

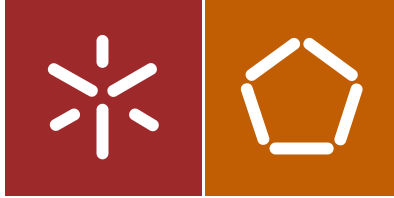


Sandra Gabriela Couto dos Santos Ventura

Promoção de Meios e Interfaces  
de Ligação de Nanopartículas a  
Materiais Têxteis

Universidade do Minho  
Escola de Engenharia





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Sandra Gabriela Couto dos Santos Ventura

Promoção de Meios e Interfaces  
de Ligação de Nanopartículas a  
Materiais Têxteis

Tese de Doutoramento  
Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da  
Professora Doutora Noémia Maria Ribeiro  
Almeida Carneiro Pacheco

julho de 2018

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmando que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, Julho de 2018.

Nome completo: Sandra Gabriela Couto dos Santos Ventura

Assinatura: Sandra Gabriela Couto dos Santos Ventura

# Agradecimentos

Gostaria de expressar um enorme agradecimento à minha orientadora Doutora Noémia Maria Ribeiro de Almeida Carneiro, a pessoa que representa para mim, muitos ensinamentos, quer pedagógicos quer de vida. É um verdadeiro exemplo a seguir. Agradeço também a disponibilidade, a paciência, a amizade, a motivação, a simpatia, a sabedoria, e a ajuda primordial na realização deste trabalho que foi longo e com muitos obstáculos.

A big thanks to Sorna Gowri for all the teachings, help and friendship.

Ao Doutor António Pedro Souto pela colaboração, preocupação, amizade e ajuda.

À minha colega e amiga Marta Fernandes por toda a ajuda e incentivo.

Ao Joaquim Jorge pelos ensinamentos, companheirismo e amizade.

Aos meus colegas como o Fernando Ribeiro, Marta Teixeira, Angela Sá, Angela Silva, Pedro Gomes, Sofia Ferreira, por todo o companheirismo e ajuda.

Ao meu marido.

À minha família.

Muito obrigada a todos.



## Resumo

No presente trabalho desenvolveram-se técnicas para a dispersão homogénea e inclusão eficaz de nanopartículas em meios poliméricos com características não responsivas e responsivas, de forma a formar nanocompósitos com potencial de aplicação e ligação a substratos têxteis, quer de natureza natural como o algodão, quer de origem sintética como a poliamida 6.6.

Foi provado que os nanocompósitos, quando sob a forma de revestimento têxtil, conferem ao substrato as suas propriedades, funcionalizando-o, através da matriz polimérica e deixando ainda disponíveis as capacidades das nanopartículas para exercerem importantes efeitos funcionais.

O nanoacabamento sob a forma de nanopartícula-PMMA em que as nanopartículas usadas foram ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ficam eficazmente ligados ao substrato de poliamida 6.6, sendo que quando se faz pré-tratamento de DBD a sua eficácia da ligação é melhorada e foi comprovada pelo aumento de grupos reativos e aumento da rugosidade superficial. As funcionalidades de proteção UV e a hidrofobação das superfícies foram conseguidas com eficácia e com uma durabilidade promissora, embora passível de melhoria.

Quando se utilizou como polímero matriz, um polímero responsivo como o PNIPAM ligado ao algodão com nanopartículas de ZnO, bem inclusas e uniformemente distribuídas, as funcionalidades atribuídas ao substrato têxtil vão no sentido de se poderem projetar têxteis mais inteligentes que respondem a estímulos do meio ambiente, o que foi confirmado pela resposta ao pH e à humidade. Foi avaliado o melhor comportamento térmico do nanocompósito em relação aos seus constituintes e a elevada eficácia das nanopartículas para conferir proteção às radiações UV, bem como o seu papel na hidrofobação das superfícies hidrofílicas de algodão acabadas com o nanocompósito de ZnO-PNIPAM.



## Abstract

In this work, laboratorial techniques were developed to achieve homogeneous dispersion and efficient inclusion of nanoparticles in polymeric matrixes with responsive and non-responsive characteristics, to produce nanocomposites with potential to link to textile substrates, either natural as cotton or synthetic as polyamide 6.6.

It has been proved that nanocomposites for textile coating confer functionalization properties to the substrate, by means of the polymeric matrix and of the nanoparticles that are able to impart very strong, important and complementary properties.

The nanofinishing of polyamide 6.6 under the form of nanoparticle-PMMA, in which the nanoparticles were ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, become linked to the substrate with a very strong and positive influence of a DBD pre-treatment, proved by the increase of reactive groups and surface roughness in PA. The properties of UV protection and surface hydrophobation were efficiently achieved with a promising durability, although demanding further research for improvement.

With the finishing of cotton with a ZnO-PNIPAM nanocomposite where the polymeric matrix is responsive, and nanoparticles were proved to be very well included and uniformly distributed, functionalities can be designed to achieve smart textiles able to respond to ambient stimulus, confirmed by the behavior regarding variations of pH and humidity. The improvement of the thermal behavior of the ZnO-PNIPAM nanocomposite facing individual components and the high efficiency of nanoparticles to give UV radiation protection, as well as the role in hydrophobation of hydrophilic cotton surfaces were evaluated.





## Índice

Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice de figuras.....	xii
Índice de tabelas .....	xvi
Lista de Abreviaturas .....	xvii
1. Enquadramento do estudo .....	1
1.1. Introdução .....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Metodologia .....	3
2. Estado da arte .....	5
2.1. Nanopartículas (NPs) .....	5
2.1.1. Propriedades .....	8
2.1.1.1. Propriedades elétricas .....	11
2.1.1.1.1. Isoladores, condutores, semicondutores e supercondutores. ....	11
2.1.1.1.2. Teoria das orbitais moleculares para sólidos .....	13
2.1.1.1.3. Pontos quânticos – Nanopartículas de semicondutores .....	14
2.1.1.2. Propriedades óticas .....	16
2.1.1.2.1. Interação da luz com sólidos .....	18
2.1.1.2.2. Classificação ótica dos materiais .....	19
2.1.1.2.3. Propriedades óticas dos metais .....	19
2.1.1.2.4. Propriedades óticas dos semicondutores .....	20
2.1.1.2.5. Propriedades óticas das nanopartículas .....	21
2.1.1.3. Propriedades Magnéticas.....	26
2.1.1.3.1. Supermagnetismo das nanopartículas .....	30

---

2.1.1.4. Propriedades térmicas .....	31
2.1.1.4.1. Capacidade calorífica .....	31
2.1.1.4.2. Capacidade calorífica vibracional .....	32
2.1.1.4.3. Expansão térmica .....	32
2.1.1.4.4. Condutividade térmica .....	34
2.1.1.4.5. Mecanismo de condução térmica .....	34
2.1.1.4.6. Transporte de calor em nanomateriais .....	36
2.1.1.5. Propriedades Mecânicas .....	38
2.1.2. Síntese de Nanopartículas .....	44
2.2. Polímeros responsivos .....	45
2.3. Nanocompósitos e nanoacabamentos .....	48
2.3.1. Matrizes e dispersão de nanopartículas em nanocompósitos .....	49
2.3.2. Nano Funcionalização de materiais têxteis .....	51
3. Parte experimental .....	55
3.1. Materiais .....	55
3.2. Métodos .....	56
3.2.1. Síntese de nanopartículas de óxido de zinco, ZnO .....	56
3.2.2. Síntese de nanocompósito nanopartícula-PMMA .....	57
3.2.3. Síntese de nanocompósito nanopartícula-PNIPAM .....	57
3.2.4. Aplicação do nanocompósito de nanopartículas-PMMA em ambos substratos têxteis de poliamida 6.6 .....	58
3.2.5. Aplicação do nanocompósito de ZnO-PNIPAM em substrato de algodão ....	58
3.2.6. Aplicação da descarga plasmática .....	59
3.2.7. Teste de <i>wicking</i> horizontal (capilaridade) .....	60
3.2.8. Descrição do ciclo de lavagem utilizado .....	60
3.2.9. Medições do grau de branco .....	61
3.2.10. Medições do ângulo de contacto .....	61

---

---

3.2.11. Medição do fator de proteção UV .....	61
3.2.12. Análise da morfologia superficial .....	62
3.2.13. Análise da composição química da superfície .....	62
3.2.14. Teste de resistência à abrasão em tecidos .....	62
3.2.15. Caracterização das nanopartículas de ZnO e dos nanocompósitos ZnO- PNIPAM .....	63
3.2.16. Determinação das propriedades de resposta a estímulos de pH e de humidade.....	64
3.2.17. Medição das propriedades mecânicas de tração.....	64
3.2.18. Medição da permeabilidade ao ar .....	65
3.3. Resultados e discussão .....	65
3.3.1. Análise espectroscópica das nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório .....	65
3.3.2. Caracterização superficial do tecido de poliamida com e sem tratamento plasmático .....	67
3.3.3. Hidrofilidade da PA 6.6 com e sem tratamento DBD .....	68
3.3.4. Durabilidade do revestimento da PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA .	69
3.3.5. Recobrimento da PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA com diferentes concentrações de nanopartículas.....	69
3.3.6. Avaliação da proteção UV em PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA e diferentes concentrações de nanopartículas.....	70
3.3.7. Testes de proteção UV em substratos de PA com diferente massa por unidade de superfície .....	71
3.3.8. Influência dos ciclos de abrasão na proteção UV em substrato de PA revestido com nanocompósito de PMMA e diferentes tipos de nanopartículas .....	72
3.3.9. A proteção UV em substrato de PA revestido com nanocompósito de PMMA com diferentes teores de nanopartículas.....	73

3.2.10. Testes de adesão do PMMA em solvente de acetona e clorofórmio em algodão e PA.....	74
3.3.11. Otimização da dosagem DBD a usar no substrato de algodão.....	76
3.3.12. Análise de FTIR do PNIPAM e do nanocompósito ZnO-PNIPAM .....	77
3.3.13. Morfologia das nanopartículas de ZnO e dos nanocompósitos de ZnO-PNIPAM .....	78
3.3.14. Resultados de grau de branco para substrato de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM.....	79
3.3.15. Caracterização térmica do nanocompósito ZnO-PNIPAM.....	79
3.3.16. Distribuição do tamanho das partículas de ZnO em PNIPAM.....	80
3.3.17. Análise do Potencial Zeta no nanocompósito ZnO-PNIPAM.....	81
3.3.18. Inchamento e dependência com o pH em algodão revestido com ZnO-PNIPAM .....	82
3.3.19. Influência da humidade absorvida pelo algodão com a humidade relativa	83
3.3.20. Propriedades mecânicas de tração do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD .....	85
3.3.21. Permeabilidade ao ar do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD .....	88
3.3.22. Transmissão da radiação UV do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD .....	89
3.3.23. Ângulo de contato da água nos tecidos revestidos com ZnO-PNIPAM com e sem DBD .....	90
3.3.24. Morfologia do substrato de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM .....	91
4. Conclusões .....	93
Perspetivas de desenvolvimento do trabalho .....	96
Bibliografia .....	97
Anexo I.....	103

Anexo II.....	104
Anexo III.....	105
Anexo IV.....	106
Anexo V.....	107
Anexo VI.....	108
Anexo VII.....	109
Anexo VIII.....	111
Anexo IX.....	112
Anexo X.....	113

## Índice de figuras

Figura 1 - Classificação dos materiais nano estruturados do ponto de vista da dimensão, morfologia, composição, uniformidade e aglomeração (Buzea et al. 2007) .....	7
Figura 2 - Nanopartículas de ouro (Au) com diferentes cores dependente do tamanho e da forma.(Khan et al. 2017) .....	9
Figura 3 - Imagem ilustrativa duma micropartícula de 60 $\mu\text{m}$ de diâmetro, aproximadamente o diâmetro de um cabelo humano e o número de partículas com diâmetro de 600 nm e 60 nm com a mesma massa de uma micropartícula com 60 $\mu\text{m}$ de diâmetro. (Buzea et al. 2007) .....	10
Figura 4 - a) Área de superfície normalizada para massa <i>versus</i> diâmetro de partícula; b) temperatura de fusão do ouro em função do diâmetro de partícula de acordo com a equação Gibbs-Thomson, a temperatura de fusão do ouro em tamanho condensado é de 1336 K.(Buzea et al. 2007) .....	11
Figura 5 - A variação da condutividade elétrica duma substância é a base da sua classificação como condutor metálico, semiconductor ou supercondutor.(Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010) .....	12
Figura 6 - A estrutura eletrónica de um sólido é caracterizada por uma série de bandas de orbital ( <i>band</i> ) que estão separadas por intervalos de energia ( <i>band gap</i> ) para os quais não há probabilidade de encontrar os eletrões.(Shriver et al. 1996) .....	13
Figura 7 - Representação do gap de energia para um metal, um semiconductor e um isolador.(Daniel Rocha Ferreira & Victor Hudson A.Arantes 2016).....	14
Figura 8 - Diagrama comparativo de níveis de energia para um átomo, uma molécula um nanocristal e um semiconductor macrocristalino.(Martins & Trindade 2012) .....	15
Figura 9 - Espectro eletromagnético(Gonçalves 2004).....	16
Figura 10 - Uma onda eletromagnética mostrando as componentes, o campo elétrico $\mathcal{E}$ e o campo magnético $H$ e ainda o comprimento de onda $\lambda$ .(Callister & Rethwisch 2007) .....	17
Figura 11 - Interação de um feixe de radiação eletromagnética com um material sólido transparente.(Gonçalves 2004) .....	18
Figura 12 - Tipos de reflexão da radiação eletromagnética.(Gonçalves 2004).....	18
Figura 13 - Processo de excitação de um eletrão de valência de um metal (a); Regresso ao estado fundamental do eletrão excitado (b).(Callister & Rethwisch 2007) .....	20

Figura 14 - Processo de excitação de um elétron de valência de um semicondutor (a); Regresso ao estado fundamental do elétron excitado (b).(Callister & Rethwisch 2007) .....	21
Figura 15 - As nanopartículas de CdSe em solução coloidal e revestidas por ZnS, com tamanhos médios desde 2 nm a pouco mais de 8 nm (A), permitem obter cores que varrem o espectro do visível (B).(Martins & Trindade 2012) .....	22
Figura 16 - As propriedades óticas com recurso à passivação da superfície.(Martins & Trindade 2012) .....	23
Figura 17 - Bandas espectrais para os nanocristais de CdSe, InP e InP com diferentes diâmetros.(Bruchez Jr. 1998) .....	23
Figura 18 - O cálice de Lycurgus em exposição no British Museum em Londres. O cálice é verde com iluminação normal, e vermelha se for iluminado pelo interior.(Martins & Trindade 2012).....	24
Figura 19 - Representação esquemática do dipolo elétrico induzido e a força restauradora criada devido à separação de cargas na partícula. (Santos et al. 2016) .....	25
Figura 20 - Curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos. A histerese resulta da magnetização da amostra com o aumento do campo magnético que não volta atrás com a diminuição do campo. Linha azul: ferromagnético forte, linha vermelha: ferromagnético fraco.(Atkins et al. 2010) .....	28
Figura 21 - Dependência da temperatura das suscetibilidades magnéticas dos materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos. (Atkins et al. 2010) .....	28
Figura 22 - a) O alinhamento paralelo dos momentos magnéticos individuais num material ferromagnético; b) O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos individuais num material antiferromagnético.(Atkins et al. 2010).....	29
Figura 23 - Deslocamento relativo e deformação do sistema partícula/ponta de AFM durante o processo de indentação. À esquerda a ponta apenas toca na partícula sem deformação desta; à direita ocorre a deformação da partícula devido à força aplicada pela ponta do AFM.(Guo et al. 2014) .....	38
Figura 24 - Curvas de deslocamento de carga para (a) Ni grãos ultra-finos (320 nm) e (b) Ni nanocristalino (40 nm) Curvas de médias obtidas de 10 e 5 indentações respetivamente e quatro cargas diferentes.(Gogotsi 2006).....	39
Figura 25 - Ductilidade de vários metais nanocristalinos com tamanhos médios superiores a 100 nm versus força aplicada. (Gogotsi 2006) .....	43



Figura 26 - As duas abordagens para produção de estruturas à nanoescala.(Atkins et al. 2010).....	44
Figura 27 - Esquema da transição estrutural no PNIPAM com alteração de temperatura (B) ou pH (A).(Clausthal n.d.) .....	47
Figura 28 - Forno para calcinação.....	57
Figura 29 - <i>Foulard</i> marca ROACHES- <i>padder</i> BHP .....	58
Figura 30 - Protótipo de DBD patenteado pela Softal/Universidade do Minho. ....	59
Figura 31 - Goniómetro OCA 20, DataPhysics Instruments GmgH, Filderstadt.....	61
Figura 32 - Espectrofotómetro de duplo feixe UV/visível, Campesec M350.....	62
Figura 33 - Abrasímetro Testrite Woodfield Works Old Lane (James H. Heal & Co.Ltd) .	63
Figura 34 – Dinamómetro Hounsfield. ....	64
Figura 35 - Permeabilímetro TexTest Instruments FX 3300 .....	65
Figura 36 – Espectro de FTIR das nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório. ..	66
Figura 37 - Espectro de XRD para as nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório. .....	66
Figura 38 - Micrografias de SEM e AFM de poliamida 6.6 (a, c) antes (b, d) depois do tratamento DBD.(Carneiro et al. 2010).....	67
Figura 39 - Variação percentual do ângulo de contacto com o número de ciclos de lavagens (ângulo inicial de 127°).....	69
Figura 40 - a) Micrografias de SEM de PA 6.6 com 58 g/m <sup>2</sup> sem nanopartículas; Imagens de SEM da PA 6.6 com b) 0,1% ZnO-PMMA, c) 0,5% ZnO-PMMA, d) 1% ZnO-PMMA. ....	70
Figura 41 - Influência do número de ciclos de lavagem na % de transmissão UV medida a 400 nm para tecido de PA 6.6 com 155 g/m <sup>2</sup> , com e sem tratamento DBD. ....	71
Figura 42 - Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos, sobre tecido de PA 58 g/m <sup>2</sup> com o número de ciclos de lavagem. ....	72
Figura 43 - Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos em tecido PA 6.6 (58 g/m <sup>2</sup> ), com ciclos de abrasão.....	73
Figura 44 - Eficiência da proteção UV com a aplicação do nanocompósito ZnO-PMMA em tecido de poliamida 6.6 com 155 g/m <sup>2</sup> .....	73
Figura 45 - Exemplo de filme formado pelas soluções de PMMA em acetona ou PMMA em clorofórmio. ....	76

Figura 46 - Tempo de absorção e massa de água absorvida para testar as dosagens de DBD (5x5, 3x3, 1x1).....	76
Figura 47 - Espectro de FTIR do polímero PNIPAM e do nanocompósito ZnO-PNIPAM. ...	77
Figura 48 – Micrografias de SEM das nanopartículas em solução, e dos nanocompósitos de ZnO-PNIPAM em tecido de CO com as concentrações de 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8% de ZnO. ....	78
Figura 49 - Análise térmica do nanocompósito ZnO-PNIPAM com 0.2, 0.4, 0.6, e 0.8% de ZnO em tecido de CO. ....	80
Figura 50 – Distribuição típica de tamanhos do nanocompósito com 0.2 (a), 0.4 (b), 0.6 (c) e 0.8% (d) de ZnO em PNIPAM. ....	80
Figura 51 - Potencial Zeta para os nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com 0.2 (a), 0.4 (b), 0.6 (c) e 0.8% (d) de nanopartículas de ZnO.....	81
Figura 52 - Resultados de inchamento com e sem DBD nas amostras controlo. ....	82
Figura 53 - Resultados de inchamento para amostras com e sem DBD e com nanocompósito ZnO-PNIPAM .....	83
Figura 54 – Humidade (%) nos tecidos com e sem DBD com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM. (valores no anexoVI) .....	84
Figura 55 – Alongamento à rotura das amostras com ZnO-PNIPAM e com e sem DBD.86	
Figura 56 – Resistência mecânica das amostras com ZnO-PNIPAM e com e sem DBD.87	
Figura 57 – Resistência mecânica das amostras de controlo à teia e à trama.....	87
Figura 58 - Permeabilidade ao ar nas amostras controlo. ....	88
Figura 59 - Permeabilidade ao ar para substrato de algodão com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM com e sem tratamento DBD. ....	88
Figura 60 - Transmissão UVA e UVB nos substratos com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM sem tratamento DBD. ....	89
Figura 61 - Transmissão UVA e UVB nos substratos com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM com tratamento DBD.....	90
Figura 62 - Ângulo de contato das amostras em substrato de algodão. ....	91
Figura 63 - Imagens de SEM, com uma amplificação de 50000x para as amostras de controlo, para as diferentes concentrações de ZnO no nanocompósito e com e sem DBD em substrato de algodão. ....	92

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Nanoestruturas e suas aplicações(Gogotsi 2006) .....	9
Tabela 2 - Comportamento magnético e propriedades dos diferentes tipos de magnetismo.(Turksen 2004).....	30
Tabela 3 - Propriedades térmicas de alguns materiais. Cp representa o calor específico; $\alpha$ representa o coeficiente linear de expansão térmica; k é a condutividade e L valores experimentais da constante segundo a lei Wiedeman-Franz.(Callister & Rethwisch 2007).....	33
Tabela 4 - Dureza e deformação elástica para diferentes nanopartículas.(Guo et al. 2014) .....	40
Tabela 5 - Composição atômica (At%) e razões atômicas determinadas para PA tratada e não tratada com DBD .....	68
Tabela 6 - Resultado da leitura do angulo de contacto em água para as amostras de PA 58 g/m <sup>2</sup> . .....	68
Tabela 7 - Transmissão UV (%) para tecido de PA 58g/m <sup>2</sup> com ZnO-PMMA.....	71
Tabela 8 - Resumo das condições e observações dos testes de adesão do PMMA. ....	74
Tabela 9 - Resultados de ângulo de contacto para as amostras com PMMA, com três solventes diferentes. ....	75
Tabela 10 - Grau de branco dos substratos de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com e sem DBD e respectivas amostras controle .....	79

## Lista de Abreviaturas

AFM – Microscopia de força atômica

CO - Algodão

DBD – Descarga de dupla barreira

EDS – Espetroscopia de dispersão de energia de raios X

FTIR – Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

LCST – Temperatura crítica baixa em solução

NPs – Nanopartículas

PA 6.6 – Poliamida 6.6

PMMA – Polimetilmetacrilato

PNIPAM – Poli (N – isopropilacrilamida)

SEM – Microscopia eletrônica de varrimento

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

UV – Ultravioleta

XPS – Espetroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

# Capítulo 1

## 1. Enquadramento do estudo

### 1.1. Introdução

Os materiais têxteis são considerados únicos por terem uma relação natural com as pessoas. O seu uso em vestuário é o exemplo de como são materiais pessoais, que traduzem a personalidade de quem os usa e lhes conferem estilo. A ideia de que o vestuário é a nossa segunda pele reflete as características que estes materiais devem apresentar, como proteção, conforto, respirabilidade e adaptação ao clima e estilo de vida. Assim, se aos materiais têxteis adicionarmos funcionalidades, recorrendo ao uso de fibras específicas ou acabamentos funcionais ou ainda acrescentarmos capacidade de resposta a estímulos externos conseguimos colmatar muitas necessidades de resposta a alterações das condições de vida.

A funcionalização dos materiais têxteis pretende melhorar as propriedades existentes e criar potencialidades para novos campos de aplicação dos produtos. Uma nova classe de acabamentos funcionais duráveis pode ser obtida tendo como base os nanocompósitos poliméricos. Podem obter-se e maximizar-se funcionalidades como fácil limpeza, proteção UV, antibacteriana, resistência à chama, condução elétrica, etc, combinando o potencial funcional quer das nanopartículas, quer dos polímeros onde estas se dispersam de uma forma homogénea.

Os desafios põem-se ao nível da durabilidade das propriedades conseguidas, pelo que é fundamental que questões como as ligações entre todos os constituintes do sistema fibra – nanocompósito sejam bem conhecidas e controladas.

No contexto de funcionalidades ativas ou reativas, pode evoluir-se para os chamados têxteis muito inteligentes, com capacidade de detetar a alteração de determinada propriedade e adaptar-se modificando a sua estrutura, caso se usem composições com propriedades capazes de o conseguir.

Os têxteis muito inteligentes são materiais que funcionam como sensor e atuador, e não devem ser confundidos com outros materiais de alta performance ou multifuncionais já existentes, que na verdade são passivos, mas com propriedades avançadas.(Jocic et al. 2009)

A aplicação de nanocompósitos poliméricos com partículas orgânicas ou inorgânicas de diferentes dimensões e com comportamentos químicos também diferentes é atualmente alvo de pesquisa científica. Os diferentes nanoacabamentos funcionais surgem da eficiente combinação do sistema “nanocompósito polimérico – partícula orgânica ou inorgânica”, uma vez que diferentes combinações dos vários elementos deste sistema, levam a um número adicional de funcionalidades.

O recurso à descarga plasmática DBD como pré-tratamento permite uma maior aderência entre o substrato têxtil e o referido sistema nanocompósito, o qual ganha uma dimensão de qualidade se a durabilidade do nanoacabamento for conseguida, tornando-se importante o conhecimento dos mecanismos de ligação entre os substratos hidrofílicos e hidrofóbicos, tratados ou não com DBD, com os nanocompósitos de distinta natureza matriz/nanopartícula, possivelmente conjugados com um ligante químico.

## 1.2. Objetivos

Com este estudo pretende-se encontrar meios de dispersão uniforme de nanopartículas em substratos têxteis, torná-las sinergeticamente aptas a favorecer a funcionalização efetiva e duradoura, sem perder o toque do material têxtil, transformando-as em parte integrante da estrutura têxtil com um revestimento invisível.

O objetivo final do estudo proposto era o de contribuir para a compreensão dos mecanismos de ligação dos nanocompósitos aos substratos têxteis, conseguir a formulação de boas e estáveis dispersões das nanopartículas em diferentes matrizes poliméricas baseadas em co-polímeros em combinação com as nanopartículas inorgânicas para melhorar funcionalidades têxteis como proteção às radiações UV, propriedades antibacteriana, de retardamento de chama, acabamentos anti-odores e repelência de água, entre outras. Foi considerada a passagem desta aplicação para a indústria e portanto, recorreu-se a processos em uso na indústria têxtil.

Ressaltam quatro vertentes de investigação:

- Usar polímeros hidrofóbicos capazes de se comportarem como matriz para a dispersão de nanopartículas com elevada capacidade de ligação a materiais têxteis naturais e sintéticos, conferindo-lhes propriedades de repelência de água altamente duráveis associadas a outras funcionalidades ligadas ao comportamento das nanopartículas.

- Usar co-polímeros hidrofílicos capazes de se comportarem como matriz para a dispersão de nanopartículas com elevada capacidade de se ligarem a materiais têxteis, conferindo-lhes propriedades de regulação de humidade pelo seu carácter responsivo, associadas a outras funcionalidades ligadas ao desempenho das nanopartículas.
- Modificar substratos têxteis por métodos físico-químicos para promover ligações irreversíveis ao nanocompósito formado pelo polímero e pelas nanopartículas nele dispersas.
- Conseguir propriedades funcionais permanentes em materiais têxteis naturais e sintéticos seleccionando o sistema adequado de nanopartículas dispersas na matriz polimérica e controlar características funcionais do produto final seguindo normas internacionais.

### 1.3. Metodologia

A metodologia utilizada nesta dissertação compreendeu várias etapas que se descrevem.

Numa primeira fase procedeu-se ao levantamento da bibliografia, com objetivo de elaborar um estado da arte sobre nanopartículas e sua síntese, polímeros matriz como o Polimetilmetacrilato (PMMA), polímeros responsivos como o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e sua aplicação em materiais têxteis. Identificaram-se também funcionalidades a estudar como a hidrofiliade/hidrofobicidade, a proteção UV e características dos têxteis que não se podem perder com a alteração da superfície com nanocompósitos poliméricos como o toque, a resistência à abrasão e à lavagem, e a respirabilidade.

A escolha dos materiais têxteis constitui uma segunda fase. A utilização da poliamida 6.6 e do algodão como substrato sintético e natural respetivamente foi no sentido de perceber como poderá ser valorizada a estrutura funcionalmente com os polímeros em questão.

Numa terceira fase procedeu-se ao trabalho laboratorial de sínteses de nanopartículas de ZnO, de nanocompósitos de nanopartículas-PMMA, de nanocompósitos de ZnO-PNIPAM e a sua caracterização química e morfológica, quer individualmente, quer depois da aplicação nos substratos têxteis, tendo em atenção as questões ligadas ao aspeto e toque dos materiais finais, bem como a adesão entre os vários constituintes do sistema.

Submeteram-se as amostras obtidas a vários testes que analisam e comparam as propriedades seleccionadas como resistência mecânica, transmissão de radiação ultravioleta, permeabilidade ao ar, ângulo de contacto entre o material e a água, e o comportamento responsivo dos nanoacabamentos de PNIPAM variando pH e a humidade do ar.

A durabilidade dos efeitos funcionais foi comparada após situações de uso como a lavagem e a abrasão, em conjugação com a utilização da descarga plasmática como um eventual meio de promoção de ativação superficial.



# Capítulo 2

## 2. Estado da arte

O uso de nanomateriais e nanotecnologias na indústria têxtil é uma solução muito promissora, que permite obter têxteis multifuncionais sofisticados e inovadores que abrangem mercados específicos e funcionais. Assim a modificação superficial de fibras veio colmatar a dificuldade de obtenção de novas fibras, uma vez que a nível ambiental e económico existem muitas restrições. Analisam-se os desenvolvimentos das nanopartículas em geral e com aplicações têxteis em particular, bem como os trabalhos que as empregam como elementos integrantes de compósitos poliméricos, aptos a serem utilizados como revestimentos de materiais têxteis.

### 2.1. Nanopartículas (NPs)

A química inorgânica foca-se frequentemente em entidades com dimensões atómicas e moleculares no intervalo entre 0,1 e 10 nm (Specification 2001), enquanto que a química do estado sólido se preocupa tradicionalmente com dimensões superiores a 100 nm. Atualmente o interesse está muito concentrado em materiais que existem entre estas duas escalas e que podem exibir propriedades únicas. (Atkins et al. 2010)

O prefixo “nano” vem do grego “nanos” que significa anão. Este prefixo tem vindo cada vez mais a ser utilizado na literatura científica. É muito comum em palavras que apareceram no dicionário como: nanometro, nanoescala (Specification 2001), nanociência, nanotecnologia, nanoestrutura, nanotubo e nanorrobô. Muitas outras palavras formadas por justaposição com prefixo nano são utilizadas na investigação têxtil, tais como nanofibra (Specification 2001), nanocompósito, entre outras, surgindo em inúmeras publicações.

Como definição a nanotecnologia é a síntese e aplicação de materiais e aparelhos cujo tamanho e forma foram fabricadas à nanoescala. Exploram-se as propriedades químicas, físicas, elétricas e mecânicas únicas que emergem quando a matéria se encontra à nanoescala. (Buzea et al. 2007)

---

As nanopartículas são partículas com tamanho entre 1 e 100nm tão pequenas quanto a escala atômica ou molecular (~0,2 nm). (Buzea et al. 2007; Khan et al. 2017)

As nanopartículas podem ter estrutura cristalina ou amorfa e a sua superfície pode funcionar como transportador de gotículas líquidas ou gasosas. Até certo ponto, os materiais sob a forma de nanopartículas deviam ser considerados num estado distinto da matéria, em adição aos já existentes sólido, líquido, gasoso e plasma, devido às suas propriedades distintas como uma grande área de superfície exterior em relação ao volume e os efeitos quânticos de tamanho. As nanopartículas recaem no intervalo de 1 a 100 nm sendo este limite superior justificado pelo facto de algumas partículas a partir deste tamanho exibirem as mesmas propriedades do material à escala normal (material condensado ou “*bulk*”). Contudo este valor depende do tipo de material e o tamanho não deve ser a base para esta classificação, sendo normalmente o tamanho até 1 micron classificado como nano.(Buzea et al. 2007)

“*Nanoparticles are neither new nor unnatural*”(Dieter 2005). Esta citação significa que a realidade das nanopartículas não é nova nem pode ser considerada como não natural, pois na natureza existem exemplos que demonstram este tipo de nanoestruturas. Alguns pássaros e mamíferos têm nanopartículas magnéticas em certos órgãos, o que lhes permite navegação rigorosa, com um sentido chamado magnetoccepção. Nas plantas o fenómeno do efeito de lótus é já muito bem conhecido e até mimetizado em aplicações de auto-limpeza, permitindo à planta estar sempre limpa por causa das nanorugosidades e repelência da água nas suas folhas.

No caso dos nanocompósitos, conhecem-se aplicações que o homem explora há mais de 2500 anos. Os sumérios já produziam um pigmento vermelho para decorar as suas peças de olaria. Esse pigmento consistia de nanopartículas de ouro embebidas em matrizes de vidro e estabilizadas com óxido de estanho. Em química as suspensões de nanopartículas são bem conhecidas desde o século XIX, às quais se aplicava o nome de química dos coloides.(Dieter 2005)

A ciência e a tecnologia dos materiais é um campo que está a evoluir rapidamente e está correntemente a dar contributos muito significativos na pesquisa à dimensão da nanoescala. Está a ser impulsionada pelo desejo de fabricar materiais com propriedades novas ou melhoradas. (Schmid 2010)

As nanopartículas podem ser classificadas segundo vários critérios a nível da estrutura, por exemplo dimensão, morfologia, composição, uniformidade e aglomeração.

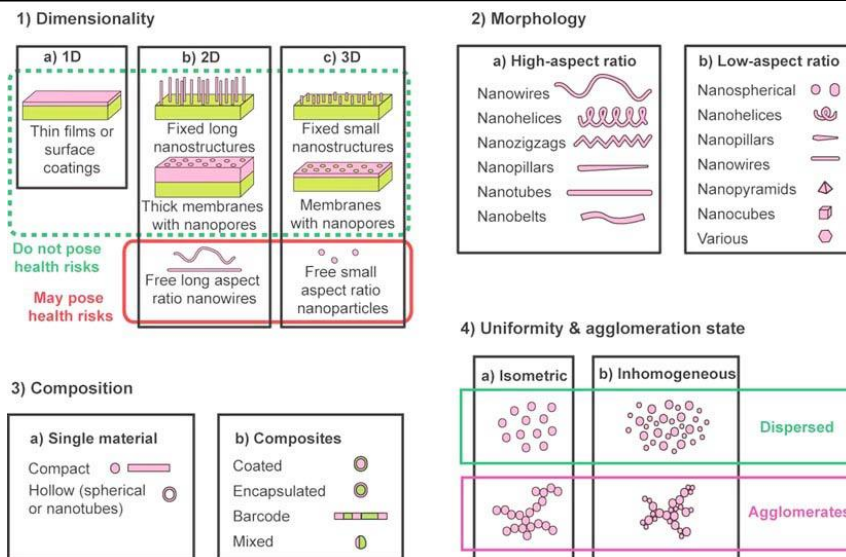


Figura 1 - Classificação dos materiais nano estruturados do ponto de vista da dimensão, morfologia, composição, uniformidade e aglomeração (Buzea et al. 2007)

Na figura 1, Buzea et al. apresenta a seguinte proposta de classificação, entre muitas outras classificações disponíveis na literatura:

1) **Dimensão**, que classifica as nanoestruturas segundo o número de dimensões na escala nano. Assim, como estruturas 1D consideram-se normalmente filmes finos ou *coatings* de superfície, que têm sido desenvolvidos e usados há décadas em vários campos, como eletrônica, química e engenharia e podem ser depositados por vários métodos, com um controlo de espessura átomo a átomo, em filmes monocamada ou camada sobre camada; Os nanomateriais 2D incluem filmes e estruturas bem fixas ao substrato ou nanoporos em filtros para separação ou filtração, sendo um exemplo as partículas de asbestos; Os nanomateriais 3D serão filmes finos depositados em condições que criam estado atômico de porosidade, coloides e nanopartículas livres com variadas morfologias. Os *quantum dots* são 0D ou seja, têm todas as dimensões nano, sendo o último estado resultante da divisão da matéria condensada até dimensões nanométricas com os elétrons confinados nas três dimensões.(Gogotsi 2006)

2) **Morfologia** diz respeito ao seu formato, que para nanopartículas maiores podem apresentar-se em hélices, cintos, zigzags, ou nanofios dependendo da secção transversal que varia com o comprimento; para nanopartículas mais pequenas apresentam morfologias esféricas, ovais, cúbicas, prismáticas, helicoidais, ou em pilar ou vara. As nanopartículas existem em pós, suspensões ou coloides.

3) **Composição** numa nanopartícula explica se apenas se trata de um único elemento ou de vários.

4) **Uniformidade e aglomeração** têm por base as suas propriedades químicas e eletromagnéticas, podendo as nanopartículas existir como aerossóis dispersos, como suspensões/coloides, ou em estado aglomerado. Por exemplo, as nanopartículas magnéticas tendem a agrupar-se, formando um estado aglomerado, a menos que as suas superfícies sejam revestidas com um material não magnético. Num estado aglomerado, as nanopartículas podem comportar-se como partículas maiores, dependendo do tamanho do aglomerado. A aglomeração de nanopartículas, o tamanho e a reatividade da superfície, juntamente com a forma e o tamanho dos materiais, devem ser levados em consideração ao decidir-se sobre as implicações na saúde e a regulação ambiental de novos materiais.(Buzea et al. 2007)

### 2.1.1. Propriedades

Os nanomateriais constituem uma ponte entre os átomos e moléculas e a matéria em tamanho condensado ou *bulk*. As propriedades elétricas, óticas e magnéticas das nanoestruturas individuais dos semicondutores, metais e outros materiais dependem do tamanho e compreendem-se melhor por essa razão. Existe uma dependência intrínseca das propriedades dos materiais com o tamanho. (Rao et al. 2002; Gogotsi 2006; Khan et al. 2017)

A figura 2 mostra o exemplo das NPs de ouro (Au) que foram sintetizadas com diferentes tamanhos, mostrando cor e propriedades diferentes com a variação do tamanho e da forma, e podendo ser utilizadas em aplicações de bioimagem. Como é visível na figura 2, a cor da solução das NPs de Au muda com a variação do tamanho, da forma e da percentagem de ouro na concentração. A alteração de alguma das anteriores características influencia as propriedades de absorção das NPs e daí diferentes cores observadas.(Khan et al. 2017)

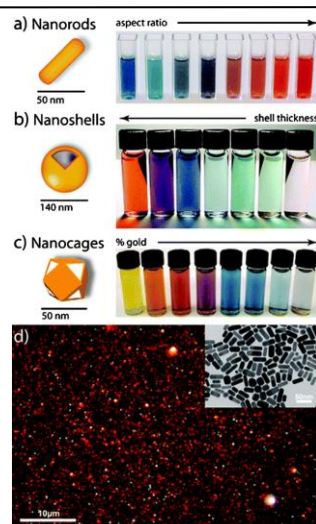


Figura 2 - Nanopartículas de ouro (Au) com diferentes cores dependente do tamanho e da forma.(Khan et al. 2017)

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais diferem significativamente daqueles em estado condensado da mesma composição. A singularidade das características estruturais, energéticas, de resposta, dinâmica e química das nanoestruturas constituem a base da nanociência. O controlo das propriedades e da resposta das nanoestruturas pode levar a novos dispositivos e tecnologias.(Gogotsi 2006)

A tabela 1 resume o tipo de nanoestrutura e a relação com a sua aplicação tendo em conta o seu tamanho.

Tabela 1 - Nanoestruturas e suas aplicações(Gogotsi 2006)

Nanoestrutura	Tamanho	Material
Clusters, nanocristais de Quantum dots	Raio de 1-100 nm	Isoladores, semicondutores, metais, materiais magnéticos
Outras nanopartículas	Raio de 1-100 nm	Óxidos cerâmicos
Nanobiomaterias, centros de reação fotossintéticos	Raio de 5-100 nm	Membranas proteicas
Nanofios	Diâmetro 1-100 nm	Metais, semicondutores, óxidos sulfetos, nitretos
Nanotubos	Diâmetro 1-100 nm	Carbono, calcogenatos em camada, BN, GaN
Nanobiovaras	Diâmetro 5 nm	DNA
Filas 2D de nanopartículas	Área vários nm <sup>2</sup> -μm <sup>2</sup>	Metais, semicondutores, materiais magnéticos
Superfícies e filmes finos	Grossura 1-100 nm	Isoladores, semicondutores, metais, DNA
3D super redes de nanopartículas	Vários nm em 3 dimensões	Metais, semicondutores, materiais magnéticos

Existem dois fatores primários responsáveis pela diferença de comportamento entre os nanomateriais e os materiais em estado condensado, os efeitos de superfície e os efeitos quânticos. Estes fatores afetam a reatividade química dos materiais assim como propriedades mecânicas, óticas, elétricas, térmicas e magnéticas. Os efeitos de superfície estão relacionados com o número de átomos que se encontra à superfície duma nanopartícula que é muito superior quando comparado com micropartículas no estado condensado. A área de superfície por unidade de volume e o número de partículas por unidade de massa são também muito superiores. Por exemplo, uma micropartícula de carbono com um diâmetro de 60  $\mu\text{m}$  tem uma massa de 0,3  $\mu\text{g}$  e uma área de superfície de 0,01  $\text{mm}^2$ . A mesma massa de carbono em nanopartículas com cada partícula o tamanho de 60 nm, tem uma área de superfície de 11,3  $\text{mm}^2$  e consiste num 1 bilhão de nanopartículas.

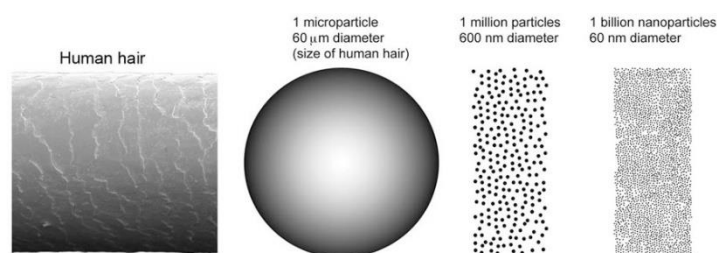


Figura 3 - Imagem ilustrativa duma micropartícula de 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro, aproximadamente o diâmetro de um cabelo humano e o número de partículas com diâmetro de 600 nm e 60 nm com a mesma massa de uma micropartícula com 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro. (Buzea et al. 2007)

Portanto, a proporção entre a área de superfície e o volume ou massa para uma partícula com um diâmetro de 60 nm é 1000 vezes maior que a partícula com 60  $\mu\text{m}$ . (figura 3)

O material em tamanho nano apresenta uma área de superfície maior disponível para reações químicas e a reatividade é aumentada cerca de 1000 vezes. Enquanto que a reatividade química geralmente aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, os revestimentos de superfície e outras modificações podem ter efeitos complicados, até mesmo o de diminuir a reatividade com a diminuição do tamanho de partícula, em alguns casos (figura 4). (Gogotsi 2006; Buzea et al. 2007)

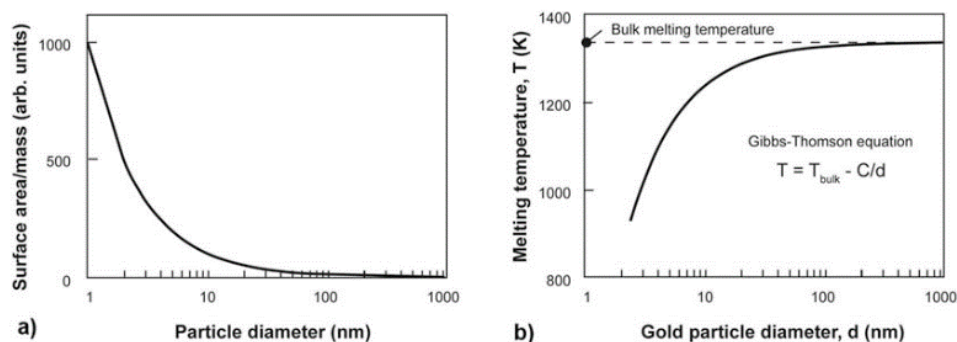


Figura 4 - a) Área de superfície normalizada para massa *versus* diâmetro de partícula; b) temperatura de fusão do ouro em função do diâmetro de partícula de acordo com a equação Gibbs-Thomson, a temperatura de fusão do ouro em tamanho condensado é de 1336 K.(Buzea et al. 2007)

Os átomos situados na superfície têm menos vizinhos que nos materiais em tamanho condensado, resultando num abaixamento da energia de ligação por átomo com a diminuição do tamanho da partícula e como consequência desta redução o ponto de fusão também é reduzido com o raio da partícula seguindo a *equação de Gibbs-Thomson* (figura 4). Por exemplo, a temperatura de fusão de nanopartículas de ouro com 3 nm é 300 K mais baixa do que a temperatura do ouro em tamanho condensado.

Algumas das questões mais importantes da nanociência estão relacionados com efeitos de tamanho, fenômenos de forma, confinamento quântico e respostas a excitação elétrica e ótica.(Gogotsi 2006)

### 2.1.1.1. Propriedades elétricas

As propriedades óticas e elétricas das NPs estão interligadas em grande parte, uma vez que se trata de energia e esta pode ter manifestações na zona de comprimento de onda do visível, no entanto serão abordadas separadamente.

#### 2.1.1.1.1. Isoladores, condutores, semicondutores e supercondutores.

Os compostos no estado sólido podem ser considerados agregados de infinito número de átomos. Esta teoria tem sucesso para metais e pode ser usada para justificar as suas características como o brilho, a sua boa condutividade térmica e elétrica e a sua maleabilidade. Todas estas propriedades provêm da capacidade de todos os átomos contribuírem com eletrões.

O brilho e a condutividade elétrica são devidos à mobilidade destes elétrons, tanto por resposta a uma variação do campo elétrico devido à incidência do raio de luz, como por uma diferença de potencial. A condutividade térmica alta é também uma consequência da mobilidade eletrônica uma vez que o elétron pode colidir com um átomo em vibração, ficar com a energia deste, e transferi-la para outro átomo noutro sítio do sólido.

A condução elétrica revela-se uma característica fundamental de outro tipo de sólidos, os semicondutores, determinando um comportamento de extrema importância para aplicações eletrônicas. O critério para distinguir entre um metal e um semicondutor é a dependência de condutividade elétrica com a temperatura (figura 5). (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010)

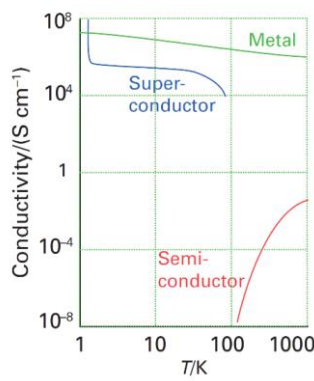


Figura 5 - A variação da condutividade elétrica de uma substância é a base da sua classificação como condutor metálico, semicondutor ou supercondutor. (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010)

Assim, por definição, um condutor metálico é uma substância com condutividade elétrica que diminui com o aumento da temperatura. Um semicondutor é uma substância com condutividade elétrica que aumenta com o aumento da temperatura. É geralmente verdade que a condutividade dos metais à temperatura ambiente é mais alta do que a dos semicondutores, contudo não é um critério de distinção entre eles. Um sólido isolador é uma substância com uma condutividade elétrica muito baixa, mas na realidade, quando a condutividade elétrica se pode medir nestes materiais, verifica-se que esta aumenta com o aumento da temperatura como para um semicondutor, e por isso, para alguns efeitos, é possível considerar os sólidos classificados como condutores ou semicondutores. Existe ainda a categoria de supercondutor que é uma classe especial de materiais que tem resistência elétrica de zero abaixo da temperatura crítica. (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010)



### 2.1.1.1.2. Teoria das orbitais moleculares para sólidos

A estrutura eletrônica dos sólidos baseia-se na teoria dos elétrons de valência fornecidos pelos átomos que estão espalhados por toda a estrutura. A teoria das orbitais moleculares é assim estendida de forma a considerar que um sólido é uma molécula infinitamente grande.

Assim, a sobreposição de um número elevado de orbitais atômicas num sólido origina um número elevado de orbitais moleculares que são muito próximas em energias e, portanto, formam uma banda de níveis de energia quase contínuos. As bandas são separadas por intervalos de bandas, *band gap* ou bandas proibidas, que são valores de energia para os quais não há nenhuma orbital molecular (figura 6).

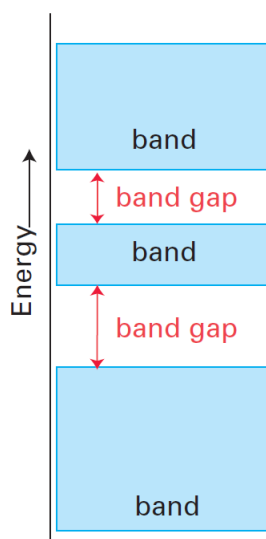


Figura 6 - A estrutura eletrônica de um sólido é caracterizada por uma série de bandas de orbital (*band*) que estão separadas por intervalos de energia (*band gap*) para os quais não há probabilidade de encontrar os elétrons. (Shriver et al. 1996)

Assim a formação das bandas pode ser compreendida considerando uma linha de átomos e supondo que cada um tem uma orbital s que se vai sobrepor à orbital s do átomo vizinho. Quando se trata apenas de dois átomos a sobreposição dá origem a duas orbitais moleculares, uma ligante e outra anti-ligante. Quando um terceiro átomo se junta contribuindo também só com uma orbital s, obtêm-se 3 orbitais moleculares, e neste caso não-ligante, ficando as duas primeiras, uma a nível superior de energia, anti-ligante, e outra abaixo, ligante. À medida que se vão acrescentando átomos vão-se criando mais orbitais moleculares, sendo que quando existem n átomos em linha, existem n orbitais moleculares resultantes. De notar que a orbital de mais baixa energia não tem bandas proibidas entre átomos vizinhos, mas a orbital de mais alta energia tem

sucessivamente 1, 2, ... bandas proibidas ou internucleares e corresponde a amplitude de energias entre os dois extremos. A amplitude da banda depende da interação entre os átomos vizinhos e não do número de átomos. Quanto maior a ligação entre os átomos maior a diferença de energias entre as orbitais ligantes e anti-ligantes. Esta foi a descrição para ligação para orbitais s formando uma banda s. Caso se trate de orbitais p forma-se banda p e para orbitais d forma-se banda d, todas diferentes em energia. (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010)

Relacionando a teoria das orbitais moleculares com os materiais condutores, semicondutores e isoladores, a principal diferença que se constata é a banda proibida de energia, ou seja, a diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Para um metal, a banda proibida de energia é nula, mas já para um semicondutor o valor da banda proibida é dependente da temperatura e para um material isolador é superior ao efeito que a influência da temperatura poderá ter na diminuição da banda proibida, sendo mostrada na figura 7. (Daniel Rocha Ferreira & Victor Hudson A. Arantes 2016)

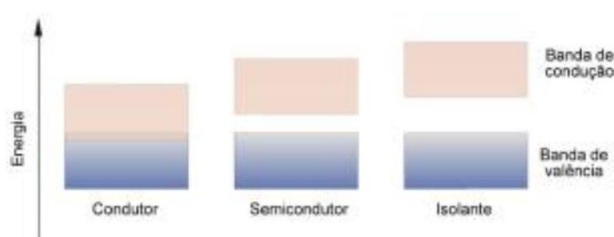


Figura 7 - Representação do gap de energia para um metal, um semicondutor e um isolador. (Daniel Rocha Ferreira & Victor Hudson A. Arantes 2016)

#### 2.1.1.1.3. Pontos quânticos – Nanopartículas de semicondutores

O efeito da dimensão verifica-se na estrutura eletrónica de determinado semicondutor quando o tamanho médio da partícula varia. A estrutura dos níveis, descritos anteriormente por bandas para materiais sólidos condensados, passa a existir descrita por níveis discretos de energia, uma situação intermédia de átomos e moléculas, quando se trata de um material em tamanho nano (figura 8). (Martins & Trindade 2012)

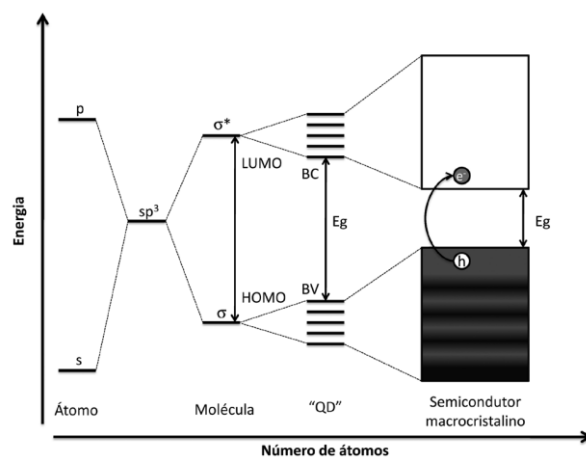


Figura 8 - Diagrama comparativo de níveis de energia para um átomo, uma molécula um nanocristal e um semicondutor macrocristalino.(Martins & Trindade 2012)

A estrutura eletrônica de um nanocristal apresenta, então, níveis discretos de energia e um hiato ótico ( $E_g$ ) que aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, devido ao confinamento da função de onda do elétron, restringido pelas dimensões físicas dos nanocristais que tomam o nome de pontos quânticos (*quantum dots*, QD). (Rao et al. 2002; Martins & Trindade 2012)

A energia eletrônica média dos espaçamentos de níveis sucessivos,  $\delta$ , é conhecida como *Kubo gap* e é dada pela equação seguinte:  $\delta = 4E_f/3n$  onde  $E_f$  é a energia de Fermi, o nível de energia mais alto ocupado à temperatura de  $T=0$ , do material condensado e  $n$  é o total de elétrons de valência no nanocristal. Assim, para uma partícula de prata individual de 3 nm de diâmetro contendo aproximadamente mil átomos de prata, o valor de  $\delta$  é de 5 a 10 meV, e se a energia térmica à temperatura ambiente for  $kT \sim 25$  meV, a partícula com 3 nm seria metálica, uma vez que  $kT > \delta$ . A temperaturas mais baixas, os espaçamentos dos níveis, especialmente em partículas pequenas, podem ser comparáveis a  $kT$ , tornando as partículas de prata isoladoras. Devido à presença da *Kubo gap* em nanopartículas individuais, as propriedades como condutividade elétrica e suscetibilidade magnética, exibem efeitos quânticos. A prata exibe uma transição de condutor para isolador com a diminuição da temperatura ambiente.

Os níveis discretos de energia resultantes originam mudanças fundamentais nas características espectrais das nanopartículas, especialmente as relacionadas com as orbitais de valência.

Medições espectroscópicas fotoeletrônicas em nanopartículas de mercúrio com números de átomos,  $n$ , entre 3 a 250 na fase gasosa, revelam que o *gap* de energia característico das

orbitais HOMO-LUMO (s-p) diminui gradualmente desde ~3,5 eV para n=3 e ~0,2 eV para n=250. O fecho do intervalo de energia está previsto para n=400. A transição de condutor para isolador em nanopartículas gasosas de Hg foi estudada por Rademam et al (Rademann et al. 1992) medindo as energias de ionização (IE). Para n<13 a dependência da IE de n sugere um tipo diferente de ligação. Uma partícula Hg pequena com átomos com configuração 6s<sup>2</sup> 6p<sup>0</sup> juntos por forças fracas de Van der Waals é essencialmente não-metálica. À medida que a nanopartícula cresce em tamanho as orbitais atômicas 6s e 6p aumentam e formam bandas e aparece a transição de isolador para condutor devido à dimensão física das partículas individuais. Portanto o Hg comporta-se tanto como isolador como condutor dependendo do tamanho físico da partícula.(Rao et al. 2002)

### 2.1.1.2. Propriedades óticas

Muito das propriedades óticas dos materiais estão relacionadas com as propriedades elétricas dos materiais, mas há mais fatores a ter em conta.

Quando se fala de propriedades óticas refere-se a interação da radiação eletromagnética com os materiais com ênfase na parte visível do espectro eletromagnético (figura 9).

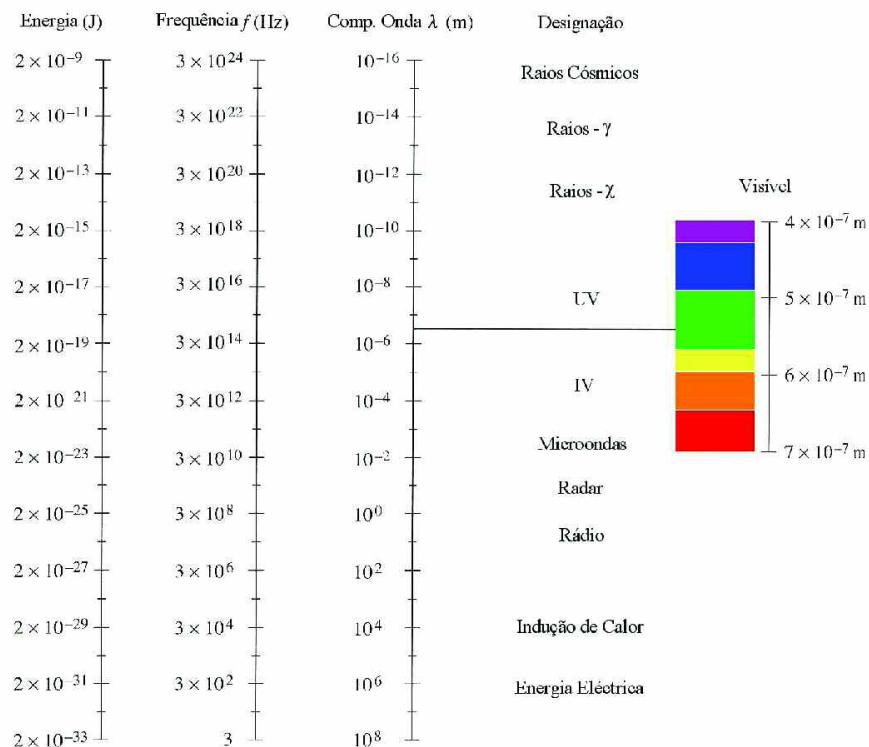


Figura 9 - Espectro eletromagn3tico(Gon3alves 2004)

No conceito clássico, a radiação eletromagnética é considerada como uma onda, consistindo em dois campos, o campo elétrico e o campo magnético que são perpendiculares entre si e também à direção da propagação como é patente na figura 10.

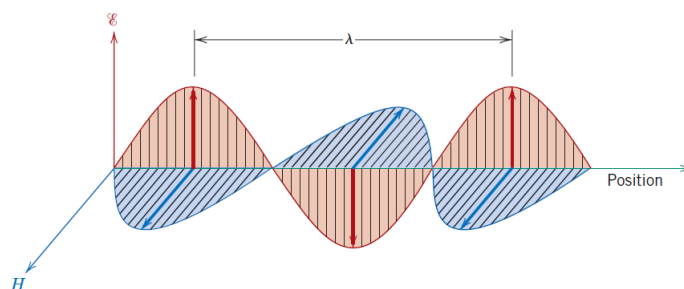


Figura 10 - Uma onda eletromagnética mostrando as componentes, o campo elétrico  $\mathcal{E}$  e o campo magnético  $H$  e ainda o comprimento de onda  $\lambda$ . (Callister & Rethwisch 2007)

A luz, o calor ou energia radiante, as ondas de radar, ondas de rádio e raios x são todas formas de radiação eletromagnética sendo cada uma caracterizada por um comprimento de onda específico e também pela técnica que a origina. O espectro eletromagnético (figura 9) vai desde os raios  $\gamma$ , emitidos pelos materiais radioativos e na ordem de comprimentos de onda de  $10^{-12}$  m, passa pelos raios X, os raios ultravioletas, as radiações visíveis, os raios infravermelhos e as ondas de rádio que já apresentam comprimentos de onda de  $10^5$  m.

A radiação eletromagnética atravessa o vazio à velocidade da luz  $c = 2,99792458 \times 10^8$  m/s.

Assim, a velocidade da propagação da radiação eletromagnética num meio específico é dada por  $c = \lambda \vartheta$ , onde  $c$  é a velocidade da radiação eletromagnética,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\vartheta$  é a frequência. Esta radiação eletromagnética é constituída por quanta de energia chamados fótons. Os valores de energia destes fótons são dados pela equação,

$$E = h\vartheta = \frac{hc}{\lambda}$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $6,6261 \times 10^{-34}$  j.s, e  $E$  é a energia de um fóton.

2.1.1.1.2.1. Interação da luz com sólidos

A interação de um feixe de radiação eletromagnética com os materiais sólidos transparentes processa-se de várias formas, como se verifica na figura 11.

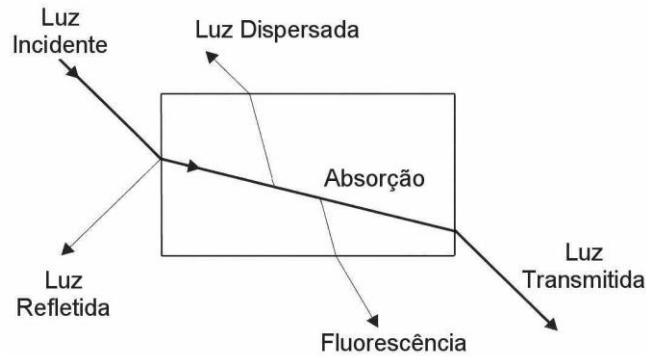


Figura 11 - Interação de um feixe de radiação eletromagnética com um material sólido transparente.(Gonçalves 2004)

Um feixe quando incide num material sólido transparente pode ser refletido (R), disperso (D), absorvido (A), transmitido (T) e pode ser reemitido sob a forma de fluorescência (F).

Assim, e não considerando o fenómeno de fluorescência, a intensidade do feixe incidente ( $I_0$ ) vai ser dado pela soma das intensidades dos vários processos.

$$I_0 = I_R + I_D + I_A + I_T$$

Em materiais de boa qualidade ótica, as frações dispersa e absorvida podem ser desprezadas e a equação toma a forma seguinte.(Gonçalves 2004)

$$I_0 = I_R + I_T$$

Quando a radiação é refletida pode sê-lo de forma difusa ou especular, como se mostra na figura 12, dependendo do tipo de superfície do material.

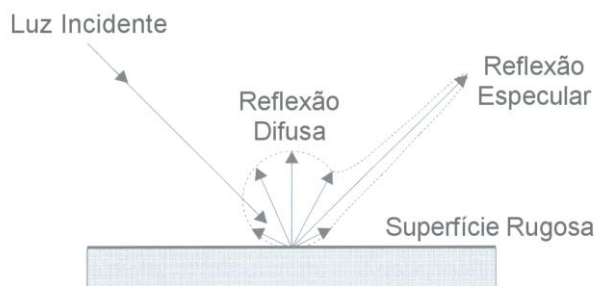


Figura 12 - Tipos de reflexão da radiação eletromagnética.(Gonçalves 2004)

Se a superfície do material for lisa, a radiação eletromagnética vai ser refletida especularmente, ou seja, com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência da radiação, que é o se observa em superfícies polidas ou em espelhos. Quando a superfície é rugosa a reflexão passa a ter uma componente difusa que aumenta com o aumento da rugosidade desta. Esta componente de reflexão é a que permite ver os objetos quando iluminados, a sua textura e a sua cor. A componente reflexão difusa cresce à custa da componente da reflexão especular. Uma superfície formada por pó granulado fino apresenta somente a componente da reflexão difusa, ao contrário da superfície de um espelho em que só se manifesta a componente da reflexão especular.

A reflexão que melhor traduz a reflexão da maioria dos materiais é a reflexão mista que apresenta as duas componentes anteriores, sendo a razão entre a componente difusa e a especular determinante na aparência dum material.(Gonçalves 2004)

#### *2.1.1.2.2. Classificação ótica dos materiais*

Os materiais capazes de transmitir a radiação havendo pouca absorção e reflexão são transparentes. ( $T \gg A+R$ ). Os materiais que transmitem a radiação de maneira difusa, dispersa no interior do sólido, são translúcidos. ( $T$  é muito pequena). Os materiais que não deixam passar a radiação são opacos. ( $T \ll A+R$ )

A combinação dos vários tipos de interação dos materiais (figura 11) com a radiação justifica esta classificação. (Callister & Rethwisch 2007)

#### *2.1.1.2.3. Propriedades óticas dos metais*

Os fótons de radiação ao incidirem na superfície de um metal vão ser absorvidos. Se esta radiação tiver energia suficiente, irá excitar os elétrões de valência para níveis não preenchidos de maior energia. A variação de energia do elétron,  $\Delta E$  é igual à energia do fóton. Devido a obter estabilidade do material, o elétron excitado vai voltar ao seu estado fundamental emitindo a energia absorvida com o mesmo comprimento de onda, pois trata-se de um processo conservativo. (figura 13)

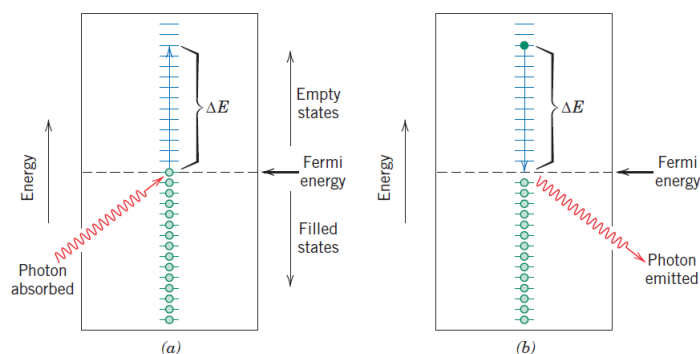


Figura 13 - Processo de excitação de um elétron de valência de um metal (a); Regresso ao estado fundamental do elétron excitado (b). (Callister & Rethwisch 2007)

Nos metais, 90 a 95% dos fótons incidentes são refletidos e a energia restante é dissipada sob a forma de calor.

Os metais são opacos e altamente refletivos, a cor percebida é determinada pelos comprimentos de onda da radiação refletida e não absorvida. Os metais brancos como a prata, a platina, alumínio ou zinco refletem aproximadamente o mesmo número de fótons com as mesmas frequências encontradas no feixe da radiação incidente. Quando os metais apresentam brilho significa que houve uma parte do feixe incidente que foi absorvida e refletiu na zona do visível. Quanto mais denso for o material maior será a absorção. Quanto mais polida for a superfície maior será a refletividade.

#### 2.1.1.2.4. Propriedades óticas dos semicondutores

Os materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível, e se transparentes, são frequentemente coloridos. Neste tipo de materiais a radiação é absorvida por dois tipos de mecanismos que influenciam as características de transmissão: a polarização eletrônica, que é importante para frequências de luz na vizinhança da frequência de relaxação dos átomos constituintes e o mecanismo que envolve a banda de condução. Os semicondutores têm um *band gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução (figura 8). Quando um feixe de luz incide na superfície de um semicondutor apenas alguns fótons vão ser absorvidos, os que têm energia suficiente para promover um elétron de valência ao nível não ocupado de energia superior. Os fótons com energia inferior vão ser transmitidos. Os absorvidos vão ser emitidos quando o elétron volta ao seu estado fundamental. No caso dos materiais cerâmicos, cujo *band gap* é muito grande, predomina a transmissão. Quando o *band gap* é pequeno predomina a



reflexão. (figura 14) A variação de energia,  $\Delta E$ , do elétron é superior ao *band gap*.(Callister & Rethwisch 2007)

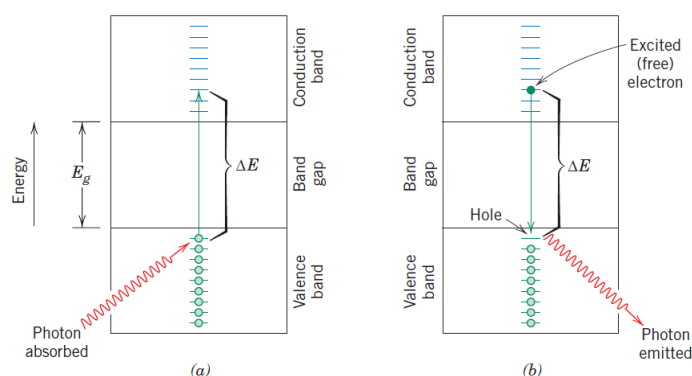


Figura 14 - Processo de excitação de um elétron de valência de um semicondutor (a); Regresso ao estado fundamental do elétron excitado (b).(Callister & Rethwisch 2007)

#### 2.1.1.2.5. Propriedades óticas das nanopartículas

Novas propriedades óticas das nanopartículas são o resultado dos efeitos de confinamento e estão a ser explorados para informática, sensorização e tecnologias energéticas.

##### 2.1.1.2.5.1. Nanopartículas semicondutoras

As nanopartículas semicondutoras têm sido intensamente estudadas, precisamente pelas suas propriedades óticas. Dois efeitos importantes acontecem quando os elétrões estão confinados a espaços mais pequenos que o comprimento de onda que emitem. O primeiro é que o intervalo de energia entre as orbitais HOMO-LUMO aumenta relativamente ao material no estado condensado. O segundo é que as energias dos níveis das orbitais LUMO e HOMO são quantizadas, sendo estes dois efeitos responsáveis pelas propriedades óticas das nanopartículas.

O confinamento quântico delimita os elétrões a regiões minúsculas, fornecendo à engenharia dos materiais espaço para manipular estas energias de banda dos materiais. A característica crucial é que à medida que a dimensão de uma nanopartícula diminui, o intervalo de banda aumenta. As transições eletrónicas entre os níveis de valência (os chamados estados HOMO) e a banda de condução (os estados LUMO) são chamadas transições interbandas, e a energia mínima para essas transições é aumentada relativamente aos materiais no tamanho condensado. Os comprimentos de onda das transições interbandas dependem do tamanho das

nanopartículas sendo possível adaptar a sua luminescência simplesmente alterando o tamanho da partícula. Um exemplo chave desses materiais é o CdSe. Ao variar o tamanho da nanopartícula CdSe, é possível sintonizar a emissão em todo o espectro visível, tornando-a ideal para tecnologias de LED e fluorescentes. (Atkins et al. 2010)

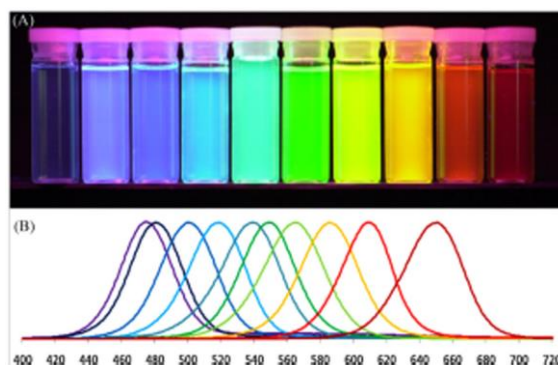


Figura 15 - As nanopartículas de CdSe em solução coloidal e revestidas por ZnS, com tamanhos médios desde 2 nm a pouco mais de 8 nm (A), permitem obter cores que varrem o espectro do visível (B). (Martins & Trindade 2012)

A cor observada por emissão de fótons no visível é devida à recombinação de pares eletrão-lacuna, sendo por isso designada por emissão excitrónica. (Martins & Trindade 2012) As NP de CdSe têm tido muitas aplicações em produtos comerciais incluindo LEDs, painéis fotovoltaicos, *displays* fluorescentes e aplicações de imagem *in vivo* de células cancerígenas. A sua fotoluminescência muito eficiente e manipulável baseada na emissão de cor diferente dependendo do seu tamanho é muito atrativa para *displays* a cores. (Atkins et al. 2010)

A fotoluminescência das nanopartículas é influenciada pela sua superfície. Em materiais nanocristalinos a percentagem de defeitos superficiais é alta. Estes defeitos podem ser falhas atómicas ou átomos com valência incompleta, que vão gerar estados de energia que capturam os transportadores de carga e reduzem a probabilidade de recombinação excitrónica, aumentando a possibilidade de ocorrência de eventos não radiativos. Assim, recorre-se à passivação dos defeitos superficiais com bases de Lewis que estabelecem ligações com sítios na superfície e/ou por crescimento de uma coroa inorgânica de um material semicondutor com hiato ótico largo. A coroa inorgânica cria um poço de energia potencial, concentrando os transportadores de carga na partícula interna. Desta forma, o efeito dos estados de superfície na eficiência de emissão terá um impacto reduzido. Na forma coloidal é possível revestir a NP de CdSe com coroas de materiais semicondutores com energia superior como, por exemplo, o ZnS ou CdS. Estes materiais não só isolam o núcleo de CdSe como o protegem relativamente à oxidação em condições ambiente, já

que o íon  $S^{2-}$  tem um potencial de redução maior do que o  $Se^{2-}$ , reduzindo assim a degradação foto-oxidativa da superfície. (Martins & Trindade 2012)

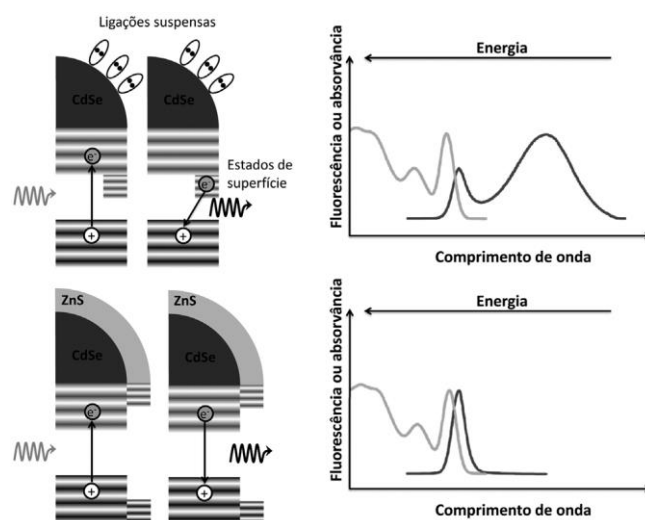


Figura 16 - As propriedades óticas com recurso à passivação da superfície. (Martins & Trindade 2012)

A dependência do espectro de emissão com o tamanho da nanopartícula é também evidente nos três exemplos da figura 17. Estes semicondutores foram também revestidos com um surfactante e apresentam alterações para energias superiores com a diminuição do tamanho da partícula. Assim para o CdSe foram usados os diâmetros 2.1, 2.4, 3.1 e 4.6 nm e as bandas espectrais estão apresentadas da esquerda para a direita. Para o InP foram experimentados diâmetros 3.0, 3.5 e 4.6nm e para InAs os diâmetros de 2.8, 3.6, 4.6 e 6.0 nm.

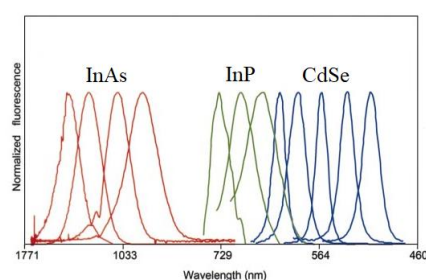


Figura 17 - Bandas espectrais para os nanocristais de CdSe, InP e InP com diferentes diâmetros. (Bruchez Jr. 1998)

Em nanocristais de semicondutores, o início da absorvância e o máximo de emissão desloca-se para maior energia com tamanho decrescente da partícula. A excitação é provocada pela absorvância, resultando num fluoróforo ajustável que pode ser excitado de forma eficiente em qualquer comprimento de onda menor do que o pico de emissão, mas emitirá o mesmo espectro estreito e simétrico característico, independentemente do comprimento de onda de excitação. A

variação do material utilizado para o nanocrystal e a variação do tamanho do nanocrystal proporcionam uma faixa espectral de 400 nm a 2  $\mu\text{m}$  no pico de emissão (Figura 17), com larguras de emissão típicas de 20 a 30 nm na região visível do espectro e grandes coeficientes de extinção na faixa visível e ultravioleta ( $\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Muitos tamanhos de nanocrystalis podem, portanto, ser excitados com um único comprimento de onda de luz, resultando em muitas cores de emissão que podem ser detetadas simultaneamente. (Bruchez Jr. 1998)

#### 2.1.1.2.5.2. Nanopartículas metálicas e plasmões de superfície

O cálice de Lycurgus (figura 18) é o exemplo mais famoso do uso de nanocrystalis de ouro que se conhece. A imagem gravada na superfície representa o triunfo de Dionysius sobre Lycurgus, rei dos trácios cerca de 800 a.C. Uma das “maenads” de Dionysus, Ambrosia, transformada em vinha pela Terra Mãe, mantém o Lycargus prisioneiro enquanto Dionísio dá ordens para o matarem. Este foi fabricado no século IV pelos romanos e apresenta uma matriz vítrea cuja cor observada depende do ângulo de incidência da luz visível. Este cálice apresenta cor verde se a luz for refletida pela superfície do cálice e cor vermelha se esta for transmitida através do mesmo, tomando nome de vidro dicróico. Este efeito ótico é devido à presença de nanocrystalis de ouro e prata que se encontram dispersos na matriz vítrea. (Louis & Pluchery 2012; Martins & Trindade 2012)



Figura 18 - O cálice de Lycurgus em exposição no British Museum em Londres. O cálice é verde com iluminação normal, e vermelha se for iluminado pelo interior. (Martins & Trindade 2012)

A primeira explicação científica foi dada por Michael Faraday que justificou a cor vermelha com a presença de coloides de Au preparados a partir de sal de ouro (III) e posteriormente reduzido com fósforo num sistema bifásico água e  $\text{CS}_2$ . Cem anos mais tarde, Turkevich recorrendo ao microscópio eletrônico, acrescentava que o tamanho das nanopartículas de ouro estava na média de  $6 \pm 2 \text{ nm}$ . Mais tarde os estudos de Gustav Mie ajudaram na resolução das equações de

Maxwell para absorção e dispersão da radiação eletromagnética para esferas de pequena dimensão e são a base teórica desse estudo. (Martins & Trindade 2012)

A análise feita em 1965 por Brill revelou a presença de 40 ppm de ouro e 300 ppm de prata no vidro. Em 1980, uma análise feita por Barber e Freestone revelou a presença de nanopartículas entre 50 – 100 nm de diâmetro por microscopia eletrônica, com uma liga de prata/ouro, 70:30. Mais tarde Hornyack e sua equipa confirmaram a percentagem da liga prata/ouro devido à cor vermelha apresentar um comprimento de onda de 515 nm. (Louis & Pluchery 2012)

Tendo em conta a componente ondulatória da radiação eletromagnética ao longo da interface nanopartícula metálica e meio dielétrico circundante e sendo a nanopartícula muito menor que o comprimento de onda da radiação eletromagnética, são induzidas oscilações coerentes dos elétrons da banda de condução devido às interações com o campo eletromagnético acoplado. Estas energias encontram-se quantizadas e os respetivos quanta de energia tomam o nome de plasmões de superfície. O campo elétrico restaurador, nestas condições, vai induzir a polarização de cargas e os elétrons livres vão deslocar-se. É criada uma densidade de carga na superfície da NP metálica, no interior a densidade de carga continua nula. Esta oscilação eletrónica é normalmente designada por Ressonância de Plasmão de Superfície Localizada (RPSL). (Martins & Trindade 2012; Santos et al. 2016)

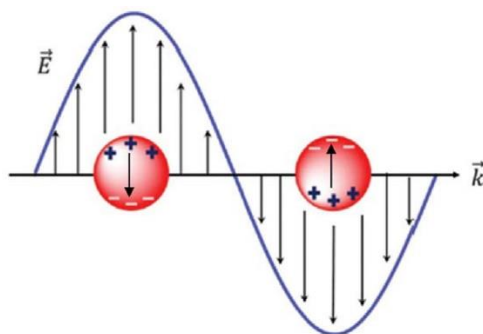


Figura 19 - Representação esquemática do dipolo elétrico induzido e a força restauradora criada devido à separação de cargas na partícula. (Santos et al. 2016)

As condições de ressonância dependem das propriedades dielétricas e da densidade de elétrons livres nos metais e podem ser modeladas recorrendo às equações de Mie. Para NP com tamanhos reduzidos, as premissas de Mie têm de ser alteradas para incorporar efeitos quânticos de dimensão e daí a existência de diferentes espectros de extinção quando varia o tamanho da partícula. Em partículas alongadas surgem duas bandas plasmónicas no espectro eletrónico que

estão relacionadas com modos de oscilação transversal e longitudinal. As alterações geram desvios e calcula-se que por exemplo, uma NP esférica aumentando de tamanho de 10 para 100 nm origina um desvio para o vermelho (*redshifts*) de 47 nm do comprimento de onda da banda de máxima de absorção, sendo esta alargada devido a acoplamento plasmónico; para partículas elipsoides um aumento de 2,5 nm para 3,5 nm gera um desvio batocrómico de 92 nm no máximo de absorção da banda plasmónica do modo longitudinal. Outros parâmetros influenciam as respostas óticas na NP metálicas como a distância entre NPs vizinhas que vão influenciar o acoplamento plasmónico entre partículas e a função dielétrica do meio circundante que gera um desvio na RPSL desviada para comprimentos de onda maiores quando a constante dielétrica do meio aumenta. (Martins & Trindade 2012; Santos et al. 2016)

### 2.1.1.3. Propriedades Magnéticas

Com a aplicação de um campo magnético externo, os materiais vão reagir de formas diferentes, com uma ação que poderá ser atrativa ou repulsiva, e que vai ajudar na sua classificação quanto ao comportamento magnético. (Martins & Trindade 2012)

Os compostos podem ser classificados como diamagnéticos se são repelidos por um campo magnético e paramagnéticos se são atraídos por um campo magnético. As duas classes são distinguidas usando magnetometria. A magnitude do paramagnetismo de um complexo é comumente reportada em termos de dipolo do momento magnético que possuiu: quanto maior o dipolo do momento magnético de um complexo, maior será o paramagnetismo da amostra.

Num átomo ou em iões livres, tanto o momento orbital angular (em torno do núcleo) como o momento de spin angular (spin dos eletrões nas suas orbitais) dão origem a um momento magnético e contribuem para o paramagnetismo. Quando um átomo ou ião é parte de um complexo, qualquer momento angular é normalmente suprimido, como resultado das interações dos eletrões com o seu ambiente não esférico. Contudo, se existirem eletrões não emparelhados a rede do momento spin angular sobrevive e dá origem a paramagnetismo de spin que é característico de muitos complexos metálicos d. (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010)

A classificação das propriedades magnéticas baseia-se na suscetibilidade magnética e permeabilidade magnética. A suscetibilidade magnética,  $\chi$ , é a resposta do material quando é aplicado um campo magnético. É definida como a razão entre a magnetização,  $M$  e o campo aplicado,  $H$ .

$$\chi = \frac{M}{H}$$

A permeabilidade magnética,  $\mu$ , é referente à capacidade do material para absorver o fluxo magnético. É uma proporcionalidade entre a indução magnética e o campo magnético. Uma vez que a suscetibilidade magnética é expressa em termos de indução magnética pode também ser expressa em termos de permeabilidade.

$$B = \mu_0(1 + \chi)H$$

A permeabilidade magnética está relacionada com a suscetibilidade magnética por:

$$\mu = 1 + \chi$$

E a indução magnética pode então, ser reorganizada em:

$$B = \mu_0\mu H$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vazio.

Todos os parâmetros referidos e as interações entre eles são importantes na determinação da magnetização. O mais desejável é ter materiais com alta suscetibilidade e permeabilidade magnéticas como indicador de uma resposta forte ao campo magnético externo. (Turksen 2004)

Um material é diamagnético quando não tem dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo, mas na sua presença surgem dipolos fracos. A magnetização deste tipo de materiais é no sentido oposto à do campo aplicado resultando uma força repulsiva fraca e não depende da temperatura. É o caso da água, a maior parte dos polímeros orgânicos e o Cd, Cu, Ag, Sn e Zn em que  $\chi < 0$ .

Quando o material é paramagnético apresenta dipolos magnéticos orientados aleatoriamente, mas podem ser alinhados pela aplicação de um campo magnético externo. A magnetização do material paramagnético dá-se na mesma direção do campo externo aplicado gerando atração para o campo externo aplicado. Os materiais paramagnéticos são caracterizados por uma fraca interação entre os dipolos. A curva de magnetização destes materiais traduz uma variação linear da suscetibilidade magnética inversamente proporcional à temperatura (Lei de Curie). Entre os materiais paramagnéticos encontram-se os metais alcalino e alcalino-terrosos e metais de transição como o Al, Ca, Pt e Ti em que  $\chi > 0$ .

Nos materiais ferromagnéticos existem dipolos magnéticos mesmo na ausência de um campo magnético externo, com efeito de longo alcance e permanente. Nestes materiais existem elétrons não-emparelhados cujos spins estão orientados na mesma direção em milhares de átomos criando um domínio magnético. Na curva de magnetização típica destes materiais a

magnetização encontra-se sempre desfasada do campo magnético aplicado,  $H$  o que origina histerese devido aos domínios magnéticos no material. Para ferromagnéticos fortes a curva de histerese é mais alargada e a magnetização,  $M$  mantém-se elevada quando o campo é reduzido a zero; para materiais ferromagnéticos fracos a curva de histerese é mais fina e muito mais responsiva ao campo aplicado.

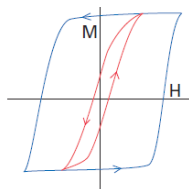


Figura 20 - Curvas de magnetização para materiais ferromagnéticos. A histerese resulta da magnetização da amostra com o aumento do campo magnético que não volta atrás com a diminuição do campo. Linha azul: ferromagnético forte, linha vermelha: ferromagnético fraco. (Atkins et al. 2010)

O momento magnético destes materiais e a suscetibilidade magnética podem ser muito grandes, uma vez que os momentos magnéticos dos spins individuais se somam. Uma vez estabelecida e mantendo a temperatura abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ) a magnetização mantém-se mesmo depois do campo elétrico ter sido removido pois os spins estão “presos”. A temperaturas acima da  $T_c$  os efeitos dos movimentos térmicos sobrepõem-se ao efeito ordeiro da interação e o material torna-se paramagnético. (figura 21) A temperatura de Curie é precisamente a temperatura à qual o material passa a ser paramagnético.

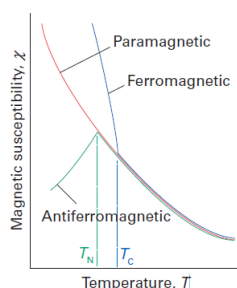


Figura 21 - Dependência da temperatura das suscetibilidades magnéticas dos materiais paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos. (Atkins et al. 2010)

O ferromagnetismo é exibido em materiais que contém eletrões desemparelhados em orbitais  $d$  ou mais raramente  $f$  que se vão ligar com eletrões desemparelhados em orbitais similares em átomos vizinhos como o Fe, Co e Ni os elementos das terras raras, Gd e Dy, algumas ligas destes e outros elementos e certos óxidos metálicos chamados ferritas.



Nos materiais antiferromagnéticos os spins vizinhos estão alinhados e bloqueados em alinhamento antiparalelo. (figura 22) O resultado é que a soma dos momentos magnéticos individuais é nula, apresentando o material momento magnético e suscetibilidade magnética baixa, tendendo para zero. O antiferromagnetismo é observado em materiais paramagnéticos que são arrefecidos a baixa temperatura, demonstrado por uma diminuição rápida na suscetibilidade magnética à temperatura de Néel. (figura 21)

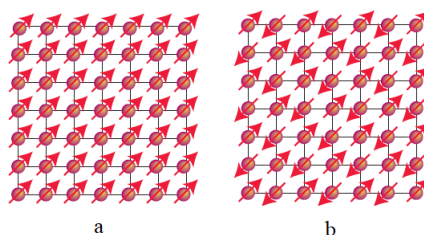


Figura 22 - a) O alinhamento paralelo dos momentos magnéticos individuais num material ferromagnético; b) O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos individuais num material antiferromagnético. (Atkins et al. 2010)

A temperatura crítica que determina o início do comportamento antiferromagnético é chamada temperatura de Néel,  $T_N$ . O acoplamento de spin responsável pelo antiferromagnetismo ocorre geralmente pelos ligantes intervenientes e é chamado de *superexchanged*. O spin de um átomo metálico induz uma pequena polarização de spin na orbital ocupada de um ligando, e esta polarização resulta num alinhamento antiparalelo, que se vai propagar por todo o material. Muitos óxidos d-metálicos exibem este comportamento envolvendo os átomos de oxigénio é o caso de MnO abaixo de  $151^\circ\text{C}$  e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  abaixo de  $37^\circ\text{C}$ .

No ferrimagnetismo e acima da temperatura de Curie, existem sempre, mesmo na ausência de um campo magnético externo, dipolos magnéticos alinhados antiparalelamente mas como os iões que constituem a rede magnética do material têm momentos magnéticos individuais diferentes há um cancelamento incompleto dos momentos de spin e o material apresenta magnetização fraca. Estas interações são também transmitidas pelos ligandos como no antiferromagnetismo. Exemplo deste tipo de materiais são os óxidos de ferro como a magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e maguemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e as ferrites  $\text{MFe}_2\text{O}_3$  em que M pode ser Co, Ni, Mn, etc. (Shriver et al. 1996; Atkins et al. 2010; Martins & Trindade 2012)


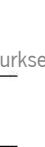










2.1.1.3.1. Supermagnetismo das nanopartículas

Quando os materiais diminuem para tamanhos críticos mínimos, à escala nano, as partículas magnéticas são tão pequenas que cada nanopartícula é um único domínio. (Turksen 2004; Martins & Trindade 2012) O tamanho crítico é característico da composição do material. (Martins & Trindade 2012) Assim, nas nanopartículas monodomínio a mudança na orientação da magnetização ocorre através da rotação coerente dos spins, o que origina uma coercibilidade elevada. O campo coercivo determina a energia necessária para inverter a direção dos dipolos no material e reduzir a magnetização a zero. À medida que a partícula diminui, a magnetização é afetada por flutuações térmicas que são suficientes para desalinhar a orientação do campo magnético que vai ser nulo na ausência de campo magnético externo. (Martins & Trindade 2012) A temperaturas acima da temperatura de Curie dos ferromagnéticos, a energia térmica é suficiente para ultrapassar as forças de acoplamento, fazendo com que os momentos magnéticos atômicos fluem aleatoriamente. (Turksen 2004) Estes nanomateriais não vão apresentar coercibilidade e comportam-se como paramagnéticos com momento magnético clássico alto. São designadas partículas supermagnéticas. (Martins & Trindade 2012; Miguel 2012)

Os materiais supermagnéticos são um caso pouco usual, pois os seus spins não compensados podem exibir propriedades ferro-, ferri-, ou antiferromagnéticas dependendo das condições térmicas. (Turksen 2004)

A tabela abaixo resume os comportamentos magnéticos e as suas características.

Tabela 2 - Comportamento magnético e propriedades dos diferentes tipos de magnetismo. (Turksen 2004)

Magnetism	Susceptibility	Critical temperature	Atomic behavior	Magnetic behavior
Diamagnetism	Small & negative	None		
Paramagnetism	Small & positive	None		
Ferromagnetism	Large & positive	Curie		
Anti-ferromagnetism	Small & positive	Neel		
Ferrimagnetism	Large & positive	Curie		
Super-paramagnetism	Large & positive	Curie		

As partículas supermagnéticas podem ser estabilizadas dependendo da aplicação, e sem nunca perder o seu núcleo magnético, fazendo *coating* da superfície com estabilizadores ou surfactantes poliméricos como carboxilatos, fosfatos e catecóis; podendo ser depositada uma camada de metal inorgânico como o ouro, de um não metal como a grafite ou vários óxidos como o óxido de silício; pela formação de nanocápsulas ou nanopartículas compósitas para evitar a formação de clusters; ou ainda pela formação de *coatings* de lípidos à volta dos núcleos magnéticos.

#### 2.1.1.4. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas de um material são a resposta que o material tem quando sofre a aplicação de calor. Um sólido pode absorver energia sob a forma de calor, a sua temperatura aumenta e as suas dimensões aumentam também. A energia pode ser transportada para regiões mais frias do material se existir um gradiente de temperatura e em último caso poderá mudar de fase e fundir. Capacidade calorífica, expansão térmica e condutividade térmica são propriedades que são importantes na utilização prática de sólidos, com um comportamento específico relativamente ao tamanho das partículas. (Callister & Rethwisch 2007)

##### 2.1.1.4.1. Capacidade calorífica

Quando aquecido um material sólido vai aumentar a sua temperatura o que significa que alguma da energia foi absorvida. A capacidade calorífica é a propriedade que indica que o material absorve calor do meio circundante. A quantidade de energia (J) necessária para aumentar em um grau (K) a temperatura de uma mole de material é chamada capacidade calorífica molar (C) que pode ser expressa pela equação seguinte.

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ (J/molK)}$$

Onde dQ é a energia precisa para produzir uma variação na temperatura, dT. Por vezes pode ser usado o calor específico (c), que representa a capacidade calorífica por unidade de massa com unidade de J/KgK.

---

Esta propriedade pode ser medida a volume constante  $C_v$ , e a pressão constante  $C_p$ . Normalmente  $C_p$  é sempre superior a  $C_v$ , contudo as diferenças são muito pequenas à temperatura ambiente e abaixo desta. (Callister & Rethwisch 2007)

#### *2.1.1.4.2. Capacidade calorífica vibracional*

Na maior parte dos sólidos o principal modo de assimilação da energia térmica é pelo aumento da energia vibracional dos átomos. Estes estão constantemente em vibração a frequências muito altas com amplitudes relativamente pequenas. Os átomos em estrutura cristalina não são independentes e encontram-se em arranjos cristalográficos e ligados por ligações atômicas que vão ser a razão da vibração de um átomo não ser independente dos átomos que lhe estão ligados. Estas vibrações estão coordenadas de tal forma que são formadas ondas que viajam através da estrutura cristalina do sólido. Este fenómeno pode ser comparado com as ondas elásticas ou sonoras com comprimentos de onda curtos e altas frequências que se propagam com a velocidade da luz. A energia de vibração térmica de um material consiste numa série destas ondas elásticas, as quais têm um intervalo de distribuição de frequências, e só são permitidos certos valores, que são ditos quantizados. Um quantum de energia vibracional é chamado fonão. Um fonão é análogo ao fóton que é um quantum de energia de radiação eletromagnética. Por vezes, as ondas vibracionais são chamadas de fonões. (Callister & Rethwisch 2007)

#### *2.1.1.4.3. Expansão térmica*

Todas as substâncias mudam o seu volume ou dimensões com a temperatura. Embora em sólidos sejam variações pequenas, são de grande importância técnica, principalmente quando se pretende juntar materiais com diferentes coeficientes de expansão. (Ibach & Luth 2015) Com o arrefecimento contraem, e a variação no comprimento é proporcional à variação da temperatura. O coeficiente linear de expansão térmica é uma propriedade do material que é indicativa da extensão até à qual se deu a expansão do comprimento do material com o aquecimento. Com o aquecimento ou arrefecimento todas as dimensões vão ser afetadas com uma variação do volume. Em muitos materiais o valor do coeficiente de volume da expansão térmica é anisotrópico, isto é, depende da direção do arranjo cristalográfico segundo a qual é medida. Em casos isotrópicos, este valor é três vezes o valor do coeficiente linear de expansão térmica.

Em termos atômicos esta variação reflete um aumento na distância média entre os átomos na estrutura do sólido.

Para cada classe de materiais, metais, cerâmicas e polímeros, quanto maior for a energia de ligação atômica, menor será a separação interatômica com o aumento da temperatura, logo menor será o coeficiente de expansão térmica.

Na tabela seguinte estão resumidos os valores das propriedades térmicas de alguns materiais.

Tabela 3 - Propriedades térmicas de alguns materiais.  $C_p$  representa o calor específico;  $\alpha_l$  representa o coeficiente linear de expansão térmica;  $k$  é a condutividade e  $L$  valores experimentais da constante segundo a lei Wiedeman-Franz. (Callister & Rethwisch 2007)

<i>Material</i>	$C_p$ (J/kg-K) <sup>a</sup>	$\alpha_l$ [(°C) <sup>-1</sup> × 10 <sup>-6</sup> ] <sup>b</sup>	$k$ (W/m-K) <sup>c</sup>	$L$ [Ω-W/(K) <sup>2</sup> × 10 <sup>-8</sup> ]
<b>Metals</b>				
Aluminum	900	23.6	247	2.20
Copper	386	17.0	398	2.25
Gold	128	14.2	315	2.50
Iron	448	11.8	80	2.71
Nickel	443	13.3	90	2.08
Silver	235	19.7	428	2.13
Tungsten	138	4.5	178	3.20
1025 Steel	486	12.0	51.9	—
316 Stainless steel	502	16.0	15.9	—
Brass (70Cu–30Zn)	375	20.0	120	—
Kovar (54Fe–29Ni–17Co)	460	5.1	17	2.80
Invar (64Fe–36Ni)	500	1.6	10	2.75
Super Invar (63Fe–32Ni–5Co)	500	0.72	10	2.68
<b>Ceramics</b>				
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	775	7.6	39	—
Magnesia (MgO)	940	13.5 <sup>d</sup>	37.7	—
Spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	790	7.6 <sup>d</sup>	15.0 <sup>e</sup>	—
Fused silica (SiO <sub>2</sub> )	740	0.4	1.4	—
Soda–lime glass	840	9.0	1.7	—
Borosilicate (Pyrex <sup>TM</sup> ) glass	850	3.3	1.4	—
<b>Polymers</b>				
Polyethylene (high density)	1850	106–198	0.46–0.50	—
Polypropylene	1925	145–180	0.12	—
Polystyrene	1170	90–150	0.13	—
Polytetrafluoroethylene (Teflon <sup>TM</sup> )	1050	126–216	0.25	—
Phenol-formaldehyde, phenolic	1590–1760	122	0.15	—
Nylon 6,6	1670	144	0.24	—
Polyisoprene	—	220	0.14	—

Os metais têm valores de expansão térmica entre a magnitude dos cerâmicos e os poliméricos. Isto faz com as ligas metálicas sejam muitas vezes desenvolvidas com o intuito de serem aplicadas como materiais com estabilidade dimensional com a temperatura.

Os materiais cerâmicos têm forças interatômicas relativamente fortes e como reflexo têm baixos coeficientes de expansão térmica. Para materiais cerâmicos não cristalinos e casos com estruturas cúbicas cristalinas, o comportamento do coeficiente de expansão térmico é isotrópico,

sendo anisotrópico noutros casos. E de facto alguns materiais cerâmicos com o aquecimento contraem em algumas direções cristalográficas e expandem noutras. Nos vidros inorgânicos o coeficiente de expansão térmica depende da composição. O SiO<sub>2</sub> fundido tem um coeficiente de expansão térmica baixo devido a uma baixa densidade do arranjo atómico. Os materiais cerâmicos que estão sujeitos a variações de temperatura devem ter coeficientes de expansão pequenos e isotrópicos, senão os materiais poderão partir como consequência de alterações dimensionais não uniformes.

Alguns materiais poliméricos apresentam coeficientes de expansão térmica muito grande, sendo os maiores valores para polímeros lineares ou pouco ramificados porque as ligações intermoleculares secundárias são fracas, e com um mínimo de ligações. Com o aumento da ramificação a magnitude do coeficiente de expansão térmica diminui. Os valores mais baixos são para polímeros termoendurecíveis como o fenol-formaldeído cujas ligações são inteiramente covalentes.(Callister & Rethwisch 2007)

#### *2.1.1.4.4. Condutividade térmica*

A condutividade térmica é um fenómeno no qual se dá a passagem de calor de regiões quentes para frias no material. A propriedade que caracteriza o comportamento do material na transferência de calor é a condutividade térmica. Esta é traduzida pela equação:

$$q = -k \frac{dT}{dx}, (W \cdot m^{-2})$$

Em que q é o fluxo de calor por unidade tempo e por área, k é a condutividade térmica e dT/dx é o gradiente de temperatura através do meio condutor. O sinal negativo é indicativo da direção do calor das zonas quentes para as zonas frias, ou para diminuição do gradiente de temperatura.(Callister & Rethwisch 2007; Ibach & Luth 2015)

#### *2.1.1.4.5. Mecanismo de condução térmica*

O calor pode ser transportado em materiais tanto pelos fonões como pelos eletrões livres. A condutividade térmica está associada com cada um destes mecanismos, e a condutividade total vai ser a soma das duas contribuições. A energia térmica associada com os fonões é transportada

---

na direção do seu movimento. A contribuição para a condutividade total resulta do movimento em rede dos fonões de regiões com gradiente de temperatura, efetuando-se o movimento das regiões com alta temperatura para regiões de baixa temperatura.

Os elétrons livres participam na condução térmica e elétrica. Para os elétrons livres a energia calorífica é transformada em energia cinética, migrando e transferindo esta energia para zonas frias através da colisão com átomos em energia vibracional, com outros elétrons livres e mesmo com fonões ou outras imperfeições da estrutura cristalina. A contribuição para a condutividade total aumenta com o número de elétrons livres na estrutura. (Callister & Rethwisch 2007)

Em metais ultrapuros o mecanismo de condução de calor tem uma contribuição mais eficiente pelo mecanismo de elétrons livres que existem em grande quantidade e com velocidade mais alta. (Callister & Rethwisch 2007; Ibach & Luth 2015) De notar que este mecanismo de condução é também responsável pela condução elétrica e que as duas estão relacionadas pela lei de Wiedemann-Franz.

Os materiais não metálicos são isoladores térmicos na medida que não possuem um grande número de elétrons livres. Neste caso são os fonões os principais responsáveis pela condução térmica e estes não são tão eficazes com os elétrons livres devido à própria dispersão de fonões nas imperfeições da estrutura. Com o aumento da temperatura a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos normalmente diminui, pelo menos a temperaturas mais baixas. Quando as temperaturas começam a ser muito altas a condutividade térmica começa a aumentar devido à energia radiante pois quantidades significativas de raios IV podem ser transportadas através de materiais cerâmicos transparentes, tornando a condutividade superior.

A porosidade dos materiais cerâmicos influencia a condução térmica, pois quanto maior for o tamanho do poro menor será a condutividade, e muitos materiais cerâmicos porosos são usados como isoladores térmicos.

Nos polímeros a transferência de calor é conseguida pela vibração e rotação das cadeias moleculares e a sua magnitude depende do grau de cristalinidade. São também usados como isoladores térmicos e podem também ter poros para melhorar as capacidades isoladoras, sendo exemplos materiais como o Isopor e espumas poliméricas. (Callister & Rethwisch 2007)

#### *2.1.1.4.6. Transporte de calor em nanomateriais*

O estudo das propriedades térmicas das nanopartículas é feito em meios onde estas estão dissolvidas, pelo que geralmente os resultados estão associados ao material onde estão inseridas. A aplicação dos nanofluidos é um desafio devido à sua aplicação em aparelhos de fluxo de calor com aplicabilidade em várias tecnologias como chips de memória e CPU, sistemas micromecânicos (MEMS), chips baseados em laser e outras aplicações inovadoras. (Li & Peterson 2007)

O uso de partículas sólidas, na escala mili ou macrométrica, em fluidos, tem sido aplicado para aumentar a capacidade de condução térmica, uma vez que as condutividades térmicas da maior parte dos sólidos são superiores à dos líquidos, pelo que era de esperar que uma mistura partícula – fluido tivesse comportamento semelhante. (Wang et al. 1999) Estes estudos teóricos existem desde 1881 efetuados por Maxwell. O modelo de Maxwell demonstrava que a condutividade térmica das suspensões com partículas sólidas esféricas aumentava com o número de partículas.

É proposto que a introdução de nanopartículas metálicas em fluidos industriais para transferência de calor seja feita por suspensão em água, etilenoglicol ou mesmo óleo de motor. Estes fluidos denominados de nanofluidos apresentam propriedades superiores às dos fluidos tradicionais e são muito estáveis. A transferência de calor tem lugar à superfície da partícula e quanto maior a área de superfície da partícula melhor será a condutividade térmica. As nanopartículas têm áreas de superfície muito grandes daí a sua aplicabilidade em transferência de calor. Este estudo também verificou que existe uma dependência da forma da nanopartícula metálica. Estes fluidos usam nanopartículas de cerca de 10 nm, que não causam qualquer entupimento e podem ter aplicações em máquinas de transferência de calor. Ainda devido ao seu tamanho, as nanopartículas podem funcionar como meio lubrificante quando estão em contacto com outras superfícies sólidas. (Choi & Eastman 1995; Wang et al. 1999; Li & Peterson 2007)

De notar que o uso das nanopartículas em misturas de gás-partícula também foi investigado, verificando-se que o transporte de calor de convecção foi aumentado, uma vez que ajudou a diminuir a espessura da camada gasosa em contacto com a parede.

Os valores das condutividades térmicas das nanopartículas em fluidos foram apresentados por Masuda, Artus and Eastman. Masuda em 1993 conseguiu provar que adicionando partículas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a uma fração de volume de 4,3% se aumenta em 30% a condutividade térmica da água.



---

Uma pequena fração de nanopartículas metálicas ou pós de óxidos metálicos em fluidos tendem a aumentar significativamente as condutividades térmicas das misturas. (Choi & Eastman 1995; Wang et al. 1999)

Existem várias explicações para o aumento da transferência de calor em nanofluidos, as quais usam as equações de Maxwell, a sua conjugação com o movimento Browniano das partículas na suspensão ou até o impacto da camada de fluido adsorvida, a formação de clusters e as propriedades termofísicas alteradas das nanopartículas pelo confinamento de tamanho. (Li & Peterson 2007)

Outro tipo de nanopartículas com comportamento térmico extraordinário são os nanotubos de carbono. É um tipo de condução térmica baseado na vibração atômica de fonões, uma vez que a todas as temperaturas o transporte via elétrons livres é negligenciável. A condutividade térmica vai depender de (1) calor específico da rede cristalina dependente da temperatura, uma medida da densidade de modos de fonão ocupados a determinada temperatura; (2) A velocidade do grupo de modos de fonão (velocidade do som para ramificações acústicas, não dependentes da temperatura); (3) do caminho livre médio que contabiliza processos elásticos e inelásticos de dispersão do fonão. Desde sempre se conjecturou que os nanotubos seriam bons condutores térmicos devido à sua rigidez axial que faz com que condução se dê à velocidade do som, em que a estrutura 1D restringe muito o espaço de fase para as colisões fonão-fonão (perfeito *scattering Umklapp*, processo de condução que limita a condução térmica em materiais cristalinos), e a perfeição atômica presumida, elimina em grande parte os defeitos elásticos descrevendo assim um transporte de calor anisotrópico. (Gogotsi 2006; Anon n.d.)

Um caso interessante de propriedades térmicas está presente nas nanopartículas de ouro sendo estas muito utilizadas em medicina e aplicações biológicas por essa razão. Devido às suas características óticas são fontes térmicas eficientes à nanoescala, uma vez que devido a uma série de mecanismos internos de troca de energia convertem a luz em calor. Inversamente, uma variação da temperatura leva a uma mudança nas propriedades óticas da nanopartícula. Nestas nanopartículas o comportamento ótico está intrinsecamente ligado ao comportamento térmico sendo apelidado de resposta termo ótica do material. Recordando a figura 2, dependendo do tamanho e da forma da nanopartícula de ouro a cor varia e daí a resposta térmica também. (Louis & Pluchery 2012)

### 2.1.1.5. Propriedades Mecânicas

Uma das propriedades mais notáveis dos materiais nanoestruturados é a sua extrema dureza e resistência, o que os torna muito atrativos para aplicações estruturais onde são críticas a resistência e o baixo peso. (Gogotsi 2006) As nanopartículas mostram propriedades mecânicas diferentes relativamente a micropartículas ou materiais em tamanho condensado fornecendo opções mais efetivas através da modificação superficial, conferindo-lhes mais resistência mecânica, ou afetando positivamente a qualidade na nanofabricação ou nanomanufatura, principalmente devido aos efeitos mecânicos das nanopartículas que melhoram as propriedades tribológicas de lubrificantes e são aptas a reforçar filmes compósitos. (Guo et al. 2014)

A dureza dos nanomateriais tem sido avaliada nos últimos anos recorrendo ao método de microindentação e nanoindentação. A microindentação é um teste muito usado para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocristais pois não requer tratamento especial da amostra e os testes podem ser feitos em pequenas amostras e em finas folhas dum modo rápido e barato. Na nanoindentação é um teste similar aos convencionais, mas é realizado numa escala muito mais pequena com um equipamento especial (AFM e TEM) e fornece medições muito precisas da carga e do deslocamento. O peso aplicado é medido com uma bobine magnética e o deslocamento da ponta é medido com capacitores de placas paralelas. A força necessária para pressionar um indentedor de diamante no material é gravada como função da profundidade atingida. Da curva de indentação vai ser possível obter o módulo elástico e a dureza. É também possível através da repetição da carga e descarga controladas obter a taxa de deformação constante, carregamento cíclico, carga máxima ajustável e deslocamento. (Gogotsi 2006)

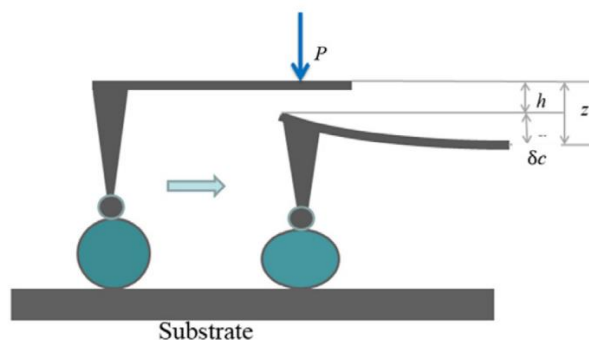


Figura 23 - Deslocamento relativo e deformação do sistema partícula/ponta de AFM durante o processo de indentação. À esquerda a ponta apenas toca na partícula sem deformação desta; à direita ocorre a deformação da partícula devido à força aplicada pela ponta do AFM. (Guo et al. 2014)

O carregamento cíclico de tensão-tensão oferece uma oportunidade para o teste de fadiga de alto ciclo, embora a geometria da amostra ainda exclua testes de crescimento de fenda e desgaste de fadiga completamente reservados em micro amostras. Os testes de crescimento de fadiga e ciclo de fadiga elevado (figura 24) foram conduzidos em Ni nanocristalino ultrafino. (Gogotsi 2006)

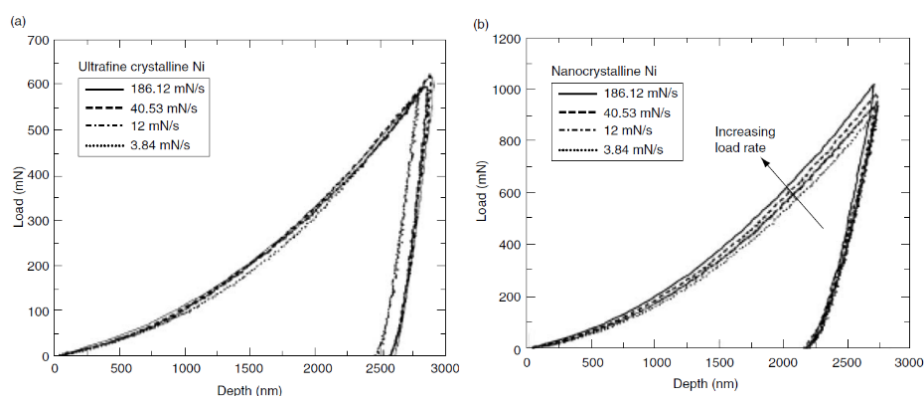


Figura 24 - Curvas de deslocamento de carga para (a) Ni grãos ultra-finos (320 nm) e (b) Ni nanocristalino (40 nm) Curvas de médias obtidas de 10 e 5 indentações respectivamente e quatro cargas diferentes. (Gogotsi 2006)

As técnicas mais usadas recentemente para estudar as propriedades mecânicas das nanopartículas são: técnicas de microscopia de força atômica (AFM), velocidade de localização de partícula (PTV), *in situ* microscopia de transmissão eletrônica (TEM), e simulação da dinâmica molecular, (MD). (Guo et al. 2014)

Recorrendo à técnica AFM, mediu-se a deformação elástica e a dureza para um grupo de nanopartículas comprimindo-as e dobrando-as. O resumo dos resultados está na tabela 4.

Tabela 4 - Dureza e deformação elástica para diferentes nanopartículas. (Guo et al. 2014)

Particle material	Diameter/size	Hardness/(bulk value)	Elastic modulus/(bulk value)	Indentation depth	Notes	
Organic nanospheres	Polystyrene(PS) [21, 114]	58–194 nm [21];	8.0–4.1 GPa [21];	3–6 nm [21]	Modulus increases with the decrease of particle size [21]	
		180–250 nm [114]	1–2 GPa [114] / (3–3.6 GPa) [115]	5–6 nm [114]	Vinylbenzyl(trimethyl) ammonium chloride units inside [114]	
	Polypropylene(PP) [22]	200–500 nm	1.3–2.8 GPa / (1.5–2 GPa)	1.5 nm		
	Polyesters [116]	2–3 nm	0.1–0.3 GPa		Hyperbranched, molecular weight = 3000–7000	
	Polyethylenimine (PEI) [117]	15 nm	5–160 MPa	up to 10 nm	Bigger pressure resulted in larger modulus	
	Poly-(methylmethacrylate) (PMMA) [118]	350 nm	4.3 GPa/(4 GPa) [115]	up to 60 nm	6.6 GPa (200°C heat treatment)	
	Liquid crystal [119]	95–150 nm	0.1–0.6 GPa	10 nm	4-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB) (main component)	
Metal nanoparticle	Core/shell PS/CeO <sub>2</sub> [113]	130–260 nm	5–15 GPa	20–30 nm	Modulus increases with particle size	
	PMMA/silica [113, 118]	450 nm [118]; 350 nm [113]	10.3 GPa [118]; 9–11 GPa [113]	up to 80 nm	PMMA-based terpolymer [113]	
	Gold [120]	22 nm	1.72 GPa/(Vickers hardness 216 MPa)	100 GPa/(79 GPa)	3–5 nm	Six-fold symmetry gold nanoparticles
	Gold modified with proteins [121]	10 and 20 nm	0.12 and 0.08 GPa <sup>(a)</sup> ; 0.22 and 0.13 GPa <sup>(b)</sup>	1.3 GPa <sup>(a)</sup> ; 9.5 and 1.0 GPa <sup>(b)</sup>		Protein: (a) bovine serum albumin; (b) streptavidin pure gold particle: hardness = 0.4 GPa; modulus = 5.2 GPa
	Silver [122]	13 nm	3.12 GPa / (Vickers hardness 251 MPa)	103.9 GPa / (83 GPa)		
Silicon nanoparticle	40–140 nm [123]; 5–40 nm [124]; 40–100 nm [125]	25–34 GPa [124]; 20–50 GPa/ (12 GPa) [125]	600–180 GPa [123]/(around 150 GPa)	13–36 nm [123] 3–24 nm [125]	Modulus increases with decrease of particle size [123]; simulation result [124]	
Nanowire, nanotube, etc.	Gold nanowire [126]	40–250 nm		70 ± 11 GPa	400 nm (displacement)	
	Silver nanowire [127, 128]	20–140 nm		75–160 GPa		
	lead nanowire [128]	30–280 nm		14–30 GPa/(16 GPa)		
	ZnO nanowires [129]	70, 99 nm		120, 83 GPa/(140 GPa)		
	WS <sub>2</sub> nanotube [130]	20 nm		171 GPa/(150 GPa [131])		
	Boron nitride (BN) nanotubes [132]	0.58–2.38 nm		40.78–1.85 GPa/(30–40 or 74 GPa)		Single-walled, modulus decreases with diameter increases
	Carbon nanotubes [133]	0.92–1.91 nm		57–9 GPa/(36.5 GPa, bulk graphite [134])		
	Carbon nanotubes [135]	~9 nm		~16 GPa		Multi-walled
	Silicon nitride nanobelts [136]	20–50 nm (thickness)		570 GPa (bending modulus) / (120–330 GPa)	150 nm (displacement)	
	Cellulose nanocrystals [137]	4.2 nm (wood), 5.9 nm (cotton) [137]		24.8, 17.7 GPa [137]; 8.1 GPa(mean value) [138]		Cellulose nanocrystals are crystalline, rod-like shaped particles

São também dados os valores de dureza e de tamanho da nanopartícula. Verifica-se que os valores são diferentes dos materiais condensados e alguns apresentam uma influência óbvia do tamanho. Assim, podemos dividir a tabela em três grupos de materiais:

1. Nanopartículas poliméricas esféricas: neste caso não estão ainda determinados comportamentos mecânicos dependentes do tamanho. Por exemplo, nas nanopartículas de poliestireno com diâmetro de 200 nm o valor do módulo elástico é ligeiramente inferior ao do material condensado devido à presença de grupos funcionais iônicos hidratados. Em contraste as nanopartículas de polipropileno têm um módulo

---

elástico maior do que o seu respetivo material condensado, sendo isto é explicado devido a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , que poderia afetar a deformação da cadeia polimérica e daí resultar uma alteração na propriedade mecânica referida. (Guo et al. 2014)

2. Para nanopartículas cristalinas metálicas, os deslocamentos internos têm sido demonstrados como um dos fatores que contribuem para a alteração do comportamento mecânico das nanopartículas. Nas nanopartículas de ouro por exemplo, a dureza e o módulo elástico são superiores aos do metal condensado devido a defeitos e deslocamentos na estrutura cristalográfica numa direção específica. Nas nanopartículas de prata foram feitos testes de nanoindentação com TEM *in situ* e revelaram que existem deslocamentos nas nanopartículas durante a deformação, mas que desaparecem logo que o processo recua. Outros estudos com TEM e simulação MD referem também falhas de empacotamento relacionadas com deslocamentos em nanopartículas de ouro, que poderiam nuclear, migrar sob efeito de carga mecânica. (Guo et al. 2014)

Para nanopartículas de silício, comportamentos semelhantes foram encontrados. Segundo Gerberich et al, (Gerberich et al. 2003) a dureza de nanopartículas esféricas e sem defeitos com cerca de 40 nm de diâmetro é quatro vezes superior à do material condensado. É proposto que os deslocamentos ou defeitos internos são os fatores mais importantes para as pressões altas. É também confirmado por Zhang et al que o resultado da nucleação e o movimento dos deslocamentos são a razão para a superdureza apresentada. (Guo et al. 2014)

3. Para os nanofios de prata e chumbo o módulo elástico diminui com o aumento do diâmetro radial sendo o facto atribuído ao efeito de *stress* superficial, da camada de oxidação, da rugosidade ou mesmo ao efeito de tensão superficial. Contudo, apenas as propriedades de fratura são afetadas pela presença de fendas superficiais e defeitos, em vez do comportamento elástico os nanofios de ZnO. (Guo et al. 2014)

Os nanotubos de carbono são o material mais resistente e mais rígido conhecido pelo homem. São alótropos de carbono de nanoestrutura cilíndrica formados por folhas de grafeno enroladas, mas ocas e alongadas com espessura de um átomo de carbono com configuração de favos de mel. Segundo o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, a ligação de carbono – carbono é uma das mais fortes encontradas na natureza, com estes átomos interligados por ligações covalentes do tipo  $sp^2$  sendo esta a razão pela qual a tensão de rotura de um nanotubo de carbono com paredes múltiplas ser tão alta

como cem vezes a do aço e o seu módulo de elasticidade cerca de cinco vezes superior à do aço, num plano axial. Num plano transversal apresentam uma flexibilidade extraordinária. Foi determinada a resistência à tração de 63 GPa para nanotubos de carbono de parede múltipla e de 100 GPa para parede simples. De notar que a existência de imperfeições na estrutura leva a que o valor da resistência baixe. (Sales 2013; Ruoff et al. 2003)

Segundo Hall-Petch, a relação entre o tamanho de partícula e a sua resistência existe para materiais condensados e foi provado para nanopartículas de 100 nm com arranjo cristalino cúbico de faces centradas (fcc) em metais como o Ni o Cu ou o Pd e com testes de tensão/compressão e micro e nanoindentação. Verificou-se que a resistência aumenta com a diminuição do tamanho da partícula seguindo aproximadamente a relação de Hall-Petch. Existem, contudo, alguns estudos que dizem que para tamanhos de partículas abaixo de 10 nm a força diminui com o tamanho da partícula, ou seja, o inverso da relação de Hall-Petch. Existe também um tamanho de partícula mais resistente, onde os picos de tensão de rendimento, parecem ocorrer no tamanho médio de grão na faixa de 10 a 20 nm. Este comportamento inverso à relação de Hall-Petch ainda hoje é difícil de provar pois a dificuldade recai na síntese de nanopartículas muito pequenas e livres de defeitos que levam a leituras erradas. (Gogotsi 2006)

A ductilidade é a extensão de deformação plástica que um material pode sofrer sem haver rutura. Segundo a literatura a maioria dos metais nanocristalinos exibem uma ductilidade de aproximadamente 10%. A ductilidade exibida para o Ni (figura 25) é típica para metais nanocristalinos. Os dados de ductilidade para este tipo de nanopartículas, com tamanho superior a 100 nm, apresentam-se na figura 25.

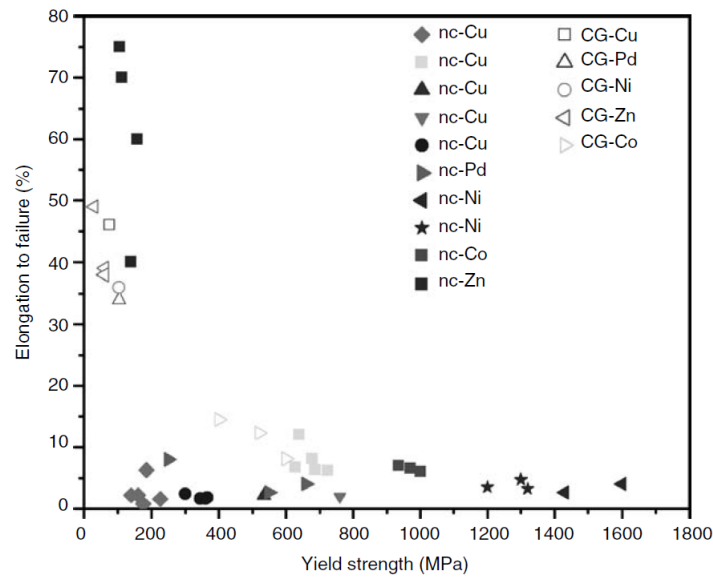


Figura 25 - Ductilidade de vários metais nanocristalinos com tamanhos médios superiores a 100 nm versus força aplicada. (Gogotsi 2006)

Os resultados na figura 25 demonstram que a ductilidade em nanocristais de metal com FCC (Craqueamento Catalítico em leito fluidizado) com tamanhos superiores a 100 nm é muito mais baixa que a dos correspondentes tamanhos de matéria condensada, que estão no canto superior esquerdo da figura. Há exceções como é o caso de nano-Zn e nano-Co. Em casos extremos, alguns metais nanocristalinos quebram sem nenhuma deformação, outros partem com forças muito baixas. (figura 25). Estes comportamentos prematuros de fratura são devidos a falhas e defeitos. (Gogotsi 2006)

Muitas das características mecânicas dos metais nanocristalinos como a elevada resistência, elevada dureza, a resistência melhorada à corrosão, seriam inviáveis para determinadas aplicações, se a tolerância ao desgaste não atingisse níveis aceitáveis. Uma compreensão sobre a tolerância ao desgaste seria muito importante para o conhecimento da resistência que leva à fratura e ao crescimento da fadiga associado ao equilíbrio força/tensão total que leva à abertura de fendas. Contudo este conhecimento é limitado. Da informação disponível, pode dizer-se que o tamanho reduzido de ligas de metais resulta num aumento da resistência à fadiga durante o ciclo de carga. Sendo a fadiga a degradação das propriedades mecânicas que conduzem à falha do material. (Gogotsi 2006)

Devido às suas características mecânicas, as nanopartículas são amplamente usadas em materiais compósitos para a indústria automóvel, aeroespacial, aeronáutica e fins biomédicos.

## 2.1.2. Síntese de Nanopartículas

O crescimento da nanociência e da nanotecnologia na última década é devido ao sucesso da síntese de nanomateriais em conjunto com técnicas e aparelhos para a sua caracterização e manipulação. (Gogotsi 2006)

A síntese de nanopartículas pode ter duas abordagens. Nos processos *top-down*, a matéria no estado condensado (*bulk*) é levada até tamanho nano. A segunda abordagem constrói objetos maiores pelo controlo individual dos componentes que o constituem, portanto, uma abordagem *bottom-up*. Esta começa com o controlo do arranjo atómico e molecular. (Atkins et al. 2010)

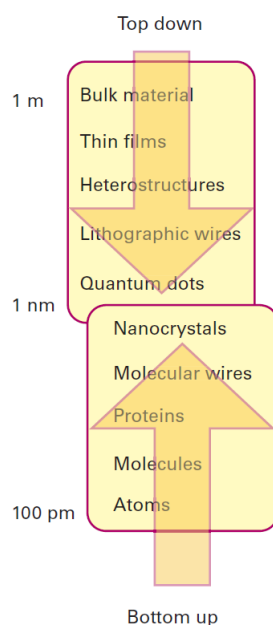


Figura 26 - As duas abordagens para produção de estruturas à nanoescala. (Atkins et al. 2010)

A síntese de nanomateriais incluiu o controlo do tamanho, da forma e da estrutura. Construir uma nanoestrutura com filas ordenadas de átomos torna-se necessário de forma a obedecer a determinada funcionalidade e operacionalidade do material. Na última década, nanopartículas em pó de materiais cerâmicos têm sido produzidas em larga escala quer pela aplicação de processos físicos como químicos. Tem havido avanços consideráveis na preparação de nanocristais metálicos, semicondutores e materiais magnéticos pela aplicação de métodos químicos coloidais. Exemplos notáveis de síntese de estruturas nano são:

- Nanocristais metálicos, semicondutores e materiais magnéticos, aplicando métodos de química dos coloides;



- O uso de métodos químicos e físicos para a síntese de nanopartículas cerâmicas;
- Deposição superficial de clusters e nanocristais em grafite e outros metais ou superfícies semicondutoras para obter nanosistemas 2D e 3D;
- Nanotubos de carbono simples ou múltiplos assim como nanotubos de materiais inorgânicos, como óxidos metálicos, calcogenetos e nitretos;
- Nanofios de metais, semicondutores, óxidos, nitretos, sulfetos e outros materiais;
- Estruturas poliméricas novas que envolvem dendrímeros e copolímeros de bloco;
- Estruturas nanobiológicas.

Os métodos de síntese das nanopartículas podem ser divididos em três categorias: fase de vapor, precipitação em solução, e processos em estado sólido. (Gogotsi 2006) Os dois primeiros são os mais comuns, incluem-se na abordagem *bottom-up* e fornecem controlo sobre os átomos individuais. (Atkins et al. 2010)

A síntese de nanopartículas em estado sólido geralmente envolve um passo de tratamento com alta temperatura de modo a conseguir determinada estrutura cristalográfica, seguido de moagem. É difícil com este processo obter nanopartículas com menos de 100 nm, mas últimas inovações industriais estão a provar o contrário.

A síntese em fase de vapor é uma técnica já usada na indústria que produz nanopartículas com condensação de gás e formação das mesmas no estado gasoso. Este método compreende o método de condensação de nanopartículas com gás inerte, síntese de nanopartículas baseado em plasma, síntese de nanopartículas baseado em chama e síntese de nanopartículas por pirólise em *spray*.

A síntese de nanopartículas por precipitação em solução baseia-se em fazer precipitar compostos inorgânicos a partir de solução e é muito atrativo para os investigadores devido à sua simplicidade sem necessidade de recorrer a equipamentos complexos. (Gogotsi 2006)

## 2.2. Polímeros responsivos

Polímeros de resposta a estímulos (SPRs) ou polímeros inteligentes são macromoléculas capazes de alterar as suas propriedades químicas e físicas dependendo dum estímulo externo. Este estímulo pode ser o pH, a temperatura, a força mecânica, a presença de pequenas moléculas e biomoléculas, campo magnéticos e elétricos ou mesmo a luz. O seu desenvolvimento foi muitas

---

vezes motivado pela vontade de imitar a natureza. (Wei et al. 2017; Hu et al. 2012; Wang et al. 2016) Os polímeros ativados sofrem mudanças observáveis ou detetáveis à micro ou nanoescala, como alterações morfológicas, rearranjo ou quebra de ligações, e movimento molecular que pode induzir alterações nas suas propriedades macroscópicas como a cor, a forma ou a funcionalidade. Devido à versatilidade na escolha da estrutura e dos grupos funcionais, os polímeros de resposta podem ser adaptados para responder a uma variedade de propriedades específicas, nomeadamente mecânicas, químicas, elétricas, óticas e biológicas, podendo ser projetados em diferentes formas incluindo matéria condensada, filmes finos, micro/nanopartículas e compósitos. (Wang et al. 2016)

Os polímeros de resposta têm sido amplamente estudados para serem aplicados em aplicação e controlo de medicamentos, reparação e geração de tecidos humanos, sensores e biossensores, revestimentos (*coatings*) inteligentes, músculos inteligentes e muitas outras aplicações. De todas as respostas a estímulos possíveis a mais bem estudada é a resposta à alteração de temperatura. (Wang et al. 2016)

Este é o caso do PNIPAM (poly(N-isopropilacrilamida), que é o polímero responsivo mais bem estudado, porque exhibe a temperatura crítica mais baixa em solução (LCST, *lower critical solution temperature*) de ~32°C o que é muito próximo da temperatura fisiológica do corpo humano. A LCST é a temperatura à qual se dá a alteração reversível da estrutura do polímero que é detetada pela passagem de um estado solúvel a um estado não solúvel em solução. Assim passa da forma hidrofílica à forma hidrofóbica quando a temperatura de LCST é atingida. Outros polímeros com o mesmo comportamento são o poli(NN'-dimetilacrilamida), poli(n-n-butilacrilamida), poli(N-acrilopiperidina), poli(N-acrilomorfolina), ácido poli(metoximetilacrilico), poli(propioniletileneimina), poli(vinilmetileter), e o poli(N,N'-dimetilamiotetimetacrilato), no entanto apresentando a temperaturas LCST diferentes e afastadas da temperatura normal do corpo humano. (Jassal et al. 2006)

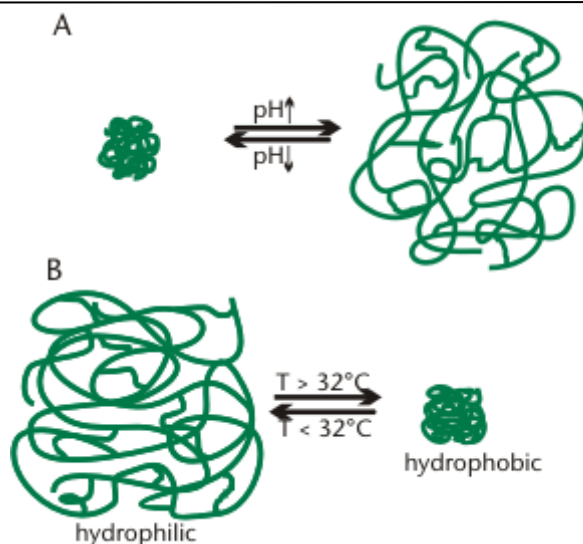


Figura 27 - Esquema da transição estrutural no PNIPAM com alteração de temperatura (B) ou pH (A). (Clausthal n.d.)

O PNIPAM é hidrofílico a temperatura inferior a 32°C e hidrofóbico acima da mesma temperatura. Quando solúvel as macromoléculas de polímero exibem-se hidratadas e completamente estendidas, formando ligações por pontes de hidrogénio com a água e os grupos N-H e C=O da molécula do PNIPAM. Acima desta temperatura o polímero transforma a sua configuração estrutural numa configuração fechada e precipita na solução. É no entanto importante referir que existem autores como Pelton (Pelton 2010) que refere que o PNIPAM tem carácter anfílico, que significa que o PNIPAM nunca é totalmente hidrofóbico nem hidrofílico, possuiu domínios com os dois tipos de comportamentos na sua estrutura química tanto abaixo como acima da LCST. Ele considera que o grupo isopropilo do PNIPAM fornece sempre um certo grau de carácter hidrofóbico, os átomos oxigénio e azoto conferem sempre um grau hidrofiliidade quer abaixo quer acima da LCST, sendo mais correto considerar domínios do isopropil e do polimetileno.

O PNIPAM é também responsivo ao pH, tomando estrutura fechada com pH alto ou básico e estrutura aberta com pH baixo ou ácido.

A indústria têxtil está constantemente a adotar novos procedimentos e novos produtos de modo a adaptar os seus produtos às exigências dos consumidores. Tecnologias de acabamentos funcionais já existem, mas a criação de têxteis com funcionalidades avançadas é a vantagem para conseguir alcançar as exigências futurísticas dos produtos têxteis. Uma estratégia inovadora para os acabamentos funcionais têxteis é o uso de polímeros de resposta. (Jocic 2012)

Existem muitos estudos de polímeros resposta em têxteis e para obter várias funcionalidades, e o PNIPAM é um dos mais estudados e aplicados. (Hu et al. 2012)

## 2.3. Nanocompósitos e nanoacabamentos

Os nanocompósitos poliméricos com partículas orgânicas ou inorgânicas de diferentes dimensões e com diferentes comportamentos químicos são atualmente o alvo de inovadora pesquisa científica. Os diferentes nanoacabamentos funcionais possíveis, como anti-microbiano, proteção UV, retardamento à chama, entre outros, surgem da eficiente combinação do sistema “compósito polimérico – nanopartícula orgânica ou inorgânica”, uma vez que diferentes combinações deste sistema levam a um número adicional de funcionalidades.

As nanopartículas com potencial para serem usadas na obtenção de múltiplas funcionalidades nos substratos têxteis não apresentam formas de ligação direta a esses materiais, sejam eles naturais, artificiais ou sintéticos. Essa questão tem sido estudada, mas os resultados são ainda pouco consistentes na medida em que se torna necessário encontrar soluções que não alterem significativamente as propriedades dos materiais têxteis tais como o toque, o aspeto ou o caír. Isto significa que, havendo necessidade de criar filmes que vão atuar como meios de dispersão homogênea das nanopartículas, não poderão sair prejudicadas propriedades dos materiais têxteis que estejam ligadas ao aspeto e ao conforto, no caso de se estar a tratar de aplicações em vestuário. (Gowri et al. 2010)

A crescente procura de materiais têxteis multifuncionais requer uma abordagem multidisciplinar, bem como a simbiose entre as disciplinas tradicionais e científicas. As primeiras aplicações comerciais de nanoacabamentos em têxteis são conseguidas através do processo de aplicação de um acabamento têxtil comum, mas devido à falta de ligações efetivas entre as nanopartículas e o substrato, não subsistem a lavagens. Assegurar que existe uma melhoria efetiva na ligação entre a nanopartícula e a superfície têxtil permite garantir durabilidade do acabamento e também previne a libertação de nanopartículas para o ambiente, mostrando, portanto, um comportamento mais adequado em termos ecológicos.

O uso de matrizes poliméricas funcionais hidrofóbicas/hidrofilicas, como meio de dispersão para as nanopartículas, vai originar nanocompósitos poliméricos com propriedades melhoradas de ligação, permitindo controlar a “molhabilidade” desejada e ainda conseguir funcionalidades diferentes, como a proteção às radiações UV, resistência mecânica, proteção antimicrobiana e retardamento de chama, entre outras. (Gowri et al. 2010)

### 2.3.1. Matrizes e dispersão de nanopartículas em nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe emergente de materiais de base polimérica contendo uma quantidade relativamente pequena (inferior a 10%) de nanopartículas inorgânicas.(Vaia & Kishnamoorti 2001)

Três características principais definem e formam a base do desempenho destes novos materiais:

1. Matriz polimérica confinada nanoscopicamente;
2. Constituintes inorgânicos de dimensão nano;
3. Arranjos à nano-escala dos constituintes.

Os nanocompósitos poliméricos são preparados pela mistura de um polímero (ou monómero) com material diferente ou aditivos que têm uma ou mais dimensões na escala nanométrica. Durante as últimas décadas, uma grande variedade de materiais e métodos de síntese foram desenvolvidos, que permite o controlo a nível molecular sobre o *design* e a estrutura dos materiais nanocompósitos. Os nanocompósitos poliméricos são preparados pelos métodos sol-gel (Carrado 2000), por polimerização *in situ* ou pela utilização de métodos de síntese simples.(Alexandre & Dubois 2000) Todas estas abordagens têm um tema comum, a mistura à escala nanométrica de materiais diferentes com propriedades que não estão disponíveis a partir de qualquer um dos materiais puros.

A obtenção duma dispersão homogénea de partículas nanométricas no processo de preparação de nanocompósitos é muito difícil, pois há uma forte tendência para as nanopartículas se aglomerarem. Sob a forma de nanocompósito polimérico, os polímeros podem efetivamente inibir a agregação das nanopartículas e mantê-las dispersas uniformemente na solução de polímero. A interação de superfície não parece afetar a estrutura das nanopartículas. Os polímeros aumentam significativamente a estabilidade da dispersão de partículas nos compostos e sua compatibilidade na matriz polimérica tornando mais fácil a aplicação de nanopartículas em muitos campos.

A preparação de nanocompósitos poliméricos por fusão dos componentes da mistura, em princípio um polímero e as nanopartículas, é um procedimento simples, mas devido à aglomeração das nanopartículas considera-se menos eficiente quando as partículas são de tão reduzida dimensão. De entre outras abordagens para se conseguirem bons resultados salienta-se a

---

modificação química da superfície das nanopartículas com silanos funcionais e ésteres de titânio.(Velasco-Santos et al. 2009; Lin et al. 2001) Estes agentes de acoplamento promovem a adesão das nanopartículas à matriz polimérica. Existem também alguns outros métodos, como o processamento sol-gel *in-situ* de nanopartículas a partir de precursores adequados.(Schadler 2003)

Existem duas formas principais que podem ser consideradas para a utilização de nanocompósitos poliméricos em aplicações têxteis. Os nanocompósitos podem ser fundidos e aplicados sobre fios que são posteriormente usados em malha ou tecido(Bourbigot et al. 2002) ou em alternativa fazer o revestimento da superfície têxtil com uma formulação à base do nanocompósito polimérico. Esta opção está ainda em desenvolvimento, mas revela-se mais prática por se poder incluir nos procedimentos convencionais de acabamento têxtil.

Vários métodos podem ser usados para a aplicação aos substratos têxteis, incluindo a estamparia por transferência, o *spray* e a impregnação por *foulardagem*. Destes métodos, a *foulardagem* é a prática mais usada, ajustando a pressão adequada e a velocidade dos rolos de impregnação, seguindo-se os tratamentos térmicos de secagem e fixação.

O revestimento dos substratos têxteis com uma fina camada de nanocompósito polimérico apresenta relevantes vantagens, a saber:

- Os nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de óxido formam camadas bem aderentes de óxidos transparentes sobre os têxteis;
- Estas camadas de óxidos são muito estáveis a altas temperaturas, e a ataques químicos e microbiológicos;
- Melhoram as propriedades mecânicas dos tecidos, enquanto oferecem novas propriedades de superfície;
- O revestimento de óxido metálico pode atuar como agente de transporte de aditivos funcionais incorporados, tais como compostos orgânicos ou biológicos, partículas inorgânicas e polímeros, uma vez que é fácil controlar a porosidade da camada e o grau de imobilização dos compostos incorporados;
- Os revestimentos podem ser preparados à temperatura ambiente e pressão normal em aparelhos convencionais de revestimento utilizados para acabamentos têxteis.(Gowri et al. 2010)

### 2.3.2. Nano Funcionalização de materiais têxteis

O objetivo de produzir um material têxtil com aptidão para se manter limpo é comercialmente muito atraente e tem vindo a ser desenvolvido usando como modelo a natureza, com exemplos desse comportamento quer na flora, quer na fauna. As superfícies das folhas de Lotus são repelentes à água e mantêm-se limpas, devido a micro saliências que lhes conferem rugosidade e a uma cera hidrofóbica que recobre a sua superfície. Este é um exemplo natural que combina as estruturas química e física de superfície para criar um comportamento superhidrofóbico. Uma superfície com ângulo de contacto acima de  $150^\circ$  é considerada como ultrahidrofóbica. Estudos de Wenzel (Wenzel 1936) e Cassie – Baxter (Cassie & Baxter 1944) apresentaram os fatores que determinam a “molhabilidade” duma superfície como sendo a energia de superfície e a rugosidade. Ficou provado que aumentando a rugosidade de uma superfície de baixa energia melhora tanto a hidrofobicidade de superfícies hidrofóbicas como a hidrofobicidade de superfícies hidrofílicas. Assim, a adição de nanopartículas a polímeros funcionais hidrofóbicos/ hidrofílicos vai melhorar as propriedades do polímero com a incorporação adicional das propriedades funcionais das nanopartículas, nomeadamente no caso da auto-limpeza, como promotoras de hidrofobicidade da superfície. Outros métodos também podem ser usados para a obtenção deste efeito superficial, como a deposição em sol-gel de nanopartículas de sílica modificada com agentes de acoplamento de silano fluorinado (Qian & Shen 2005), deposição de poli(butilarilato) modificado por nanotubos de carbono (Lau et al. 2003) ou deposição de nanoclusters de ouro seguida de adsorção química de monocamadas auto-organizadas de n-dodecanotiol em algodão. (Wu, Y. et al. 2002) Com estas modificações, a propriedade de “molhabilidade” dos têxteis de algodão pode mudar de hidrofílica a superhidrofóbica, enquanto que outras propriedades dos têxteis, como o calor e o toque podem ser mantidas, até certo ponto. O trabalho de Ming e seus colegas (Ming et al. 2005) revelou um método de preparação de filmes superhidrofóbicos que imitam a topologia das folhas de plantas com auto-limpeza como as folhas das framboesas, constituídos por sílica com ligações covalentes a uma matriz epóxida de base polimérica. Hoefnagels et al (Hoefnagels et al. 2007) trabalharam numa abordagem para produzir superfícies superhidrofóbicas em têxteis em algodão, que poderá ser uma reação única ou em dois passos, *in-situ* que gera partículas de sílica com grupos amino na superfície e que se ligam à superfície do algodão por ligações covalentes. Neste caso, os grupos amino são utilizados para

hidrofobizar a superfície através da reação com mono-epoxi-polidimetilsiloxano funcionalizado. Usando o homopolímero linear 2-aminoetil metacrilato (PAMA) como camada intermédia de ancoragem, Igor Luzinov et al. (Luzinov & Tsukruk 2002) sintetizou uma nanocamada com polímero na superfície de tecido de poliéster, que quando exposta a tolueno passava a ser hidrofóbica, e hidrofílica depois de ser tratada com metiletilcetona. As alterações na molhabilidade eram assim reversíveis. A gestão de humidade em têxteis com acabamentos hidrofílicos é muito importante para garantir a absorção, que é um dos principais aspetos na área do vestuário para desporto. A utilização de nanocompósitos poliméricos como polímeros para serem extrudidos como fibras torna possível a produção de fibras com funcionalidades acrescidas e novas capacidades, incomparáveis com as fibras sintéticas convencionais. As fibras resistentes ao calor de poliimidoamida (PIA) apresentam porosidade e absorção de humidade acrescidas e com tenacidade adequada para processamento têxtil. (Mikotajzyk 2002) Esta fibra foi obtida por modificação do polímero de partida e por seleção apropriada das condições de extrusão.

As partículas inorgânicas bloqueadoras de UV são preferíveis às orgânicas, uma vez que não são tóxicas e são quimicamente estáveis quando expostas a altas temperaturas e aos raios UV. Normalmente usam-se alguns óxidos de semicondutores como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como bloqueadores UV. Segundo a teoria de Rayleigh para se dispersar a radiação UV, com comprimentos de onda entre os 200 e os 400 nm, o tamanho ótimo das nanopartículas a usar tem que estar compreendido no intervalo de 20 a 40 nm. O nanocompósito polimérico de nano óxido de zinco/polimetilmetacrilato (PMMA) foi sintetizado por Erjun Tange *et al.* (Erjun et al. 2006) Estes compósitos podem limitar a agregação do nano  $\text{ZnO}$  e melhorar a compatibilidade entre o nano  $\text{ZnO}$  inorgânico e o polímero orgânico. O compósito apresenta propriedades perfeitas de proteção UV o que é indicativo de grande aplicação em têxteis. Mingna Xing *et al.* (Mingna et al. 2003) prepararam nanocompósitos de latex poliestireno butacrilato- $\text{ZnO}$ . Resultados revelaram que as nanopartículas de  $\text{ZnO}$  com 6 nm conseguiam bloquear os UV mais eficazmente que as partículas com 100 nm e as micropartículas de  $\text{ZnO}$  não apresentavam nenhum efeito na absorção dos raios UV pelo compósito polimérico.

Para se obter a funcionalidade antibacteriana usam-se normalmente as nanopartículas de prata, de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{ZnO}$ . A nanoprata é muito reativa a proteínas e quando em contacto com bactérias e fungos vai afetar de modo adverso o metabolismo celular, inibindo o crescimento da célula. Para obter têxteis antibacterianos para aplicações biomédicas, Falleta *et al.* (Falleta et al. 2008) sintetizaram clusters de prata-poliacrilato e aplicaram-nos em algodão, lã e poliéster. Outra opção para obtenção de têxteis antibacterianos foi desenvolvida por Zhizang Hu *et al.* (Yeo et al.



---

2004) que aplicaram uma emulsão de quitosano/ nanopartículas de prata pelo método tradicional de impregnação/secagem/cura. O acabamento obtido demonstrou ter boa durabilidade e resistência a mais de vinte lavagens. Tecidos tratados com nano partículas de  $TiO_2$  fornecem proteção efetiva contra bactérias e descoloração de manchas de sujidade devido ao efeito fotocatalítico capaz de desintegrar matéria orgânica.

Em relação às propriedades de resistência ao calor e à chama, verifica-se que a adição de 2-5 % sobre o peso da fibra de silicatos esfoliados como a montmorilonite (MMT) vai reduzir em 50% a 60% o pico de libertação de calor quando o polímero arde. (Gilman 1999; Morgan & Kashiwagi 2002; Zhao et al. 2005) A adição de nano aditivos ao poliuretano para fornecer propriedades de retardamento de chama a uma estrutura têxtil revestida foi estudada por Eric *et al* (Devaux et al. 2002), sendo usados a argila de montmorilonite e oligómeros poliédricos de silsesquioxanos (PPOS), conseguindo-se reduzir apreciavelmente o efeito nefasto de um incêndio.

As propriedades mecânicas das fibras têxteis também dependem significativamente do tipo e da quantidade de nano aditivos que são adicionados à matriz da fibra. (Mikolajczyk et al. 2007) Se o aditivo for nanotubos de carbono vai levar a um aumento na resistência à tração que vai depender do tipo de nanotubo (Chae et al. 2005) e do seu teor. (SreeKumar et al. 2004) Mikolajczyk *et al* (Mikojczyk et al. 2009) examinaram a influência da prata.

A condução elétrica das fibras têxteis pode ser aumentada adicionando nanopartículas como a grafite, carbono, prata, níquel e ouro. Em tintas convencionais de impressão, conseguem-se imprimir desenhos com padrões de condutividade em tecidos convencionais. (Meoli & May-Plumbe 2002)



# Capítulo 3

## 3. Parte experimental

### 3.1. Materiais

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais disponibilizados pelas empresas Têxteis Penedo S.A., Lemar e pelo laboratório de Ultimeção da Universidade Minho:

- Tecido para ensaios laboratoriais, 100% poliamida 6.6 com cerca de 58 g/m<sup>2</sup>, tafetá, cor branca.
- Tecido para ensaios laboratoriais, 100% poliamida 6.6 com cerca de 155 g/m<sup>2</sup>, tafetá, cor branca.
- Tecido para ensaios laboratoriais, 100% algodão penteado, cerca de 121 g/m<sup>2</sup>, com teia Ne 40:1 (Tex 14,8) e trama de Ne 40:1 (Tex 14,8), contextura em cru 40 fios por cm à teia e 40 fios por cm à trama, tafetá, preparado quimicamente com meia branqueação, brancura de 68° Berger.

As nanopartículas inorgânicas comerciais usadas estão listadas abaixo e foram todas obtidas da empresa Aldrich chemistry.

- Óxido de Alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanopó <50 nm (TEM)
- Óxido de Silício (SiO<sub>2</sub>) nanopó 10-20 nm (TEM) (99,5% trace metal basis)
- Óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>), nanopó em rutilo <100 nm (99,5%, trace metal basis)
- Óxido de Zinco (ZnO) nanopó com tamanho de partícula <50 nm (TEM), pureza >97%.

Os polímeros usados como matriz dos nanocompósitos foram os seguintes:

- Polimetilmetacrilato (PMMA) em pó da Alfa Aesar, Mm variável;
- Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) da Aldrich Chemistry, Mm variável;

Outros reagentes usados presentes no laboratório:

Nitrato de zinco  $Zn(NO_3)_2$  98% extra puro, Acros Organics;

Hidróxido de sódio NaOH em *pellets*, Panreac Química Sal;

Peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$ ;

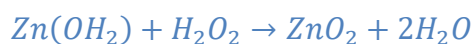
Tolueno,  $C_7H_8$ , Analyticlas.

## 3.2. Métodos

Apresentam-se os métodos usados para a síntese das nanopartículas de ZnO, síntese dos nanocompósitos, aplicação dos nanoacabamentos nos vários substratos têxteis e os procedimentos usados para execução das análises posteriores de verificação das funcionalidades obtidas, análise de superfície e também a durabilidade.

### 3.2.1. Síntese de nanopartículas de óxido de zinco, ZnO

A síntese química segue a sequência apresentada nas equações seguintes:



Assim o procedimento obedece aos pontos seguintes:

1-Preparar solução de nitrato de zinco (0,1 M), 500 ml.

2-Preparar solução de hidróxido de sódio (0,2 M), 500 ml.

3-Agitar constantemente durante 3h.

4-Lavar três vezes com água desionizada.

5-Preparar 100 ml de peróxido de hidrogénio (1 M) e adicionar a conta-gotas à solução inicial depois de ter aquecido a solução de peróxido a 75°C. Depois de adicionar a solução de  $H_2O_2$  manter 1h nesta temperatura.

6-Secar a solução no forno durante 3h.

7-Calcinar à temperatura de 350°C durante 6h.



Figura 28 - Forno para calcinação

### 3.2.2. Síntese de nanocompósito nanopartícula-PMMA

Este procedimento foi usado com quatro tipos de nanopartículas diferentes. O procedimento apresentou os passos seguintes:

1. Preparar solução de *stock* de PMMA (5% em peso) em tolueno.
2. Foram usadas diferentes concentrações (% em peso) de nanopartículas (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>). Neste caso pesou-se 0,1; 0,3; 0,5 e 1,0 g de cada nanopartícula em 100 ml de solução de *stock*.
3. Mexer vigorosamente durante 30 minutos no ultrassom.
4. Aplicar imediatamente a dispersão por *fouardagem*. (Velocidade 9,6 m/min; Pressão 4,9 bar).

### 3.2.3. Síntese de nanocompósito nanopartícula-PNIPAM

Foram seguidos os seguintes passos:

1. Preparam-se soluções de nanopartículas em água destilada com diferentes concentrações. Usaram-se 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8 g de nanopartículas comerciais de ZnO em 100 mL de água duplamente destilada.
2. Manter em sonificação durante 20 minutos.
3. Preparar uma solução de PNIPAM de concentração  $4 \times 10^{-3}$  g/L em água duplamente destilada.
4. Sonicar por 20 minutos.
5. Juntar iguais volumes de cada uma das soluções de nanopartículas com a de PNIPAM.
6. Sonicar as quatro novas soluções durante 12 horas.

### 3.2.4. Aplicação do nanocompósito de nanopartículas-PMMA em ambos substratos têxteis de poliamida 6.6

A aplicação do nanocompósito com PMMA e nanopartículas nos materiais de poliamida 6.6 obedeceu aos seguintes passos:

1. Preparar a amostra têxtil com tamanho de 30x30 cm.
2. Fazer a imersão das amostras nas soluções de nanocompósito durante 5 minutos.
3. Remover as amostras das soluções e passá-las no *foulard* (ROACHES modelo PADDLE BHP) com  $P= 4,9$  bar e  $v= 9,6$  m/min, com uma taxa de expressão de 100%
4. Secar as amostras ao ar.
5. Fazer a fixação a  $140^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos.
6. Lavar as amostras e de novo secar ao ar.



Figura 29 - Foulard marca ROACHES- *padder* BHP

### 3.2.5. Aplicação do nanocompósito de ZnO-PNIPAM em substrato de algodão

A aplicação do nanocompósito de óxido de zinco em PNIPAM sobre o substrato de algodão seguiu os seguintes passos:

1. Preparar o substrato de algodão com aproximadamente 50x70 g cada amostra.
2. Introduzir o material nas soluções de nanocompósito ZnO-PNIPAM.
3. Homogeneizar as soluções em ultrassom durante cerca de 30 minutos.

4. Passar no *foulard* com  $P=4,1$  bar e  $v=2,54$  m/min.
5. Secar ao ar.

### 3.2.6. Aplicação da descarga plasmática

Os substratos têxteis usados, quer em fibra natural de algodão quer em fibra sintética de poliamida 6.6 foram tratados com descarga plasmática de dupla barreira, (*DBD - double barrier discharge*). Este tratamento foi feito, à pressão e temperatura ambiente, no protótipo modelo “Lisboa” patenteado pela Softal/Universidade do Minho, nos laboratórios de tratamentos de superfície do Departamento de Engenharia Têxtil.



Figura 30 - Protótipo de DBD patenteado pela Softal/Universidade do Minho.

As amostras de tecido foram passadas em contínuo no protótipo DBD com velocidade fixa de 2,5 m/min, com potência variável de 500 a 1500 W, sendo o número de passagens que se aplicou também variável, e a dosagem calculada segundo a fórmula:

$$Dosagem = \frac{P \times N^{\circ}passagens}{v \times l},$$

em que P representa a potência da descarga; o número de passagens é o número de vezes que o tecido passa entre os elétrodos, que para ser um tratamento homogéneo tem de ser igual dos dois lados do tecido; v é a velocidade a que o tecido passa na máquina e l representa a largura dos elétrodos que no presente caso é de 0,5 m.

Assim, a dosagem usada em cada tipo de tecido foi diferente. Para os tecidos de PA 6.6 usou-se 2400 W.min/m<sup>2</sup>. Para o tecido de CO foi usada uma dosagem de 3200 W.min/m<sup>2</sup> de

cada lado do substrato de algodão. A otimização da dosagem resultou da avaliação através do teste de capilaridade (*wicking*) que permitiu maximizar a hidrofilição dos substratos, avaliando a penetração da água em contacto com a superfície do tecido.

### 3.2.7. Teste de *wicking* horizontal (capilaridade)

Este teste foi feito segundo norma interna do laboratório de processo físicos do centro de ciência e tecnologia têxtil da Universidade do Minho baseado na norma AA TCC TM 198, e seguiu os seguintes passos:

1. Preparar a amostra têxtil com tamanho de 19x19 cm.
2. Colocar o gobelé na balança com 75 g de água.
3. Inserir no orifício do equipamento da medida uma seringa.
4. Injetar água até perfazer 80 g e retirar as bolhas de ar que possam existir no canal de comunicação.
5. Colocar a amostra a ensaiar no equipamento de medida e o escantilhão de vidro sobre a amostra, anotando o valor da massa no instante zero.
6. Fazer leitura de massa de minuto a minuto, até um máximo de 10 minutos, ou quando o provete estiver saturado de água.
7. Repetir para todas as amostras verificando o nível da água inicial.
8. De cada amostra fazer 5 provetes e calcular a média.

### 3.2.8. Descrição do ciclo de lavagem utilizado

Para testar a eficiência, durabilidade e adesão dos nanoacabamentos efetuados com os nanocompósitos, foram feitos ciclos de lavagens e de seguida analisada a funcionalidade que se pretendia avaliar. Um ciclo de lavagem significa que a lavagem inclui o uso do detergente não iónico ECE com 4g/L, à temperatura de 30°C e durante 30 minutos com enxaguamento final da amostra em água durante 15 minutos. As lavagens foram realizadas num Linitest; ATLAS 6330:2000. De seguida as amostras foram secas ao ar.



### 3.2.9. Medições do grau de branco

A medição do grau de branco das amostras foi realizada recorrendo a espectrofotómetro Datacolor Spectraflash SF 600 Plus CT, foi medido o grau de branco de acordo com Berger.

### 3.2.10. Medições do ângulo de contacto

As medições de ângulo de contacto foram feitas num Goniómetro - OCA 20, DataPhysics Instruments GmgH, Filderstadt.

Para medições do ângulo de contacto estático utilizou-se gota de água destilada de 5  $\mu\text{L}$ , aplicada em diferentes zonas de cada amostra para fazer várias leituras de ângulo de contacto e a sua média aritmética.



Figura 31 - Goniómetro OCA 20, DataPhysics Instruments GmgH, Filderstadt.

### 3.2.11. Medição do fator de proteção UV

A avaliação do fator de proteção ultravioleta foi realizada num aparelho espectrofotómetro Campesec M350 UV/visível com a versão de software 990824.01. O procedimento efetuado seguiu a norma Australiana AS/NZS 4399:1996 – “Sun Protective Clothing – Evaluation and Classification”.(Xin et al. 2004)



Figura 32 - Espectrofotômetro de duplo feixe UV/visível, Campesec M350.

### 3.2.12. Análise da morfologia superficial

A superfície do substrato têxtil com e sem nanoacabamento, com e sem tratamento plasmático, foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e por Microscopia de Força Atômica (AFM) com pré-tratamento em STEM 208 HR High Resolution Sputter Coater (Crenington) com recobrimento de deposição Au/Au-paládio.

### 3.2.13. Análise da composição química da superfície

A composição química da superfície do tecido de poliamida 6.6 com 58 g/m<sup>2</sup> foi analisada com recurso a espectroscopia fotoeletrônica de Raio X, XPS, realizado numa unidade Escalab 200A da VG Scientific (UK), com software de aquisição e análise de dados PISCES. Para análise, foi utilizada uma fonte de raios X acromática de Al (K $\alpha$ ) operando a 15 kV (300W). O espectrómetro foi com referência à risca Ag 3d<sub>5/2</sub> (368.27 eV) e foi operado em modo CAE com uma energia de passagem de 20 eV. A aquisição de dados foi realizada a uma pressão inferior a 10<sup>-6</sup> Pa.

### 3.2.14. Teste de resistência à abrasão em tecidos

Usou-se o teste de Martindale realizado num Testrite Woodfield Works Old Lane (James H. Heal & Co.Ltd) de acordo com a norma BS 5081:1974.

Neste aparelho foram realizados testes de variação de massa com o tempo de abrasão, em que 1000 ciclos equivalem a cerca de 15 minutos de uso.



Figura 33 - Abrasímetro Testrite Woodfield Works Old Lane (James H. Heal & Co.Ltd)

**Alteração ao procedimento:** Devido à variação de massa ser tão sensível à humidade do ar, verifica-se a necessidade de fazer algumas alterações, a saber:

1. Passam-se as amostras a ferro antes de fazer os testes para não existirem arestas mais propensas ao desgaste;
2. Antes de qualquer pesagem as amostras são introduzidas na estufa 30 min a 30°C para estabilização da sua humidade.

### 3.2.15. Caracterização das nanopartículas de ZnO e dos nanocompósitos ZnO-PNIPAM

A análise termogravimétrica, TGA, foi feita com N<sub>2</sub> num analisador térmico Mettler Toledo com incremento de temperatura de 20°C/min.

O potencial zeta e o tamanho das partículas foram medidos em *Dynamic Light Scattering* usando um sistema *Zeta Sizer* da Malvern e temperatura entre 25 e 60°C.

A análise por difração de raios X, XRD, para avaliar o tamanho e estrutura cristalina das nanopartículas, foi feita num difratómetro modelo Brucker D8 Discover usando CuK e radiação  $\alpha$  com comprimento de onda de 0.15406 nm, gama de varrimento  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ , velocidade de varrimento = 0.02°C/s, voltagem de 40 KV, corrente de 20 mA).

A análise morfológica das amostras foi realizada por SEM, Nova Nano SEM 430 e FTIR por ALPHA FT-IT Spectrometer.

### 3.2.16. Determinação das propriedades de resposta a estímulos de pH e de humidade

Para determinar a resposta à alteração do pH do material têxtil com nanocompósito de ZnO-PNIPAM incorporado, mediram-se as propriedades de inchamento pelo método gravimétrico. Cortaram-se amostras de 4x4 cm e estas foram imersas numa solução de excesso de ácido hidrolórico com pH 5, ou em solução de hidróxido de sódio a pH 9, até ser atingido o equilíbrio de inchamento. As amostras são pesadas depois de se retirar o excesso aquoso com papel de filtro. A percentagem de inchamento (AS) é calculada segundo a fórmula seguinte:

$$AS = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100$$

Onde  $W_s$  é o peso da amostra no equilíbrio de inchamento,  $W_D$  é o peso inicial da amostra seca.

Para determinar a influência da humidade nas propriedades de inchamento do material têxtil com nanocompósito ZnO-PNIPAM, foi utilizada uma câmara de humidade adquirida pela Bio Tech India. As amostras com dimensão de 4x4 cm foram colocadas na câmara climática com condições de temperatura e percentagem de humidade constantes durante 1 hora.

### 3.2.17. Medição das propriedades mecânicas de tração

As propriedades mecânicas de tração foram medidas num dinamómetro Hounsfield, de acordo com a norma ASTM D5035-06 – “Standart test method for breaking force and elongation of textile fabrics (Strip method)”



Figura 34 – Dinamómetro Hounsfield.

### 3.2.18. Medição da permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar foi medida recorrendo a um permeabilímetro TexTest Instruments FX 3300 de acordo com a NP EN ISO 9237:1995 – “Determination of permeability of fabrics to air”.



Figura 35 - Permeabilímetro TexTest Instruments FX 3300

## 3.3. Resultados e discussão

Os resultados e sua discussão vão ser apresentados de acordo com o tipo de fibra estudado, variando o tipo de matriz polimérica e as nanopartículas nela dispersas, e fazendo a relação com as propriedades de análise físico-químicas e funcionalidades selecionadas para permitir encontrar as melhores condições de aplicação e de uso para os materiais assim recobertos. A combinação fibra-nanocompósito foi sendo avaliada no sentido de tornar todo o processo de acabamento replicável na indústria, discutindo soluções alternativas para os constrangimentos do uso do tolueno na preparação da matriz polimérica de PMMA e avaliando o binómio funcionalidades – durabilidade para várias hipóteses de nanocompósitos e de material têxtil.

### 3.3.1. Análise espectroscópica das nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório

O espectro de FTIR foi traçado para as nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório e verificou-se que as bandas atribuídas ao ZnO aparecem a  $438\text{ cm}^{-1}$ . (Kathirvelu et al. 2009)

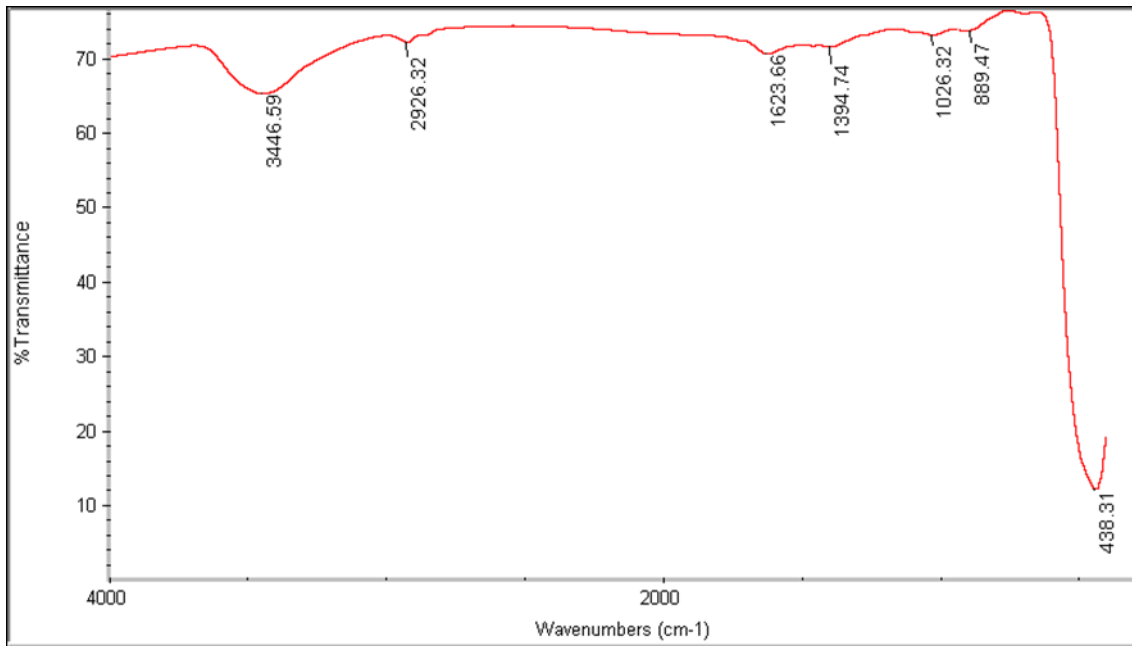


Figura 36 – Espectro de FTIR das nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório.

Foi também traçado o espectro de XRD das nanopartículas sintetizadas (*solid nanopowders*) e o espectro revelou picos bem definidos típicos de ZnO em estrutura cristalina de Zincite. O alongamento dos picos no espectro de XRD é atribuído ao efeito do tamanho de partícula. (Kathirvelu et al. 2009)

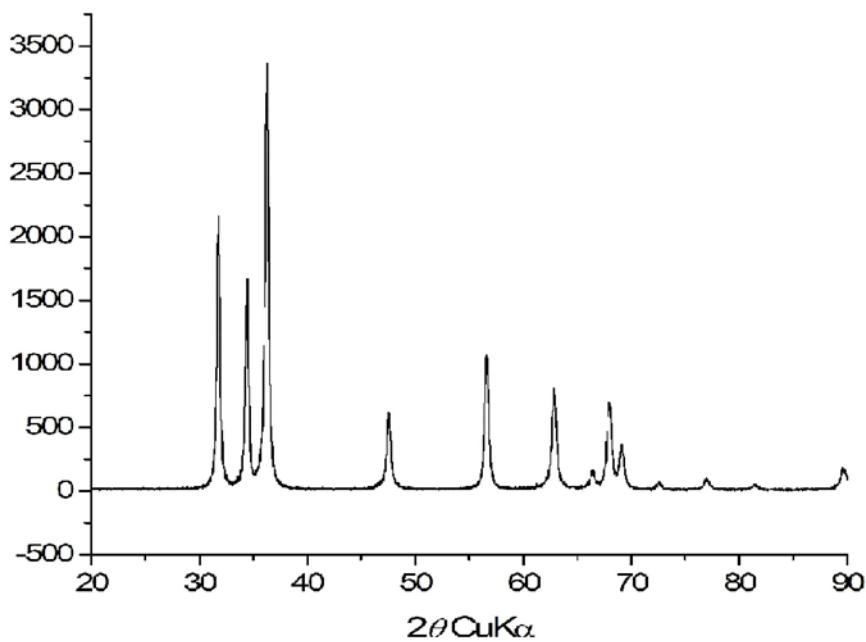


Figura 37 - Espectro de XRD para as nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório.

### 3.3.2. Caracterização superficial do tecido de poliamida com e sem tratamento plasmático

Em amostras de poliamida 6.6 com 58 g/m<sup>2</sup> foi feita a análise de superfície em amostras tratadas com e sem tratamento plasmático DBD.

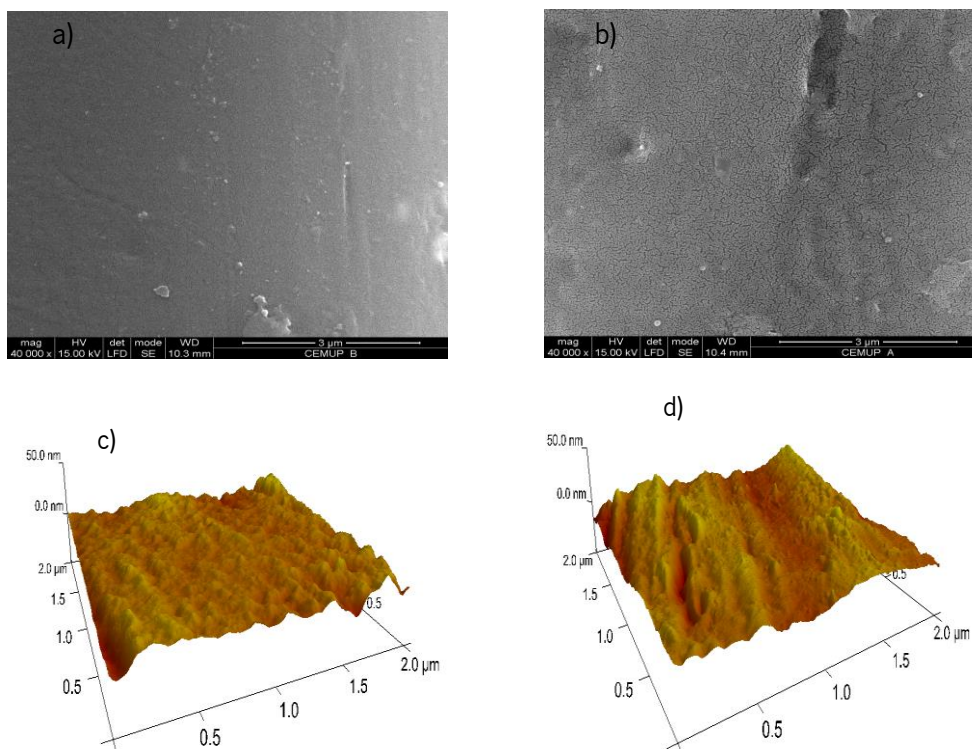


Figura 38 - Micrografias de SEM e AFM de poliamida 6.6 (a, c) antes (b, d) depois do tratamento DBD. (Carneiro et al. 2010)

Na figura 38 é possível ver a superfície do substrato de poliamida antes e após tratamento com descarga plasmática e verifica-se que efetivamente o tratamento DBD aumenta a rugosidade superficial do substrato.

Os resultados obtidos por XPS também dão informação sobre a alteração na composição química à superfície que acompanha o tratamento plasmático. Esta análise elemental é de tipo de estado atômico através do método da separação de onda, estando os resultados resumidos na tabela 5.

Tabela 5 - Composição atômica (At%) e razões atômicas determinadas para PA tratada e não tratada com DBD

Amostra	At %			Razão atômica	
	C	O	N	N/C	O/C
PA sem DBD	74.67	17.75	7.58	0.10	0.24
PA com DBD	70.25	19.83	9.92	0.14	0.28

A tabela 5 mostra que o tratamento de DBD altera significativamente a composição química superficial. Este tratamento aumenta a intensidade de  $O_{1s}$  e  $N_{1s}$  à superfície. Depois de tratar as amostras com DBD as razões atômicas  $O_{1s}/C_{1s}$  e  $N_{1s}/C_{1s}$  aumentam de 0,24 para 0,28 e 0,10 para 0,14 respetivamente. A mudança pode ser explicada pela incorporação de átomos de oxigénio e azoto provenientes do ar, na superfície da poliamida durante o tratamento DBD.

### 3.3.3. Hidrofilidade da PA 6.6 com e sem tratamento DBD

Para testar se a hidrofilidade conseguida com o tratamento DBD é permanente ou se, pelo contrário, o efeito da descarga plasmática diminui com lavagens, simulando o processamento industrial em molhado e também o uso doméstico, fizeram-se leituras de ângulo de contacto de água no material de poliamida com  $58 \text{ g/m}^2$ , antes e depois das lavagens, em amostras com e sem DBD.

Tabela 6 - Resultado da leitura do ângulo de contacto em água para as amostras de PA  $58 \text{ g/m}^2$ .

Amostras	Ângulo de contacto em água (°)
PA sem DBD	89,0
PA com DBD	< 20
PA com DBD com 5 ciclos de lavagem	< 20

Verificou-se que a hidrofilidade se mantém durante as lavagens testadas. O tratamento de DBD altera fortemente as fibras de PA 6.6 com rugosidade avaliada por SEM e AFM, assim como modificações químicas oxidativas que afetam a hidrofilidade. Estas modificações são permanentes, resistindo intactas a 5 ciclos de lavagem.



### 3.3.4. Durabilidade do revestimento da PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA

Foi também testada a resistência à lavagem do nanoacabamento, aumentando o número de ciclos de lavagem, na amostra de poliamida com 58 g/m<sup>2</sup> com nanocompósito 0,5% de ZnO-PMMA. Os resultados estão resumidos na figura 39, tendo sido calculada a variação percentual do ângulo de contacto à medida que o número de ciclos aumentava.

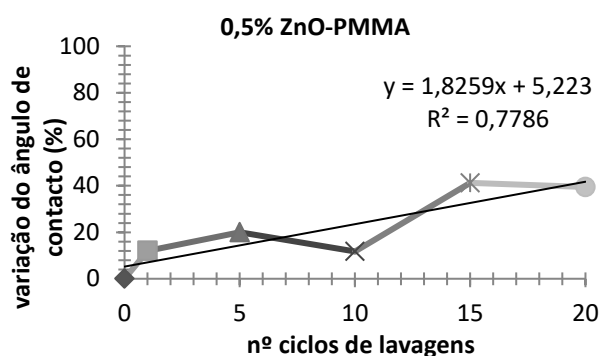


Figura 39 - Variação percentual do ângulo de contacto com o número de ciclos de lavagens (ângulo inicial de 127°).

O ângulo de contacto da fibra sintética revestida com o nanocompósito de ZnO-PMMA mantém-se praticamente inalterável durante 10 ciclos de lavagem, um resultado que indica a não deterioração das ligações entre o nanocompósito e a fibra para este esforço de uso. A resistência à lavagem foi avaliada depois 15 e 20 ciclos de lavagem, indicando uma diminuição de hidrofobação de cerca de 40% do ângulo de contacto inicial de 127° e por isso o limite de durabilidade, com alteração pouco significativa, é de 10 lavagens.

### 3.3.5. Recobrimento da PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA com diferentes concentrações de nanopartículas.

Com a finalidade de verificar se a funcionalidade de auto-limpeza se poderia atribuir ao material de poliamida recoberto com o nanocompósito de ZnO-PMMA e também para analisar em que medida as nanopartículas se encontram imersas na matriz, fizeram-se imagens SEM em diferentes situações (figura 40) É possível aumentar a rugosidade à superfície pela introdução de

nanopartículas, neste caso de ZnO, sintetizado em laboratório, assim contribuindo para a funcionalidade de auto-limpeza, quando em associação com superhidrofobação superficial.

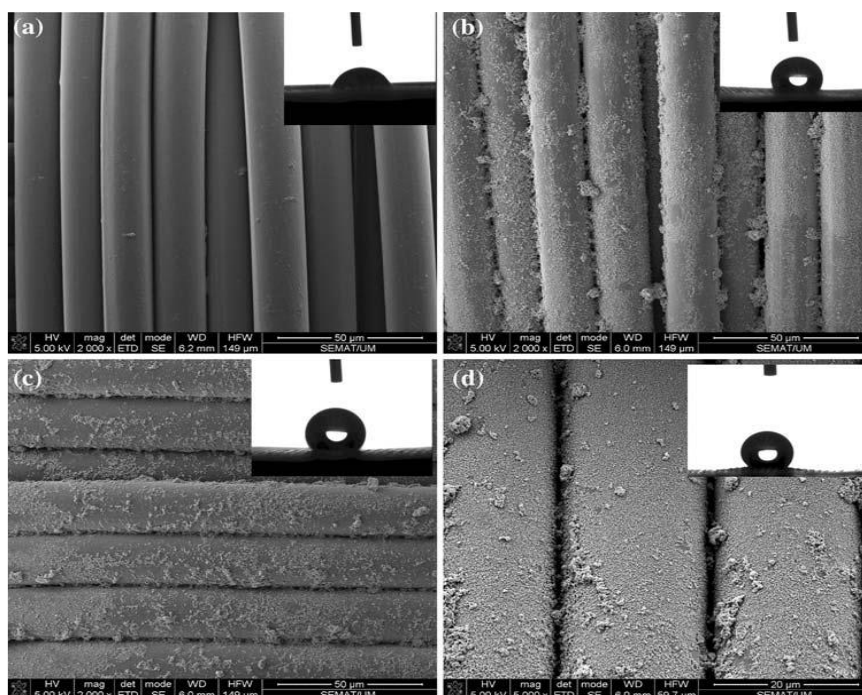


Figura 40 - a) Micrografias de SEM de PA 6.6 com 58 g/m<sup>2</sup> sem nanopartículas; Imagens de SEM da PA 6.6 com b) 0,1% ZnO-PMMA, c) 0,5% ZnO-PMMA, d) 1% ZnO-PMMA.

É visível o aumento da rugosidade pelas imagens na figura 40 assim como pelo ângulo de contacto no canto superior direito de cada imagem, onde se pode constatar uma hidrofobação da superfície pelo aumento desse ângulo. As imagens revelam ainda uma boa cobertura das nanopartículas pelo polímero de PMMA, facto que é essencial para a durabilidade do efeito funcional.

### 3.3.6. Avaliação da proteção UV em PA 6.6 com nanocompósito ZnO-PMMA e diferentes concentrações de nanopartículas

Os resultados de transmissão das radiações UV através das amostras preparadas com diferentes nanocompósitos estão incluídos na tabela 7, e conclui-se que para maiores concentrações de nanopartículas de ZnO no nanocompósito, maior é a proteção UV conseguida.

Tabela 7 - Transmissão UV (%) para tecido de PA 58g/m<sup>2</sup> com ZnO-PMMA

Nanometer range	PA	PA com PMMA com 1% ZnO	PA com PMMA com 0,5% ZnO	PA com PMMA com 0,1% ZnO
UV-A (315-340 nm)	27,4	7,2	10,4	13,8
UV-B (280-315 nm)	13,8	5,0	6,1	7,9

Os nanocompósitos de ZnO-PMMA quando usados como acabamento funcional em tecidos de PA 6.6 contribuem efetivamente para a hidrofobação e proteção UV em tecidos. A aplicação de diferentes concentrações de ZnO nos nanocompósitos com matriz de PMMA fornece um acabamento bem distribuído na superfície das fibras de PA 6.6.

### 3.3.7. Testes de proteção UV em substratos de PA com diferente massa por unidade de superfície

A fim de avaliar a influência do peso do substrato no comportamento do nanocompósito foi variada a massa por unidade de superfície do tecido de poliamida. No tecido mais grosso (155 g/m<sup>2</sup>) foram usadas três concentrações diferentes de nanopartículas de ZnO sintetizadas em laboratório: 0,1; 0,3 e 0,5%. No tecido mais fino (58 g/m<sup>2</sup>) foram usadas duas concentrações diferentes 0,1 e 1 % sendo testadas quatro nanopartículas diferentes: ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>.

A resistência à lavagem da proteção UV dada pelo nanoacabamento na poliamida 6.6 com 155 g/m<sup>2</sup>, com e sem tratamento DBD está representada na figura 41 com valores no anexo I. A proteção UV obtida pelo nanocompósito ZnO-PMMA na poliamida não é afetada pelas primeiras 5 lavagens e melhor comportamento é ainda obtido quando o tecido tem pré-tratamento de DBD.

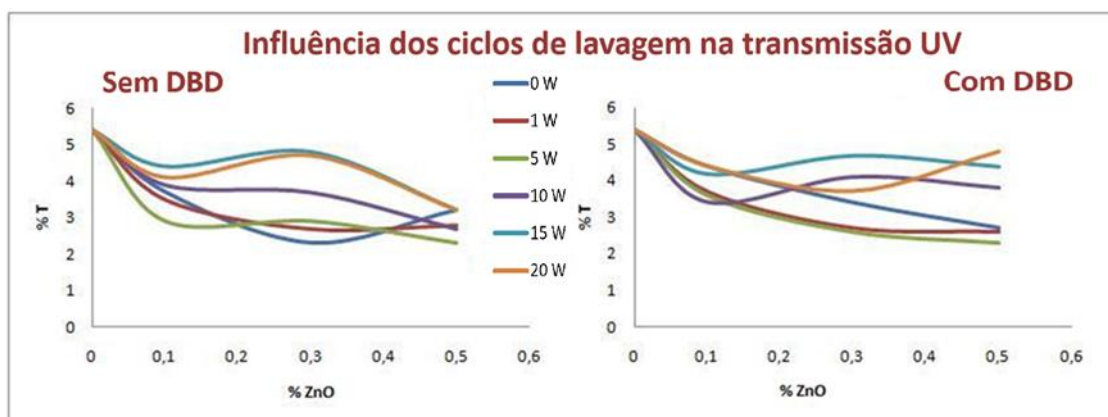


Figura 41 - Influência do número de ciclos de lavagem na % de transmissão UV medida a 400 nm para tecido de PA 6.6 com 155 g/m<sup>2</sup>, com e sem tratamento DBD.

A funcionalidade torna-se menos efetiva para mais de 10 ciclos de lavagem (curvas 10w, 15w, 20w, correspondentes a 10, 15 e 20 ciclos de lavagem, em correspondência com os resultados obtidos na avaliação do ângulo de contato.

Quando se trata tecido de poliamida mais leve ( $58 \text{ g/m}^2$ ) com os diferentes nanocompósitos de PMMA, os resultados revelam que a proteção UV é assegurada até pelo menos 11 lavagens em todos os casos. (Figura 42 e valores tabelados no anexo II)

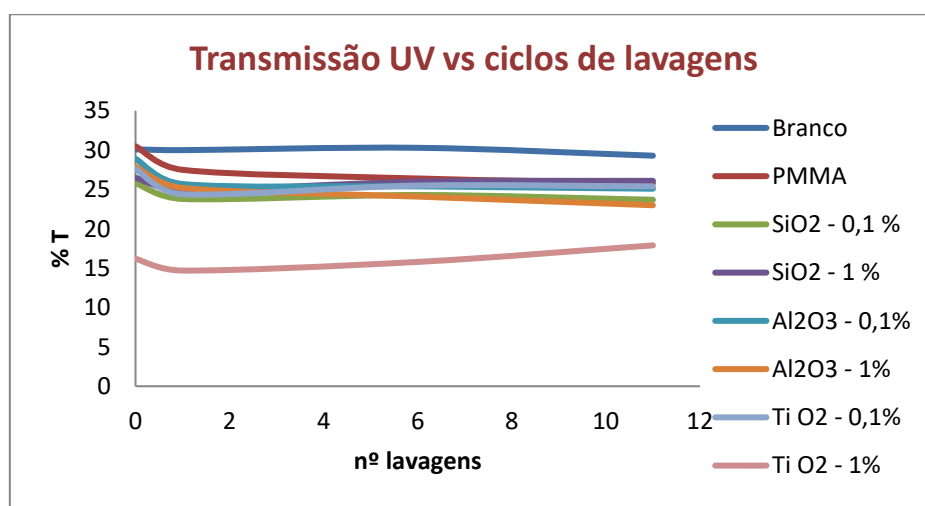


Figura 42 - Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos, sobre tecido de PA  $58 \text{ g/m}^2$  com o número de ciclos de lavagem.

A melhor proteção é obtida para nanocompósito  $\text{TiO}_2$  (1%)-PMMA, embora se note um decréscimo de proteção com o número de lavagens.

### 3.3.8. Influência dos ciclos de abrasão na proteção UV em substrato de PA revestido com nanocompósito de PMMA e diferentes tipos de nanopartículas

A avaliação da durabilidade da proteção UV foi feita em tecido de PA ( $58 \text{ g/m}^2$ ) quando revestido com nanocompósito de PMMA e incluindo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Os resultados estão compilados na figura 43 e no anexo III e aqui também se confirma que o  $\text{TiO}_2$  (1%)-PMMA é mais durável. Não se nota nenhum efeito negativo da abrasão até aos 1500 ciclos. O decréscimo na transmissão UV nos primeiros 500 ciclos é comum a todas as amostras e pode ser explicado pelos efeitos da compressão do tecido que este sofre no início do teste, aumentando um efeito de escudo à radiação UV, conferido pela própria estrutura do tecido.

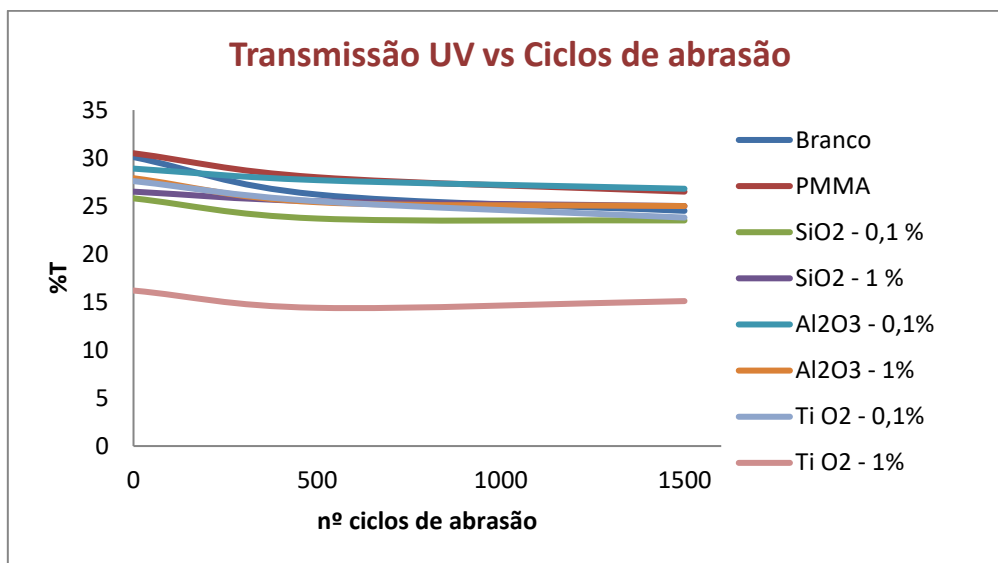


Figura 43 - Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos em tecido PA 6.6 (58 g/m<sup>2</sup>), com ciclos de abrasão.

### 3.3.9. A proteção UV em substrato de PA revestido com nanocompósito de PMMA com diferentes teores de nanopartículas

A eficiência da proteção UV dada pelo revestimento sobre a fibra foi calculada em relação ao substrato original, tendo sido testado o tecido com 155 g/m<sup>2</sup> revestido com ZnO-PMMA. (Anexo IV)

A eficiência é geralmente mais alta para maiores concentrações de nanopartículas de ZnO no nanocompósito com matriz de PMMA, quando comparado com tecido não tratado. O comportamento linear, no caso de tratamento plasmático é justificado pela melhor homogeneidade do acabamento quando o substrato é preliminarmente preparado com descarga plasmática.

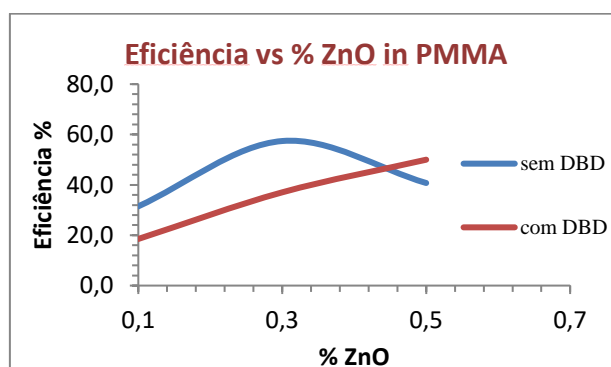


Figura 44 - Eficiência da proteção UV com a aplicação do nanocompósito ZnO-PMMA em tecido de poliamida 6.6 com 155 g/m<sup>2</sup>.

Deste conjunto de resultados avalia-se um alto nível de proteção UV em tecido de P.A. 6.6 usando nanocompósitos poliméricos ZnO-PMMA e TiO<sub>2</sub>-PMMA. Para os nanocompósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PMMA e SiO<sub>2</sub>-PMMA o efeito não é tão pronunciado.

O aumento de funcionalidade de proteção UV é geralmente mais alto para maiores concentrações de nanopartículas na matriz de PMMA e em tecidos mais finos

A proteção UV é eventualmente mais uniforme e também mais resistente à lavagem em tecidos com pré-tratamento de DBD.

A durabilidade da proteção UV com ZnO-PMMA mantém-se até 10 ciclos de lavagens tornando-se menos efetiva para mais de 10 ciclos de lavagens.

A durabilidade da proteção UV dada pelas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em PMMA é boa tendo em conta os fatores de uso como a abrasão e as lavagens.

### 3.2.10. Testes de adesão do PMMA em solvente de acetona e clorofórmio em algodão e PA

No sentido de conseguir alterar o solvente usado na dissolução do PMMA uma vez que não é solúvel em água e que o procedimento usado descrito em 3.2.2 refere o uso do tolueno, sendo este altamente inflamável, tóxico e com odor intenso e desagradável. Procedeu-se então à dissolução do PMMA em acetona e clorofórmio e fez-se um grupo de testes descritos na tabela 8.

Tabela 8 - Resumo das condições e observações dos testes de adesão do PMMA.

Nome	Amostra	Condições de preparação solução	Condições aplicação da solução no tecido	Observações
Branco CO	Algodão lavado	Não tem	Lavado com água destilada	
CO 1	CO 5g PMMA/ 100ml acetona	Colocada no ultra-som para dissolver	No foulard com velocidade e pressão máximas	Não dissolve todo em 3h. No dia seguinte, deixando repousar, está límpida. Solução com aspeto pegajoso
CO 2	CO 2,5g PMMA/50ml acetona	Colocada no agitador magnético	No <i>foulard</i> com velocidade e pressão máximas	Dissolve todo em 3h. No dia seguinte, deixando repousar, está límpida. Solução com aspeto pegajoso, mas límpida
CO 3	CO 5% PMMA/ 100ml clorofórmio	Colocada no agitador magnético	No <i>foulard</i> com velocidade e pressão máximas	Dissolução boa. Solução transparente em +/- 20 min.

PA branco	PA 6.6/6 lavado	Não tem	Lavado com água destilada	
PA 1	PA 5% PMMA/ 100ml acetona	Colocada no agitador magnético	No <i>foulard</i> com velocidade e pressão máximas	Dissolve todo em 3h. No dia seguinte, deixando repousar, está límpida. Solução com aspecto pegajoso, mas límpida
PA 2	PA 5% PMMA/ 100ml clorofórmio	Colocada no agitador magnético	No <i>foulard</i> com velocidade e pressão máximas	Dissolve todo em 3h. No dia seguinte, deixando repousar, está límpida. Solução com aspeto pegajoso, mas límpida

Com as amostras secas mediu-se o ângulo de contato com três solventes diferentes, água, glicerol e polietilenoglicol, a fim de calcular o trabalho de adesão das amostras obtidas. O trabalho de adesão ( $W_a$ ) foi calculado recorrendo à equação de Young-Dupree:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_1 \cos \theta = \gamma_1(1 + \cos \theta)$$

Onde:

$\gamma_{\text{total}}$  – Energia de superfície total

$\gamma_{\text{polar}}$  – Energia de superfície polar

$\gamma_{\text{dispersiva}}$  – Energia de superfície dispersiva

Tabela 9 - Resultados de ângulo de contacto para as amostras com PMMA, com três solventes diferentes.

Amostra	$\theta_{\text{água}}$ (°)	$\theta$ (rad)	$\theta_{\text{glicerol}}$ (°)	$\theta_{\text{PEG}}$ (°)	$\gamma_{\text{total}}$	$\gamma_{\text{polar}}$	$\gamma_{\text{dispersiva}}$	$W_{\text{adesão}}$ (mj/m <sup>2</sup> )
Branco CO	9,4	0,16	103,1	33,9	114,42	113,26	1,15	144,62
CO 1	158,6	2,77	129,4	47,2	10,50	0,50	10,00	5,02
CO 2	144,5	2,52	123,5	50,0	15,92	0,00	15,92	13,53
CO 3	166,4	2,90	133,8	49,4	10,50	0,50	10,00	2,04
PA branco	102,3	1,79	116,5	61,0	17,41	3,63	13,78	57,29
PA 1	118,9	2,08	108,5	54,7	20,50	0,50	20,00	37,62
PA 2	152,4	2,66	131,8	87,3	10,30	0,00	10,30	8,28

Verificou-se que a melhor adesão se dá para as amostras de algodão e poliamida sem PMMA, e como é expectável o valor obtido para o algodão é superior ao da poliamida. Todas as outras amostras tratadas com PMMA apresentam um trabalho de adesão muito baixo.

Visualmente também foi possível observar que as amostras eram muito duras, quase plásticas e com toque têxtil muito alterado, não sendo uma boa alternativa ao tolueno que evaporava e o toque não era alterado. Verificou-se também que o resto de solução no gobelé tanto de PMMA com clorofórmio como com acetona formava filmes transparentes como se evidencia na imagem.

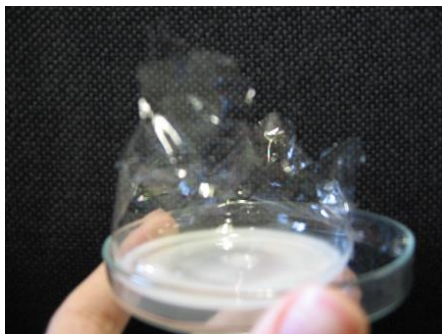


Figura 45 - Exemplo de filme formado pelas soluções de PMMA em acetona ou PMMA em clorofórmio.

Estes filmes poderiam ser algum composto que se formava entre os solventes e o PMMA e ao recobrir os tecidos lhes alterava totalmente o aspeto e toque das amostras de poliamida e algodão.

Foi então concluída a impossibilidade de encontrar uma forma de produção da matriz que permitisse uma adesão entre o PMMA produzido com soluções menos poluentes que o tolueno e os tecidos de algodão e poliamida.

### 3.3.11. Otimização da dosagem DBD a usar no substrato de algodão

Para saber a dosagem mais eficiente a aplicar com o tratamento DBD, no caso do tecido de algodão selecionado, foi feito o teste de capilaridade (*wicking* horizontal) para se ajustar a dosagem ótima do tratamento plasmático à hidrofiliidade máxima do substrato.

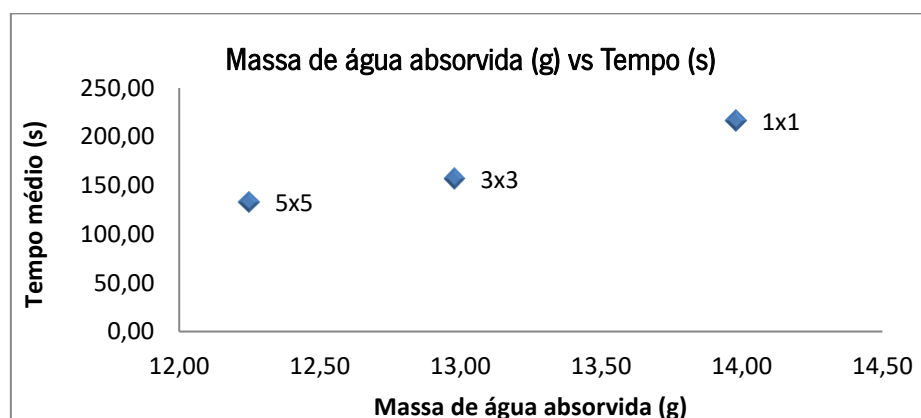


Figura 46 - Tempo de absorção e massa de água absorvida para testar as dosagens de DBD (5x5, 3x3, 1x1).

A descarga plasmática é feita no tecido de algodão à velocidade de 2.5 m/min, com potência de 1000 watt, e 5x5 passagens de cada lado de forma que a descarga de DBD possa



fornece o máximo de absorção de água no tempo mínimo. A dosagem plasmática escolhida foi a de 3200 W.min.m<sup>2</sup>, de cada lado do tecido, de acordo com os resultados do carácter hidrofílico do tecido avaliado pelo teste de capilaridade horizontal, de modo a otimizar os resultados de hidrofilição da superfície do tecido. (figura 46)

A morfologia e composição química da superfície do algodão são alteradas com a criação de porosidade e rugosidade assim como a quantidade de oxigénio o que sugere um mecanismo de oxidação e uma polaridade maior. (Carneiro et al. 2005)

### 3.3.12. Análise de FTIR do PNIPAM e do nanocompósito ZnO-PNIPAM

Apresenta-se na figura 47 o espectro de FTIR para o nanocompósito ZnO-PNIPAM. Este espectro apresenta as seguintes bandas 1086, 1640, 1540 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao *stretching* C=O da amina secundária e ao *stretching* N-H da amida secundária do PNIPAM.

A banda de absorção característica é atribuída ao *stretching* assimétrico do C-N-C ao 1130-1191 cm<sup>-1</sup>.

As vibrações características do grupo OH na superfície do ZnO a 1024 cm<sup>-1</sup> e 3450 cm<sup>-1</sup> também são observadas.

A existência de grupos OH é importante para as modificações das nanopartículas de ZnO na superfície do PNIPAM e, portanto, para a sua dispersão e estabilização no nanocompósito.

Considera-se comprovado que o método de produção do nanocompósito de ZnO-PNIPAM é adequado para obter um produto de acabamento homogéneo.

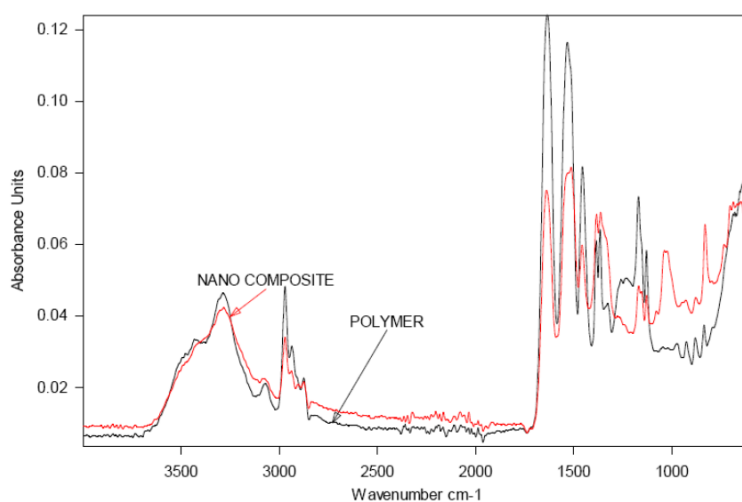


Figura 47 - Espectro de FTIR do polímero PNIPAM e do nanocompósito ZnO-PNIPAM.

### 3.3.13. Morfologia das nanopartículas de ZnO e dos nanocompósitos de ZnO-PNIPAM

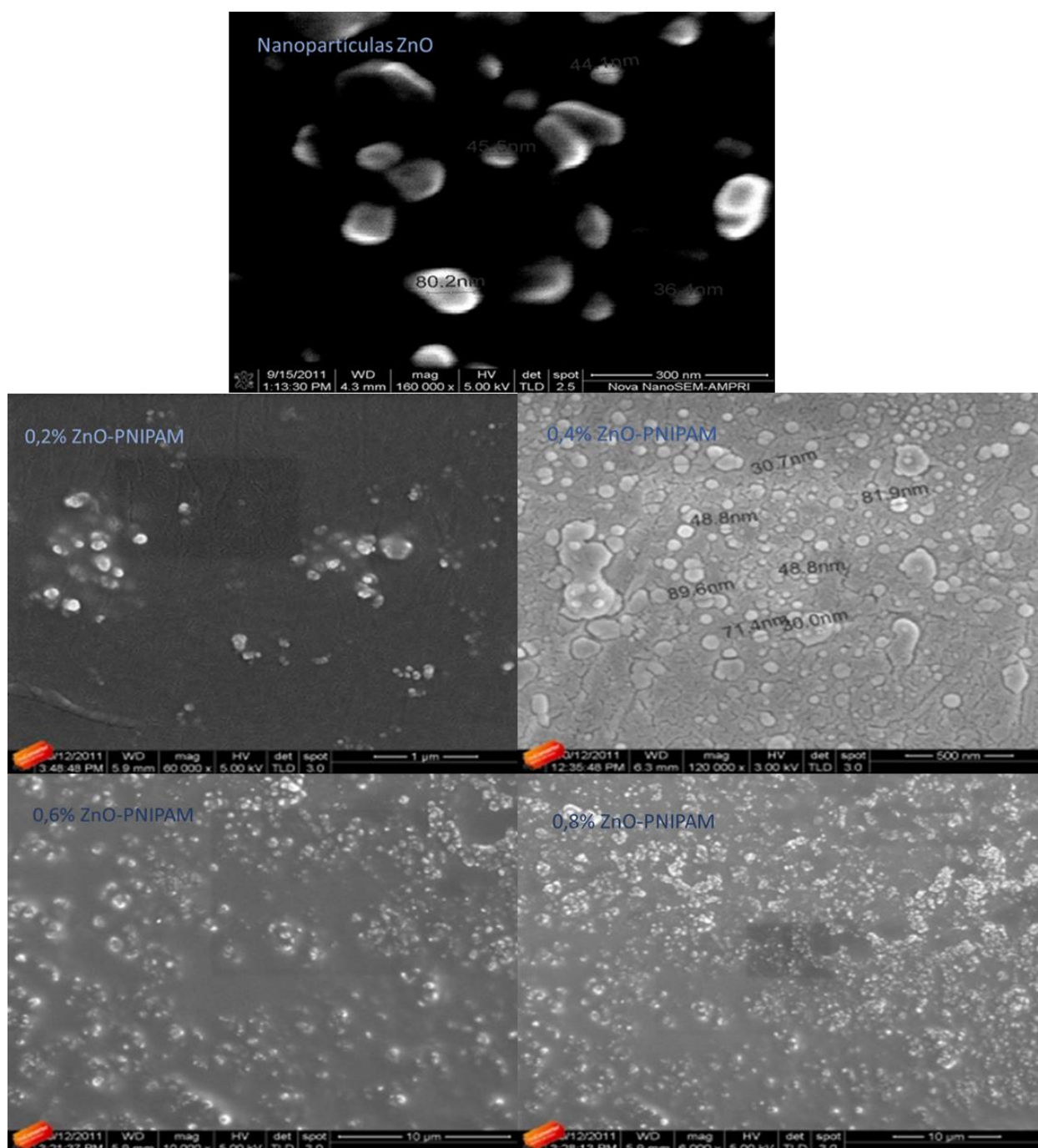


Figura 48 – Micrografias de SEM das nanopartículas em solução, e dos nanocompósitos de ZnO-PNIPAM em tecido de CO com as concentrações de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8% de ZnO.

Na análise das imagens obtidas das nanopartículas obtidas por SEM é possível observar a forma quadrada das nanopartículas em solução e não aglomeradas.

Nas imagens em tecido de algodão é notório um efeito de concentração das nanopartículas de ZnO no nanocompósito, embebidas na matriz polimérica de PNIPAM. Observa-se uma boa distribuição, embora o efeito da concentração implique um certo grau de agregação.

### 3.3.14. Resultados de grau de branco para substrato de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM

Mediu-se o grau de branco para todas as amostras de algodão com nanocompósito de ZnO-PNIPAM com e sem DBD e para as amostras controle.

Embora se verifique alguma variação, não é significativa para se considerar importante num produto final. (tabela 10), sendo que as diferenças possam ser atribuídas a não homogeneidade total do acabamento, que se verifica mais efetiva nas amostras com DBD.

Tabela 10 - Grau de branco dos substratos de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com e sem DBD e respectivas amostras controle

Amostras	Graus Berger
Branco	68,7
PNIPAM	68,2
PNIPAM + DBD	69,2
0,2% ZnO	68,0
0,4% ZnO	66,9
0,6% ZnO	65,6
0,8% ZnO	69,9
0,2% ZnO + DBD	68,7
0,4% ZnO + DBD	68,2
0,6% ZnO + DBD	69,1
0,8% ZnO + DBD	68,4

### 3.3.15. Caracterização térmica do nanocompósito ZnO-PNIPAM

Uma vez que as espécies inorgânicas têm boa estabilidade térmica, geralmente a introdução de compostos inorgânicos em compósitos com materiais orgânicos pode melhorar a sua estabilidade térmica. Sendo assim o aumento da estabilidade térmica foi atribuído à elevada estabilidade térmica do ZnO e à boa integração/dispersão das nanopartículas de ZnO no polímero matriz. É também de notar que o ZnO-PNIPAM se decompõe a 340-380°C e o PNIPAM sozinho se decompõe a 300°C. (Sur et al. 2003)

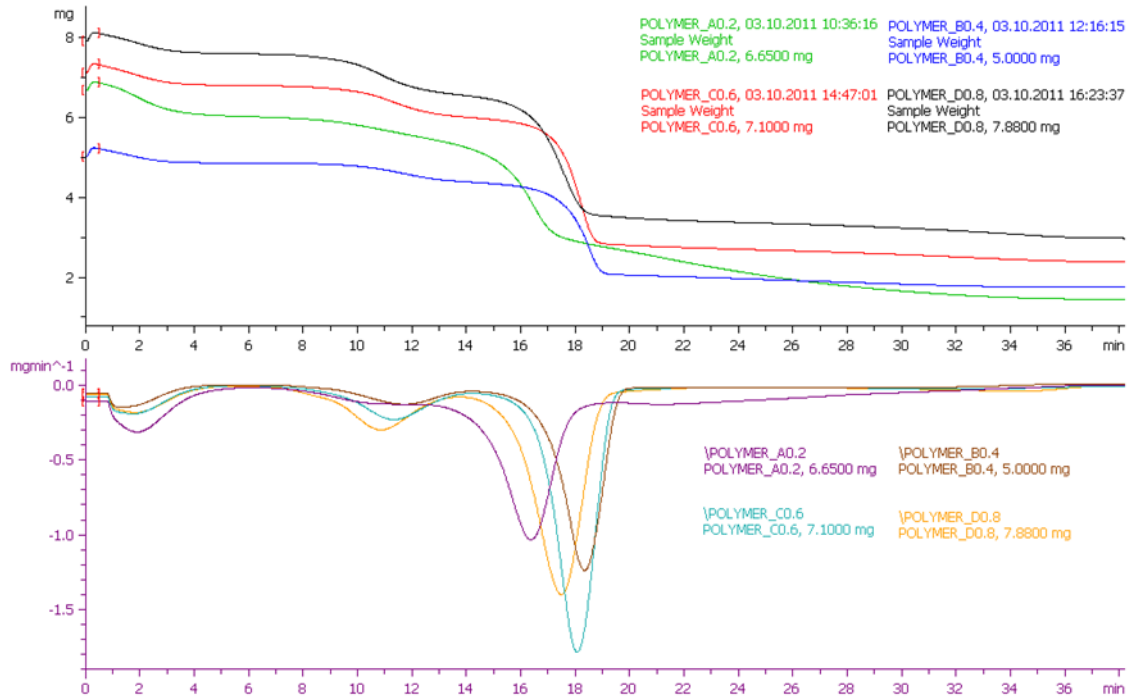


Figura 49 - Análise térmica do nanocompósito ZnO-PNIPAM com 0,2, 0,4, 0,6, e 0,8% de ZnO em tecido de CO.

### 3.3.16. Distribuição do tamanho das partículas de ZnO em PNIPAM

Verificou-se que existe uma baixa distribuição de tamanhos das nanopartículas. O Z-médio para o tamanho de partícula e o índice de polidispersividade (PDI) correspondente são: 716.7 nm (PDI = 0.741), 863.9 nm (PDI = 0.909), 980.2 nm (PDI = 0.946) e 1067 nm (PDI = 0.987) para 0.2%, 0.4 %, 0.6% e 0.8 % ZnO respetivamente.

Existe um ligeiro aumento do índice de polispersividade para a amostra com 0,8% ZnO, provavelmente devido a uma aglomeração das nanopartículas. Estes resultados estão de acordo com as observações de SEM.

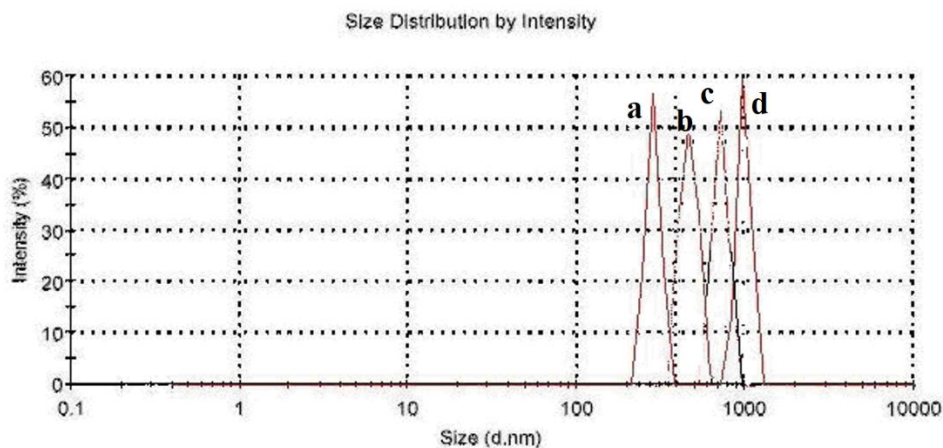


Figura 50 – Distribuição típica de tamanhos do nanocompósito com 0,2 (a), 0,4 (b), 0,6 (c) e 0,8% (d) de ZnO em PNIPAM.

### 3.3.17. Análise do Potencial Zeta no nanocompósito ZnO-PNIPAM

A carga -ve é atribuída ao PNIPAM. No entanto, a variação da carga -ve superficial das nanopartículas ilustra que o PNIPAM foi absorvido na superfície das nanopartículas de ZnO, sendo que o potencial zeta é muitas vezes usado como um índice da magnitude de integração eletrostática entre as nanopartículas e a matriz polimérica e assim é uma medição útil para encontrar a interação entre o PNIPAM e as nanopartículas de ZnO. O valor do potencial zeta indica como o PNIPAM é absorvido nas nanopartículas de ZnO, fornecendo carga à superfície das nanopartículas e fornecendo uma estabilidade em solução moderada.

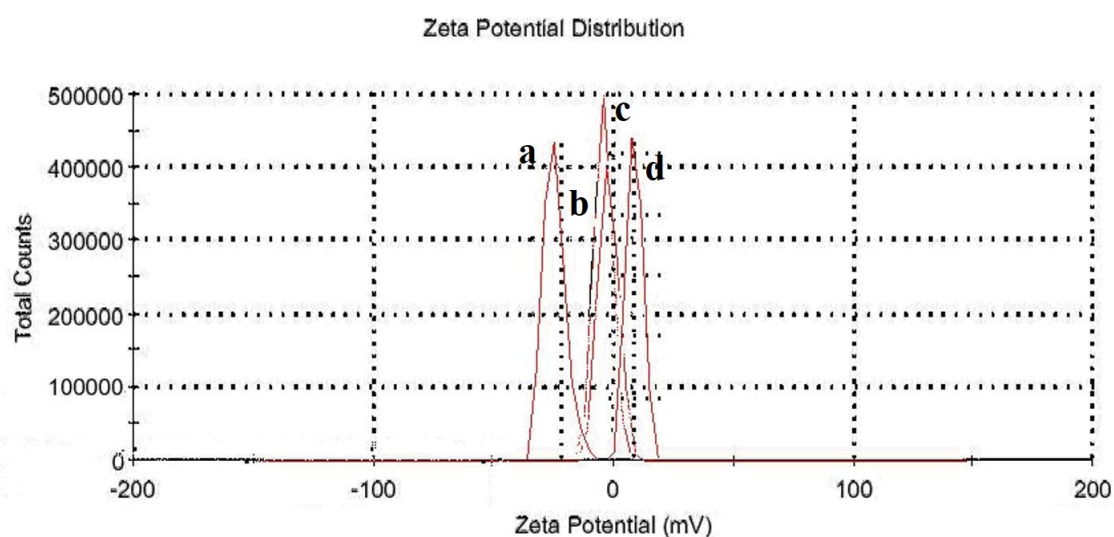


Figura 51 - Potencial Zeta para os nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com 0.2 (a), 0.4 (b), 0.6 (c) e 0.8% (d) de nanopartículas de ZnO.

A caracterização química, morfológica, térmica, de tamanho e de carga elétrica das nanopartículas e do nanocompósito ZnO-PNIPAM levam à confirmação, pelos estudos de FTIR, que a cadeia das moléculas poliméricas está ancorada na superfície das nanopartículas de ZnO. A adsorção de polímeros na superfície das nanopartículas deriva da formação das ligações de hidrogénio a partir de efeitos hidrofóbicos dos substituintes dos átomos de N. Estes grupos hidrofóbicos podem arrastar as moléculas de H<sub>2</sub>O substituindo as moléculas de polímero adsorvido e marcadamente melhorar a dispersão das nanopartículas do ZnO no polímero. O presente estudo mostra que a interface química que liga as nanopartículas de ZnO às cadeias do polímero previne a aglomeração das nanopartículas fazendo a sua distribuição mais homogénea na matriz como está evidenciado na análise de SEM.

A interação interfacial melhorada entre as partículas e o polímero melhorou as propriedades térmicas do nanocompósito, em relação aos seus elementos individuais.

O tamanho médio das partículas da dispersão aumenta com o aumento do conteúdo de nanopartículas de ZnO no nanocompósito. Os resultados são consistentes com as observações por SEM. O valor de potencial de Zeta mostra como o PNIPAM pode revestir as nanopartículas de ZnO e fornecer carga negativa –ve à superfície das nanopartículas.

### 3.3.18. Inchamento e dependência com o pH em algodão revestido com ZnO-PNIPAM

De forma a determinar a resposta ao pH, do tecido de algodão com o nanocompósito responsivo incorporado, foram medidas as propriedades de inchamento (*swelling*) usando o método gravimétrico em todas as amostras, incluindo sem nanocompósitos, com e sem descarga plasmática.

O tratamento de DBD faz com o tecido se torne mais hidrofílico, daí aumentarem ligeiramente as propriedades de inchamento depois da descarga DBD.

Apresentam-se seguidamente os resultados da resposta de inchamento para pH variável em função da descarga plasmática (figuras 52, 53 e anexo V), e em função da presença de diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO no nanocompósito.

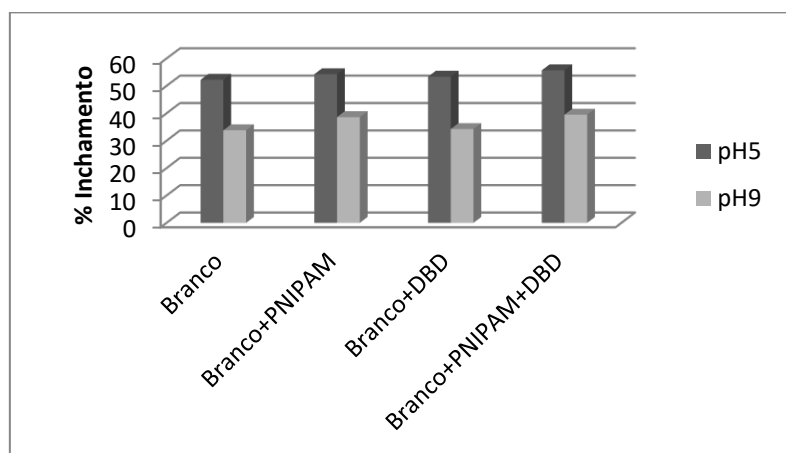


Figura 52 - Resultados de inchamento com e sem DBD nas amostras controlo.

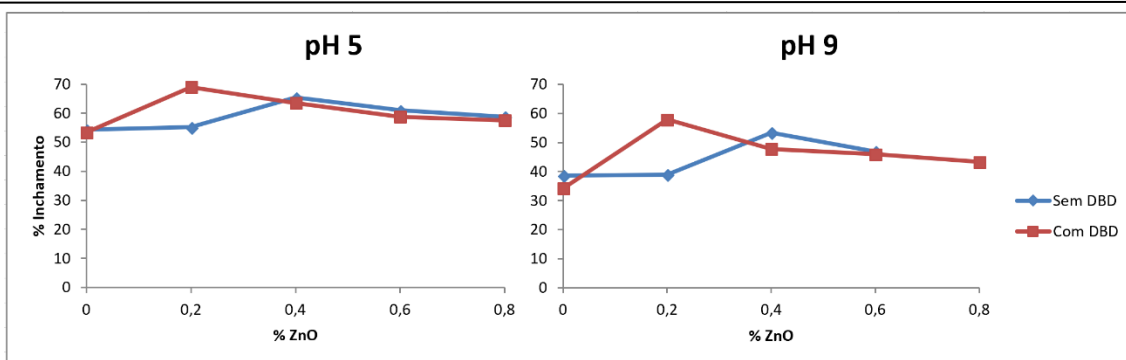


Figura 53 - Resultados de inchamento para amostras com e sem DBD e com nanocompósito ZnO-PNIPAM

A incorporação dos nanocompósitos de PNIPAM no tecido causou mudanças significativas no comportamento de inchamento. Em termos de diferenças no comportamento de inchamento entre pH ácido e alcalino, os resultados apresentam uma configuração equivalente, sendo mais significativos em meio ácido para nanocompósitos de PNIPAM em tecido de algodão. O inchamento aumentou em meio ácido e também em meio alcalino, o que era o comportamento esperado que é atribuído à responsividade ao pH apresentada pelo PNIPAM. O efeito de inchamento aumenta após a aplicação dos nanocompósitos de ZnO-PNIPAM e apresenta um aumento com a percentagem de nanopartículas de ZnO nos compósitos de PNIPAM.

### 3.3.19. Influência da humidade absorvida pelo algodão com a humidade relativa

Como esperado, a concentração de humidade no ar é a força motriz para a absorção de humidade por parte dos materiais têxteis, pelo que a humidade absorvida (R) aumenta com o aumento da humidade relativa (RH).

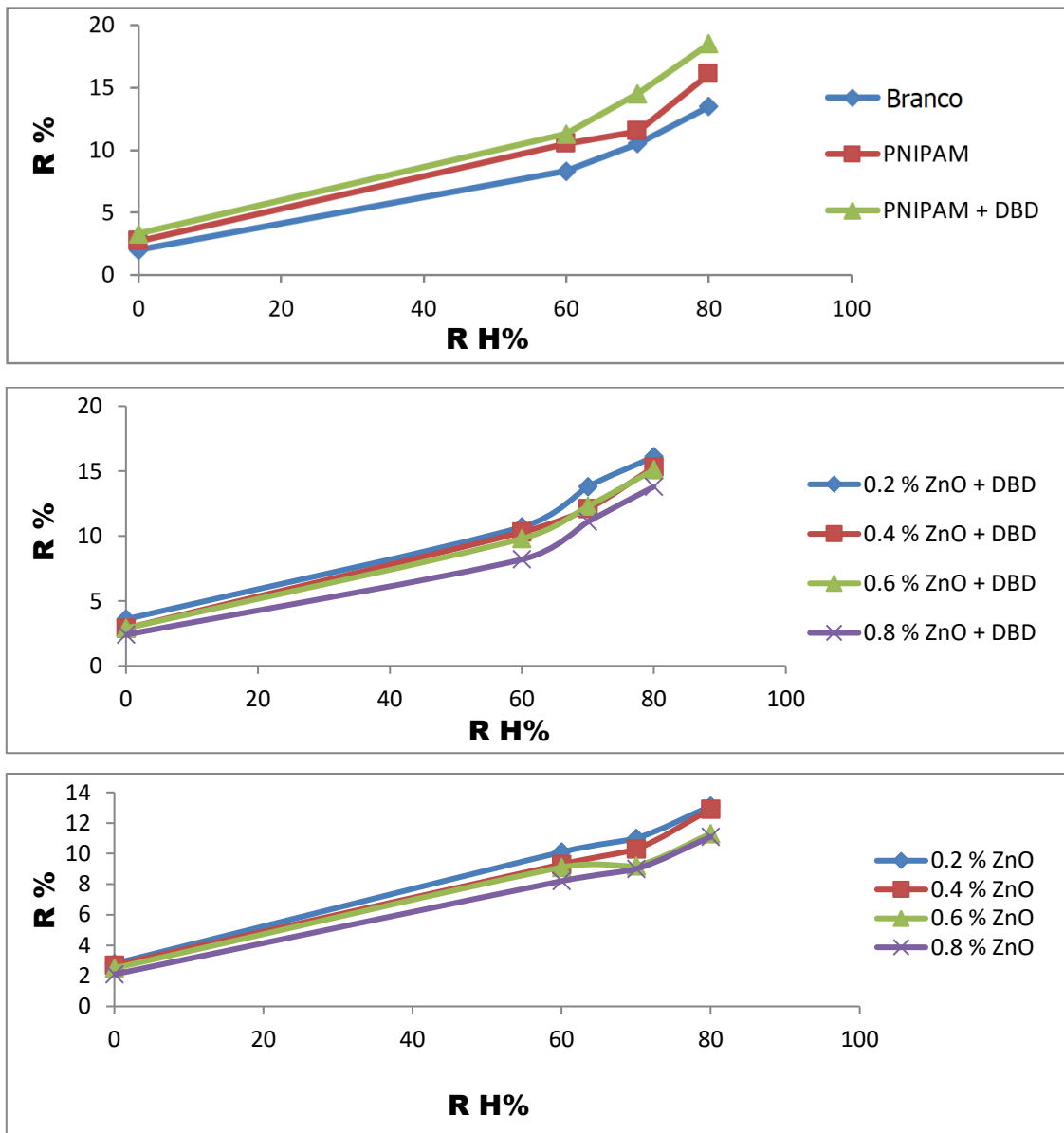


Figura 54 – Humidade (%) nos tecidos com e sem DBD com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM. (valores no anexoVI)

Quando o nanocompósito de PNIPAM é incorporado num tecido tratado de algodão com DBD, a humidade absorvida é ligeiramente aumentada ou fica com valor similar quando comparada com as amostras correspondentes de controlo para baixos valores de humidade relativa, excetuando para valores superiores de RH onde se nota um aumento considerável. Este facto é expectável pois o algodão já tem, por si, a capacidade de absorção maximizada pelo tratamento plasmático.

Quando o tecido seco de algodão é incorporado com nanocompósito ZnO-PNIPAM e sujeito a um ambiente com humidade, tanto a fibra como o sistema polimérico absorvem humidade a uma escala que depende de vários fatores físicos, sendo inicialmente a competição entre a fibra e o sistema polimérico os fatores mais importantes. Consequentemente o nanocompósito



---

polimérico tem um papel preferencial na absorção de humidade, com uma especial referência à baixa cristalinidade do polímero no tecido. (Jocic D et al, 2009)

A partir dos estudos de inchamento e de absorção de humidade foi possível concluir que a incorporação do nanocompósito de ZnO-PNIPAM no tecido de algodão induz um comportamento muito interessante como resposta ao pH e à humidade. Estes resultados provam que o conceito de nanoacabamento funcional do tecido com PNIPAM/ZnO podem levar ao desenvolvimento de um novo tipo de material com características muito atrativas de responsividade aos estímulos ambientais.

### **3.3.20. Propriedades mecânicas de tração do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD**

As propriedades mecânicas de tração do tecido de algodão quando submetido a descarga plasmática e revestido com nanocompósito de ZnO-PNIPAM estão resumidas nas figuras 55, 56 e 57 com valores no anexo VII. Existe uma diferença significativa entre a teia e a trama, o que é explicado pelas características distintas dos fios empregues nas duas direções, mas é muito evidente que a configuração das relações entre os vários fatores analisados é semelhante. É manifestamente evidente o efeito do tratamento por plasma DBD e da concentração das nanopartículas no nanocompósito.

Com o tratamento DBD, as propriedades mecânicas diminuem para 0,8% de nanopartículas de ZnO, sendo também observada uma diminuição das propriedades quando o acabamento é feito apenas com PNIPAM (figura 55). O efeito do DBD nesta amostra pode ser indicativo da possibilidade do mecanismo de reticulação entre o substrato de algodão e o polímero, favorecido pela ativação promovida pela descarga DBD e responsável pela diminuição bem conhecida das propriedades mecânicas dos materiais em algodão quando são usadas resinas de reticulação como agentes de acabamentos. As ligações cruzadas (*cross-linkings*) rígidas ZnO-PNIPAM-algodão são capazes de imobilizar as cadeias de celulose e como resultado apresenta-se uma diminuição na resistência mecânica e no alongamento.

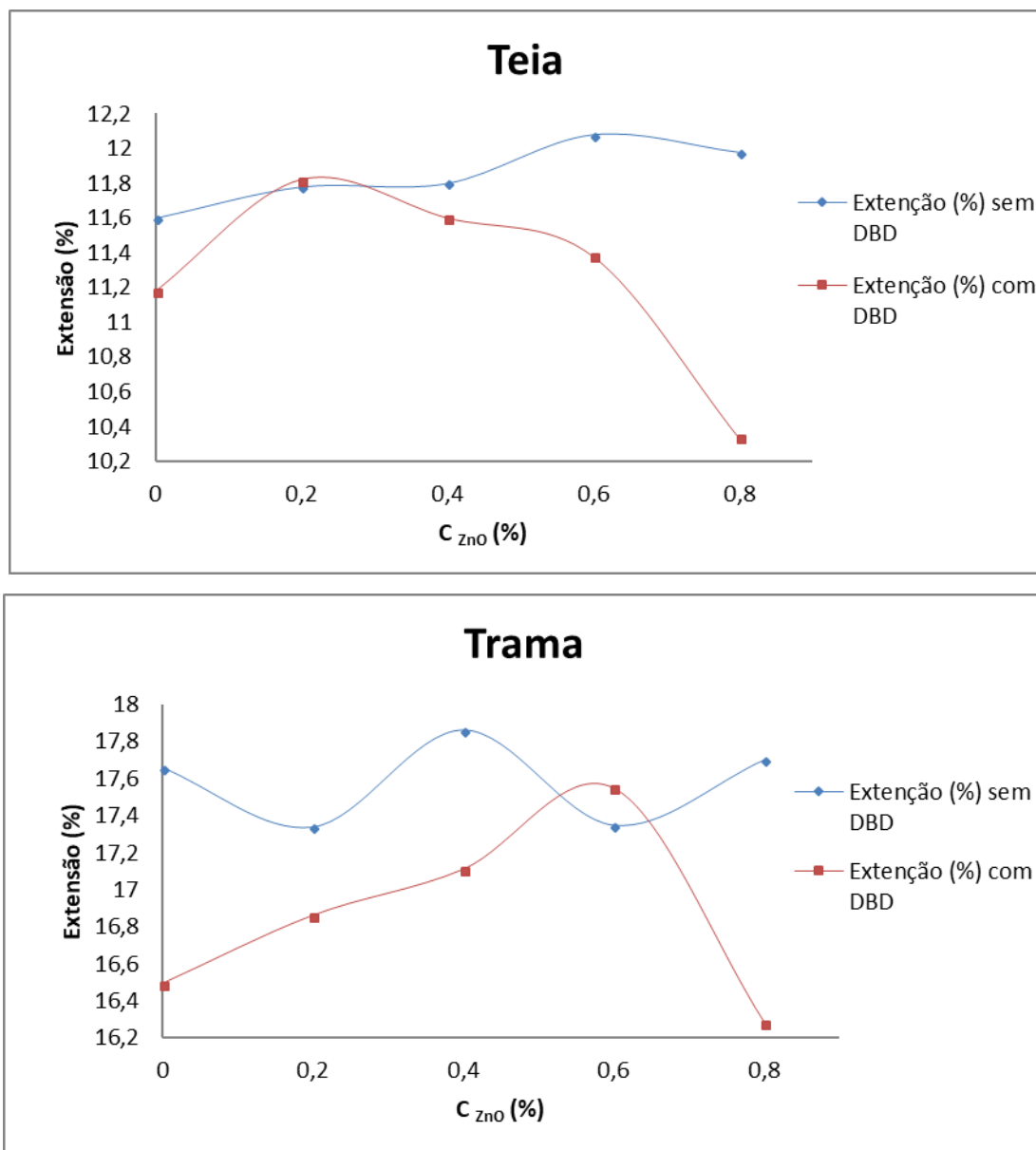


Figura 55 – Alongamento à rotura das amostras com ZnO-PNIPAM e com e sem DBD.

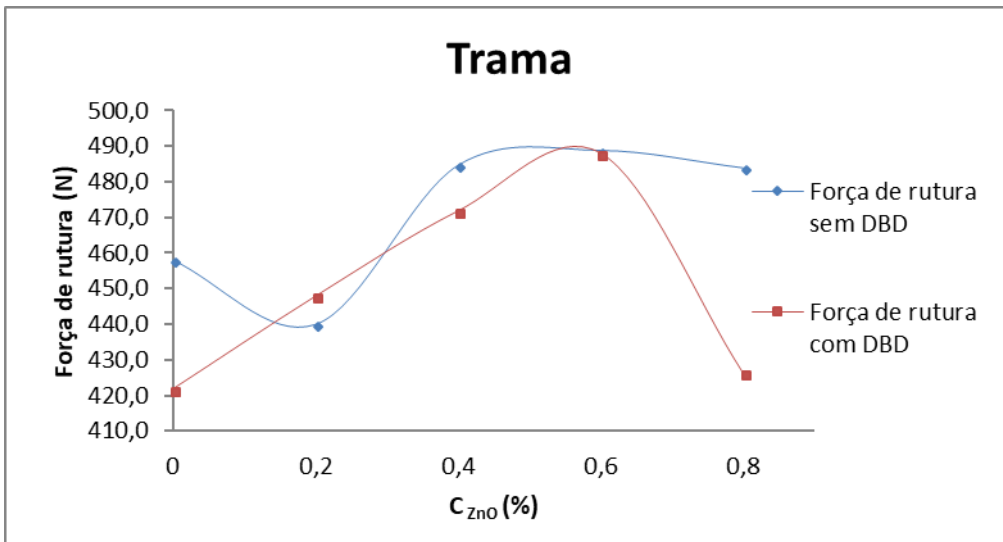
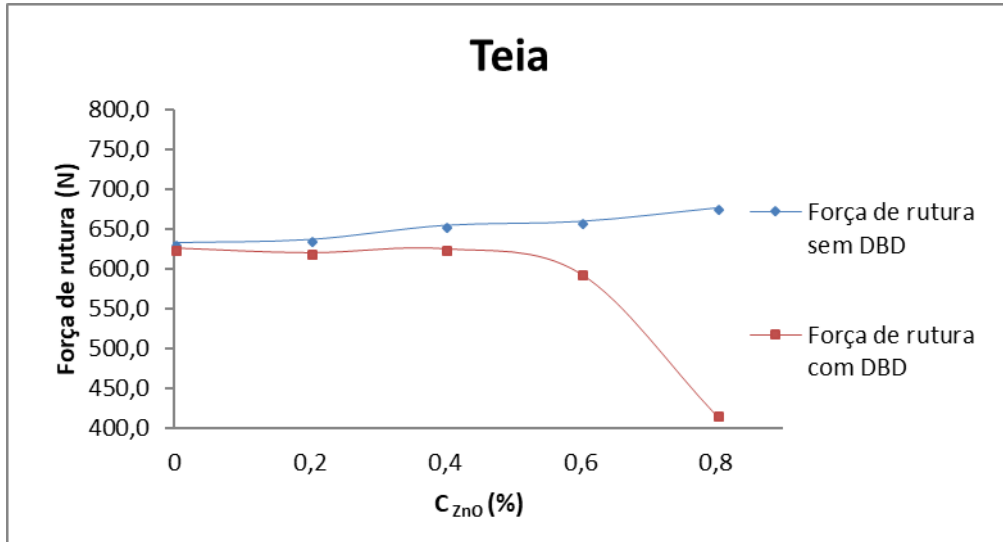


Figura 56 – Resistência mecânica das amostras com ZnO-PNIPAM e com e sem DBD.

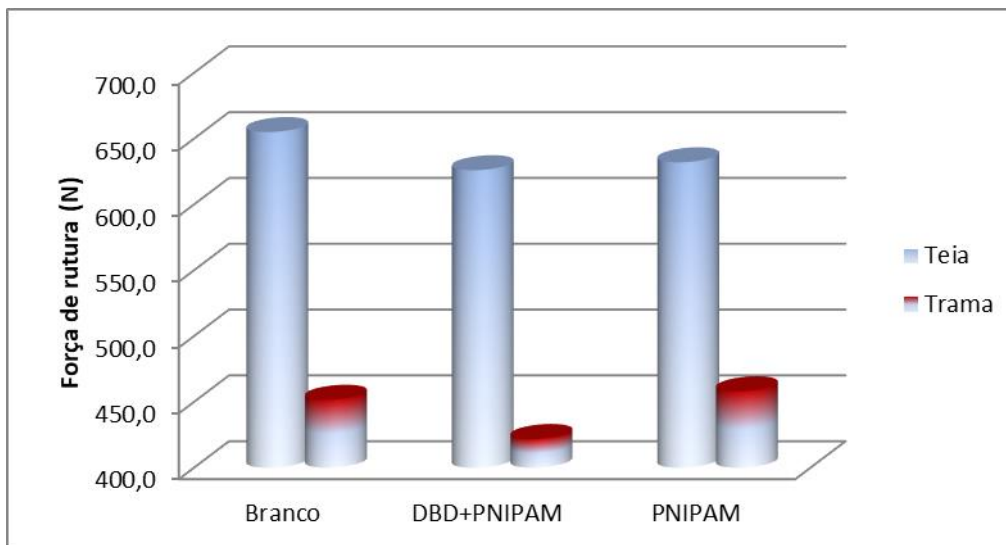


Figura 57 – Resistência mecânica das amostras de controlo à teia e à trama.

### 3.3.21. Permeabilidade ao ar do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD

A permeabilidade ao ar é afetada pelo tratamento plasmático DBD antes do acabamento com nanocompósito (figura 58 e anexo VIII), sendo a permeabilidade maior 13,2% para a amostra revestida só com o polímero de PNIPAM e tratada com DBD.

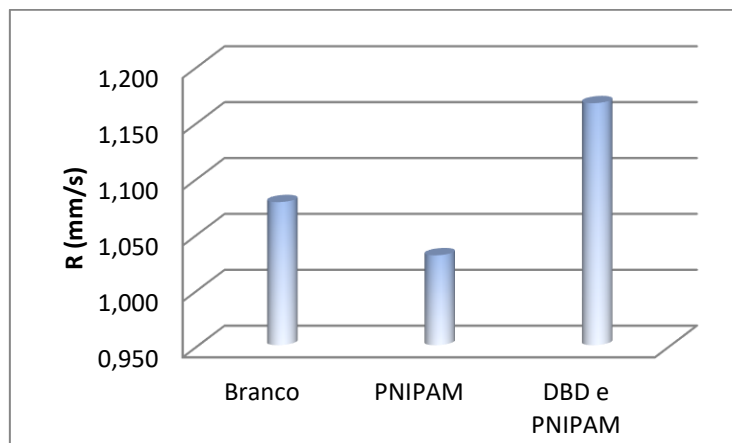


Figura 58 - Permeabilidade ao ar nas amostras controlo.

A presença de nanopartículas de ZnO no nanocompósito origina uma permeabilidade ao ar mais alta para a maior concentração de ZnO, 0,8%, para os substratos com e sem tratamento DBD, sendo a permeabilidade ao ar 6,4 e 9,2% maior respetivamente quando comparada com as amostras apenas com PNIPAM. (figura 59 e anexo VIII)

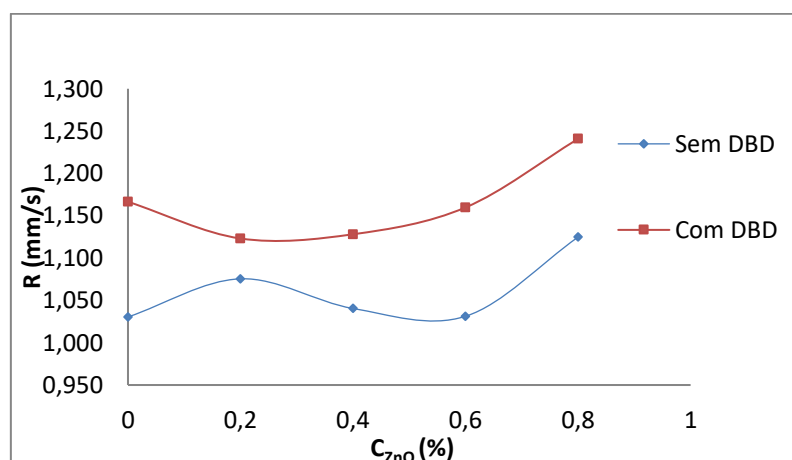


Figura 59 - Permeabilidade ao ar para substrato de algodão com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM com e sem tratamento DBD.

O tratamento plasmático DBD em fibras de algodão é efetivo na modificação física e química, introduzindo rugosidade superficial e criando grupos polares, que são responsáveis por um potencial reativo e energia superficial superior. (Carneiro et al. 2005)

A presença de nanopartículas no nanocompósito dá uma natureza heterogênea e provavelmente cria vazios que influenciam o fluxo de ar através do substrato. O tratamento com DBD provoca uma penetração mais profunda das nanopartículas na matriz empurrada pelo substrato de algodão mais reativo, e isso deve ser uma influência positiva na permeabilidade do ar, sendo os grupos -OH presentes tanto no substrato como na humidade do substrato responsáveis pela ligação com nanopartículas de ZnO e pela interação com grupos polares do substrato de algodão tratado com plasma formados por oxidação da superfície.

### 3.3.22. Transmissão da radiação UV do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD

A influência da presença das nanopartículas de ZnO no nanocompósito que reveste o algodão demonstra ser bastante importante na proteção UV. (Kathirvelu et al. 2009) Quer com pré-tratamento DBD ou não, a concentração de ZnO está correlacionado com a transmissão da radiação UVA e UVB. (figura 60 e 61 com valores no anexo IX)

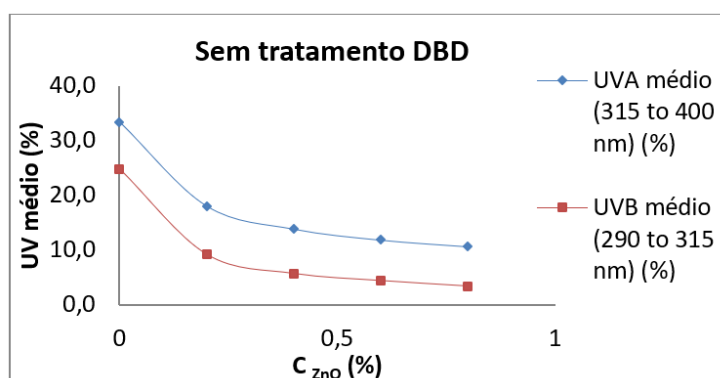


Figura 60 - Transmissão UVA e UVB nos substratos com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM sem tratamento DBD.

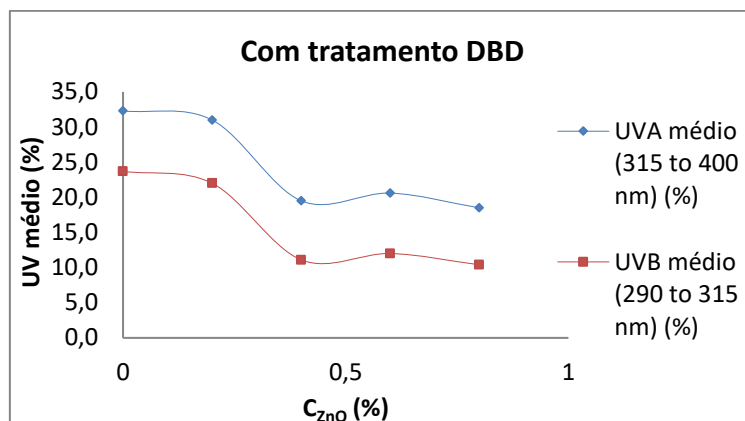


Figura 61 - Transmissão UVA e UVB nos substratos com nanoacabamento de ZnO-PNIPAM com tratamento DBD.

No caso de substratos com tratamento DBD com 0,2% de ZnO a transmissão de UVA diminui cerca de 4% e para a concentração de 0,8% de ZnO no nanocompósito chega a 42% quando comparado com as amostras com DBD e PNIPAM. Para a radiação UVB a proteção é ainda mais efetiva. Se o substrato não tiver o tratamento plasmático DBD a transmissão dos UVA é mais baixa, 45% para 0,2% ZnO e 68% para a concentração mais alta das nanopartículas no nanocompósito. Os valores de transmissão UVB são muito baixos, atingem uma redução de 85% para a concentração de 0,8% de ZnO. Existem dois efeitos na transmissão UV, sendo a quantidade de nanopartículas mais efetiva que a tratamento DBD prévio.

Com o tratamento plasmática DBD, a proteção UV dada pelo nanocompósito é bastante baixa, o que pode ser justificado pela porosidade induzida pela descarga DBD no substrato têxtil. A interação mais alta entre o tecido tratado por DBD e o nanocompósito ZnO-PNIPAM reflete-se positivamente na durabilidade dos efeitos de acabamento, mas tem impacto negativo no potencial de absorção de radiações UV.

### 3.3.23. Ângulo de contato da água nos tecidos revestidos com ZnO-PNIPAM com e sem DBD

A hidrofiliidade das amostras em substrato de algodão foi medida por ângulo de contato com gota de água estando os resultados apresentados na figura 62 (anexo X).

É manifesta a influência da descarga plasmática DBD na hidrofilição dos substratos de algodão, sendo também muito significativa a hidrofobação que as partículas de ZnO provocam e que é tanto maior quanto mais elevada é a quantidade de nanopartículas no nanocompósito.

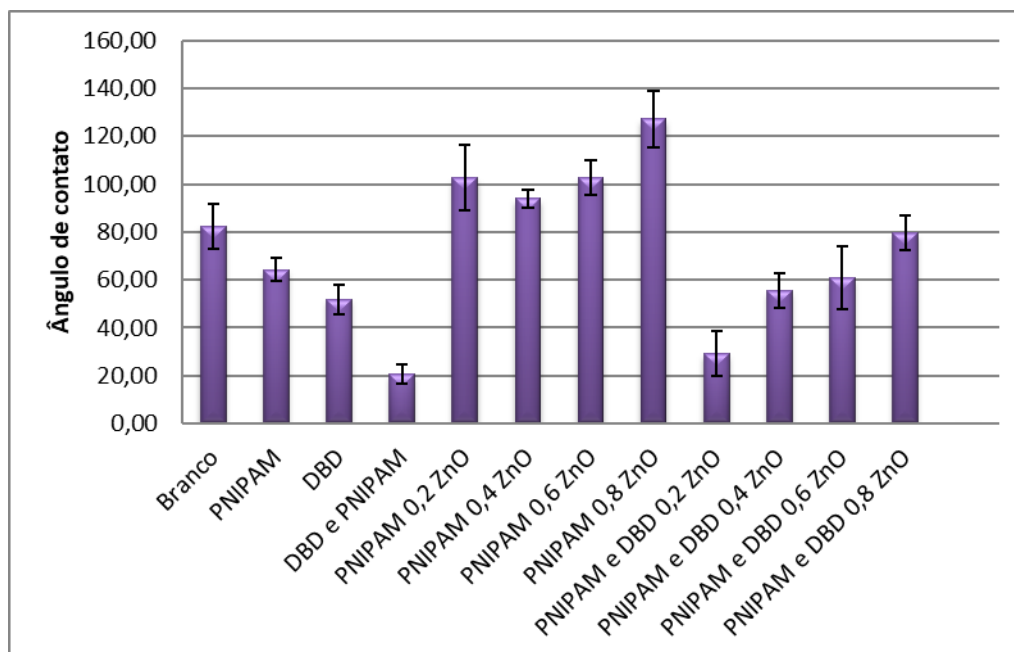


Figura 62 - Ângulo de contato das amostras em substrato de algodão.

### 3.3.24. Morfologia do substrato de algodão com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM

Algumas imagens de SEM foram obtidas para verificar a presença do nanocompósito e nos substratos de algodão, sendo evidentes as diferenças entre as amostras contendo diferentes concentrações de ZnO no nanocompósito, bem como as diferenças entre as morfologias das amostras com e sem tratamento DBD.

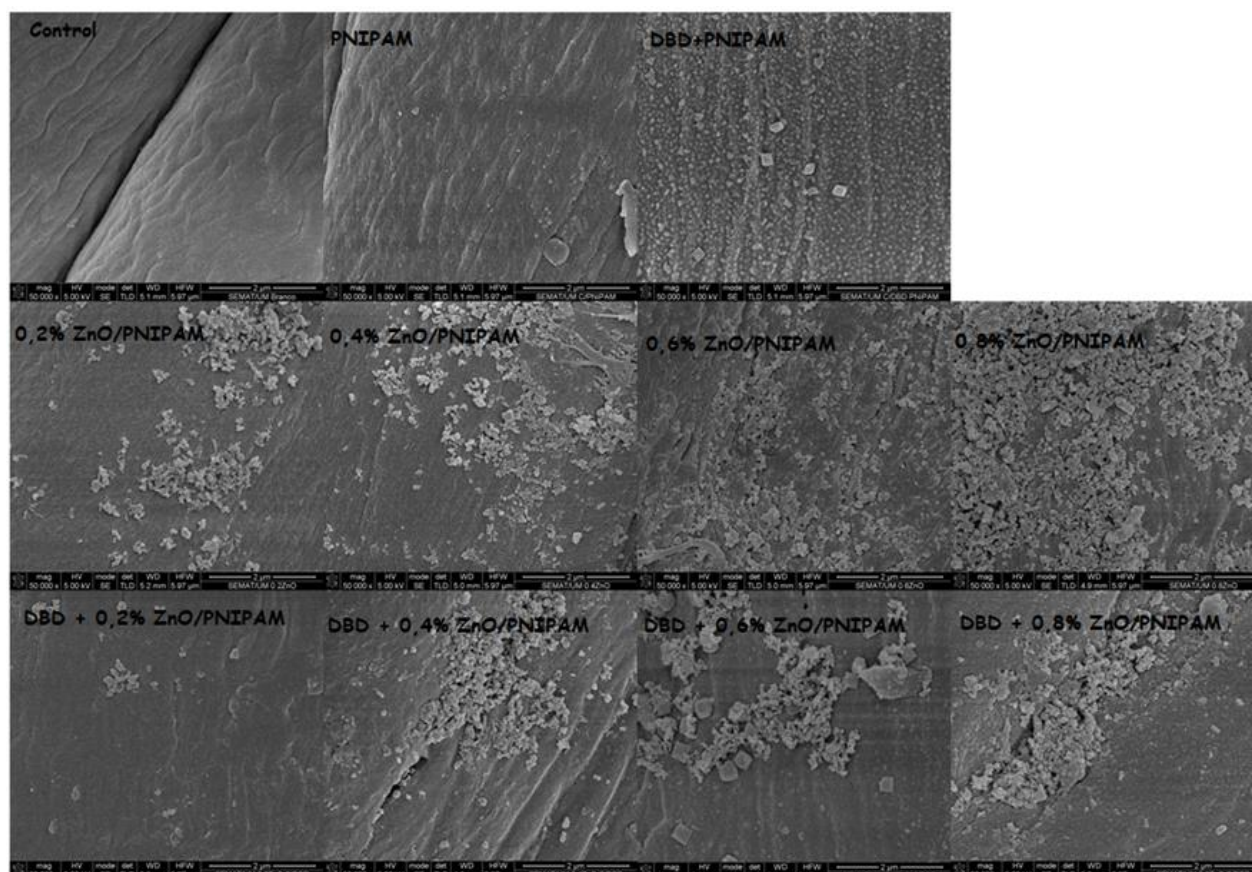


Figura 63 - Imagens de SEM, com uma amplificação de 50000x para as amostras de controlo, para as diferentes concentrações de ZnO no nanocompósito e com e sem DBD em substrato de algodão.

Do aspeto visual é notório o acabamento à superfície como uma película a envolver as fibras assim como as nanopartículas estruturas quadradas presentes em algumas imagens e confirmada por análise de EDS.

A análise de SEM provou que a descarga DBD é responsável pelo aumento da agregação das nanopartículas de ZnO para concentrações iguais ou superiores a 0,4%. Para a concentração mais baixa testada de 0,2% a análise visual revela menos nanopartículas à superfície o que pode ser justificado pelo facto de as nanopartículas podem ter migrado para o interior do tecido atraídas por forças intermoleculares polares criadas pela descarga DBD ou/e pelo PNIPAM.



# Capítulo 4

## 4. Conclusões

Com este novo procedimento, foi criada uma nova ferramenta para obter um leque alargado de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos e com aplicação fácil na área têxtil, recorrendo a materiais que podem tornar-se ativos no meio onde estão a ser usados, como os polímeros responsivos, e a tecnologias como a plasmática que pode ajudar a transformar um material têxtil e contribuir para que a funcionalização seja mais efetiva e durável.

Os resultados demonstram grande versatilidade nas aplicações, quer em fibras naturais, quer em sintéticas, usando as nanopartículas como um agente funcionalizador de amplo espectro e a matriz polimérica, não meramente como um suporte, mas sim como um agente efetivo com elevado potencial de transformação dos materiais.

A síntese das nanopartículas de ZnO é um método simples e eficaz e a preparação dos nanocompósitos não apresenta dificuldade, obrigando a uma seletiva escolha dos solventes para tornar o método adequado à replicação industrial.

O pré-tratamento plasmático aplicada ao substrato têxtil de PA 6.6 é eficaz no aumento da rugosidade superficial pela alteração ou ativação de grupos reativos à superfície, tornando-a mais hidrofílica e mais recetiva ao nanoacabamento aplicado em solução, como já tinha sido provador para o algodão. (Carneiro et al. 2005)

O trabalho desenvolvido sobre substrato de PA 6.6 com os vários nanocompósitos ensaiados permitiu concluir o seguinte:

- A hidrofílicidade conferida ao substrato de PA 6.6 pela descarga plasmática resiste intacta pelo menos a 5 ciclos de lavagem, o que pode ser considerado suficiente para permitir uma melhor adesão no processo de fixação.
- Quando aplicado o nanocompósito de ZnO-PMMA em PA 6.6, a hidrofobação que confere é durável a 10 ciclos de lavagem verificando-se um decréscimo da natureza hidrofóbica do produto revestido para um número de lavagens superior.

- 
- As imagens de SEM para as nanopartículas de ZnO em PA 6.6 fino, verifica-se que as nanopartículas de ZnO conseguem-se se conseguem embeber na matriz polimérica garantindo a integridade e funcionalidade do nanocompósito com boa cobertura da fibra, justificando os resultados obtidos para a proteção UV, com maior proteção atribuída à maior concentração de ZnO no nanocompósito, verificando-se que a amostra de maior concentração é a amostra mais recoberta.
  - Em relação à proteção UV em PA 6.6 com diferentes nanocompósitos de PMMA, verifica-se que o peso do substrato é um fator que influencia a eficiência do acabamento sendo que o substrato com maior gramagem apenas durável para 5 lavagens enquanto que a PA 6.6 de menor gramagem assegura a proteção UV para, pelo menos 11 lavagens. O pré-tratamento DBD fornece maior durabilidade ao nanoacabamento quando a gramagem é superior.
  - Os nanocompósitos de SiO<sub>2</sub>-PMMA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PMMA e TiO<sub>2</sub>-PMMA quando aplicados em PA 6.6 de 155 g/m<sup>2</sup>, conferem uma proteção UV que não é afetada em 1500 ciclos de abrasão sendo que o nanocompósito de TiO<sub>2</sub>-PMMA é o que apresenta maior valor de proteção UV e também melhor durabilidade aos ciclos de abrasão, comportamento também comprovado em tecido de PA de 58 g/m<sup>2</sup> quando testada a durabilidade com as lavagens.
  - A eficiência do nanoacabamento de ZnO-PMMA foi avaliada em PA 6.6 de maior gramagem, recorrendo à proteção UV e foi possível verificar que quanto maior a concentração de nanopartículas de ZnO no nanocompósito mais eficiente é essa proteção, que se torna mais homogêneo quando o tecido de PA é pré-tratado com descarga plasmática DBD.

O trabalho desenvolvido com substrato de algodão e nanocompósito de ZnO PNIPAM permitiu concluir o seguinte:

- A análise de SEM comprova que o pré-tratamento de DBD é responsável pelo aumento da agregação das nanopartículas de ZnO para concentrações iguais ou superiores a 0,4%.
- As propriedades mecânicas mostram uma diminuição, no caso do substrato tratado com DBD com nanocompósito contendo a maior percentagem de ZnO, dando evidências de imobilização molecular causado por ativação de ligações de reticulação.

- 
- A permeabilidade ao ar do tecido revestido é maior para o substrato tratado com DBD devido à rugosidade e porosidade da superfície. A presença de nanopartículas no nanocompósito, dá-lhe uma natureza heterogênea e provavelmente cria vazios que influenciam o fluxo de ar através do substrato;
  - A transmissão da radiação UV é altamente dependente da concentração de ZnO no nanocompósito, sendo as nanopartículas responsáveis pela absorção das radiações UVA e AVB. O tratamento DBD do substrato de algodão não é vantajoso em relação à proteção UV provavelmente devido a maior porosidade;
  - O comportamento de inchamento e a análise de absorção de humidade mostraram que a incorporação de tecido com nanocompositos PNIPAM apresenta uma resposta de pH e humidade interessantes. Esses resultados comprovam que o conceito de acabamento funcional dos nanocompositos PNIPAM pode levar ao desenvolvimento de um material inovador com características altamente atraentes de capacidade de resposta aos estímulos ambientais. A percentagem de inchamento do nanocompósito diminui com o aumento do conteúdo de nanopartículas ZnO, pois a combinação inter-intra molecular é melhorada pela presença de interação entre nanopartículas ZnO adicionadas e a matriz polimérica do PNIPAM.

O design inovador de um tecido têxtil de algodão multifuncional revestido com um nanocompósito em que um polímero responsivo ao pH está presente junto com as nanopartículas ZnO, revela-se altamente eficiente, para às radiações UV.

Todo o processo de fabricação de um nanocompósito e a sua aplicação sobre um tecido têxtil podem ser controlados de forma a encontrar para cada funcionalidade a melhor solução, em termos da composição e da preparação prévia do substrato.

## Perspetivas de desenvolvimento do trabalho

Os resultados obtidos permitiram caracterizar, controlar e obter um acabamento têxtil inovador com fácil aplicação na indústria têxtil. Dado que a durabilidade das funcionalidades à lavagem é de extrema importância quando se destinam a vestuário ou têxteis-lar impõe-se a necessidade de melhoramentos a este nível.

Assim, para aprofundar as potencialidades dos efeitos das funcionalidades quer das nanopartículas quer do PNIPAM, sugere-se:

Otimizar a aplicação em substrato de algodão com o uso de ligantes que possam oferecer uma ligação mais durável entre o tecido e o nanocompósito formado.

Verificar se as nanopartículas de ZnO em nanocompósito conferem ao tecido as propriedades antibacterianas.

Avaliar a adesão do nanocompósito em diferentes estruturas e composições têxteis, diferentes gramagens, malhas e não tecidos em que a funcionalidade obtida possa ser mais durável.

Os nanocompósitos usados são uma hipótese de continuidade na indústria têxtil com capacidade inovadora em têxteis avançados e com valor acrescentado. Neste sentido e usando as técnicas e métodos desenvolvidos nesta tese para a obtenção e aplicação das nanopartículas e dos nanocompósitos já foram apresentadas duas teses de mestrado, as quais prosseguiram no levantamento de possibilidades de funcionalização e de melhoria da durabilidade. (Teixeira 2014; Carneiro et al. 2016; Sousa 2016)

## Bibliografia

- Alexandre, M. & Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), pp.1–63.
- Anon, Wikipedia. Available at: <https://pt.wikipedia.org> [Accessed October 17, 2017].
- Atkins, P. et al., 2010. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry* Fifth Edit., New York: W.H. Freeman and Company.
- Bourbigot, S., Devaux, E. & Flambard, X., 2002. Flammability of polyamide-6 /clay hybrid nanocomposite textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp.397–402.
- Bruchez Jr., M., 1998. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, 281(5385), pp.2013–2016. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.281.5385.2013>.
- Buzea, C., Pacheco, I.I. & Robbie, K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), pp.MR17-R71.
- Callister, W. & Rethwisch, D., 2007. *Materials science and engineering: an introduction*, Available at: [http://sinnott.mse.ufl.edu/Syllabus\\_abet\\_3010\\_2007\\_v02.pdf](http://sinnott.mse.ufl.edu/Syllabus_abet_3010_2007_v02.pdf).
- Carneiro, N. et al., 2010. Durability of Functionalities In Polyamide 6.6 Fabrics By ZnO-PMMA Nanocomposites. In *Autex 2010 World Textile Conference*. Vilnius.
- Carneiro, N. et al., 2005. Preparation of Cotton Materials Using Corona Discharge. *Journal of Natural Fibers*, 2(4).
- Carneiro, N. et al., 2016. PROPERTIES OF DYED AND FINISHED COTTON FABRICS WITH PNIPAM-ZnO NANOCOMPOSITE. *Clothing and Textiles Research Journal*.
- Carrado, K.A., 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization, and materials applications. *Applied Clay Science*, 17(1–2), pp.1–23.
- Cassie, A.B.D. & Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40(5), p.546. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=tf94444000546>.
- Chae, H.G. et al., 2005. A Comparison of Reinforced Efficiency of Various Types of Carbon Nanotubes in Polyacrylonitrile Fiber. *Polymer*, 46, pp.10925–10935.
- Choi, S.U.S. & Eastman, J.A., 1995. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 66(March), pp.99–

105. Available at: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/196525/>.
- Clausthal, I. of physical chemistry, <http://www.pc.tu-clausthal.de/en/research/johannsmann-group/projekte/smart-hydrogel-films/>.
- Daniel Rocha Ferreira & Victor Hudson A.Aranes, 2016. Dependência da Condutividade Elétrica com a Temperatura: Cobre e Germânio. Available at: <http://www.ebah.pt/content/ABAAAhFx4AE/dependencia-condutividade-eletrica-com-a-temperatura-cobre-germanio> [Accessed October 17, 2017].
- Devaux, E., Rochery, M. & Bourbigot, S., 2002. Polymethane / Clay and Polyurethane / POSS Nanocomposites as Flame Retardant Coating for Polyester and Cotton Fabrics. *Fire and Materials, an international Journal an International Journal*, 26, pp.149–154.
- Dieter, V., 2005. *Nanoparticles-Nanocomposites-NanomaterialsTitle*,
- Erjun, T. et al., 2006. Synthesis of Nano- ZnO/ Poly(Methacrylate) Composite Microsphere Through Emulsion Polymerisation and Its UV Shielding Properties. *Colloid and Polymer Science*, 284(4), pp.422–428.
- Falleta, E. et al., 2008. Clusters of Poly(Acrylate) and Silver Nanoparticles: Structure and Application for Antimicrobial Fabrics. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(31), pp.11758–11766.
- Gerberich, W.W. et al., 2003. Superhard silicon nanospheres. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(6), pp.979–992.
- Gilman, J.W., 1999. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered Silicates(clay) Nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1–2), pp.31–49.
- Gogotsi, Y., 2006. *Nanomaterials Handbook* T. & Francis Group, ed., CRC.
- Gonçalves, M.C. (IST), 2004. Propriedades ópticas dos materiais. *Arquitetura e vida*, (Tabela 2), pp.80–86.
- Gowri, S. et al., 2010. Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles - A review. *Textile Research Journal*, 38(11), pp.13–19.
- Guo, D., Xie, G. & Luo, J., 2014. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(1), p.013001. Available at: <http://stacks.iop.org/0022-3727/47/i=1/a=013001?key=crossref.e8290776e6a45f6c8a0f9a5adea897f7>.
- Hoefnagels, H.F. et al., 2007. Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles. *Langmuir*, 23, pp.13158–13163.
- Hu, J. et al., 2012. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart*

- 
- Materials and Structures*, 21(5), p.053001. Available at: <http://stacks.iop.org/0964-1726/21/i=5/a=053001?key=crossref.da9be8df42e5c3efe205df858ff5c00f>.
- Ibach, H. & Luth, H., 2015. *Solid-State Physics, an introduction to principles of material science.*,
- Jassal, M., Agrawal, A.K. & Save, N.S., 2006. Thermoresponsive smart textile. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 31(1), pp.52–65. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33646259973&partnerID=40&md5=eea7364f21e1d667651db6d600fd00b0>.
- Jocic, D. et al., 2009. Application of temperature and pH responsive microhydrogels for functional finishing of cotton fabric. *Materials Technology*, 24(1), pp.14–23. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/175355509X417963>.
- Jocic, D., 2012. Functional finishing of textiles with responsive polymeric systems. *Textile Finishing*, pp.37–59.
- Kathirvelu, S., D'Souza, L. & Dhurai, B., 2009. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34(3), pp.267–273.
- Khan, I., Saeed, K. & Khan, I., 2017. Nanoparticles : Properties , applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Lau, K.K.S. et al., 2003. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *Nano Letters*, 3(12), pp.1701–1705.
- Li, C.H. & Peterson, G.P., 2007. Mixing effect on the enhancement of the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(23–24), pp.4668–4677.
- Lin, J., Siddiqui, J. a & Ottenbrite, R.M., 2001. Surface Modification of Inorganic Oxide Particles with Silane Coupling Agent and Organic Dyes. *Polymer for advanced technologies*, 292(February 2000), pp.285–292.
- Louis, C. & Pluchery, O., 2012. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*,
- Luzinov, I. & Tsukruk, V.V., 2002. Ultra Thin Triblock Copolymer Films on Tailored Polymer Brushes. *Macromolecules*, 35, pp.5963–5973.
- Martins, M.A. & Trindade, T., 2012. Química Nova. , 35(7), pp.1434–1446.
- Meoli, D. & May-Plumbe, T., 2002. Interactive Electronic Textile Development, *Journal of Textile and Apparel, Technology Management*. , 2, pp.1–12.
- Miguel, C., 2012. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas FeOx/Au/Ag em Multicamanda Nucleo-concha*. Universidade da Madeira.
-

- Mikojczyk, T., Szparaga, G. & Janowska, G., 2009. Influence of silver nano-additive amount on the supramolecular structure, porosity, and properties of polyacrylonitrile precursor fibers. *Advanced Polymer Technology*, pp.9995–9999.
- Mikolajczyk, T., Bogun, M. & Rabeij, S., 2007. Comparative Analysis of the Structural Parameters and Strength Properties Of Polyacrylonitrile Fibers Containing Ceramic Nanoadditives. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, pp.2346–2350.
- Mikotajczyk, T., 2002. Effect of AS- Spun Draw Ratio and the Extend of Deformation During Fiber Drawing on the Structure and Properties of Fibers from a Raw Polyimideamide Material. *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 10, pp.52–54.
- Ming, W. et al., 2005. Superhydrophobic Films from Raspberry Like Particles. *Nano Letters*, 5, pp.2298–2301.
- Mingna, X. et al., 2003. Preparation and characterization of poly(styrene butylacrylate) latex/nano-ZnO nanocomposites. *Applied Polymer Science*, 90(7), pp.1923–1931.
- Morgan, A.B. & Kashiwagi, T., 2002. Flammability of Polystyrene Layered Silicates (clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation. *Fire and Materials, an international Journal*, 26(6), pp.247–253.
- Pelton, R., 2010. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), pp.673–674. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.034>.
- Qian, B. & Shen, Z., 2005. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation Selective Chemical Etching on Aluminium, Copper and Zinc Substrate. *Langmuir*, 21, pp.9007–9009.
- Rademann, K. et al., 1992. Evolution of surface plasmon resonance absorption in large gas phase clusters of mercury: Approaching the bulk. *Physical Review Letters*, 69(22), pp.3208–3211.
- Rao, C.N.R. et al., 2002. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. *Chemistry, A European Journal*, 8(1), pp.28–35.
- Ruoff, R.S., Qian, D. & Liu, W.K., 2003. Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*, 4(9), pp.993–1008.
- Sales, R.J.F., 2013. *Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono*. Instituto Técnico de Lisboa; Academia Militar.
- Santos, J.F.L. et al., 2016. Revisão. *Química Nova*, 39(9), pp.1098–1111.
- Schadler, L.S., 2003. Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites. In *Nanocomposite Science and Technology*. pp. 77–153. Available at:



- <http://dx.doi.org/10.1002/3527602127.ch2>.
- Schmid, G., 2010. *Nanoparticles: from Theory to Application* Second edi. Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, ed., Weinheim.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W. & Langford, C.H., 1996. *Inorganic Chemistry* Second Edi. O. U. Press, ed., Oxford.
- Sousa, J., 2016. *Estudo de Conforto e Respirabilidade em Tecidos Acabados com Nanocompósitos Responsivos*. Universidade do Minho.
- Specification, T., 2001. Technical Specification Iso / Ts. , 2001.
- SreeKumar, T.V. et al., 2004. SWNT/PAN Composite Fibers. *Advanced Mater*, 16, pp.58–61.
- Sur, G., Lyu, S. & Chang, J., 2003. Synthesis and LCST Behavior of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem*, 9(1), pp.58–62. Available at: <http://infosys.korea.ac.kr/PDF/JIEC/IE09/IE09-1-0058.pdf>.
- Teixeira, M., 2014. *As Propriedades dos Tecidos de Algodão Acabados com Nanocompósitos Poliméricos de PNIPAM/ZnO*. Universidade do Minho.
- Turksen, S. (Louisiana S.U., 2004. *Synthesis and characterization of nanosized polypyrrole-polystyrene composite particles*. Louisiana State University. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0346104887&partnerID=tZ0tx3y1>.
- Vaia, R.A. & Kishnamoorti, R., 2001. Polymer Nanocomposites. *American Chemical Society*, 804.
- Velasco-Santos, C. et al., 2009. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology*, 13(2002), pp.495–498.
- Wang, D. et al., 2016. Stimuli-Responsive Polymers : Design , Synthesis , Characterization , and Applications. , 2016, pp.2–4.
- Wang, X., Xu, X. & Stephen, U.S.C., 1999. Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 13(4), pp.474–480.
- Wei, M. et al., 2017. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.*, 8(1), pp.127–143. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6PY01585A>.
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), pp.988–994.
- Wu, Y. et al., 2002. Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultrawater-Repellent Coatings Produced from Trimethyl Methoxy Silane by Microwave Plasma CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 8, pp.47–50.
- Xin, J.H., Daoud, W.A. & Kong, Y.Y., 2004. A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics. *Textile Research Journal*, 74(2), pp.97–100. Available at:

<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051750407400202>.

Yeo, S.M., Kyun, K.D. & Jui, I.K., 2004. Electrospun TiO<sub>2</sub> Electrodes for Dye – Sensitized Solar Cells. , 15(12), pp.1861–1865.

Zhao, C. et al., 2005. Mechanical Thermal and Flammability Properties of Polyethylene /Clay Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), pp.183–189.

# Anexos

## Anexo I

Valores de percentagem de transmitância UV para de vários ciclos de lavagem para tecido de PA 6.6 com 155 g/m<sup>2</sup>, com e sem tratamento DBD com várias percentagens de ZnO no nanocompósito. Valores referentes à figura 41.

	0 W								1 W							
	com DBD				sem DBD				com DBD				sem DBD			
%ZnO	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5
%T (400 nm)	5,4	4,4	3,4	2,7	5,4	3,7	2,3	3,2	5,4	3,7	2,7	2,6	5,4	3,5	2,7	2,8
	5 W								10 W							
	com DBD				sem DBD				com DBD				sem DBD			
%ZnO	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5
%T (400 nm)	5,4	3,6	2,6	2,3	5,4	2,9	2,9	2,3	5,4	3,4	4,1	3,8	5,4	3,9	3,7	2,7
	15 W								20 W							
	com DBD				sem DBD				com DBD				sem DBD			
%ZnO	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5	0	0,1	0,3	0,5
%T (400 nm)	5,4	4,2	4,7	4,4	5,4	4,4	4,8	3,2	5,4	4,4	3,7	4,8	5,4	4,1	4,7	3,2

## Anexo II

Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos, sobre tecido de PA 55 g/m<sup>2</sup> com o número de ciclos de lavagem referentes à figura 42.

Control		PMMA	
Ciclos de lavagens	%T (400nm)	Ciclos de lavagens	%T (400nm)
0	30,1	0	30,5
1	30	1	27,5
6	30,3	6	26,4
11	29,3	11	25,8
SiO <sub>2</sub> - 0,1 %		SiO <sub>2</sub> - 1 %	
Ciclos de lavagens	%T (400nm)	Ciclos de lavagens	%T (400nm)
0	25,8	0	26,5
1	23,8	1	24,9
6	24,3	6	26
11	23,7	11	26,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,1%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1%	
Ciclos de lavagens	%T (400nm)	Ciclos de lavagens	%T (400nm)
0	28,9	0	27,9
1	25,7	1	25,2
6	25,4	6	24,1
11	25,1	11	23
Ti O <sub>2</sub> - 0,1%		Ti O <sub>2</sub> - 1%	
Ciclos de lavagens	%T (400nm)	Ciclos de lavagens	%T (400nm)
0	27,6	0	16,2
1	24,4	1	14,7
6	25,5	6	15,8
11	25,4	11	17,9

## Anexo III

Valores de % de transmissão UV a 400nm para diferentes concentrações de nanopartículas em nanocompósitos nanopartícula-PMMA, sobre tecido de PA 55 g/m<sup>2</sup> com o número de ciclos de abrasão referentes à figura 43.

Branco		PMMA	
Ciclos abrasão	%T (400 nm)	Ciclos abrasão	%T (400 nm)
0	30,1	0	30,5
500	26,2	500	28
1500	24,5	1500	26,5
SiO <sub>2</sub> - 0,1 %		SiO <sub>2</sub> - 1 %	
Ciclos abrasão	%T (400 nm)	Ciclos abrasão	%T (400 nm)
0	25,8	0	26,5
500	23,7	500	25,5
1500	23,5	1500	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,1%		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1%	
Ciclos abrasão	%T (400 nm)	Ciclos abrasão	%T (400 nm)
0	28,9	0	27,9
500	27,7	500	25,4
1500	26,8	1500	25
Ti O <sub>2</sub> - 0,1%		Ti O <sub>2</sub> - 1%	
Ciclos abrasão	%T (400 nm)	Ciclos abrasão	%T (400 nm)
0	27,6	0	16,2
500	25,5	500	14,4
1500	23,8	1500	15,1

## Anexo IV

Valores utilizados no cálculo da eficiência da proteção UV dada pelo revestimento sobre a fibra relativamente ao substrato original, tendo sido testado o tecido com 155 g/m<sup>2</sup> revestido com ZnO-PMMA. Usou-se a seguinte fórmula para o cálculo da eficiência:  $\frac{PUV_{branco} - PUV_{amostra}}{PUV_{branco}} \times 100$ .

	Branco	Com DBD			Sem DBD		
		0,1% ZnO	0,3% ZnO	0,5% ZnO	0,1% ZnO	0,3% ZnO	0,5% ZnO
PUV	5,4	4,4	3,4	2,7	3,7	2,3	3,2

	Eficiência do acabamento em %		
	0,1% ZnO	0,3% ZnO	0,5% ZnO
Sem DBD	31,48	57,41	40,74
Com DBD	18,52	37,04	50,00

## Anexo V

Valores referentes aos gráficos apresentados nas figuras 52 e 53, com os resultados de inchamento com e sem DBD das várias amostras.

	pH5		pH9	
%ZnO	Sem DBD	Com DBD	Sem DBD	Com DBD
Branco+PNIPAM	54,28	53,38	38,62	34,25
0,2	55,18	69,02	39	57,88
0,4	65,4	63,5	53,38	47,73
0,6	60,94	58,82	46,87	45,92
0,8	58,82	57,52	45,92	43,25

## Anexo VI

Valores referentes aos gráficos apresentados na figura 54 representando a resposta das amostras de algodão com os vários nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com e sem tratamento DBD, à variação da humidade (%) com a humidade relativa do ar.

Amostra	RH 0	RH 60	RH 70	RH 80
Branco	33,8	0,57	17	35,1
PNIPAM	29,9	43,2	46,8	1,74
PNIPAM+DBD	20,5	19,1	38,8	45,1
0,2% ZnO+DBD	37	2,4	55,1	50,2
0,4% ZnO+DBD	29,5	10,4	24,2	36,7
0,6ZnO+DBD	29,5	0,8	20,1	12,9
0,8ZnO+DBD	24,1	0,56	6,37	2,08
0,2%ZnO	28,7	9,8	88,6	43,1
0,4%ZnO	25,4	1,3	42,7	0,2
0,6%ZnO	27,3	1,61	46,9	1,08
0,8%ZnO	21,1	4,74	0,3	13,2



## Anexo VII

Tabelas com os valores referentes às figuras 55, 56 e 57 com valores de resistência mecânica e alongamento, respetivamente.

Amostra		Força de rutura (N)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
Branco	Trama	655,0	27,69	4,228
	Teia	451,6	12,50	2,767
DBD + PNIPAM	Trama	626,0	34,26	5,470
	Teia	421,8	18,97	4,497
PNIPAM	Trama	632,0	16,76	2,654
	Teia	458,0	18,51	4,041
0,2% ZnO	Trama	636,0	28,83	4,530
	Teia	439,9	39,29	8,930
0,4% ZnO	Trama	654,0	22,99	3,517
	Teia	484,6	15,31	3,161
0,6% ZnO	Trama	659,0	37,72	5,720
	Teia	488,8	19,37	3,964
0,8%ZnO	Trama	676,0	21,04	3,112
	Teia	483,9	9,74	2,012
0,2%ZnO + DBD	Trama	620,0	14,01	2,260
	Teia	447,8	21,32	4,761
0,4%ZnO + DBD	Trama	625,0	22,71	3,634
	Teia	471,7	21,27	4,510
0,6%ZnO + DBD	Trama	594,0	43,83	7,380
	Teia	487,9	5,20	1,066
0,8%ZnO + DBD	Trama	416,6	56,20	13,500
	Teia	426,2	56,80	13,320

Amostra		Extensão (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
Branco	Trama	10,96	0,2978	2,718
	Teia	20,97	0,3650	1,740
DBD + PNIPAM	Trama	11,18	0,4011	3,589
	Teia	16,49	0,3384	2,052
PNIPAM	Trama	11,60	0,3042	2,622
	Teia	17,66	0,2291	1,297
0,2% ZnO	Trama	11,78	0,2526	2,144
	Teia	17,34	0,4122	2,376
0,4% ZnO	Trama	11,80	0,1667	1,413
	Teia	17,86	0,3114	1,744
0,6% ZnO	Trama	12,08	0,3370	2,790
	Teia	17,35	0,3693	2,128
0,8%ZnO	Trama	11,98	0,2307	1,925
	Teia	17,70	0,1823	1,030
0,2%ZnO + DBD	Trama	11,82	0,2186	1,850
	Teia	16,86	0,2012	1,193
0,4%ZnO + DBD	Trama	11,60	0,1836	1,583
	Teia	17,11	0,4275	2,498
0,6%ZnO + DBD	Trama	11,38	0,3663	3,220
	Teia	17,55	0,3071	1,750
0,8%ZnO + DBD	Trama	10,34	0,4502	4,355
	Teia	16,28	0,6510	4,000

## Anexo VIII

Valores utilizados nos gráficos das figuras 58 e 59 da permeabilidade ao ar do tecido de algodão revestido com ZnO-PNIPAM com e sem DBD. Os valores são valores calculados a partir de 10 leituras por amostra, exceto se o coeficiente de variação fosse superior a 5% o que implicaria 20 leituras, o que não se verificou.

Amostra	Permeabilidade ao ar (mm/s)	Desvio padrão	Coeficiente de variação
Branco	1,078	4,7	3,6
PNIPAM	1,030	4,4	3,5
DBD e PNIPAM	1,166	5,4	3,9
0,2% ZnO	1,075	3,1	2,4
0,4% ZnO	1,040	5,5	4,4
0,6% ZnO	1,031	2,7	2,1
0,8% ZnO	1,125	4,9	3,6
0,2% ZnO+DBD	1,123	4,5	3,0
0,4% ZnO+DBD	1,128	3,4	2,5
0,6% ZnO+DBD	1,160	3,8	2,8
0,8% ZnO+DBD	1,241	4,6	3,1

## Anexo IX

Tabela com valores medidos de transmissão da radiação UV para o tecido de algodão revestido com nanocompósitos de ZnO-PNIPAM com e sem DBD, usados nos gráficos apresentados nas imagens 60 e 61.

Amostra	UVA médio (315 to 400 nm) (%)	UVB médio(290 to 315 nm) (%)
PNIPAM	33,4	24,9
DBD+PNIPAM	32,3	23,7
0,2% ZnO	18,1	9,3
0,4% ZnO	13,9	5,8
0,6% ZnO	11,9	4,5
0,8% ZnO	10,7	3,5
0,2% ZnO+DBD	31	22
0,4% ZnO+DBD	19,5	11,1
0,6% ZnO+DBD	20,6	12
0,8% ZnO+DBD	18,5	10,4

## Anexo X

Valores médios de ângulo de contato com gota de água para substratos de algodão revestidos com nanocompósito de ZnO-PNIPAM. Cada valor da média provém de 20 medições em cada amostra.

	Branco	PNIPAM	DBD	DBD e PNIPAM	PNIPAM 0,2 ZnO	PNIPAM 0,4 ZnO	PNIPAM 0,6 ZnO	PNIPAM 0,8 ZnO	PNIPAM e DBD 0,2 ZnO	PNIPAM e DBD 0,4 ZnO	PNIPAM e DBD 0,6 ZnO	PNIPAM e DBD 0,8 ZnO
média	82,33	64,21	50,59	20,55	102,65	93,91	108,64	134,22	29,16	55,48	60,75	79,54
Desvio padrão	9,22	4,94	6,29	4,18	13,77	3,79	7,09	11,86	9,18	7,03	13,16	7,34