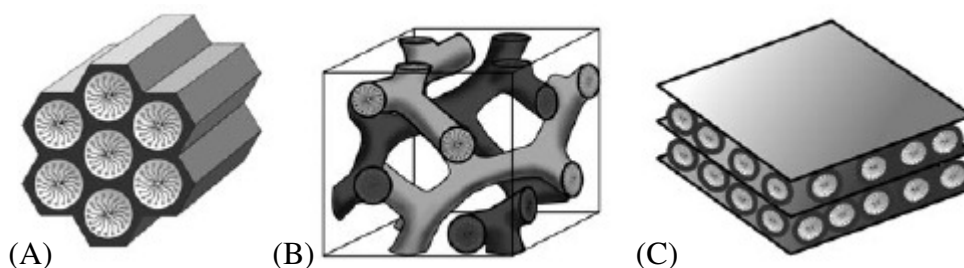


Figura 1.3 Representação esquemática das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S: (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50 (reproduzido de [13]).

A utilização de diferentes agentes direcionadores de estrutura (ou moldes), além de permitir modelar a estrutura final do material, é responsável pela formação do sistema de poros dos materiais. De entre os direcionadores mais utilizados, destacam-se os agentes tensioativos (catiônicos, aniônicos e neutros), os moldes poliméricos (copolímeros em bloco, dendrímeros e látex) e os sistemas biológicos (proteínas, polissacarídeos, bactérias e vírus) [14,20]. Os agentes tensioativos anfifílicos possuem uma estrutura molecular constituída por um grupo funcional hidrofóbico (cauda apolar) e por um grupo hidrofílico (cabeça polar). Estas moléculas auto-organizam-se numa variedade de estruturas, sendo a mais simples designada por micela. As micelas associam-se dinamicamente e de forma espontânea em solução aquosa, levando à formação de grandes agregados moleculares. Fatores como o pH, a razão molar entre as partes apolar e polar, a temperatura e a carga do agente tensioativo,

fazem com que as micelas possam adotar microestruturas diferenciadas [14]. Algumas estruturas de agregados micelares são apresentadas na figura 1.4.

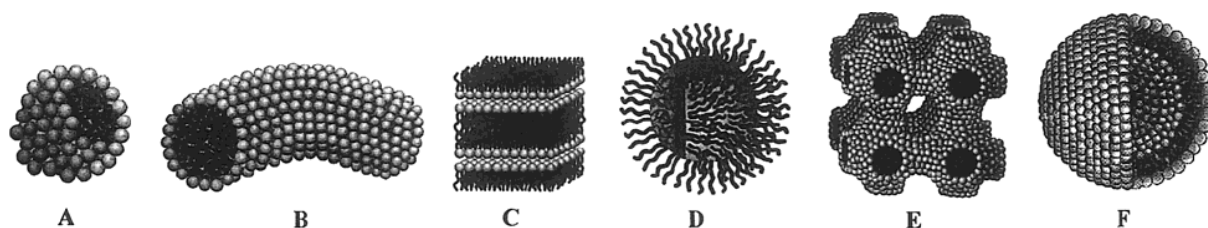


Figura 1.4 Representação esquemática de agregados micelares com microestrutura (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica) e (F) lipossomas (reproduzido de [14]).

A manipulação das condições de síntese também permite obter sílicas mesoporosas com tamanhos nanométricos. A síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas é baseada no processo sol-gel, na presença de um agente tensioativo. O agente tensioativo, como por exemplo o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC), em solução aquosa alcalina, agrupa-se em arranjos hexagonais. Após a adição do precursor inorgânico, TEOS, as suas moléculas ao interagirem com os agregados de CTAC, sofrem polimerização na superfície destes, criando as paredes inorgânicas do material [13]. Depois da remoção do agente direcionador, por calcinação ao ar ou por solventes apropriados, o material mesoporoso, com estrutura hexagonal, é obtido [13]. Na figura 1.5 pode ser visualizado o esquema representativo do mecanismo de formação de sílica mesoporosa do tipo MCM-41, em meio alcalino.

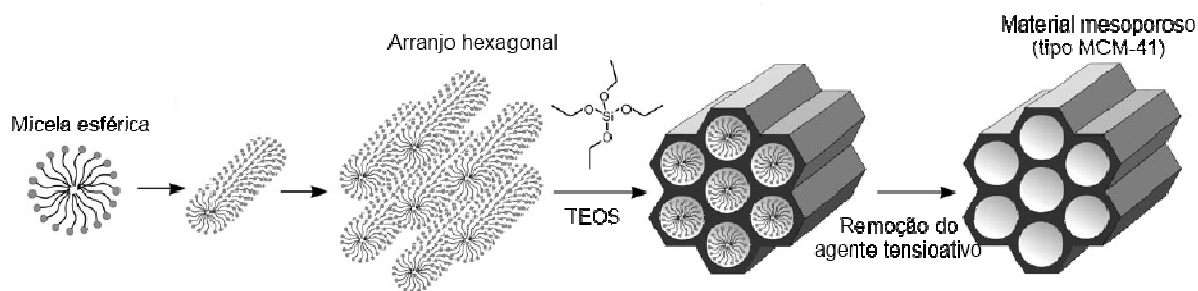


Figura 1.5 Representação esquemática do mecanismo de formação de sílica mesoporosa do tipo MCM-41, em meio alcalino (adaptado de [13]).

As dimensões, a topologia e a natureza química dos poros determinam as propriedades químicas, morfológicas, estruturais e texturais do material mesoporoso preparado [22]. Além disto, podem ser introduzidos grupos funcionais na sua superfície, poros ou canais, de modo a incorporar novas funcionalidades ou a variar as suas propriedades texturais.

Na literatura é possível encontrar um conjunto vasto de publicações que incidem especialmente sobre os diferentes métodos de preparação, de funcionalização, propriedades

físico-químicas e caracterização deste tipo de materiais [3,4,13-16]. A versatilidade destes materiais mesoporosos permite-lhes encontrar aplicação nas mais diversas áreas: catálise, adsorção, processos de separação, sistemas de transporte e disponibilização de fármacos, ou aplicações óticas [3,4,13-16,23].

1.3 Funcionalização de sílica

A inserção de novas funcionalidades na matriz inorgânica, através de reações entre grupos orgânicos e grupos silanol da sílica, tem permitido controlar e melhorar as propriedades texturais, catalíticas, óticas e elétricas do material [4].

Os métodos mais 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 (síntese direta), os grupos funcionais alcóxido dos organossilanos do tipo $(R'O)_3SiR$, onde R' é um grupo hidrolisável, normalmente um metóxilo ($-OCH_3$) ou etóxilo ($-OC_2H_5$) e R um grupo orgânico funcional, reagem diretamente com o precursor molecular de sílica, (como, por exemplo, o TEOS) durante a síntese do próprio material [13]. Na figura 1.6 apresenta-se o esquema representativo do método de modificação química de materiais mesoporosos por co-condensação.

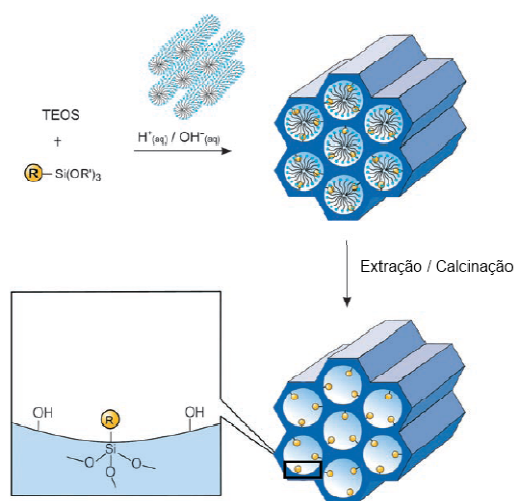


Figura 1.6 Representação esquemática do método de modificação química de materiais mesoporosos por co-condensação (adaptado de [13]).

Neste método, os materiais preparados contêm as espécies orgânicas ligadas covalentemente, dirigidas para o lado externo da superfície dos poros ou das paredes do

material. Em comparação com o método de *post-grafting*, este procedimento tem como vantagens: a ausência de bloqueio dos poros (no caso dos materiais mesoporosos), distribuição homogênea dos grupos orgânicos à superfície e/ou nos poros do material e o tempo reduzido de preparação [13,15]. Contudo, pode ocorrer uma perda significativa da ordem estrutural do material, devido ao aumento da concentração dos organossilanos [13]. Além disso, a remoção do agente tensioativo, no caso das sílicas mesoporosas, não deve ser realizada por calcinação, uma vez que pode levar à degradação da componente orgânica do organossilano.

O método de *post-grafting* (síntese indireta) envolve a modificação do material após a sua preparação [13]. Na figura 1.7 pode ser visualizado um esquema representativo do método de modificação química de materiais mesoporosos por *post-grafting*.

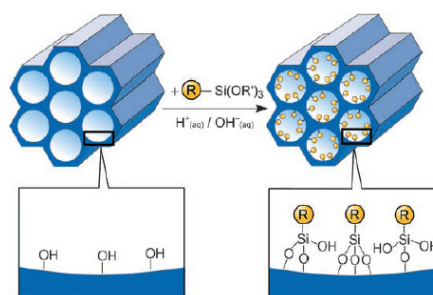


Figura 1.7 Representação esquemática do método de modificação química de materiais mesoporosos por *post-grafting* (adaptado de [13]).

Este processo ocorre por reações de silanização entre organossilanos do tipo $(R'O)_3SiR$, clorossilanos $ClSiR_3$ ou silazanos $HN(SiR_3)_3$ e os grupos silanol reativos livres, isolados ou geminais, existentes na superfície da sílica após a sua preparação [13]. Dependendo do volume e da capacidade de ocupação do grupo orgânico R, a porosidade do material pode diminuir, sem, no entanto, alterar a estrutura e a estabilidade hidrotérmica do material modificado quimicamente [13]. Todavia, este método tem como desvantagem o difícil controlo da percentagem de grupos orgânicos distribuídos ao longo da superfície do material (no caso dos materiais mesoporosos, os grupos orgânicos podem ficar retidos na entrada dos poros), assim como a não uniformidade da sua distribuição [13].

1.4 Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares inorgânicos baseados em ligações metal-oxigénio [9,17]. Estes aniões são formados a partir de sub-unidades MO_x

(onde $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$ ou Ta) [9,24] octaédricas (as mais frequentes), bipiramidais pentagonais ou piramidais quadrangulares [25,26]. Em cada sub-unidade, o átomo M é rodeado por átomos de oxigénio, constituindo um poliedro de coordenação MO_x , tipicamente octaedros MO_6 , os quais podem partilhar vértices, arestas ou menos frequentemente faces [25].

Os POMs são divididos em duas classes principais: os isopolianióes (IPAs) e os heteropolianióes (HPAs). Os IPAs, com fórmula molecular $[\text{M}_x\text{O}_y]^{m-}$, são constituídos apenas por dois tipos de elementos, oxigénio e o elemento metálico, onde $M = \text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$ (ou menos frequentemente Nb^{5+} e Ta^{5+}) [25,27]. No caso dos HPAs, com fórmula molecular $[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$, para além do oxigénio e do metal, estes possuem um heteroátomo X [25]. O metal M , também designado por átomo adenda, encontra-se no seu estado de oxidação mais elevado, com configuração eletrónica d^0 ou d^1 . Os heteroátomos podem ser classificados como primários ou secundários; os heteroátomos primários (ou centrais) são considerados fundamentais na estrutura completa do HPA, e a sua remoção implica a destruição do anião, enquanto os heteroátomos secundários (ou periféricos) não são essenciais para a manutenção da estrutura do HPA, podendo ser removidos e levando à formação de outra espécie aniônica estável [25,27]. Existe uma grande quantidade de elementos que podem desempenhar a função de heteroátomos em heteropolianióes, nomeadamente: os não-metais (P^{5+}), os semi-metais (B^{3+} e Si^{4+}), os metais de transição (Co^{2+} e Fe^{3+}) e os metais do bloco p (Al^{3+}) [27].

A nomenclatura dos POMs adotada pela IUPAC é bastante complexa e dela resultam nomes de compostos muito grandes, pouco práticos e que raramente são usados. O sistema de nomenclatura mais utilizado trata os POMs como compostos de coordenação [28]. No caso dos HPAs, o heteroátomo é considerado como o átomo central de um complexo de coordenação, e os átomos adenda (M) como ligandos. Por convenção, nas fórmulas de estrutura dos HPAs, coloca-se o heteroátomo antes dos átomos adenda. Por exemplo, no caso do anião fosfomolibdato, este deve ser apresentado como $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Os átomos de oxigénio presentes nos POMs podem ser classificados de acordo com a posição que ocupam na estrutura [26,27]: um átomo de oxigénio ligado ao heteroátomo (no caso dos heteropolianióes) designa-se por O_a , os átomos que partilham um vértice ou uma aresta classificam-se como O_b e O_c , respetivamente, e um átomo de oxigénio não partilhado (oxigénio terminal) designa-se por O_d . As posições relativas dos diferentes tipos de átomos de oxigénio presentes em POMs são apresentadas esquematicamente na figura 1.8, usando o anião de Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ como exemplo.

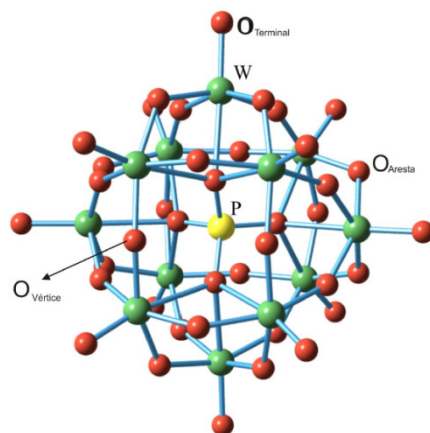


Figura 1.8 Representação esquemática da estrutura do anião de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e respectiva designação dos tipos de oxigénio existentes em POMs. Legenda: $O_b = O_{vértice}$, $O_c = O_{aresta}$ e $O_d = O_{terminal}$.

A grande diversidade de estruturas e o elevado número de elementos que podem constituir os POMs levam a que estes tenham aplicações numa grande variedade de áreas, como na catálise, na medicina, na bioquímica, na química analítica, na ótica, entre outras [17,25,29,30].

Entre os polioxometalatos mais estudados estão incluídos os aniões Keggin e seus derivados, sendo este tipo de compostos utilizados neste trabalho.

1.4.1 Heteropolianiões do tipo Keggin

A estrutura do anião Keggin consiste num HPA cuja fórmula geral é representada por $[XM_{12}O_{40}]^{p-}$ (para simplificação serão designados abreviadamente por XM_{12}) [25]. Este é constituído por um tetraedro central XO_4 rodeado por doze octaedros MO_6 que podem ser divididos em quatro grupos de três unidades octaédricas M_3O_{13} [25]. Os grupos M_3O_{13} ligam-se através de átomos de oxigénio partilhados entre si em vértices e através do tetraedro central XO_4 [25]. As estruturas do anião Keggin e o grupo M_3O_{13} podem ser visualizadas na figura 1.9.

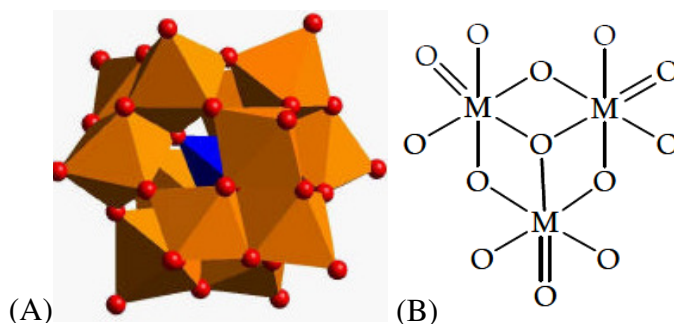


Figura 1.9 Representação esquemática (A) da estrutura do anião Keggin $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{p-}$, em que M se encontra no centro dos octaedros laranja, X no centro do tetraedro azul, e o oxigénio é representado por círculos vermelhos e (B) do grupo M_3O_{13} .

O anião Keggin apresenta diferentes isómeros geométricos (α , β , γ , δ e ϵ), denominados por isómeros de Baker-Figgis, sendo o mais estudado o isómero α , no qual todos os centros metálicos são equivalentes [25].

Os aniões Keggin, através de hidrólise alcalina controlada, podem formar espécies lacunares por remoção de um ou mais grupos MO^{4+} (em que o átomo de oxigénio é um oxigénio terminal) [25]. São conhecidos diversos compostos monolacunares, cuja fórmula geral é representada por $\alpha\text{-}[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(p+4)-}$ (designados por XM_{11} para simplificação), onde $\text{X} = \text{P}^{5+}$, As^{5+} , Ge^{4+} , Si^{4+} e B^{3+} , os quais são facilmente isolados das respetivas soluções aquosas na forma de sais de sódio, potássio, tetrabutil amónio, entre outros [25]. O anião monolacunar pode coordenar a catiões metálicos de forma tetra- ou pentadentada, devido à presença na lacuna de cinco átomos de oxigénio potencialmente coordenantes [25]. Catiões metálicos de maiores dimensões como, por exemplo, os catiões lantanídeo, ligam-se preferencialmente a duas unidades lacunares formando complexos em que o metal coordena através de oito ligações (quatro com cada unidade lacunar) [25,27].

Em 1971, surgiu a primeira publicação de lantanopolioxometalatos do tipo Keggin por Peacock e Weakley [31]. Estes autores descreveram a síntese e a estrutura cristalina de heteropolianiões com formula molecular $[\text{Ln}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{b-}$ (designados por $\text{Ln}(\text{XM}_{11})_2$) onde $\text{X} = \text{P}^{5+}$ e $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$, Ce^{4+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} ou $\text{X} = \text{Si}^{4+}$ e $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$, Ce^{4+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Ho^{3+} . Os dois aniões monolacunares são considerados como ligandos e ligam-se de forma tetradentada ao catião lantanídeo através dos quatro oxigénios presentes nas respetivas lacunas, dando ao catião uma geometria de coordenação ligeiramente antiprismática quadrada [27].

Atualmente, vários catiões lantanídeo trivalentes e alguns tetravalentes (Ce^{4+} e Tb^{4+}) foram incorporados em HPAs do tipo $\text{Ln}(\text{XM}_{11})_2$, onde $\text{M} = \text{W}^{6+}$ e $\text{X} = \text{P}^{5+}$, As^{5+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , B^{3+} , Ga^{3+} e Cu^{2+} ou $\text{M} = \text{Mo}^{6+}$ e $\text{X} = \text{P}^{5+}$, As^{5+} , Ge^{4+} e Si^{4+} [29,32]. Na figura 1.10 pode ser visualizada uma ilustração do HPA do tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$, onde o catião lantanídeo encontra-se no centro da estrutura, ligado a duas unidades monolacunares [29].

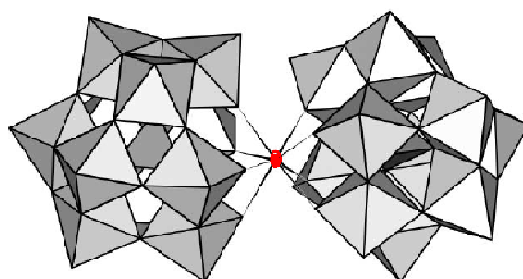


Figura 1.10 Representação esquemática da estrutura do heteropolianião do tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$: duas unidades monolacunares ligadas a um catião lantanídeo (a vermelho) (reproduzido de [29]).

1.5 Fotocromismo

Algumas moléculas quando irradiadas com luz ultravioleta alteram a sua cor de um modo reversível. Este fenómeno, designado por fotocromismo, foi descoberto no século XIX mas só nos últimos anos é que despertou o interesse da comunidade científica devido às suas potenciais aplicações em dispositivos e memórias óticas e em sensores químicos [1]. O termo fotocromismo designa a transformação química reversível entre duas espécies com diferentes espectros de absorção promovida, pelo menos numa direção, por radiação eletromagnética, geralmente ultravioleta e visível [33].

Existem vários tipos de compostos fotocromicos que incluem moléculas orgânicas, tais como naftopiranos, espirooxazinas, espiropiranos, diariletenos e fulgidas, polímeros e óxidos inorgânicos; dentro deste último tipo de compostos destacam-se os heteropolianióes do tipo $[XM_{12}O_{40}]^{p-}$ onde $X = Si$ e $M = W$ ou $X = P$ e $M = W$ e Mo e do tipo $[XM_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$ onde $X = Si$ e $M = W$ ou $X = P$ e $M = W$ [1-4,8-10,20,33-42].

1.5.1 Fotocromismo em heteropolianióes do tipo $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ onde $M = Mo^{6+}$ ou W^{6+}

De um modo geral, os espectros eletrónicos dos aniões do tipo Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (designado por PW_{12} para simplificação) e $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (designado por PMo_{12} para simplificação), apresentam duas bandas eletrónicas na região do ultravioleta. Uma destas bandas é atribuída a transições de transferência de carga ligando-metal, $O_b \rightarrow M$ ou $O_c \rightarrow M$, sendo O_b e O_c os átomos de oxigénio de octaedros que partilham arestas e vértices, respetivamente. Em solução aquosa, esta banda aparece a aproximadamente $\lambda = 229$ nm para o PMo_{12} e a $\lambda = 260$ nm para o PW_{12} . A segunda banda é observada, em ambos os heteropolianióes, no limite inferior do ultravioleta, a $\lambda = 208$ nm, e corresponde à transferência de carga dos átomos de oxigénio terminal para o catião metálico, $O_d \rightarrow M$ [35].

Os heteropolianióes PM_{12} (onde $M = W^{6+}$ e Mo^{6+}) e os seus derivados podem ser reduzidos fotoquimicamente, levando à formação de espécies coloridas de valência mista, sem perderem, no entanto, a sua estrutura e integridade [1-4,8-10].

No seu estado normal ($M = W^{6+}$ e Mo^{6+}), os catiões metálicos apresentam configuração eletrónica d^0 , uma vez que se encontram no seu estado de oxidação mais elevado. Quando os heteropolianióes são irradiados com luz ultravioleta, os eletrões dos níveis eletrónicos de mais baixa energia, os quais estão presentes nas orbitais 2p do átomo de oxigénio, são promovidos/excitados para os níveis eletrónicos de energia mais elevada, isto é, para as orbitais d antiligantes do catião metálico [40,41]. Como consequência, os catiões metálicos passam de configuração eletrónica d^0 a d^1 . Os eletrões presentes nas orbitais d

antiligantes facilitam a absorção de radiação eletromagnética na região do visível através de transições d-d dos catiões metálicos Mo^{5+} e/ou de transições de transferência de carga metal-metal (TCMM) das espécies $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, sendo estas transições responsáveis pela coloração do material [40].

O processo fotocromico, proposto por Yamase *et al* [40], encontra-se descrito seguidamente, e é normalmente adequado a materiais híbridos constituídos por heteropolianiões do tipo Keggin e compostos orgânicos com grupos amina. Após a formação da ligação, por pontes de hidrogénio, entre o oxigénio O_b e um dos hidrogénios do grupo amina da molécula orgânica, as transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{M}$ induzem a deslocação de outro protão, do grupo amina, para o oxigénio O_t do octaedro MO_6 . Este protão interatua com os eletrões das orbitais d antiligantes do catião metálico. Entretanto, a lacuna deixada no átomo de oxigénio O_t pelos eletrões, como resultado da transição de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{M}$, interatua com os eletrões não-ligantes do átomo de azoto, formando assim um complexo de transferência de carga. Este resulta na separação de eletrões e lacunas produzidos pelas transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{M}$ no heteropolianião, o que leva à estabilização do estado de coloração do material. Na figura 1.11 encontra-se uma representação esquemática do mecanismo de formação do complexo de transferência de carga entre o heteropolianião PMo_{12} e um composto com grupo amina.

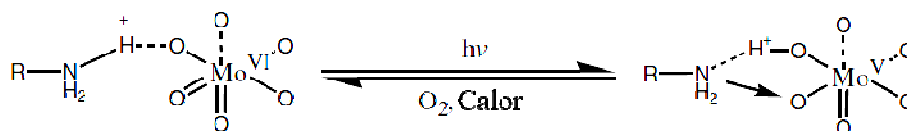


Figura 1.11 Representação esquemática do mecanismo de formação do complexo de transferência de carga entre o heteropolianião PMo_{12} e um composto com grupo amina (adaptado de [41]).

Os produtos resultantes do processo fotocromico podem variar de acordo com as moléculas a que os HPAs estão associados [40]. Atualmente, já se verificou fotocromismo de HPAs do tipo Keggin em filmes de sílica mesoporosa funcionalizados com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), polímeros, moléculas orgânicas com grupos amina e com sistemas π deslocalizados, entre outros [6,17,34-39,42].

Quando os materiais coloridos (catiões metálicos no estado reduzido) são colocados num ambiente escuro e arejado, na maioria dos casos, eles retornam à sua cor original (catiões metálicos no estado oxidado), podendo voltar novamente ao estado colorido por ação da luz ultravioleta. O processo de descoloração/branqueamento destes materiais ocorre quando o

catião metálico M^{5+} é oxidado pela transferência do elétron das orbitais d antiligantes para orbitais do oxigênio, podendo este processo ser acelerado por ação da temperatura.

CAPÍTULO 2

PROCESSAMENTO DE SUBSTRATOS TÊXTEIS

Capítulo 2. Processamento de substratos têxteis

Este capítulo tem como objetivo abordar, sucintamente, os diferentes estágios do processamento de têxteis, dando particular atenção aos processos utilizados no presente trabalho para incorporação dos nanomateriais fotocromáticos.

2.1 Fibras têxteis

Desde os tempos mais primórdios, o vestuário é utilizado, não só de maneira a proteger e isolar o Homem contra as diferentes condições climáticas, mas também como forma de identidade, expressão e comunicação na sociedade.

Nas últimas décadas, as inovações introduzidas nas fibras têxteis combinando diferentes ciências e domínios tecnológicos, têm como resultado a criação de fibras de elevado desempenho, oferecendo grandes benefícios para o consumidor em relação às fibras convencionais. Os novos métodos de produção de fibras permitem incorporar, mudar e/ou acrescentar diferentes propriedades, de modo a obterem-se materiais têxteis com uma maior gama de funcionalidades e aplicações. A incorporação de funcionalidades nos materiais fibrosos pode ocorrer nos estágios de produção da fibra, fio ou acabamento, oferecendo funções como, por exemplo, termorregulação, controlo da humidade, propriedades antimicrobianas, anti-odor, hidratantes, fotocromáticas e de retardância à chama [43-46].

As fibras podem ser classificadas, quanto à sua origem, em fibras naturais e não naturais. As fibras têxteis naturais (animais, vegetais e minerais) são produzidas pela natureza, enquanto as fibras de origem não natural, são produzidas por processos industriais. Dentro deste último grupo, encontram-se as fibras produzidas a partir de matéria-prima de origem natural (artificiais ou regeneradas), as fibras produzidas a partir de compostos orgânicos sintéticos (sintéticas) e ainda as fibras constituídas unicamente por matéria-prima inorgânica (inorgânicas) [47].

Uma das fibras naturais mais utilizadas é o algodão, usado como fibra têxtil há mais de 7000 anos, podendo dizer-se que está intimamente ligado à origem mais antiga do vestuário e à evolução da produção dos substratos têxteis. O algodão, além de ser constituído

maioritariamente por celulose, contém outros componentes derivados da sua origem vegetal, nomeadamente ceras, gorduras, proteínas, corantes e minerais [47].

De entre as fibras sintéticas, destacam-se aquelas à base de poliéster (PET), poliamidas (Nylon) e polipropileno (PP), por apresentem propriedades como elevada resistência mecânica e estabilidade térmica e química, sendo a fibra de PP a mais utilizada em processos têxteis devido ao seu menor ponto de fusão (165 °C) [48].

2.2 Processamento têxtil

No contexto do processamento têxtil e de confeção são consideradas as seguintes etapas: (1) produção da matéria-prima (ou fiação), (2) tecelagem e (3) beneficiamento (ou acabamento).

2.2.1 Produção da matéria-prima (ou Fiação)

A primeira etapa do processamento de substratos têxteis é a produção da matéria-prima ou fiação e tem como finalidade a obtenção de um fio (ou fibra) têxtil. Este pode ser fabricado a partir de fibras naturais, artificiais ou sintéticas. Nesta secção dar-se-á ênfase à fiação por fusão de fibras sintéticas.

Comparada com outros processos como, por exemplo, a extrusão a húmido (*wet-spinning*) ou a extrusão a seco (*dry spinning*), a fiação por fusão (*melt-spinning*) despertou um interesse significativo nas últimas décadas devido à sua fácil utilização, ausência de compostos voláteis e elevada produtividade [48]. A fiação por fusão (ou extrusão por fusão) é, portanto, um dos processos mais conhecidos de produção de fibras sintéticas. A figura 2.1 mostra uma representação esquemática deste processo.

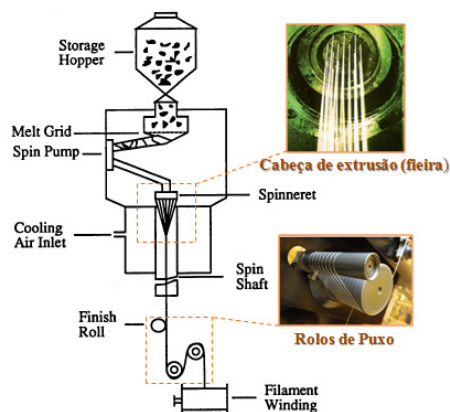


Figura 2.1 Representação esquemática de uma extrusora de fibras por fusão (*melt-spinning*).

A fiação por fusão consiste em fundir um determinado polímero numa extrusora, conduzindo-o através de linhas de distribuição até à fieira (ou cabeça de extrusão), com o auxílio de bombas doseadoras que garantem um fluxo constante [48]. As cabeças de extrusão de fibras possuem vários orifícios, sendo constituídas por conjuntos de filtros que “purificam” e distribuem o polímero [48]. Os orifícios (geralmente mais de 200 e com diâmetros inferiores a 0,1 mm) podem adotar diferentes formas (circular, transversal, entre outras), dependendo do tipo de fibra e aplicação [48]. Após a extrusão e solidificação dos filamentos numa coluna de ar de arrefecimento, estes são estirados por três rolos (rolo de alimentação, de estiramento e de relaxação), de modo a atingir elevada orientação molecular, levando ao aumento da resistência mecânica e da estabilidade térmica das fibras obtidas [48]. Depois do estiramento, os filamentos são enrolados numa bobina e armazenados ou encaminhados diretamente para a fase posterior à produção da matéria-prima (tecelagem).

Estes equipamentos de extrusão possuem um conjunto de dispositivos mecânicos e de precisão que permitem obter estabilidade entre as quantidades de polímero extrudido e estirado [48]. Podem ser produzidos filamentos com diâmetros de poucos micrómetros onde a sua secção pode ter várias formas como, por exemplo, circular, circular oca, quadrada, entre outras.

Quanto à escolha do polímero, deve-se ter em conta a sua composição e distribuição de peso molecular para assegurar ao fundido baixa viscosidade e, ao mesmo tempo, elevada elasticidade [48]. Uma vez que o polímero apresente essas características, praticamente qualquer material pode ser convertido na forma de fibra [48].

2.2.2 Tecelagem (ou tricotaria)

No processo de tecelagem ou tricotaria os fios naturais, artificiais ou sintéticas, obtidos na etapa anterior, são transformados em tecidos ou em malhas pelos teares [47].

2.2.3 Beneficiamento

O beneficiamento têxtil compreende um conjunto de atividades, que uma vez aplicadas ao substrato têxtil, dão aos mesmos características técnicas e estéticas como, por exemplo, cor, toque e estabilidade, exigidas pelo consumidor [47]. O beneficiamento têxtil por ser dividido em [47]:

- Tratamento prévio ou preparação – nesta etapa eliminam-se as impurezas das fibras e melhora-se a estrutura química do substrato têxtil, de maneira a prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento;

- Tingimento – nesta etapa os substratos têxteis são totalmente coloridos;
- Estamparia – nesta etapa os substratos têxteis são parcialmente coloridos;
- Acabamento – nesta etapa ocorrem operações que conferem as características desejáveis ao substrato têxtil, tais como brilho, toque, impermeabilidade, retardância à chama, entre outros.

2.2.3.1 Tratamento prévio ou preparação

A modificação da superfície de fibras têxteis com a consequente alteração das suas propriedades (tintoriais, adesão, tensão superficial e hidrofiliidade) pode ser efetuada por processos físicos e químicos [47].

No trabalho em questão foram utilizados processos químicos, de modo a alterar a estrutura química e reatividade da fibra de algodão, mediante funcionalização com grupos reativos. Os processos químicos como oxidação, esterificação, eterificação, cationização, aminação, copolimerização por enxerto e modificação enzimática, quando aplicados às fibras de algodão, permitem alterar várias propriedades, tais como tingibilidade, hidrofiliidade, tensão superficial, entre outras [47].

2.2.3.2 Tingimento

O tingimento é o processo no qual um corante é aplicado a substratos têxteis, tendo como objetivo alterar a sua cor original. Atualmente estima-se que existam 2000 tipos de corantes (como, por exemplo, corantes diretos, reativos, sulfurosos, ácidos, básicos, entre outros) disponíveis para aplicação na indústria têxtil [47]. Este elevado número de corantes é consequência da diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra requer corantes com características próprias e bem definidas, e da enorme demanda de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade às fibras. Além da padronização da cor, o consumidor exige algumas características básicas no produto como o elevado grau de resistência (ou solidez) em relação à luz, à lavagem e à transpiração, mesmo após o uso prolongado do tecido [47]. De modo a garantir estas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra (corantes ou pigmentos) devem apresentar elevada afinidade, uniformidade na coloração e resistência a agentes que facultam o desbotamento.

O processo de tingimento compreende três fases: a montagem, a fixação e o tratamento final [47]. A montagem é a fase na qual o corante é transferido da solução para a superfície da fibra, podendo ser realizada por esgotamento ou por impregnação. O processo de tingimento por esgotamento (executado no presente trabalho) consiste em mergulhar o

material têxtil num banho (que contém o corante reativo ou pigmento) e garantir a sua permanência em movimento durante um determinado tempo e temperatura, até se dar o “esgotamento”. O esgotamento é alcançado quando a concentração do corante no banho passa de 100% a 0% e na fibra de 0% a 100%. Dependendo das características dos corantes/pigmentos e do tipo de substrato têxtil, na etapa de fixação, a imobilização pode ocorrer por ligação química, no caso dos corantes, ou através do aprisionamento por impedimento físico, no caso dos pigmentos [47]. A última etapa consiste na lavagem do substrato têxtil tingido com detergentes, de maneira a retirar o excesso de corante/pigmento; este processo evita que o composto corado, que não se encontra ligado às fibras, se venha a soltar no momento em que o tecido é humedecido, com a transpiração, durante o uso da roupa ou na lavagem, tingindo outros tecidos presentes no mesmo banho [47].

No processo de tingimento são utilizados vários aditivos, alguns deles com formulações à base de agentes tensioativos, que têm como função reduzir a tensão superficial.

Na tabela 2.1 encontram-se resumidos o tipo, a função e alguns exemplos dos agentes auxiliares utilizados no processo de tingimento [47].

Tabela 2.1 Agentes auxiliares utilizados no processo de tingimento (adaptado de [47])

Agente auxiliar	Função	Exemplos
Uniformizador	Evita diferentes tempos de contacto entre o corante e as fibras, uniformizando a cor pelo tecido	Nonilfenol etoxilado e ácidos gordos etoxilados
Antiespumante	Evita a formação de espuma, causada pela elevada agitação	Acrilatos e ácido cítrico
Quelante	Evita que elevadas quantidades de metais, presentes na água, precipitem os corantes ou manchem os tecidos	Emulsões de silicone e hidrocarbonetos alifáticos
Ajustador de pH	Ajusta a solução ao pH necessário para que ocorra a reação fibra/corante	Carbonato de sódio e hidróxido de sódio
Eletrólito	Ajuda na reação fibra/corante, aumentando a força iónica do meio	Cloreto de sódio e sulfato de sódio
Igualizador	Evita o tingimento muito rápido das partes mais expostas ao corante, uniformizando a coloração	Éteres poliglicólicos e naftaleno
Dispersante	Dispersa corantes não solúveis em água	Tensioativos em geral

2.2.3.3 Estamparia

A estamparia em tela ou estamparia em quadros é o beneficiamento têxtil que permite a aplicação de um padrão ou um desenho num tecido/malha, por passagem de uma pasta através dos orifícios de uma tela [47].

Atualmente, são utilizadas telas com fios de Nylon e poliéster devido ao seu custo reduzido, boa resistência e possibilidade de variação da sua espessura [47]. As telas são produzidas com fios de monofilamento a fim de proporcionar uma menor retenção da pasta de estamparia e facilitar a sua lavagem. A “abertura da malha”, isto é, o diâmetro dos orifícios a serem escolhidos depende do tipo de desenho a ser estampado e do tipo de substrato têxtil. De um modo geral, as partes da tela onde a pasta não deve ser aplicada são vedadas por um papel ou por uma tinta composta por uma substância que permite o fecho dos orifícios [47].

O processo de estamparia é iniciado com a elaboração da pasta de estampar, na qual o pigmento (ou o corante) e os produtos auxiliares (como, por exemplo, ligantes, fixadores, espessantes e amaciantes) são misturados. Depois de preparada, a pasta é colocada sobre a tela e com a ajuda de um rodo magnético, é espalhada passando pelos orifícios desta, deixando o motivo impresso no substrato têxtil. Após a impressão dos motivos, são utilizados processos térmicos (termofixação ou vaporização) para a fixação das estampas.

As estampagens com pigmento apresentam excelente resistência à luz. A solidez à lavagem e à fricção vai depender exclusivamente das características químicas do ligante e não do pigmento [47].

Na tabela 2.2 encontram-se resumidos o tipo, a função e alguns exemplos dos agentes auxiliares utilizados no processo de estamparia [47].

Tabela 2.2 Agentes auxiliares utilizados no processo de estamparia (adaptado de [47])

Agente auxiliar	Função	Exemplos
Espessante	Atribui viscosidade à pasta, impedindo a sua migração para outras regiões do substrato	Alginato, carboximetilcelulose, polímeros acrílicos e hidroxietilcelulose
Corante ou pigmento	Confere cor ao substrato têxtil	Vários
Dispersante	Dispersa os corantes ou pigmentos insolúveis na pasta	Nonilfenol etoxilado
Emulsionador	Auxilia a obtenção de elevadas viscosidades, desde que se tenha solventes orgânicos na formulação	Nonilfenol etoxilado
Ligante	Facilita a adesão dos pigmentos (que não têm afinidade com a fibra) por polimerização	Polímeros estireno-butadieno
Ajustador de pH	Permite o ajuste do pH ideal da reação corante/fibra ou da polimerização do ligante/pigmento	Carbonato de sódio, hidróxido de amônio e trietanolamina
Antiespumante	Evita a formação de espuma e de bolhas na preparação da pasta e na impressão	Emulsões de silicones e hidrocarbonetos alifáticos
Amaciador	Melhora o toque final das estampas feitas com pigmento	Emulsões de silicones

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Capítulo 3. Técnicas de caracterização

Neste capítulo apresentam-se sumariamente os princípios básicos das técnicas utilizadas na caracterização dos nanomateriais preparados: espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia vibracional Raman, microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de Raios-X (SEM-EDS), isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C, espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância e colorimetria.

3.1 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) baseia-se no efeito fotoelétrico (figura 3.1); a utilização de Raios-X, como radiação incidente ($h\nu$), permite a extração de elétrons de níveis não periféricos, cuja energia de ligação (E) depende da distribuição eletrônica do átomo envolvido e da ligação química em que o átomo participa. Após a ejeção do fotoelétrão, este é emitido com uma determinada energia cinética (E_c) [49,50].

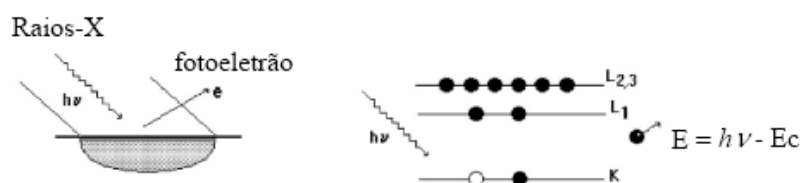


Figura 3.1 Representação esquemática do efeito fotoelétrico [50].

A informação sobre a composição superficial da amostra é obtida através da área integrada da banda correspondente a cada elemento, que é proporcional ao número de átomos desse elemento na região analisada. As energias de ligação também permitem avaliar o número de oxidação e a vizinhança química dos elementos [49].

3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada

A espectroscopia de infravermelho permite a identificação de grupos funcionais e ligações em compostos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica baseia-se em transições vibracionais induzidas pela radiação eletromagnética na região do infravermelho.

Quando a frequência dos movimentos vibratórios dos átomos iguala a frequência da radiação infravermelha incidente, a molécula absorve a radiação e a energia associada é convertida em movimentos vibracionais característicos de cada grupo funcional, criando assim uma “impressão digital” da molécula. No entanto, isto só é possível se ocorrer a alteração do momento dipolar da molécula; caso contrário, a radiação infravermelha não é absorvida e o modo vibracional diz-se inativo [22].

Existem vários modos de obtenção dos espectros de infravermelho, entre os quais se destaca o modo de ATR (do inglês, *Attenuated total reflectance*, ATR). A FTIR-ATR é uma técnica não destrutiva muito útil para obter espectros de amostras sem tratamento como, por exemplo, revestimentos, filmes e têxteis [22].

Genericamente os espectros de FTIR-ATR das sílicas, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , apresentam os seguintes modos vibracionais: as bandas situadas a 1090 e a 799 cm^{-1} são associadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico, respetivamente, das ligações Si-O-Si, a banda localizada a 963 cm^{-1} é referente às vibrações de alongamento Si-OH e Si-O⁻, a banda centrada a 3440 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento da ligação O-H dos grupos silanol e da água adsorvida fisicamente à superfície do material e, por fim, a banda situada a 1633 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação da ligação H-O-H da água adsorvida fisicamente [16,23].

O espectro de infravermelho típico dos heteropolianióes do tipo Keggin apresenta os seguintes modos vibracionais: as bandas localizadas entre 1089 e 1032 cm^{-1} são características das vibrações de alongamento assimétrico P-O_a, a banda situada a 961 cm^{-1} é referente à vibração de alongamento assimétrico Mo-O_d e as bandas localizadas entre 880 e 700 cm^{-1} são associadas às vibrações de alongamento assimétrico Mo-O_b-Mo e Mo-O_c-Mo, respetivamente [6,30,36,37].

3.3 Espectroscopia vibracional Raman

A espectroscopia vibracional Raman também é baseada no movimento vibratório dos átomos das moléculas. Na espectroscopia de Raman, a radiação eletromagnética monocromática interatua com as moléculas do material por difusão (também designada por espalhamento), podendo ocorrer: *difusão de Rayleigh* (não tem efeito no Raman), *difusão de Stokes* ou *difusão Anti-Stokes* [22].

Quando a radiação monocromática incide na amostra, a maior parte dos fótons são absorvidos ou reemitidos elasticamente. No entanto, uma quantidade muito pequena pode interagir com os níveis de energia vibracional e/ou rotacional das moléculas e assim, perder (ou ganhar) energia. Estes fótons têm uma frequência ligeiramente inferior (ou superior) à frequência da radiação incidente e a diferença de energia (ΔE , também designado por desvio de Raman) corresponde a um modo preciso de vibração molecular [22].

Na *difusão de Rayleigh* (espalhamento de luz elástica), a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula, de tal modo que as frequências da radiação incidente e espalhada são as mesmas. O efeito Raman (*difusão de Stokes* e *difusão Anti-Stokes*) consiste na colisão não-elástica entre o fóton incidente e a molécula, com a consequente alteração dos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. Pela lei de conservação de energia isto significa que as energias dos fótons incidentes e espalhados serão diferentes, isto é, $\nu_{\text{incidente}} \neq \nu_{\text{espalhada}}$. Se a molécula absorve energia, ΔE é positiva, $\nu_{\text{incidente}} > \nu_{\text{espalhada}}$ (*difusão de Stokes*). Se a molécula perde energia, ΔE é negativa, $\nu_{\text{incidente}} < \nu_{\text{espalhada}}$ (*difusão de Anti-Stokes*).

Esta técnica é importante para o trabalho aqui desenvolvido, uma vez que permite a visualização clara das bandas dos heteropolianíons sem interferência das bandas vibracionais das sílicas, tal como acontece nos espectros de FTIR-ATR.

Um espectro vibracional Raman típico dos heteropolianíons do tipo Keggin apresenta bandas localizadas a 988, 971, 876, 608 e a 240 cm^{-1} referentes às vibrações de alongamento simétrico e assimétrico Mo-O_d, alongamento assimétrico Mo-O_b-Mo, alongamento simétrico Mo-Oc-Mo e alongamento simétrico M-O_a, respetivamente [39].

3.4 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de Raios-X

A microscopia eletrônica de varrimento (do inglês, *Scanning electronic microscopy*, SEM) permite obter informação sobre a morfologia e topografia dos materiais assim como sobre o tamanho de partícula.

A interação entre o feixe de elétrons, produzido no topo do microscópio, e a superfície do material em estudo produz elétrons emitidos (ou secundários), Raios-X, elétrons retrodifundidos e elétrons Auger, sendo os sinais mais importantes na formação das imagens de SEM fornecidos pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodifundidos, uma vez que estes interatuam com a zona superficial do material.

As técnicas de microanálise mais utilizadas são baseadas na detecção de Raios-X como, por exemplo, a espectrometria de dispersão de energia (do inglês, *Energy dispersive X-Ray spectroscopy*, EDS) e a espectrometria de Raios-X de dispersão de comprimento de onda. Os Raios-X emitidos pelas amostras permitem obter informações qualitativas e quantitativas, avaliando, por exemplo, a composição química e homogeneidade do material em estudo.

De um modo geral, as amostras estudadas devem ser condutoras, caso contrário darão origem a efeitos de carga, com consequente perda da definição das imagens obtidas por SEM. No entanto, materiais não condutores como, por exemplo, as sílicas, também podem ser analisados; antes da análise de SEM, é necessário uma deposição, à superfície das amostras, de uma fina camada de um material condutor (por exemplo, ouro-paládio) [22]. A utilização de fita de carbono, não só permite melhorar a condutividade da amostra em estudo, como permite a sua fixação a um suporte metálico [22].

3.5 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C

Esta técnica de caracterização é utilizada para avaliar as propriedades texturais dos materiais porosos, permitindo o conhecimento do diâmetro, volume e distribuição de tamanho de poros e da área superficial específica.

Segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados, de acordo com o seu tamanho d (diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda) em: microporos ($L < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm) [14,21]. A base desta classificação é que a cada grupo corresponde um comportamento característico na adsorção [21].

Quando um gás (ou vapor) entra em contacto com um sólido previamente desgaseificado, parte dele desloca-se e acumula-se junto da superfície do sólido originando

uma interface sólido-gás, fenómeno designado por adsorção. Num sistema heterogéneo de dois ou mais componentes, a fase sólida é denominada por adsorvente, a fase gasosa por adsorvível e a interface ou fase adsorvida é designada por adsorvato [51].

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorvato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre $p = 0$ e $p = p^0$ (pressão de saturação do adsorvível à temperatura de adsorção e à qual passa ao estado líquido independentemente da presença do adsorvente) [21].

A forma da isotérmica pode variar significativamente com a natureza do adsorvato e do adsorvente. As isotérmicas podem ser agrupadas em seis tipos, segundo a classificação de BDDT (do inglês, *Brunauer, Deming, Deming e Teller* – BDDT), apresentados na figura 3.2. De um modo geral, em todas as isotérmicas ocorre um aumento gradual da quantidade de vapor adsorvido, à medida que a sua pressão parcial aumenta [51]. A cada tipo de isotérmica está associado um determinado mecanismo de adsorção.

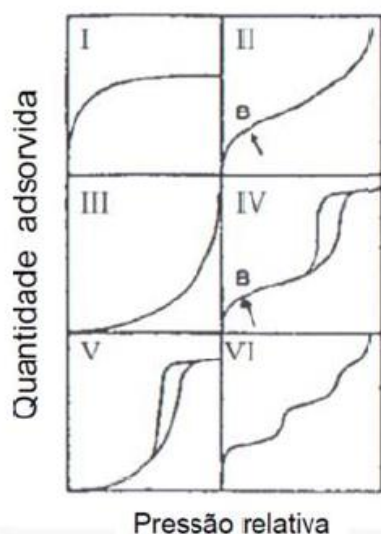


Figura 3.2 Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção (reproduzido de [21]).

As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Estas correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos (sem outros tipos de poros) e com áreas geométricas desprezáveis, como é o caso dos zeólitos e de muitos carvões ativados. As isotérmicas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas e podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou mesoporosos, em que a geometria dos poros não permite a existência de condensação capilar (mesoporos tipo fenda entre placas paralelas). As isotérmicas dos tipos IV e V apresentam um patamar bem

definido a pressões relativas altas, indicando a ocorrência de condensação capilar. Estas isotérmicas observam-se em sólidos com mesoporos com uma geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões inferiores à unidade como, por exemplo, em poros cilíndricos, cónicos, em forma de tinteiro, entre outros. Por fim, as isotérmicas do tipo VI (em degraus), ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada [21].

A determinação da área superficial é geralmente calculada pela equação de BET (do inglês, *Brunauer, Emmet e Teller* – BET). O modelo, que se aplica numa gama restrita de pressões relativas (tipicamente no intervalo $0,05 < p/p^0 < 0,30$), permite calcular a área específica a partir da seguinte expressão [21,22]:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N_a a_m \quad (3.1)$$

onde n_m^a corresponde à capacidade da monocamada (mol g^{-1}), N_a é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m representa a área ocupada por uma molécula de adsorvível ($a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ para o azoto) [21,22].

O volume de microporos ($V_{\mu\text{poros}}$), bem como a área específica externa ($S_{\neq\mu\text{poros}}$) podem ser determinados por métodos empíricos que se baseiam numa comparação entre a isotérmica experimental e isotérmicas padrão obtidas em sólidos não porosos. Um método conveniente para detetar desvios entre o sólido em estudo e o padrão não poroso consiste em traçar a curva-t. Este método consiste em comparar a isotérmica experimental com a respetiva isotérmica padrão. Para isso, representa-se graficamente a quantidade adsorvida (n_a) em função de t [21,22]:

$$t = \frac{n_a}{n_m^a} \sigma \quad (3.2)$$

onde t é a espessura média do filme adsorvido, n_a/n_m^a corresponde ao número médio de camadas monomoleculares e σ representa a espessura de uma monocamada ($\sigma = 0,354 \text{ nm}$ para o azoto a -196°C) [21,22].

O volume total de poros (V_{poros}) é obtido pela quantidade de azoto adsorvida à pressão relativa $p/p^0 \sim 0,95-0,99$, podendo ser expresso como volume de gás adsorvido ou como volume de líquido adsorvido a partir da seguinte equação [21,22]:

$$V_{\text{liq}} = 1,54 \times 10^{-3} V_{\text{ads}} \quad (3.3)$$

A distribuição do tamanho dos poros na região dos mesoporos pode ser obtida pelo método BJH (*Barret, Joyner e Halenda*). Este método baseia-se na equação de Kelvin, prevendo a formação de azoto líquido, no passo de condensação capilar, nos poros mais largos do material [22]. A equação expressa a relação entre a condensação de azoto nos mesoporos de um determinado tamanho, o que permite deduzir a relação entre p/p^0 e o diâmetro do poro [22]. No caso de amostras com microporos associados, o método da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density functional theory*, DFT), proporciona uma análise mais realista da distribuição de tamanhos de poros.

3.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância

A espectroscopia de ultravioleta-visível baseia-se em transições eletrónicas induzidas pela radiação eletromagnética no intervalo de 200 a 780 nm.

Em muitos compostos inorgânicos de metais de transição ocorrem processos de transferência de carga que dão origem a transições electrónicas com elevada intensidade – designadas por transições eletrónicas de transferência de carga. Os heteropolianióes do tipo Keggin são um exemplo de compostos inorgânicos onde ocorrem este tipo de transições eletrónicas já que os metais estão normalmente em números de oxidação elevados e encontram-se ligados a átomos de oxigénio que se comportam como dadores de densidade eletrónica, observando-se assim transições de transferências de carga do tipo ligando $\rightarrow$ metal.

Os espectros eletrónicos dos heteropolianióes PMo_{12} apresentam duas bandas na região do ultravioleta, não se observando bandas na região do visível. Uma destas bandas é atribuída a transições de transferência de carga ligando-metal, $\text{O}_b \rightarrow \text{M}$ ou $\text{O}_c \rightarrow \text{M}$, surgindo normalmente a $\lambda = 229$ nm, em solução aquosa. A segunda banda é observada no limite inferior do ultravioleta, a $\lambda = 208$ nm, e corresponde à transição de transferência de carga dos átomos de oxigénio terminal para o catião metálico, $\text{O}_d \rightarrow \text{M}$. Quando os heteropolianióes são reduzidos fotoquimicamente, observa-se o aparecimento de uma banda larga centrada a $\lambda = 740$ nm correspondente à transição de transferência de carga metal-metal (TCMM) das espécies $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, e de uma inflexão a $\lambda = 520$ nm, típica das transições d-d dos catiões metálicos Mo^{5+} .

Neste trabalho, a espectroscopia de ultravioleta-visível foi realizada em modo de reflectância, uma vez que as nano-sílicas fotocromáticas comportam-se como sólidos opacos.

3.7 Colorimetria

Com o objetivo de definir a cor de um objeto, de um modo quantitativo e universal eliminando a subjetividade da análise, em 1976, a CIE (do francês, *Commission Internationale l'Éclairage*, CIE) estabeleceu o sistema Lab (do inglês, *Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness*). Este considera que uma determinada 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^*) [52]. Neste trabalho, só serão analisadas as coordenadas de cor retangulares (L^* , a^* e b^*).

No espaço de cor CIELab, a componente L^* representa a luminosidade ou claridade de um objeto e é quantificada numa escala de 0 a 100, de tal modo que 0 representa o preto perfeito e o 100 o branco total ou absoluto. As componentes a^* e b^* são as coordenadas cromáticas; o eixo a^* é medido do avermelhado ($a^* > 0$) ao esverdeado ($a^* < 0$), enquanto o eixo b^* é medido do amarelado ($b^* > 0$) ao azulado ($b^* < 0$). Estas coordenadas aproximam-se de zero para as cores neutras (branco e cinza) e aumentam em magnitude para as cores mais saturadas e intensas [52].

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^* (figura 3.3).

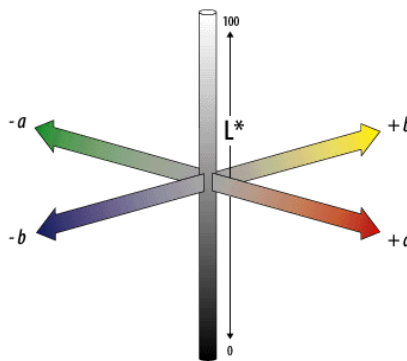


Figura 3.3 Representação esquemática do espaço de cores CIELab.

A diferença de cor entre dois estímulos (ΔE^*) como, por exemplo, a de um padrão e de uma amostra, pode ser quantificada pela distância entre as duas posições do espaço uniforme CIElab e definida pelas seguintes expressões matemáticas [52]:

$$\Delta L^* = L_{\text{amostra}}^* - L_{\text{padrão}}^* \quad (3.4)$$

$$\Delta a^* = a_{\text{amostra}}^* - a_{\text{padrão}}^* \quad (3.5)$$

$$\Delta b^* = b_{\text{amostra}}^* - b_{\text{padrão}}^* \quad (3.6)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.7)$$

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 4. Parte experimental

Neste capítulo são apresentados os reagentes, solventes e procedimentos utilizados na (i) preparação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com o organossilano cloreto de 3-trimetoxissililpropildimetiloctadecilamónio (C18), nas quais foram imobilizados heteropolianíons do tipo Keggin com propriedades fotocromicas, e (ii) na incorporação destes nanomateriais em substratos têxteis. Também são descritos os equipamentos e os procedimentos usados nas diferentes técnicas de caracterização utilizadas para avaliar/quantificar as propriedades físico-químicas dos materiais preparados.

4.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação adicional. Os reagentes trietanolamina (TEA) ($\geq 99\%$), hidróxido de sódio (NaOH) ($\geq 98\%$), ácido fosfomolibdato hidratado (PMo_{12}) e o organossilano cloreto de 3-trimetoxissililpropildimetiloctadecilamónio (C18, solução metanólica 42% (m/m)) foram adquiridos à Sigma-Aldrich. O tetraetilortossilicato (TEOS) e o cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAC, solução aquosa 25% (m/m)) foram adquiridos à Fluka. O nitrato de amónio (NH_4NO_3 , 98,5%) e o ácido clorídrico (solução aquosa 37%), ambos de qualidade para análise (*p.a.*), foram adquiridos à Merck.

Os solventes acetonitrilo (*p.a.*) e metanol (*p.a.*) foram adquiridos à Fisher Chemical, enquanto o tolueno anidro (99,8%) e o etanol absoluto (*p.a.*) foram adquiridos à Sigma Aldrich e à Merck, respetivamente. Além destes, também se utilizou água ultra-pura Millipore (com uma resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).

Os agentes auxiliares utilizados na elaboração da pasta de estamaria (Acraconz BN, Emulsionadores WN e VA 02, Acramin RG, Acramin MPG, Acramin ML 200%) e os substratos têxteis (tecido e malha de algodão) foram fornecidos gentilmente pelo CITEVE, não tendo origem devidamente discriminada.

O detergente padrão *SDC ECE Phosphate reference* (*p.a.*) foi adquirido à SDC Enterprises Limited.

4.2 Instrumentação e procedimentos utilizados na caracterização das nano-sílicas fotocromáticas e dos substratos têxteis funcionais

A análise elementar de carbono e silício e a determinação de molibdénio por espectrometria de emissão atómica com indução de plasma acoplado (AES-ICP) foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, em Lisboa.

Os espectros de XPS foram adquiridos no Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica da Facultad de Ciencias da Universidad de Cádiz, em Espanha, num espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD, com radiação Al K α monocromática (1486,6 eV) e fonte de Raios-X operada a 150 W, com a colaboração da Professora Doutora Ginesa Blanco. Algumas das amostras foram analisadas em forma de pastilha e outras na forma de pó. Para correção de eventuais desvios, devidos a efeitos de carga, a banda de C 1s do carbono a 284,6 eV (C-H/C-C) foi considerada como referência interna. A deconvolução dos espectros de XPS foi efetuada com o programa XPSPEAK 4.1, usando o método iterativo não linear de Shirley para definir a linha de base.

Os espectros de infravermelho das amostras foram adquiridos num espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 Series, com um acessório de reflectância total atenuada (do inglês, *Attenuated total reflectance*, ATR). Foram efetuados 16 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros de Raman foram adquiridos no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto num espectrómetro LabRam Jobin Yvon Spex acoplado a um microscópio Olympus BX40 com objetiva Olympus 14Plan 50x/0.75, com a colaboração da Doutora Alexandra Guedes. A calibração prévia do aparelho foi realizada com silício e o laser utilizado nas medições foi de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). Foram efetuados 20 ciclos de varrimento durante 10 segundos no intervalo de 800 a 1200 cm⁻¹.

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

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C foram determinadas no Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE/LCM), no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, num aparelho Quantachrome Nova

4200e analyser, com a colaboração do Professor Doutor José Luís Figueiredo e da Doutora Salomé Soares. As amostras, com uma massa de cerca de 100 mg, foram previamente desgaseificadas durante 3 h a 120 °C. O programa utilizado para tratar os resultados foi o Quantachrome NovaWin.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos num espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, com um acessório de reflectância labsphere RSA-PE-20. O iluminante e o observador padrão utilizados foram o D65 e o 10 Deg, respetivamente. Para cada medição foi realizado 1 ciclo de varrimento durante 1 segundo a 480 nm min^{-1} , no intervalo de 400 a 780 nm.

As coordenadas colorimétricas do sistema CIElab foram obtidas na Unidade Tecnológica de tinturaria, estampagem e acabamento do CITEVE num espectrofotómetro Datacolor Spectraflash SF450, com abertura pequena e 100% sem filtro UV. O iluminante e o observador padrão utilizados foram o D65 e o 10 Deg, respetivamente. Para cada amostra foram efetuadas 3 medições, de modo a obter uma média dos valores e, consequentemente, diminuir o erro associado.

Para a determinação das propriedades óticas das nano-sílicas fotocromicas, foram preparadas amostras de acordo com o seguinte procedimento: (1) recortaram-se pequenas porções de papel com dimensões $5 \times 3 \text{ cm}^2$ e $2 \times 3 \text{ cm}^2$, (2) às frações de maiores dimensões colaram-se quadrados $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ de fita adesiva de dupla-face, (3) efetuou-se uma abertura circular no meio da fração de papel mais pequena e colou-se o mesmo no centro da fita adesiva, (4) espalhou-se o nanomaterial fotocromico no centro do papel mais pequeno, de modo a entrar em contacto com a fita adesiva, (5) sendo, por fim, limpos os restos de pó soltos.

A lâmpada utilizada para irradiar as amostras com luz UV foi uma EVERSUN L 40W/79 K, com um comprimento e diâmetro de 59 e 3,8 cm, respetivamente, e uma potência de 40 W. As amostras foram colocadas no interior de uma caixa isolada e irradiadas durante a noite (17 h). A distância entre a lâmpada e as amostras foi de 15 cm.

4.3 Preparação de nano-sílicas fotocromicas

As nano-sílicas fotocromicas preparadas neste trabalho são constituídas por nanopartículas de sílica, porosas e não porosas, funcionalizadas com o organossilano C18 por co-condensação ou *post-grafting*, e nas quais foram imobilizados heteropolianióes do tipo Keggin.

Os heteropolianiões utilizados, o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (designado por PMo_{12}), o $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (designado por PMo_{11} , onde TBA = tetrabutil amónio) e os $\text{K}_{11}[\text{Ln}(\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (designados por $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$) onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Dy^{3+} , foram cedidos gentilmente pela Doutora Diana Fernandes, investigadora de Pós-Doutoramento da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, e a sua preparação encontra-se descrita na literatura [53].

As nano-sílicas fotocromicas foram obtidas em dois passos reaccionais: (1) síntese das nanopartículas de sílica preparadas na presença (porosas) ou na ausência (não porosas) de agente tensioativo e, funcionalizadas com o organossilano C18 por co-condensação ou *post-grafting*, e (2) imobilização dos heteropolianiões nas nano-sílicas referidas anteriormente.

4.3.1 Preparação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com C18

Prepararam-se três tipos de nano-sílicas, segundo o método sol-gel: nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação e nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por co-condensação e *post-grafting*. Em todas as sínteses seguiu-se o procedimento desenvolvido por Kobler *et al.* [15], onde o precursor de sílica, TEOS, é adicionado a uma mistura reacional alcalina, usando a TEA como base. A proporção TEOS:TEA utilizada foi de 1:1.

O organossilano usado na funcionalização foi o C18 e a proporção TEOS:C18 utilizada na síntese das nanopartículas de sílica por co-condensação (porosas e não porosas) foi de 3:1. Na figura 4.1 encontra-se uma representação esquemática da estrutura química do organossilano C18.

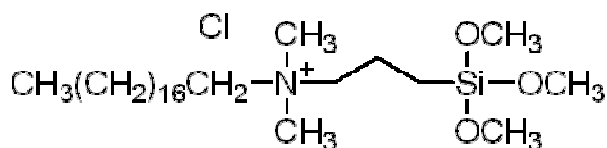


Figura 4.1 Representação esquemática da estrutura química do organossilano C18.

a) Preparação de nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação

As nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento. Para um balão, adicionaram-se 64,0 mL (3,55 mol) de água Millipore e 10,5 mL (0,259 mol) de metanol. Colocou-se a solução em agitação à temperatura ambiente, durante dez minutos. Posteriormente, juntaram-se 4,13 mL (0,031 mol) de TEA, mantendo-se a agitação por mais dez minutos. Seguidamente, transferiram-se 60 mL desta solução para outro balão, e colocou-se a mistura reacional a 60 °C. Após trinta minutos

em agitação, adicionaram-se, simultaneamente, 4,35 mL (19,5 mmol) de TEOS e 8,70 mL (6,5 mmol) de C18. Após 2 h de reação, juntaram-se 150 mL de metanol e separaram-se as nanopartículas resultantes por centrifugação, durante vinte minutos a 16000 rpm. Por fim, realizaram-se duas lavagens/centrifugações com etanol para remover restos de reagentes. As nanopartículas foram secas a 120 °C e a 250 mbar durante a noite. O material resultante será designado por NPScc.

b) Preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por co-condensação ou *post-grafting*

O procedimento utilizado para a preparação das nanopartículas de sílica mesoporosas é semelhante ao descrito anteriormente. No entanto, como se trata de uma nano-sílica mesoporosa, introduziu-se um agente tensioativo catiónico, o CTAC. A extração deste foi realizada com soluções etanólicas de nitrato de amónio e de ácido clorídrico [15].

A seguir, encontram-se descritos os procedimentos para a preparação destas nano-sílicas.

Preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por co-condensação: Num balão, adicionaram-se 64,0 mL (3,55 mol) de água Millipore, 10,5 mL (0,259 mol) de metanol e 10,4 mL (7,86 mmol) de CTAC. Colocou-se a solução em agitação à temperatura ambiente, durante dez minutos. Posteriormente, adicionaram-se 4,13 mL (0,031 mol) de TEA, mantendo-se a agitação por mais dez minutos. De seguida, transferiram-se 60 mL desta solução para outro balão, e colocou-se a mistura reacional a 60 °C. Após trinta minutos, adicionaram-se, simultaneamente, 4,35 mL (19,5 mmol) de TEOS e 8,70 mL (6,5 mmol) de C18. Depois de 2 h em reação, adicionaram-se 150 mL de metanol, separando-se as nanopartículas resultantes por centrifugação, durante vinte minutos a 16000 rpm. A remoção do agente tensioativo foi realizada com quatro refluxos, dois em solução etanólica de nitrato de amónio (20 mol dm⁻³) e dois em solução etanólica de ácido clorídrico (5 mol dm⁻³), e duas lavagens com etanol. As nanopartículas foram secas a 120 °C e a 250 mbar durante a noite. O material resultante será designado por NPSMcc.

Preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por *post-grafting*: Foram preparadas nano-sílicas mesoestruturadas pelo procedimento descrito anteriormente, sem adição do organossilano, designadas por NPSM. Num passo posterior, as NPSM foram funcionalizadas com o C18 por uma reação de silanização, de acordo com a

metodologia desenvolvida por Garcia *et al.* [54]. A funcionalização foi realizada sob atmosfera inerte, usando solventes anidros, de modo a evitar a autopolimerização do organossilano. A proporção de NPSM:C18 foi de 1,5 g:0,60 mmol.

O procedimento utilizado para a funcionalização *post-grafting* das nanopartículas encontra-se descrito de seguida. Para um balão, adicionaram-se 1,5 g de NPSM (previamente seca a 120 °C, sob vácuo, durante a noite) e 75,0 mL de tolueno anidro. Esta solução foi colocada em agitação e sob atmosfera de azoto. Após 20 minutos, adicionaram-se gota a gota 0,81 mL de C18. De seguida, colocou-se o sistema sob refluxo e em atmosfera inerte, durante 24 h. As nanopartículas resultantes foram recuperadas por centrifugação, durante 20 minutos a 16000 rpm. Posteriormente, efetuaram-se dois refluxos em 75,0 mL de tolueno anidro, para remover o organossilano adsorvido fisicamente à superfície da sílica. As nanopartículas foram secas a 120 °C e a 250 mbar durante a noite. O material resultante será designado por NPSM_{PG}.

4.3.2. Imobilização de heteropolianiões em nanopartículas de sílica funcionalizadas

O procedimento utilizado para a imobilização dos HPAs nas nano-sílicas funcionalizadas encontra-se descrito seguidamente: para um balão adicionaram-se 520 mg de nanopartículas de sílica e 150 mg de heteropolianião previamente dissolvido em 80,0 mL de água Millipore; no caso dos PMo₁₂ e PMo₁₁ o solvente utilizado foi o acetonitrilo. Após 24 h em refluxo e sob agitação vigorosa, centrifugou-se o material durante vinte minutos a 16000 rpm. Para remover restos de HPAs não adsorvidos à superfície da sílica efetuaram-se dois refluxos de 1 h, um em água Millipore e outro em etanol; no caso do PMo₁₂ e PMo₁₁, ambos os refluxos foram realizados em etanol, no fim dos quais se centrifugou o material nas mesmas condições. As nano-sílicas fotocromáticas foram secas a 100 °C, a 250 mbar, durante 16 h. Na figura 4.2 pode ser visualizada uma representação esquemática do processo de imobilização dos heteropolianiões em nanopartículas de sílica funcionalizadas com o organossilano C18.

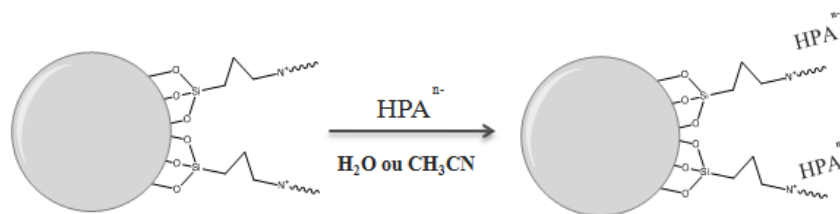


Figura 4.2 Representação esquemática da imobilização de heteropolianiões do tipo Keggin em NPS funcionalizadas com C18.

Legenda: C18 =

Na tabela 4.1 encontram-se resumidas as nano-sílicas fotocrômicas preparadas neste trabalho.

Tabela 4.1 Nano-sílicas fotocrômicas preparadas

Amostra	Método de funcionalização da sílica	Uso de agente tensioativo	Heteropolianião utilizado
NPScc@PMo ₁₂	Co-condensação	Não	[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻
NPScc@PMo ₁₁			[PMo ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻
NPScc@Sm(PMo ₁₁) ₂			[Sm(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPScc@Eu(PMo ₁₁) ₂			[Eu(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPScc@Gd(PMo ₁₁) ₂			[Gd(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPScc@Tb(PMo ₁₁) ₂			[Tb(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPScc@Dy(PMo ₁₁) ₂			[Dy(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPSM _{CC} @ Eu(PMo ₁₁) ₂	Co-condensação	Sim	[Eu(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPSM _{CC} @ Tb(PMo ₁₁) ₂			[Tb(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPSM _{PG} @Eu(PMo ₁₁) ₂	Post-grafting	Sim	[Eu(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
NPSM _{PG} @Tb(PMo ₁₁) ₂			[Tb(PMo ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻

4.4 Incorporação de nano-sílicas fotocrômicas em substratos têxteis

A incorporação das nano-sílicas fotocrômicas em substratos têxteis foi realizada usando três abordagens distintas: (1) simulação do processo de tingimento em tecido de algodão, (2) estamparia numa malha de algodão e (3) produção de um fio têxtil por processos de extrusão.

Uma vez que são necessárias elevadas quantidades de nanomaterial para inclusão destes em substratos têxteis, à escala industrial, escolheram-se, com base nos resultados obtidos na caracterização dos nanomateriais fotocrômicos, as nanopartículas de sílica, preparadas na ausência de agente tensioativo, funcionalizadas por co-condensação com o organossilano C18, e nas quais foram imobilizados heteropolianíons PMo₁₂ (NPScc@PMo₁₂).

4.4.1 Simulação do processo de tingimento em tecido de algodão

As NPScc@PMo₁₂ foram incorporadas no substrato têxtil segundo a simulação do processo de tingimento que normalmente é usado na Indústria Têxtil, antes da sua confeção, substituindo-se os corantes tradicionais por dispersões dos nanomateriais fotocrômicos em água.

O procedimento convencional de tingimento com corantes reativos recorre à utilização de bases fortes como, por exemplo, o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio, de modo a aumentar a afinidade entre o corante e a fibra [47]. No entanto, devido ao seu pH elevado, estas bases podem levar à destruição da estrutura do nanomaterial fotocromico. Consequentemente, antes de se tentar contornar este problema, fez-se uma simulação do processo de tingimento em tecido de algodão em copos de plástico – escala laboratorial – de modo a testar a afinidade do nanomaterial fotocromico neste substrato.

Sem recorrer ao uso de agentes auxiliares, utilizaram-se duas estratégias: (i) mergulhou-se diretamente o tecido de algodão no banho de tingimento e (ii) ativou-se, previamente, o substrato por hidrólise alcalina com NaOH, de modo a desprotonar os grupos hidroxilo existentes na sua superfície, sendo por fim, imerso no banho de tingimento.

A simulação do processo de tingimento foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: mergulhou-se 0,5 g de tecido de algodão, dividido em dois provetes, num banho de tingimento durante 2 h, a 60 °C e com agitação vigorosa. Seguidamente, lavou-se um dos provetes com água corrente, colocando-se as duas frações a secar no forno a 120 °C durante 2 minutos.

De modo a estudar a influência da modificação química da superfície do algodão, fez-se, previamente, a sua ativação por hidrólise alcalina: mergulhou-se dois provetes de tecido de algodão (total de 1,6 g) numa solução aquosa de NaOH 6 M, durante 4 h a 60 °C, com agitação vigorosa. Depois, foram lavados com água corrente e deixados a secar à temperatura ambiente. Posteriormente, fez-se a simulação do processo de tingimento seguindo o procedimento descrito anteriormente.

Em todos os ensaios usou-se um banho de tingimento com uma relação de 1:10, isto é, por cada grama de substrato têxtil utilizaram-se 10,0 mL de água com 0,1% de NPScc@PMo₁₂. Durante a preparação do banho, foi necessário recorrer ao uso do agente tensioativo Triton X-100 (aproximadamente 5,0 mL) e do ultrassons (cerca de 1 a 2 h) para ajudar na dispersão dos nanomateriais em água.

Dado que as duas estratégias de simulação do tingimento não permitiram a ancoragem dos nanomateriais ao substrato têxtil (ver capítulo 7, secção 7.1), não se passou para a etapa seguinte, que seria a inclusão dos nanomateriais segundo o processo convencional de tingimento com corantes reativos, utilizando a máquina Mathis Labomat BFA, da W Mathis AG, disponível na Unidade Tecnológica de tinturaria, estampagem e acabamento do CITEVE.

Na tabela 4.2 encontram-se sumarizadas as condições experimentais, com as respectivas abreviaturas, dos substratos têxteis obtidos pelas duas estratégias de simulação.

Tabela 4.2 Condições experimentais dos ensaios realizados na simulação do processo de tingimento

Amostra	Ativação do substrato	Lavagens
Cot_NPS	Não	Não
Cot_NPS_lav	Não	Sim
Cot_at_NPS	Sim	Não
Cot_at_NPS_lav	Sim	Sim

Cot – algodão, lav – com lavagem após tingimento e at – com ativação do substrato

4.4.2 Estamparia uma malha de algodão

O procedimento utilizado na produção de uma malha têxtil fotocrômica por estamparia envolveu 3 etapas: (i) preparação da pasta de estamparia, (ii) impressão de um motivo/desenho no substrato têxtil e (iii) secagem.

A formulação da pasta, os agentes auxiliares e a malha têxtil foram cedidos gentilmente pelo CITEVE. Foi utilizada uma máquina de estamparia Johannes Zimmer 26100 e um forno W. Mathis AG CH – 8155, ambos disponíveis na Unidade Tecnológica de tinturaria, estampagem e acabamento do CITEVE.

A pasta de estamparia foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: dispersou-se previamente o nanomaterial fotocrômico (0,5 g) em água, com a ajuda dos emulsionadores WN e VA 02 e do agente tensioativo Triton X-100. De seguida, adicionaram-se os restantes agentes auxiliares (Acranconz BN, Acramin RG, Acramin MPG e Acramin ML), perfazendo-se a massa final (50,0 g) com água da torneira. Por fim, homogeneizou-se mecanicamente até se obter uma pasta com uma consistência forte.

Na tabela 4.3 encontram-se sumarizadas as quantidades de cada agente auxiliar utilizado na formulação da pasta, bem com as suas respectivas funções.

Após a elaboração da pasta e da escolha do quadro com o motivo/desenho a ser impresso, colocou-se a malha, devidamente esticada, por cima do tapete da Johannes Zimmer e por baixo do quadro. Sob o quadro, espalhou-se a pasta junto ao rodo magnético (38 cm), o qual se fez passar 6 vezes pelo desenho (com uma velocidade de 30 m min⁻¹ e uma pressão magnética de 4). Após a impressão do motivo, colocou-se a malha a secar no forno a 100 °C durante 5 minutos.

Tabela 4.3 Quantidades e funções dos agentes auxiliares utilizados na elaboração da pasta de estamparia

Agente auxiliar	Função	Quantidade (g)
Acraconz BN	Espessante	1,5
Emulsionador WN	Emulsionador	0,1
Emulsionador VA 02	Emulsionador	0,2
Acramin RG	Ligante	7,0
Acramin MPG	Amaciador	0,8
Acrifix ML 200%	Reticulante	0,3

4.4.3 Produção de um fio têxtil por extrusão

O procedimento utilizado na produção de uma malha têxtil fotocromica envolveu três etapas: (i) preparação da componente fotocromica, (ii) extrusão das fibras têxteis por fusão e (iii) produção da malha por tricotagem. O nanomaterial fotocromico foi introduzido na primeira etapa do procedimento. O polipropileno (PP) granulado utilizado, com referência PP088Y1E, possui um índice de fluidez de 33 g / 10 min.

De seguida descreve-se de forma sucinta o procedimento e as condições experimentais utilizadas em cada etapa.

(i) Preparação da componente fotocromica

Na figura 4.3 pode ser visualizada uma representação esquemática da extrusora utilizada na preparação da componente fotocromica. A extrusora é uma Rondol 21 mm de fuso duplo com L/D 25:1.

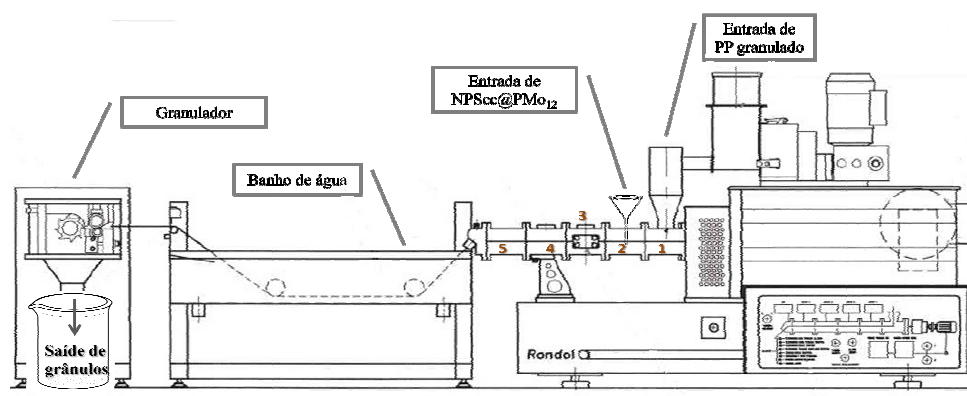


Figura 4.3 Representação esquemática da extrusora utilizada.

Inicialmente, colocou-se manualmente o PP granulado no funil de alimentação, situado na secção traseira da extrusora, onde foi doseado a 27 g min⁻¹. Este caiu sob uma rosca cujo movimento promoveu o seu transporte ao longo do cilindro. Durante este

deslocamento, o material foi progressivamente aquecido, plastificado, homogeneizado, comprimido e, finalmente, forçado a sair. Estas transições deram-se gradualmente, devido ao sistema controlado de aquecimento e arrefecimento efetuado por resistências elétricas distribuídas ao longo do cilindro, divididas em zonas de aquecimento. Na tabela 4.4 encontram-se as respetivas temperaturas destas zonas. Após a passagem pelos diferentes estágios, o material final saiu fundido do cilindro e com a forma aproximada da seção transversal deste. Depois passou por uma série de roldanas, submersas num banho de água, de modo a solidificar o fio. Por fim, o fio solidificado foi cortado, por um granulador, em pequenos pedaços com diâmetros de, aproximadamente, 3 mm.

Tabela 4.4 Temperaturas de cada zona do cilindro

Zona	Temperatura (°C)	
Alimentação	1	180
	2	185
Compressão	3	180
Dosagem	4	185
	5	185

Depois de deixar que este processo decorresse durante alguns minutos, de modo a limpar eficazmente o equipamento de possíveis impurezas, introduziram-se manualmente 5,0 g de NPScc@PMo₁₂ (0,3 g min⁻¹), previamente secas a 60 °C durante 4 h. No final do processo, os grânulos obtidos (designados por PPNPS) foram secos durante a noite a 100 °C.

(ii) Extrusão das fibras têxteis por fusão

A segunda etapa do procedimento consiste na preparação de fibras têxteis pelo processo de extrusão (ou fiação) por fusão.

As fibras têxteis (PP e PPNPS) foram produzidas por uma extrusora tricomponente fabricada pela Hill Inc. De um modo resumido, este equipamento é formado por: 3 tremonhas, 3 extrusoras (A, B e C), 3 bombas de fluxo, coluna de arrefecimento, 3 rolos de puxo, bobinadora, sistema de aquecimento (por resistências elétricas) e arrefecimento (água) e sistema operativo (*software*).

Utilizou-se uma fieira com 36 orifícios circulares com 0,35 mm de diâmetro, que deram origem a 36 filamentos de fibra.

A geometria da fibra PPNPS utilizada foi do tipo *Sheath-Core*, onde foram usadas duas extrusoras (B e C); a extrusora B processou a secção interior da fibra (*Core*), composta

exclusivamente por polipropileno (PP), enquanto a extrusora C processou a secção exterior da fibra (*Sheath*), constituída por polipropileno e nanomateriais fotocromicos (PPNPS), componente preparada na alínea anterior. Produziu-se fibras com quantidades de PPNPS variadas (40, 60 e 80% PPNPS), de maneira a obter-se a maior percentagem de nanomaterial fotocromico à superfície da fibra (*sheath*) sem no entanto, alterar a resistência mecânica desta. Na figura 4.4 encontra-se uma representação esquemática da geometria tipo *Sheath-Core*.

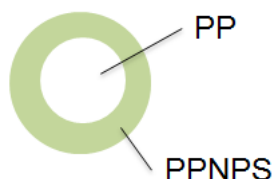


Figura 4.4 Representação esquemática da geometria da fibra tipo *Sheath-Core*.

Nas tabelas 4.5 e 4.6 encontram-se sumarizados os parâmetros experimentais utilizados no processo de extrusão de fibras por fusão.

Tabela 4.5 Condições experimentais (velocidade, capacidade máxima de débito, caudal e pressão das bombas B e C) utilizadas no processamento da fibra *Sheath-Core* (60% PPNPS), com estiramento 2 e um *denier* de 200^[a]

Extrusora	Bombas			
	Velocidade (rpm)	Capacidade (cm ³ rot ⁻¹)	Caudal (g min ⁻¹)	Pressão (bar)
B	14,81	1,20	17,78	34
C	1,69	2,92	4,44	34

^[a] As velocidades de rotação das bombas (em rotações por minuto – rpm) foram calculadas de forma a obter fibras com *denier* e estiramento de 200 e de 2, respetivamente. Estes valores foram obtidos tendo em conta as características dos materiais (como a densidade de fundido) e as capacidades máximas de cada bomba de fluxo que originaram os débitos.

Tabela 4.6 Temperaturas utilizadas no processamento da fibra *Sheath-Core* (60% PPNPS), com estiramento 2 e um *denier* de 200

Extrusora	Temperaturas (°C)						Fieira
	Extrusora				Bomba		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Bloco	Linha de transferência	
B	200	210	220	n.a.	230	230	230
C	200	210	220	225	230	230	

Legenda: n.a. – não aplicável.

(iii) Produção da malha por tricotagem

A terceira fase do procedimento foi realizada na Unidade Tecnológica de tinturaria, estampagem e acabamento do CITEVE.

A malha foi produzida num equipamento laboratorial para tricotagem de malhas circulares, monocilíndrico, jogo 14, com apenas um alimentador (Sodemat, modelo Tricolab 3), utilizando para o efeito a fibra fotocrômica 60% PPNPS produzida. Durante o processo de tricotagem foi aplicada uma tensão à fibra adequada às suas características físicas (título e resistência mecânica), sendo a velocidade de tricotagem de cerca de 80 rpm.

4.5 Teste de solidez à lavagem

De modo a avaliar a solidez dos substratos têxteis nos quais foram incorporados os nanomateriais fotocrômicos, recorreu-se a ensaios de solidez à lavagem. Existem diversas condições de ensaio que podem ser seguidas, pelo que se optou por reproduzir as condições normais de lavagem numa máquina de lavar comercial. A máquina de lavar utilizada foi uma Indesit IWDC 6105 e o programa de lavagem escolhido foi o 5 (ideal para tecidos sintéticos muito sujos e com cores resistentes), com velocidades e temperaturas máximas de 800 rpm e 60 °C, respetivamente. Depois de 5 ciclos de lavagem seguidos, os substratos têxteis foram secos de acordo com o programa de secagem predefinido da máquina para tecidos sintéticos (60 °C durante 60 minutos). Os substratos têxteis que foram sujeitos ao teste de solidez à lavagem foram: fibra 100% PP (designada por Fibra 100% PP com lavagens) e fibra 60% PPNPS (designada por Fibra 60% PPNPS antes UV com lavagens).

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO DAS NANO-SÍLICAS FOTOCRÓMICAS

Capítulo 5. Caracterização das nano-sílicas fotocromicas

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização de todos os materiais preparados – nanopartículas de sílica, nanopartículas de sílica funcionalizadas, heteropolianiões e nano-sílicas fotocromicas – obtidos pelas técnicas de análise elementar (AE), ICP, XPS, FTIR-ATR, espectroscopia vibracional Raman, SEM-EDS e isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196 °C.

5.1 Análise química e espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X

Na tabela 5.1 encontram-se resumidos os valores das análises de silício, carbono, azoto e molibdénio, existentes nas nanopartículas de sílica preparadas na ausência ou na presença de agente tensioativo, funcionalizadas com o organossilano C18 por co-condensação ou por *post-grafting*, e nas quais foram imobilizados heteropolianiões do tipo Keggin.

Nas nanopartículas de sílica mesoporosas sem funcionalização (NPSM), observa-se a presença de silício (12,8 mmol g⁻¹), constituinte elementar da sílica, e de pequenas quantidades de carbono (4,8 mmol g⁻¹) e de azoto (< 0,4 mmol g⁻¹). A deteção destes dois últimos elementos é devida à formação de grupos etoxilo à superfície da sílica, resultantes de reações de esterificação que ocorrem durante o processo de remoção do agente tensioativo, e à presença da base orgânica TEA usada na síntese das nanopartículas [16].

Após a funcionalização das nano-sílicas com o organossilano C18 por co-condensação ou por *post-grafting*, verifica-se uma diminuição da quantidade de silício acompanhada por um aumento significativo da quantidade de carbono e de azoto provenientes do organossilano, confirmando assim o sucesso da funcionalização. Um aspeto a realçar é o menor teor de organossilano das nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por *post-grafting* (12,0 mmol g⁻¹ de carbono) quando comparado com o das nano-sílicas funcionalizadas por co-condensação (33,5 mmol g⁻¹ de carbono). Este facto deve-se à menor quantidade de organossilano usada durante o procedimento de *post-grafting*. No entanto, atendendo à proporção de organossilano:nano-sílica usada na funcionalização por *post-grafting* (0,4 mmol

de C18 por grama de nanomaterial), a eficiência de funcionalização neste caso também foi elevada.

Tabela 5.1 Composição elementar dos nanomateriais preparados

Amostra	Si	C	N	Mo
	mmol g ⁻¹			
NPSM	12,8	4,8	0,4*	---
NPS _{CC}	6,4	35,0	1,4	---
NPSM _{CC}	6,4	33,5	1,4	---
NPSM _{PG}	11,4	12,0	0,4*	---
NPS _{CC} @PMo ₁₂	5,7	28,9	1,1	1,2
NPS _{CC} @PMo ₁₁	6,6	29,2	1,1	0,8
NPS _{CC} @Sm(PMo ₁₁) ₂	5,6	30,5	1,2	1,4
NPS _{CC} @Eu(PMo ₁₁) ₂	4,9	28,4	1,1	1,7
NPS _{CC} @Gd(PMo ₁₁) ₂	4,9	30,9	1,2	1,3
NPS _{CC} @Tb(PMo ₁₁) ₂	5,0	28,9	1,1	1,7
NPS _{CC} @Dy(PMo ₁₁) ₂	4,9	31,4	1,3	1,4
NPSM _{CC} @Eu(PMo ₁₁) ₂	4,6	30,4	1,2	1,4
NPSM _{CC} @Tb(PMo ₁₁) ₂	4,3	30,7	1,3	1,4
NPSM _{PG} @Eu(PMo ₁₁) ₂	10,0	10,1	0,4*	0,9
NPSM _{PG} @Tb(PMo ₁₁) ₂	10,0	9,8	0,4*	0,9

* Quantidades inferiores a 0,4 mmol g⁻¹.

Após a imobilização dos heteropolianióes nas nanopartículas de sílica, verifica-se a presença de molibdénio (teores entre 0,8 e 1,7 mmol g⁻¹), o que confirma o sucesso deste processo nos vários tipos de nano-sílicas. Relativamente às quantidades de carbono e azoto, estas não variam significativamente com o processo de imobilização.

De um modo geral, as nano-sílicas com os heteropolianióes do tipo Ln(PMo₁₁)₂ possuem maior quantidade de molibdénio do que as NPS_{CC}@PMo₁₂ e as NPS_{CC}@PMo₁₁, uma vez que as primeiras são constituídas por duas unidades PMo₁₁.

As nano-sílicas preparadas sem agente tensioativo, funcionalizadas por co-condensação e, nas quais foram imobilizados os heteropolianióes Eu(PMo₁₁)₂ e Tb(PMo₁₁)₂, NPS_{CC}@Eu(PMo₁₁)₂ e NPS_{CC}@Tb(PMo₁₁)₂ respectivamente, são as que apresentam maior quantidade de molibdénio. Comparando com as nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas por co-condensação e por *post-grafting*, com os mesmos heteropolianióes, observa-se que estas têm menor quantidade de molibdénio, registando-se os valores mais baixos nas NPSM_{PG} devido ao menor teor de organossilano.

Na tabela 5.2, encontram-se resumidas as quantidades superficiais dos elementos presentes nos nanomateriais preparados obtidas por deconvolução das bandas das diferentes regiões dos espectros de XPS. Há que realçar, que não foram realizadas análises de XPS das amostras NPSM_{cc}, NPSM_{cc}@Eu(PMo₁₁)₂, NPSM_{cc}@Tb(PMo₁₁)₂, NPSM_{PG}@Eu(PMo₁₁)₂ e NPSM_{PG}@Tb(PMo₁₁)₂. A deteção de cloro, de fósforo e dos lantanídeos não foi efetuada, uma vez que não se conseguiu fazer a deconvolução da(s) banda(s); as suas bandas tinham muito ruído e, em alguns casos, a janela espectral não incluía o pico todo.

Tabela 5.2 Quantidades superficiais, obtidas por XPS, dos elementos existentes nos nanomateriais preparados

Amostra	C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p	Mo 3d
	mmol g ⁻¹				
NPSM	8,5	31,8	0,4	13,6	---
NPS _{cc}	45,5	15,0	1,2	7,0	---
NPSM _{PG}	16,5	27,8	0,6	12,4	---
NPS _{cc} @PMo ₁₂	46,2	14,2	0,7	3,6	1,1
NPS _{cc} @PMo ₁₁	41,8	15,0	1,0	5,2	1,0
NPS _{cc} @Sm(PMo ₁₁) ₂	38,0	13,1	1,2	4,5	2,0
NPS _{cc} @Eu(PMo ₁₁) ₂	38,6	12,6	1,0	2,6	2,6
NPS _{cc} @Gd(PMo ₁₁) ₂	42,0	12,9	1,2	3,8	1,7
NPS _{cc} @Tb(PMo ₁₁) ₂	41,9	13,2	1,0	2,8	2,0
NPS _{cc} @Dy(PMo ₁₁) ₂	40,5	13,1	1,1	4,1	1,8

Na superfície das NPSM observa-se a presença de silício e oxigénio, constituintes elementares da sílica, e de carbono e azoto. A deteção destes dois últimos elementos é devida, como referido anteriormente, à formação de grupos etoxilo à superfície da sílica e à presença da base orgânica TEA, e estão de acordo com os valores apresentados na tabela 5.1.

Após a funcionalização das nano-sílicas com o organossilano C18 por co-condensação e por *post-grafting*, verifica-se uma diminuição da quantidade de silício e oxigénio acompanhada por um aumento significativo da quantidade de carbono e de azoto provenientes do organossilano, sugerindo que a funcionalização foi realizada com sucesso. Relativamente ao grau de silanização, este é maior nas nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação do que nas funcionalizadas por *post-grafting*, em concordância com os resultados obtidos por AE. Em ambos os tipos de funcionalização, os teores de carbono superficial determinados por XPS são superiores aos obtidos por AE, sugerindo que o C18 se encontra imobilizado na superfície dos nanomateriais.

Depois do processo de imobilização dos heteropolianióes, é detetada a presença de molibdénio nos vários tipos de nano-sílicas, o que confirma o sucesso deste processo. Observa-se novamente maior quantidade de molibdénio nas nano-sílicas imobilizadas com os heteropolianióes mono-substituídos do que nas nano-sílicas com os PMo_{12} e PMo_{11} , de acordo com os valores apresentados na tabela 5.1. Os teores superficiais de molibdénio obtidos por XPS são, de um modo geral, ligeiramente superiores às quantidades totais determinadas por ICP, o que leva a concluir que os heteropolianióes, de um modo geral, poderão estar distribuídos por todo o nanomaterial, principalmente na sua superfície. Isto é especialmente visível para as nano-sílicas contendo os heteropolianióes mono-substituídos. No caso das nano-sílicas contendo os PMo_{12} e PMo_{11} , os teores são aproximadamente iguais sugerindo que estes heteropolianióes se encontram distribuídos de forma uniforme por todo o nanomaterial.

5.2 Espectroscopia de infravermelho e de Raman

5.2.1 Heteropolianióes

Na figura 5.1 são apresentados os espectros de FTIR-ATR dos heteropolianióes do tipo Keggin.

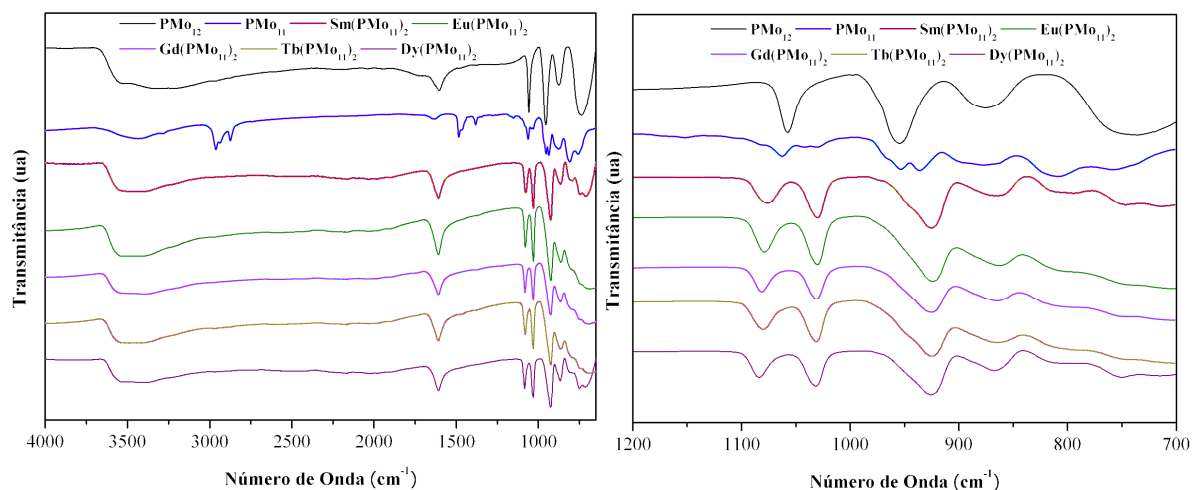


Figura 5.1 Espectros de FTIR-ATR dos heteropolianióes individuais, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} e respetiva ampliação no intervalo 1200 a 700 cm^{-1} .

Observa-se que todos espectros de infravermelho apresentam bandas vibracionais genericamente semelhantes, com a exceção da banda situada a 1058 cm^{-1} (no espectro de FTIR-ATR do PMo_{12}), associada às vibrações de alongamento assimétrico P-O_a . Devido à diminuição da simetria dos heteropolianióes, como consequência da perda da unidade MoO^{4+} ,

esta banda sofre um desdobramento. Assim, os espectros vibracionais dos restantes heteropolianiões apresentam duas bandas localizadas entre 1080 a 1050 cm^{-1} , correspondentes ao modo vibracional referido. O desdobramento ($\Delta\nu$) depende do lantanídeo em causa, sendo que este aumenta à medida que avançamos no grupo; observa-se um $\Delta\nu = 46 \text{ cm}^{-1}$ para o $\text{Sm}(\text{PMo}_{11})_2$ e um $\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$ para o $\text{Dy}(\text{PMo}_{11})_2$ [29,32].

Para além da vibração de alongamento assimétrico P-O_a , existem outros modos vibracionais característicos dos HPAs, nomeadamente: a banda correspondente à vibração de alongamento assimétrico Mo-O_d , situada a 955 cm^{-1} , e as bandas localizadas entre 876 e 700 cm^{-1} relativas às vibrações de alongamento assimétrico $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ e $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$, respetivamente [29,32,34,36,39]. No que diz respeito às bandas características das vibrações de alongamento da ligação Ln-O , estas não são observadas nesta região espectral devido ao caráter iónico da interação entre as unidades lacunares (PMo_{11}) e o catião lantanídeo (Ln^{III}) [29,32].

O espectro de FTIR-ATR do PMo_{11} apresenta um maior número de bandas vibracionais porque é um sal de tetrabutyl amónio, enquanto os outros HPAs são sais de potássio, logo, as bandas adicionais que se observam são relativas ao seu contra-íão.

Na figura 5.2 apresentam-se os espectros vibracionais de Raman do PMo_{12} e do $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, que são representativos dos restantes heteropolianiões.

Nos espectros vibracionais de Raman observam-se os modos vibracionais característicos dos heteropolianiões do tipo Keggin: as bandas localizadas entre 997 e a 961 correspondem às vibrações de alongamento simétrico e assimétrico da ligação Mo=O_d , respetivamente, e a banda situada a 887 cm^{-1} (no caso do espectro de Raman do PMo_{12}) corresponde às vibrações de alongamento assimétrico da ligação $\text{M-O}_b\text{-Mo}$ [29,32,39]. Fora desta zona espectral (não apresentada), existem ainda as vibrações de alongamento simétrico das ligações $\text{Mo-O}_c\text{-M}$ e Mo-O_a , na região dos 600 e 200 cm^{-1} , respetivamente [39]. No entanto, durante as medições, verificaram-se efeitos de luminescência que comprometiam a qualidade dos espectros obtidos, daí se ter optado por fazer o varrimento, em todos os materiais analisados, a partir dos 800 cm^{-1} . Relativamente às vibrações P-O_a , estas não são ativas em Raman [39].

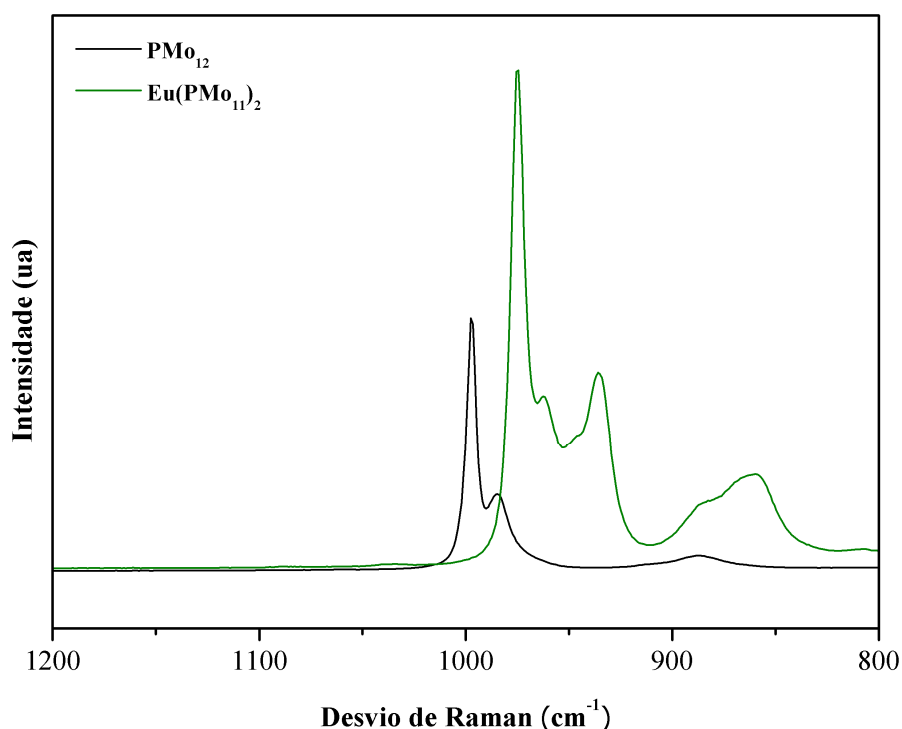


Figura 5.2 Espectros vibracionais Raman dos heteropolianióes PMo_{12} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 1200 a 800 cm^{-1} .

5.2.2 Nanopartículas de sílica

Na figura 5.3 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR das nano-sílicas sintetizadas na ausência e na presença de agente tensioativo e, funcionalizadas com o organossilano C18 pelo processo de co-condensação ou *post-grafting*. De modo a avaliar a extensão da modificação química das amostras funcionalizadas, também são apresentados os espectros vibracionais da nano-sílica mesoporosa sem funcionalização (NPSM), do CTAC e do C18.

Comparando os espectros vibracionais das nano-sílicas preparadas com e sem agente tensioativo e funcionalizadas com o organossilano C18 pelas duas metodologias de silanização, verifica-se que todas apresentam bandas vibracionais semelhantes, apenas com algumas diferenças nos valores dos números de onda, indicando que em termos de composição são qualitativamente semelhantes. Nestes espectros observam-se as bandas características da sílica: a banda centrada a 1033 cm^{-1} , com uma inflexão a cerca de 1205 cm^{-1} , e a banda situada a 796 cm^{-1} associadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações Si-O-Si, respetivamente, assim como a banda localizada a 956 cm^{-1} correspondente às vibrações de alongamento Si-OH e Si-O⁻. Observam-se também duas bandas, pouco intensas, uma localizada a 3340 cm^{-1} referente às vibrações de alongamento da ligação O-H dos grupos silanol e da água adsorvida fisicamente à superfície do material e a outra a 1634 cm^{-1} correspondente às vibrações de deformação da ligação H-O-H da água adsorvida fisicamente [16,23].

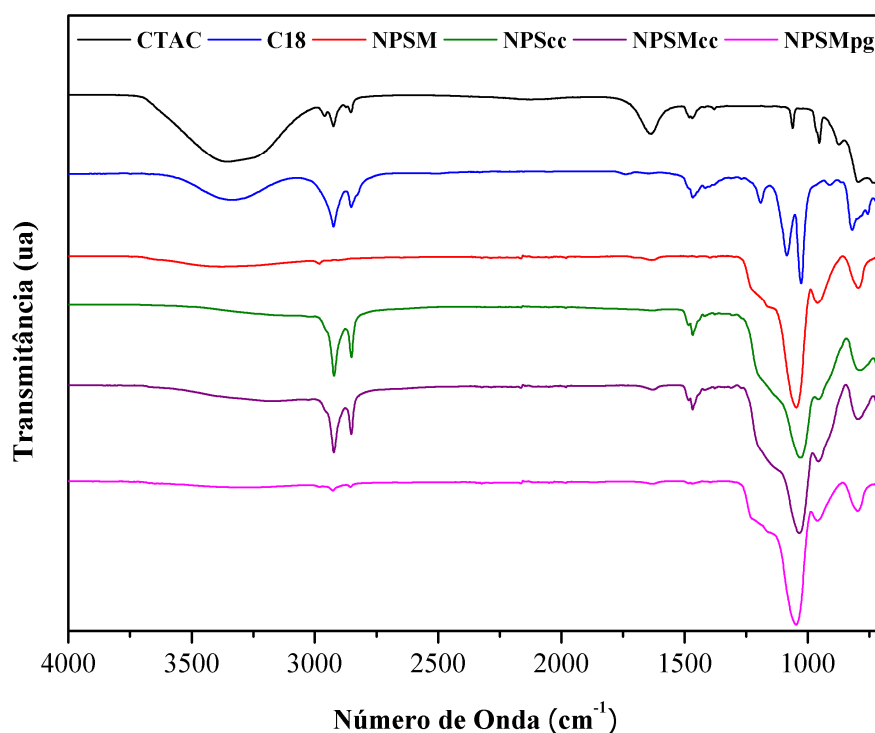


Figura 5.3 Espectros de FTIR-ATR das NPSM, NPScc, NPSMcc, NPSM_{PG}, do organossilano C18 e do agente tensioativo CTAC, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

A ausência das bandas a 1492, 1480 e 1468 cm^{-1} correspondentes às vibrações de deformação assimétricas $\text{N}^+\text{-CH}_3$ e de deformação C-H do CTAC, comprovam que a sua remoção foi realizada com sucesso [16].

Nas nanopartículas de sílica mesoporosas sem funcionalização, observa-se um conjunto de bandas de pouca intensidade (2983, 2938 e 2905 cm^{-1} e a 1449, 1397 e 1372 cm^{-1}) correspondentes aos modos vibracionais de alongamento e deformação das ligações C-H resultantes da presença de grupos etoxilo à superfície do material. Estes grupos são formados por processos de esterificação aquando das lavagens das nano-sílicas com etanol, de modo a remover o agente tensioativo, CTAC [16]. No entanto, após a funcionalização das nanopartículas, estas bandas são camufladas pelas bandas intensas do organossilano presentes nestas regiões.

Para todas as nano-sílicas funcionalizadas, a presença do organossilano nos espectros vibracionais é comprovada pela observação de um conjunto de bandas localizadas a 2956, 2823 e 2853 cm^{-1} e a 1485, 1467 e 1378 cm^{-1} referentes às vibrações C-H de alongamento e deformação (simétricos e assimétricos) das ligações -CH_3 e $\text{-CH}_2\text{-}$, respetivamente, e a 720 cm^{-1} correspondente às vibrações CH_2 *rocking* da ligação $\text{-CH}_2\text{-}$. As bandas situadas a 1414 e 1270 cm^{-1} poderão ser atribuídas às vibrações de deformação antissimétrica da ligação $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ e às vibrações de alongamento da ligação C-N^+ , respetivamente. [55,56] Pode ainda inferir-se que a extensão da funcionalização das nanopartículas é menor pelo método

post-grafting do que pelo método da co-condensação, em concordância com os resultados obtidos na secção anterior.

5.2.3 Nano-sílicas fotocromáticas

Na figura 5.4 são apresentados os espectros de FTIR-ATR das nano-sílicas funcionalizadas com o organosilano C18 por co-condensação e nas quais foram imobilizados os heteropolianióes referidos anteriormente.

Nos espectros vibracionais verifica-se que a estrutura da sílica funcionalizada mantém-se inalterada, uma vez que se observam as bandas características do organossilano, nos intervalos de 2900 a 2800 cm^{-1} e de 1400 a 1300 cm^{-1} , e da sílica, a 1052 cm^{-1} . No entanto, a banda correspondente à vibração de alongamento assimétrico Si-O-Si da sílica (a 1052 cm^{-1}) sofre um ligeiro deslocamento para números de onda superiores e alargamento. Estes dois parâmetros (deslocamento e alargamento) podem ser o resultado da contribuição de outros modos vibracionais como, por exemplo, do alongamento Si-OH da sílica e do alongamento assimétrico P-O_a do HPA. As restantes bandas observadas são atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico Mo-O_d (a 954 cm^{-1}), Mo-O_b-Mo (a 879 cm^{-1}) e Mo-O_c-Mo (a 803 cm^{-1}) do HPA, confirmando a sua imobilização [34].

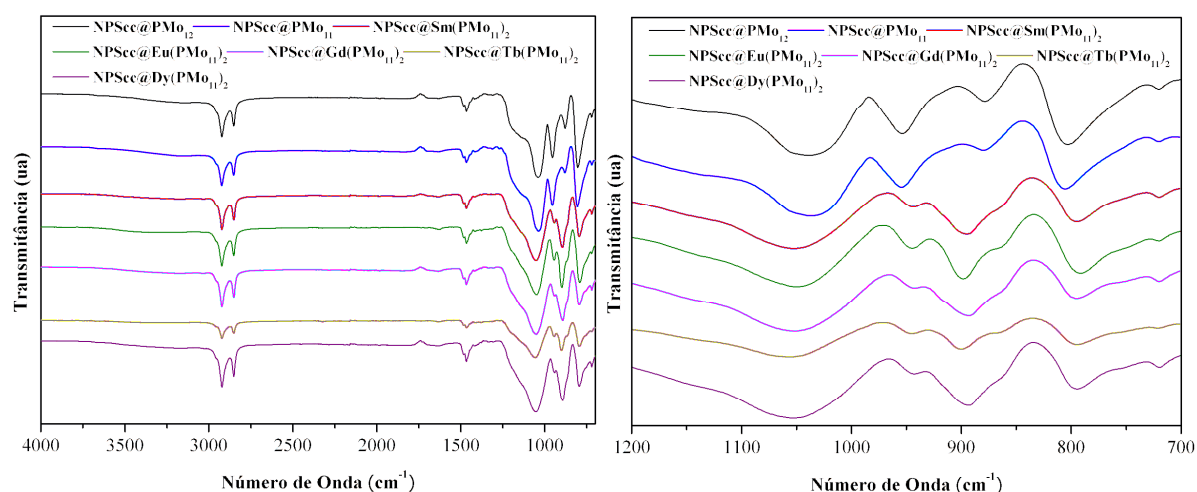


Figura 5.4 Espectros de FTIR-ATR das NPSec nas quais foram imobilizados heteropolianióes do tipo Keggin, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , e respetiva ampliação, no intervalo de 1200 a 700 cm^{-1} .

Há que realçar, que comparativamente com os espectros de infravermelho dos HPAs iniciais, existe uma alteração nos valores dos números de onda e nas intensidades das bandas correspondentes aos dois últimos modos vibracionais (Mo-O_b-Mo e Mo-O_c-Mo). De acordo com a literatura, isto significa que os átomos de oxigénio O_b e O_c são quimicamente ativos no

processo fotoquímico e estas alterações são consequência da redução de alguns cátions metálicos Mo^{6+} a Mo^{5+} , durante o processo de imobilização dos HPAs nas nano-sílicas [36].

As nanopartículas de sílica mesoporosas, funcionalizadas por co-condensação e por *post-grafting*, contendo os heteropolianíons $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$, apresentam o mesmo comportamento espectral. Este pode ser observado na figura 5.5.

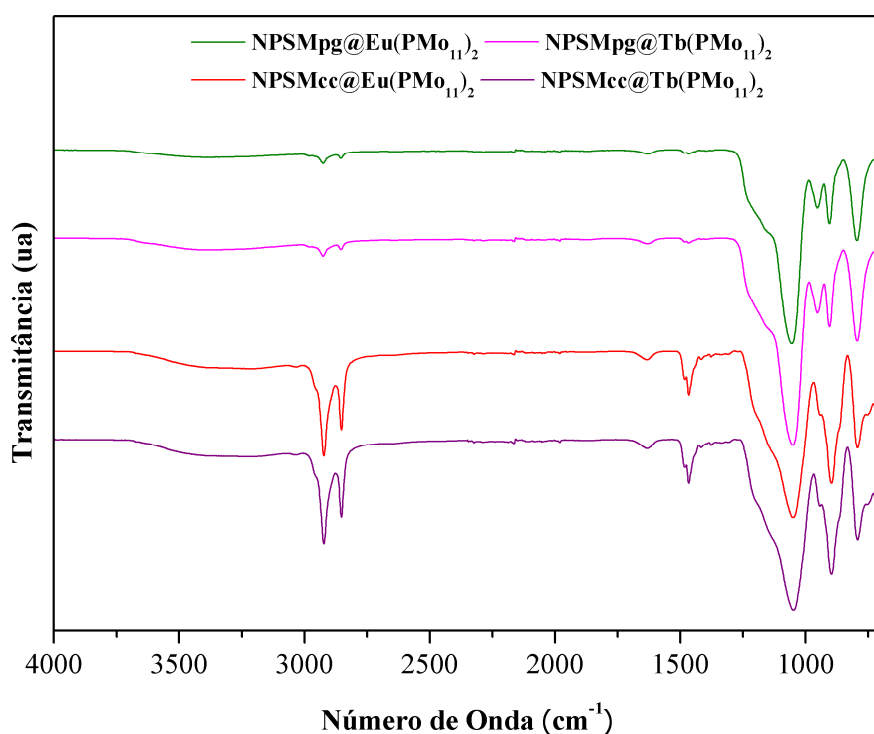


Figura 5.5 Espectros de FTIR-ATR das NPSMcc e das NPSM_{PG} nas quais foram imobilizados os heteropolianíons $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

Na figura 5.6 estão representados os espectros vibracionais de Raman das nanopartículas de sílica funcionalizadas por co-condensação e contendo os HPAs PMo_{12} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, na região dos 1200 a 800 cm^{-1} , servindo como exemplos representativos dos espectros dos restantes nanomateriais fotocrômicos.

A presença dos HPAs nas nano-sílicas preparadas é evidenciada pela observação das suas bandas características: a 991, a 970 e 896 cm^{-1} (no caso das NPScc@PMo_{12}) correspondentes às vibrações de alongamento simétrico e assimétrico da ligação $\text{Mo}=\text{O}_d$, respetivamente, e às vibrações de alongamento assimétrico da ligação $\text{M}-\text{O}_b-\text{Mo}$. De acordo com a literatura [39], as diferenças nos valores dos números de onda e na intensidade que estas bandas apresentam poderão estar relacionados com a ocorrência da redução dos cátions metálicos Mo^{6+} a Mo^{5+} , durante o processo de imobilização. Em todas as amostras evidenciou-se o mesmo comportamento, o que leva a concluir que para além dos HPAs

estarem imobilizados nas nano-sílicas, estes mantêm a sua estrutura Keggin preservada [34,39].

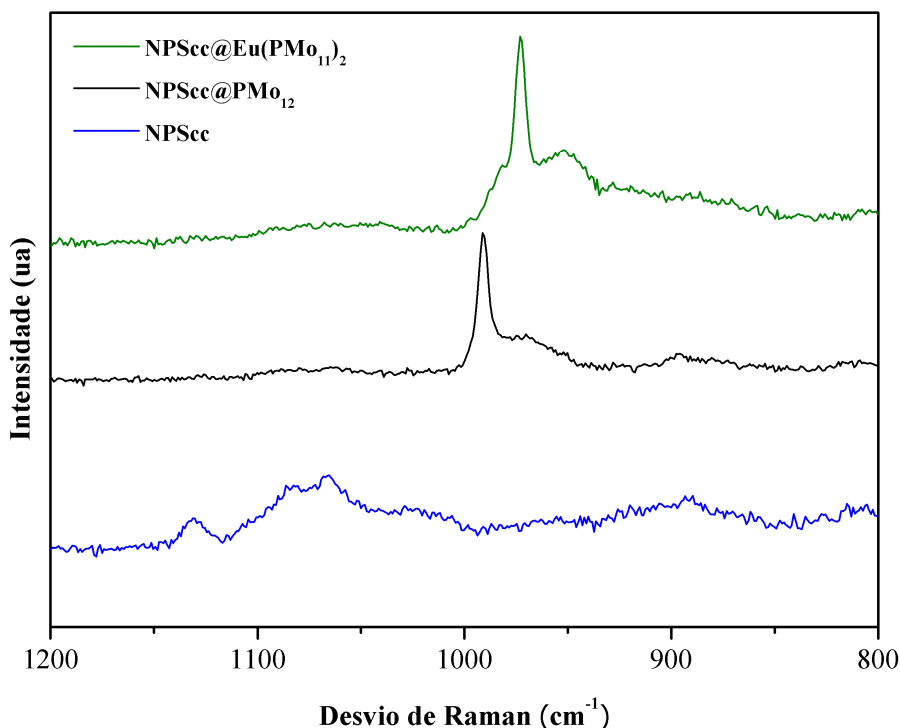


Figura 5.6 Espectros vibracionais Raman das NPScc nas quais foram imobilizados os heteropolianões PMo_{12} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$, no intervalo de 1200 a 800 cm^{-1} .

5.3 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise por Raios-X

Na figura 5.7 são apresentadas as micrografias obtidas por SEM das nano-sílicas sintetizadas na presença e na ausência de agente tensioativo, funcionalizadas com o organossilano C18 pelo processo de co-condensação ou *post-grafting*.

As micrografias de SEM mostram que as nanopartículas de sílica mesoporosas são pouco estáveis sob o feixe de elétrons levando assim, à reduzida qualidade/definição das suas imagens. No entanto, consegue-se observar que a morfologia das nano-sílicas sem funcionalização é, na sua maioria, esférica, com uma distribuição de tamanhos entre 60 a 110 nm. De um modo geral, a funcionalização das nanopartículas de sílica com um organossilano hidrofílico por co-condensação origina um aumento do tamanho médio da partícula [15].

Por outro lado, as nanopartículas de sílica sintetizadas na ausência de agente tensioativo e funcionalizadas por co-condensação (figura 5.7 B) possuem uma forma esférica bem definida e com uma distribuição de tamanhos entre 40 a 130 nm.

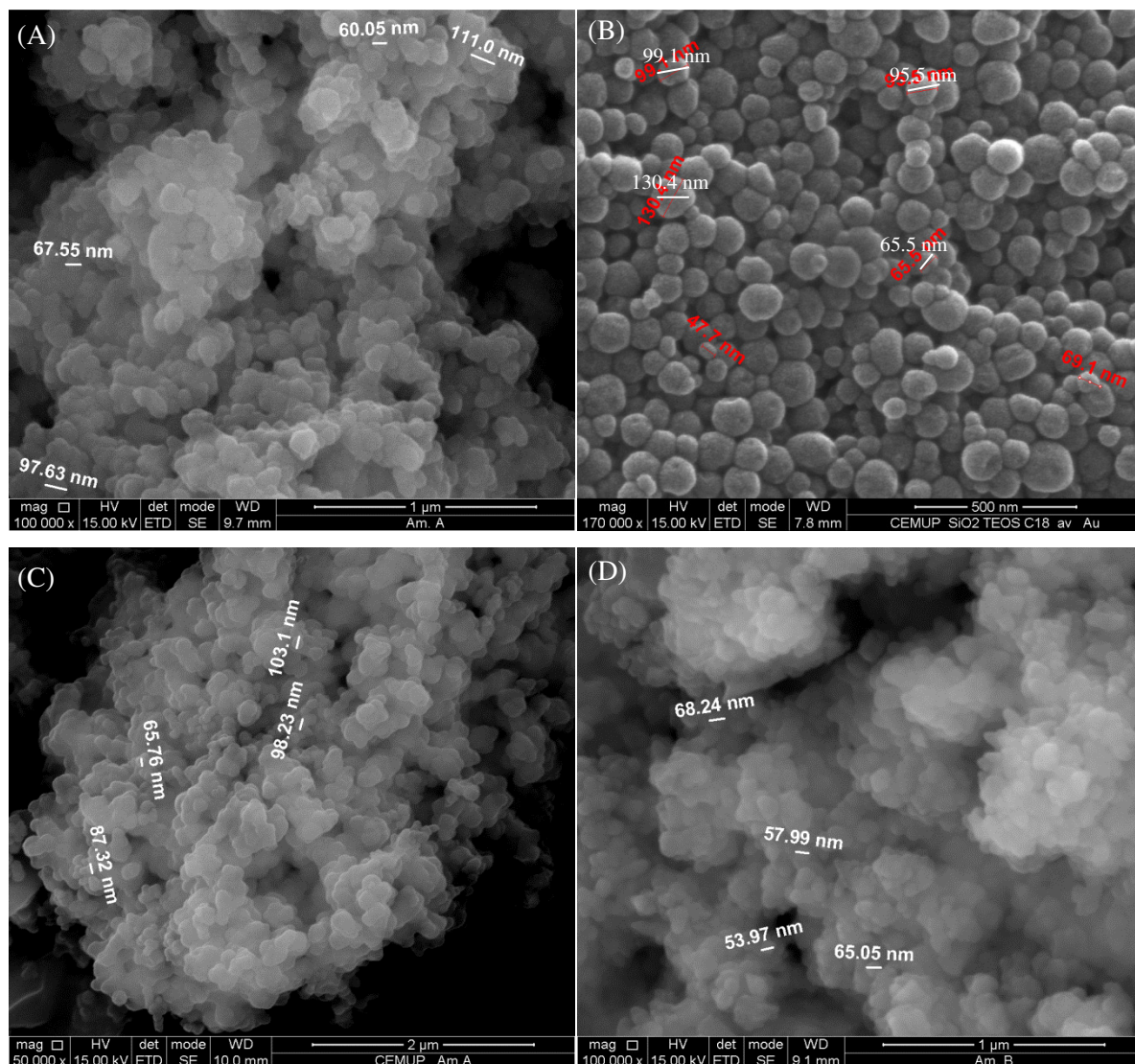


Figura 5.7 Micrografias de SEM das (A) NPSM, (B) NPScc, (C) NPSMcc e (D) NPSM_{pg}.

Na figura 5.8 são representadas as micrografias obtidas por SEM das nanopartículas de sílica preparadas na ausência de agente tensioativo e funcionalizadas por co-condensação, nas quais foram imobilizados os HPAs PMo_{11} , $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$.

Após a imobilização dos heteropolianióes PMo_{12} (micrografia de SEM não apresentada) e PMo_{11} nas NPScc, não se observam alterações na morfologia e no tamanho médio das partículas. No entanto, quando se imobilizam os restantes HPAs nas nano-sílicas visualiza-se uma alteração nítida na sua morfologia: observa-se a perda da forma esférica regular e a formação de uma espécie de película gelificada que envolve as partículas e sob ela, encontram-se aglomerados em forma de agulhas. Estas agulhas, constituídas por vários filamentos com diâmetros de aproximadamente 60 nm, permanecem aglomeradas em certas zonas das amostras. Estudos cristalográficos realizados em HPAs do tipo $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ revelam

que estes apresentam forma de filamento, justificando a presença das estruturas observadas [62].

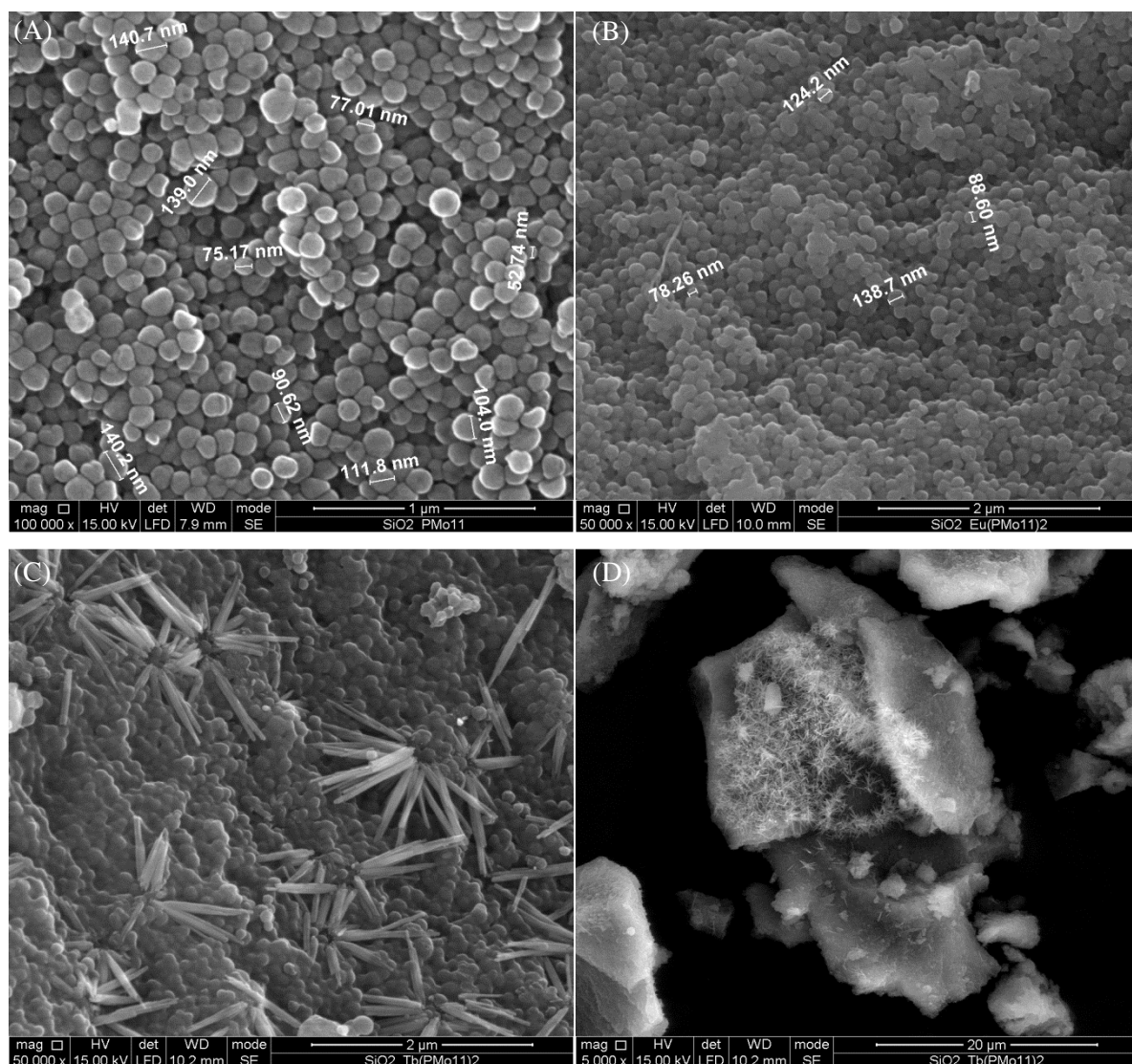


Figura 5.8 Micrografias de SEM das (A) NPScc@PMo₁₁, (B) NPScc@Eu(PMo₁₁)₂ e (C) e (D) NPScc@Tb(PMo₁₁)₂.

Na figura 5.9 encontra-se uma fotografia obtida por microscopia ótica do HPA Eu(PMo₁₁)₂ enquanto se realizava a análise de espectroscopia vibracional Raman. Nesta pode-se confirmar que estes heteropolianióes são constituídos por vários filamentos e que exibem alguma cristalinidade.



Figura 5.9 Fotografia obtida por microscopia ótica do heteropolianião $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$.

Relativamente ao tamanho médio das partículas de sílica, verifica-se de um modo geral que este mantém-se inalterado para todas as amostras com os HPAs imobilizados.

Na figura 5.10 são apresentados os espectros de EDS das nano-sílicas sintetizadas na presença e na ausência de agente tensioativo e funcionalizadas com o organossilano C18 pelo processo de co-condensação ou *post-grafting*. Para cada amostra também é apresentada uma micrografia de SEM de menor ampliação da região onde a análise de EDS foi realizada.

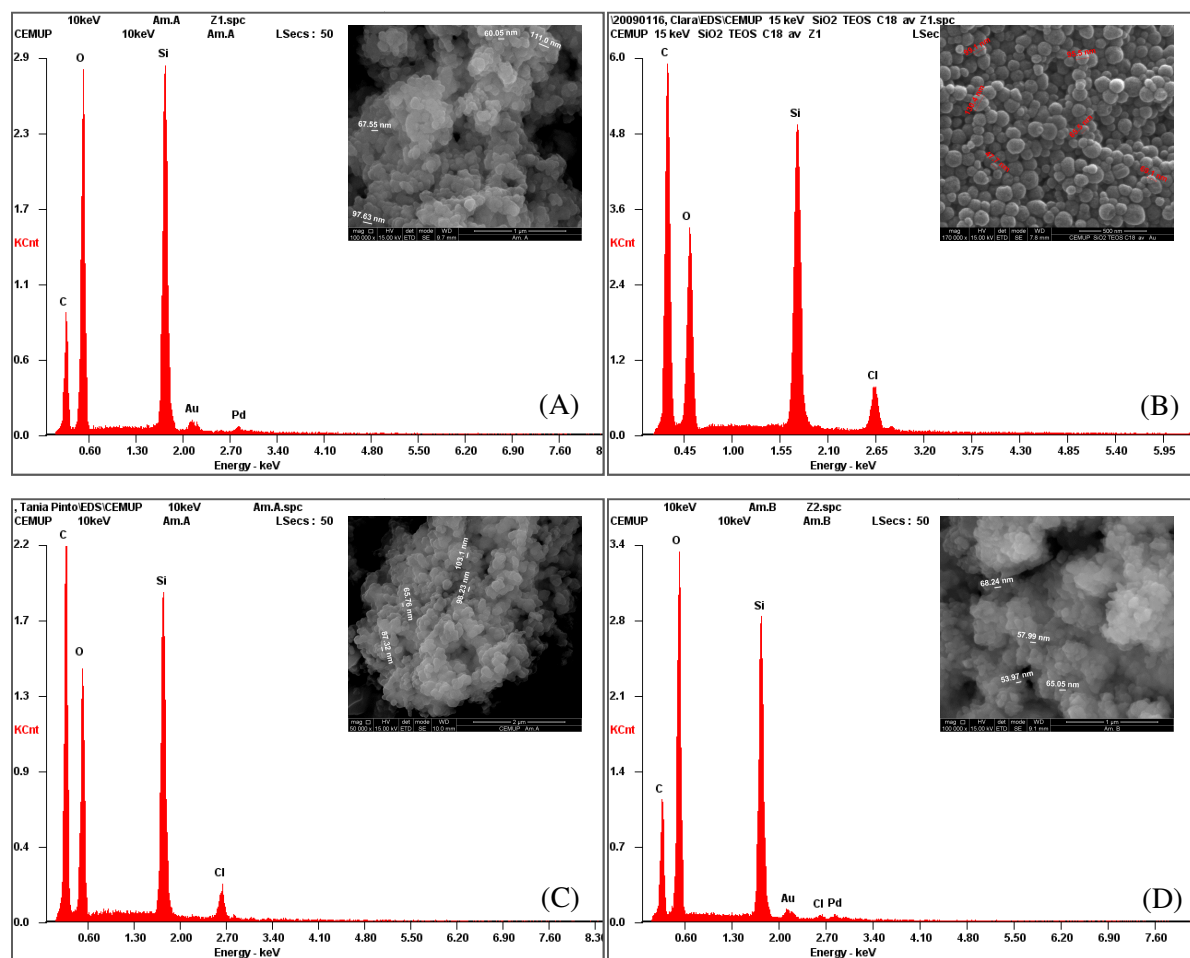


Figura 5.10 Espectros de EDS das (A) NPSM, (B) NPScc, (C) NPSMcc e (D) NPSM_{pg}. No canto superior direito de cada espectro é apresentada a micrografia de SEM da região onde a análise de EDS foi realizada.

Os espectros de EDS de todas as nano-sílicas evidenciam a presença de elevadas quantidades de silício e de oxigênio, constituintes elementares da sílica. No caso das NPSM, a detecção de carbono, também quantificado por AE e XPS, pode ser devida à formação de grupos etoxilo à superfície da sílica durante o processo de remoção do agente tensoativo, à presença da base orgânica TEA usada na síntese das nanopartículas e à fita de carbono utilizada para fixar a amostra ao suporte. Após a funcionalização, observa-se em todas as amostras, o aumento do pico do carbono e o aparecimento do pico de cloro, comprovando a presença do organossilano.

Na figura 5.11 estão representados os espectros de EDS das nanopartículas de sílica preparadas na ausência de agente tensoativo e funcionalizadas por co-condensação, nas quais foram imobilizados os HPAs PMo_{12} , PMo_{11} e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$. Com os espectros de EDS é apresentada uma micrografia de SEM de menor ampliação onde a análise foi realizada.

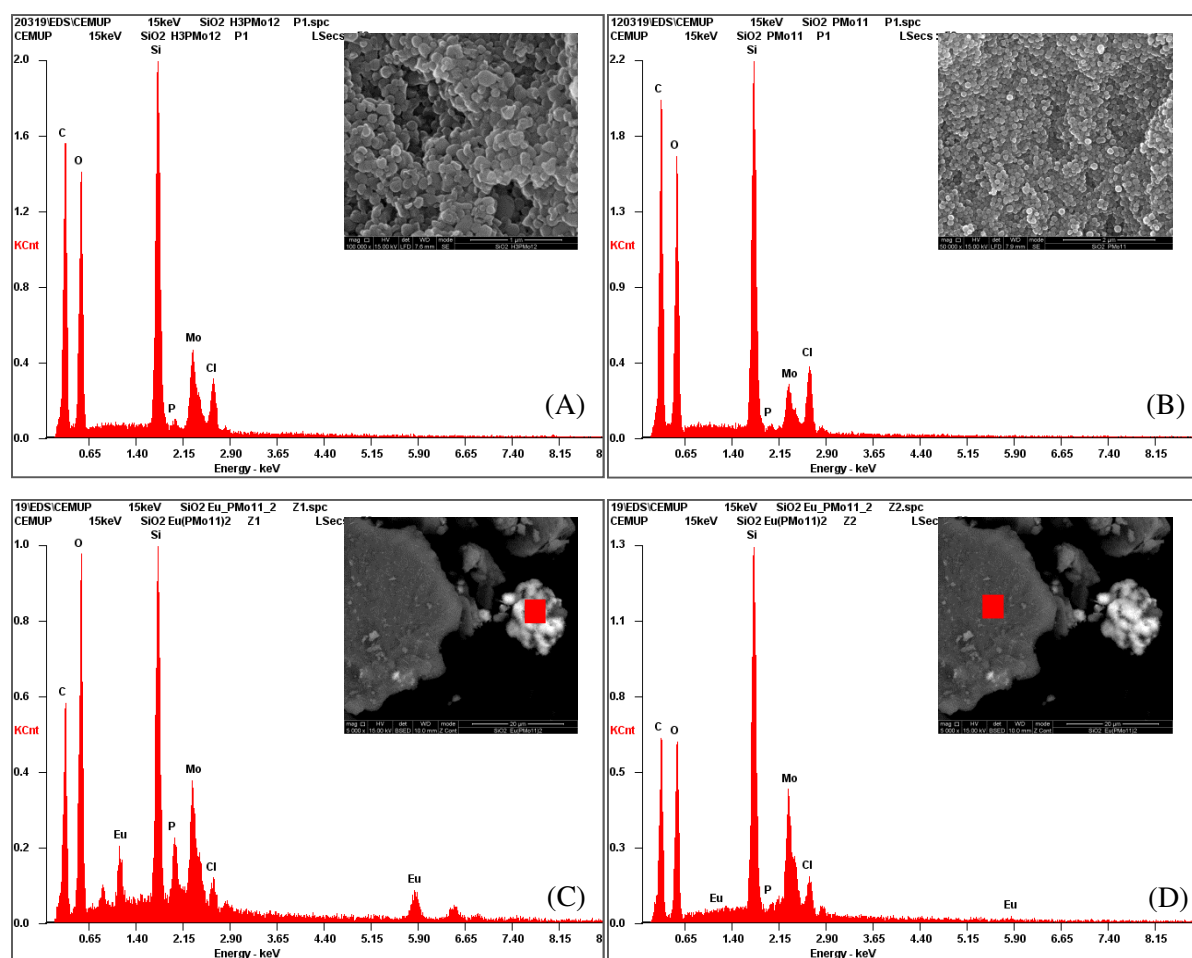


Figura 5.11 Espectros de EDS das (A) NPScc@PMo_{12} , (B) NPScc@PMo_{11} , (C) e (D) $\text{NPScc@Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ em duas zonas distintas. No canto superior direito de cada espectro é apresentada a micrografia de SEM da região onde a análise de EDS foi realizada.

Nos espectros de EDS das nano-sílicas imobilizadas com PMo_{12} e PMo_{11} observam-se os picos dos elementos característicos das nanopartículas de sílica funcionalizadas (silício, oxigénio, carbono e cloro) e dos elementos constituintes dos HPAs (molibdénio e de fósforo).

Em relação às nanopartículas de sílica nas quais foram imobilizados os HPAs do tipo $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ verifica-se a presença de molibdénio, fósforo e do respetivo lantanídeo. Todavia, a quantidade relativa dos dois últimos elementos (fósforo e lantanídeo) depende da zona da amostra onde é feita a análise por EDS. Nas regiões mais claras das micrografias de SEM em modo de eletrões retrodifundidos (zona das agulhas), que são características dos elementos mais pesados, deteta-se a presença de elevadas quantidades de lantanídeo e de fósforo enquanto, nas regiões mais escuras (zona das partículas), típicas dos elementos mais leves, são registadas quantidades quase mínimas. De um modo geral, a quantidade de molibdénio não varia muito nas diferentes zonas da amostra analisadas talvez por este estar em maior quantidade relativamente aos outros dois elementos. Todas as nano-sílicas com HPAs tipo $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ imobilizados evidenciam o mesmo comportamento.

5.4 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C

As propriedades texturais das nano-sílicas foram caracterizadas usando isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C . Na figura 5.12 são apresentadas as isotérmicas das nanopartículas de sílica, sintetizadas na presença e na ausência de agente tensioativo e, funcionalizadas com o organossilano C18 pelo processo de co-condensação e *post-grafting*. Há que realçar, que as propriedades texturais das nanopartículas de sílica mesoporosas não funcionalizadas e funcionalizadas por co-condensação, NPSM e NPSMcc, respetivamente, não foram determinadas.

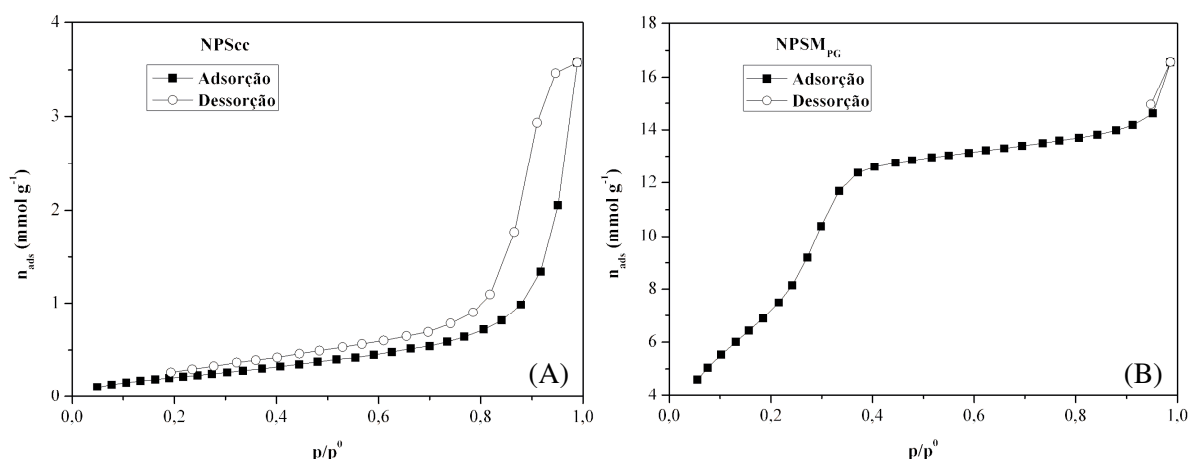


Figura 5.12 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a -196°C das (A) NPScc e (B) NPSMpg.

Segundo a classificação BDDT, ambas as nano-sílicas apresentam isotérmicas do tipo IV. Estas isotérmicas são características da adsorção em multicamadas, seguida de condensação capilar, encontradas em materiais mesoporosos (como, por exemplo, poros cilíndricos, cónicos, em forma de tinteiro, etc.) [21].

De acordo com a classificação IUPAC, estas NPScc apresentam histerese do tipo H3, que normalmente está associada a materiais com poros tipo fenda [21]. No caso das nanopartículas de sílica mesoporosas os pontos de dessorção não foram adquiridos pelo sistema, uma vez que a medição foi interrompida por problemas relacionados com o aparelho, de tal modo que não se consegue inferir em relação ao tipo de histerese que estes materiais apresentam.

Na tabela 5.3 encontram-se resumidas as propriedades texturais dos materiais preparados, nomeadamente: a área superficial BET (S_{BET}), a área externa ($S_{\text{#poros}}$), o volume total de poros (V_{poros}) e o diâmetro de poros (d_{poros}) determinado pelo método BJH.

Tabela 5.3 Propriedades texturais dos nanomateriais preparados

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	$S_{\text{#poros}}$ (m^2g^{-1})	V_{poros} (cm^3g^{-1})	d_{poros} (nm)
NPS _{CC}	20,4	20,4	0,116	2
NPSM _{PG}	607	607	0,490	3
NPS _{CC} @PMo ₁₂	16,5	16,5	0,102	3
NPS _{CC} @PMo ₁₁	33,7	33,7	0,160	3
NPS _{CC} @Sm(PMo ₁₁) ₂	16,5	16,5	0,081	3
NPS _{CC} @Eu(PMo ₁₁) ₂	23,5	23,5	0,094	3
NPS _{CC} @Gd(PMo ₁₁) ₂	18,3	18,3	0,078	3
NPS _{CC} @Tb(PMo ₁₁) ₂	15,4	15,4	0,093	3
NPS _{CC} @Dy(PMo ₁₁) ₂	18,7	18,7	0,116	3
NPSM _{PG} @Eu(PMo ₁₁) ₂	287	287	0,329	3
NPSM _{PG} @Tb(PMo ₁₁) ₂	289	289	0,341	3

As nano-sílicas preparadas na ausência de agente tensioativo possuem uma área superficial específica ($20\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e um volume total de poros ($0,116\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) menores do que as nanopartículas preparadas na presença deste ($607\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $0,490\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respetivamente). Em ambos os casos verifica-se a ausência de microporos, observando-se só a presença de mesoporosos com diâmetros entre 2 e 3 nm.

Uma vez que as propriedades texturais das nanopartículas de sílica mesoporosas sem funcionalização (NPSM) não foram determinadas, apenas se pode prever as diferenças que os métodos de silanização proporcionariam à nano-sílica inicial. De um modo geral, após a funcionalização costuma verificar-se uma redução da área superficial específica e do volume total de poros, indicando que ocorreu a ligação do organossilano aos grupos silanol existentes na superfície das nano-sílicas.

Na figura 5.13 podem ser visualizadas as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das nano-sílicas nas quais foram imobilizados os heteropolianiões PMo_{12} , $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$, $\text{Gd}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$.

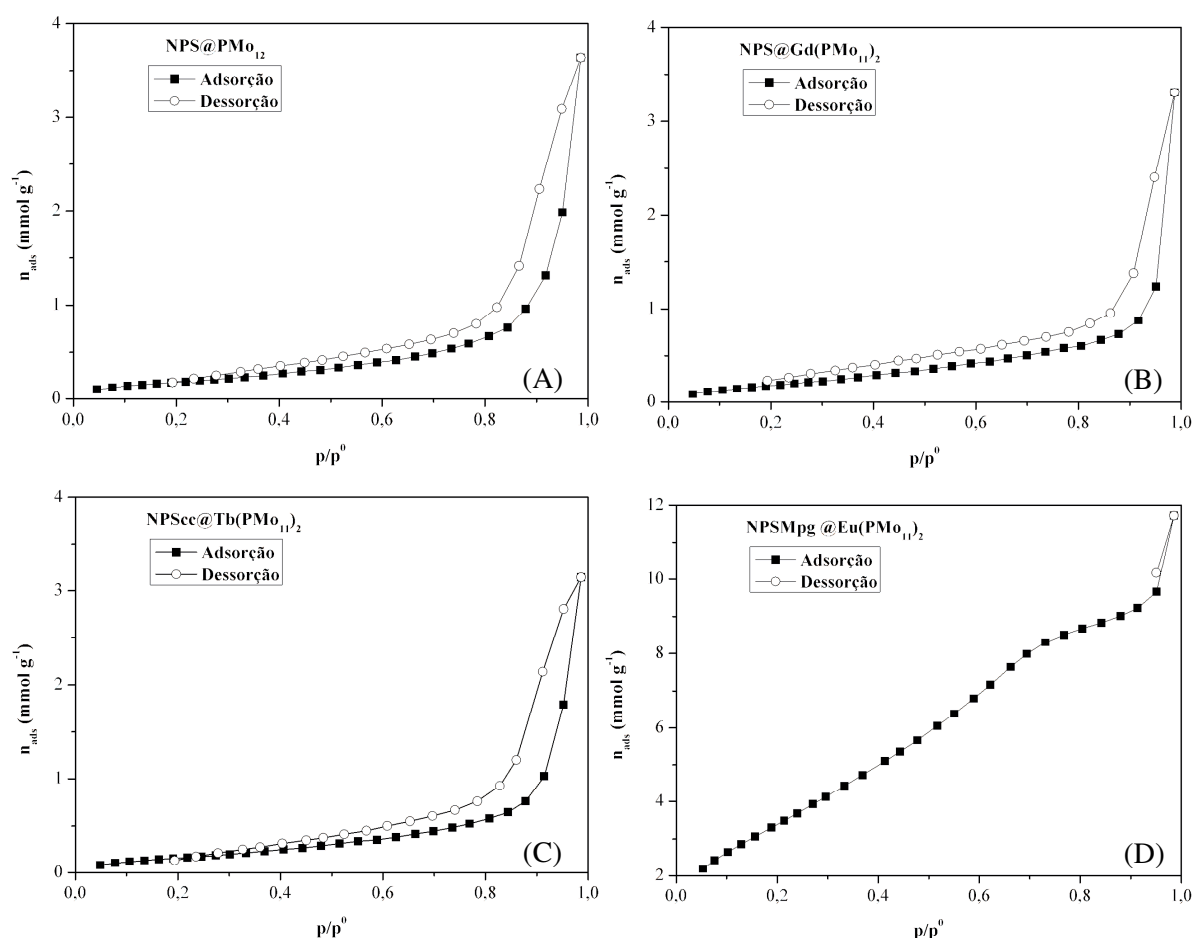


Figura 5.13 Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das (A) NPScc@PMo_{12} , (B) $\text{NPScc@Gd}(\text{PMo}_{11})_2$, (C) $\text{NPScc@Tb}(\text{PMo}_{11})_2$ e (D) $\text{NPSMpg@Eu}(\text{PMo}_{11})_2$.

Após a imobilização dos heteropolianiões, o tipo de isotérmica e de histerese das nano-sílicas não se alteram. De um modo geral, verifica-se que a área superficial específica diminui, sendo mais notória no caso das partículas mesoporosas, dado que estas apresentam valores com uma grandeza mais elevada do que no caso das NPScc. Nas NPScc a diferença

não é considerada significativa, dado que se encontra dentro do erro associado ao aparelho, que é cerca de 10%.

Em relação ao volume total de poros, é observada uma diminuição considerável nas nano-sílicas nas quais foram imobilizados os HPAs do tipo $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ relativamente às nano-sílicas com PMo_{12} e PMo_{11} . Esta diferença deve-se ao facto dos heteropolianiões do tipo $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ serem constituídos por duas unidades PMo_{11} unidas por um catião lantanídeo, localizado no centro da molécula. Outro aspeto a considerar, para além da sua dimensão, é que os HPAs com catiões lantanídeo possuem uma estrutura cristalina com tendência a formar agregados à superfície do material (facto observado nas micrografias de SEM), o que de certa forma pode influenciar os valores dos diferentes parâmetros analisados.

Após a análise das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ verifica-se que tanto a funcionalização com o organossilano C18 como a imobilização dos heteropolianiões não provocam alterações significativas nas propriedades texturais das nano-sílicas preparadas.

5.5 Conclusões

Verificou-se que a funcionalização das nano-sílicas com o organossilano C18 foi realizada com sucesso, tendo o método de co-condensação proporcionado um maior grau de silanização, provavelmente devido à utilização de uma maior quantidade de organossilano. De um modo geral, as nanopartículas de sílica funcionalizadas apresentaram forma esférica bem definida e com uma distribuição de tamanhos entre 40 a 130 nm. Quanto às propriedades texturais, de um modo geral, as nano-sílicas mesoporosas apresentaram uma área superficial específica e um volume total de poros maiores do que as partículas não porosas, tal como esperado.

Após a imobilização dos heteropolianiões nas nano-sílicas, verificou-se a presença de molibdénio, pelas técnicas de ICP e XPS, sugerindo que o processo foi realizado com sucesso. Foram detetadas maiores quantidades deste elemento nos nanomateriais com os heteropolianiões mono-substituídos, $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$, uma vez que estes são constituídos por duas unidades lacunares. Os espectros de FTIR-ATR e Raman confirmaram que os HPAs mantiveram a sua estrutura Keggin preservada. Verificou-se ainda, por micrografias de SEM, que os heteropolianiões mono-substituídos encontravam-se aglomerados em forma de agulhas

à superfície das nano-sílicas sem, no entanto, alterar significativamente as suas propriedades texturais.

CAPÍTULO 6

PROPRIEDADES ÓTICAS DAS NANO-SÍLICAS FOTOCRÓMICAS

Capítulo 6. Propriedades óticas das nano-sílicas fotocrómicas

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização das nano-sílicas fotocrómicas pelas técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível em modo de reflectância e colorimetria.

6.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível

Todos os heteropolianióes utilizados neste trabalho apresentam coloração amarela intensa. Nos seus espectros eletrónicos observam-se duas bandas eletrónicas correspondentes à transições de transferência de carga ligando-metal, $O_d \rightarrow Mo$ e $O_{b,c} \rightarrow Mo$, localizadas na região do ultravioleta a $\lambda = 247$ nm e a $\lambda = 355$ nm, respetivamente, não sendo presenciadas bandas de absorção na zona do visível, dada a configuração eletrónica do catião metálico Mo^{6+} ser d^0 [34-36,40,41].

Durante o processo de imobilização dos heteropolianióes nas nano-sílicas funcionalizadas, observou-se que os nanomateriais adquiriam uma coloração azul-esverdeada, mantendo-a até ao fim das lavagens e mudando para verde após a secagem.

No decorrer deste trabalho verificou-se que a temperatura exercia uma influência bastante significativa na cor dos nanomateriais, observando-se que para temperaturas elevadas, isto é, superiores a 180 °C, as amostras passavam de verde para azul e a temperaturas entre 60 a 100 °C, as amostras passavam de azul para verde. Estes factos foram presenciados durante a produção de uma malha têxtil fotocrómica por processos de extrusão (ver capítulo 7, secção 7.3), não sendo realizados estudos de modo a avaliar a cor dos nanomateriais quando submetidos a temperaturas entre 100 e 180 °C.

Apesar de não terem sido usadas temperaturas muito elevadas durante o processo de imobilização, o contacto direto entre os heteropolianióes e as nano-sílicas funcionalizadas, durante 24 h, pode ter sido suficiente para promover a redução de alguns catiões metálicos Mo^{6+} a Mo^{5+} , com o consequente aparecimento da cor verde no nanomaterial obtido. Na

figura 6.1 são apresentadas fotografias das NPScc@PMo₁₂ no final do processo de imobilização e após secagem.

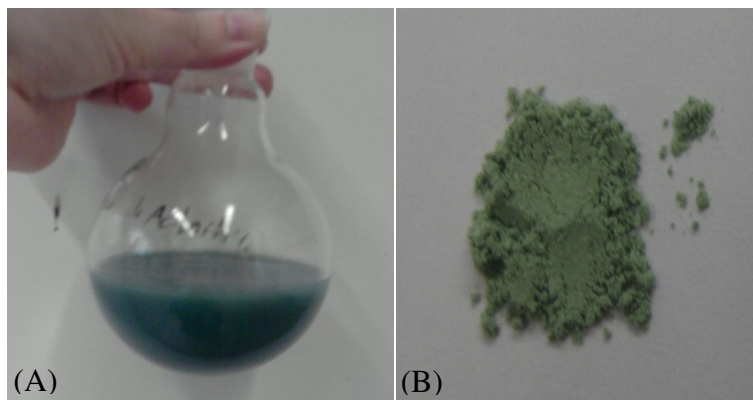


Figura 6.1 Fotografia das NPScc@PMo₁₂ (A) no final do processo de imobilização e (B) após secagem na estufa a 60 °C durante a noite.

Na figura 6.2 apresentam-se os espectros eletrônicos das NPScc@PMo₁₂, a diferentes tempos de irradiação com luz ultravioleta (de $t = 0$ a $t = 6$ h).

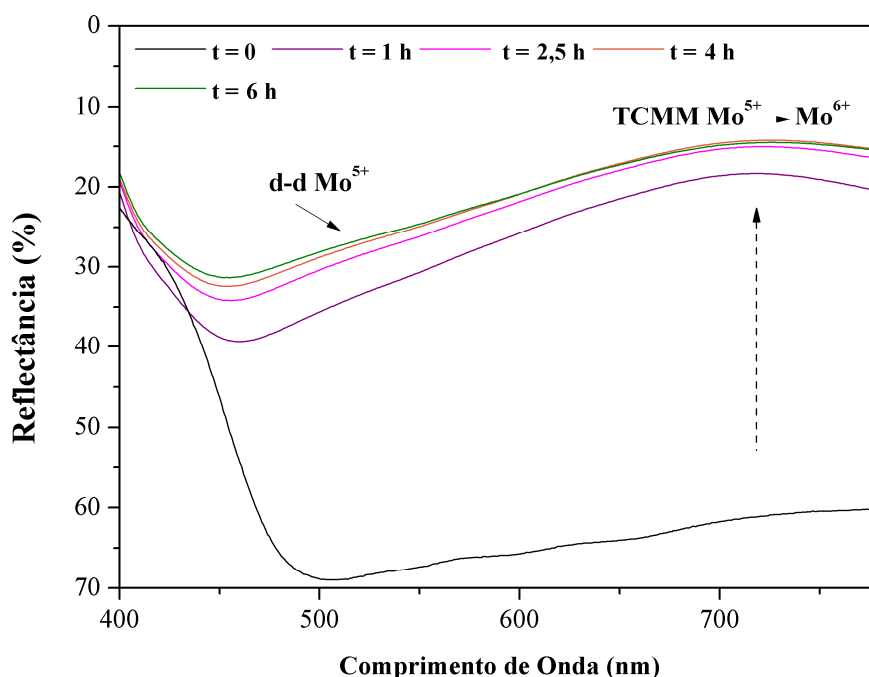


Figura 6.2 Espectros eletrônicos em modo de reflectância das NPScc@PMo₁₂, a diferentes tempos de irradiação (de $t = 0$ a $t = 6$ h) e à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 780 nm.

Após a imobilização dos heteropolianíons PMo₁₂ nas nanopartículas de sílica previamente funcionalizadas com C18 ($t = 0$), observa-se o aparecimento de uma nova banda de absorção bastante larga, que abrange a região do visível (desde $\lambda = 500$ nm até ao limite máximo do instrumento utilizado) e uma parte do infravermelho próximo (não visualizado no espectro eletrônico). Esta banda é característica das transições de transferências de carga

metal-metal (TCMM) das espécies $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ e ocorre quando os catiões metálicos Mo^{6+} são reduzidos a Mo^{5+} [6,17,34-38,40,41]. Dada a sua intensidade, não é possível visualizar com clareza a banda eletrônica relativa às transições d-d dos catiões metálicos Mo^{5+} , localizada geralmente entre $\lambda = 500$ a $\lambda = 550$ nm [6,17,34-38]. Tanto as transições d-d como as transferências de carga metal-metal, conjuntamente com as bandas de transferência de carga ligando-metal (responsáveis pela cor amarela inicial dos POMs), são responsáveis pela coloração verde dos nanomateriais preparados [6,17,34-38,40,41].

Além destas observações, também se verifica o desvio das bandas de transferência de carga ligando-metal, $\text{O}_d \rightarrow \text{Mo}$ e $\text{O}_{b,c} \rightarrow \text{Mo}$, para $\lambda = 238$ e $\lambda = 320$ nm, respetivamente (região espectral não abrangida na representação gráfica).

Depois de irradiar a amostra durante uma hora, observa-se visualmente a mudança de cor do nanomaterial, passando de verde a azul. No espectro eletrónico, presencia-se o aumento significativo da intensidade da banda TCMM das espécies $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ e o aparecimento de uma inflexão a $\lambda = 520$ nm, correspondente à banda eletrônica das transições d-d dos catiões metálicos Mo^{5+} [36,57]. Estes dados confirmam que a irradiação com luz ultravioleta proporciona a redução fotoquímica dos catiões metálicos Mo^{6+} a Mo^{5+} , num curto espaço de tempo e consequentemente, comprovam as propriedades fotocromicas deste nanomaterial.

À medida que o tempo de irradiação aumenta, o nanomaterial torna-se cada vez mais azul, e a intensidade da banda TCMM cresce, até que ao fim de 5 h este crescimento começa a ser menos pronunciado. Apesar do estudo fotocromico não ir além das 6 h, verificou-se, no decorrer do estudo das coordenadas colorimétricas do sistema CIELab (secção 6.2), que depois de 17 h de irradiação, a banda TCMM continua a aumentar de intensidade e o nanomaterial mostra-se provido de uma coloração azul-escura bastante intensa. O aumento da intensidade da banda é acompanhado por um ligeiro deslocamento do seu comprimento de onda máximo para a região do ultravioleta. Nestes casos a cor azul do nanomaterial é devida a elevada intensidade das bandas electrónicas observadas na região do visível.

Os outros nanomateriais preparados neste trabalho, apesar de mostrarem que possuem propriedades fotocromicas, não apresentam velocidades de coloração tão elevadas quanto as nano-sílicas com PMo_{12} . Na figura 6.3 apresentam-se os espectros eletrónicos das nano-sílicas fotocromicas, irradiadas durante aproximadamente 17 h com luz ultravioleta. Estes espectros eletrónicos foram obtidos com o objetivo de determinar as coordenadas de cor dos nanomateriais (secção 6.2); por predefinição, estes espectros são adquiridos de 400 a 700 nm, não permitindo a visualização do máximo da banda TCMM. No entanto, de modo a

demonstrar que os nanomateriais possuem diferentes velocidades de coloração (evidenciadas pela intensidade das bandas de TCMM $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$), compara-se o valor de reflectância registado a 700 nm entre as amostras.

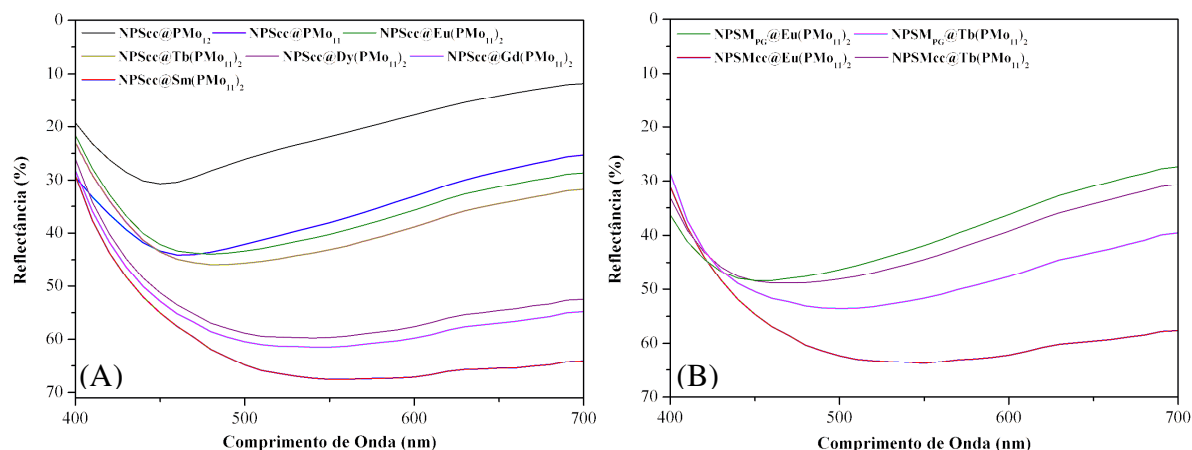


Figura 6.3 Espectros eletrônicos em modo de reflectância das (A) NPS e (B) NPSM imobilizadas com HPAs, após 17 h de irradiação UV à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 700 nm.

Tendo em conta os espectros eletrônicos obtidos, verifica-se que as nanopartículas nas quais foram imobilizados os heteropolianíons mono-substituídos $\text{Sm}(\text{PMo}_{11})_2$, $\text{Dy}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Gd}(\text{PMo}_{11})_2$ possuem velocidades de coloração baixas, isto é, para o mesmo tempo de irradiação, a intensidade da banda TCMM é reduzida quando comparada com a das outras amostras.

As nano-sílicas preparadas na presença ou na ausência de agente tensioativo, funcionalizadas por co-condensação ou *post-grafting* e imobilizadas com os heteropolianíons mono-substituídos $\text{Eu}(\text{PMo}_{11})_2$ e $\text{Tb}(\text{PMo}_{11})_2$ não parecem apresentar diferenças muito significativas entre si. Naturalmente, as diferenças que são visualizadas poderão estar relacionadas com o teor de HPA na respetiva sílica ou mesmo, na localização/distribuição destes na superfície e/ou nos poros das nanopartículas.

Relativamente às nano-sílicas com o heteropolianião lacunar, PMo_{11} , verifica-se que estas apresentam uma velocidade de coloração rápida, observando-se uma banda TCMM com intensidade elevada; no entanto, a intensidade é menor que a das NPScc@PMo_{12} .

De um modo geral, o comportamento fotocromico dos nanomateriais obtidos poderá estar relacionado com as propriedades redox dos HPAs [17], sendo o PMo_{12} o heteropolianião com maior facilidade de ser reduzido, seguido do seu correspondente lacunar (PMo_{11}) e depois dos mono-substituídos. De entre os mono-substituídos, os heteropolianíons de Eu e Tb parecem reduzir mais facilmente que os restantes lantanídeos. Estudos realizados por Yang *et*

al. [17] comprovaram que as propriedades fotocromáticas não são só governadas por processos redox dos HPAs mas sim, por uma série de fatores ainda desconhecidos.

Na figura 6.4 apresenta-se o processo de branqueamento, isto é, a perda de cor, das NPScc@PMo₁₂ ao longo do tempo (o tempo assinalado a t = 0 h é referente à amostra após 6 h de irradiação). Este estudo ocorreu no laboratório à temperatura ambiente, com a amostra colocada em cima da bancada, onde durante o dia foi sujeita à luz artificial do laboratório e durante a noite à ausência desta.

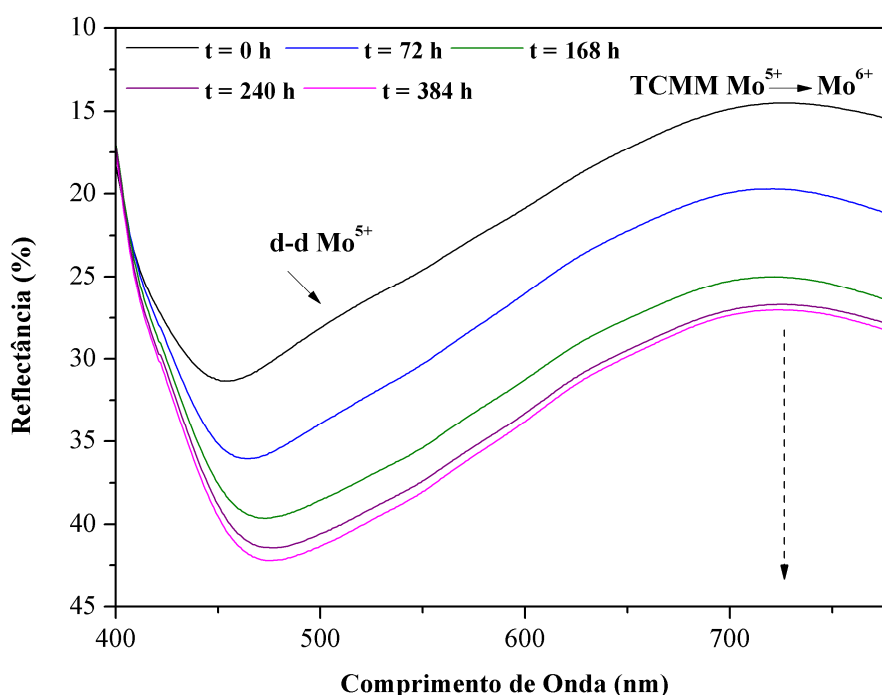


Figura 6.4 Espectros eletrônicos em modo de reflectância do processo de branqueamento (ausência da luz UV) das NPScc@PMo₁₂ à temperatura ambiente, no intervalo de 400 a 780 nm.

Os espectros eletrônicos permitem verificar que o aumento do tempo de exposição das nano-sílicas fotocromáticas ao ar faz com que as intensidades da banda TCM Mo⁵⁺ → Mo⁶⁺ e da inflexão, correspondente à banda eletrônica das transições d-d dos catiões metálicos Mo⁵⁺, diminuam. A maior diminuição da intensidade regista-se ao fim da primeira semana, sendo depois menos acentuada. Isto significa que grande parte dos catiões de molibdénio reduzidos foram reoxidados a Mo⁶⁺, pelas moléculas de O₂ presentes no ar e que o nanomaterial retorna a sua cor original ao longo do tempo [6,17,34-38,40,41]. Este processo poderá ser acelerado se as NPScc@PMo₁₂ forem colocadas na estufa, a cerca de 60 a 100 °C [40,57].

Todos os nanomateriais preparados podem ser “recoloridos” novamente quando expostos à irradiação UV mostrando assim, que as suas propriedades fotocromáticas são reversíveis.

6.2 Colorimetria

Com o objetivo de tornar possível a comparação da cor dos vários nanomateriais preparados, antes e após a irradiação com luz ultravioleta, é importante definir a cor de um modo quantitativo e universal eliminando assim, a subjetividade da análise. As coordenadas de cor foram calculadas através do sistema Lab, criado em 1931, pela CIE.

Na tabela 6.1 são apresentados os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* das nano-sílicas fotocromicas, calculados a partir das seguintes equações: $\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$; $\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão}$, $\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão}$ e $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ [52]. Por uma questão de simplificação de escrita, denotou-se padrão e amostra como sendo o nanomaterial fotocromico antes e depois de 17 h de irradiação com luz ultravioleta, respetivamente.

Tabela 6.1 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab, ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE , das nano-sílicas fotocromicas

Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
NPScc@PMo ₁₂	-28,57	-0,31	-18,87	34,24
NPScc@PMo ₁₁	-22,44	-1,63	-14,66	26,85
NPScc@Sm(PMo ₁₁) ₂	-6,94	-1,51	7,10	10,04
NPScc@Eu(PMo ₁₁) ₂	-16,97	-1,34	-8,29	18,93
NPScc@Gd(PMo ₁₁) ₂	-10,06	-2,05	3,32	10,78
NPScc@Tb(PMo ₁₁) ₂	-17,70	-2,43	-5,85	18,80
NPScc@Dy(PMo ₁₁) ₂	-11,21	-2,34	2,92	11,81
NPSM _{CC} @Eu(PMo ₁₁) ₂	-10,12	-2,38	3,90	11,10
NPSM _{CC} @Tb(PMo ₁₁) ₂	-20,74	-4,11	-8,11	22,64
NPSM _{PG} @Eu(PMo ₁₁) ₂	-22,36	-3,75	-12,07	25,69
NPSM _{PG} @Tb(PMo ₁₁) ₂	-16,35	-3,69	-3,87	17,21

Segundo os resultados obtidos pelo sistema de cromaticidade CIELab, confirma-se que todos os nanomateriais fotocromicos obtidos exibem cores e tonalidades diferentes, antes e após a irradiação, uma vez que os parâmetros colorimétricos diferem entre si.

Verifica-se que em todos os nanomateriais irradiados a luminosidade, característica representada pelo parâmetro L^* , diminui relativamente ao seu padrão ($\Delta L^* < 0$). Isto evidencia que os nanomateriais fotocromicos, após a exposição à luz ultravioleta, são mais escuros que os seus respetivos padrões (antes da exposição à radiação UV). Outro aspeto importante a realçar é que todos os nanomateriais possuem valores de ΔE^* positivos e elevados ($\Delta E^* > 10$). Estes dois parâmetros confirmam a mudança de cor antes e após a

irradiação e consequentemente, mostram que o efeito fotocrômico está presente nestes nanomateriais.

Apesar de todos as nano-sílicas com heteropolianiões apresentarem propriedades fotocrômicas, a colorimetria permite-nos confirmar quantitativamente que tanto a cor, como a sua alteração, são diferentes. Assim, as nano-sílicas fotocrômicas foram reunidas em três grupos, de acordo com as características colorimétricas que exibem. Na figura 6.5 encontra-se uma representação esquemática das nano-sílicas fotocrômicas agrupadas conforme com seu comportamento colorimétrico (teve-se em conta os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^*). Também são apresentadas fotografias das nano-sílicas, antes e depois de serem irradiadas com radiação ultravioleta durante 17 h, que comprovam que o seu efeito fotocrômico pode ser visível a olho humano.

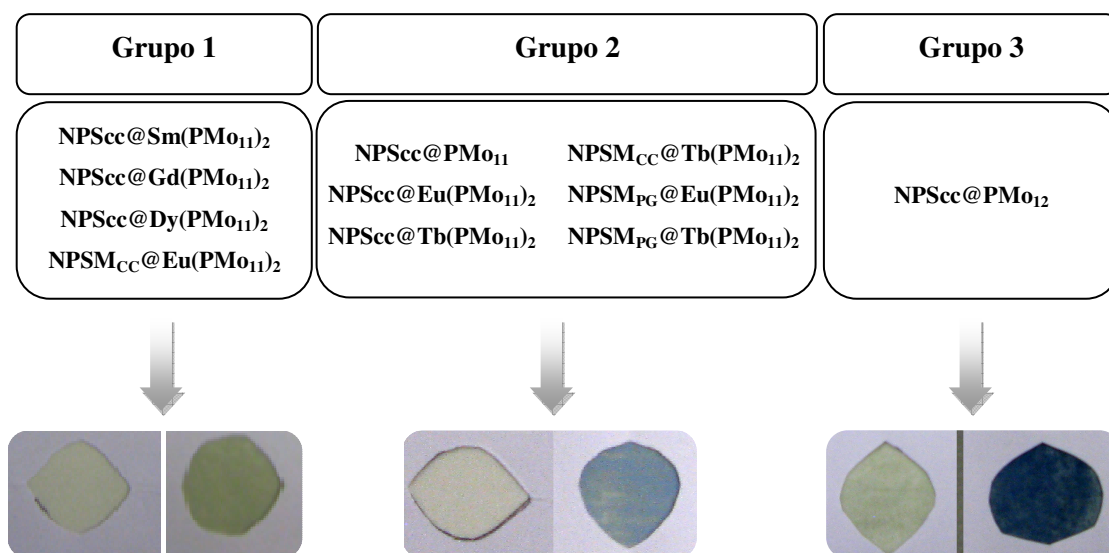


Figura 6.5 Representação esquemática das nano-sílicas fotocrômicas agrupadas de acordo com as suas propriedades colorimétricas e respectivas fotografias que comprovam a sua mudança de cor após a exposição à irradiação UV.

No grupo 1, os valores de luminosidade apresentados pelas nano-sílicas fotocrômicas antes e após a irradiação são elevados ($L^* > 90$), como consequência a sua variação (ΔL^*) é reduzida. Os nanomateriais passam de um amarelo ténue a um verde-claro, após a exposição à luz UV. Esta mudança de cor é acompanhada pelos valores de ΔE^* que variam entre 10 a 12.

Os parâmetros colorimétricos, ΔL^* e ΔE^* , do grupo 2 apresentam grandezas absolutas mais elevadas, o que se traduz em diferenças de luminosidade e de cor mais acentuadas entre as amostras e os respetivos padrões. Os nanomateriais passam de um amarelo ténue para azul, após a exposição à luz UV. O parâmetro Δb^* é negativo, o que significa, que a cor dos nanomateriais, após a irradiação, se tornou mais azul relativamente à das amostras do grupo anterior.

O grupo 3 é constituído apenas pelas NPScc@PMo₁₂ porque estas apresentam propriedades fotocromicas excepcionais. Em termos absolutos, estas nano-sílicas exibem valores de ΔL^* , Δb^* e de ΔE^* maiores do que qualquer outro nanomaterial preparado neste trabalho. Ou seja, a diferença de cor entre o material antes e após a exposição à luz UV não é só comprovado pela colorimetria, como também é perfeitamente visualizado pelo olho humano; após a exposição à luz UV, a cor das NPScc@PMo₁₂ passa de verde-claro a azul-escuro.

Tal como se verificou na secção anterior, as nano-sílicas com os heteropolianióes PMo₁₂ (grupo 3) são os que apresentam melhores propriedades fotocromicas, seguidas pelas nano-sílicas com os HPAs PMo₁₁ e, por fim, pelos HPAs mono-substituídos. De entre os mono-substituídos, de um modo geral os nanomateriais com os heteropolianióes de Eu e Tb evidenciam melhores propriedades fotocromicas, sendo bastante semelhantes às das nano-sílicas com PMo₁₁, corroborando os resultados obtidos na secção anterior.

Relativamente aos métodos de preparação (com ou sem agente tensioativo) e/ou de funcionalização (co-condensação ou *post-grafting*) das nanopartículas de sílica, estes não parecem ser fatores condicionantes ao processo fotocromico. No entanto, as diferenças que surgem poderão estar relacionadas com o conteúdo de HPA na respetiva sílica ou com a distribuição destes na superfície e/ou nos poros das nanopartículas.

6.3 Conclusões

As técnicas de espectroscopia de ultravioleta-visível e colorimetria comprovam as propriedades fotocromicas das nanopartículas funcionalizadas com o organossilano C18, nas quais foram imobilizados heteropolianióes do tipo Keggin.

As nano-sílicas com os heteropolianióes PMo₁₂ exibiram excelentes propriedades fotocromicas, seguidas pelas nano-sílicas com PMo₁₁ e, por fim, pelas nano-sílicas com os HPAs mono-substituídos. De um modo geral, entre os mono-substituídos, os nanomateriais com os heteropolianióes de Eu e Tb, evidenciaram melhores propriedades fotocromicas, sendo semelhantes às das nano-sílicas com PMo₁₁.

Em relação aos métodos de preparação e/ou de funcionalização das nanopartículas de sílica, estes não parecem ser fatores condicionantes ao processo fotocromico.

CAPÍTULO 7

CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS FUNCIONAIS

Capítulo 7. Caracterização dos substratos têxteis funcionais

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos substratos têxteis funcionais pelas técnicas de FTIR-ATR, SEM-EDS e colorimetria.

7.1 Simulação do processo de tingimento em tecido de algodão

O processo que normalmente é adotado pela Indústria Têxtil para o tingimento de substratos têxteis com corantes reativos ou pigmentos recorre muitas vezes à utilização de bases fortes como, por exemplo, o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio [47]. Devido ao seu pH elevado, estas são capazes de destruir a estrutura da sílica, do organossilano e do heteropolianião. Como consequência, antes de se tentar contornar este problema, fez-se uma simulação do processo de tingimento em tecido de algodão à escala laboratorial em copos de plástico, de modo a testar a afinidade do nanomaterial fotocromico neste substrato.

Sem recorrer a agentes auxiliares, utilizaram-se duas estratégias: (i) mergulhou-se diretamente o tecido de algodão no banho de tingimento e (ii) ativou-se, previamente, o substrato por hidrólise alcalina com NaOH, de modo desprotonar os grupos hidroxilo existentes na sua superfície, sendo por fim, imerso no banho de tingimento.

Na figura 7.1 apresentam-se fotografias do banho de tingimento e do provete de algodão antes e após a ativação e incorporação dos nanomateriais fotocromicos.

Pode observar-se que as nanopartículas apresentam-se dispersas em água e que o banho de tingimento possui uma coloração esverdeada. No entanto, esta coloração não é detetada no substrato têxtil após a simulação do processo de tingimento pelas duas estratégias. A única alteração que se observa é ao nível da textura do substrato, que se tornou mais duro, isto é, menos maleável, depois da secagem a que foi submetido.

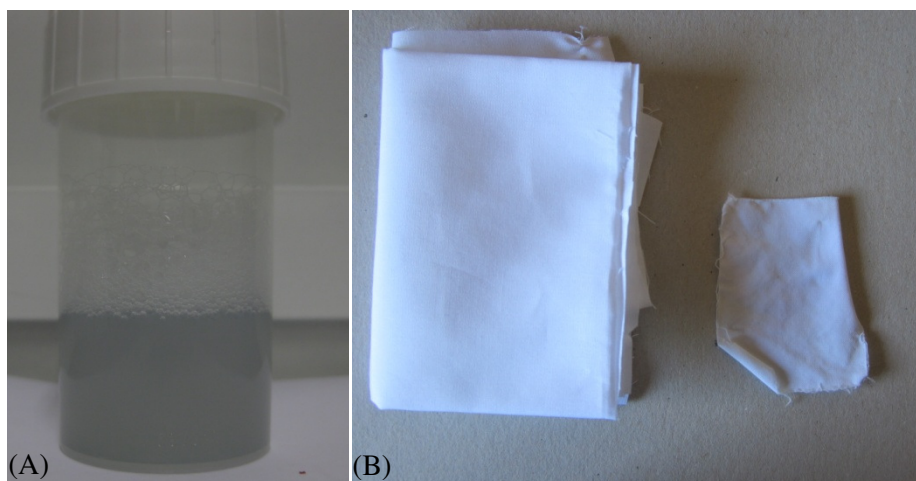


Figura 7.1 Fotografias (A) do banho de tingimento (20 mg de NPScc@PMo₁₂ / 40 mL de água) utilizado nas duas estratégias de simulação e (B) do tecido de algodão antes (esquerda) e depois (direita) da ativação e da simulação do processo de tingimento com os nanomateriais fotocromicos (sem lavagem).

Presenciou-se, ainda, que os substratos que, após a simulação do tingimento, não foram submetidos a uma lavagem, perdiam constantemente pó verde. Isto é, verificou-se visualmente que as nanopartículas não estavam fixadas às fibras do algodão mas sim, depositadas à sua superfície e, como consequência, lixiviavam muito facilmente com o seu manuseamento.

Por último, após o processo de tingimento não foram observadas diferenças de cor entre os provetes com e sem ativação.

7.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Na figura 7.2 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR dos substratos de algodão com e sem ativação e das respectivas simulações do processo de tingimento com os nanomateriais fotocromicos.

Comparando os espectros vibracionais, verifica-se que todos os substratos apresentam bandas vibracionais idênticas, apenas com algumas diferenças nos valores dos números de onda, sugerindo que do ponto de vista qualitativo, as amostras são semelhantes. Nestes espectros observam-se apenas as bandas características do constituinte maioritário do algodão, a celulose, nomeadamente: as bandas localizadas a 3300 e a 1633 cm⁻¹ referentes às vibrações de alongamento e deformação das ligações O-H dos grupos hidroxilo e da água adsorvida, respetivamente, assim como, as bandas situadas a 1337, 1235 e 1199 cm⁻¹ correspondentes às vibrações de deformação no plano das ligações C-OH. As bandas localizadas entre 2882 a 2852, 1420 a 1313 e a 1365 cm⁻¹ correspondem às vibrações C-H de alongamento (assimétrico e simétrico), *wagging* e deformação das ligações -CH₂, respetivamente. A 1157 e 1108 cm⁻¹ situam-se as bandas características das vibrações

assimétricas C-O-C, a 1028 e 994 cm^{-1} localizam-se as bandas referentes às vibrações de alongamento C-O e, por fim, a 894 cm^{-1} situa-se a banda relativa às vibrações de alongamento assimétrico do anel [16].

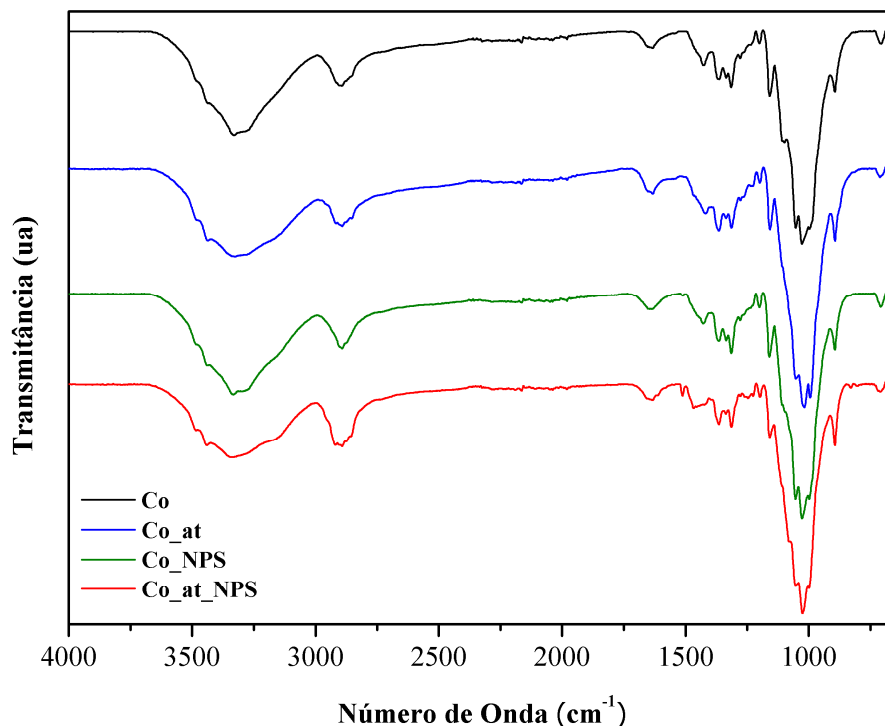


Figura 7.2 Espectros de FTIR-ATR do tecido de algodão sem ativação (Co), com ativação por hidrólise alcalina (Co_at) e das respectivas simulações do processo de tingimento com NPScc@PMo₁₂ (Co_NPS e Co_at_NPS, respetivamente), no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

Através da espectroscopia de infravermelho não é possível inferir se os substratos contêm ou não o nanomaterial fotocromico incorporado, uma vez que não se visualizam as suas bandas características.

Na figura 7.3 são apresentados os espectros de FTIR-ATR da simulação do tingimento do algodão com as NPScc@PMo₁₂ antes e depois da lavagem.

Após a lavagem com água corrente, verifica-se que ambos os espectros vibracionais são semelhantes, observando-se apenas as bandas características da celulose. Este comportamento está de acordo com o esperado, dado que as bandas características das nano-sílicas fotocromicas não se visualizavam antes da lavagem. Além disto, o processo de lavagem não foi agressivo e nem recorreu à adição de agentes químicos que poderiam conduzir a alguma alteração estrutural do algodão ou a ficarem retidos na sua rede e, consequentemente, levarem ao aparecimento de novas bandas.

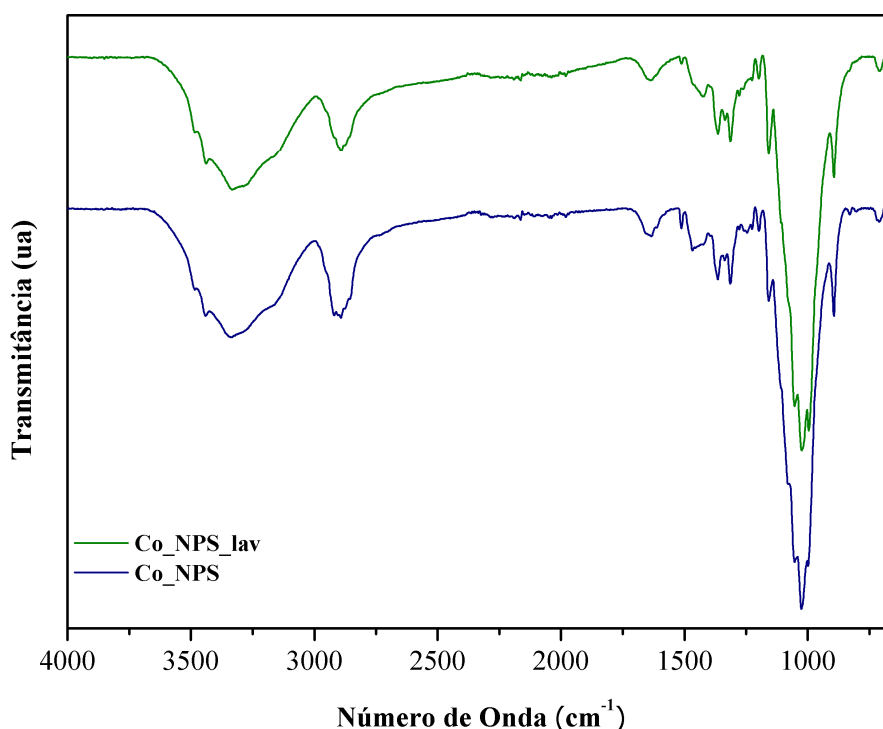


Figura 7.3 Espectros de FTIR-ATR do algodão com NPScc@PMo₁₂ antes (Co_NPS) e depois da lavagem (Co_NPS_lav), no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹.

Verificou-se, assim, que as duas metodologias utilizadas na simulação do processo de tingimento não proporcionaram a ancoragem dos nanomateriais fotocromicos ao substrato têxtil, pelo que não se continuou com a sua caracterização.

7.2 Estamparia numa malha de algodão

O procedimento utilizado na produção de uma malha têxtil fotocromica por estamparia envolveu 3 etapas: (i) preparação da pasta de estamparia, (ii) impressão do motivo/desenho no substrato têxtil e (iii) secagem.

O nanomaterial fotocromico foi incorporado na primeira etapa do procedimento, sendo fundamental a sua dispersão prévia no solvente. Inicialmente as nanopartículas não mostraram muita afinidade com a água, o que levou à adição de algumas gotas do agente tensioativo Triton X-100, de modo a facilitar a sua dispersão no solvente. Após a adição dos restantes agentes auxiliares, a pasta de estamparia apresentava uma coloração verde bastante uniforme. Na figura 7.4 podem ser visualizadas as fotografias das NPScc@PMo₁₂ dispersas em água e da pasta de estamparia preparada.

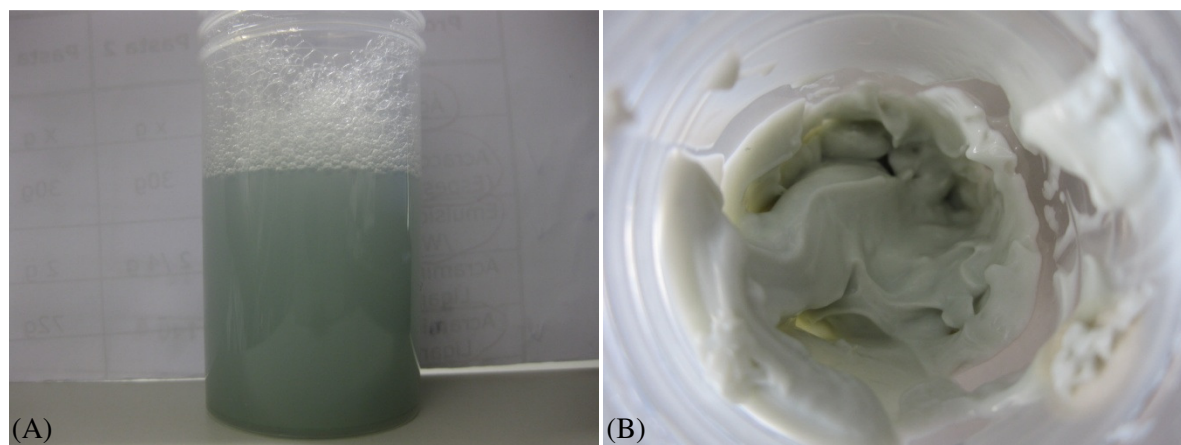


Figura 7.4 Fotografias (A) das NPScc@PMo₁₂ dispersas em água com 5,0 mL de Triton X-100 e (B) da pasta de estamparia utilizada.

Um sorriso (☺) e um coração (♥) foram os motivos/desenhos selecionados para serem impressos no substrato têxtil. Após a impressão, a pasta encontrava-se distribuída uniformemente sob o substrato, mostrando os motivos (☺ e ♥) bem definidos. Ambos os desenhos apresentavam coloração verde, que se tornou mais clara depois do processo de secagem a 100 °C, durante 5 min. Também se verificou que a textura da malha, na zona da impressão, tornou-se ligeiramente mais dura e áspera.

Na figura 7.5 apresentam-se as fotografias dos motivos impressos no substrato têxtil por estamparia.



Figura 7.5 Fotografias dos motivos (☺ e ♥) impressos no substrato têxtil, por estamparia.

Para comprovar se o substrato apresentava propriedades fotocromáticas, irradiou-se metade de cada desenho com luz ultravioleta durante 17 h, mantendo-se a outra parte ao abrigo da radiação. Verificou-se que, em ambos os têxteis funcionais, a parte irradiada apresentava uma coloração azul intensa. Na figura 7.6 apresentam-se as fotografias dos

substratos com o coração e o sorriso estampados, ambos só com uma parte submetida a irradiação com luz ultravioleta.



Figura 7.6 Fotografias dos motivos estampados (☺ e ♥) numa malha de algodão após 17 h de irradiação com luz UV (parte azul).

7.2.1 Espectroscopia de infravermelho

Na figura 7.7 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR da malha-controlo, e das malhas funcionalizadas com NPScc@PMo₁₂ antes e depois da irradiação com luz UV.

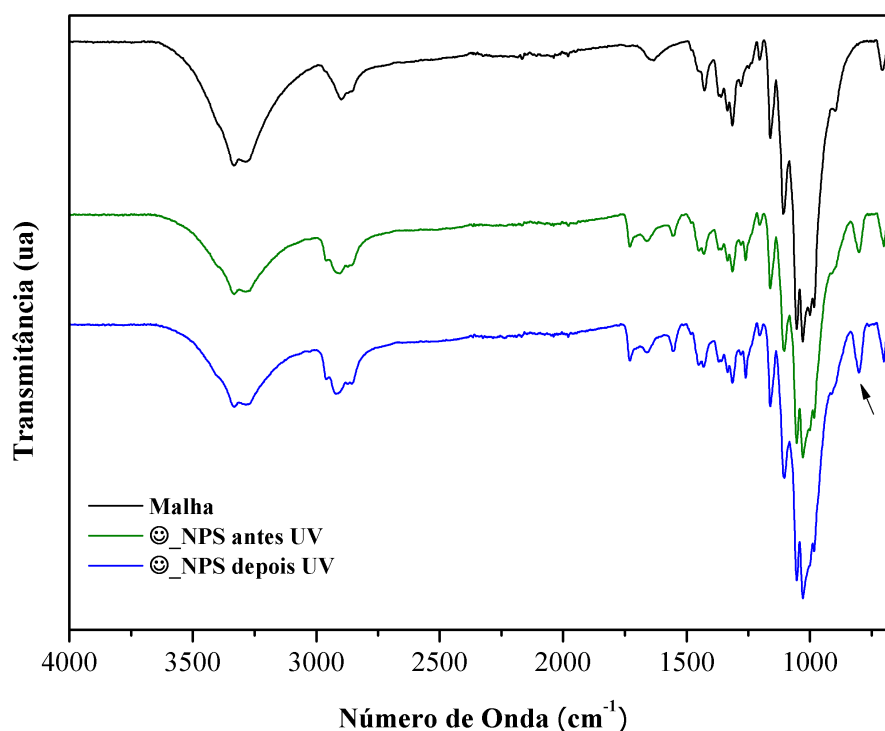


Figura 7.7 Espectros de FTIR-ATR da malha-controlo (malha), da malha estampada com um sorriso antes (☺_NPS antes UV) e depois da irradiação com luz UV (☺_NPS depois UV), no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹.

Comparando os espectros vibracionais das malhas, verifica-se que todos são bastante semelhantes entre si, apresentando as bandas características do constituinte maioritário do algodão, a celulose. As bandas localizadas a 3300 e a 1635 cm^{-1} são referentes às vibrações O-H de alongamento e deformação dos grupos hidroxilo e da água adsorvida, respetivamente, assim como, as bandas situadas a 1335, 1236 e 1204 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação no plano das ligações C-OH. As bandas localizadas entre 2899 a 2850, 1455 a 1314 e a 1365 cm^{-1} correspondem às vibrações C-H de alongamento (assimétrico e simétrico), *wagging* e deformação das ligações $-\text{CH}_2$, respetivamente. A 1160 e 1108 cm^{-1} situam-se as bandas características das vibrações assimétricas C-O-C e a 1028 e 1000 cm^{-1} localizam-se as bandas referentes às vibrações de alongamento C-O [16].

A presença das nanopartículas fotocromicas é comprovada pelo aparecimento da banda localizada a 802 cm^{-1} , proveniente das vibrações de alongamento assimétrico Mo-O_c-Mo [6,30,36,37].

O aparecimento das bandas localizadas nos intervalos de 2900 a 2800 cm^{-1} e 1729 a 1555 cm^{-1} poderá ser atribuído à presença dos agentes auxiliares utilizados na elaboração da pasta de estampa, cuja composição química é desconhecida.

Relativamente aos espectros vibracionais das malhas antes e após a irradiação com luz ultravioleta, não se verificam alterações significativas no que diz respeito à posição e à intensidade das bandas.

Não foram realizados testes de resistência à lavagem, de modo a não danificar o estampado; no entanto, pretende-se realizar este estudo em amostras a preparar futuramente.

7.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por Raios-X

Na figura 7.8 encontra-se ilustrada uma micrografia de SEM da malha-controlo com o seu respetivo espectro de EDS.

A micrografia de SEM permite verificar que a malha de algodão é constituída por diversos filamentos cujos diâmetros variam entre si. Também se observa a existência de alguma rugosidade à superfície de cada filamento. No espectro de EDS é possível identificar elevadas quantidades dos elementos característicos da celulose, componente maioritário do algodão, o carbono e o oxigénio.

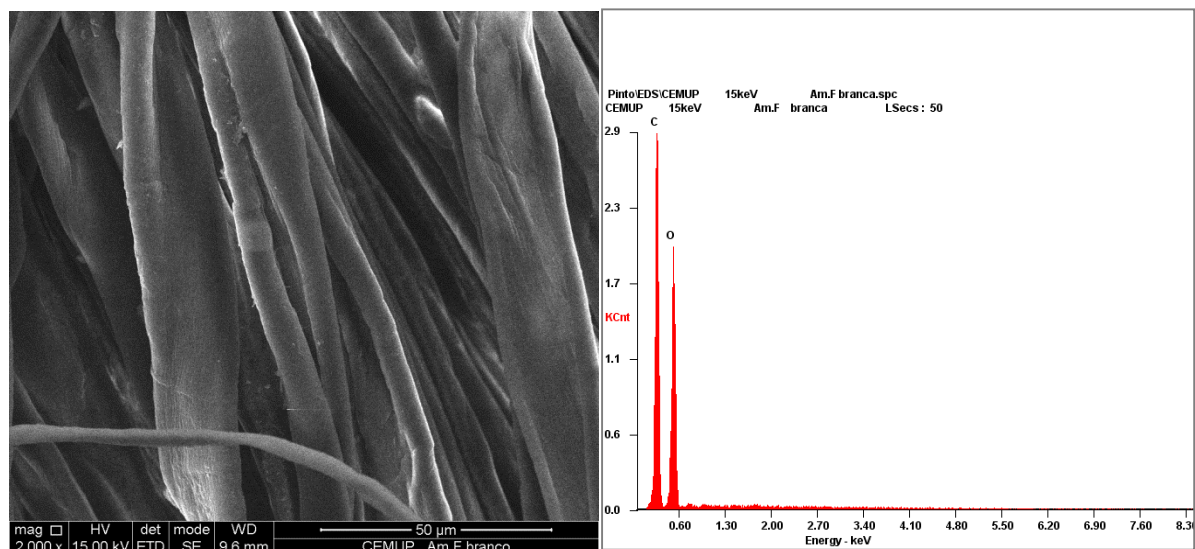


Figura 7.8 Micrografia de SEM e espectro de EDS da malha-controlo.

Na figura 7.9 encontram-se representadas duas micrografias de SEM da malha têxtil fotocromica e respetivos espectros de EDS das zonas assinaladas por Z1 e Z2.

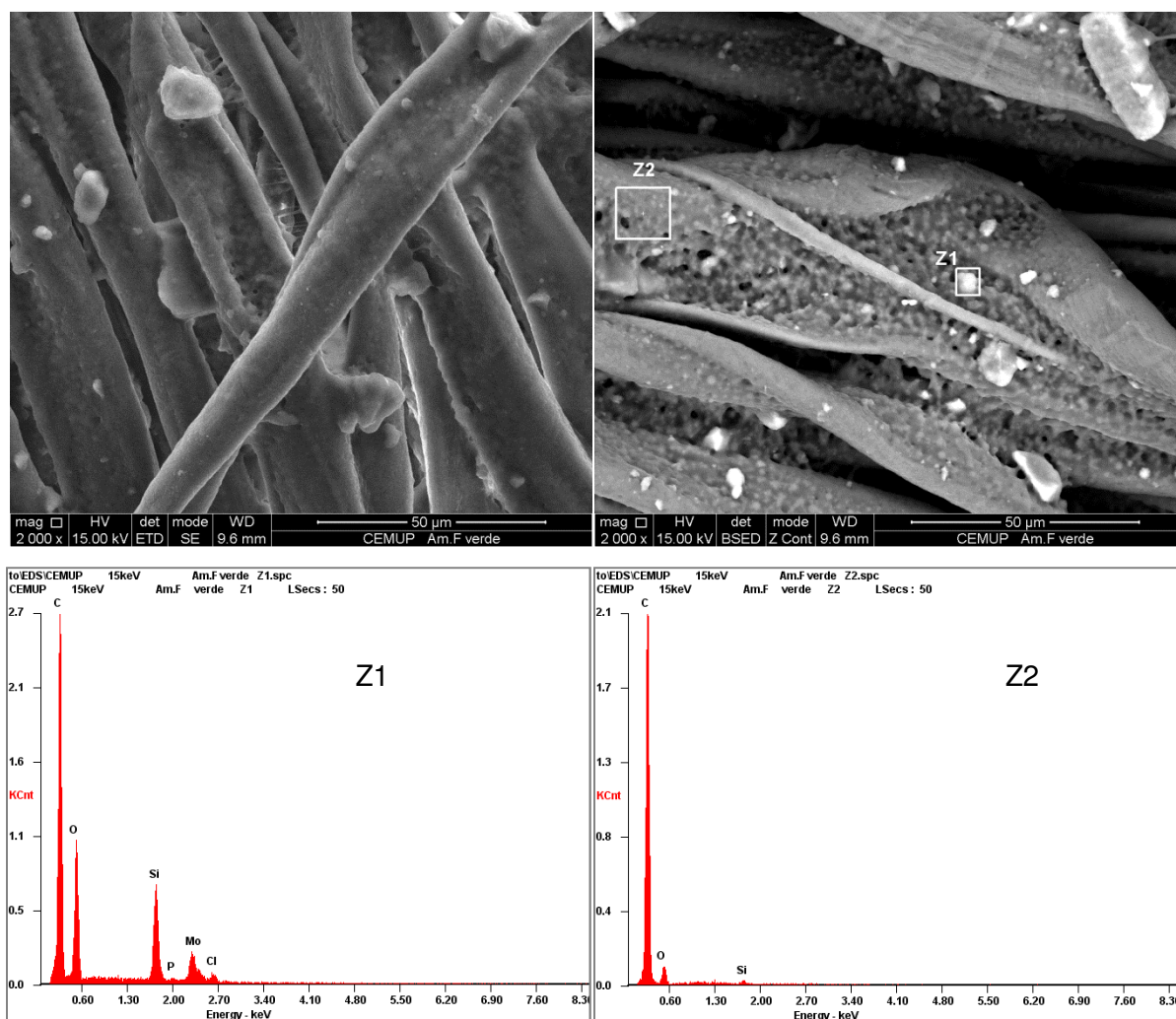


Figura 7.9 Micrografias de SEM da malha com NPS e espectros de EDS das zonas delimitadas, Z1 e Z1.

Em relação à topologia da malha, esta é bastante alterada com a incorporação da pasta de estamparia na qual se encontram envolvidos os nanomateriais fotocromicos, apresentando-se com elevada rugosidade e reduzida uniformidade. Os filamentos deixaram de ser independentes e passaram a estar como que “unidos” uns aos outros. À superfície destes encontram-se aglomerados esféricos, com diferentes dimensões. A modificação destas características deve-se aos agentes auxiliares presentes na pasta de estamparia que, quando submetidos a processos térmicos, permitem fixar, prender e reticular o pigmento ao substrato têxtil.

Através das imagens produzidas por eletrões retrodifundidos, observam-se alguns agregados mais claros distribuídos aleatoriamente pelos filamentos (Z1). Estes, de acordo com a análise de EDS, são constituídos pelas NPScc@PMo₁₂ uma vez que se regista a presença dos seus elementos característicos: silício, oxigénio, molibdénio, cloro e fósforo. Fora dos agregados claros (Z2), também é possível localizar a presença de silício, apesar de este se encontrar em menor quantidade. Isto revela que as nanopartículas fotocromicas, apesar de na sua maioria estarem distribuídas por toda a fibra, têm uma elevada tendência para se aglomerarem. Consequentemente, a sua dispersão no solvente deveria ter sido mais eficiente.

7.2.3 Colorimetria

Na tabela 7.1 encontram-se os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* relativos às diferenças entre a malha estampada (☺_NPS antes UV) e a malha-controlo (malha) e entre a malha estampada antes (☺_NPS antes UV) e depois de 17 h de irradiação com luz ultravioleta (☺_NPS depois UV).

Tabela 7.1 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab das malhas: ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^*

Padrão	Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Malha	☺_NPS antes UV	-6,77	-2,77	2,05	7,6
☺_NPS antes UV	☺_NPS depois UV	-9,41	0,01	-7,61	12,1

De acordo com os parâmetros colorimétricos obtidos pelo sistema CIELab, verifica-se que após a incorporação das nanopartículas fotocromicas no substrato têxtil, a luminosidade deste diminui ($\Delta L^* = -6,77$), devido à coloração esverdeada da pasta. Esta diferença de cor, entre o controlo e a malha estampada também é confirmada pelo valor de ΔE^* elevado ($\Delta E^* = 7,6$).

As propriedades fotocromicas (comparação entre ☺_NPS antes UV e ☺_NPS depois UV) do têxtil funcional são comprovadas não só pela diminuição do valor de luminosidade ($\Delta L^* = -9,41$), uma vez que o azul é mais escuro que o verde, mas também pelo valor elevado de ΔE^* ($\Delta E^* = 12,1$) e pelo valor negativo de Δb^* ($\Delta b^* = -7,61$), que indicam que a diferença de cor entre a amostra e o padrão ocorreu na direção do eixo referente à cor azul.

7.3 Produção de um fio têxtil por extrusão

O procedimento utilizado na produção de uma malha têxtil fotocromica envolveu três etapas: (i) preparação da componente fotocromica, (ii) extrusão das fibras têxteis por fusão e (iii) produção da malha por tricotagem.

Durante a primeira fase do procedimento verificou-se a influência da temperatura na cor do nanomaterial: as nanopartículas fotocromicas, adicionadas sob a forma de pó verde ao PP, depois de passarem por várias secções com temperaturas superiores a 180 °C, saíram no final do processo, sob a forma de grânulos com coloração azul-escura. Estes grânulos, constituídos pelas nanopartículas e por PP, adquiriram coloração verde-escura durante a sua secagem na estufa. Na figura 7.10 apresentam-se fotografias das NPScc@PMo₁₂ e dos grânulos de PPNPS obtidos no final do processo de preparação da componente fotocromica, por extrusão, e depois de serem colocados na estufa a 60 °C durante a noite.

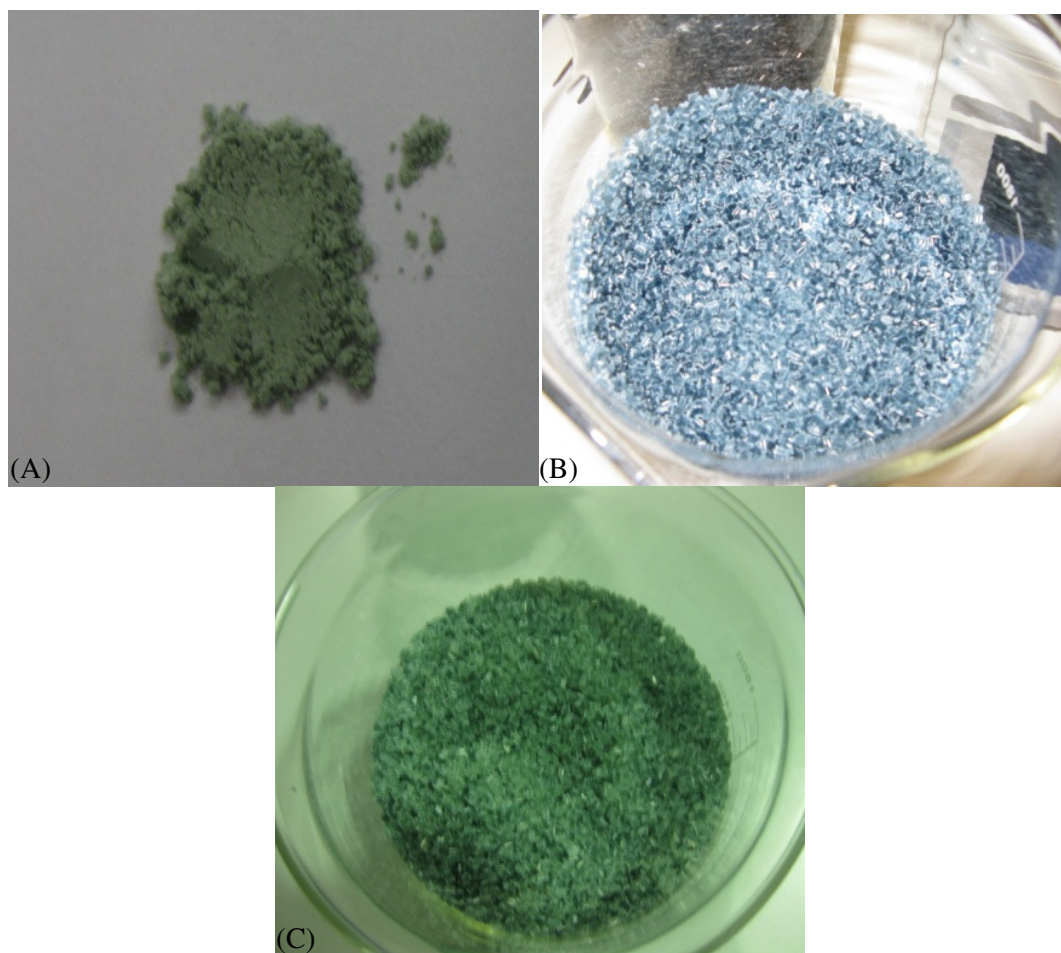


Figura 7.10 Fotografias (A) das NPScc@PMo₁₂, (B) dos grânulos de PPNPS obtidos após o processo de extrusão e (C) depois de colocados na estufa a 60 °C.

Verificou-se ainda que os grânulos verdes mudavam de cor para azul quando expostos à radiação ultravioleta e adquiriam, progressivamente, a coloração inicial depois de serem colocados novamente na estufa durante algum tempo. Na figura 7.11 podem ser visualizadas fotografias dos grânulos verdes quando expostos a 1 h 30 min de irradiação com radiação UV e depois de serem colocados, durante 1 h, na estufa a 100 °C.

Estes dados comprovam dois aspetos: o processo fotocromico dos nanomateriais não é afetado quando estes estão incorporados na matriz polimérica e que este efeito é reversível quando os nanomateriais são expostos à luz ultravioleta e à temperatura.

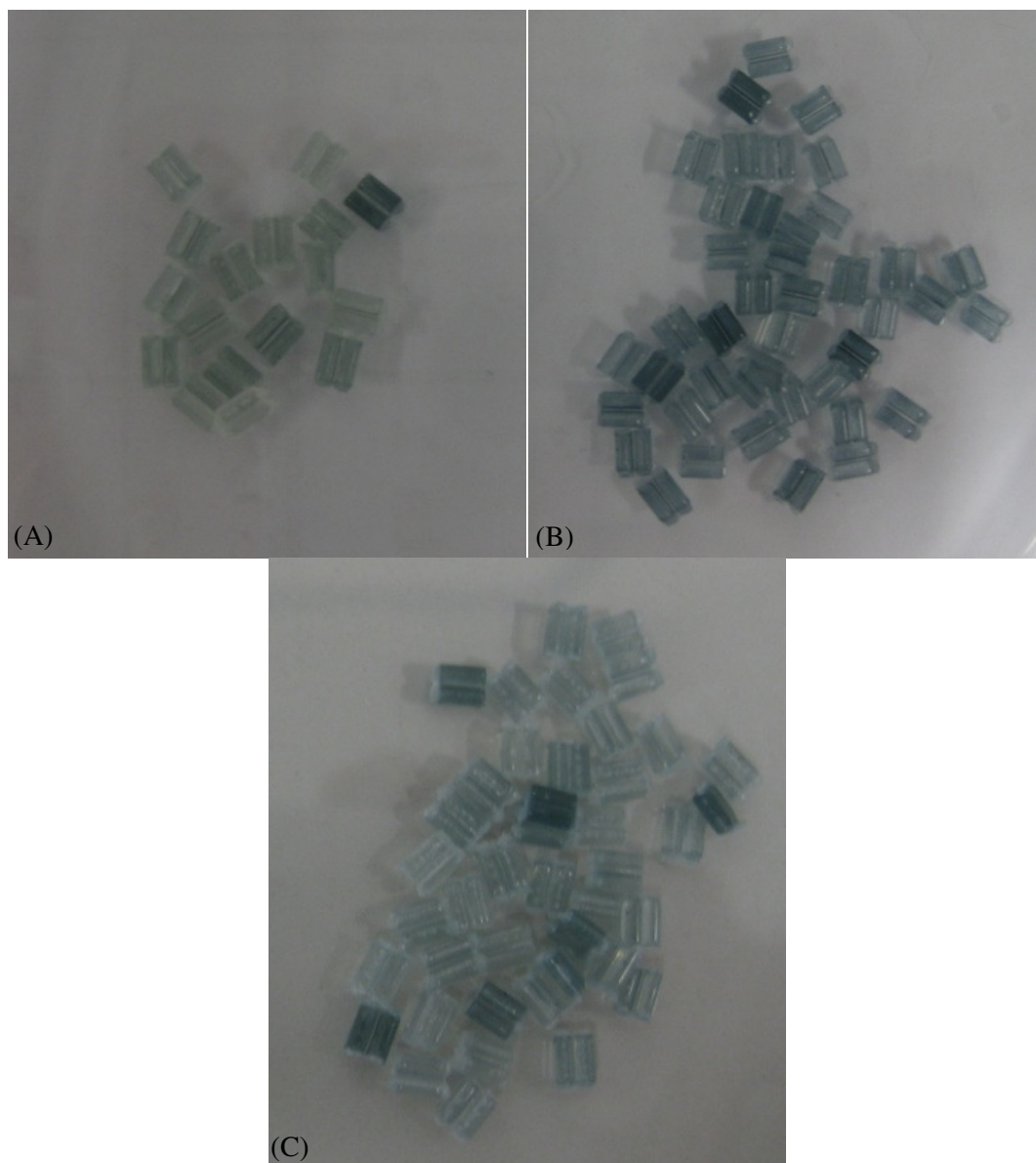


Figura 7.11 Fotografias (A) dos grânulos verdes, (B) dos grânulos quando expostos a 1 h 30 min de irradiação com luz UV e (C) depois de serem colocados, durante 1 h, na estufa a 100 °C.

Depois de finalizada a etapa (i) do procedimento, passou-se para a extrusão por fusão de fibras de filamento contínuo. Nesta, produziram-se fibras do tipo *Shealth-Core* com quantidades de PPNPS variadas, de modo a obter-se a maior percentagem de material fotocromico à superfície da fibra (*Shealth*) sem no entanto alterar a sua resistência mecânica. A percentagem máxima que se conseguiu obter foi de 60% PPNPS na *Shealth* e 40% PP no *core*, e foi com esta fibra que se produziu a malha por tricotagem, designada por 60% PPNPS.

No final da etapa (iii) obteve-se uma malha com coloração ligeiramente azulada. A coloração azul ténue deve-se às temperaturas empregues (superiores a 200 °C) no processo de extrusão das fibras e à quantidade reduzida de nanomaterial fotocromico presente em cada filamento.

De maneira a avaliar a extensão da incorporação, produziu-se uma malha-controlo, constituída apenas por polipropileno. Na figura 7.12 podem ser visualizadas as malhas preparadas, por tricotagem, com 100% PP (designada por malha-controlo) e com 60% PPNPS na *Sheath* e 40% PP no *Core* (designada por 60% PPNPS).



Figura 7.12 Malhas têxteis: 100% PP (malha branca) e 60% PPNPS (malha azulada).

7.3.1 Espectroscopia de infravermelho

Na figura 7.13 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR das malhas constituídas pelas fibras 100% PP e pelas fibras 60% PPNPS antes e depois de 5 ciclos de lavagem.

Comparando os espectros vibracionais das malhas, verifica-se que não existe nenhuma diferença entre eles. As bandas que se observam são características do PP, nomeadamente: as bandas vibracionais localizadas entre 2960 e 2918 cm^{-1} e entre 2878 e 2838 cm^{-1} correspondentes às vibrações C-H de alongamento fora-do-plano e de alongamento assimétrico das ligações $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respetivamente, e as bandas situadas a 1455 e 1376 cm^{-1} referentes às vibrações C-H de deformação fora-do-plano e de deformação simétricas das ligações $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respetivamente [58].

A ausência das bandas características do nanomaterial fotocromico justifica-se com a quantidade de nanopartículas utilizada na preparação da componente fotocromica, quando comparada com a de PP. Além da reduzida quantidade de NPScc@PMo_{12} verificou-se ainda através de imagens de microscopia ótica de um corte transversal de um dos filamentos da fibra (não apresentadas), que o nanomaterial fotocromico se encontrava em pequenos aglomerados, dispersos não uniformemente na matriz de PP.

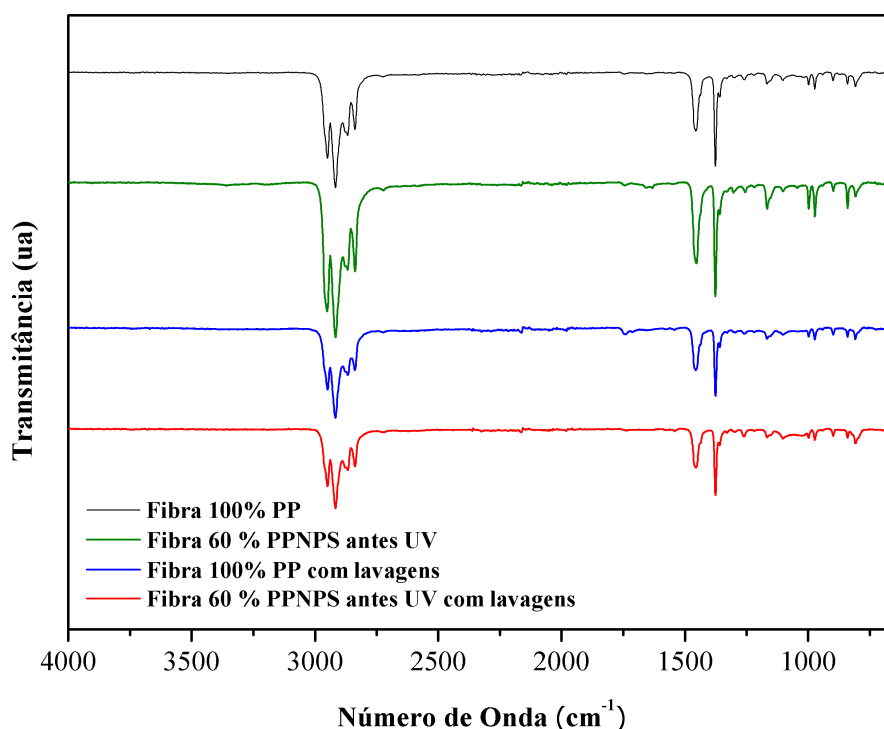


Figura 7.13 Espectros de FTIR-ATR das malhas constituídas pelas fibras 100% PP e 60% PPNPS antes e depois de 5 ciclos de lavagem, no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .

Após 5 ciclos de lavagem, verifica-se que os espectros vibracionais não se alteram; o número de bandas, bem como os seus respetivos números de onda, mantêm-se inalterados, apenas observa-se uma ligeira diminuição na sua intensidade.

7.3.2 Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por Raios-X

Na figura 7.14 encontra-se ilustrada uma micrografia de SEM da malha-controlo com o seu respetivo espectro de EDS.

A imagem de SEM permite verificar que as fibras de PP são uniformes, sem rugosidades nem quebras, possuindo apenas pequenas impurezas depositadas à sua superfície. No espectro de EDS é possível identificar elevadas quantidades do elemento maioritário constituinte do PP, o carbono.

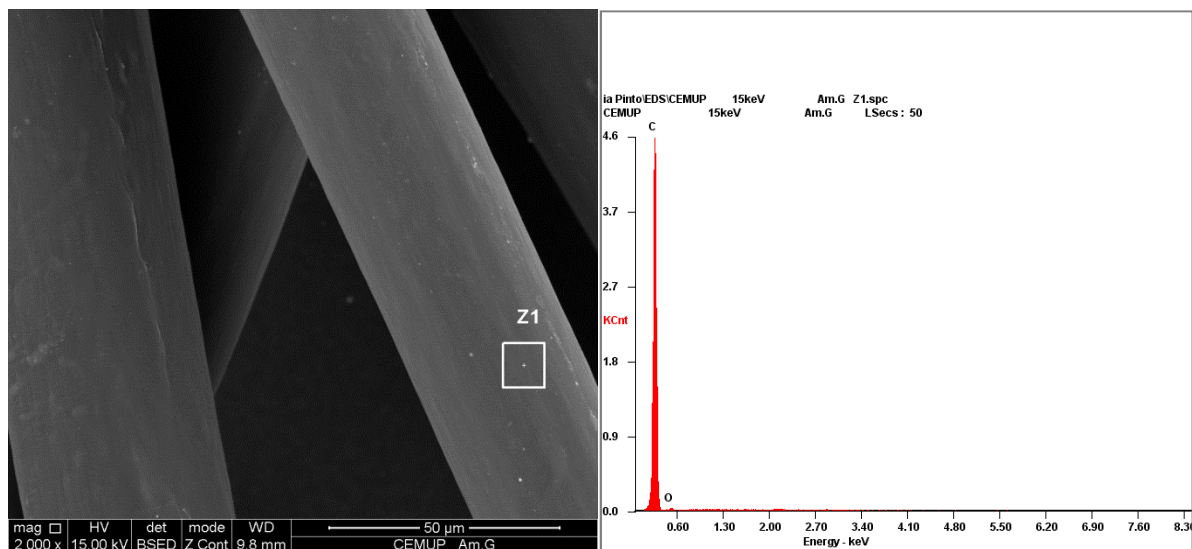


Figura 7.14 Micrografia de SEM e espectro de EDS da malha-controlo, constituída apenas por PP.

Na figura 7.15 encontram-se representadas duas micrografias de SEM das fibras 60% PPNPS e respetivos espectros de EDS das zonas assinaladas por Z2 e Z3.

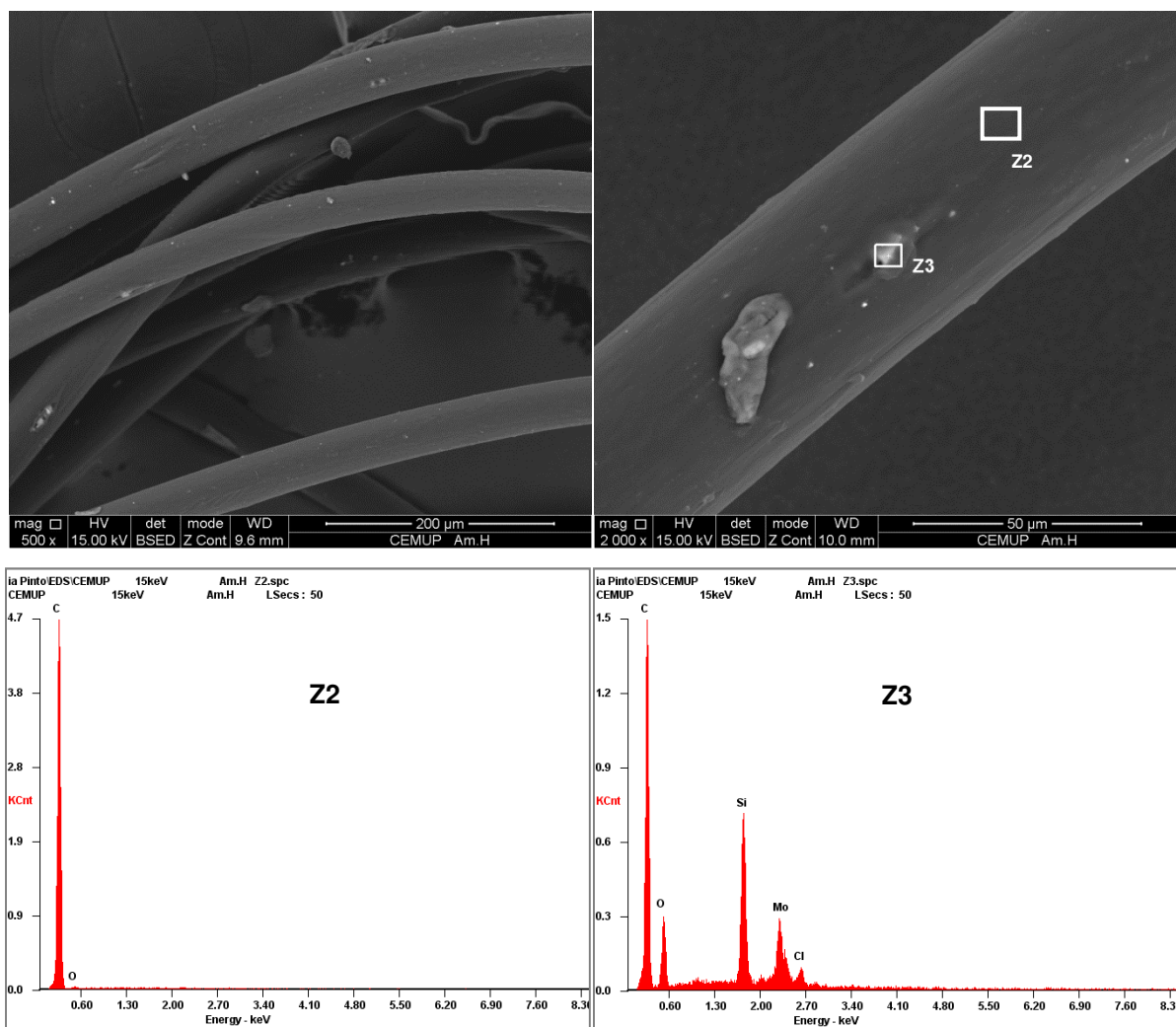


Figura 7.15 Micrografias de SEM da malha 60% PPNPS e espectros de EDS das zonas delimitadas, Z2 e Z3.

A morfologia da fibra não se altera com a incorporação do nanomaterial fotocromico, apresentando-se uniforme e sem rugosidades. No entanto, pelas imagens produzidas por elétrons retrodifundidos, verifica-se a presença de agregados densos por baixo de uma fina camada superficial (zona Z3). De acordo com a análise de EDS pode-se conferir que se trata das NPScc@PMo₁₂, uma vez que se observa a presença dos seus elementos característicos: silício, oxigénio, cloro e molibdénio. Pode ainda comprovar-se, a reduzida quantidade, a não uniformidade e a aglomeração dos nanomateriais na matriz de PP.

7.3.3 Colorimetria

Na tabela 7.2 encontram-se resumidos os valores de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* relativos às diferenças entre a malha 60% PPNPS e a malha-controlo, entre a malha 60% PPNPS antes e depois de 17 h de irradiação com luz ultravioleta, entre a malha-controlo antes e depois da lavagem e por fim, entre a malha 60% PPNPS antes e depois da lavagem.

Tabela 7.2 Valores dos parâmetros colorimétricos CIELab das fibras têxteis: ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^*

Padrão	Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Controlo	60% PPNPS	-6,26	-2,89	-1,07	6,98
60% PPNPS antes UV	60% PPNPS depois UV	-0,67	0,08	-2,75	2,83
Controlo antes lavagem	Controlo depois lavagem	1,42	-0,10	-0,38	1,48
60% PPNPS antes lavagem	60% PPNPS depois lavagem	0,44	-0,10	0,87	0,98

Verifica-se que a malha 60% PPNPS possui menor luminosidade do que a malha constituída apenas por polipropileno (100% PP) ($\Delta L^* = -6,26$), devido à sua coloração ligeiramente azulada ($\Delta b^* = -1,07$). Também se observa que o valor de ΔE^* é elevado ($\Delta E^* = 6,98$), indicando que há uma diferença de cor bem visível entre o controlo e a malha composta pelo material fotocromico.

Depois de irradiar a malha 60% PPNPS durante 17 h com luz UV, verifica-se uma mudança de cor subtil ($\Delta E^* = 2,83$) e um ligeiro escurecimento ($\Delta L^* = -0,67$) do substrato têxtil. Apesar dos valores não serem muito diferentes, no que diz respeito aos parâmetros colorimétricos individuais antes e depois da irradiação da malha, pode concluir-se que esta possui propriedades fotocromicas. Como já foi referido, a quantidade de nanomaterial fotocromico incorporada é bastante reduzida, comparativamente com a quantidade de PP, o que faz com que o processo fotocromico não seja em grande extensão. Além disso, o PP não é

transparente, o que de certo modo pode dificultar a recepção da luz ultravioleta por parte do material fotocromico.

Após as lavagens, tanto a diferença de luminosidade ($\Delta L^* = 0,44$), como a diferença de cor ($\Delta E^* = 0,98$) são insignificantes, sugerindo que não houve perdas significativas de nanomaterial fotocromico e, como consequência, as fibras mantêm a sua coloração quase inalterada. Também há que ter em consideração que o processo de lavagem/secagem empregue utiliza temperaturas elevadas que poderão levar à alteração dos parâmetros colorimétricos.

7.4 Conclusões

O processo de tingimento por esgotamento, na ausência de agentes auxiliares, não permitiu a ancoragem dos nanomateriais fotocromicos ao substrato têxtil, de modo que será necessário adotar uma abordagem diferente da que foi utilizada neste trabalho. Sugere-se a utilização de nano-sílicas com uma dispersão mais eficiente e a utilização de agentes auxiliares que normalmente são utilizados neste processo, de maneira a melhorar a fixação dos pigmentos às fibras têxteis.

A estamparia demonstrou ser um excelente processo de incorporação dos nanomateriais fotocromicos em substratos têxteis. A estamparia é uma técnica simples em termos de manuseamento, rápida (desde a preparação da pasta até se obter o têxtil final, demora aproximadamente 1 h) e pouco dispendiosa do ponto de vista energético. Além de exigir uma quantidade reduzida de pigmento para produzir uma pasta com capacidade para estampar um ou mais motivos/desenhos de várias dimensões, permite preservar as propriedades fotocromicas do nanomaterial e reajustar a sua dosagem, de maneira a intensificar ou diminuir as cores do substrato.

De um modo geral, a incorporação das nano-sílicas fotocromicas em fibras, por processos de extrusão, permite a obtenção de substratos têxteis com propriedades fotocromicas. A grande vantagem deste processo é a perda reduzida (ou quase nula) de nanomaterial com o uso e manuseamento do substrato têxtil funcional, uma vez que este está incorporado dentro da matriz polimérica. No entanto, verifica-se que este processo exige grandes quantidades de nanomaterial fotocromico, obriga ao manuseamento por parte de técnicos especializados, envolve custos energéticos dispendiosos e elevados tempos de produção.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES

FINAIS

Capítulo 8. Considerações finais

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e as perspectivas futuras.

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de sílica, não porosas e porosas, funcionalizadas por co-condensação e *post-grafting* com o organossilano C18 e, nas quais foram imobilizados heteropolianiões do tipo Keggin: PMo_{12} , PMo_{11} e $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$ onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

Verificou-se que a funcionalização das nano-sílicas com o organossilano C18 foi realizada com sucesso, tendo o método de co-condensação proporcionado um maior grau de silanização, devido à utilização de uma maior quantidade de organossilano em relação ao método de *post-grafting*. As nano-sílicas funcionalizadas apresentaram-se como partículas esféricas bem definidas e com uma distribuição de tamanhos entre 40 a 130 nm. Quanto às propriedades texturais, de um modo geral, as nano-sílicas mesoporosas apresentaram uma área superficial específica e um volume total de poros maiores do que os das partículas não porosas, de acordo com o esperado.

Após a imobilização dos heteropolianiões nas nano-sílicas, verificou-se a presença de molibdénio, pelas técnicas de AES-ICP e XPS, sugerindo que o processo também foi realizado com sucesso. Foram detetadas maiores quantidades deste elemento nos nanomateriais com os heteropolianiões mono-substituídos, $\text{Ln}(\text{PMo}_{11})_2$, uma vez que estes são constituídos por duas unidades lacunares. Os espectros de FTIR-ATR e Raman confirmaram que os HPAs mantiveram a sua estrutura Keggin preservada. Verificou-se ainda, por micrografias de SEM, que os heteropolianiões mono-substituídos encontravam-se aglomerados em forma de agulhas à superfície das nano-sílicas sem, no entanto, alterarem significativamente as propriedades texturais da sílica.

As propriedades fotocromicas das nano-sílicas contendo HPAs foram comprovadas por espectroscopia de ultravioleta-visível e por colorimetria. As nano-sílicas nas quais foram imobilizados os heteropolianiões PMo_{12} exibiram excelentes propriedades fotocromicas, seguidas pelas nano-sílicas com PMo_{11} e, por fim, pelas nano-sílicas com os HPAs mono-substituídos. De um modo geral, entre os mono-substituídos, os nanomateriais com os

heteropolianiões de Eu e Tb, evidenciaram melhores propriedades fotocromicas, sendo semelhantes às das nano-sílicas com PMo_{11} . Em relação aos métodos de preparação e/ou de funcionalização das nanopartículas de sílica, estes não demonstraram ser fatores condicionantes do processo fotocromico.

O processo de tingimento por esgotamento não permitiu a incorporação dos nanomateriais fotocromicos no tecido de algodão, sendo necessário no futuro adotar uma estratégia diferente da que foi utilizada neste trabalho para que este processo seja bem-sucedido.

A estamparia mostrou ser um excelente processo de incorporação dos nanomateriais fotocromicos em malha de algodão. Além de ser uma técnica de manuseamento fácil, rápida e pouco dispendiosa, permite controlar as quantidades de nanomaterial fotocromico incorporado no substrato têxtil, de modo a aumentar ou diminuir a intensidade da sua cor. Os substratos têxteis com os nanomateriais incorporados relevaram excelentes propriedades fotocromicas reversíveis.

A incorporação das nano-sílicas fotocromicas em fibras de PP, pelo processo de extrusão por fusão permitiu a obtenção de substratos têxteis de polipropileno funcionais com propriedades fotocromicas. A grande vantagem da adopção deste método é a perda/lixiviação reduzida (ou quase nula) de nanomaterial com o uso e manuseamento do substrato, uma vez que este está introduzido na matriz polimérica. No entanto, este processo exigiu grandes quantidades de nanomaterial fotocromico, obrigou ao manuseamento por parte de técnicos especializados e a elevados tempos de produção.

Perspetivas futuras:

Futuramente pretende-se otimizar o processo de tingimento por esgotamento, recorrendo à utilização de nano-sílicas com uma dispersão mais eficiente em água e à utilização de agentes auxiliares, que normalmente são utilizados neste processo, de maneira a melhorar a fixação dos pigmentos às fibras têxteis.

Pretende-se realizar testes de solidez à lavagem nos substratos têxteis funcionais resultantes dos métodos de incorporação utilizados neste trabalho, de modo a comparar os diferentes processos.

Pretende-se produzir nanopartículas de sílica porosas e não porosas, funcionalizadas com outros organossilanos, e nas quais serão imobilizados heteropolianiões PMo_{12} , uma vez que este é um composto comercialmente acessível e exhibe excelentes propriedades fotocromicas reversíveis. A utilização de outros organossilanos poderá proporcionar maiores

graus de funcionalização da sílica e, conseqüentemente, maiores percentagens de imobilização dos compostos fotocrômicos, podendo desta forma potenciar o aumento do contraste entre as cores acessíveis por fotoredução.

Referências bibliográficas

- [1] Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 672–687.
- [2] José N. M. *Quim. Nova* **2005**, 28, 281–288.
- [3] Andreas Stein, A.; Brian J. Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403–1419.
- [4] Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3598–3627.
- [5] Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1969–1994.
- [6] Huang, Y.; Pan, Q. Y.; Dong, X. W.; Cheng, Z. X. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 97, 431–436.
- [7] Sequeira, S.; Evtuguin, D. V.; Portugal, I. *Polym. Composite* **2009**, 30, 1277–1282.
- [8] Sanchez, C.; Lebeau, B. *Mrs. Bul.* **2001**, 337–387.
- [9] Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009–6048.
- [10] Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil V. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061–3083.
- [11] Benvenutti, E. V.; Moro C. C.; Costa T. M. H. *Quim. Nova* **2009**, 32, 1926–1933.
- [12] Pinkas, J. *Cerami–Silikaty* **2005**, 49, 287–298.
- [13] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216–3251.
- [14] Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem Rev* **2002**, 102, 4093–4138.
- [15] Kobler, J.; Möller, K.; Bein, T. *ACS Nano* **2008**, 2, 791–799.
- [16] Pereira, C.; Alves, C.; Monteiro, A.; Magén, C.; Pereira, A. M.; Ibarra, A.; Ibarra, M. R.; Tavares, P. B.; Araújo, J. P.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Pereira, M. F. R.; Freire, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 2289–2299.
- [17] Luo, X.; Yang, C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7892–7902.
- [18] Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons A.; Trindade, T. *Quim. Nova* **2004**, 27, 798–806.
- [19] Nassar, E. J. *Quim. Nova* **2002**, 25, 27–31.
- [20] Souza, K. C.; Mohallem, N. D. S. *Quim. Nova* **2011**, 34, 1692–1703.
- [21] Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catalise heterogénea*, 2ª edição; Fundação Caloust Gulbenkian: Lisboa, Portugal, 2007.
- [22] Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E.F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 125, 170–223.

- [23] Pereira, C.; Biernacki, K.; Rebelo, S. L. H.; Magalhães, A. L.; Carvalho, A. P.; Pires, J.; Freire C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 312, 53–64.
- [24] Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [25] Gamelas, J.; Cavaleiro, A.; Santos, I.; Balula, M. S. *Bol. Soc. Port. Quim.* **2009**, 90, 45–51.
- [26] Vieira, I. C. M. S. S. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2005.
- [27] Granadeiro, C. M. C. E. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2010.
- [28] Jeannin, Y. P. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 51–76.
- [29] Copping, R.; Gaunt, A. J.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Collison, D.; Helliwell, M.; Denniss, I. S.; Apperley, D. C. *Dalton T.* **2005**, 1256–1262.
- [30] Zhang, T. R.; Feng, W.; Lu, R.; Bao, C. Y.; Li, T. J.; Zhao, Y. Y.; Yao, J. N. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 78, 380–384.
- [31] Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 11, 1836–1839.
- [32] Gaunt, A. J.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Collison, D.; Helliwell, M.; Denniss, I. S. *Dalton T.* **2003**, 2767–2771.
- [33] Coelho, P. J. *Quim. Nova* **2006**, 9, 607–610.
- [34] XueAo, Z.; WenJian, W.; YaHui, M.; Tian, T.; XiaoZhou, T.; JianFang, W. *Sci. China Ser. B* **2007**, 50, 318–326.
- [35] Ku, Z.; Jin, S. *J. Wuhan Univ. Technol.* **2008**, 367 – 371.
- [36] Ku, Z. J.; Jin, S. R.; Zhou, H. B. *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, 35, 195–199.
- [37] Chen, J.; Liu, Y.; Feng, W.; Cai, W., *J. Mater. Sci. Mater. El.* **2008**, 19, 295–299.
- [38] Zhang, G.; Yang, W.; Yao, J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1255–1259.
- [39] Dermeche, L.; Thouvenot, R.; Hocine, S.; Rabia, C. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3896–3900.
- [40] Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307–325.
- [41] He, T.; Yao, J. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, 51, 810–879.
- [42] Zhang, T. R.; Feng, W.; Lu, R.; Zhang, X. T.; Jin, M.; Li, T. J.; Zhao, Y. Y.; Yao, J. N. *Thin Solid Films* **2002**, 402, 237–241.
- [43] Mahtig, B.; Haufe, H.; Böttcher, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4385–4398.
- [44] Mondal, S. *Appl. Therm. Eng.* **2008**, 28, 1536–1550.
- [45] Katragadda, R. B.; Xu, Y. *Sensor. Actuat A-Phys* **2008**, 143, 169–174.
- [46] Dastjerdi, R.; Montazer, M. *Colloid Surface B* **2010**, 79, 5–18.
- [47] Alcântara, M. R. *Quim. Nova* **1996**, 19, 320–330.
- [48] Salomão, R.; Bittencourt, L. R. M.; Pandolfelli, V. C. *Cerâmica* **2006**, 52, 31–36.

- [49] Alves, V. A. *Quim. Nova* **2005**, 28, 204–210.
- [50] Moreira de Sá, C. P. *Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons – XPS/AES*, CEMUP.
- [51] Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*; Wiley: Nova York, EUA, 1984.
- [52] Broadbent A. D. *Basic Principles of Textile Coloration*; Society of Dyers and Colourists: England, 2001.
- [53] Diana M. Fernandes, D. M.; Cunha-Silva, F.; Ferreira, R. A. S.; Balula, S. S.; Carlos, L. D.; Castro, B.; Freire, C. artigo em preparação.
- [54] García, N.; Benito E.; Guzmán J.; Francisco R.; Tiemblo P. *Langmuir* **2010**, 26, 5499–5506.
- [55] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds - Tables of Spectral Data*, 4^a Ed; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2009.
- [56] Kozak M.; Domk L., *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 441–445.
- [57] Moll, H. E.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2291–2302.
- [58] Yuan, F.; Wei, J.; Tang, E.; Zhao, K.; Xue, Y. *Int. J. Chem.* **2009**, 1, 75–81.