**Inês Correia de Oliveira Vaz Osório**

Mestre em Química

# Aplicação de nanopartículas em têxteis para obter super-hidrofobicidade e proteção eletromagnética

Orientador: José Ricardo Ramos Franco Tavares, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica

Co-orientador: João Ricardo Mendes Guerra Marques Cortez,
Business Development and International Projects
INEB - Instituto Nacional de Engenharia Biomédica, Porto

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2014**

**Inês Correia de Oliveira Vaz Osório**

Mestre em Química

# Aplicação de nanopartículas em têxteis para obter super-hidrofobicidade e proteção eletromagnética

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Química Sustentável

Orientador: José Ricardo Ramos Franco Tavares, Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica

Co-orientador: João Ricardo Mendes Guerra Marques Cortez,
Business Development and International Projects
INEB - Instituto Nacional de Engenharia Biomédica, Porto

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2014**

**Resumo**

Este trabalho insere-se no âmbito do Projeto QREN MetalFun, desenvolvido em colaboração com a Devan Chemicals-Portugal e consiste na modificação nano-tecnológica de têxteis, com o intuito de alterar as suas características físicas de modo a conferir propriedades super-hidrofóbicas ou protetoras de radiação electromagnética.

Existem no mercado diversos tecidos super-hidrofóbicos que utilizam Teflon® na sua composição. Neste trabalho recorreu-se à modificação da superfície dos têxteis utilizando nanopartículas de óxido de zinco (ZnONP), que apresentam um impacto ambiental menor. Estas nanopartículas criam micro- e nano-estruturas à superfície do tecido, originando rugosidades capazes de tornar o tecido super-hidrofóbico quando em combinação com um polímero hidrofóbico. Testaram-se amostras de tecido tratadas com nanopartículas de sílica-aminadas (SiNP) e com Teflon® para comparação de valores de ângulo de contacto médio. Obtiveram-se amostras têxteis com ângulo médio de contacto superior a 150º utilizando tanto ZnONP como SiNP.

A proteção contra radiação electromagnética (REM) surge como uma necessidade, face do aumento de exposição a várias tecnologias baseadas em REM no nosso dia-a-dia.

Verificou-se que amostras condutoras elétricas podem ser utilizadas para a proteção eletromagnética, sendo a REM incidente atenuada pelas amostras,.

Assim, depositou-se diretamente prata nas amostras têxteis, por adaptação de um procedimento de redução química de iões prata em solução na presença das amostras têxteis. Verificou-se que a deposição de prata nas fibras têxteis ocorre sob forma de AgNP esféricas. Estas amostras apresentaram um valor de resistência de superfície de 6Ω /sq que corresponde a uma percentagem teórica de escudo contra REM de 99,9%.

Noutra estratégia usou-se um polímero condutor, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS), dopado com dimetilsulfóxido e etilenoglicol, para conferir condutividade às amostras têxteis. Estas amostras apresentaram elevados valores de escudo protetor contra REM, na ordem dos 30dB.

Em conclusão, provou-se ser possível produzir com sucesso amostras têxteis com as propriedades pretendidas.

Palavras-chave: Super-hidrofobicidade; escudo protetor contra radiação eletromagnética; têxteis; nanopartículas; ZnONP; SiNP; AgNP; ângulo médio de contacto

**Abstract**

The present work was developed in the QREN MetalFun project, in collaboration with Devan Chemicals-Portugal. The main objective was the nanotechnological modification of textiles to confer a super-hydrophobic surface or shielding against electromagnetic radiation.

There are several super-hydrophobic textiles in the market that use Teflon® in their composition. In this work, the surface of the textiles was changed using zinc oxide nanoparticles (ZnONP), which present a lower environmental impact. These nanoparticles form micro- and nano-structures on the surface of textiles, providing roughness to generate a super-hydrophobic surface when combined with a hydrophobic polymer. Textiles treated with silica nanoparticles (SiNP) and a Teflon® were also tested for comparison of contact angles values. Using ZnONP and SiNP, the average contact angle obtained was in excess of 150º.

Shielding against electromagnetic radiation (EMR) is nowadays a necessity, due to the many technologies emitting EMR used in our day-to-day life.

It was demonstrated that conductive textile samples could be used as shielding against EMR, presenting a decrease in the incident electromagnetic radiation. Silver was deposited directly in textile samples, by adaptation of a chemical reduction process in which silver ions are in solution together with the textile sample. This deposition of silver occurs as spherical AgNP and the coated textiles samples present a surface shielding of 6Ω /sq and 99,9% of shielding effectiveness.

Another strategy was developed using a conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) doped with dimethyl sulfoxide and ethylene glycol to increase the conductivity of the polymer. These samples presented higher values of shielding effectiveness (30dB).

In conclusion, it was demonstrated that it is possible to successfully develop textile samples with the desired properties using nanotechnological approaches.

Key words: super-hydrophobic; shielding; textiles; nanoparticles; ZnONP; SiNP; AgNP; contact angle.

**Índice Geral**

Resumo.....IV
Abstract.....V
Índice Geral.....VI
Índice de figuras.....X
Abreviaturas.....XVII

Capitulo 1 – Introdução geral.....1
1.1– Introdução.....2
1.1.1 - Nanotecnologia: definição e perspetiva histórica.....2
1.1.2 - Propriedades das nanopartículas.....3
1.1.2.1 - Nanopartículas de óxido de zinco.....3
1.1.2.2 - Nanopartículas de sílica.....4
1.1.2.3 - Nanopartículas de prata.....5
1.1.3 - Têxteis técnicos: desenvolvimento, funcionalidades e aplicações.....5
1.1.4 - Colaboração com Devan Chemicals – Portugal.....9
1.2 - Técnicas de caracterização e medição utilizadas.....11
1.2.1 - Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES).....11
1.2.2 - Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) .....11
1.2.3 - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) .....12
1.2.4 - Medição de ângulo de contacto utilizando um goniómetro .....12
1.2.5 - Métodos para medição de escudo protetor em amostras têxteis .....13
1.2.5.1 - Método desenvolvido para a medição de resistência de superfície.....13
1.2.5.2 - Método para medição de atenuação de radiação electromagnética .....14
1.2.6 - Metodologias têxteis utilizadas.....15
1.2.6.1 - *Dip-Pad-Cure*.....15
1.2.6.2 - *Paste coating*.....16
1.2.7 - Testes desenvolvidos nas amostras têxteis na Devan Chemicals – Portugal.....16
1.2.7.1 - Repelência à água – teste de água/álcool baseado no teste da AATCC nº 193-2012.....16
1.2.7.2 - Repelência ao óleo – teste de resistência de hidrocarbonetos seguindo a norma ISO 14419:1998 e a AATCC teste nº 118-2012.....17
1.2.7.3 - Teste de spray – realizado de acordo com a norma ISO 4920:1981 e a AATCC teste nº 22-2010.....18
1.2.7.4 - Teste de ângulo de deslize.....20
1.3 - Objectivos da tese e contextualização geral.....22
1.4 - Bibliografia.....23

Capítulo 2 - Modificação de superfícies têxteis para efeito de super-hidrofobicidade.....29
2.1 – Introdução.....30
2.1.1 - Definição e conceito.....30
2.1.2 - Modelos teóricos desenvolvidos para cálculo de ângulos de contacto.....32
2.1.3 - A equação de Laplace-Young para medições de ângulo de contacto.....36
2.1.4 - Superfícies super-hidrofóbicas artificiais.....38
2.1.5 - Aplicação de nanopartículas de óxido de zinco e de sílica.....39
2.1.6 - Polímeros hidrofóbicos.....41
2.1.7 - Teflon®: descoberta e utilização na indústria.....42
2.2 - Procedimentos experimentais.....44
2.2.1 - Síntese e deposição de nanopartículas de ZnO em materiais têxteis.....44
2.2.1.1 - Descrição geral de síntese e aplicação de nanopartículas de ZnO de acordo com Xu et al.....44
2.2.1.2 - Síntese de cristais de ZnO.....44
2.2.1.3 - Deposição dos cristais de ZnO em amostras de tecido.....45
2.2.1.3.1 -Deposição de cristais de ZnO na FCT-UNL(sem recorrer a foulard)..46
2.2.1.3.2 - Deposição de cristais de ZnO na Devan Chemicals - Portugal (recorrendo a foulard).....46
2.2.2 - Crescimento de bastonetes de ZnO nas amostras de têxteis.....47
2.2.3 - Formação de monocamada automontada de polímero hidrofóbico.....47
2.2.4 - Determinação de ângulos de contacto.....48
2.2.5 - Síntese de nanopartículas de sílica-aminada.....49
2.3 - Resultados e discussão.....50
2.3.1 - Resultados de optimização para aplicação de ZnO a materiais têxteis.....50
2.3.1.1 - Síntese de cristais de ZnO.....50
2.3.1.1.1 - Utilizando 100% etanol como solvente.....50
2.3.1.1.2 - Utilizando água como solvente.....50
2.3.2 - Deposição dos cristais de ZnO em amostra têxteis.....51
2.3.2.1 - Deposição de cristais de ZnO sintetizados em etanol na FCT-UNL.....51
2.3.2.2 - Deposição de cristais de ZnO sintetizados em água na FCT-UNL.....52
2.3.2.3 - Deposição de cristais de ZnO na Devan Chemicals – Portugal.....53
2.3.2.3.1 - Deposição de cristais por *dip-pad* utilizando um *foulard*.....53
2.3.2.3.2 - Deposição de cristais de ZnO por *paste coating*.....53
2.3.2.4 - Deposição de cristais de ZnO com diferentes concentrações.....56
2.3.3 - Crescimento de bastonetes de ZnO.....59
2.3.3.1 - Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO depositados em tecidos e sintetizados em etanol.....59
2.3.3.2 - Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO sintetizados em água previamente depositados na superfície de tecidos.....61

2.3.3.3 - Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO depositados em tecidos depositados na Devan Chemicals – Portugal.....62
2.3.4 - Alteração do tempo de reação da formação de bastonetes de ZnO.....63
2.3.5 - Alteração da temperatura da síntese de formação de bastonetes de ZnO.....66
2.3.6 - Formação de camada automontada de polímero hidrofóbico.....68
2.3.6.1 - Optimização da formação da camada automontada de DTMS.....68
2.3.6.2 - Comparação dos valores de ângulo de contacto médio para diferentes polímeros hidrofóbicos.....71
2.3.7 - Aplicação de cristais de ZnO a diferentes amostras têxteis após o processo de optimização.....72
2.3.7.1 - Amostras de algodão, lã e poliéster.....72
2.3.7.2 - Amostras de misturas de poliéster e lã.....75
2.3.7.3 - Amostras de misturas de poliéster e algodão.....77
2.3.8 - Comparação entre diferentes materiais para a formação de amostras têxteis super-hidrofóbicas.....80
2.4 – Conclusões.....84
2.5 – Bibliografia.....87

Capítulo 3 - Modificação de superfícies têxteis para efeitos de proteção de radiação eletromagnética.....91
3.1 – Introdução.....92
3.1.1 - Definição de interferência electromagnética e escudo eletromagnético.....92
3.1.2 - Métodos de medição de escudo eletromagnético.....94
3.1.2.1 - Método de campo aberto.....94
3.1.2.2 - Método de escudo protetor na caixa.....95
3.1.2.3 - Método do quarto de escudo protetor.....96
3.1.2.4 - Método linear de transmissão coaxial.....96
3.1.3 - Materiais utilizados para interferência eletromagnética e escudo eletromagnético.....97
3.1.3.1 - Condutores plásticos.....98
3.1.3.2 - Fibras e nanotubos de carbono como materiais condutores.....98
3.1.3.3 - Condutores Iónicos.....99
3.1.3.3.1 - Sais metálicos.....99
3.1.3.3.2 - Polímeros iónicos condutores.....99
3.1.3.4 - Condutores metálicos.....99
3.1.3.5 - Polímeros condutores e semi-condutores.....100
3.2 - Procedimentos experimentais.....103
3.2.1 - Síntese e funcionalização de nanopartículas de prata.....103
3.2.2 - Deposição de nanopartículas de prata sintetizadas pelo método fotocatalítico em amostras têxteis.....104
3.2.3 - Funcionalização de amostras têxteis para a deposição de nanopartículas de prata...105

3.2.4 - Deposição direta de nanopartículas de prata utilizando citrato como agente redutor..105
3.2.5 - Deposição direta de prata na amostra têxtil por precipitação de nitrato de prata seguida de redução com citrato.....106
3.2.6 - Crescimento de nanopartículas de prata diretamente nas amostras têxteis.....107
3.2.7 - Deposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS) em amostras têxteis.....109
3.3 – Resultados e discussão.....110
3.3.1 - Síntese, funcionalização e aplicação a amostras têxteis de nanopartículas de prata..110
3.3.2 - Funcionalização de nanopartículas de prata.....111
3.3.3 - Funcionalização das amostras têxteis.....112
3.3.4 - Deposição direta de nanopartículas de prata utilizando citrato como agente redutor..113
3.3.5 - Deposição direta de prata na amostra têxtil por precipitação de nitrato de prata seguida de redução com citrato.....114
3.3.6 - Crescimento de nanopartículas de prata diretamente nas amostras têxteis.....115
3.3.7 - Deposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS) em amostras têxteis.....122
3.4 – Conclusões.....126
3.5 – Bibliografia.....128

Capítulo 4 - Considerações finais e perspetivas futuras……131

Anexos.....135
Anexo I - Ficha técnica do produto desenvolvido pela Devan Chemicals - Portugal, designado como $H_2O$repel.....136
Anexo II - Tabela de amostras têxteis fornecidas pela Devan Chemicals - Portugal para a utilização neste projeto.....137
Anexo III - Tabela representativa do ângulo médio de contacto para amostras de tecido após aplicação de diferentes quantidades de SiNP.....138
Anexo IV - Microfotografias de SEM de SiNP com elevada dispersão de tamanhos, de acordo com o procedimento de síntese descrito por Stöber.....139
Anexo V - Gráficos correspondentes aos espectros UV-vis da agregação de AgNP sintetizadas pelo método de $NaBH_4$ variando a concentração de NaCl e representação da razão de agregação das AgNP na presença de NaCl.....140

**Índice de figuras**

Figura 1.1 - Representação esquemática da estrutura hexagonal adoptada pelo ZnO e b) estrutura de crescimento dos cristais de ZnO em condições aquosas. Adaptado da referência 12.....3

Figura 1.2 – Microfotografia de SEM de nanopartículas de sílica aminadas sintetizadas pelo método de Stöber. Verificou-se por medição das nanopartículas que estas têm um tamanho médio de 100 nm.....4

Figura 1.3 – Esquemas de tecidos produzidos pela NanoTex™ a) Nano-Dry® ou Nano-Pel®, b) Vitalize DP® e c) Nano-Touch®. Adaptado da referência 46.....6

Figura 1.4 – Fotografia de uma amostra de algodão modificada com AgNP, numa placa de ágar inoculada com *Escherichia coli*. A seta indica a zona de inibição com um tamanho aproximado de 1,5mm. [33].....7

Figura 1.5 - Exemplo de dois tecidos utilizados para proteção contra REM: a) Radioscream™, tecido de poliéster tratado com níquel e cobre, semi-transparente. É utilizado quando se necessita que a luz atravesse o tecido. Testado para radiação superior a 50dB e no intervalo de 10MHz-3GHz b) VeilShield™, tecido de poliéster tratado com zinco, níquel e cobre. É um tecido extremamente fino, com proteção acima dos 40dB e uma resistividade de 0,1 Ohm/sqr. Na figura c) representa-se o gráfico do desempenho de escudo para o tecido VeilShield™. [55].....8

Figura 1.6 - Representação de a) fio condutor em bobina, b) fio condutor de algodão já tratado e c) exemplo de meias utilizando o fio de algodão representado em b). [55].....9

Figura 1.7 – Representação das marcas desenvolvidas e produzidas pela Devan Chemicals – Portugal.....9

Figura 1.8 – Fotografia do goniómetro KVS CAM 100 em funcionamento: A – laser, B – braço metálico de suporte para a seringa, C – seringa de ponta rasa, D – câmara de captação de imagens, E – plataforma de suporte da amostra têxtil.....13

Figura 1.9 - Porta-amostras utilizado para análise da atenuação de escudo protetor de radiação eletromagnética em amostras têxteis.....14

Figura 1.10 - Representação esquemática do protocolo de montagem para análise da atenuação de REM de tecidos (100 kHz – 6 GHz) baseado no método ASTM 4935.....15

Figura 1.11 - *Foulard* utilizado para o processo de *dip-pad* existente nas instalações da Devan Chemicals - Porugal. A letra A corresponde ao recipiente para colocar a solução de cristais de ZnO e a B os rolos compressores para remover o excesso de solução.....15

Figura 1.12- Aparelho utilizado para o processo de *paste coating* existente nas instalações da Devan Chemicals - Portugal.....16

Figura 1.13 – Tabela descritiva da preparação de soluções Isopropanol:água e respectivo grau de repelência atribuído.....17

Figura 1.14 – Tabela descritiva do grau de repelência a óleo e respectivas soluções utilizadas.....18

Figura 1.15 – a) descrição do aparelho de medição de acordo com a norma ISO 4920:1981 e b) aparelho utilizado para a realização do teste.....19

Figura 1.16 - Escala fotográfica definida pela AATCC. (reproduzida da norma ISO 4920:1981).....20

Figura 1.17 – Tabela descritiva dos resultados obtidos pelo teste de spray de acordo com a norma ISO 4920:1981.....20

Figura 1.18 – Representação esquemática do aparato utilizado para as experiências relativas ao ângulo de deslize.....21

Figura 1.19 – a) exemplo de esquema de colocação de gotas de água na amostra a analisar e b) esquema exemplificativo de medição do ângulo de deslize. Neste caso verifica-se que o ângulo de deslize observado no transferidor é de 20º.....21

Figura 2.1 - a) superfície hidrofóbica sem propriedades de auto-limpeza. Verifica-se que as impurezas permanecem agarradas à superfície. b) superfície super-hidrofóbica com propriedades de auto-limpeza onde se verifica que, com uma pequena inclinação da superfície de um ângulo $\theta_5$, a gota de água arrasta todas as partículas indesejáveis. O ângulo $\theta_5$ é definido como ângulo de deslize. [6].....31

Figura 2.2 - a) folha da planta de Lótus (*Nelumbo nucifera*) b) imagem de SEM da superfície da folha de Lótus. Através desta imagem conseguimos observar as micro e nano estruturas existentes à superfície da folha de Lótus. A barra de escala corresponde a 20 $\mu$m. [8].....32

Figura 2.3 – Representação esquemática de uma gota de água depositada em diferentes tipos de superfícies, sendo a superfície micro e nano-estruturada a que é apresentada pela folha de Lótus®. Imagem adaptada da referência 10.....33

Figura 2.4 – Representação esquemática da aplicação do modelo de Koch a um triângulo. Verifica-se que as superfície micro- e nano-estruturadas são idênticas à ultima imagem apresentada, permitindo assim a aplicação do modelo de Koch para a determinação da rugosidade da superfície.....33

Figura 2.5 - Previsão da curva obtida a partir de dados calculados teoricamente representando no eixo horizontal o diâmetro das estruturas superficiais da folha e no eixo vertical o valor de ângulo de contacto estimado. Prevê-se que de acordo com o aumento do diâmetro das estruturas presentes na superfície estudada, o ângulo de contacto diminua. Este gráfico pode ser adaptado a qualquer tipo de estrutura presente em todos os tipos de superfícies super-hidrofóbicas. [9].....34

Figura 2.6 - Esquema de representação de a) determinação do ângulo de contacto por inclinação até atingir um ponto de equilíbrio e não deslizar, b) ângulo de contacto de retrocesso e c) ângulo de contacto de avanço. [14].....35

Figura 2.7 - Esquema representativo dos modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter e respetivas equações de determinação do valor de ângulo de contacto. [14].....35

Figura 2.8 - Representação esquemática das forças vectoriais entre uma gota de água e uma superfície sólida. [16].....36

Figura 2.9 - Previsão teórica esquemática da representação da razão entre $\cos\theta_f$ e $\cos\theta$. Verifica-se que para valores negativos de $\cos\theta_f$ e de $\cos\theta$, a superfície é super-hidrofóbica. [5].....37

Figura 2.10 - Imagem da mesma gota de água numa superfície super-hidrofóbica utilizando diferentes modelos matemáticos para cálculo do valor de ângulo de contacto: a) modelo de elipse, b) modelo circular, c) modelo tangencial e d) modelo de Laplace-Young. [6].....38

Figura 2.11 – Esquema representativo do crescimento de ZnO NP, formação de uma camada hidrofóica utilizando dodeciltrimetoxisilano (DTMS). Este processo permite alterar a superfície da amostra de algodão, tornando-a super-hidrofóbica. [29].....40

Figura 2.12 - Microfotografia de SEM de nanopartículas de sílica sintetizadas alterando o solvente para uma mistura 50:50 água:etanol. As nanopartículas de sílica são esféricas e têm um diâmetro médio entre 150-200 nm. (síntese descrita na secção 2.3.8).....41

Figura 2.13 – Representação esquemática da família de polímeros hidrofóbicos utilizados em que *n* representa o número de átomos de carbono da cadeia principal.....42

Figura 2.14 - Representação esquemática do Teflon®.....42

Figura 2.15 – Representação esquemática de uma amostra têxtil de Gore-Tex® onde se pode verificar que entre a camada de Gore-Tex® existem duas camadas de proteção, um tecido interior e um tecido exterior. A água que atinge o lado exterior da amostra não ultrapassa a camada de Gore-Tex® voltando a sair. Verifica-se também que a transpiração originada circula em apenas um sentido, não podendo ser absorvida pela amostra têxtil. [42].....43

Figura 2.16 – Imagem referente ao suporte de amostras a) sem amostra e b) com duas amostras têxteis depositadas em fita de carbono.....46

Figura 2.17 – Representação esquemática dos polímeros hidrofóbicos utilizados. Verifica-se que, comparando os três polímeros, apenas varia o número de carbonos presentes na cadeia principal.....48

Figura 2.18 – Representação esquemática da formação de SAM de DTMS na superfície de uma amostra têxtil tratada com ZnONP, representadas a preto na figura.....48

Figura 2.19 – Microfotografia de TEM de cristais sintetizados em etanol.....50

Figura 2.20 – Microfotografia de TEM de cristais sintetizados em água.....50

Figura 2.21- Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.....51

Figura 2.22 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.....52

Figura 2.23 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) e c) após uma deposição de cristais de ZnO.....52

Figura 2.24 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.....53

Figura 2.25- Gráfico referente ao valor de ângulo médio de contacto das amostras obtidas por deposição de cristais por *paste coating*.....54

Figura 2.26 – Microfotografia de SEM do lado de 100% algodão onde foi efetuada a deposição de cristais de ZnO por *paste coating* e análise EDS de um aglomerado depositado na fibra.....54

Figura 2.27 – Microfotografias de SEM referentes à deposição de cristais de ZnO utilizando Keltrol como espessante, numa amostra 100% algodão.....55

Figura 2.28 - Microfotografias de SEM a) e b) do lado de 100% algodão sem deposição de ZnO por *paste coating* e c) respectiva análise de EDS.....55

Figura 2.29 – Gráfico referente à medição de ângulo médio de contacto após três lavagens industriais nas mesmas amostras testadas anteriormente e apresentadas na figura 2.26 e 2.27.....56

Figura 2.30 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão referentes ao aumento de concentração da solução de cristais de ZnO por decantação.....57

Figura 2.31 – Gráfico referente aos resultados de ICP (quantidade de zinco por g de tecido de algodão) e valores de ângulos de contacto para as quatro amostras de algodão com cristais de ZnO concentrados por decantação.....58

Figura 2.32 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) uma deposição de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes, e c) bastonetes de ZnO formadas à superfície de uma fibra de algodão.....59

Figura 2.33 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) três deposições de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes e c) crescimento de bastonetes na superfície das fibra de algodão.....60

Figura 2.34 - Microfotografias de SEM referentes à amostra de 100% algodão com bastonetes de ZnO a) uma deposição de cristais; b) três deposições de cristais de ZnO, e c) ampliação da estrutura dos bastonetes obtidos para três deposições de cristais de ZnO.....60

Figura 2.35 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) uma deposição de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes, e c) bastonetes de ZnO formados à superfície de uma fibra de algodão.....61

Figura 2.36 – Microfotografias de SEM referentes ao crescimento descontrolado de bastonetes de ZnO.....62

Figura 2.37 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) e b) uma deposição de cristais de ZnO; c) e d) mesmas amostras que a) e b), respetivamente, após o crescimento de bastonetes durante 1h a 90ºC; e) e f) mesmas amostras que a) e b), respetivamente, após o crescimento de bastonetes durante 3h a 90ºC.....64

Figura 2.38 - Imagens de SEM de amostra de 100% algodão com a) e b) três deposições de cristais de ZnO; c) e d) mesmas amostras que a) e b), respetivamente, após o crescimento de bastonetes durante 1h a 90ºC. e) e f) mesmas amostras que a) e b), respetivamente, após o crescimento de bastonetes durante 3h a 90ºC.....65

Figura 2.39 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão após o crescimento de bastonetes durante 3h a 40ºC.....67

Figura 2.40 – a) Microfotografia de SEM referente à amostra de 100% de algodão após 3h de síntese a 40ºC e b) espetro de EDS da zona assinalada na imagem a).....67

Figura 2.41 – Valores médios de ângulos de contacto, em graus, medidos após a deposição da gota na amostra (tempo zero/ instantâneo). (*a gota de água foi totalmente absorvida pelo algodão imediatamente após deposição da gota).....68

Figura 2.42 – Valores médios de ângulos de contacto medidos após 20 minutos de deposição da gota. Representa-se com # as amostras planeadas para medição mas que foram absorvidas

durante a deposição inicial da gota de água e com * as amostras absorvidas durante a duração deste estudo não atingindo os 20 minutos necessários.....69

Figura 2.43 – Variação do valor de ângulo de contacto para uma amostra de tecido com SAM de DTMS a 3,5% v/v em função do tempo de formação de SAM. As barras azuis referem-se a 0 minutos de deposição de gota de água na amostra (instantâneo) e as barras vermelhas referem-se a 20 minutos de deposição da gota de água na amostra.....70

Figura 2.44 – Representação esquemática da variação do valor de ângulo médio de contacto para os três polímeros hidrofóbicos testados entre o tempo zero e 20 minutos.....71

Figura 2.45 – Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2.....73

Figura 2.46 - Comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido 100% Co, 100% Wo e 100% PES variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Keltrol à solução de cristais de ZnO x2.....74

Figura 2.47 - Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2 para as amostras referentes à mistura de poliéster com lã.....75

Figura 2.48 - Representação gráfica da comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido compostas por uma mistura de PES e Wo, utilizando a amostra de 100% PES e 100% Wo como referência, variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Espessante1 à solução de cristais de ZnO x2.....76

Figura 2.49 - Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2 para as amostras referentes à mistura de poliéster com algodão.....78

Figura 2.50 - Representação gráfica da comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido compostas por uma mistura de PES e Co, utilizando a amostra de 100% PES e 100% Co como comparação, variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Espessante1 à solução de cristais de ZnO x2.....79

Figura 2.51 – Microfotografias de SEM das SiNP sintetizadas de acordo com o método de Stober com modificação do solvente para 50:50 etanol:água. As medições de diâmetros de SiNP apresentadas estão compreendidas no intervalo entre 190-260 nm.....81

Figura 2.52 – Representação gráfica dos valores obtidos para o ângulo médio de contacto a tempo zero para amostras de tecido após aplicação de diferentes quantidades de SiNP. A percentagem de SiNP foi calcula utilizando uma razão de mSiNP/ 200mg algodão.....82

Figura 2.53 – Gráfico comparativo de amostras de algodão tratadas com ZnO NP, SiNP e Teflon® indicando o valor de ângulo médio de contacto a tempo zero antes e após lavagem da amostra.....83

Figura 3.1 - Representação esquemática da propagação do campo elétrico e do campo magnético da radiação electromagnética. Adaptada da referência 2.....92

Figura 3.2 - Representação esquemática da atenuação de uma onda electromagnética na presença de um escudo protetor. Adaptada da referência 2.....93

Figura 3.3 - Representação esquemática do método de medição de campo aberto. Adaptado da referência 4.....95

Figura 3.4 - Representação esquemática do método de medição de escudo protetor na caixa. Adaptado da referência 4.....95

Figura 3.5 - Representação esquemática do método de quarto de escudo protetor. Adaptado da referência 4.....96

Figura 3.6 - Fotografia e representação esquemática do porta amostras utilizado para as medições no método linear de transmissão coaxial.....96

Figura 3.7 - Representação esquemática de estruturas químicas de alguns polímeros condutores. Adaptado da referência 20.....101

Figura 3.8 - Representação da estrutura química do polipirrole (PPy). Adaptado da referência 11.....101

Figura 3.9 – representação das amostras utilizadas para a medição de Rs revestidas com diferentes polímeros condutores. Verifica-se a formação do elétrodo de cola de prata nas extremidades da amostra.....105

Figura 3.10 – Esquema do processo da deposição direta de prata em amostras têxteis. Representam-se as duas etapas do processo: nucleação e recobrimento.....106

Figura 3.11 - Porta-amostras utilizado para análise da atenuação de escudo protetor de radiação eletromagnética em amostras têxteis.....108

Figura 3.12 - Representação esquemática do protocolo de montagem para análise da atenuação de REM de tecidos (100 kHz – 6 GHz) baseado no método ASTM 4935.....108

Figura 3.13 – Espectros UV-visível da síntese de AgNP pelo método de redução química utilizando $NaBH_4$ (traço azul) e pelo método fotoquímico (traço vermelho).....110

Figura 3.14 – Microfotografias de TEM das nanopartículas de prata sintetizadas por a) método fotoquímico (escala de 200 nm); e b) método de redução química utilizando $NaBH_4$ como redutor (escala 50nm).....110

Figura 3.15 – Espectros de UV-vis das AgNP sem funcionalização (traço azul), AgNP funcionalizadas com AMA (traço vermelha) e AgNP funcionalizadas com MUA (traço verde). Verifica-se que o máximo de absorvância se mantém idêntico para as 3 soluções, a 392nm.....111

Figura 3.16 - Fotografias das amostras têxteis a) antes e b) após a adição de AgNP.....112

Figura 3.17 – Resultados obtidos da deposição direta de prata por redução do citrato.....113

Figura 3.18 – Microfotografia de a) controlo de algodão sem prata com escala de 10μm, b) fase de nucleação com escala de 10μm e c) fase de nucleação com escala de 200nm.....114

Figura 3.19 - Microfotografia de a) controlo de algodão sem prata com escala de 10μm, b) fase de revestimento com escala de 10μm e c) fase de revestimento com escala de 200nm.....115

Figura 3.20 – Fotografia das amostras testadas representando o aumento de concentração testado. a) amostra sem tratamento, b) com 1mM $AgNO_3$:$ButNH_2$, c) com 2mM $AgNO_3$:$ButNH_2$ e d) com 5mM $AgNO_3$:$ButNH_2$.....116

Figura 3.21 - Tabela comparativa dos valores de quantidades de prata (ICP) nas amostras de tecido, utilizando o procedimento 2 e água e etanol como solvente para a razão 1:1 $AgNO_3$:$ButNH_2$ com concentrações de 1mM.....117

Figura 3.22 - Tabela comparativa dos valores de quantidades de prata (ICP) nas amostras de tecido, utilizando os procedimentos 3 e 4 e água e etanol como solvente para a razão 1:1 $AgNO_3$:$ButNH_2$ com concentrações de 1mM.....117

Figura 3.23 – Resultados da análise de ICP para as amostras de algodão e diferentes razões molares de $AgNO_3$:$ButNH_2$ obtidas utilizando água ou etanol como solventes.....118

Figura 3.24 – Microfotografias das amostras de algodão controlo (a; b), utilizando etanol (c; d) e água (e; f) como solvente para uma razão molar 1:2 $AgNO_3$:$ButNH_2$.....119

Figura 3.25 – Resultados da análise de ICP para as amostras de lã e diferentes razões molares de $AgNO_3$:$ButNH_2$ obtidas utilizando água ou etanol como solventes.....120

Figura 3.26 – Microfotografias das amostras de lã a) controlo, b) utilizando etanol como solvente e c) utilizando água como solvente na razão 1:4 $AgNO_3$:$ButNH_2$.....121

Figura 3.27 - Amostras de a) 55:45 PES:Wo e b) 100%Co após a deposição de PEDOT:PSS. Estão representadas as amostras para medição de escudo eletromagnético (c) e amostras para medição de Rs (d).....122

Figura 3.28 – Tabela referente aos resultados de Rs, escudo eletromagnético teórico (SEt) e percentagem de escudo eletromagnético para os métodos de secagem propostos.....122

Figura 3.29 – Gráfico representativo dos valores da tabela da figura 3.28, representado o valor de Rs *versus* $SE_t$. A azul estão representados os valores obtidos pelo método 1, 2 e 3 para as amostras de PEDOT:PSS dopadas com DMSO. Os valores obtidos para as amostras de PEDOT:PSS dopadas com etilenoglicol ficam sobrepostas com estes resultados, não sendo por esse motivo apresentados no gráfico.....123

Figura 3.30 – Microfotografias de amostra de algodão antes (0 dips) e após a deposição de PEDOT:PSS dopado com DMSO (1dip). Estas amostras foram produzidas pelo método 1 e gentilmente cedidas pela Mestre Helena Domingos.....124

Figura 3.31 – gráfico representativo do escudo eletromagnético efetivo nas amostras de algodão utilizando PEDOT:PSS dopado com DMSO.....124

Figura 3.32 – gráfico representativo do escudo eletromagnético efetivo nas amostras de algodão utilizando PEDOT:PSS dopado com EtGlicol.....125

**Abreviaturas**

AgNP – nanopartículas de prata
AMA - aminometilacrilato (AMA)
APTS - (3-aminopropil) trietoxisilano
Co – Algodão
DMSO – dimetilsulfóxido
DTMS – dodeciltrimetoxissilano
EDS ou EDX - dispersão de energia por espetroscopia de raios X
EtGlicol - etilenoglicol
HDTMS – hexadeciltrimetoxissilano
ICP-AES - Espetroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido
OTMS - octatrimetoxissilano
PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato
PES – Poliéster
SEM – microscopia eletrónica de varrimento
SiNP – nanopartículas de sílica
TEM – microscopia eletrónica de transmissão
Wo – lã
ZnONP – nanopartículas de zinco

# CAPÍTULO 1
# INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 - Introdução

### 1.1.1 – Nanotecnologia: definição e perspetiva histórica

A nanotecnologia encontra hoje em dia aplicação em praticamente todas as áreas científicas e tecnológicas conhecidas. É utilizada na física, na química, na biotecnologia, engenharia dos materiais e na engenharia electrotécnica entre muitas outras áreas. De facto, a presente definição de nanotecnologia é muito abrangente: área que permite o "design, caracterização, produção e aplicação de dispositivos controlando o tamanho e a forma à nanoescala"[1]. A nanoescala é definida entre 1-100nm. Nesta escala, as propriedades apresentadas pelos materiais são diferentes das propriedades que esses mesmos materiais apresentam a escalas superiores, sendo estas dependentes do tamanho e forma das nanopartículas.

Estruturas nanotecnológicas são normalmente produzidas utilizando processos "top-down" ou "bottom-up".[2] O processo "top-down" é um método que utiliza aparelhos controlados por parâmetros externos à experiência para criar nano-estruturas ou nano-aparelhos iniciando o processo com materiais maiores, reduzindo-os até se obter o tamanho desejável de nano-estruturas. Um exemplo deste processo é a fotolitografia. O processo "bottom-up" é definido como a criação de nano-estruturas a partir de componentes mais simples. Neste processo utilizam-se átomos ou moléculas pequenas como percursores de estruturas maiores. Uma das vantagens desta técnica é a ausência de desperdício uma vez que as nano-estruturas são criadas em processos sucessivos. Este processo é o que está em maior expansão e engloba técnicas como sol-gel, deposição atómica por camadas e formação de monocamadas automontadas. O processo "bottom-up" é o processo utilizado para a síntese de nanopartículas englobando assim os métodos químicos.

Historicamente, a primeira vez que se ouviu falar de tecnologia à escala nano foi no discurso apresentado por Richard Feynman em 1959. Neste discurso, intitulado "There´s plenty of room at the bottom", Feynman prevê que se podem manipular os materiais à escala atómica e molecular. Desta maneira, a construção de novas máquinas e dispositivos torna-se viável e uma nova revolução ocorre, iniciando-se assim uma nova era de tecnologia.[3]

Uns anos mais tarde, o investigador Norio Taniguchi refere-se a nanotecnologia para explicar a manipulação de materiais à escala precisa do nanómetro. Nesta época, foi a indústria electrónica que deu o primeiro avanço na nanotecnologia.[2] A necessidade de desenvolver ferramentas que permitissem a criação de aparelhos e dispositivos cada vez mais potentes, mais pequenos e mais rápidos a nível de processamento fez com que aparecessem os primeiros nano-chips de silício. Estes nano-chips foram desenvolvidos nos EUA recorrendo a técnicas de litografia de feixe electrónico.

A partir destas descobertas ocorreu uma expansão a nível de desenvolvimento da nanotecnologia, gerando-se inter-ligações entre diversas áreas com o objectivo de se obterem novas nanoestruturas, novas técnicas e novos produtos. Uma das áreas que beneficiou com este desenvolvimento foram as nano-estruturas desenvolvidas para aplicações em biossensores, agentes de transporte e entrega de fármacos, marcadores químicos e outras aplicações para ajudar na melhoria das condições de saúde e bem estar.[4-6]

### 1.1.2– Propriedades das nanopartículas

As propriedades únicas que as nanopartículas possuem, nomeadamente em termos de forma e tamanho, sendo diferentes das propriedades do material à escala macroscópica, tornaram as nanopartículas objecto de interesse para o meio científico.

Em relação ao tamanho, as nanopartículas devem apresentar por definição dimensões entre 1nm a 100nm. Em termos de forma as nanopartículas podem ser: isotrópicas ou anisotrópicas. Variando a forma e o tamanho, alteram-se características físicas como por exemplo a sua cor em solução, permitindo a aplicação das nanopartículas a diferentes tecnologias.

Neste trabalho utilizaram-se diferentes tipos de nanopartículas cujas propriedades e aplicações serão descritas nos sub-capítulos seguintes. Os processos de síntese destas nanopartículas serão descritos nas introduções dos capítulos onde as nanopartículas foram utilizadas.

#### 1.1.2.1– Nanopartículas de óxido de zinco

O óxido de zinco é um semicondutor com uma elevada "band-gap" o que faz com que seja utilizado em aplicações tecnológicas com base nas suas propriedades ópticas e eletrónicas. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnONP) são bastante utilizadas em várias aplicações e em novos desenvolvimentos industriais e tecnológicos. A síntese e caracterização das ZnONP está bem estudada e documentada no meio científico, existindo uma elevada quantidade de publicações relativas a processos de síntese de ZnONP.[7-11]

Dentro das propriedades de ZnONP, destacam-se as diversas formas morfológicas e cristalinas obtidas, sendo a mais comum a forma hexagonal wurzite, em que os iões de um tipo estão rodeados por 4 contra-iões situados nos cantos de um tetraedro, tal como se pode observar na figura 1.1. Esta disposição tetraédrica é caracterizada por ligações covalentes com hibridação $sp^3$.[12]

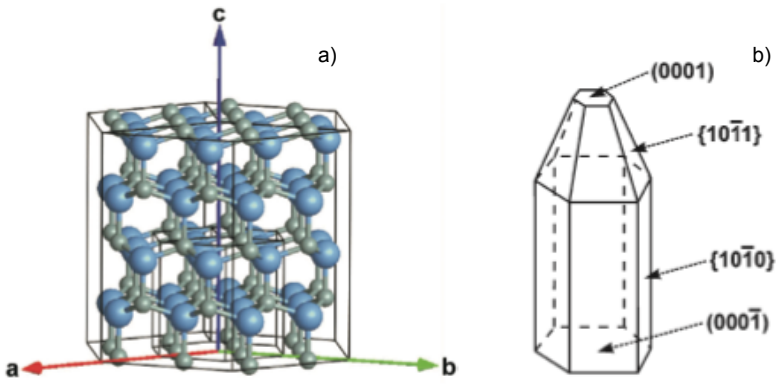



Figura 1.1 - Representação esquemática da estrutura hexagonal adoptada pelo ZnO e b) estrutura de crescimento dos cristais de ZnO em condições aquosas. Adaptado da referência 12.

A utilização de ZnONP na indústria têxtil varia entre tecidos super-hidrofóbicos [13-16], tecidos protetores de radiação UV[17][18] e tecidos antibacterianos[19][20]. O facto das ZnONP não serem

tóxicas[21][22], serem quimicamente estáveis a elevadas temperaturas ou quando submetidas a radiação UV, permite uma vasta aplicação em tecidos técnicos com características próprias.

No presente trabalho, apenas serão focadas as propriedades das nanopartículas de ZnO relevantes para a sua aplicação com vista à obtenção de superfícies superhidrofóbicas.[23-25]

#### 1.1.2.2 - Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica são muito utilizadas industrialmente devido à facilidade de síntese. A aplicação destas nanopartículas ocorre em diversas áreas como eletroquímica (em sensores), em medicina como biomarcadores e entrega de fármacos, na produção de tensioativos, na utilização em reações de catálise e em têxteis hidrofóbicos.[26-28]

Os materiais à base de nanopartículas sílica têm várias características que os tornam uma matriz única quando comparados com outro tipo de nanopartículas. Um exemplo de uma dessas características é a elevada porosidade existente nas nanopartículas de sílica amorfa. Esta porosidade permite que diferentes materiais se adaptem e se liguem às nanopartículas de sílica. A baixa toxicidade e a compatibilidade biológica das nanopartículas de sílica são também características importantes, permitindo a sua utilização para pesquisas biomédicas.[29-30]

O método mais utilizado para a síntese destas nanopartículas é o método de Stöber (cujo) procedimento se encontra descrito no capítulo 2), o qual permite obter nanopartículas de sílica sintetizadas de forma esférica, monodispersas e não porosas, adequadas para desenvolvimento de diferentes "core-shell".

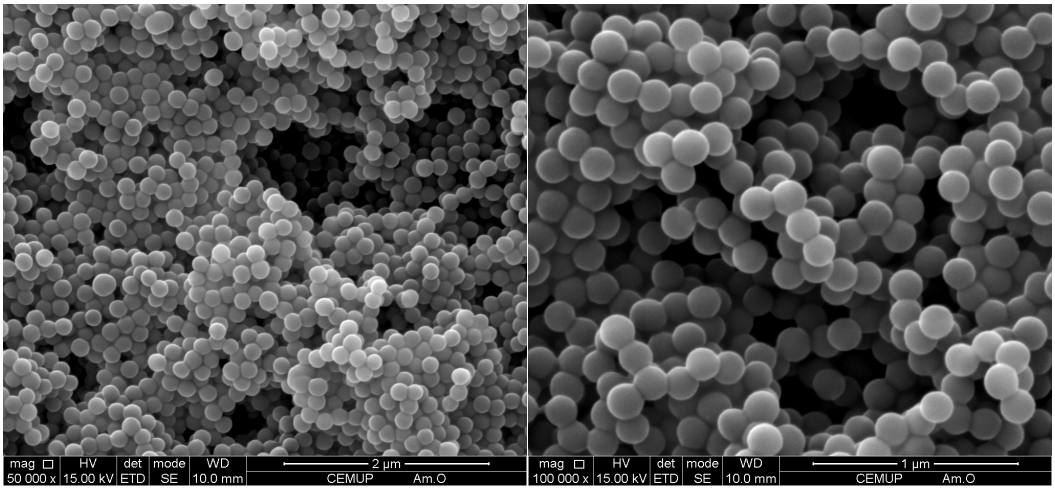



Figura 1.2 – Microfotografia de SEM de nanopartículas de sílica aminadas sintetizadas pelo método de Stöber. Verificou-se por medição das nanopartículas que estas apresentam um tamanho médio de 100 nm.

Um bom exemplo são as nanopartículas metálicas com núcleo ("core") de sílica e superfície ("shell") de ouro. Este tipo de nanopartículas é utilizado em diagnósticos e terapia fototérmica. A alteração do máximo de absorção das nanopartículas de ouro induzida pelo núcleo de sílica permite a localização das nanopartículas junto de tumores malignos, evitando assim utilizar técnicas de identificação mais complexas.[31][32]

#### 1.1.2.3 - Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata (AgNP) são conhecidas pelo seu uso em áreas distintas como na área da medicina como antibacterianas[33-36] ou como detecção de ADN[37], em sensores químicos, em catálise, entre outras.

Tal como no caso das ZnONP, as AgNP podem adquirir diversas morfologias. Podem ser isotrópicas (esféricas) ou anisotrópicas adquirindo forma de bastonetes[40], triângulos ou cubos[41]. Para se sintetizar nanopartículas de prata podem utilizar-se vários métodos, sendo os mais comuns a síntese por redução química[38] e por redução fotocatalítica[39] de iões prata. Para a síntese de nanopartículas esféricas, o método de síntese foi desenvolvido por Murphy et al[42] o qual descreve a formação de nanopartículas esféricas de pequeno diâmetro que poderão ser usadas para a síntese de AgNP com outras morfologias. Neste caso, a síntese é química e utiliza um agente redutor fraco, um agente percursor (um sal de prata) e um agente de revestimento. Este método permite o controlo do tamanho médio das AgNP finais. Para as nanopartículas anisotrópicas, Murphy et al[43] utilizaram as AgNP esféricas obtidas e adicionaram um agente de revestimento capaz de estabilizar as AgNP esféricas e por processos químicos de redução formam nanobastonetes de prata. Outro método para o desenvolvimento de nanopartículas anisotrópicas utilizado é o método fotocatalítico. Neste método, utiliza-se uma fonte de luz para favorecer o crescimento de AgNP juntamente com um agente fotocatalítico (uma porfirina)[38]. Obtêm-se AgNP triangulares que poderão ser utilizadas para detecção de DNA.

O potencial das AgNP como agente antibacteriano tem gerado um aumento nos estudos a nível de toxicidade deste tipo de nanopartículas. Desde cedo é reconhecido que a prata poderá ser tóxica para os seres humanos. Porém, estudos recentes indicam que as AgNP não são tóxicas, o que implica que, podendo utilizar AgNP nas diversas áreas de investigação aumenta o efeito antibacteriano obtido.[44]

A utilização de AgNP em tecidos condutores também está documentada, principalmente a nível de combinação com polímeros condutores para se deposição em amostras têxteis e não só.

### 1.1.3 – Têxteis técnicos: desenvolvimento, funcionalidades e aplicações

A par com o desenvolvimento obtido na área da nano-tecnologia, novos desenvolvimentos industriais foram surgindo. Uma das áreas de grande interesse ocorre na indústria têxtil. Utilizando diversas aplicações de nanopartículas e técnicas de nano-tecnologia, desenvolveram-se diferentes tratamentos aplicados a têxteis com o objetivo de melhorar alguns atributos dos têxteis existentes. As propriedades a desenvolver focam-se num aumento da durabilidade do tecido, resistência a abrasão e enrugamento, resistência à lavagem, proteção UV[17],[45] e tecidos anti-bacterianos[33-36] entre outros tratamentos, mantendo as características iniciais da amostra têxtil como a flexibilidade da amostra, suavidade, etc.

O baixo custo na aplicação de nano-tecnologia é uma mais valia para a indústria têxtil, assim como a utilização de processos amigos do ambiente e poupança de energia a larga escala. A utilização de nanopartículas em amostras têxteis revela-se promissor pois permite alterar e melhorar

as suas funcionalidades. A vantagem de existir uma elevada área de superfície em amostras têxteis permite um melhor controlo da afinidade entre as nanopartículas e o tecido. Esta afinidade nanopartículas-tecido vai alterar as propriedades do tecido, aumentando a procura de novas propriedades têxteis.

A utilização de nanotecnologia em tecidos permite que estes apresentem multifuncionalidades ao nível de, por exemplo, proteção UV, proteção antibacteriana, propriedades anti-estáticas, e propriedades anti-nódoas e anti-rugas.

A empresa *Nano-Tex*™[46], com base nos Estados Unidos, desenvolveu vários produtos têxteis com as características anteriormente descritas, existindo no mercado com diversos produtos e marcas.

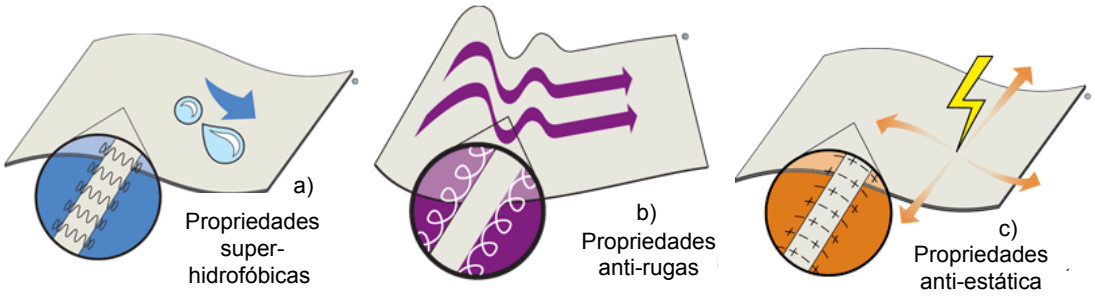



Figura 1.3 – Esquemas de tecidos produzidos pela NanoTex™ a) Nano-Dry® ou Nano-Pel®, b) Vitalize DP® e c) Nano-Touch®. Adaptado da referência 46.

Para os tecidos anti-nódoas e com resistência a óleos desenvolveram a marca *Nano-Pel*® que consiste em tecidos com superfícies hidrofóbicas capazes de repelir líquidos mantendo o conforto, durabilidade e respirabilidade do tecido. Em laboratório[47-48], esta capacidade foi desenvolvida utilizando nanopartículas de ZnO, sílica ou $TiO_2$ combinadas com diferentes polímeros hidrofóbicos. Obtiveram-se tecidos super-hidrofóbicos que permitem que gotas de água deslizem pela amostra têxtil com um ângulo de deslize baixo, limpando poeiras existentes na amostra têxtil. Deste modo, imitou-se a folha de Lótus® existente na natureza utilizando materiais artificiais, por conjugação de micro- e nano-particulas.[49-51] Num contexto um pouco diferente mas mantendo o mesmo princípio e sistema, desenvolveram *Nano-Dry*® que consiste num tecido sintético finalizado com um acabamento hidrofílico que faz com que o suor seque imediatamente não permitindo molhar o tecido, mantendo o seu conforto.

Para tecidos com maior resistência e com propriedades anti-estáticas, desenvolveram o *Nano-Touch*®. Um agente anti-estático é um composto usado para o tratamento de materiais com o objectivo de reduzir e eliminar a existência de eletricidade estática proveniente de aparelhos elétricos. Este tipo de tecido é composto por fibras sintéticas cobertas por fibras naturais. O interior destas fibras é normalmente composto por nano-partículas que conferem um comportamento anti-estático e duradouro ao tecido, mantendo o conforto e suavidade do tecido inicial pelo recobrimento exterior composto por fibras naturais. O interior destas fibras pode ser composto por nanopartículas de $TiO_2$, ZnO, de antimónio dopado com óxido de alumínio ou nanopartículas de sílica em fase de sol-gel. Estes tipos de nanopartículas, que apresentam propriedades condutoras, são ligadas

permanentemente ao tecido utilizando uma membrana de Teflon® que serve de suporte e previne a formação de áreas isoladas e de picos de voltagem comuns em materiais anti-estáticos.

Na área dos tecido anti-bacterianos, a empresa *Nano-Tex*® desenvolveu uma tecnologia denominada *Nano-Beads*®. Este tipo de tecnologia permite incorporar nos tecidos cápsulas que contêm diferentes tipos de agentes com diferentes funções que alteram a função do tecido. Podem conter agentes biológicos, bloqueadores UV, agentes farmacêuticos entre outros. Para se obter uma amostra têxtil com comportamento anti-microbiano utilizam-se normalmente nanopartículas de prata assim como de ZnO.[52-53] No caso das nanopartículas de prata (AgNP), está descrito um método que permite crescer AgNP em amostras têxteis por redução química.[33] As amostras têxteis assim tratadas são então submetidas a testes antibacterianos colocando as fibras tratadas com prata numa placa de petri com meio de cultura rico sólido. Deixou-se a placa a incubar a 37ºC e verificou-se o aparecimento de colónias de bactérias em toda a placa excepto na zona onde se encontra a fibra tratada com AgNP.

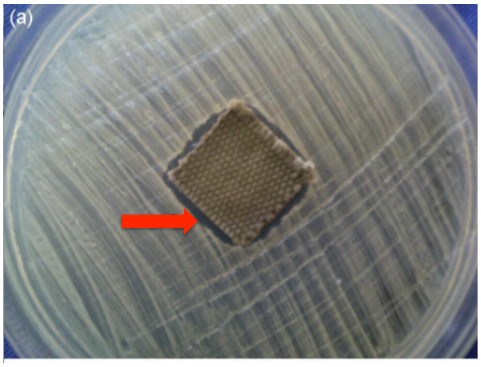



Figura 1.4 – Fotografia de uma amostra de algodão modificada com AgNP, numa placa de ágar inoculada com *Escherichia coli*. A seta indica a zona de inibição com um tamanho aproximado de 1,5mm. Adaptado da referência [33]

O desenvolvimento de tecidos com proteção UV têm sido investigado intensivamente, incluindo pela utilização de nano-tecnologias.[17-18] Verificou-se que nanopartículas de ZnO e $TIO_2$ absorvem melhor a radiação UV, aumentando a eficiência de absorção de radiação UV, do que a absorção verificada no tamanho convencional destas moléculas. A aplicação deste tipo de nanopartículas é efectuada utilizando técnicas de sol-gel, podendo por vezes ser utilizado o processo de aerossol, formando apenas um lado do tecido com proteção UV, mantendo as características iniciais do tecido, como seja o conforto necessário para a utilização dos tecidos.

No caso de tecidos condutores, existem várias empresas, principalmente nos Estados Unidos, que garantem tecidos com proteção electromagnética assim como elevada condutividade. Os tecidos com propriedades de escudo para proteção de radiação eletromagnética são tecidos que funcionam como barreira, impedindo que a radiação eletromagnética proveniente de telemóveis, televisões e computadores seja absorvida tanto por seres vivos como por outros componentes elétricos. Esta absorção de radiação eletromagnética por parte de seres vivos é prejudicial, podendo provocar

efeitos secundários como dores de cabeça, por exemplo. No caso de componentes elétricos, pode provocar avaria ou mal funcionamento do mesmo, diminuindo o desempenho do aparelho elétrico.

O objetivo de produzir tecidos condutores adveio da necessidade de proteger os seres humanos e os equipamento eletrónicos de radiações electromagnéticas resultantes de tecnologias que nos rodeiam quotidianamente. A utilização constante de aparelhos como telemóveis e computadores que emitem radiação eletromagnética abriu uma nova área de investigação no desenvolvimento de tecidos com propriedades de escudo para proteção contra radiação eletromagnética. Estes tecidos existiam apenas a nível industrial, sem qualquer preocupação estética. Apesar de não se poder afirmar categoricamente que as radiações electromagnéticas emitidas pelos aparelhos utilizados no dia a dia são prejudiciais para a saúde humana, a necessidade de desenvolver tecidos protetores de radiação electromagnética para utilização em vestuário cresceu, aumentando a procura de tecidos que mantêm as características físicas de um tecido normal e que conferem simultaneamente proteção contra radiação eletromagnética.

Um exemplo de uma empresa que produz tecidos condutores e tecidos com proteção contra radiação eletromagnética é a LessEMF.com[54]. Para proteção de radiação eletromagnética, a empresa apresenta um conjunto de tecidos à base de misturas de poliéster, algodão e nylon, utilizando prata, níquel, zinco e cobre, com vista à obtenção do efeito de proteção e/ou condução.

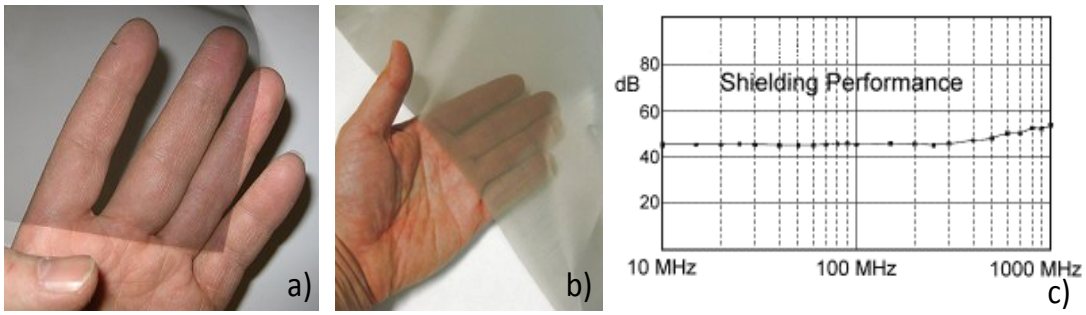



Figura 1.5 - Exemplo de dois tecidos utilizados para proteção contra REM: a) Radioscream™, tecido de poliéster tratado com níquel e cobre, semi-transparente. É utilizado quando se necessita que a luz atravesse o tecido. Testado para radiação superior a 50dB e no intervalo de 10MHz-3GHz b) VeilShield™, tecido de poliéster tratado com zinco, níquel e cobre. É um tecido extremamente fino, com proteção acima dos 40dB e uma resistividade de 0,1 Ohm/sq. Na figura c) representa-se o gráfico do desempenho de escudo para o tecido VeilShield™. [54].

Outra opção fornecida pela LessEMF.com é a venda de fios condutores (figura 1.6a) que permitem o seu uso na fase de tecelagem, ou seja pode-se adquirir uma bobina de fio condutor para posteriormente adicionar a um tecido não condutor, por exemplo, incorporando o fio condutor na malha de algodão ou lã. Outra opção é adquirir o fio condutor (neste caso o SilverSpun Yarn™ figura 1.6 b) e c)) pronto a utilizar, permitindo tricotar peças como meias, luvas cachecóis ou camisolas. Pode também ser utilizado em circuitos elétricos. Este fio tem uma condutividade de 10 Ohm/2,5cm e cor cinzenta clara. É constituído por 87% algodão, 11% prata e 2% de lycra (Figura 1.6).




Figura 1.6 - Representação de a) fio condutor em bobina, b) fio condutor de algodão já tratado e c) exemplo de meias utilizando o fio de algodão representado em b). [54].

### 1.1.4 – Colaboração com Devan Chemicals - Portugal

Com o objectivo de desenvolver tecidos super-repelentes sem a utilização de fluorocarbonos e tecidos protetores contra radiação electromagnética, criou-se um projeto QREN com uma empresa da área têxtil, a Devan Chemicals - Portugal.

A Devan Chemicals - Portugal apresenta-se como uma empresa de I&D e centro de vendas para os mercados da Península Ibérica e América Latina, com diversos produtos no mercado têxtil, assim como diversas marcas já desenvolvidas. No seu portefólio sustentável, a Devan Chemicals - Portugal conta com encapsulamento tecnológico de PCM, fragrâncias e probióticos, bactericidas e insecticidas, reguladores de humidade, entre outros com o objectivo de aumentar o conforto, a segurança e a saúde do consumidor final (Figura 1.7).




Figura 1.7 – Representação das marcas desenvolvidas e produzidas pela Devan Chemicals - Portugal

O desenvolvimento do projeto QREN juntamente com a FCT-UNL criou uma troca de informações e conhecimentos necessários para ambos os parceiros com o objetivo comum de desenvolvimento de tecnologias super-hidrofóbicas e de escudo de radiação eletromagnética para a criação de têxteis técnicos com alto valor acrescentado. A existência nos laboratórios da Devan Chemicals - Portugal de equipamentos que permitem a aplicação de nano partículas em amostras de tecidos de tamanho elevado, equipamentos de caracterização têxteis, processos de micro-encapsulamento já estudados, entre outros, permitiu um melhor desenvolvimento dos resultados obtidos em laboratório, permitindo um estudo adequado dos comportamentos à escala piloto.

## 1.2 - Técnicas de caracterização e medição utilizadas

### 1.2.1 – Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES)[55-56]

A Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES) é a técnica indicada para a análise de elementos em diferentes matrizes sólidas, líquidas, orgânicas e inorgânicas (materiais biológicos/proteínas, células animais e vegetais, águas, ligas metálicas, produtos de síntese/farmacêuticos ou outros), na gama de concentração de ppb-ppm, presentes em qualquer matriz que seja solúvel em meio aquoso (ácido, básico ou salino).

O aparelho de ICP-AES funciona com a premissa que os electrões quando são excitados, emitem um comprimento de onda característico de cada elemento quando regressam ao estado fundamental. Apesar de emitirem vários comprimentos distintos por elemento químico, a técnica de ICP-AES permite distinguir o comprimento de onda correspondente a cada elemento. Permite a análise de qualquer elemento químicos que exiba bandas de emissão de sensibilidade adequada na gama de 180-800 nm, com limites de deteção de concentração até aos ppb para a maioria dos elementos e a análise simultânea até 73 elementos numa amostra única. Durante o trabalho apresentado testaram-se amostras de zinco e de prata. Para o zinco o limite de detecção é de 0,13 ppb enquanto a prata apresenta um limite de detecção de 0,7 ppb.

Todas as análises de ICP-AES deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Análises da REQUIMTE na FCT-UNL. O aparelho utilizado é da marca Horiba Jobin-Yvon, França, modelo Ultima, equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador Czerny-Turner com 1,00 m (sequencial), amostrador automático AS500 e dispositivo CMA (*Concomitant Metals Analyser*) para a determinação de Hg, As, Se, Sb e Sn, à escala de ppb, em simultâneo com outros elementos.

### 1.2.2 – Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM), permite observar diretamente nano-materiais em especial materiais de elevada densidade electrónica. O funcionamento deste tipo de microscópios é semelhante ao de um microscópio óptico, uma vez que a teoria implícita a ambos é a mesma, variando a utilização de um feixe de electrões em vez de luz natural. As ampliações com o TEM atingem valores até 1.000.000x permitindo a análise de detalhes estruturais na amostra testada. O feixe de electrões é produzido utilizando um filamento de $LaB_6$ ou W. A focagem do feixe nas amostras é efetuada através da utilização de lentes magnéticas. Para a utilização do feixe de electrões é necessário manter todo o interior do microscópio sob vácuo. Quando o feixe de electrões é transmitido através da amostra, depositada numa rede, forma uma imagem de transmissão electrónica correspondente à amostra depositada.[57]

A utilização de TEM neste trabalho consistiu na caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas sintetizadas (nanopartículas de óxido de zinco e de prata).

Todas as medidas de TEM deste trabalho foram realizadas no MicroLab - Laboratório de Microscopia Electrónica do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. As imagens de TEM foram obtidas num microscópio HITACHI H- 8100, operado com uma voltagem de aceleração de 200 kV.

### 1.2.3 – Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)[58-59]

Um aparelho de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) é constituído por uma fonte de electrões, uma coluna com um conjunto de lentes para dirigir o feixe de electrões, um detector e uma câmara de amostras. Acoplado a este aparelho existe um computador para registo dos dados recolhidos.

Tal como o TEM, é necessário um feixe de electrões que vai irradiar a amostra sendo necessário manter o microscópio em vácuo durante toda a sua utilização. Os sinais obtidos pela interação dos electrões com a amostra são recolhidos por um detetor que transmite a imagem para um programa especifico permitindo observar a imagem em tempo real. No caso do SEM obtemos imagens a três dimensões enquanto no TEM as imagens obtidas são apenas em duas dimensões.

A utilização de SEM permite analisar amostras à microescala sendo possível atingir também a nano-escala. A resolução encontra-se na gama dos μm permitindo uma visão geral da amostra, no nosso caso têxtil, podendo depois focar as zonas de interesse como uma fibra e ampliar essa zona. No caso da medição à nano-escala, verificou-se que quando se utilizam ampliações na zona dos nanómetros ocorre por vezes a destruição parcial da amostra.

A técnica de dispersão de energia por espectroscopia de raios X (EDX ou EDS) utiliza um detector de raios-X acoplado ao microscópio electrónico. Quando um feixe de electrões interage com a matéria, ocorre a emissão de raios- X e outros tipos de radiação electrónica devido a colisões entre os electrões incidentes e os electrões da amostra. As energias dos raios-X emitidos são, dessa forma, característicos do elemento específico que o origina, visto resultarem de transições electrónicas das camadas electrónicas internas, permitindo saber a composição do material estudado.

Os ensaios de SEM-EDS das amostras deste trabalho foram efetuados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) utilizando o Microscópio Electrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky) em baixo vácuo, com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Electrões Retrodifundidos Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

### 1.2.4 – Medição de ângulo de contacto utilizando um goniómetro

O goniómetro é um aparelho de medição de ângulos de contactos, constituído por uma estrutura com um braço metálico móvel, uma plataforma fixa, uma câmara fotográfica, um laser e um computador ligado à câmara. As medições de ângulo de contacto foram efectuadas nos laboratórios da FCT-UNL e utilizou-se um goniómetro KVS CAM 100, esquematizado na figura 1.8. O computador vai registar imagens das gotas depositadas e efetuar a medição do ângulo de contacto de ambos os lados da gota depositada na amostra, utilizando o software CAM 2008 e a aproximação de Young-Laplace, efetuando uma média final desse valor.

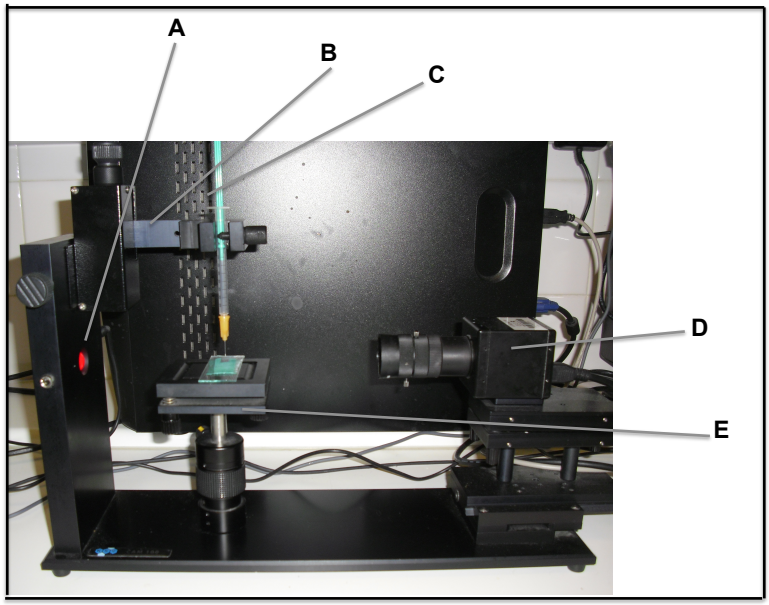



Figura 1.8 – Fotografia do goniómetro KVS CAM 100 em funcionamento: A – laser, B – braço metálico de suporte para a seringa, C – seringa de ponta rasa, D – câmara de captação de imagens, E – plataforma de suporte da amostra têxtil

No braço metálico móvel prende-se uma seringa com ponta rasa, permitindo que a gota de água se forme de maneira uniforme na sua extremidade. A vantagem deste método reflete-se na reduzida quantidade de líquido (no caso presente, água) necessário para cada medição, sendo que este volume varia tipicamente entre 5-10 μL.

### 1.2.5 – Métodos para medição de escudo de proteção de radiação eletromagnética em amostras têxteis

#### 1.2.5.1 – Método desenvolvido para a medição de resistência de superfície

A resistência de superfície (Rs) de uma amostra, indica o valor de resistência da amostra quando se faz passar corrente elétrica na sua superfície. Sabendo que

$$R = \frac{1}{\sigma}\frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma d}\frac{L}{W} = R_S\frac{L}{W}$$

equação 1

e que quando L=W, tal como apresentado na figura 1.10, podemos concluir que

$$R = R_S = \frac{1}{\sigma d}(\Omega/\mathrm{sq})$$

equação 2

Após determinação do valor final de Rs, utilizando o método de cola de prata descrito posteriormente no capítulo 3, podemos determinar o valor teórico de escudo eletromagnético (SEr) utilizando a equação

$$SE_R = 20\log\left(1+\frac{188.5}{R_S}\right)$$ equação 3

As medições de resistência de superfície (Rs) foram efetuadas nos laboratórios do Departamento de Química (DQ/REQUIMTE) e no Centro de Investigação dos Materiais (CENIMAT) na FCT-UNL.

#### 1.2.5.2 – **Método para medição de atenuação de radiação electromagnética**

Foi desenvolvido e optimizado um método para a medição de atenuação de campos eletromagnéticos por tecidos têxteis, tendo sido para o efeito concebido e construído um porta-amostras para a medição de amostras de tecido (Figura 1.9). A atenuação de REM ou efeito de escudo protetor é representado por $SE_r$ (na equação superior) e expresso em decibel (dB). A gama estudada foi de 100 kHz a 6 GHz, incluindo assim a zona de frequências utilizada em comunicação por telemóveis, que se encontra entre 850MHz e 2GHz.

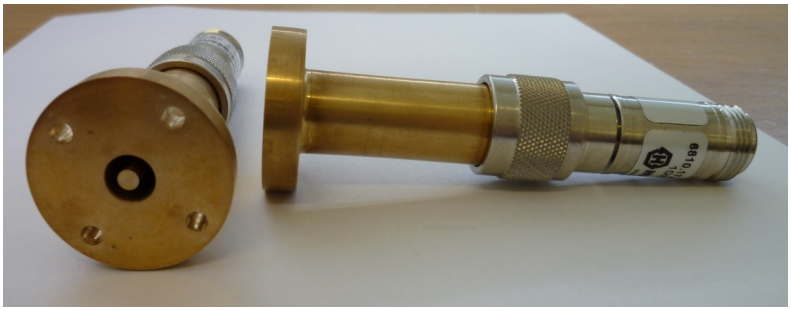


Figura 1.9 - Porta-amostras utilizado para análise da atenuação de escudo protetor de radiação eletromagnética em amostras têxteis.

Foi estabelecido um protocolo de medição de amostras (baseado na norma ASTM 4935) para assegurar a reprodutibilidade de medição de tecidos de algodão, lã, misturas lã/poliester e poliamida tratados com nanopartículas. A montagem do aparato necessário para se efetuarem as medições está esquematizado na figura 1.10. A dimensão mínima das amostras para análise é 4 x 4 cm.

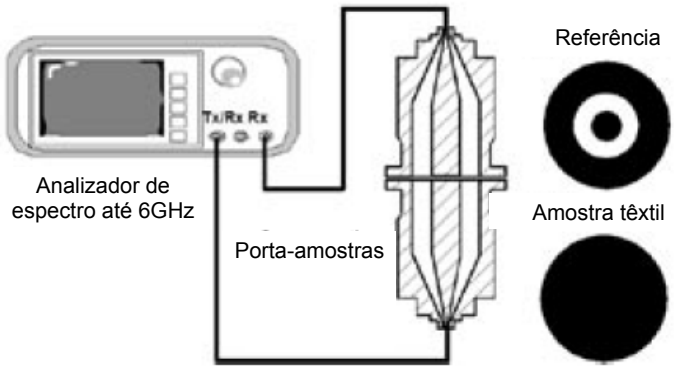



Figura 1.10 - Representação esquemática do protocolo de montagem para análise da atenuação de REM de tecidos (100 kHz – 6 GHz) baseado no método ASTM 4935.

### 1.2.6 - Metodologias têxteis utilizadas

#### 1.2.6.1 – *Dip-Pad-Cure*

O processo de *dip-pad-cure* consiste na deposição de soluções em tecidos utilizando o equipamento representado na figura 1.11 seguido de uma cura da amostra utilizando uma estufa.

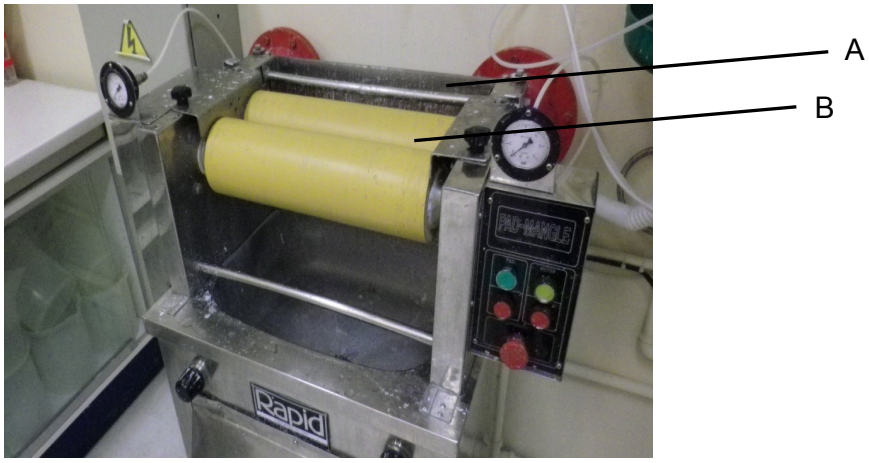



Figura 1.11 - *Foulard* utilizado para o processo de *dip-pad* existente nas instalações da Devan Chemicals - Porugal. A letra A corresponde ao recipiente para colocar a solução de cristais de ZnO e a B os rolos compressores para remover o excesso de solução.

Para a deposição de cristais de ZnO em amostras têxteis por *dip-pad*, o processo inicia-se colocando a solução de cristais no recipiente identificado com a letra A. A amostra têxtil a tratar é mergulhada na solução no recipiente A e posteriormente comprimida entre os dois rolos identificados com a letra B. Estes rolos exercem uma pressão homogénea na amostra, permitindo que o excesso de solução existente na amostra têxtil seja removido. A pressão escolhida para esta compressão foi de 4bar. Porém, este aparelho permite aumentar ou diminuir o valor de pressão, dependendo da quantidade de material pretendido no tecido.

**1.2.6.2 – *Paste coating***

Para a preparação de amostras por *paste coating*, utilizou-se o aparelho apresentado na figura 1.12.

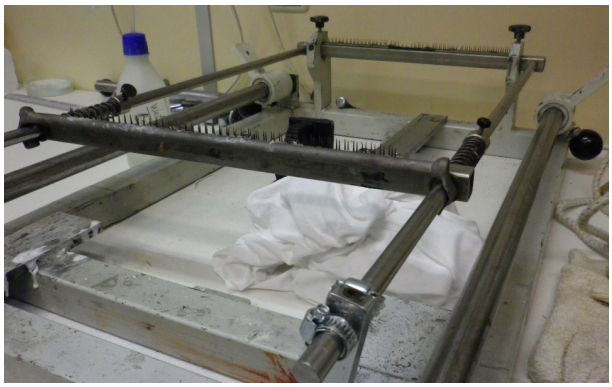


Figura 1.12- Aparelho utilizado para o processo de *paste coating* existente nas instalações da Devan Chemicals - Portugal.

A preparação de amostra têxteis utilizando este aparelho inicia-se prendendo a amostra têxtil, bem esticada, nos ganchos existentes nas extremidades do aparelho. Após este procedimento, coloca-se a solução a depositar na base do tecido. Esta solução é distribuída com o auxílio de um braço metálico percorrendo toda a amostra de tecido. Controlando a altura do braço metálico pode-se controlar a altura da camada a depositar na superfície do tecido. Este dispositivo permite que a espessura possa ser alterada, obtendo-se camadas com diferentes espessuras.

**1.2.7- Testes desenvolvidos nas amostras têxteis na Devan Chemicals - Portugal**

**1.2.7.1 – Repelência à água – teste de água/álcool baseado no teste da AATCC nº 193-2012**

De acordo com o portal da Internet da American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)[61], o teste nº 193-2012 é capaz de determinar a eficácia de uma camada protetora, avaliando a resistência do tecido à impermeabilidade utilizando diferentes razões água:álcool variando a tensão superficial que as gotas formadas possuem à superfície da amostras têxtil.

Para a realização deste teste, prepararam-se 11 soluções com diferentes concentrações e razões molares de água:isopropanol. As soluções são numeradas de 1 a 11, por ordem crescente de quantidade de isopropanol . A cada solução atribuiu-se um número correspondente ao grau de repelência à água, avaliando-se as amostras de acordo com este valor.

| Grau de repelência à água | Razão água:isopropanol | |
|---|---|---|
| | Volume de água (%v/v) | Volume de isopropanol (%v/v) |
| 11 | 0 | 100 |
| 10 | 10 | 90 |
| 9 | 20 | 80 |
| 8 | 30 | 70 |
| 7 | 40 | 60 |
| 6 | 50 | 50 |
| 5 | 60 | 40 |
| 4 | 70 | 30 |
| 3 | 80 | 20 |
| 2 | 90 | 10 |
| 1 | 100 | 0 |
| 0 | Incapaz de manter gotas de água na superfície | |

Figura 1.13 – Tabela descritiva da preparação de soluções Isopropanol:água e respectivo grau de repelência atribuído a partir da norma AATCC 193-2012.

Experimentalmente, inicia-se o teste utilizando a solução composta por 100% de água. Coloca-se uma gota desta solução na superfície da amostra a testar e espera-se 10 segundos. Se a gota de água for absorvida ao final de 10 segundos, qualifica-se a amostra como 0 a nível de repelência à água. Se, ao final de 10 segundos, a gota de água ainda se mantiver na superfície da amostra, retira-se a gota e segue-se para a solução seguinte (90:10 água:isopropanol). Repete-se o procedimento descrito, aumentando a concentração de isopropanol sucessivamente até a amostra absorver a gota de água depositada, registando-se o valor correspondente ao grau de repelência à água.

Como resultado do grau de repelência à água, os resultados apresentam-se como um valor entre 0 (Incapaz de manter gotas de água na superfície) a 11 (superfície super-hidrofóbica).

#### 1.2.7.2 - Repelência ao óleo – teste de resistência de hidrocarbonetos seguindo a norma ISO 14419:1998 e a AATCC teste nº 118-2012

De acordo com o descrito na norma ISO 14419:1998, este teste é usado para avaliar a resistência à absorção de hidrocarbonetos por um substrato, variando as tensões superficiais existentes entre superfície e óleo.

O princípio geral deste teste implica a variação da tensão superficial aplicada pelo óleo na superfície de uma amostra. Para este teste utilizaram-se diferentes óleos com diferentes densidades, descritos na tabela apresentada na figura seguinte. Estes óleos são numerados de 1 a 8, por ordem decrescente de densidade. Os resultados são apresentados de acordo com o valor atribuído à solução.

| Grau de repelência a óleo | Solução testada | Densidade Kg/L | Tensão superficial (N/m, 25ºC) |
|---|---|---|---|
| 8 | n-Heptano | 0,69 | 0,0148 |
| 7 | n-Octano | 0,70 | 0,0214 |
| 6 | n-Decano | 0,73 | 0,0235 |
| 5 | n-Dodecano | 0,75 | 0,0247 |
| 4 | n-Tetradecano | 0,76 | 0,0264 |
| 3 | n-Hexadecano | 0,77 | 0,0296 |
| 2 | Hexadecano:Nujol 35:65 | 0,82 | 0,0296 |
| 1 | Nujol | 0,84 – 0,87 | 0,0315 |
| 0 | Absorve Nujol | - | - |

Figura 1.14 – Tabela descritiva do grau de repelência a óleo e respetivas soluções utilizadas

O teste de repelência a óleos inicia-se com a solução com menor numero de repelência atribuído, colocando-se uma gota na superfície da amostra a testar. Esta gota deve-se manter à superfície da amostra durante 30 segundos. Se, ao fim de 30 segundos, a gota ainda se mantiver na superfície da amostra e não se observar resíduos de óleo na superfície da amostra, testa-se a solução seguinte. Este processo repete-se até a superfície da amostra absorver a gota de óleo testada em menos de 30 segundos. Regista-se o número atribuído à solução e define-se esse valor como o grau de repelência a óleo. No caso da primeira solução testada ser absorvida pela superfície da amostra, considera-se como 0 o valor de repelência a óleo.

Os resultados do teste de grau de repelência a óleo, apresentam-se como um valor entre 0 (Incapaz de manter gotas de óleo na superfície) a 8 (superfície oleofóbica).

**1.2.7.3 – Teste de spray – realizado de acordo com a norma ISO 4920:1981 e a AATCC teste nº 22-2010**

Este teste tem como objectivo determinar a capacidade de uma amostra de tecido se molhar quando exposto a água. Pode-se aplicar este teste a tecidos que tenham ou não sido submetidos a tratamentos de repelência ou resistência a água.

O principio deste teste consiste em submeter uma amostra de tecido, centrada e montada em dois aros metálicos e colocadas num suporte com um ângulo de 45º, por baixo de um funil onde 250mL de água irão cair na superfície da amostra de modo contínuo, durante 25 - 30 segundos.

Para a realização deste teste, seguiram-se as especificações exigidas na norma ISO 4920:1981 relativamente à montagem do aparelho de medição. Este aparelho está ilustrado na figura 1.15.

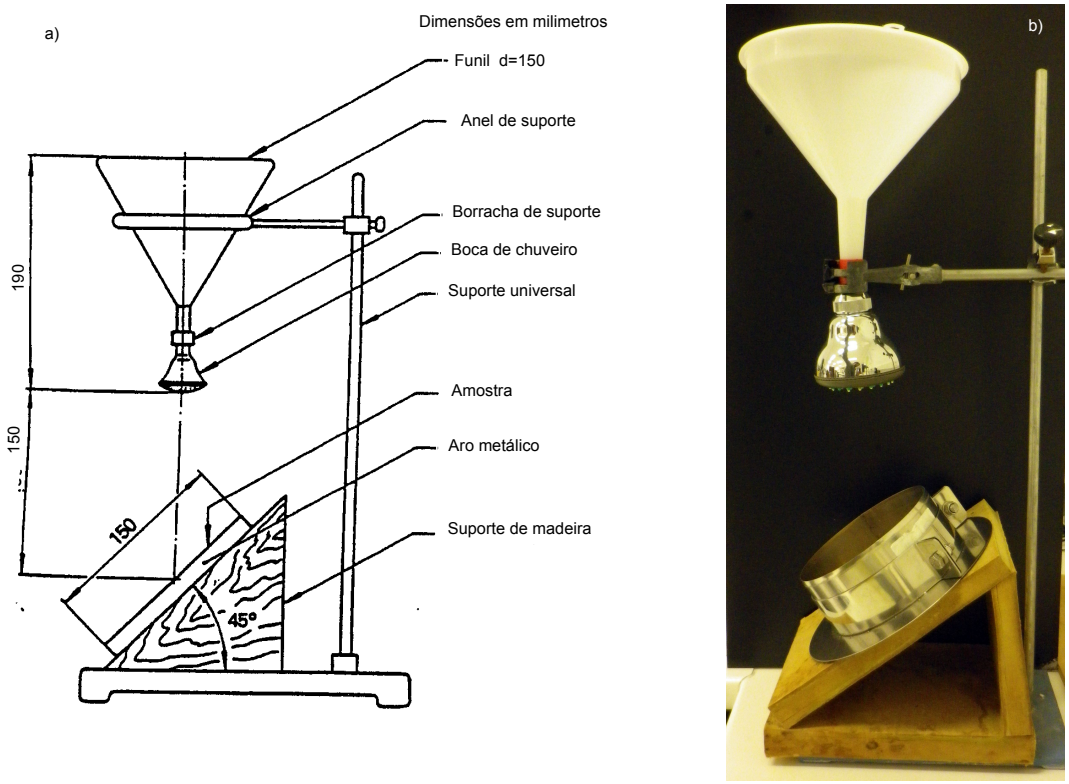



Figura 1.15 – a) descrição do aparelho de medição de acordo com a norma ISO 4920:1981 e b) aparelho utilizado para a realização do teste

Colocam-se 250 mL de água no funil de uma só vez e cronometra-se o tempo que demoram os 250 mL de água a cair sobre a amostra. Se esse tempo for inferior a 25 segundos, a velocidade de queda de água deve ser ajustada recorrendo à abertura da boca de chuveiro. Quando este ajuste estiver correto, podem-se iniciar as medições.

A amostra de tecido é colocada entre os dois aros metálicos, mantendo-se a amostra completamente esticada e centrada com a boca do chuveiro. Coloca-se no funil os 250 mL de água de uma só vez e espera-se que toda a água caia sobre a amostra.

Retira-se a amostra do suporte de madeira e compara-se com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:1981 e AATCC reproduzida na figura 1.16. Para definir um valor para o resultado obtido, foi necessário atribuir uma correspondência entre estas duas entidades. Assim, a legenda será:

- ISO 1 = AATCC 50
- ISO 2 = AATCC 70
- ISO 3 = AATCC 80
- ISO 4 = AATCC 90
- ISO 5 = AATCC 100

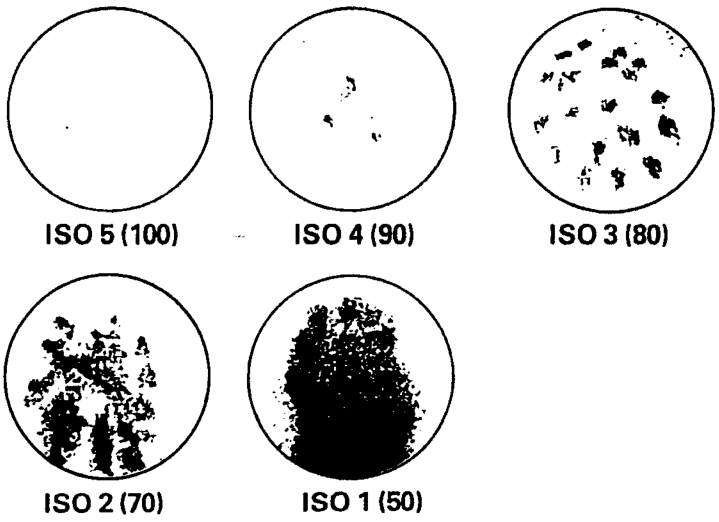



Figura 1.16 - Escala fotográfica definida pela AATCC. (reproduzida da norma ISO 4920:1981).

Observando a amostra após o teste de spray e comparando com a figura 1.16, podemos definir o grau de resistência à água, sendo descrito na tabela apresentada na figura 1.17.

| Teste de spray | Descrição |
|---|---|
| ISO 5 (100) | Superfície superior completamente seca |
| ISO 4 (90) | Superfície superior com ligeiros salpicos aleatórios |
| ISO 3 (80) | Superfície superior molhada nos pontos centrais de spray |
| ISO 2 (70) | Superfície superior e inferior parcialmente molhadas |
| ISO 1 (50) | Superfície superior e inferior completamente molhadas |

Figura 1.17 – Tabela descritiva dos resultados obtidos pelo teste de spray de acordo com a norma ISO 4920:1981.

**1.2.7.4 – Teste de ângulo de deslize**

Para este teste, montou-se um aparelho de acordo com a figura 1.18. Para isso, colou-se um transferidor plástico na parede e perpendicularmente a esse transferidor colocou-se uma placa plástica para servir de base, sobre um bloco de madeira.

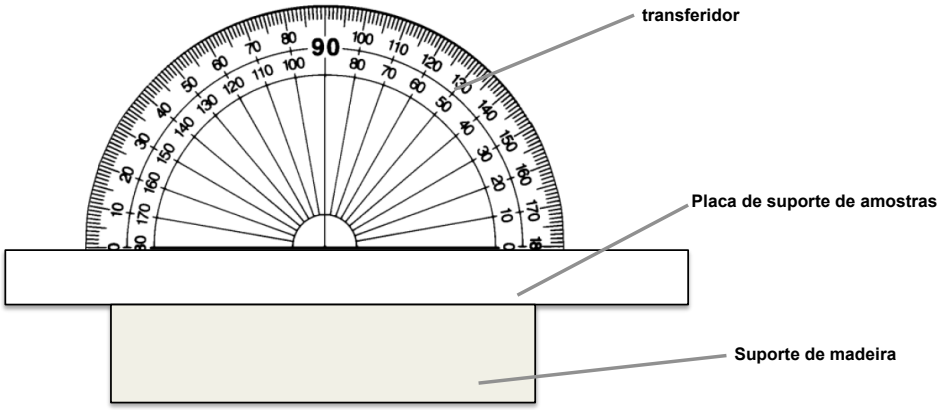



Figura 1.18 – Representação esquemática do aparato utilizado para as experiências relativas ao ângulo de deslize.

As amostras de tecido foram previamente passadas a ferro para permitir que as superfícies não apresentassem irregularidades como por exemplo, dobras no tecido. Colocaram-se as amostras na placa de suporte, prendendo-se com duas molas na parte superior da placa de suporte.

Colocaram-se cinco gotas em diferentes sítios da amostra de tecido tal como apresentado na figura 1.19, tendo o cuidado de colocar as gotas em eixos diferentes. Gradualmente elevou-se a placa de suporte de amostras até se verificar a primeira gota a deslizar. Anotou-se o respectivo valor apresentado no transferidor. Continuou-se o procedimento de elevação da placa de suporte até se verificar a queda da terceira gota. Anotou-se o valor identificado no transferidor. Termina-se o processo de medição quando a quinta e última gota na superfície desliza na amostra. Regista-se o valor obtido no transferidor.

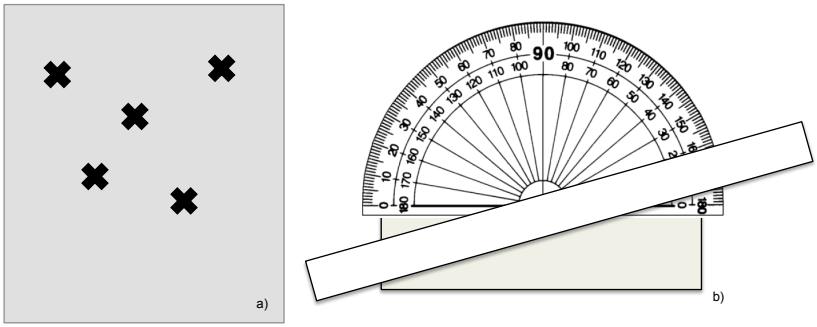



Figura 1.19 – a) exemplo de esquema de colocação de gotas de água na amostra a analisar e b) esquema exemplificativo de medição do ângulo de deslize. Neste caso verifica-se que o ângulo de deslize observado no transferidor é de 20º.

Consideram-se as amostras com um ângulo de deslize inferior a 20º como superfícies super-hidrofóbicas.

### 1.3 – Objetivos da tese e contextualização geral

O principal objectivo desta tese refere-se à modificação de propriedades em têxteis, mais especificamente em obter amostras têxteis super-hidrofóbicas e amostras têxteis com capacidade de escudo de radiação eletromagnética. Assim, a presente Tese divide-se em dois capítulos distintos.

No capítulo 2 descreve-se todo o trabalho referente à modificação de superfícies têxteis para efeitos de super-hidrofobicidade. A utilização de nanopartículas de ZnO foi o foco principal deste estudo. Foi efetuada uma otimização da síntese destas nanopartículas assim como do processo de aplicação das nanopartículas a superfícies têxteis. Efetuaram-se também estudos de concentração destas nanopartículas em solução assim como da alteração de solvente de etanol para água. Esta alteração de solvente provocou uma alteração na morfologia das nanopartículas de ZnO, de esferas para bastonetes. Para comparação com os produtos existentes no mercado e utilizados em laboratório, recorreu-se a amostras têxteis recobertas com Teflon® e com SiNP, sendo estes recobrimentos os mais estudados para o fim de proporcionar super-hidrofobicidade. Em relação ao polímero hidrofóbico utilizado para completar o processo de alteração da superfície, testaram-se três polímeros. Estes polímeros são idênticos entre si, tendo numa extremidade um grupo silano e na extremidade oposta três grupos metoxi. Possuem contudo diferente comprimento da cadeia carbonada entre os dois grupos terminais. Testou-se também diferentes tipos de amostras têxteis, variando a composição entre algodão (Co), poliéster (PES) e lã (Wo), medindo os ângulos de contacto médio de todas as amostras testadas.

No capítulo 3 descreve-se o estudo efetuado referente à modificação de superfícies têxteis para se obter um tecido condutor que confira proteção de radiação electromagnética. Para este objetivo, seguiram-se duas estratégias diferentes: utilizando AgNP e utilizando polímeros condutores como o PEDOT:PSS. Em relação à utilização de AgNP, efetuaram-se estudos de crescimento de AgNP diretamente nas fibras têxteis assim como de deposição direta de AgNP por redução química em solução. Para o crescimento direto de AgNP nas fibras têxteis, adaptou-se um método utilizando água como solvente com o objectivo de se desenvolver um método simples passível de ser utilizado a escala industrial, utilizando um composto à base de aminas como agente redutor. Efetuou-se também a deposição direta de AgNP sintetizadas pelo método do citrato e por um método foto-catalítico para revestir as fibras das amostras têxteis. A deposição de AgNP por redução química foi efetuada adaptando o procedimento do método do citrato adicionando a amostra têxtil diretamente na solução aquosa. Neste ultimo processo, as fibras da amostra têxtil ficam completamente recobertas de AgNP. Para as amostras têxteis utilizando PEDOT:PSS, foram testados dois dopantes para melhorar a condutividade deste polímero na aplicação a superfícies têxteis. As medições de escudo protetor foram realizadas por adaptação do método ATSM 4935 tendo-se medido inicialmente o valor de resistência de superfície. Para esta medição foi desenvolvido um método utilizando cola de prata e uma amostra têxtil de tamanho 1,5cm x 1cm permitindo medir a resistência de superfície em Ohm/sq.

**1.4 – Bibliografia**


1 - Ramsden, J.; Essentials of nanotechnology, , **2009**, Ventus Publishing ApS

2 - Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F.; *Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects*, Advances in Colloid and Interface Science, **2012**,*170*, 2-27

3 - http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html (visita dia 01/09/2014)

4 - Baptista, P. V.; Doria, G.; Quaresma, P.; Cavadas, M.; Neves, C. S.; Gomes, I.; Eaton, P.; Pereira, E.; Franco, R.; *Nanoparticles in Translational Science and Medicine*, **2011**, Vol. 104, capítulo 11, 427-488 em *Progress in Molecular Biology and Translational Science* series, Villaverde, Antoni, ed., Academic Press Co., Elsevier Publishing Services,

5- Feldmann,J.; Sau, T. K.; Rogach, A.L.; Jackel, F.; Klar, T.A.; *Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles*, Advanced Materials, **2010**, 22, 1805–1825

6 - Sajanlal, R. P.; Sreeprasad, T. S.; Samal, A. K.; Pradeep,T.; *Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions*, Nano Reviews **2011**, 2: 5883

7 - Parkin, I. P.; Crick, C. R.; Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces Chemistry A European Journal **2010**, 16, 3568 – 3588

8 – Latthe, S. S.; Terashima, C.; Nakata, K.; Fujishima, A.; *Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf,* Molecules, **2014**, 19, 4256 - 4283

9 - Xu, B.; Cai, Z.; *Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification*, Applied Surface Science, **2008**, 254, 5899–5904

10 - Myint, M. T. Z.; Hornyak, G. L.; Dutta. J.; *One pot synthesis of opposing 'rose petal' and 'lotus leaf' superhydrophobic materials with zinc oxide nanorods*, Journal of Colloid and Interface Science, **2014**, 415, 32 – 38

11- Kumar, S. S.; Venkateswarlu, P.; Rao, V. R. Rao, G.N. *Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles,* International Nano Letters, **2013**, 30 (3), 1-6

12 - Ludi, B; Niederberger, M. *Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization*, Dalton Transactions, **2013**, 42, 12554–12568

13 - Ates, E. S.; Unalan, H. E., *Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics*, Thin Solid Films **2012,** 520, 4658–4661

14- Zimmermann, J.; Reifler, F. A.; Fortunato, G,; Gerhardt, L.; Seeger, S., *A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles*, Advanced Functional Materials, 2008, 18, 3662–3669

15 - Yan, Y.Y.; Gao, N.; Barthlott, W.; *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*, Advances in Colloid and Interface Science, **2011**,169, 80–105

16 - Latthe, S. S.; Gurav, A. B.; Maruti, C. S.; Vhatkar, R. S. *Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review* Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, **2012**, 2, 76-94

17 - Becheri, A; Dürr, M.; Nostro, P.; Baglioni, P.; *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*, Journal of Nanoparticle Research, **2008**, 10, 679–689

18 – Wang, R. H.; Xin, J. H.; Tao, X. M.; *UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics*, Inorganic Chemistry, **2005**, 44, 3926–3930

19 - Wang R. H.; Xin J. H.; Tao X. M.; Daoud W. A.; *ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature*, Chemical Physics Letters, **2004**, 398, 250–255

20 - Dastjerdi, R.; Montazer, M.; *A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2010**, 79, 5–18

21 - Selim, A.A.; Al-Sunaidi, A.; Tabet, N.; *Effect of the surface texture and crystallinity of ZnO nanoparticles on their toxicity*, Materials Science and Engineering. C, **2012**, 32, 2356–2360

22 – Chang, Y.; Zhang, M.; Xia, L.; Zhang, L; Xing, G.; *The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles*, Materials, 2012, *5*, 2850-2871

23 - Xue, C.; Jia, S.; Zhang, J.; Ma, J.; *Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview*, Science and Technology of Advanced Materials, **2010**, 11, 033002,1 -15

24 - Li, X.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.; *What do we need for a superhydrophobic surface? A*

*review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces*, Chemical Society Reviews, **2007**, 36, 1350–1368

25 - Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; *Progess in superhydrophobic surface development*, Soft Matter, **2008**, 4, 224–240

26 - Xue, C.; Jia, S.; Zhang, J.; Tian, L.; *Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization*, Thin Solid Films, **2009**, 517, 4593–4598

27 - Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapec, R.; Tan, W.; *Conjugation of Biomolecules with Luminophore-Doped Silica Nanoparticles for Photostable Biomarkers*, Analytical Chemistry, **2001**, 73 (20), 4988–4993

28 - Xu, L.; He, J.; *Fabrication of Highly Transparent Superhydrophobic Coatings from Hollow Silica Nanoparticles***,** Langmuir, **2012**, 28 (19), 7512–7518

29 - Rosenholm, J. M.; Meinander, A.; Peuhu, E.; Niemi, R.; Eriksson, J. E.; Sahlgren, C.; Lindén, M.; *Targeting of Porous Hybrid Silica Nanoparticles to Cancer Cells***,** ACS Nano, **2009**, 3 (1), 197–206

30 - Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Wu, C.; Lin, V. S.; *Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers*, **2008**, 60 (11), 1278–1288

31 - Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R.; *Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy*, Nano Letters, **2005**, 5 (4), 709–711

32 - Gobin, A. M.; Lee, M. H.; Halas, N. J.; James, W. D.; Drezek, R. A.; West, J. L.; *Near-Infrared Resonant Nanoshells for Combined Optical Imaging and Photothermal Cancer Therapy*, Nano Letters, **2007**, *7* (7), 1929–1934

33 - Khalil-Abad,M. S.; Yazdanshenas, M. E.; *Superhydrophobic antibacterial cotton textiles*, Journal of Colloid and Interface Science, **2010**, 351, 293–298

34 - Chao-Hua Xue, C.; Chen, J.; Yin, W.; Jia, S.; Ma, J.; *Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles*, Applied Surface Science, **2012**, 258, 2468–2472

35 - Dastjerdi, R.; Montazer', M.; *A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2010**, 79, 5 – 18

36 - Ghosh, S.; Yadav, S.; Reynolds, N.; *Antibacterial properties of cotton fabric treated with silver nanoparticles*, The Journal of The Textile Institute, **2010**, 101 (10), 917–924

37 - Doria, G.; Larguinho, M.; Dias, J. T.; Pereira, E.; Franco, R.; Baptista, P. V.; *Gold–silver-alloy nanoprobes for one-pot multiplex DNA detection*, Nanotechnology, **2010**, 21 (25), 255101

38 - Chang, S.; Shih, C.; Chen, C.; Lai, W.; Wang, C. R. C.; *The Shape Transition of Gold Nanorods*, Langmuir, **1999**, 15 (3), 701-709

39 - Sun, Y.; Wiley, B.; Li, Z.; Xia, Y.; *Synthesis and Optical Properties of Nanorattles and Multiple-Walled Nanoshells/Nanotubes Made of Metal Alloys*, Journal of the American Chemical Society, **2004**, 126 (30), 9399- 9406

40 - Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; García-Ramos, J. V.; Morcillo, G.; *Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the raman enhancement factor*, Langmuir, **2001**, 17, 574-577

41 - Quaresma, P.; Soares, L.; Contar, L.; Miranda, A.; Osório, I.; Carvalho, P. A.; Franco, R.; Pereira, E., *Green photocatalytic synthesis of stable Au and Ag nanoparticles***,** *Green Chemistry*, **2009**, 11, 1889–1893

42 - Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowiresof controllable aspect ratio*, Chemical Communications, **2001**, 617–618

43 - N. K. Jana, *Gram-Scale Synthesis of Soluble, Near-Monodisperse Gold Nanorods and Other Anisotropic Nanoparticles*, Small, **2005**, 1 (8), 875-882

44 - Kim J. S.; Kuk, E.; Yu, K. N.; Kim, J. H.; Park, S. J.; Lee, H. J.; Kim; S. H.; Park, Y. K.; Park, Y. H.; Hwang, C. Y.; Kim, Y. K.; Lee, Y. S.; Jeong, D. H.; Cho, M.H.; *Antimicrobial effects of silver nanoparticles***,** Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, **2007**, 3, 95–101

45 - Lu, H.; Fei, B.; Xin, J. H.; Wang, R.; Li, L.; *Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization*, Journal of Colloid and Interface Science, **2006**, 300, 111–116

46 - http://www.nano-tex.com/index.html (acesso a 01/09/2014)

47 - Hoefnagels, H. F.; Wu, D.; With, G.; Ming, W.; *Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles,* Langmuir, **2007**, 23 (26), 13158-13163

48 - Leng, B.; Shao, Z.; With, G.; Ming, W.; *Superoleophobic Cotton Textiles*, Langmuir, **2009**, 25,

2456-2460

49 - Patankar, N. A.; *Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars*, Langmuir, **2004**, *20* (19), 8209–8213

50 - Neinhuis, C.; Barthlott, W.; *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces,* Annals of Botany, *1997*, 79 (6), 667-677

51 - Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D.; *Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial*, Advanced Materials, **2002**, 14 (24), 1857 – 1860

52 - Lee, H. Y.; Park, H.K.; Lee, Y. M.; Kim, K.; Park, S. B.; *A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications*, Chemical Communications, **2007**, 2959–2961

53 – Osório, I.; Igreja, R.; Franco, R.; Cortez, J.; *Incorporation of silver nanoparticles on textile materials by an aqueous procedure*, Materials Letters, **2012**, 75, 200–203

54 - http://www.lessemf.com/fabric.html (acesso a 01/09/2014)

55 - http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/espectroscopia-de-emissao-atomica-por-plasma-induzido-icp-aes (acesso a 01/09/2014)

56 - http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/technot2.htm (último acesso a 01/09/2014)

57 - Wang, Z. L.; *Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticles*; Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**

58 - http://www.nanoscience.com/products/sem/ (último acesso a 01/09/2014)

59 - http://www.differencebetween.net/science/difference-between-tem-and-sem/ (acesso a 01/09/2014)

60- http://www.aatcc.org/Technical/Test_Methods/scopes/tm193.cfm (acesso a 01/09/2014)

# CAPÍTULO 2
# MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES TÊXTEIS PARA EFEITO DE SUPER-HIDROFOBICIDADE

## 2.1- Introdução

### 2.1.1- Definição e conceito

A definição de super-hidrofobicidade é obtida utilizando 2 critérios físicos importantes: o ângulo de contacto e o ângulo de deslize, que definem as propriedades de uma superfície super-hidrofóbica. As superfícies super-hidrofóbicas têm tendência a exibir propriedades de auto-limpeza ("self-cleaning").

O ângulo de contacto é o ângulo formado entre uma superfície e uma gota de água depositada. Normalmente define-se uma superfície como sendo super-hidrofóbica se o valor do ângulo de contacto entre uma gota de água e a superfície for superior a 150º. Quando o valor do ângulo de contacto ($\theta$) se situa no intervalo $0 \leq \theta < 90$, a superfície é considerada hidrofílica e quando o valor do ângulo de contacto se situa entre $90 < \theta \leq 180$ a superfície considera-se hidrofóbica. Vários estudos consideram como uma superfície super-hidrofóbica aquela que tem um ângulo de contacto superior a 150º. Outros estudos admitem que valores de ângulo de contacto superiores a 140º já definem a superfície como super-hidrofóbica.[1-4] Porém esta definição não é universal. Um valor de ângulo de contacto de 65º representa a fronteira entre hidrofilicidade e hidrofobicidade, definindo-se este ângulo como o ângulo de mudança.[5]

O fenómeno de auto-limpeza associado a superfíceis superhidrofóbicas pode ser medido utilizando a definição de ângulo de deslize. O ângulo de deslize mede o valor do ângulo obtido quando uma gota de água desliza por uma superfície super-hidrofóbica, tal como verificado na figura 2.1b.

Superfícies com propriedades de auto-limpeza são superfícies que repelem água e na qual as gotas de água que entrem em contactos com a superfície não são absorvidas, deslizando pela superfície e arrastando consigo impurezas e sujidade solta (Fig. 2.1). À medida que se aumenta o ângulo $\theta_4$ de uma superfície hidrofóbica e sem rugosidades, a gota de água tem tendência a rolar mas não limpa a superfície hidrofóbica devido à ausência de rugosidades. Ao não apresentar rugosidades à superfície, não se forma uma gota completamente esférica e verifica-se um arrastamento da gota ao longo da superfície, que não elimina as partículas indesejadas. No caso de superfícies super-hidrofóbicas, aumentando o ângulo $\theta_5$, a gota de água mantém a sua forma e desliza pela superfície, limpando e não danificando a superfície super-hidrofóbica. Estes ângulos são definidos como "tilt-angles" e referem-se como o ângulo crítico entre o substrato e a superfície horizontal e atinge o seu valor máximo quando a gota existente no topo do substrato desliza ao longo de todo o substrato. Quando, numa superfície super-hidrofóbica, o ângulo de deslize tem um valor inferior a 10º, considera-se que a superfície tem propriedades de auto-limpeza.[6]

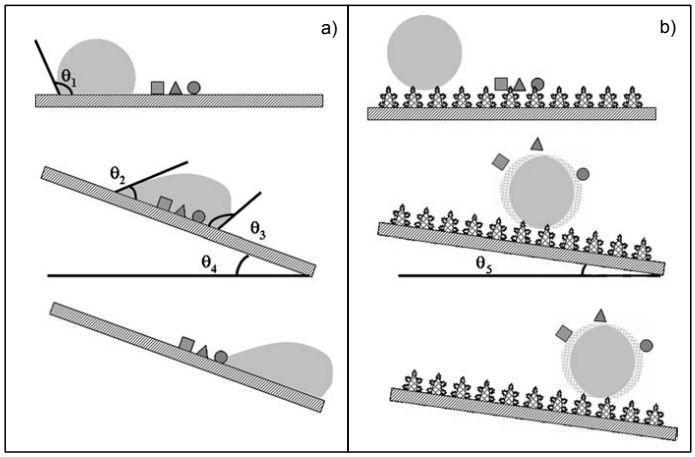



Figura 2.1 - a) superfície hidrofóbica sem propriedades de auto-limpeza. Verifica-se que as impurezas permanecem agarradas à superfície. b) superfície super-hidrofóbica com propriedades de auto-limpeza onde se verifica que, com uma pequena inclinação da superfície de um ângulo $\theta_5$, a gota de água arrasta todas as partículas indesejáveis. O ângulo $\theta_5$ é definido como ângulo de deslize. [6].

Para que uma superfície tenha propriedades de auto-limpeza, esta deve apresentar características que combinem estruturas à micro-escala com recobrimento com nano-estruturas. Esta combinação de estruturas faz com que a rugosidade da superfície aumente e a energia de superfície diminua. Este efeito de auto-limpeza verifica-se porque a maioria das poeiras e micro-sujidades existentes têm maior aderência à gota de água do que à superfície sólida. Esta aderência é provocada pelas tensões superficiais existentes entre sólidos e liquido permitindo que as gotas deslizem pela superfície, limpando e arrastando partículas de sujidade.

Um exemplo de superfície super-hidrfóbica existente na natureza são as folha da planta de Lótus (*Nelumbo nucifera*).[5] As folhas desta planta são super-hidrofóbicas devido às estruturas na sua superfície associadas a uma camada hidrofófica. A planta usa o mecanismo de auto-limpeza a seu favor, isto é, à medida que a água da chuva cai nas folhas, esta escorre levando todas as partículas indesejáveis existentes à superfície da folha, mantendo assim a planta livre de impurezas, maximizando a fotossíntese.

Uma análise microscópica a estas folhas revelou a existência de uma cera epicuticular em forma de cristais à superfície da folha, que se revelaram responsáveis por este efeito de auto-limpeza (figura 2.2). Estas gotas de água removem facilmente a sujidade existente na folha limpando toda a superfície. A combinação entre a rugosidade da superfície e a menor energia de superfície do revestimento provoca o efeito de super-hidrofobicidade.[6-8]

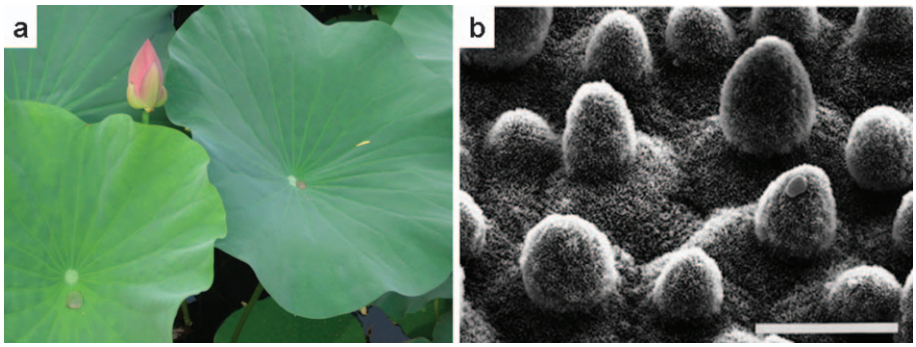



Figura 2.2 - a) folha da planta de Lótus (*Nelumbo nucifera*) b) imagem de SEM da superfície da folha de Lótus. Através desta imagem conseguimos observar as micro e nano estruturas existentes à superfície da folha de Lótus. A barra de escala corresponde a 20 μm. [8].

A super-hidrofobicidade numa superfície artificial foi demonstrada pela primeira vez em 1996 por Onda *et al*.[5] que reportaram a relação entre super-hidrofobicidade e superfícies refratadas. A primeira observação de hidrofobicidade em plantas foi reportada também por estes investigadores, e acreditava-se que esta propriedade era baseada na superfície rugosa causada por micro-rugosidades e por uma cera epicuticular existente nas folhas.

Em 2002 foi publicado um estudo que demonstrava a existência de estruturas às escalas micro e nano (representadas na figura 2.3), hierarquicamente distribuídas à superfície da folha de Lótus.[9-10]] As micro-estruturas têm um diâmetro entre 5 e 9 μm enquanto as nano-estruturas têm um tamanho médio de 124 nm.[8] As nano-estruturas foram também identificadas na superfície inferior da folha.

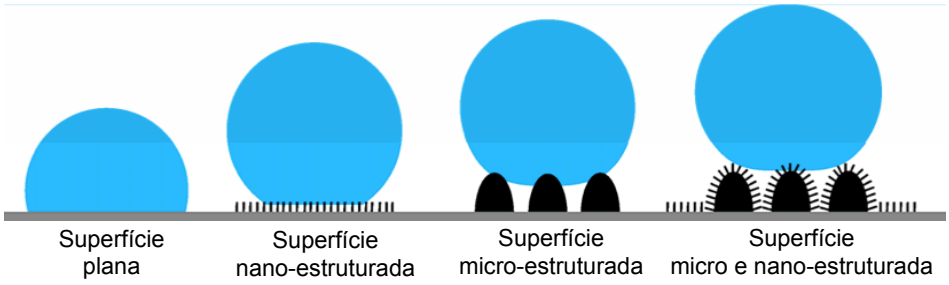



Figura 2.3 – Representação esquemática de uma gota de água depositada em diferentes tipos de superfícies, sendo a superfície micro e nano-estruturada a que é apresentada pela folha de Lótus®. Imagem adaptada da referência 10

### 2.1.2 – Modelos teóricos desenvolvidos para cálculo de ângulos de contacto

Foram desenvolvidos modelos teóricos para calcular o valor de ângulo de contacto de gotas em superfícies super-hidrofóbicas.

Adamson e Gast[11] descreveram um modelo que considera que a rugosidade da superfície existe no topo das micro-estruturas, ou seja, referindo-se às nano-estruturas existentes tal como observado na figura 2.3.

Para calcular o valor de ângulo de contacto teórico, verificou-se que estas estruturas existentes à superfície são muito similares às estruturas descritas por Koch relativamente ao estudo efectuado

pela curva de Koch para geometria fractal.[9-11] O modelo de Koch[10] foi desenvolvido partindo de geometria fractal, ou seja, na capacidade que um objecto geométrico tem para ser dividido em partes, sendo cada uma destas partes semelhante ao objecto inicial.

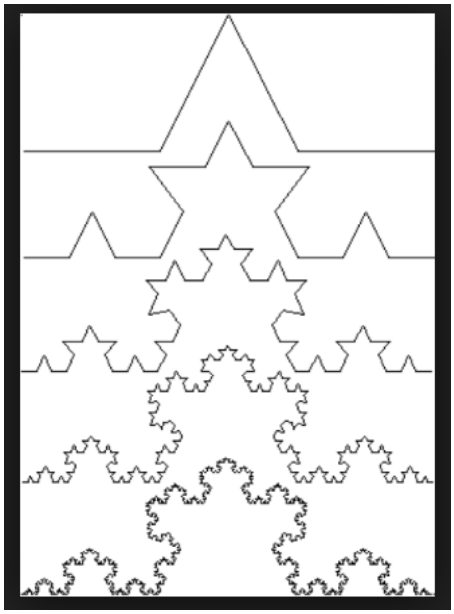


Figura 2.4 – Representação esquemática da aplicação do modelo de Koch a um triângulo. Verifica-se que as superfície micro- e nano-estruturadas são idênticas à imagem inferior, permitindo assim a aplicação do modelo de Koch para a determinação da rugosidade da superfície. Adaptado da referência [13].

Koch usou a fórmula apresentada na equação 1 para calcular o factor de rugosidade. Alterando o valor de rugosidade, verifica-se uma nova relação entre o ângulo de contacto numa superfície rugosa ($\theta_f$) e entre uma superfície lisa constituída pelo mesmo material sólido ($\theta$).

$$\cos\theta_{\mathrm{f}} = f_{\mathrm{s}}(L/l)^{D-2}\cos\theta - f_{\mathrm{v}} \qquad \text{(equação 1)}$$

Na equação 1, $(L/l)^{D-2}$ é o factor de rugosidade onde *L* e *l* são os limites superior e inferior do comportamento fractal da superfície, respectivamente e *D* é a dimensão fractal. No caso especifico da folha de Lótus, *L* e *l* correspondem ao tamanho dos diâmetros das micro e nano estruturas, respectivamente. No modelo de Koch, o valor de D obtido tridimensionalmente foi de 2,2681 e o valor de *L*/*l* igual a $3^n$.[11-12] Este valor de *n* é determinado pela ação dos objectos na superfície fractal. Por análise de imagens de SEM e resolvendo a equação 1, podem-se calcular os valores estimados para ângulos de contacto para a folha de Lótus e construir um gráfico relativo à dependência entre o ângulo de contacto e o diâmetro das estruturas superficiais da folha (Fig. 2.5). Este modelo pode ser aplicado a todos os tipos de superfícies hidrofóbicas.[9]

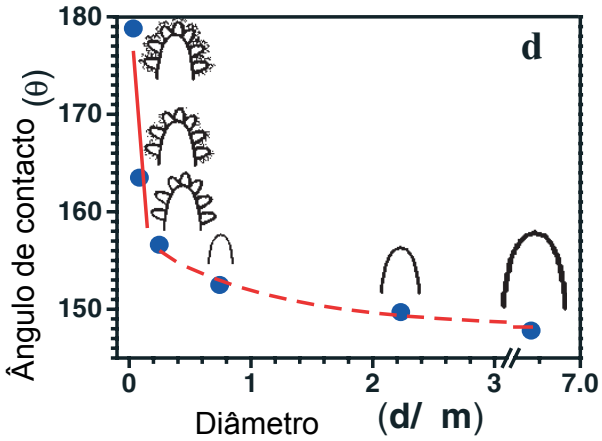



Figura 2.5 - Previsão da curva obtida a partir de dados calculados teoricamente representando no eixo horizontal o diâmetro das estruturas superficiais da folha e no eixo vertical o valor de ângulo de contacto estimado. Prevê-se que de acordo com o aumento do diâmetro das estruturas presentes na superfície estudada, o ângulo de contacto diminua. Este gráfico pode ser adaptado a qualquer tipo de estrutura presente em todos os tipos de superfícies super-hidrofóbicas. [9].

Existem mais 2 modelos referentes à rugosidade da superfície: o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter.[14-15] Estes modelos apresentam algumas semelhanças entre si no que se refere ao tipo de interações existentes, apesar de diferirem noutros aspectos.

A rugosidade de superfície pode ser definida como a diferença entre a área de superfície total (incluindo picos e vales) e a área geométrica ou plana. Ambas as superfícies são usadas para calcular o factor de rugosidade, apresentado na equação 2.

$$r = fator\ de\ rugosidade = \frac{área\ de\ superfície\ total}{área\ plana} \qquad \text{(equação 2)}$$

O factor de rugosidade é incorporado diretamente no modelo de Wenzel enquanto o modelo de Cassie-Baxter usa uma medida comparável para a rugosidade, utilizando dois tipos de ângulos para se obter o valor de rugosidade.

O modelo de Wenzel tem como premissa básica de que a água está totalmente em contacto com a superfície sem ar preso na base da gota de água. Este modelo utiliza a tensão superficial do sólido e a tensão superficial água-sólido. A rugosidade da superfície é considerada usando o factor *r* já definido na equação 2. São utilizados vectores de força para representar as alterações nas propriedades da superfície quando o factor *r* é utilizado.

O modelo de Cassie-Baxter foi desenvolvido após o modelo de Wenzel e considera que a gota de água fica assente no topo das estruturas existentes podendo haver ar entre a gota e a superfície. Este modelo pode ser relacionado com o modelo de Wenzel no que se refere às interfaces entre energia de superfície e energia de área.

No modelo de Cassie-Baxter utilizam-se dois tipos de ângulos de contacto: de avanço ($\theta_A$) e de retrocesso ($\theta_R$). Tal como pode ser observado na figura 2.6, ambos os ângulos devem ser medidos

no caso de experiências de inclinação da superfície (Fig. 2.6a) mas também podem ser medidos numa superfície horizontal (Fig. 2.6b e 2.6c, respectivamente).

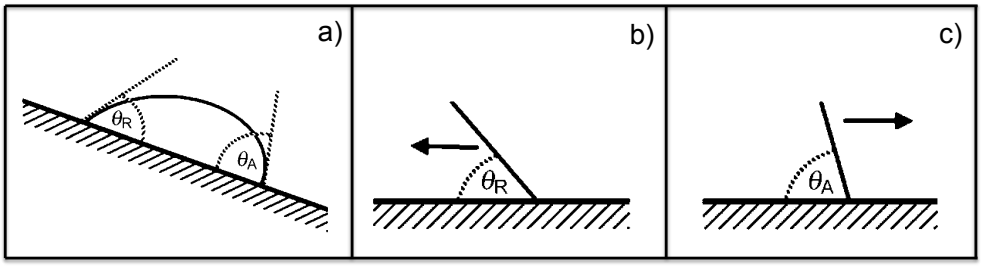



Figura 2.6 - Esquema de representação de a) determinação do ângulo de contacto por inclinação até atingir um ponto de equilíbrio e não deslizar, b) ângulo de contacto de retrocesso e c) ângulo de contacto de avanço. [14].

Por várias deduções, obtêm-se equações idênticas para determinar o ângulo de contacto de acordo com estes modelos. Para o modelo desenvolvido por Wenzel, o valor de ângulo de contacto é obtido de acordo com a equação 3

$$cos\theta_r^W = r\ cos\theta c \quad \text{(equação 3)}$$

em que $\theta_r^w$ é definido como o ângulo de contacto de Wenzel e $\theta_c$ como o ângulo de contaco em equilibro na superfície. Para superfícies planas, o valor de r é de 1.

Para o modelo desenvolvido por Cassie-Baxter, o valor de ângulo de contacto é determinado de acordo com a equação 4

$$cos\theta_r^C = \phi_s\ cos\theta c + \phi_s - 1 \quad \text{(equação 4)}$$

em que $\theta_r^C$ é definido como o ângulo de contacto de Cassie-Baxter, $\theta_c$ como o ângulo de contaco em equilibro na superfície e $\phi_s$ como a área fracionada de contacto entre sólido e liquido.

Na figura 2.7 estão representadas ambas as equações e modelos.

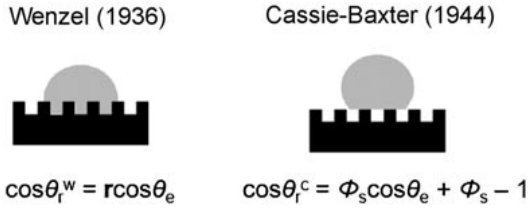



Figura 2.7 - Esquema representativo dos modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter e respetivas equações de determinação do valor de ângulo de contacto. [14].

### 2.1.3 - A equação de Laplace-Young para medições de ângulo de contacto

Na figura 2.8 estão representadas as forças existentes entre uma gota líquida e uma superfície sólida.

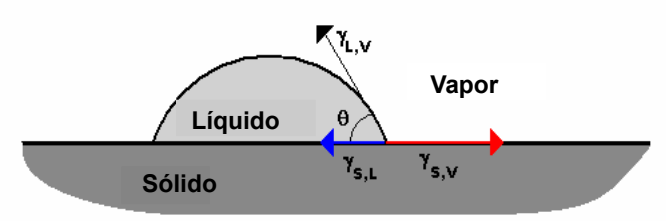



Figura 2.8 - Representação esquemática das forças vectoriais entre uma gota de água e uma superfície sólida. [16].

Por dedução geométrica simples, Young[17] definiu uma equação que permite obter o ângulo de contacto ($\theta$) entre a gota de líquido e a superfície sólida (equação 5).

$$\cos\theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}} \qquad \text{(equação 5)}$$

em que $\alpha_{ij}$ (ou $\gamma_{ij}$) é definido como tensão superficial (energia por unidade de superfície) da interface ij. Esta interface ij pode ser substituída por *1* (ou *s*), *2* (ou *l*) e *3* (ou *v*) que define respectivamente as fases sólida, liquida e de vapor. Esta equação pode também ser descrita em termos de energia (E). Assim a equação passa a ser

$$E = A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sl}\gamma_{sl} + (A_s - A_{sl})\gamma_{sv} \qquad \text{(equação 6)}$$

em que, A representa a área de superfície entre 2 fases diferentes e $A_s$ representa a área total de superfície sólida.

Voltando a analisar a equação definida por Young, $\alpha_{12}$, $\alpha_{13}$ e $\alpha_{23}$ são definidas como tensões interfaciais entre as interfaces sólido-liquido, sólido-vapor e líquido-vapor, respetivamente. Quando a superfície sólida tem rugosidades, a equação de Young é modificada (Equação 7)

$$\cos\theta_r = r\frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}} \quad (= r\cos\theta) \qquad \text{(equação 7)}$$

em que *r* é um coeficiente dado pela razão entre a área total de rugosidade e a área projetada.

Há quatro importantes considerações a fazer em relação à equação de Young:

1 - as forças que atuam em direção vertical não são consideradas. Como a tensão superficial está presente em toda a superfície líquido/sólido deve haver uma força que atua no sólido e à qual o sólido resiste devido à sua elasticidade.

2 – Pompe *et al*[18] mostraram que para gotas de pequenos volumes a linha de tensão existente entre a parte sólida e a parte líquida deve ser considerada. Assim, para gotas com um volume menor que 1μL deve ser considerada esta interação através de um factor de correção.

3 - há 2 casos de especial interesse em relação à tensão superficial entre as 3 fases existentes:

- se $\alpha_{13}$ - $\alpha_{12}$ é maior que $\alpha_{23}$, então a gota tem tendência a espalhar-se no sólido resultando

uma situação em que $\theta$ = 0º.

- se $\alpha_{13}$ - $\alpha_{12}$ é menor que $\alpha_{23}$, então a gota deve ficar à superfície do sólido sem ser adsorvida e $\theta$ = 180º. Esta situação ainda não foi descrita em nenhum sistema físico.

4 – A equação de Young assume que a superfície sólida é inerte quimicamente.

Considerando este tipo de superfícies rugosas como superfícies fractais, a equação de Young pode ser reajustada. Assim, introduz-se um factor definido por tensão interfacial efetiva da interface fractal sólido-liquido, $\alpha_{f12}$. (equação 8)

$$\cos\theta_f = \frac{\alpha_{f13} - \alpha_{f12}}{\alpha_{23}} \qquad \text{(equação 8)}$$

Por deduções de expressões matemáticas, podemos chegar a uma conclusão relativamente ao cálculo de ângulo de contacto que pode ser ilustrada como uma relação entre cos $\theta$ e cos $\theta f$ tal como representado na figura 2.9.

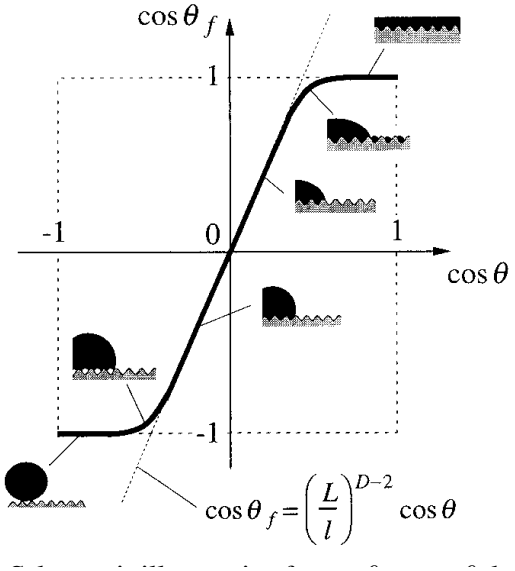



Figura 2.9 - Previsão teórica esquemática da representação da razão entre cos$\theta_f$ e cos$\theta$. Verifica-se que para valores negativos de cos$\theta_f$ e de cos$\theta$, a superfície é super-hidrofóbica. [5].

Todos os estudos teóricos estão ligados a modelos matemáticos complexos, pelo que se utilizam habitualmente algumas aproximações.

Existem diversos modelos matemáticos que podem ser usados neste tipo de aproximações. Modelos matemáticos de elipse, circular, tangenciais e de Laplace-Young são alguns dos modelos aproximados utilizados para se medir o ângulo de contacto de uma gota.

A utilização de vários modelos não favorece uma universalidade do critério de definição de super-hidrofobicidade. A medição de ângulos de contacto estáticos também pode ser usada para caracterizar uma superfície super-hidrofóbica. Um exemplo pode ser dado com uma gota com um volume de 5 μL. Usando os modelos tangenciais, circular ou de elipse, o ângulo de contacto definido é de 156º enquanto que usando o modelo de Laplace-Young, a mesma gota deve ter um ângulo de contacto superior a 176º, tal como se pode observar na figura 2.10.[6]

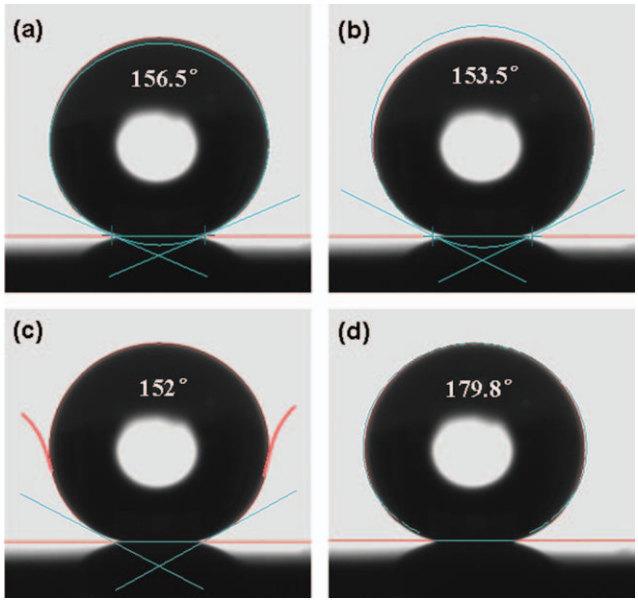



Figura 2.10 - Imagem da mesma gota de água numa superfície super-hidrofóbica utilizando diferentes modelos matemáticos para cálculo do valor de ângulo de contacto: a) modelo de elipse, b) modelo circular, c) modelo tangencial e d) modelo de Laplace-Young. [6].

O ângulo de contacto também é afectado pelo volume da própria gota na superfície assim como pelas forças de gravidade exercidas. Gotas com volume inferior a 4μL são difíceis de obter devido à pouca aderência entre a gota e a superfície super-hidrofóbica. Aplicou-se o modelo de Laplace-Young às medições de ângulos de contacto ao longo do trabalho apresentado.

### 2.1.4 – Superfícies super-hidrofóbicas artificiais

As superfícies super-hidrofóbicas, quando são desenvolvidas a nível industrial têm como objectivo minimizar vários fenómenos como os de oxidação e de contaminação.

Estas superfícies são geralmente produzidas de duas formas: criando uma superfície rugosa numa superfície hidrofóbica (ângulo de contacto > 90º), ou modificando uma superfície rugosa com materiais de baixa energia livre de superfície.

Estão descritos vários métodos para produzir superfícies rugosas como por exemplo a solidificação de dímero de alquilceteno fundido, a utilização de polipropileno com plasma na presença de politetrafluoroetileno, deposição de vapor químico de trimetoxissilano utilizando técnicas de micro-ondas, oxidação aniónica de alumínio, etc.[14], [20-22]

Para se obter superfícies super-hidrofóbicas recobertas com materiais com baixa energia de superfície normalmente usam-se materiais como fluoroalquilossilano e diversas técnicas que permitem a alteração do substrato. Uma superfície hidrofóbica deve combinar um elevado ângulo de contacto com propriedades de deslize. A propriedade de deslize pode ser expressa como a diferença entre os ângulos de contacto de avanço e o retrocesso numa superfície, tal como apresentado na figura 2.6.[9]

As superfícies super-hidrofóbicas podem ser obtidas artificialmente recorrendo a técnicas que

combinam uma morfologia rugosa com revestimentos de baixa energia de superfície. Existem duas principais abordagens para se obter estas superfícies: métodos químicos e métodos físicos.

Métodos como deposição por vapor, re-conformação de polímeros, sublimação, electrospining, utilização de plasma, processo de sol-gel, métodos electroquímicos, utilização de nanopartículas por processos de "bottom-up", deposição por camada ("layer-by-layer"), são alguns dos métodos que usados e adaptados juntamente com reagentes como os fluoroalquilossilanos, alquilcetonas, diversos polímeros e nano-estruturas, servem para modificar um substrato por alteração da sua superfície.[6]

Dos métodos referidos anteriormente, será a deposição de nanopartículas combinado com a formação de uma monocamada de um composto hidrofóbico o método estudado.

O aumento da rugosidade de uma superfície é assim obtido por deposição de nanopartículas. Existem algumas técnicas já desenvolvidas para obter superfícies hidrofóbicas como a deposição de várias camadas de nanopartículas ("layer-by-layer")[22-24] assim como métodos de sementeira ("seeding") diretamente no substrato.[25] Vão ser utilizados diferentes tipos de nanopartículas ao longo do trabalho para aumentar a rugosidade da superfície inicial, permitindo obter amostras super-hidrofóbicas.

### 2.1.5 – Aplicação de nanopartículas de óxido de zinco e de sílica

A deposição direta de nanopartículas em substratos têxteis foi testada previamente por diversos autores como uma hipótese de se obter tecidos super-hidrofóbicos.[26-29] A maioria dos estudos referentes a super-hidrofobicidade utiliza nanopartículas de óxido de zinco e nanopartículas de sílica devido às propriedades químicas e facilidade de síntese que apresentam, anteriormente descritas no capitulo 1.

As nanopartículas de zinco (ZnO NP) podem ser utilizadas em aplicações distintas: como revestimento para efeitos anti-bacterianos, em protetores solares funcionando como bloqueadores de UV, entre outras aplicações. Estas nanopartículas têm características especificas como serem condutoras, não tóxicas e biocompatíveis. Estudos recentes[30] provaram que as ZnO NP não são tóxicas, permitindo assim a sua utilização num elevado número de aplicações. Estas partículas são também semi-condutoras e apresentam propriedades piezoelétricas, permitindo a sua utilização em aplicações optoeléctricas a comprimentos de onda na zona do UV.[28]

Outra característica importante é a facilidade de síntese de ZnO NP em diversos meios (aquosos e etanólicos). Esta simplicidade de síntese deve-se às diferentes estruturas formadas pelas ZnO NP. Estruturalmente, o óxido de zinco tem uma coordenação tetraédrica[31-32] que resulta numa estrutura simétrica não centrada. Partindo desta estrutura podem-se obter diferentes formas, tais como nanotubos ocos, bastonetes e nanofios. Crescimentos sucessivos permitem obter estruturas estreladas que crescem na faces das estruturas-base permitindo o crescimento de novas formas de nanopartículas.

No esquema apresentado na figura 2.11, o processo de crescimento de nanopartículas de ZnO ocorre após a deposição inicial de cristais de ZnO, tendo que se submeter a amostra têxtil a elevadas temperaturas. A manipulação de solventes neste trabalho permitiu, alterando o solvente de etanol

para água, obter nanopartículas de comprimento elevado num único processo de síntese. As ZnO NP obtidas têm um comprimento superior a 100 nm e a forma de bastonetes. Este facto permitiu eliminar o processo de crescimento de ZnO NP à superfície da amostra têxtil, facilitando assim a aplicação destas nanopartículas a nível industrial, e evitando submeter as amostras têxteis a elevadas temperaturas com consequente degradação do tecido.

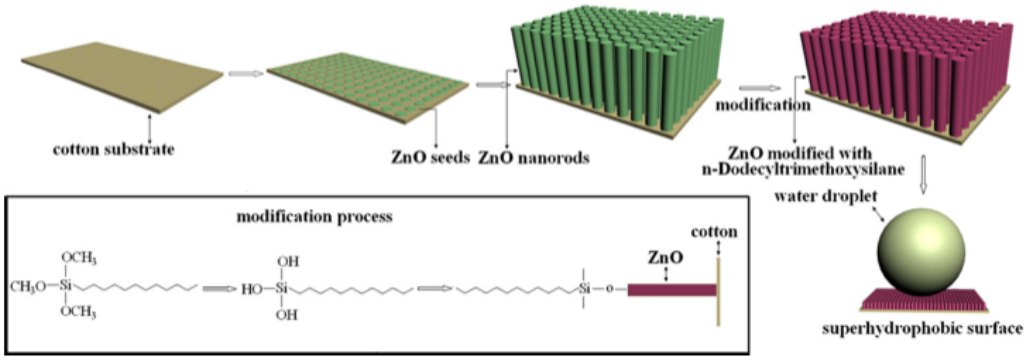



Figura 2.11 – Esquema representativo do crescimento de ZnO NP, formação de uma camada hidrofóica utilizando dodeciltrimetoxisilano (DTMS). Este processo permite alterar a superfície da amostra de algodão, tornando-a super-hidrofóbica. [29].

As nanopartículas de sílica são utilizadas com frequência quando se pretende obter superfícies super-hidrofóbicas. O facto de serem nanopartículas inertes, com propriedades conhecidas e de síntese já estudada e desenvolvida, favorece o seu uso em sistemas tecnológicos que visam obter super-hidrofobicidade. A sua utilização pode ser em amostras têxteis ou superfícies de vidro, por deposição directa.[33]

A superfície das nanopartículas de sílica pode ser facilmente manipulada de maneira a facilitar a ligação destas nanopartículas à superfície desejada. Mantendo as nanopartículas de sílica ligadas à superfície da amostra têxtil, obtém-se a rugosidade necessária para se desenvolverem superfícies hidrofóbicas.

A síntese de nanopartículas de sílica utilizada neste trabalho é uma variação da síntese pelo método de Stober[34]. Vários autores têm contribuído para o estabelecimento de um protocolo optimizado com vista à obtenção de nanopartículas de sílica esféricas e de tamanho uniforme.[35-37] Num estudo desenvolvido por Rao et al[38] verificou-se que as alterações propostas para a síntese de acordo com o método de Stober indicavam que alterando o solvente da síntese, por aumento da quantidade de água e diminuição da concentração de etanol, as nanopartículas de sílica obtidas teriam um diâmetro menor, relativamente às obtidas segundo o método de Stober. Seguindo esta premissa, adicionou-se 50% de água e 50% de etanol para a realização de síntese. Como resultado, obtiveram-se partículas esféricas com diâmetros na gama 150 – 200 nm (Figura 2.12).

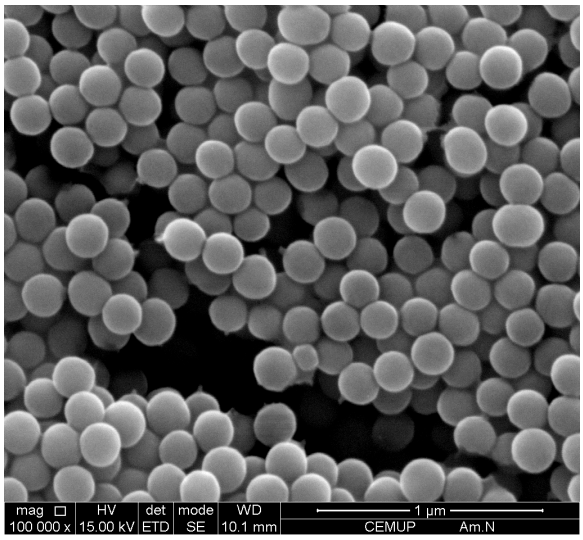



Figura 2.12 - Microfotografia de SEM de nanopartículas de sílica sintetizadas alterando o solvente para uma mistura 50:50 água:etanol. As nanopartículas de sílica são esféricas e têm um diâmetro médio entre 150-200 nm. (síntese descrita na secção 2.3.8).

A deposição de nanopartículas de ZnO e de sílica nas amostras têxteis é efetuada de forma direta, utilizando dois métodos distintos: *dip-cure* e *paste coating*. No método de *dip-cure*, as amostras têxteis são mergulhadas (*dip*) na solução das nanopartículas permitindo que toda a amostra fique submersa na solução. Quando se retira a amostra da solução, a amostra impregnada pela solução é submetida a uma cura (*cure*) a 120ºC na estufa durante 10 minutos. Este processo permite que as nanopartículas se depositem na superfície da amostra têxtil e se liguem aos grupos existentes nas fibras têxteis. No caso da utilização do método de *paste coating*, adiciona-se um espessante inerte à solução de nanopartículas e aplica-se na superfície da amostra têxtil. Neste método também se efectua uma cura a 120ºC numa estufa. Ambos os métodos alteram a superfície da amostra têxtil ligando nanopartículas à sua superfície. No caso do método por *dip-cure*, as nanopartículas estão presentes em ambos os lados da amostra têxtil enquanto no método de *paste coating* as nanopartículas estão presentes em apenas um dos lados da amostra têxtil, nomeadamente o lado que ficou em contacto com a mistura espessante/nanopartículas.

### 2.1.6 – Polímeros hidrofóbicos

Para se obter uma superfície super-hidrofóbica é necessário recorrer à utilização de polímeros hidrofóbicos para recobrir a estrutura desenvolvida após a deposição de nanopartículas.

Este polímeros são compostos por uma cadeia de carbonos com um grupo silano numa das extremidades da cadeia carbonada e grupos metilo na extremidade oposta. Ao grupo silano estão ligados três grupos metoxi ($–OCH_3$), tal como representado na figura 2.13.

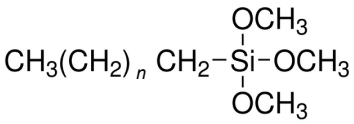


Figura 2.13 – Representação esquemática da família de polímeros hidrofóbicos utilizados em que *n* representa o número de átomos de carbono da cadeia principal.

Neste trabalho utilizaram-se três polímeros da família representada na figura 2.13: o dodeciltrimetoxissilano (DTMS), o octatrimetoxissilano (OTMS) e o hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS). No caso do OTMS, o *n* representado na figura 2.13 é igual a 6 enquanto no caso do DTMS o valor de *n* é de 10 e no HDTMS é de 15. Ambos os polímeros apresentam-se como líquidos à temperatura ambiente e pressão atmosférica e são solúveis em etanol.

A deposição destes polímeros nas amostras têxteis ocorre por formação de uma monocamada automontada (SAM, de "*Self Assembly Monolayer*") na superfície das amostras têxteis, previamente tratadas ou não com nanopartículas. Para a formação desta SAM, as amostras têxteis são mantidas numa solução etanólica de polímero durante 24h, efetuando-se uma cura a 120ºC quando se retiram as amostras da solução.

A utilização destes polímeros neste trabalho permitiu verificar a influência que o tamanho da cadeia principal exerce no valor do ângulo de contacto de uma gota de água depositada nas amostras têxteis tratadas, permitindo inferir sobre a sua hidrofobicidade.

De acordo com estrutura destes polímeros e a inexistência de átomos de flúor na sua cadeia, apresentam-se como potenciais candidatos para substutuir o Teflon® com um menor impacto ambiental.

### 2.1.7 – Teflon®: descoberta e utilização na indústria

O Teflon® é o nome comercial dado ao politetrafluoetileno (PTFE). Este polímero foi descoberto por Roy J. Plunket em 1938 para a empresa DuPont.[39] A estrutura química deste composto está apresentada na figura 2.14 e verifica-se que, aos átomos de carbono da cadeia principal estão ligados 2 átomos de flúor por cada átomo de carbono.

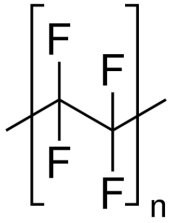


Figura 2.14 - Representação esquemática da estrutura química do Teflon®

As principais características químicas do Teflon® são a sua reduzida reatividade (tornando este polímero praticamente inerte), assim como o seu reduzido coeficiente de atrito (tornando-o um bom revestimento e impermeabilizante). Estas características são extremamente apelativas a nível industrial, sendo inicialmente o Teflon® utilizado em utensílios de cozinha, tornando-os anti-aderentes. Devido às características descritas, o Teflon® começou a ser utilizado em outras áreas

industriais como na indústria têxtil, indústria automóvel e aeroespacial, assim como para processamento químico e produção de sensores.[40]

Em 2003, foi efectuada uma denuncia à EPA (Agência de Proteção do Ambiente[41]) nos Estados Unidos, relativamente à presença de ácido perfluoroctanóico (PFOA) no corpo humano assim como a sua longa permanência no ambiente. O PFOA é utilizado como tensioativo na produção de Teflon®, levantando questões ambientais em relação à sua produção. Criou-se em 2006 uma comissão para investigar a influência e os problemas do PFOA. Ainda não há conclusões concretas desse estudo, de acordo com a EPA, que indiquem que o PFOA é cancerígeno e prejudicial para animais e humanos. Sabe-se que o PFOA permanece no ambiente durante vários anos, libertando cloro-fluorocarbonetos (CFC) para a atmosfera, prejudicando a camada de ozono. Numa tentativa de minimizar os danos causados pela libertação de PFOA, várias industrias produtoras de Teflon®, como a DuPont, comprometeram-se a investigar um substituto para o PFOA na síntese de Teflon®. Ainda não foi provado se a degradação do Teflon® liberta PFOA ou outros compostos que possam provocar danos idênticos.

A nível têxtil, foi desenvolvido uma membrana por W.L. Gore e associados denominado com Gore-Tex®. Esta membrana é uma membrana porosa e extensível composta por PFTE. Tal como o Teflon®, o Gore-Tex® necessita de PFOA na sua produção. A utilização desta membrana na indústria têxtil é, tal como se pode verificar na figura 2.15, utilizada entre várias camadas têxteis, não entrando em contacto com a pele em nenhuma ocasião.[42]

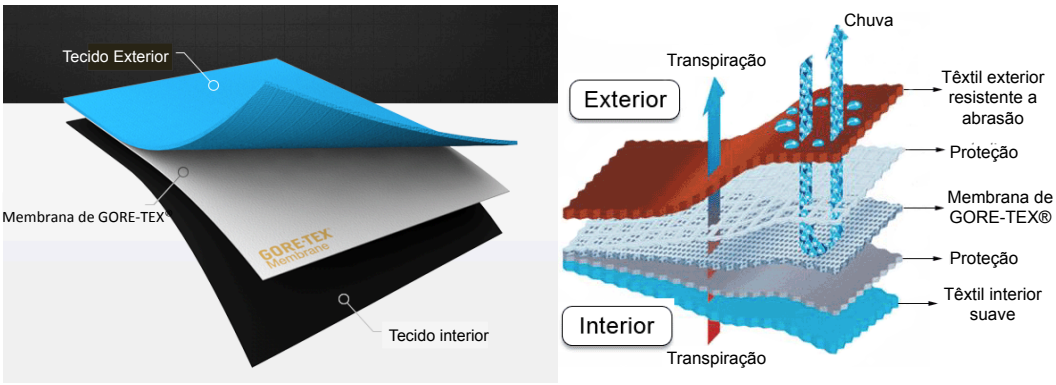



Figura 2.15 – Representação esquemática de uma amostra têxtil de Gore-Tex® onde se pode verificar que entre a camada de Gore-Tex® existem duas camadas de proteção, um tecido interior e um tecido exterior. A água que atinge o lado exterior da amostra não ultrapassa a camada de Gore-Tex® voltando a sair. Verifica-se também que a transpiração originada circula em apenas um sentido, não podendo ser absorvida pela amostra têxtil. [42].

## 2.2 – Procedimentos experimentais

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer modificação adicional: acetato de zinco (99,99%), hidróxido de sódio (NaOH) (98%), nitrato de zinco hexa-hidratado (99%), hexametilenotetramina (98%), tetraetoxissilano (99%), solução de amoníaco (25%), 3-aminopropiltrietoxissilano (98%), dodeciltrimetoxissilano (99%) e hexadeciltrimetoxissilano (99%) foram adquiridos de Sigma Aldrich. O composto octiltrietoxissilano (99,9%) foi fornecido por Jingzhou Jianghan Fine Chemical Co., Ltd,. A Devan Chemicals – Portugal forneceu o composto denominado como Espessante1. Foi utilizada água ultra-pura (sistema Milli-Q, millipore, 18,2 MΩ.cm) para a preparação de soluções. O etanol utilizado (grau para HPLC) foi adquirido de Sigma Aldrich. Todo o material de vidro utilizado foi previamente lavado com solução de *aqua regia* ($HCl:HNO_3$ 3:1) durante a noite e seguidamente enxaguado utilizando água ultra-pura.

### 2.2.1 - Síntese e deposição de nanopartículas de ZnO em materiais têxteis

#### 2.2.1.1 – Descrição geral de síntese e aplicação de nanopartículas de ZnO de acordo com Xu et al[29]

O processo de síntese dos cristais de ZnO efetuou-se em meio etanólico. A deposição de cristais de ZnO nas amostras têxteis efetua-se por um processo *dip-pad-cure*, mantendo a amostra têxtil imersa na solução de cristais de ZnO durante 2 minutos. Após este tempo, a amostra foi comprimida com uma pressão de 2,80kg/cm$^2$, deixando-se secar ao ar durante 20 minutos seguida de uma cura a 170ºC numa estufa durante 3 minutos. Repete-se todo o processo de deposição mais duas vezes. Seguidamente sintetizam-se os bastonetes, em meio aquoso, na superfície do tecido. Após o crescimento dos bastonetes de ZnO, o tecido é lavado com $H_2O$ e seco durante 20 minutos a 70ºC na estufa. Após este processo, forma-se durante 24h uma camada hidrofóbica utilizando um polímero hidrofóbico. Para isso, imerge-se a amostra de tecido numa solução etanólica de 3,5%v/v de polímero e deixa-se repousar. A formação da camada hidrofóbica ocorre por interação dos grupos funcionais existentes no polímero com os grupos funcionais existentes no tecido. Decorridas 24h, retira-se a amostra, lava-se com etanol e faz-se uma cura a 120ºC numa estufa durante 1h.

#### 2.2.1.2 - Síntese de cristais de ZnO

Para a síntese de cristais de ZnO, prepararam-se 25mL de solução de acetato de zinco com concentração 0,05M. Esta solução é preparada em etanol ou em água, dependendo do solvente a testar.

Manteve-se a solução em agitação vigorosa à temperatura de 60ºC, até se verificar a total solubilização do acetato de zinco presente.

Adicionaram-se lentamente 10 mL de uma solução de NaOH com concentração 0,15M. O solvente desta solução é o mesmo solvente utilizado na solução de acetato de zinco. Após a adição lenta de NaOH, manteve-se a agitação constante e temperatura estável de 60ºC durante 2h.

Após 2h de reação, a solução inicialmente incolor tornou-se branca opaca indicando a formação cristais de ZnO.

A solução foi analisada por TEM para avaliação do tamanho das partículas obtidas. Para a preparação de amostras para análise de TEM, depositaram-se 20 µL de amostra numa rede de cobre revestida a carbono e secou-se à temperatura ambiente.

Para aumentar a concentração de cristais de ZnO em solução, procedeu-se a um processo de concentração da solução por deposição dos cristais de ZnO no frasco de reação. Para este procedimento, após a síntese de cristais de ZnO, deixou-se arrefecer e repousar a solução verificando-se que os cristais de ZnO se depositavam no fundo do frasco. Para se efetuar a concentração da solução, retirou-se um determinado volume de sobrenadante. Retirando ½ do volume da solução de sobrenadante, após a deposição dos cristais de ZnO no fundo do frasco, obteve-se uma nova solução que será denominada ZnOc x2. Procedeu-se do mesmo modo para obter a solução de ZnOc x3 (retirando $^{2}/_{3}$ do volume total de sobrenadante) e ZnOc x4 (retirando ¾ do volume total de sobrenadante).

Esta concentração de solução só foi realizada na solução de cristais de ZnO sintetizados em água pois verificou-se que, os cristais de ZnO obtidos na síntese em etanol não se depositam no fundo do frasco. Este facto está relacionado com o tamanho dos cristais de ZnO obtidos quando se varia o solvente e será analisado posteriormente, na secção 2.3.1.1.2 de resultados.

Após a síntese de cristais de ZnO realizou-se a deposição dos cristais de ZnO sintetizados em amostras de 100% algodão e 100% lã tal como se descreve seguidamente.

**2.2.1.3 – Deposição dos cristais de ZnO em amostras de tecido**

O processo de Xu et al encontra-se descrito na secção 2.2.1.1.

No caso das amostras obtidas na Devan Chemicals - Portugal, o processo de deposição é idêntico ao processo seguido por Xu et al. Ou seja, existe um emersão (*dip)* na solução de cristais de ZnO seguindo-se um processo de compressão (*padding)* para remover o excesso de solução na amostra e finalmente a cura do tecido (*cure*). Este processo encontra-se explicado em maior detalhe no capítulo 1 na secção 1.2.6.

No caso das amostras obtidas no laboratório da FCT-UNL, o processo é de *dip-cure*, não se verificando o passo relativo a compressão do tecido por falta de material de compressão. Neste caso, a amostra é apenas escorrida, sem se verificar a compressão de 4bar possibilitado no *foulard* existente na Devan Chemicals - Portugal. Este facto pode alterar a quantidade de cristais de ZnO existentes nas amostras.

As amostras têxteis relevantes foram analisadas por SEM. Para isso, cortou-se uma amostra de tamanho médio de 0,8 x 0,5 cm da amostra inicial. Utilizou-se fita de carbono e colou-se a amostra num suporte próprio, tendo o cuidado de dobrar uma ponta da fita de carbono sobre a amostra para permitir uma melhor visualização da amostra. Todo este procedimento é efectuado utilizando pinças e luvas para evitar a contaminação da amostra. Na figura 2.16 está representado um suporte metálico com a amostra têxtil depositada numa fita de carbono. No caso da medição dos têxteis com

nanopartículas de prata, foi necessário efetuar um revestimento metálico para a visualização nas fibras têxteis das nanopartículas existentes devido à fraca condutividade das nanopartículas depositadas nas fibras têxteis. As amostras foram então revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica (*sputtering*), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater, no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

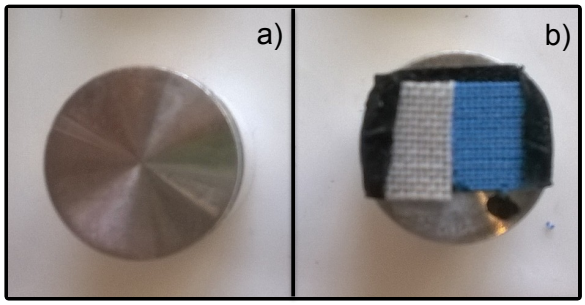



Figura 2.16 – Imagem referente ao suporte de amostras a) sem amostra e b) com duas amostras têxteis diferentes depositadas em fita de carbono.

**2.2.1.3.1– Deposição de cristais de ZnO na FCT-UNL (sem recorrer a foulard)**

Cortaram-se amostras de tecido de tamanho 2,5cmx5cm e mantiveram-se submersas durante 5 minutos na solução de cristais de ZnO. Ao retirar as amostras, verificou-se que ocorreu deposição de cristais de ZnO no fundo do frasco. Escorreu-se o excesso de solução das amostras e deixou-se secar ao ar.

Para as amostras com três deposições de cristais de ZnO, este processo foi repetido três vezes. Após a deposição dos cristais de ZnO, efetuou-se uma cura a 140°C, utilizando uma estufa. O processo de cura durou 5 minutos.

**2.2.1.3.2– Deposição de cristais de ZnO na Devan Chemicals - Portugal (recorrendo a foulard)**

Cortaram-se amostras de tecido com tamanho A4 e emergiu-se na solução de cristais de ZnO. Utilizou-se um espessante para manter a solução de cristais de ZnO homogénea e não se verificar a deposição de cristais de ZnO no equipamento. O tecido foi imergido na solução e seguidamente passado num *foulard* utilizando uma pressão de 4 bar entre os rolos compressores. Secou-se a amostra na estufa a 120ºC e efetuou-se a cura durante 5 minutos a 140ºC. Este procedimento encontra-se descrito no capitulo 1 na secção 1.2.6.

Efetuou-se também a deposição de cristais de ZnO utilizando um aparelho de *paste coating*. (procedimento de funcionamento descrito no capítulo 1 na secção 1.2.6.)

Para a aplicação de ZnO por *paste coating*, adicionou-se à solução de cristais de ZnO 0,6%m/m de um espessante (Kelzan) fornecido pela Devan Chemicals - Portugal. Este composto é utilizado como espessante, aumentando a viscosidade da solução, epermitindo assim que a solução aquosa de cristais possa ser espalhada homogeneamente na superfície do tecido.

Após a deposição da solução de cristais ZnO, seca-se a amostra a 120ºC na estufa e efetua-se uma cura a 140ºC durante 5 minutos.

Foram preparadas dois tipos de amostras: com uma deposição por *paste coating* e com duas deposições por *paste coating*, sendo a segunda deposição por *paste coating* efectuada sobre a primeira.

### 2.2.2 – Crescimento de bastonetes de ZnO nas amostras de têxteis

Para o crescimento de bastonetes de ZnO, preparou-se uma solução aquosa de nitrato de zinco hexa-hidratado com concentração 0,03M e adicionou-se uma solução aquosa de hexametilenotetramina de igual concentração.

Manteve-se a solução em agitação constante e à temperatura de 90ºC, até se considerar que ambas as solução se encontravam misturadas.

Adicionou-se a esta solução uma amostra de tecido previamente tratada com cristais de ZnO Esta solução foi mantida, durante 3h em refluxo, agitação e temperatura constante.

Verificou-se no final da reação a existência de um depósito branco agarrado às paredes do balão assim como deposição de um precipitado após se retirar a amostra e deixar arrefecer.

Após a amostra ter secado ao ar, efetuou-se o processo de cura a 140ºC durante 5 minutos.

Este passo do processo não foi realizado com frequência pois verificou-se que o tecido sofreu alterações físicas devido às elevadas temperaturas necessárias para a formação de bastonetes de ZnO. Como alternativa, realizou-se o processo de crescimento de bastonetes de ZnO a baixas temperaturas (40ºC) para não alterar as propriedades físicas do tecido. No caso de amostras de 100% algodão verificou-se que o tecido diminuiu de tamanho e em relação às amostras de 100% lã, estas desfizeram-se obtendo-se apenas diversos fios em solução.

### 2.2.3 - Formação de monocamada automontada de polímero hidrofóbico

Preparou-se uma solução de polímero hidrofóbico 3,5% w/w em etanol e mergulhou-se a amostra de tecido na solução, mantendo-se durante 24h. Em todas as amostras estudadas, formou-se uma SAM (“self-assembled monolayer”, monocamada automontada) de polímero hidrofóbico.

Após 24h, retirou-se a amostra da solução e colocou-se na estufa a 120ºC durante 5 minutos.

Para a formação da SAM, testaram-se três tipos diferentes de polímeros hidrofóbicos, assim como diversas concentrações e tempos de formação de SAM. Este estudo encontra-se detalhado na secção 2.3.6.1 referente à optimização de SAM de DTMS.

Os polímeros hidrofóbicos utilizados foram o octiltrietoxissilano (OTMS), dodeciltrimetoxissilano (DTMS) e hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS). Estes compostos são idênticos, variando apenas no número de carbonos existentes na cadeia principal, tal como se pode ver na figura 2.17.

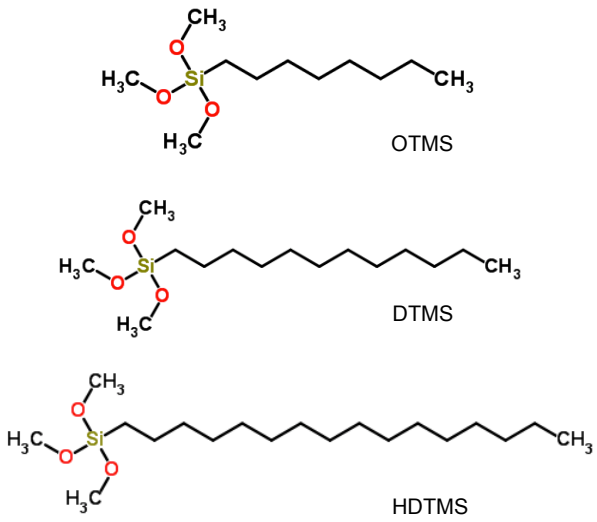



Figura 2.17 – Representação esquemática dos polímeros hidrofóbicos utilizados. Verifica-se que, comparando os três polímeros, apenas varia o número de carbonos presentes na cadeia principal.

O OTMS, o DTMS e o HDTMS têm 8, 12 e 16 átomos de carbono na cadeia principal, respetivamente. Todos estes silanos têm na extremidade um grupo $–Si(OCH_3)_3$. Este grupo liga-se às nanopartículas depositadas no tecido e confere à amostra uma superfície hidrofóbica.

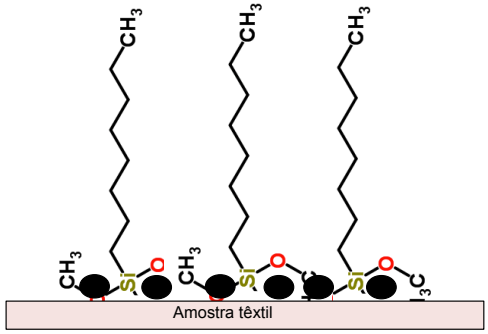



Figura 2.18 – Representação esquemática da formação de SAM de DTMS na superfície de uma amostra têxtil tratada com ZnONP, representadas a preto na figura.

### 2.2.4 – Determinação de ângulos de contacto

Para se determinar os valores de ângulo de contacto das amostras obtidas utilizou-se um goniómetro KVS CAM 100, tal como descrito no capítulo 1 na secção 1.2.4.

Para efectuar esta medição, as amostras foram colocadas numa lâmina de vidro, esticadas e as extremidades presas com fita-cola, deixando uma área suficientemente grande para se repetir as medições com diferentes gotas de água em diferentes locais da amostra.

Adoptou-se uma quantidade média de água sob a forma de gota entre 5mL e 10mL e um tempo de medição da mesma gota em quatro pontos temporais: 0 seg, 5 min, 10 min e 20 min após a deposição da gota de água na amostra.

Depositou-se uma gota de água e efetuaram-se as medições. Este procedimento foi repetido cinco vezes para cada amostra, deposição da gota em locais igualmente espaçados. Assim, para cada amostra obtém-se um conjunto de cinco gotas e quatro medidas temporais por cada gota.

Este conjunto de medidas permitiu obter um valor médio que considerasse possíveis faltas de homogeneidade da camada hidrofóbica na amostra têxtil. Este último factor pode ser observado quando existe uma grande variação no valor do ângulo de contacto em uma das cinco gotas da amostra ou quando uma ou mais gotas são absorvidas enquanto as restantes se mantêm na superfície da amostra.

**2.2.5 – Síntese de nanopartículas de sílica-aminada**

As nanopartículas de sílica-aminada (SiNP) foram sintetizadas por adaptação ao método de Stöber[34], seguindo o procedimento descrito no artigo de referência 37.

Adicionaram-se 6 mL de tetraetoxissilano (TEOS) gota a gota a um balão de duas tubuladuras de 500mL contendo 200 mL de etanol e 6mL de amoníaco a 25%. Adicionou-se também 6mL de água de grau milli-Q. Manteve-se a reação em agitação e a temperatura constante de 60ºC durante 5h.

Após este tempo de reação verificou-se a alteração da solução de incolor para branco opaco. Adicionou-se 0,3mL de uma solução de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) em 5mL de etanol. Manteve-se a reação em agitação e temperatura constante de 60ºC durante a noite.

Centrifugou-se a solução branca opaca obtida a 5.000 rpm durante 15 minutos, à temperatura ambiente. Quando a centrifugação terminou, verificou-se um depósito branco no tubo de centrifugação utilizado e liquido incolor no sobrenadante. Descartou-se o sobrenadante e lavaram-se as SiNPs formadas com etanol. Para isso, ressuspendeu-se o depósito formado e repetiu-se o processo de centrifugação. Este processo de lavagem foi repetido três vezes, para garantir que todo o APTS e amónia existentes em excesso em solução eram removidos.

Utilizou-se uma linha de vácuo para secar o depósito formado, obtendo-se um pó branco, que pode ser armazenado para uso futuro.

Prepararam-se amostras para SEM de acordo com o procedimento descrito no capítulo 1 e para deposição em amostras têxteis de maneira idêntica à deposição efetuada para os cristais de ZnO, ressuspendendo o pó branco obtido em etanol.

**2.3 - Resultados e discussão**

**2.3.1 – Resultados de optimização para aplicação de ZnO a materiais têxteis**

**2.3.1.1 – Síntese de cristais de ZnO**

**2.3.1.1.1 – Utilizando 100% etanol como solvente**

Após a síntese de cristais de ZnO em meio etanólico, verificou-se uma mudança na solução de incolor para branca opaca.

De acordo com as imagens de TEM da solução (figura 2.19), verificou-se que os cristais obtidos são esféricos e com um tamanho médio entre 5 e 10 nm.

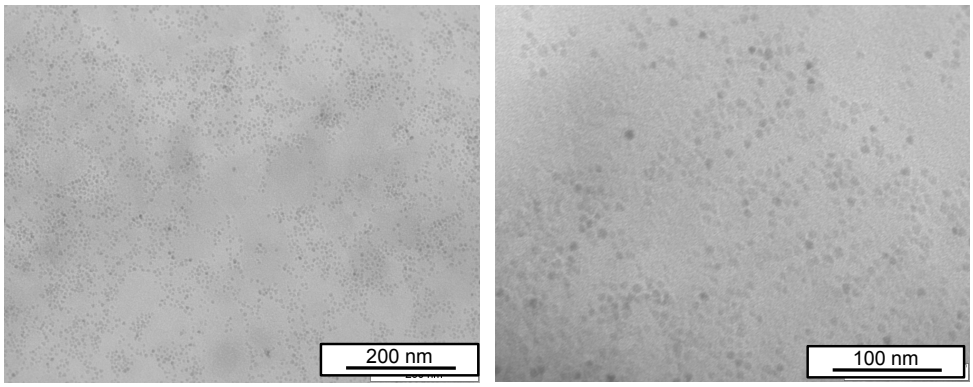



Figura 2.19 – Microfotografia de TEM de cristais sintetizados em etanol

**2.3.1.1.2– Utilizando água como solvente**

A solução de cristais de ZnO em meio aquoso apresentou o mesmo aspecto obtido anteriormente utilizando etanol como solvente, ou seja, de incolor a solução tornou-se branca opaca.

De acordo com as imagens de TEM da solução (figura 2.20), verificou-se que os cristais obtidos são cilíndricos e têm um tamanho médio entre 100 e 150 nm de comprimento.

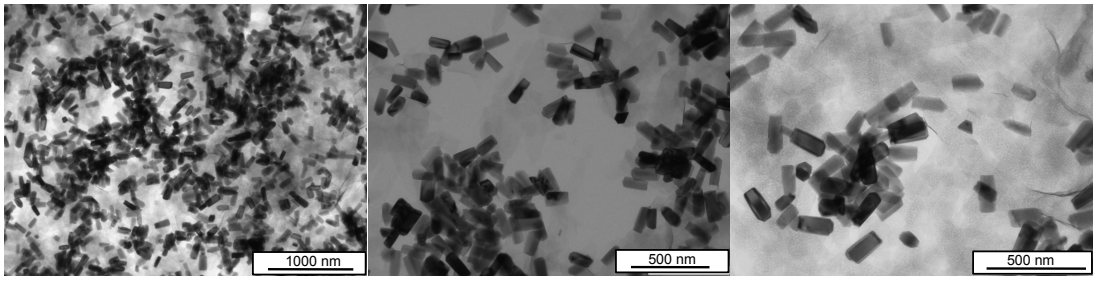



Figura 2.20 – Microfotografia de TEM de cristais sintetizados em água

Comparando os cristais sintetizados em etanol com os cristais sintetizados em água, verificou-se um aumento no tamanho e formato diferente dos cristais. Os cristais de ZnO em meio aquoso têm forma de bastonetes enquanto em meio etanólico têm forma esférica. Verificou-se um aumento no tamanho dos cristais quando se alterou o solvente utilizado.

Verificou-se que os cristais de ZnO em meio aquoso se depositam na base do frasco utilizado, quando este é mantido em repouso durante algumas horas, facilitando assim o processo de

concentração desta solução por decantação do volume de solvente. De facto, após a deposição dos cristais de ZnO, o sobrenadante ficou incolor, verificando-se a total deposição dos cristais.

De acordo com o descrito no procedimento anteriormente, retirou-se 1/2 do volume de sobrenadante para se obter uma nova solução denominada ZnOc x2, 2/3 de sobrenadante para se obter uma nova solução denominada ZnOc x3 e 3/4 de sobrenadante para se obter uma nova solução denominada ZnOc x4. Ao realizar esta decantação de solvente, diminuiu-se o volume de solução mantendo a mesma quantidade de cristais em solução. Ou seja, durante o processo de deposição de cristais de ZnO em amostras têxteis, a amostra vai estar em contacto com uma maior quantidade de cristais de ZnO.

Os testes de ICP para análise do teor em zinco indicaram que a quantidade de zinco presente na solução analisada aumenta gradualmente de solução para solução e que no sobrenadante não se verificava a presença de zinco. Estes resultados estão apresentados na secção 2.3.2.4 no gráfico representado na figura 2.30.

### 2.3.2- Deposição dos cristais de ZnO em amostra têxteis

Efetuou-se a deposição dos cristais de ZnO sintetizados em etanol ou em água em amostras de 100% algodão e 100% lã.

Estas amostras foram analisadas por SEM, ICP e mediram-se os ângulos médios de contacto de gotas de água depositadas à superfície dos tecidos, durante 20 minutos, usando um goniómetro.

#### 2.3.2.1– Deposição de cristais de ZnO sintetizados em etanol na FCT-UNL

Tal como descrito nos procedimentos, efetuaram-se amostras com uma deposição de cristais de ZnO e com três deposições de cristais de ZnO.

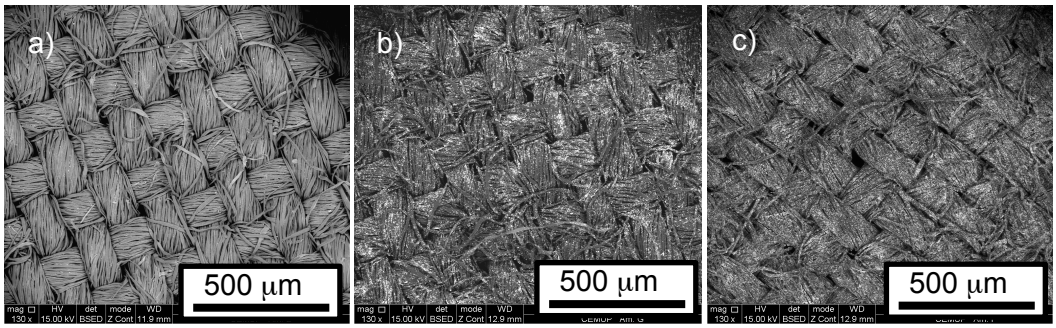



Figura 2.21 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.

Verificou-se, por observação das microfotografias de SEM, que a amostra de 100% algodão ficou recoberta de cristais de ZnO após uma ou três deposições de cristais de ZnO (figuras 2.21 b e c). Porém, verifica-se uma maior homogeneidade na amostra de algodão com três deposições de cristais de ZnO (figura 2.21c).

Observando uma maior ampliação das mesmas amostras, verifica-se que os cristais de ZnO se depositam à superfície das fibras de algodão, cobrindo as fibras de 100% algodão no caso das três deposições.

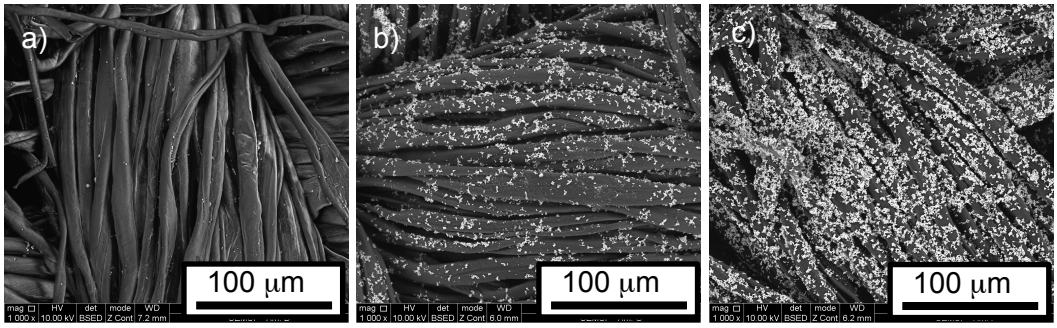



Figura 2.22 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.

Formou-se uma SAM de DTMS tal como descrito anteriormente nos procedimentos e mediu-se o ângulo médio de contacto nas amostras, registando a distância da curvatura da gota em ambos os lados, tal como descrito na secção 2.2.4. Para a amostra controlo obteve-se um ângulo médio de contacto de 132º ± 5,32º. Verificou-se um aumento de valor de ângulo médio de contacto para a amostra com uma deposição de cristais de ZnO para 143º ± 6,33º. Para a amostra referente a três deposições de cristais de ZnO, obteve-se um ângulo médio de contacto de 142º ± 7,21º.

**2.3.2.2– Deposição de cristais de ZnO sintetizados em água na FCT-UNL**

Depositaram-se os cristais de ZnO sintetizados em água em amostras de 100% algodão.

Uma vez que os cristais de ZnO obtidos em meio aquoso têm um tamanho dez vezes superior aos cristais de ZnO obtidos em meio etanólico, optou-se por realizar apenas uma deposição de cristais de ZnO na amostra de algodão.

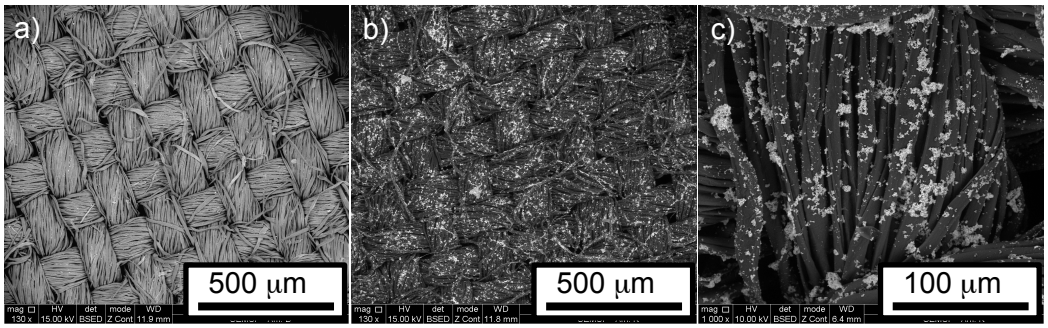



Figura 2.23 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) e c) após uma deposição de cristais de ZnO.

Comparando ambas a deposições de cristais de ZnO em meio etanólico (figura 2.21) com os cristais de ZnO obtidos em meio aquoso (figura 2.23), verifica-se que em meio aquoso se formam uma maior quantidade de agregados de cristais de ZnO à superfície das fibras. No caso dos cristais de ZnO obtidos em meio etanólico, os cristais estão mais dispersos ao longo da superfície das fibras.

Formou-se uma SAM de DTMS na superfície destas amostras, dando origem a uma camada super-hidrofóbica na superfície da amostra, permitindo assim a medição do ângulo médio de contacto, tal como descrito para a deposição de cristais depositados em etanol. Verificou-se que estas amostras com deposição de cristais de ZnO sintetizados em água tinham um ângulo médio de contacto de 152º ± 5,21º.

#### 2.3.2.3 – Deposição de cristais de ZnO na Devan Chemicals - Portugal

##### 2.3.2.3.1 – Deposição de cristais por *dip-pad* utilizando um *foulard*

Para a deposição de cristais de ZnO efectuada na Devan Chemicals - Portugal, utilizaram-se cristais de ZnO sintetizados em etanol no laboratório da FCT-UNL. O facto de se utilizar um *foulard* no processo resultou numa diminuição do excesso de cristais de ZnO que se acumula e deposita na amostra de algodão. As imagens de SEM destas amostras indicam que a deposição de cristais de ZnO não é tão notória como nas amostras obtidas no laboratório da FCT-UNL e apresentadas na figura 2.21.

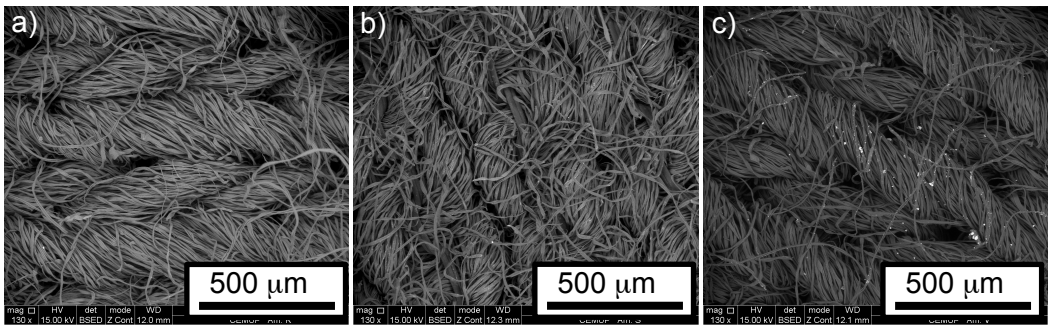



Figura 2.24 - Microfotografia de SEM de amostra de 100% algodão a) sem cristais (controlo), b) após uma deposição de cristais de ZnO e c) após três deposições de cristais de ZnO.

Após formação de uma camada de SAM de DTMS na superfície das amostras, observou-se que os ângulos de contacto médios obtidos foram de 133º ± 6,71º para o controlo (Figura 2.24a), 140º ± 7,32º para a amostra com uma deposição de cristais de ZnO (Figura 2.24b) e 148º ± 6,34º para a amostra referente a três deposições de cristais de ZnO (Figura 2.24c).

##### 2.3.2.3.2 - Deposição de cristais de ZnO por *paste coating*

Efetuou-se a deposição de cristais utilizando a técnica de *paste coating* tal como descrito nos procedimentos numa amostra de 100% algodão.

Por *paste coating* a deposição de cristais de ZnO efetua-se apenas num lado da amostra.

Por análise no goniómetro, foi possível diferenciar na amostra o lado onde foi depositado a amostra de cristais ZnO por *paste coating*. Esse lado é definido como “lado com ZnO” e, tal como se pode observar no gráfico apresentado na figura 2.25, os valores de ângulo médio de contacto são

superiores a 150º. Os valores obtidos no "lado sem ZnO" são ligeiramente inferiores a 150º, o que é concordante com a ausência de cristais de ZnO neste lado do tecido, existindo DTMS apenas. Os valores de ângulo médio de contacto apresentados são obtidos a tempo inicial de zero segundos. Verificou-se que o lado que contêm cristais de ZnO mantêm a gota de água na sua superfície durante os 20 minutos de medição enquanto que o lado sem cristais de ZnO absorveu parte da gota de água no final de 20 minutos. Esta observação indica a importância de produzir uma superfície com simultaneamente micro e nano-rugosidade e características hidrofóbicas para conseguir atingir superhidrofobicidade.

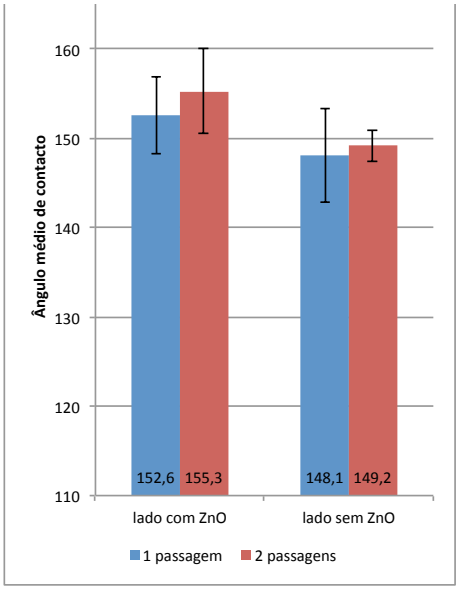



Figura 2.25 - Gráfico referente ao valor de ângulo médio de contacto das amostras obtidas por deposição de cristais por *paste coating*.

A amostra referente a duas passagens por *paste coating* foi analisada por SEM e EDS em ambos os lados, uma vez que era a amostra com maior valor de ângulo de contacto médio e confirmou-se a presença de cristais de ZnO apenas no lado da amostra na qual foi efetuada a deposição de cristais de ZnO por *paste coating*.

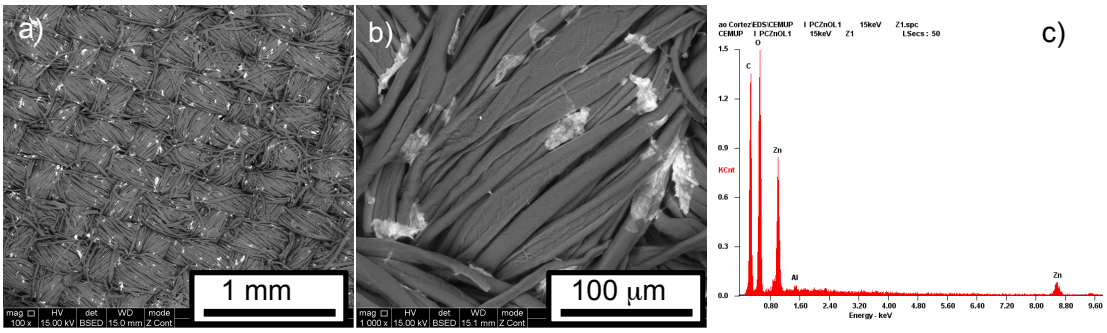



Figura 2.26 – Microfotografia de SEM do lado de 100% algodão onde foi efetuada a deposição de cristais de ZnO por *paste coating* (a) e (b); e análise EDS de um aglomerado depositado na fibra (c).

Comparando as imagens de deposição por *paste coating* com as imagens apresentadas para o processo de *padding* (figura 2.24), verificou-se uma alteração na deposição de cristais de ZnO, uma vez que não se observou a existência de cristais de ZnO isolados mas sim de aglomerados. Por análise de EDS verificou-se que estes aglomerados contêm zinco na sua composição. Porém, esta formação de aglomerados pode ser devida à adição de Espessante1 efetuada para aumentar a viscosidade da solução. Observando as imagens de SEM referentes a estes aglomerados, verifica-se que os cristais de ZnO se encontram em forma de aglomerados. A deposição destes cristais na superfície das amostras têxteis não são uniformes e por observação da figura 2.27b verifica-se que os cristais de ZnO parecem estar ligados entre si.

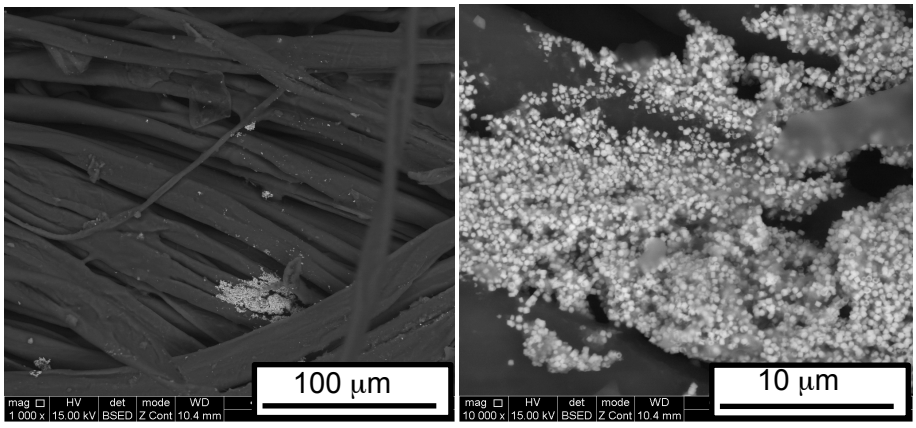



Figura 2.27 – Microfotografias de SEM referentes à deposição de cristais de ZnO utilizando Espessante1, numa amostra 100% algodão.

Analisou-se o lado oposto da mesma amostra, isto é o lado onde não se aplicaram cristais de ZnO, e verificou-se que não existia qualquer tipo de partículas ou aglomerados depositados. A análise por EDS não identificou zinco na amostra, confirmando que não foram depositados cristais de ZnO no lado oposto ao tratamento por *paste coating*.(figura 2.28)

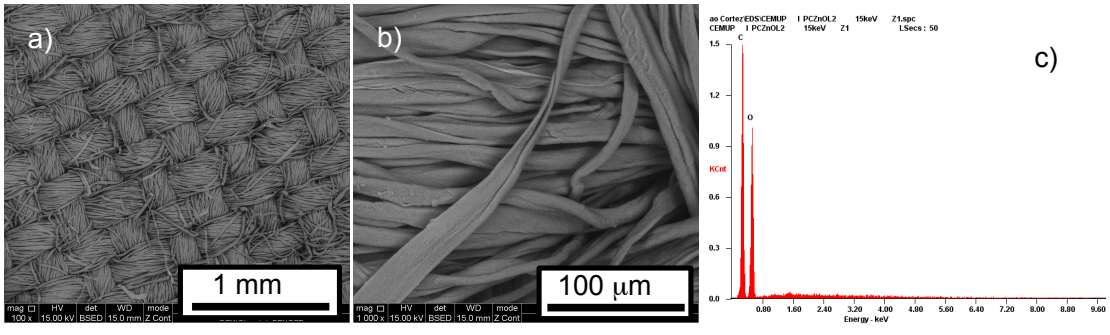



Figura 2.28 - Microfotografias de SEM a) e b) do lado de 100% algodão sem deposição de ZnO por *paste coating* e c) respectiva análise de EDS.

Estas amostras foram submetidas a três ciclos de lavagens industriais na empresa Devan Chemicals - Portugal com um detergente industrial, que equivalem a 15 lavagens domésticas

efetuadas utilizando um detergente comercial. Mediu-se novamente o ângulo médio de contacto, apresentando-se os resultados na figura 2.29.

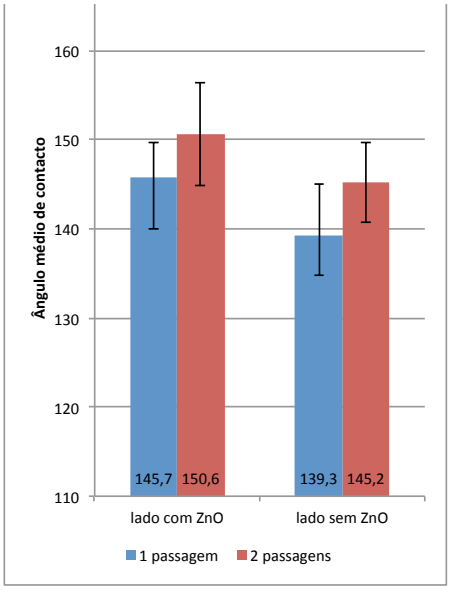



Figura 2.29 – Gráfico referente à medição de ângulo médio de contacto após três lavagens industriais nas mesmas amostras testadas anteriormente e apresentadas na figura 2.27 e 2.28.

Por comparação do gráfico apresentado na figura 2.25 e na figura 2.29, verificou-se que ocorreu uma diminuição do valor de ângulo médio de contacto, idêntica para ambas as amostras testadas e num intervalo entre os 4º e 9º. Porém, a amostra do lado com 2 passagens de cristais de ZnO manteve o valor de ângulo de contacto médio superior a 150º.

#### 2.3.2.4 – Deposição de cristais de ZnO com diferentes concentrações

Efetuou-se uma deposição em amostra têxtil de 100% algodão das quatro soluções concentradas de ZnO preparadas e referidas anteriormente na secção 2.2.1.3.1. Estas soluções foram preparadas com o intuito de melhorar a quantidade de cristais de ZnO depositadas nas amostras de tecido, tentando diminuir o número de deposições.

Pelos resultados obtidos no SEM apresentados na figura 2.30, verificou-se que existe um aumento de cristais depositados quando se utiliza a solução ZnOc x2 em relação à solução de ZnOc x1. Este aumento não é gradual e não se verifica quando se comparam as imagens de ZnOc x3 e ZnOc x4. Estas duas amostras, de acordo com as imagens de SEM, não evidenciam um aumento significativo da quantidade de cristais de ZnO à superfície da amostra.

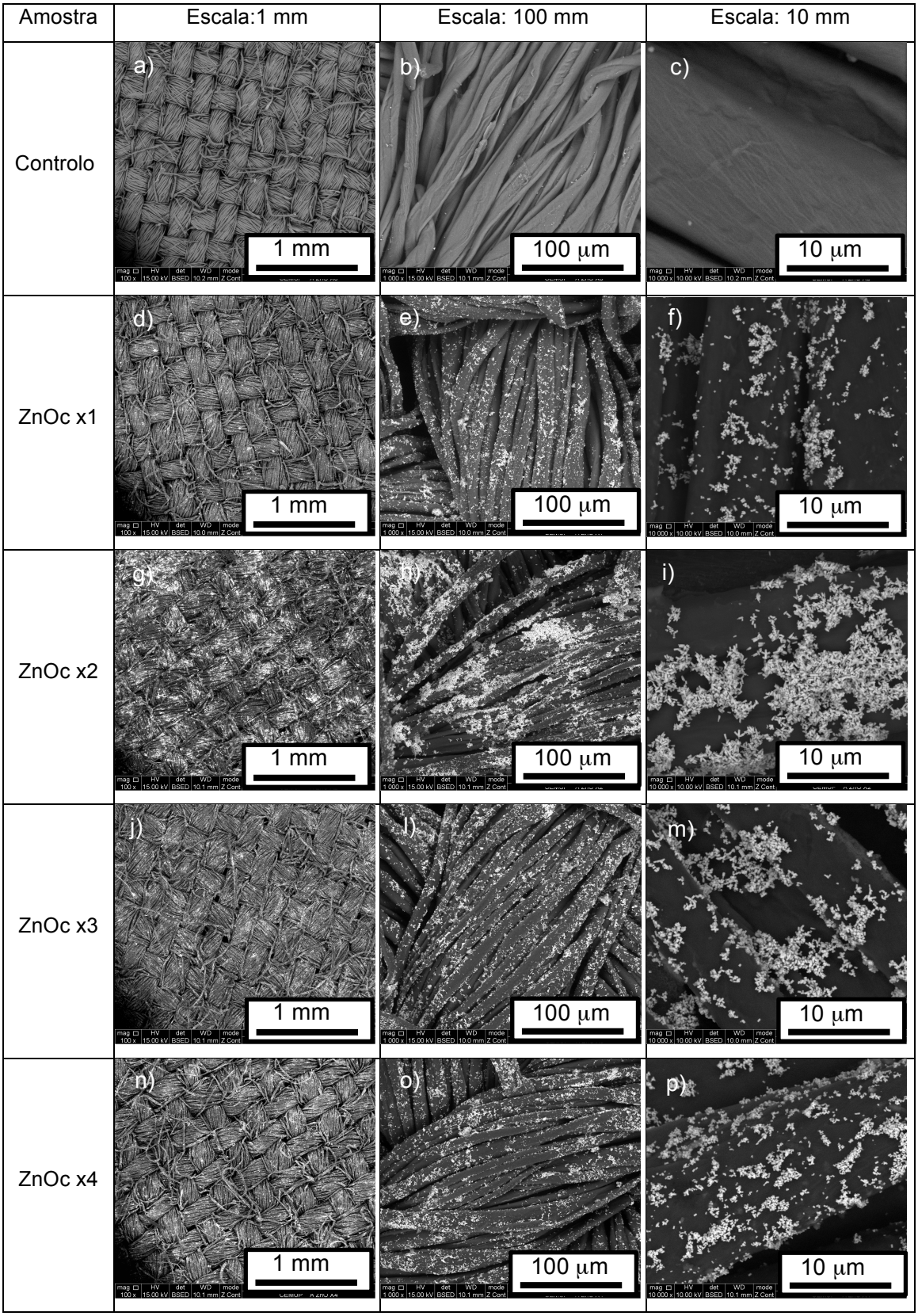



Figura 2.30 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão referentes ao aumento de concentração da solução de cristais de ZnO por decantação.

As análises de ICP efetuadas a estas soluções indicaram um aumento gradual na concentração de zinco nos tecidos, mantendo-se praticamente constante para as amostras referentes a ZnOc x3 e ZnOc x4, tal como referido anteriormente. Efetuaram-se quatro repetições da análise das amostras por ICP e na figura 2.31 está representada uma média dos resultados obtidos.

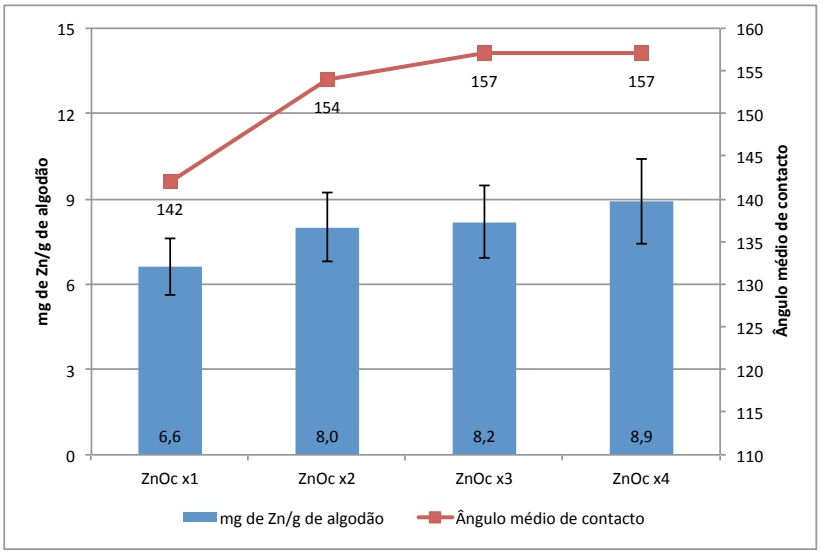



Figura 2.31 – Gráfico referente aos resultados médios de ICP (quantidade de zinco por g de tecido de algodão) e valores de ângulos de contacto para as quatro amostras de algodão com cristais de ZnO concentradas por decantação.

De acordo com o gráfico apresentado na figura 2.31, verifica-se um aumento de 2,6 mg de zinco por g de algodão entre a amostra ZnOc x1 e a amostra ZnOc x2. Para amostras mais concentradas não se observa aumento significativo da quantidade de zinco nas amostras relativamente à amostra ZnOc x2.

Mediu-se o ângulo médio de contacto de uma gota depositada à superfície dos tecidos correspondentes às diferentes amostras. (Figura 2.31 linha vermelha) e verificou-se que a tendência observada para a quantidade de zinco por g de algodão mantem-se para o ângulo médio de contacto. Ou seja, verifica-se um aumento do valor médio de ângulo de contacto da amostra de ZnOc x1 para a amostra de ZnOc x2. Para as amostras ZnOc x3 e ZnOc x4, verifica-se uma estabilização do valor de ângulo de contacto, relativamente ao valor para ZnOc x2. Estes dados são complementares com as imagens de SEM observadas na figura 2.29 uma vez que se verifica que a quantidade de cristais de ZnO nas amostras de ZnOc x3 e ZnOc x4 não aumenta como seria esperado, uma vez que se está a aumentar a concentração de solução. Este facto pode ser explicado por uma saturação da superfície da amostra têxtil testadas provocando uma estabilização na deposição de cristais de ZnO para as concentrações de x3 e x4.

### 2.3.3– Crescimento de bastonetes de ZnO

#### 2.3.3.1– Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO depositados em tecidos e sintetizados em etanol

Efetuou-se o crescimento de bastonetes de acordo com o procedimento descrito na secção 2.2.2 nos procedimentos apresentados em amostras de 100% algodão e 100% lã.

Verificou-se que após 3h em água a 90ºC, as amostras de 100% lã encolheram e desintegraram-se nas extremidades, concluindo-se assim que estas condições são demasiado agressivas para o tratamento deste tecido. Verificou-se também um aumento de formação de precipitado branco nas paredes do balão em comparação com o balão das amostras de 100% algodão. Este facto pode indicar um menor crescimento de bastonetes na amostra de 100% lã devido a desintegração parcial da amostra de tecido. O crescimento de bastonetes ou de outro tipo de partículas de zinco também terá ocorrido em solução devido à libertação de cristais de ZnO do tecido para a solução. Este facto foi observado devido pela alteração da solução no balão de incolor para branca . Esta alteração de cor é idêntica à alteração ocorrida durante a formação de cristais de ZnO.

Devido à impossibilidade de testar os tecidos de lã devido à sua degradação (verificou-se um desfiamento da amostra de lã uma vez que as amostras foram submetidas a temperaturas superiores a 40ºC), apenas as amostras de 100% algodão foram analisadas por SEM. Verificou-se que toda a amostra se encontrava recoberta por nanopartículas de ZnO.

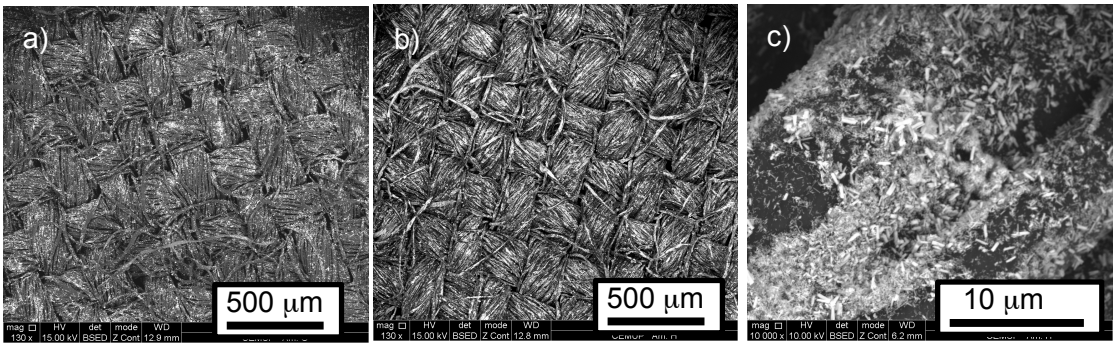



Figura 2.32 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) uma deposição de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes e c) bastonetes de ZnO formadas à superfície de uma fibra de algodão.

Observando as microfotografias apresentadas na figura 2.32, verifica-se que as fibras não estão recobertas na sua totalidade existindo alguns espaços sem bastonetes. Observa-se o crescimento dos bastonetes comparando, na figura 2.32, as imagens a) com a b). Na imagem b) a área de recobrimento com bastonetes de ZnO é maior do que na imagem a) de cristais de ZnO.

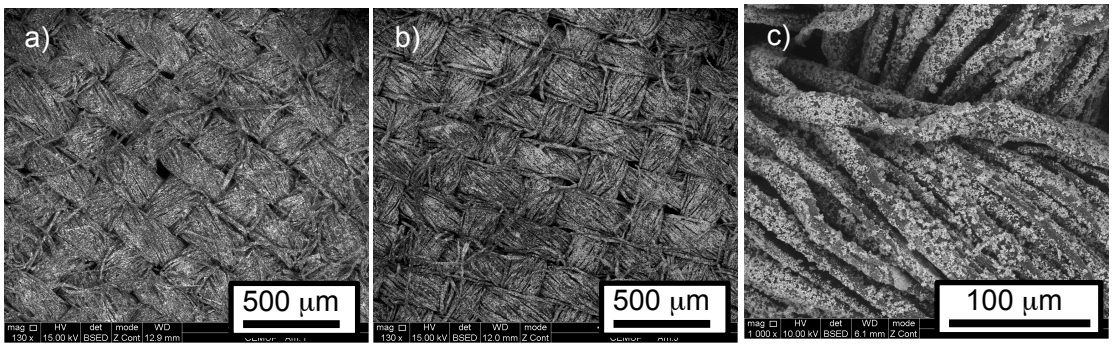



Figura 2.33 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) três deposições de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes e c) crescimento de bastonetes na superfície das fibra de algodão.

Para as amostras com três deposições de cristais de ZnO (figura 2.33) verificou-se que as fibras estavam recobertas com uma maior quantidade de bastonetes de ZnO do que as fibras observadas com uma deposição de cristais de ZnO (figura 2.32). Este facto já era esperado uma vez que existe uma maior quantidade de cristais de ZnO nas amostras com três deposições de cristais de ZnO e consequentemente um maior número de locais de ancoragem para bastonetes de ZnO.

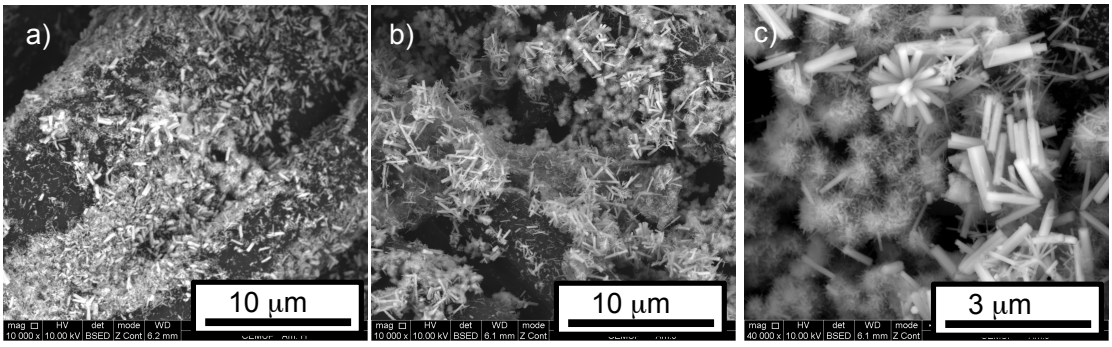



Figura 2.34 - Microfotografias de SEM referentes à amostra de 100% algodão com bastonetes de ZnO a) uma deposição de cristais; b) três deposições de cristais de ZnO e c) ampliação da estrutura dos bastonetes obtidos para três deposições de cristais de ZnO.

Verificou-se que estes bastonetes são de comprimento elevado (aproximadamente 1 μm de comprimento). De acordo com nedições efectuadas no software do SEM para as imagens com maior ampliação (figura 2.34c), verificou-se que o crescimento destas partículas de ZnO foi descontrolado, uma vez que os bastonetes formados apresentam diferentes tamanhos e diferentes orientações espaciais de crescimento. Estas estruturas têm formato de bastonetes tal como seria esperado mas a sua deposição é desordenada. De acordo com as imagens, o crescimento de bastonetes aconteceu não apenas a partir de cristais de ZnO depositados no tecidos mas também dos próprios bastonetes. Tal como se pode observar na figura 2.34c, alguns bastonetes cresceram a partir de outros bastonetes já formados.

Após deposição de uma SAM de DTMS em ambas as amostras, verificou-se que o ângulo médio de contacto para uma gota de água depositada na amostra com uma deposição de cristais e com bastonetes de ZnO é de 148º ± 8,34º enquanto a amostra de bastonetes referente a três deposições de cristais de ZnO apresentou um ângulo médio de contacto para gota depositada de 152º ± 6,78º. Este facto encontra-se de acordo com a teoria descrita, uma vez que a formação de diferentes tipos de nano-estruturas favoreceram a formação de uma superfície super-hidrofóbica.

**2.3.3.2- Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO sintetizados em água previamente depositados na superfície de tecidos**

Efetuou-se o mesmo procedimento descrito na secção 2.2.2 para as amostras de 100% algodão e 100% lã com cristais de ZnO sintetizados em água, crescendo bastonetes de ZnO nestas amostras.

Uma vez que o procedimento é idêntico para estas amostras de tecido, tal como aconteceu nas amostras descritas na secção anterior, o facto da síntese se realizar a 90ºC durante 3h, provocou alterações físicas já descritas nas amostras de 100% lã.

Na figura 2.35 estão representadas as amostras de 100% algodão analisadas por SEM, permitindo uma comparação entre a amostra recoberta com cristais de ZnO (figura 2.35a) com bastonetes (figura 2.35b). Verifica-se que ocorreu o crescimento dos bastonetes de ZnO, observando-se um recobrimento da amostra de 100% algodão. Observando a imagem c) da mesma figura, verifica-se que o recobrimento de bastonetes na fibra não ocorre na totalidade. Este facto era esperado uma vez que na amostra com uma deposição de cristais de ZnO não se verifica uma elevada quantidade de cristais na fibras de algodão.

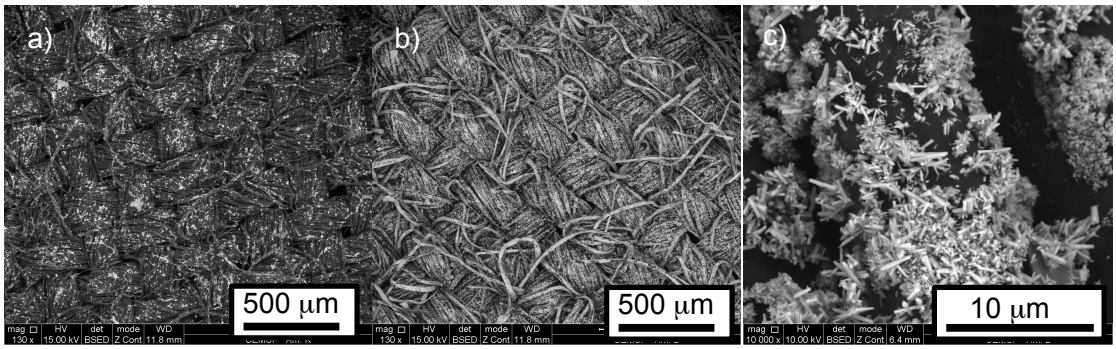



Figura 2.35 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) uma deposição de cristais de ZnO; b) após o crescimento de bastonetes e c) bastonetes de ZnO formados à superfície de uma fibra de algodão.

Efetuou-se a medição da face lateral dos bastonetes obtidos verificando-se que esta varia entre os 75nm e os 400 nm (figura 2.36). Esta variação nas estruturas prova que o crescimento de bastonetes foi descontrolado, tal como se pode verificar por análise da imagem da figura 2.36. Este crescimento descontrolado ocorre devido à própria estrutura cristalina do ZnO, que favorece o crescimento em forma de ouriço. Esta forma estrutural está descrita por Ludi et al[31] e é originada quando se utiliza água com solvente, tornando o processo definido como hidrotérmico.

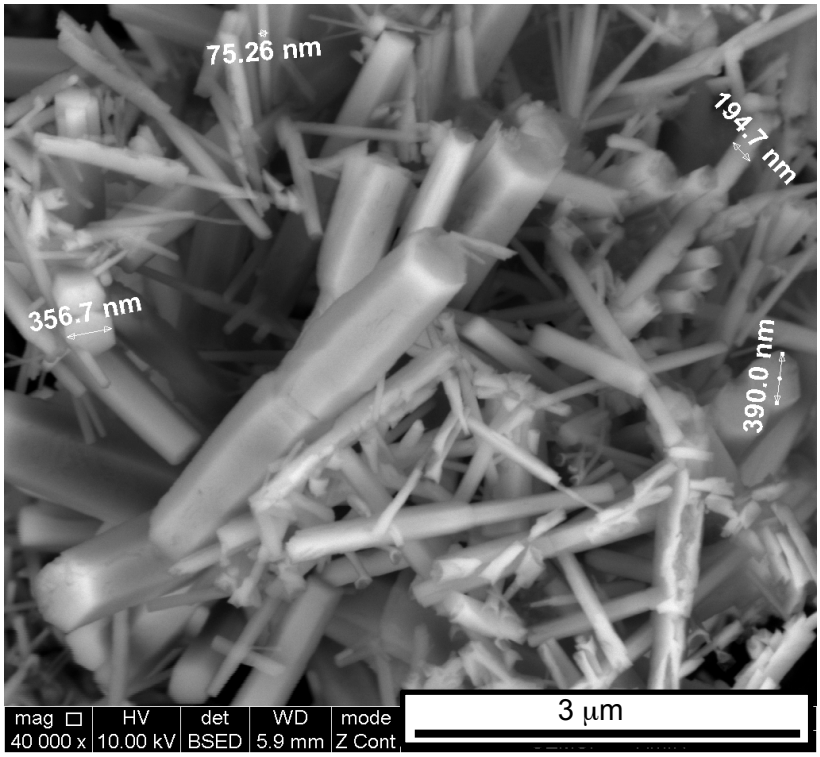



Figura 2.36 – Microfotografias de SEM referentes ao crescimento descontrolado dos bastonetes de ZnO obtidos.

Após a formação de SAM de DTMS sobre o tecido de 100% de algodão recoberto por bastonetes, obteve-se um ângulo médio de contacto para uma gota de água depositada nesta amostra de 158º ± 5,29º.

Comparando com os resultados obtidos dos cristais de ZnO sintetizados em etanol, era esperado que o valor de ângulo médio de contacto das amostras obtidas utilizando cristais de ZnO sintetizados em água fosse superior, uma vez que o tamanho inicial dos cristais também é superior. As interacções existentes com a água alteram a estrutura das nanopartículas permitindo um crescimento das faces laterais. Assim, o tamanho dos respectivos bastonetes é maior, obtendo-se um maior valor de ângulo médio de contacto.

Existe para estas amostras um maior recobrimento de toda a superfície do tecido, favorecendo a existência de micro- e nano-estruturas necessárias para a formação de uma superfície super-hidrofóbica.

**2.3.3.3- Crescimento de bastonetes de ZnO a partir de cristais de ZnO depositados em tecidos na Devan Chemicals - Portugal**

Uma vez que o crescimento de bastonetes de ZnO utilizando o procedimento descrito na secção 2.2.2 foi descontrolado e degradou as amostras de tecido de lã utilizadas, alteraram-se as condições descritas tendo em conta também os procedimentos existentes a nível industrial e uma minimização de custos. Para isso diminuiu-se a temperatura de síntese de 90ºC para 40ºC assim como o tempo de reação de 3h para 1h. Para estes testes utilizou-se uma amostra de tecido de 100% algodão em

que a deposição de cristais foi efectuada na Devan Chemicals - Portugal, assegurando-se que todas as amostras utilizadas eram provenientes da mesma amostra-mãe de tecido.

### 2.3.4 – Alteração do tempo de reação da formação de bastonetes de ZnO

Iniciou-se este processo de optimização da síntese de bastonetes alterando o tempo da sua formação de 3h para 1h, pois verificou-se durante a síntese de bastonetes que após 30 minutos de reação, a solução alterava a sua cor de incolor para branca opaca. Admitiu-se assim que 30 minutos era o tempo mínimo para o inicio da alteração das estruturas à superfície da amostra. Acrescentaram-se 30 minutos ao processo de formação para permitir uma maior formação de bastonetes na superfície do tecido.

Este estudo foi realizado para amostras com uma e três deposições de cristais.

De acordo com as imagens obtidas na figura 2.37, verificou-se que ao fim de 1h de síntese já havia ocorrido formação de bastonetes de ZnO na superfície das fibras. Por comparação da figura 2.37d) com a figura 2.37f), não se verificou uma alteração significativa do crescimento dos bastonetes nas fibras entre 1h e 3 h de reação. Em ambos os casos verificou-se que a fibra não estava completamente recoberta de bastonetes de ZnO. Verificou-se também que os bastonetes que cresceram durante 3h eram ligeiramente maiores do que os bastonetes que cresceram após apenas 1h de reação.

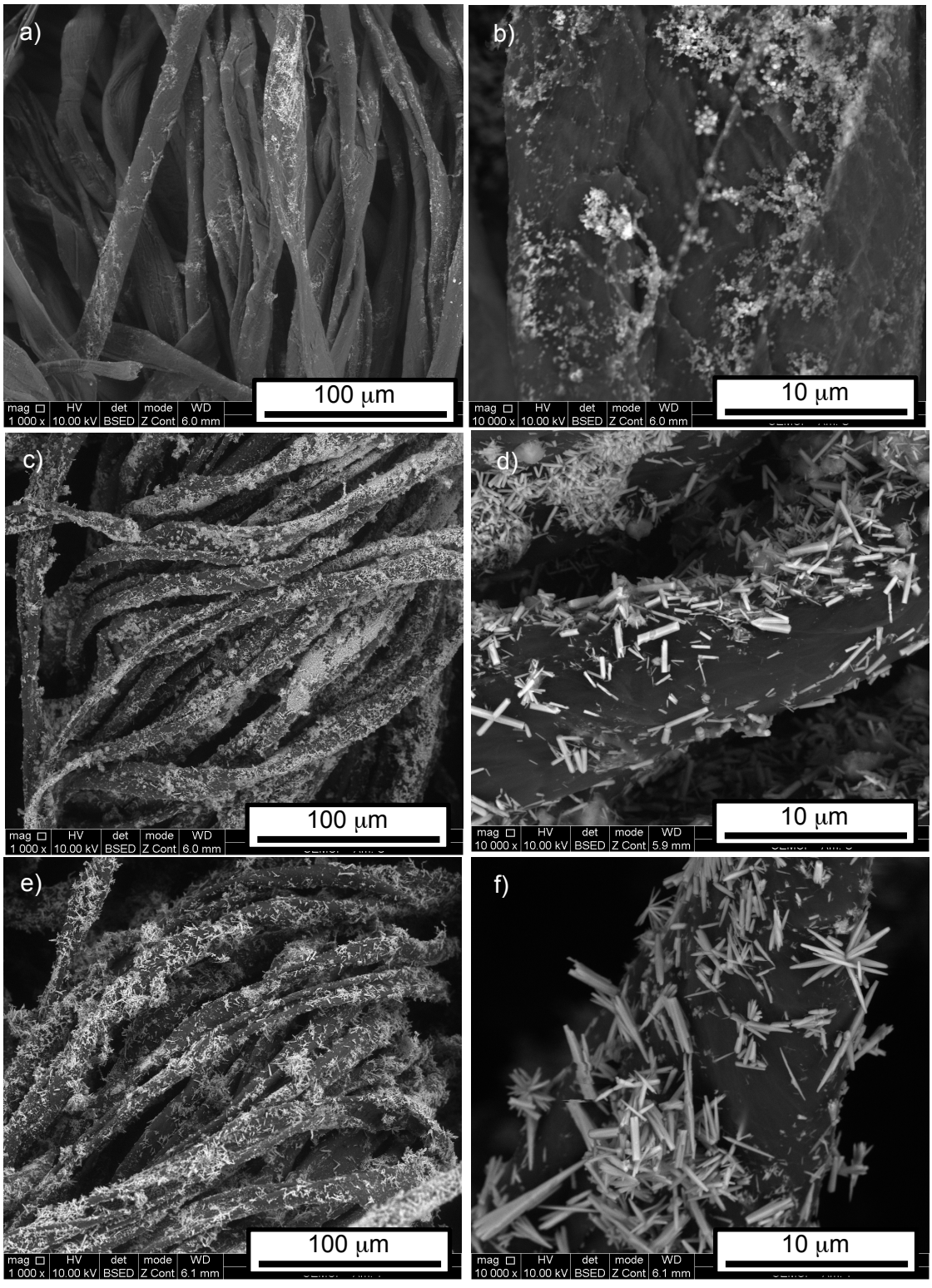



Figura 2.37 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão com a) e b) uma deposição de cristais de ZnO; c) e d) mesmas amostras que a) e b), respectivamente, após o crescimento de bastonetes durante 1h a 90ºC; e) e f) mesmas amostras que a) e b), respectivamente, após o crescimento de bastonetes durante 3h a 90ºC.

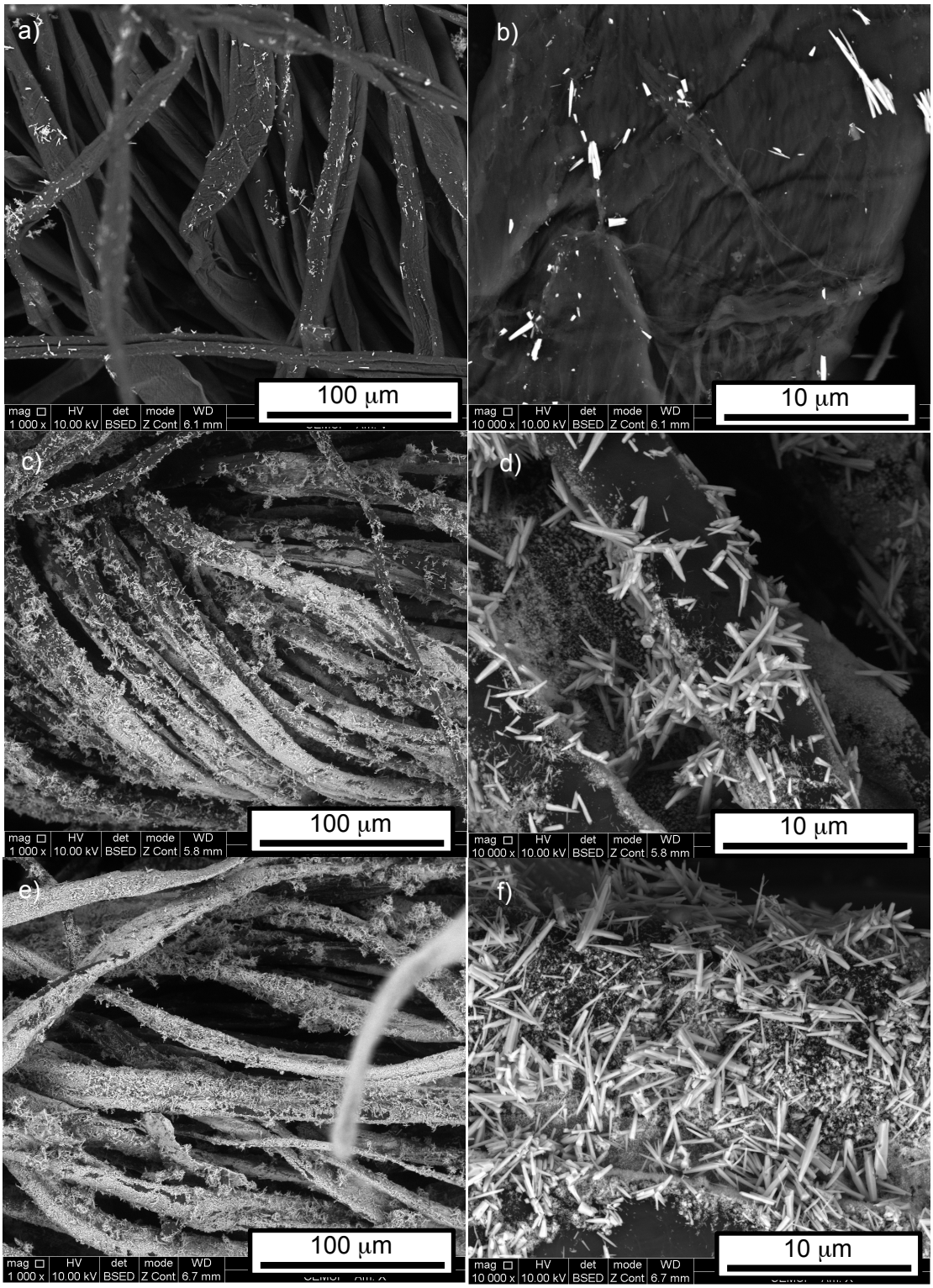



Figura 2.38 - Imagens de SEM de amostra de 100% algodão com a) e b) três deposições de cristais de ZnO; c) e d) mesmas amostras que a) e b), respectivamente, após o crescimento de bastonetes durante 1h a 90ºC. e) e f) mesmas amostras que a) e b), respectivamente, após o crescimento de bastonetes durante 3h a 90ºC.

Comparando as amostras de tecido com três deposições de cristais ZnO com as amostras de uma deposição de cristais de ZnO, verificou-se que o crescimento de bastonetes ocorreu de modo

uniforme. Por análise das imagens da figura 2.38c) e e) verifica-se que a amostra está recoberta por bastonetes de ZnO. Por uma análise às imagens com uma maior ampliação, verifica-se que a amostra referente ao crescimento de bastonetes de ZnO durante 3h (figura 2.38f) está completamente recoberta de bastonetes. Porém, o seu crescimento foi descontrolado, obtendo-se bastonetes com diversos tamanhos. No caso da amostra na qual os bastonetes cresceram durante 1h (figura 2.38d), verificou-se um menor recobrimento da fibra com bastonetes comparativamente à amostra com 3h de síntese, tendo-se verificado também aqui um crescimento descontrolado dos bastonetes de ZnO.

Após a formação de SAM de DTMS nestas amostras, procedeu-se à medição do ângulo de contacto de uma gota de água depositada. Verificou-se que as amostras com bastonetes derivadas de três deposições de cristais de ZnO têm um maior valor de ângulo de contacto médio para a reação de formação de bastonetes a 90ºC durante 3h (152º ± 7,98º) do que para as amostras nas quais a formação de bastonetes foi efectuada a 90ºC durante 1h (147º ± 7,45º).

Em face do exposto, considerou-se que a duração óptima para a reação de síntese de bastonetes era de 3h, apesar de não se utilizar a formação de bastonetes directamente no tecido para a formação de futuras amostras super-hidrofóbicas.

### 2.3.5 – Alteração da temperatura da síntese de formação de bastonetes de ZnO

Para se optimizar a síntese de bastonetes de ZnO, alterou-se a temperatura de síntese descrita anteriormente, mantendo o tempo de reação de 3h. Para isso, utilizou-se uma temperatura de 40ºC. Esta temperatura foi escolhida pois verificou-se que, a esta temperatura, as amostras de algodão não se degradavam. No final da síntese a 40ºC, a amostra de algodão estava intacta, sem se observar um desfiamento do tecido de algodão.

Para esta experiência utilizaram-se amostras com três deposições de cristais de ZnO, tal como está descrito no ponto 2.4.3.1.

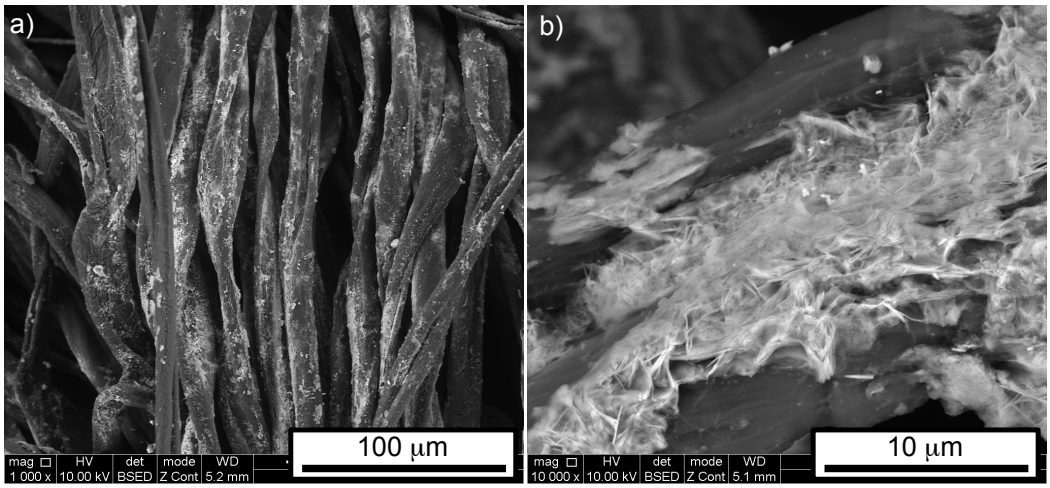



Figura 2.39 - Microfotografias de SEM de amostra de 100% algodão após o crescimento de bastonetes durante 3h a 40ºC.

De acordo com as imagens obtidas na figura 2.39, não se verificou a formação de bastonetes de ZnO a 40ºC. À superfície das fibras formou-se uma camada homogénea e contínua. Por análise de EDS a estas zonas, verificou-se que esta camada contém zinco, tal como se pode confirmar pelo espectro de EDS apresentado na figura 2.40. Admite-se que esta camada é constituída por ZnO devido à existência de um pico referente ao oxigénio no espectro de EDS, com tamanho idêntico ao do Zn e com grande diferença dos espectros apresentados para as amostras de bastonetes ou cristais de ZnO (figura 2.28). Conclui-se portanto que a alteração da temperatura de síntese pela sua redução de 90ºC para 40ºC não favorece a formação da bastonetes de ZnO.

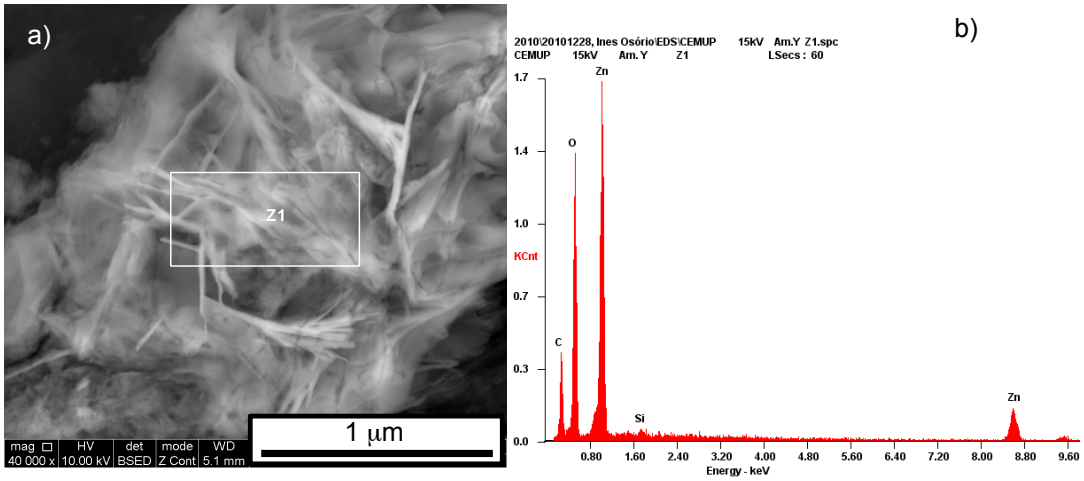



Figura 2.40 – a) Microfotografia de SEM referente à amostra de 100% de algodão após 3h de síntese a 40ºC e b) especto de EDS da zona assinalada na imagem a).

Assim podemos concluir que as alterações efectuadas de redução de temperatura de síntese e diminuição do tempo de reação com vista à optimização da síntese de bastonetes, não foram bem-sucedidas. Contudo, mantendo a temperatura de síntese a 90ºC, tal resulta na destruição do tecido

de algodão. Esta metodologia de formação de bastonetes de ZnO mantendo estas condições de temperatura e agitação são de aplicação inviável a matrizes de tecido 100% lã ou 100% algodão.

### 2.3.6 - Formação de camada auto-montada de polímero hidrofóbico

#### 2.3.6.1– Optimização da formação da camada auto-montada de DTMS

Para a optimização das condições de formação da SAM nas amostras têxteis, optou-se pela utilização do DTMS uma vez que se encontra disponível em grandes quantidades, apresentou valores repetíveis nos resultados preliminares era o polímero utilizado por Xu et al[29]. As amostras utilizadas estão tratadas com cristais de ZnO para se obter uma superfície com elevada rugosidade.

Os resultados para os ângulos de contacto obtidos para as amostras de tecido nas diferentes condições são apresentados nas tabelas seguintes. A figura 2.41 apresenta os valores para os ângulos de contacto medidos após a deposição da gota na amostra (tempo zero/instantâneo); enquanto a figura 2.42, apresenta os valores de ângulos de contacto medidos 20 minutos após a deposição da gota.

| | | Tempo de formação de SAM | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 min | 30 min | 1h | 6h | 12h | 24h |
| Concentração de DTMS (v/v) | 7,5% | 141± 4,83 | 149 ± 3,29 | | | | 157 ± 5,18 |
| | 5% | * | | | | | 155 ± 4,15 |
| | 3,5% | * | 152 ± 5,26 | 153 ± 5,97 | 152 ± 6,32 | 150 ± 4,18 | 157 ± 6,03 |
| | 1,5% | * | | 150 ± 6,26 | | | 152 ± 6,62 |
| | 0,5% | * | | | | | 143 ± 2,69 |

Figura 2.41 – Valores médios de ângulos de contacto, em graus, medidos após a deposição da gota na amostra (tempo zero/ instantâneo). (*a gota de água foi totalmente absorvida pelo algodão imediatamente após deposição da gota)

Relativamente às amostras para a formação de SAM a tempo zero, verificou-se que, exceto na amostra de concentração 7,5% v/v, a gota de água era totalmente absorvida pelo algodão. Assim, não foi possível obter um valor de ângulo de contacto para estas amostras sendo identificadas com * na tabela apresentada na figura 2.41, provando que uma formação total da SAM de DTMS não ocorre mergulhando apenas a amostra na solução de DTMS.

Todas as amostras efetuadas a tempos de 30 minutos ou superiores permitiram uma medição de ângulo de contacto a tempo zero de deposição de gota. Para a formação da SAM de DTMS durante 30 minutos registaram-se valores considerados super-hidrofóbicos.

Para a formação da SAM de DTMS durante 24h, verificou-se que os valores são mais elevados do que a menores tempos de incubação, sendo a exceção a amostra relativa a 0,5% v/v concentração de DTMS. Este resultado indica que para esta concentração de DTMS provavelmente

forma uma SAM imperfeita, não recobrindo a totalidade da amostra de algodão, devendo ser utilizada uma concentração de DTMS mais elevada.

Para uma melhor compreensão destes resultados e como forma complementar aos mesmos, a análise dos ângulos de contacto após 20 minutos de deposição da gota deve ser considerada (figura 2.42).

|

| | | Tempo de formação de SAM | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 min | 30 min | 1h | 6h | 12h | 24h |
| Concentração de DTMS (v/v) | 7,5% | * | 136 ± 4,51 | | | | 150 ± 4,89 |
| | 5% | # | | | | | 151 ± 5,98 |
| | 3,5% | # | 142 ± 4,84 | 142 ± 3,49 | 147 ± 5,20 | 148 ± 5,77 | 152 ± 6,98 |
| | 1,5% | # | | 141 ± 4,53 | | | 148 ± 5,42 |
| | 0,5% | # | | | | | 140 ± 4,63 |

Figura 2.42 – Valores médios de ângulos de contacto medidos após 20 minutos de deposição da gota. Representa-se com # as amostras planeadas para medição mas que foram absorvidas durante a deposição inicial da gota de água e com * as amostras absorvidas durante a duração deste estudo não atingindo os 20 minutos necessários.

No caso da amostra tratada com DTMS a 7,5%v/v e 0 minutos de formação de SAM verificou-se que a gota de água se mantém na superfície da amostra até aproximadamente 5 minutos de deposição, sendo totalmente absorbida após este tempo. Este facto permite admitir que, apesar da concentração de DTMS em solução ser elevada, a SAM de DTMS não se formou totalmente de modo a sua permitir impermeabilidade durante os 20 minutos estudados.

Em relação aos resultados referentes às restantes amostras, verificou-se que existe uma diminuição de todos dos valores de ângulo de contacto após os 20 minutos de deposição. Verificou-se também que os valores relativos à SAM de DTMS formada durante 24h são considerados super-hidrofóbicos (ângulos de contacto superiores a 150º) para concentrações de DTMS superiores a 3,5% v/v. As concentrações estudadas inferiores a 3,5% v/v têm valores inferiores a 150º, indicando que a SAM de DTMS não se encontra completamente compactada.

Comparando os resultados obtidos nas tabelas apresentadas nas figuras 2.41 e 2.42, observa-se que a diminuição do valor de ângulo de contacto entre o tempo inicial e o tempo final da experiência é semelhante para a maioria das amostras estudadas variando entre 10º a 7º, com exceção da amostra de formação de SAM de DTMS de concentração de 7,5% v/v durante 30 minutos onde ocorre uma diminuição de 13º.

Para a concentração de 3,5% v/v, utilizada como referência, testou-se toda a gama de tempo de formação de SAM de DTMS e concentração de DTMS. Verificou-se que, aumentando o tempo de formação da SAM de DTMS o valor de ângulo de contacto obtido aumenta. Este aumento poderá indicar que a formação da SAM de DTMS na superfície do tecido está dependente do tempo de formação, isto é, quanto maior for o tempo de formação da SAM de DTMS melhor é o

empacotamento das moléculas hidrofóbicas à superfície do tecido, formando uma camada cada vez mais uniforme. Este facto pode também ser observado para as restantes concentrações em que se testou mais do que um tempo de formação de SAM de DTMS.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que não existe vantagem em alterar nem a concentração nem o tempo referido na literatura[30] para a formação da SAM de DTMS (3,5% v/v e 24 h, respectivamente). Os valores de ângulo de contacto para concentrações mais elevadas (5% v/v e 7,5% v/v) de DTMS em solução não apresentaram aumento significativo, indicando que pode ser existir uma saturação na formação da SAM de DTMS para valores superiores a 3,5% v/v, não sendo necessária a elevada concentração formando.

Os resultados indicam que um aumento da concentração de DTMS não se relaciona diretamente com a formação da SAM de DTMS uma vez que os valores obtidos para uma formação de SAM de DTMS durante 24h são os mais elevados. Apesar de a 7,5% v/v e 24h de formação de SAM de DTMS, o valor inicial do ângulo de contacto ser elevado, ao fim de 20 minutos de deposição da gota, o valor de ângulo de contacto obtido é idêntico ao valor obtido para uma amostra tratada com 3,5% v/v de DTMS, permitindo concluir que a SAM de DTMS formada a 3,5% v/v é a ideal para estas amostras.

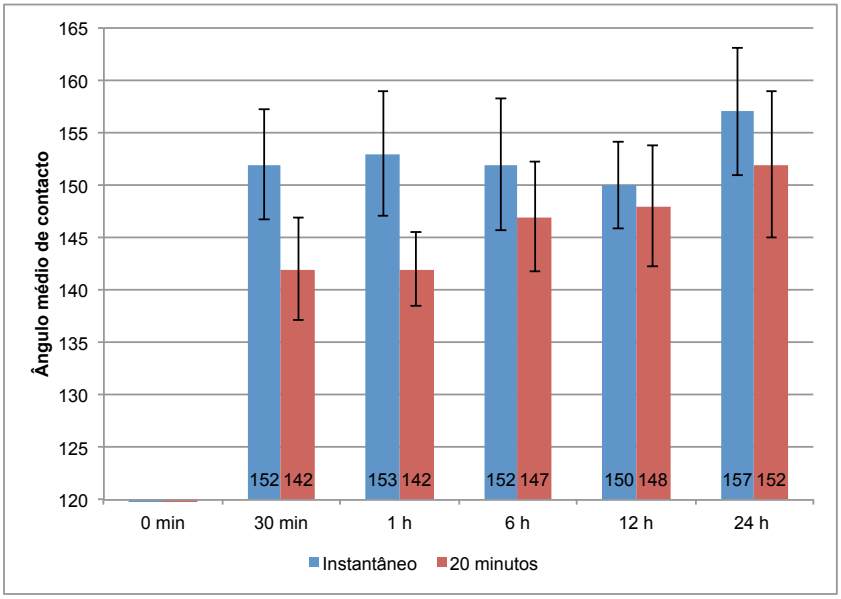



Figura 2.43 – Variação do valor de ângulo de contacto para uma amostra de tecido com SAM de DTMS a 3,5% v/v em função do tempo de formação de SAM. As barras azuis referem-se a 0 minutos de deposição de gota de água na amostra (instantâneo) e as barras vermelhas referem-se a 20 minutos de deposição da gota de água na amostra.

Conclui-se por análise dos resultados referentes à concentração de 3,5% v/v que a formação da SAM de DTMS é dependente do tempo (figura 2.43). Ao fim de 20 minutos, verificou-se um aumento gradual do valor de ângulo de contacto dependente do aumento do tempo de formação de SAM (está dependência não é clara para medição do ângulo de contacto imediatamente após deposição da

gota), indicando que quanto maior for o tempo de formação de SAM, melhor será o empacotamento na superfície do tecido.

A hipótese de alterar o tempo de processo de formação de SAM hidrofóbica com o intuito de diminuir o processo de formação de tecidos super-hidrofóbicos para utilização industrial não pode ser assim comprovada. Industrialmente não é viável o processo de formação da camada super-hidrofóbica ocorrer durante 24h nem manter uma amostra têxtil de grandes dimensões submersa na solução de DTMS durante as 24h necessárias.

Apesar do conhecimento obtido não se poder aplicar à indústria têxtil, optou-se por manter, para experiências futuras, as 24h necessárias para a formação da SAM hidrofóbica. Este estudo permitiu aumentar o conhecimento relativo à formação de SAM de DTMS na superfície dos tecidos estudados.

### 2.3.6.2 - Comparação dos valores de ângulo de contacto médio para diferentes polímeros hidrofóbicos

Após a optimização do processo e condições de formação da SAM hidrofóbica, testaram-se mais dois polímeros hidrofóbicos. Esses polímeros são o OTMS e HDTMS, tal como descritos anteriormente na secção 2.1.6. O processo de formação de SAM foi igual para todos os polímeros assim como a concentração da solução de polímero.

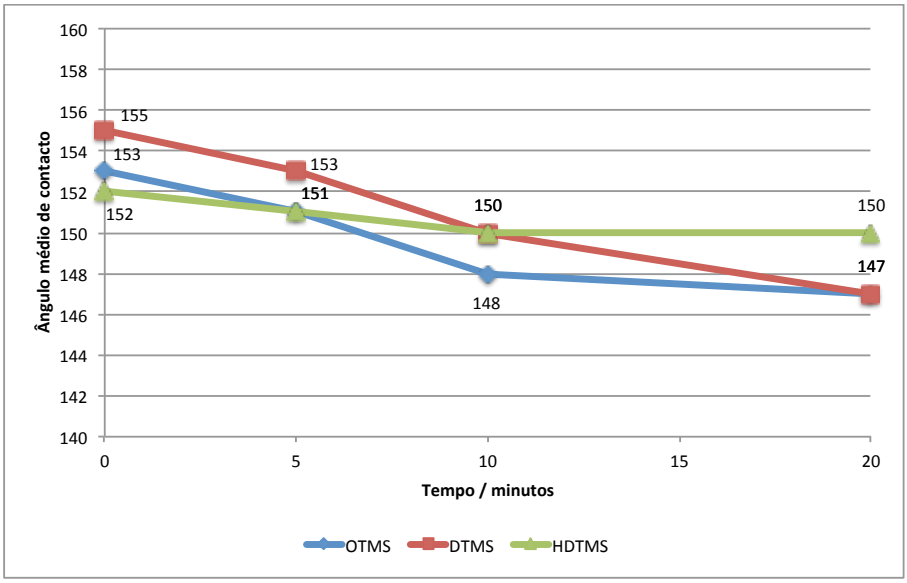



Figura 2.44 – Representação esquemática da variação do valor de ângulo médio de contacto para os três polímeros hidrofóbicos testados entre zero segundos e 20 minutos.

De acordo com o gráfico representado na figura 2.44, verifica-se que todos os polímeros hidrofóbicos apresentam um valor inicial de ângulo médio de contacto entre 152º e 155º, sendo o valor mais elevado para o DTMS. Ao longo dos 20 minutos de experiência, o valor médio de ângulo de contacto diminui, verificando-se também uma diminuição do volume da gota de água. No caso do HDTMS verifica-se uma estabilidade ao longo dos 20 minutos, estabilizando o valor final de ângulo

médio de contacto a 150º durante os ultimos 10 minutos de experiência. Este facto não acontece tão claramente utilizando DTMS e OTMS, verificando-se uma pequena diminuição do angulo de contacto médio, sendo o valor final de 147º.

Estes resultados permitem concluir que o tamanho da cadeia carbonada do polímero hidrofóbico influencia o valor de ângulo médio de contacto para amostras de algodão, obtendo-se valores mais estáveis durante 20 minutos utiizando o polímero com maior cadeia carbonada.

### 2.3.7 – Aplicação de cristais de ZnO a diferentes amostras têxteis após o processo de optimização

Neste capítulo será focada a comparação entre o processo de deposição de cristais de ZnO e a natureza da amostra têxtil. As deposições foram efetuadas em dois locais: Devan Chemicals - Portugal e Laboratório FCT-UNL, de duas maneiras distintas tal como descritas no secção 2.2.1. Após a otimização efectuada no laboratório da FCT-UNL e do estudo em pequena escala, procedeu-se à deposição de cristais de ZnO no laboratório da Devan Chemicals - Portugal utilizando maquinaria industrial (*foulard*) de escala piloto e amostras têxteis de tamanho A4. O aumento de tamanho de amostras têxteis tratadas foi de 2,5cm x 5 cm para 22cm x 30 cm (A4).

O procedimento utilizado está descrito na secção 2.2.1 assim como a utilização dos aparelhos necessários que se encontra descrita na secção 1.2.6. A formação de SAM de DTMS foi efetuada seguindo o procedimento descrito na secção 2.2.3.

Para este estudo, efetuaram-se deposições em oito amostras têxteis diferentes que se encontram caracterizadas no anexo II. Os resultados obtidos encontram-se divididos em três grupos sendo o critério de divisão a composição das amostras têxteis: amostras constituídas apenas por um tipo de fibras, amostras de mistura entre algodão (Co) e poliéster (PES) e amostras de mistura entre lã (Wo) e poliéster (PES)

#### 2.3.7.1 – Amostras de algodão, lã e poliéster

Utilizaram-se três tipos de amostras: 100% Co, 100% Wo e 100% PES.

Depositaram-se nestas amostras têxteis cristais de ZnO x2 de acordo com o procedimento descrito na secção 2.2.1.3.1 , e de seguida formou-se uma SAM de DTMS a 3,5% v/v em etanol. Após tratamento, mediram-se os ângulos de contacto nas superfícies dos tecidos, tal como descrito no capítulo 2 secção 2.2.3.1. As amostras foram também analisadas por SEM antes e após a deposição de cristais, encontrando-se os resultados apresentados na figura 2.45.

Para uma melhor comparação entre os resultados, adicionou-se ao gráfico apresentado na figura 2.46 os resultados descritos na secção 2.3.2.2 , referentes à deposição no Laboratório da FCT-UNL de cristais de ZnO x2 sem o Espessante1.

Por análise das imagens de SEM apresentadas na figura 2.45, podemos verificar que houve uma maior deposição de cristais de ZnO x2 nas amostras de tecido preparadas no laboratório da FCT-UNL sem a adição de Espessante1. Verificou-se também que a adição de Espessante1 na solução de cristais de ZnO x2 tem, além de um efeito de estabilização de solução, um efeito de aglomeração dos cristais na superfície têxtil. Este facto é observado nas imagens referentes à

deposição de cristais no laboratório da FCT-UNL. Por inspeção visual das amostras representadas na figura 2.45, verifica-se também que a quantidade de cristais de ZnO x2 presente nas amostras preparadas na Devan Chemicals - Portugal é inferior à quantidade existente nas amostras preparadas no laboratório da FCT-UNL. Este facto pode ser explicado, tal como já foi referido anteriormente, pela existência de um processo de compressão das amostras têxteis a 4bar. Esse processo retira o excesso de solução de cristais de ZnO x2 das amostras têxteis por compressão entre os dois rolos existentes no *foulard* e este passo faz com que o excesso de cristais de ZnO x2 existentes à superfície seja removido ou que se impregnem no tecido. Assim, verifica-se uma diminuição da quantidade de cristais de ZnO existentes na superfície da amostra têxtil, diminuindo a quantidade de nanoestruturas necessárias para se obter uma superfície rugosa.

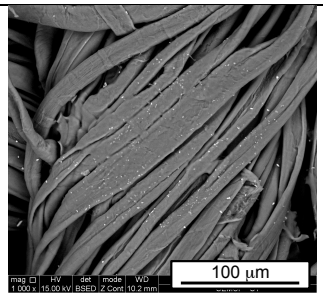
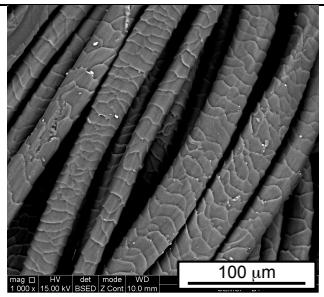
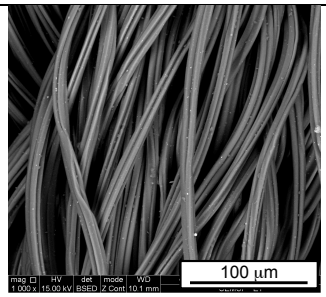
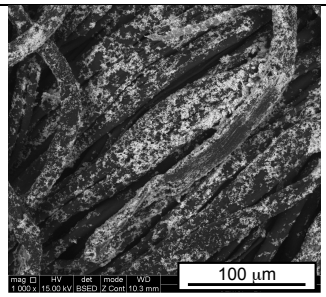
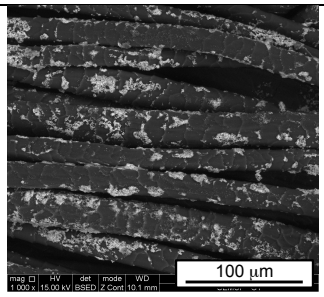
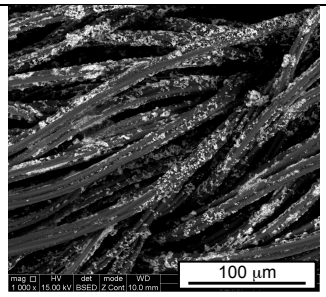
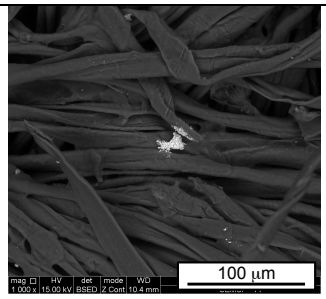
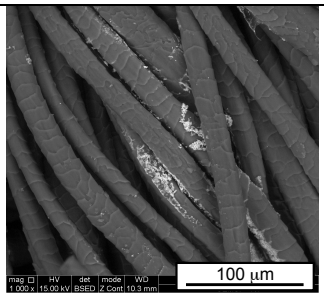
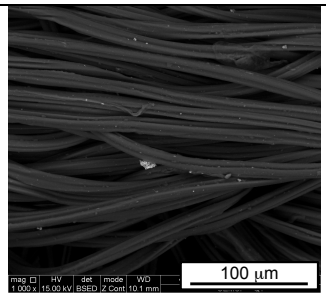
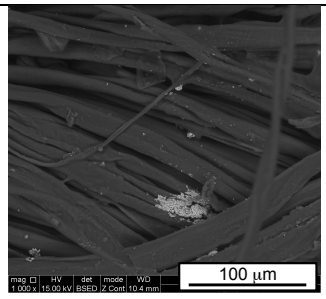
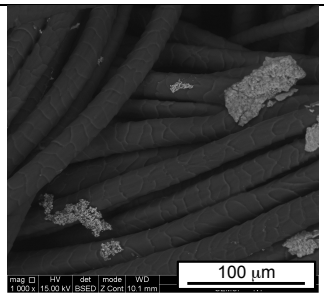
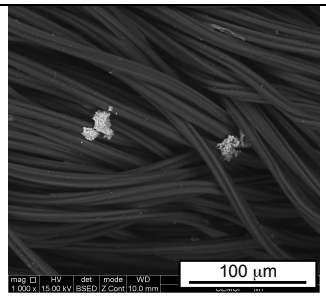
| | 100% Co | 100% Wo | 100% PES |
|---|---|---|---|
| Controlo |  |  |  |
| FCT-UNL sem Espessante1 |  |  |  |
| Devan com Espessante1 |  |  |  |
| FCT com Espessante1 |  |  |  |

Figura 2.45 – Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2.

No gráfico apresentado na figura 2.46 estão apresentados os resultados de ângulo médio de contacto para as amostras representadas na figura 2.45.

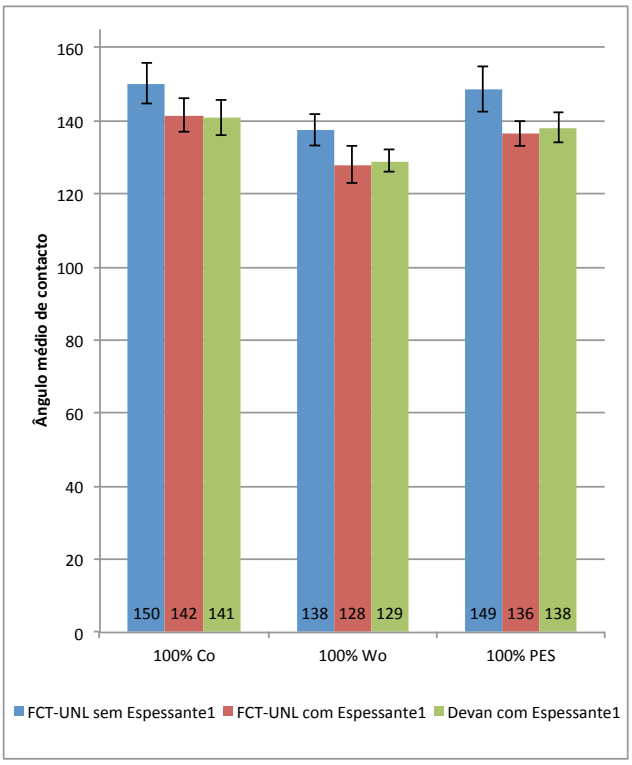



Figura 2.46 - Comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido 100% Co, 100% Wo e 100% PES variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Espessante1 à solução de cristais de ZnO x2.

Como se verifica nas imagens de SEM apresentadas na figura 2.45, a existência de Espessante1 na solução provoca a formação de aglomerados à superfície da amostra têxtil e os cristais de ZnO x2 não se ligam à superfície do tecido de uma maneira uniforme. Assim, o recobrimento da superfície da amostra têxtil com as estruturas de ZnO x2 para criar as micro- e nano-estruturas pretendidas não ocorre, diminuindo o ângulo de contacto nas amostras na presença de Espessante1. Apesar de ser considerado um bom estabilizador de solução, a utilização de Espessante1 não altera o valor do ângulo de contacto médio das amostras.

Verifica-se, por análise das imagens da figura 2.45 e dos valores de ângulo médio de contacto do gráfico da figura 2.46, que a aplicação da solução de ZnO x2 sem Espessante1 no laboratório da FCT-UNL é o método que deposita uma maior quantidade de cristais de ZnO x2 nas amostras têxteis e, como consequência, estas amostras têm um ângulo médio de contacto superior aos valores obtidos para a aplicação da solução de cristais de ZnO x2 com Espessante1. Verifica-se também que a variação do ângulo de contacto entre a aplicação de cristais de ZnO x2 na Devan Chemicals - Portugal e no laboratório da FCT-UNL não é significativa, ou seja, não se verifica uma diferença significativa nos valores de ângulo médio obtido que permita estabelecer um melhor método de aplicação

**2.3.7.2- Amostras de misturas de poliéster e lã**

Testaram-se 3 misturas de PES:Wo para este ensaio: 40:60 PES:Wo, 55:45 PES:Wo e 60:40 PES:Wo.

As amostras foram analisadas por SEM e efetuaram-se medições de ângulo médio de contacto recorrendo ao processo descrito na secção 2.2.4.

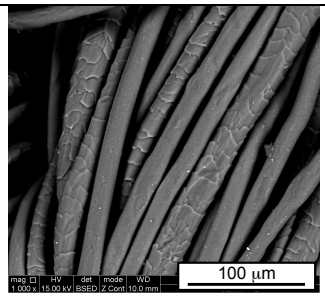
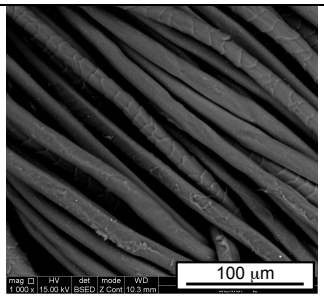
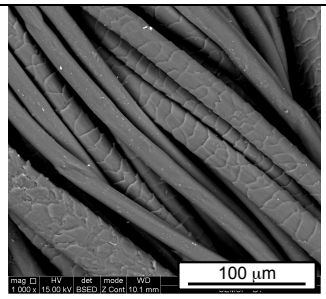
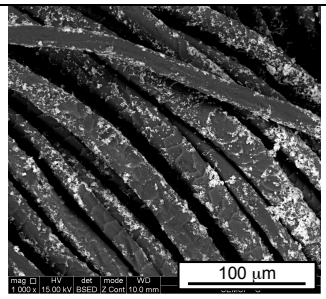
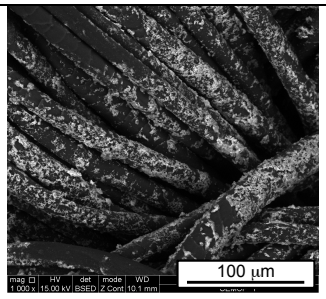
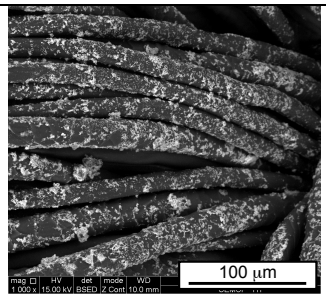
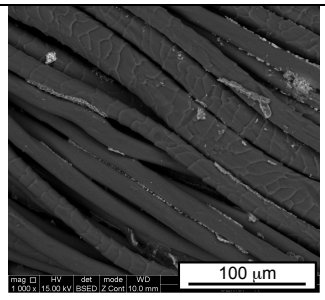
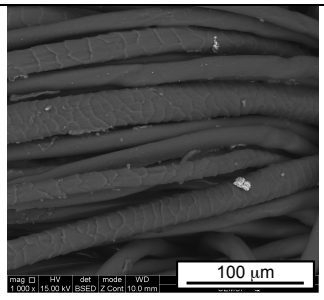
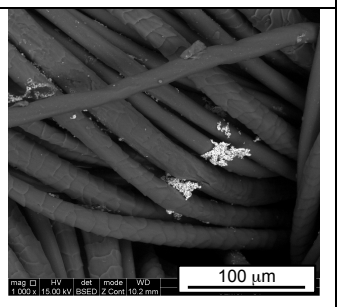
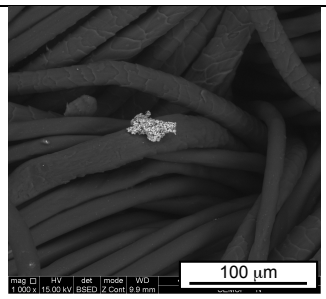
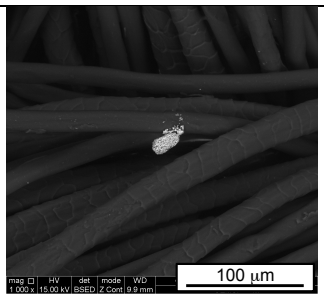
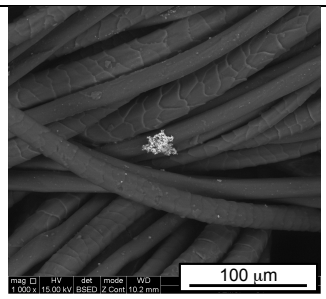
| | 60:40 PES:Wo | 55:45 PES:Wo | 40:60 PES:Wo |
|---|---|---|---|
| Controlo |  |  |  |
| FCT-UNL sem Espessante1 |  |  |  |
| Devan com Espessante1 |  |  |  |
| FCT-UNL com Espessante1 |  |  |  |

Figura 2.47 - Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2 para as amostras referentes à mistura de poliéster com lã.

Analisando as imagens da figura 2.47, verifica-se que houve uma maior deposição de cristais de ZnO x2 na ausência de Espessante1. Tal como verificado anteriormente nas imagens da figura 2.45, a utilização de Espessante1 em solução favorece a formação de aglomerados verificando-se nas imagens apresentadas a presença de aglomerados depositados na fibras.

Para uma melhor comparação dos valores médios de ângulo de contacto, adicionou-se ao gráfico apresentado na figura 2.48 os resultados obtidos das amostras de 100% PES e 100% Wo, considerando-se estes valores como valores de referência.

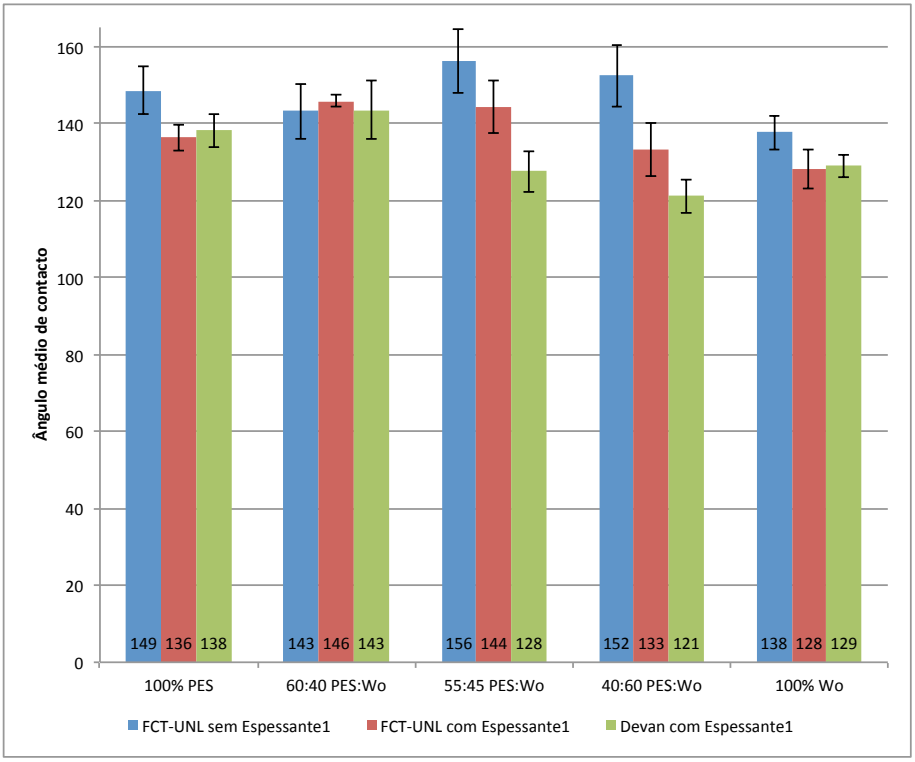



Figura 2.48 - Representação gráfica da comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido compostas por uma mistura de PES e Wo, utilizando a amostra de 100% PES e 100% Wo como referência, variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Espessante1 à solução de cristais de ZnO x2.

De acordo com os dados apresentados no gráfico da figura 2.48, verifica-se que os valores de ângulo de contacto médio são concordantes com as imagens apresentadas na figura 2.47, verificando-se que as amostras com deposição de cristais ZnO x2 no laboratório da FCT-UNL têm um maior ângulo médio de contacto, com exceção da amostra 60:40 PES:Wo. A utilização de Espessante1 não favoreceu o aumento do ângulo médio de contacto, pois comparando os ângulos médios de contacto obtidos nas amostras têxteis preparadas na FCT-UNL com e sem Espessante1 verifica-se que os valores de ângulo médio de contacto das amostras com Espessante1 são inferiores aos valores das amostras têxteis sem Espessante1.

Comparando os valores de ângulo médio de contacto das amostras compostas apenas por PES ou Wo com as diferentes amostras de misturas têxteis, verifica-se que se obtêm melhores resultados para a amostra têxtil de 55:45 PES:Wo (156°± 8,41°) preparada na FCT-UNL sem Espessante1. Este resultado, quando comparado com os respectivos valores de ângulo médio de contacto para as amostras puras (149° ± 6,15° para a amostra 100% PES e 138°± 4,41° para a amostra 100%Wo), indica que a mistura destes dois tipos de materiais na proporção indicada, favorece a deposição cristais de ZnO x2, aumentando o valor do ângulo médio de contacto.

Comparando os valores de ângulo médio de contacto das três diferentes aplicações efetuadas para as amostras 40:60 PES:Wo e as amostras 60:40 PES:Wo, verifica-se que a amostra com resultados mais uniformes é a amostra 60:40 PES:Wo, obtendo um ângulo médio de contacto entre os 143° e os 146º, podendo indicar que uma maior quantidade de PES na amostra pode favorecer a deposição de cristais de ZnO na amostra.

**2.3.7.3 – Amostras de misturas de poliéster e algodão**

Testaram-se duas misturas de razões diferentes de PES:Co para este ensaio: 65:35 PES:Co e 50:50 PES:Co.

As amostras foram analisadas por SEM e efetuaram-se medições de ângulo médio de contacto.

De acordo com as imagens observadas na figura 2.49, verificou-se que o padrão de deposição das diferentes soluções se mantém idêntico ao observado para as amostras analisadas anteriormente. Verifica-se que as amostras com maior deposição de cristais de ZnO x2 são as amostras referentes à deposição efectuada na FCT-UNL sem Espessante1. Em relação às amostras têxteis com Espessante1, verificou-se a formação de aglomerados de cristais de ZnO x2 depositados nas fibras das amostras têxteis.

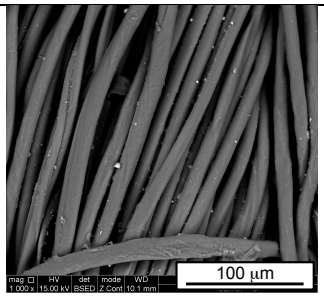
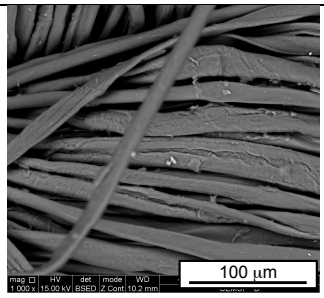
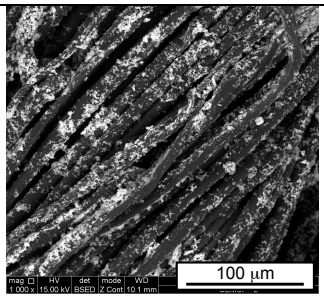
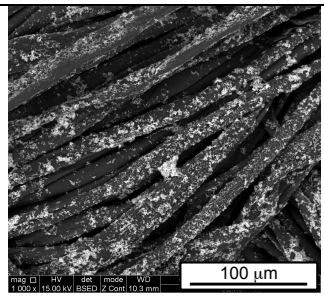
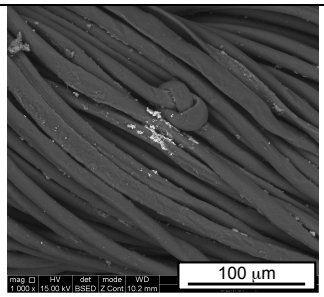
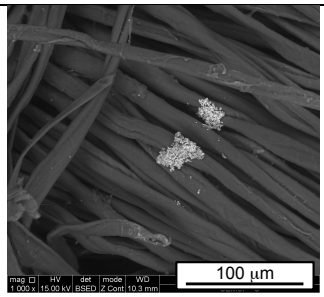
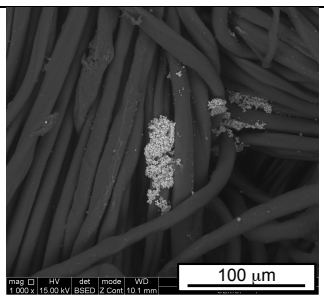
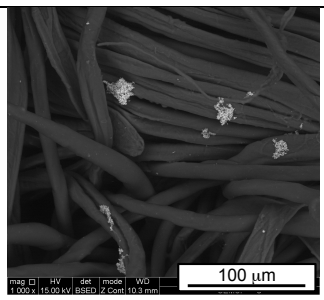
| | 65:35 PES:Co | 50:50 PES:Co |
|---|---|---|
| Controlo |  |  |
| FCT-UNL sem Espessante1 |  |  |
| Devan com Espessante1 |  |  |
| FCT-UNL com Espessante1 |  |  |

Figura 2.49 - Microfotografias de SEM das amostras têxteis antes (controlo) e após deposição de cristais de ZnO x2 para as amostras referentes à mistura de poliéster com algodão.

Para uma melhor análise dos valores obtidos do ângulo médio de contacto, acrescentaram-se no gráfico os valores referentes às amostras têxteis puras 100% PES e 100% Co.

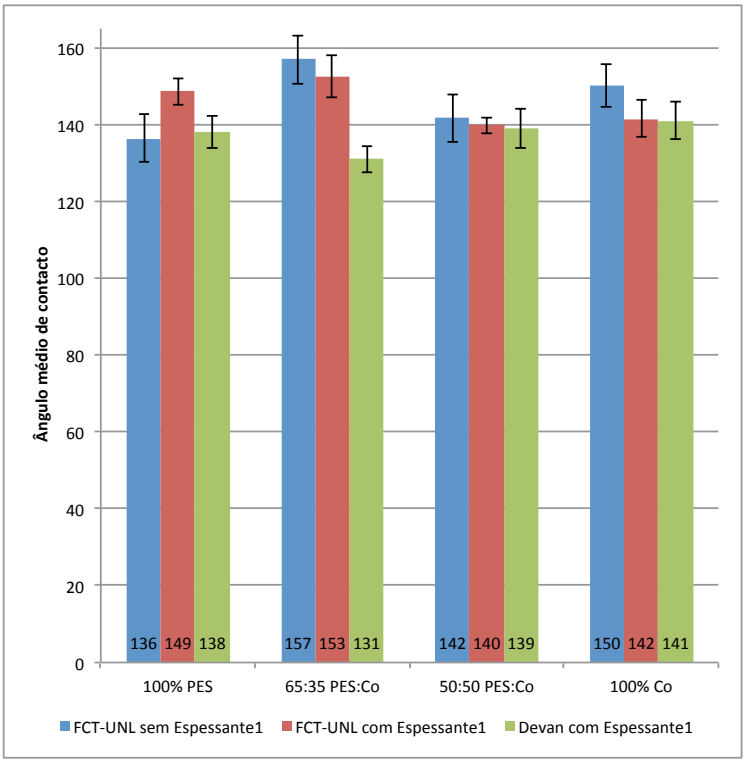



Figura 2.50 - Representação gráfica da comparação do valor médio de ângulo de contacto entre as amostras de tecido compostas por uma mistura de PES e Co, utilizando a amostra de 100% PES e 100% Co como comparação, variando o procedimento de deposição de cristais de ZnO x2 e a adição de Espessante1 à solução de cristais de ZnO x2.

De acordo com os dados apresentados no gráfico da figura 2.50, verifica-se que os valores de ângulo médio de contacto estão concordantes com as imagens obtidas de SEM apresentadas na figura 2.49. Para estas amostras de mistura PES:Co, obteve-se um maior ângulo de contacto para a amostra de 65:35 PES:Co preparada no laboratório da FCT-UNL sem adição de Espessante1 à solução (157º ± 3,15). No caso da amostra 50:50 PES:Co, verifica-se que os valores obtidos são idênticos para as 3 experiências realizadas, mantendo-se o valor de ângulo médio de contacto entre os 139º e 142º. Comparando os valores obtidos com os valores de referência dos tecidos de 100%PES e 100%Co, verifica-se que no caso de ambas as amostras preparadas no laboratório da FCT-UNL, a utilização de um tecido misto favorece o aumento de ângulo médio de contacto.

Como conclusão geral desta secção, verificou-se que a adição de Espessante1 na solução de ZnO não favorece a deposição de cristais nas amostra têxteis com o objectivo de aumentar o ângulo médio de contacto. A ideia inicial de utilizar o Espessante1 como espessante para estabilizar a solução de cristais de ZnO foi efetuada com sucesso. Porém, com a formação de aglomerados de ZnO na superfície das amostras têxteis, não se verifica a deposição de cristais de ZnO ao longo das fibras têxteis, não favorecendo assim a formação de uma superfície super-hidrofóbica. Verificou-se também que a utilização do *foulard* diminui a quantidade de cristais existentes à superfície das amostras têxteis pois a passagem pelos rolos compressores leva a uma diminuição da quantidade de solução e cristais de ZnO impregnados na amostra, mas também favorece a impregnação dos

cristais de ZnO para o interior do tecido, diminuindo a quantidade de cristais de ZnO que se apresentam na superfície da amostra têxtil.

### 2.3.8- Comparação entre diferentes materiais para a formação de amostras têxteis super-hidrofóbicas

De acordo com os materiais existentes no mercado, verificou-se que são utilizadas nanopartículas de sílica e Teflon® em aplicações têxteis com a finalidade de se obter tecidos super-hidrofóbicos. Porém, como já foi referido na secção 2.1.7, o Teflon® possui várias desvantagens, sendo a mais importante o facto de libertar clorofluorcarbonetos (CFC) para a atmosfera. As nanopartículas de sílica (SiNP) são as nanopartículas mais utilizadas em investigação científica existindo um grande número de referências bibliográficas sobre as sua síntese e aplicações. Este facto está relacionado com a síntese destas nanopartículas estar bastante desenvolvida e se obterem facilmente SiNP de origem industrial, tanto a nível comercial como a sua síntese a larga escala.

As SiNP utilizadas são SiNP aminadas e foram sintetizadas no laboratório seguindo o método de Stober[32], com pequenas alterações. Nomeadamente, efetuou-se uma alteração ao nível de solvente, tendo-se utilizado uma razão 50:50 etanol:água em substituição de 100% etanol. De acordo com Rao et al[38], a adição de água ao processo de síntese favorece uma população homogénea de SiNP. De facto, comprovou-se por análise de SEM, que na síntese de SiNP efectuada utilizando 100% etanol como solvente, as SiNP obtidas apresentam uma elevada dispersão de tamanhos compreendidos entre 200nm e 700nm (imagens apresentadas no anexo III). Optou-se assim pela síntese de SiNP aminadas utilizando como solvente uma razão de 50:50 etanol:água, obtendo-se nanopartículas esféricas de tamanho regular, tal como se pode observar na microfotografia de SEM, apresentada na figura 2.51.

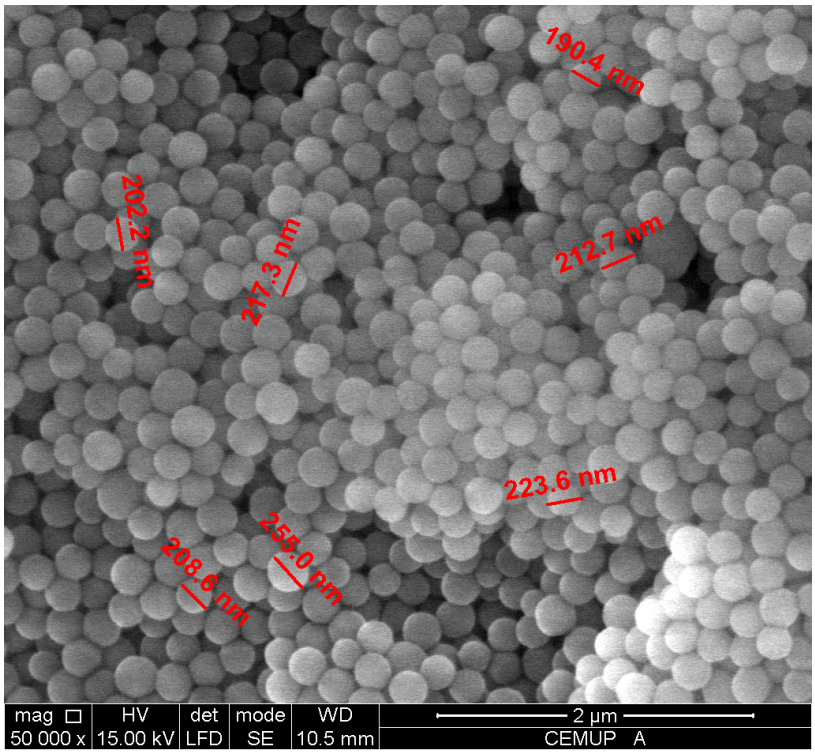



Figura 2.51 – Microfotografias de SEM das SiNP sintetizadas de acordo com o método de Stober com modificação do solvente para 50:50 etanol:água. As medições de diâmetros de SiNP apresentadas estão compreendidas no intervalo entre 190-260 nm.

Para a aplicação destas nanoparticulas em amostras têxteis, efetuou-se um estudo de quantidade de SiNP necessárias para se obter uma amostra têxtil com características super-hidrofóbicas. Para tal, preparou-se uma gama de soluções aquosas para aplicação em tecidos baseadas na razão m SiNP : m algodão (mg), considerando um peso médio de 200mg para um tecido de tamanho 2 x 4 cm. Aplicaram-se as SiNP sintetizadas tal como descrito na secção 2.2.1.3.1. para as amostras de ZnO e efetuaram-se as medidas de ângulo médio de contacto nestas amostras após a formação de SAM de 3,5% de DTMS durante 24h. As amostras preparadas e os resultados de ângulo médio de contacto apresentam-se na tabela representada no anexo IV e no gráfico da figura 2.52.

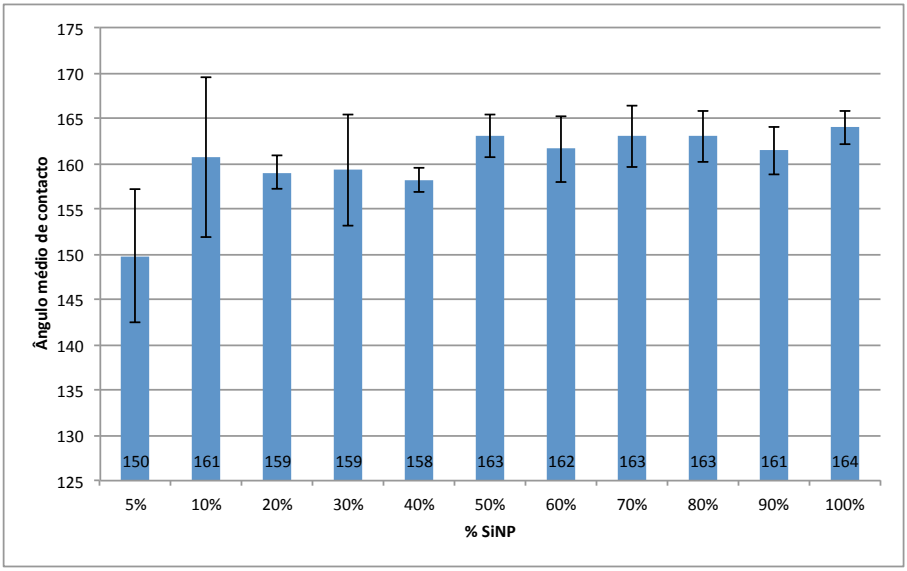



Figura 2.52 – Representação gráfica dos valores obtidos para o ângulo médio de contacto a tempo zero para amostras de tecido após aplicação de diferentes quantidades de SiNP. A percentagem de SiNP foi calcula utilizando uma razão de mSiNP/ 200mg algodão

De acordo com os valores obtidos verifica-se que, mesmo com baixas percentagens de massa de SiNP, os valores médios de ângulo de contacto são superiores a 150º e que a 10% mSiNP, o valor médio do ângulo de contacto é de 160º ± 8,78°. Observando os valores obtidos para as amostras seguintes, podemos concluir, observando o gráfico representado na figura 2.52, que existe uma estabilização do valor do ângulo de contacto a partir de 10% mSiNP/mg algodão.

Verificou-se também que todas as gotas de água se mantêm na superfície do tecido durante os 20 minutos de teste de ângulo médio de contacto.

As amostras revestidas com Teflon® foram obtidas diretamente da Devan Chemicals - Portugal tendo-se medido apenas o ângulo médio de contacto, seguindo-se o procedimento descrito no capítulo 1.

Para efeitos comparativos, efetuaram-se medições de ângulo médio de contacto para as amostras de algodão tratadas com ZnO NP, SiNP e revestidas com Teflon®, antes e após lavagens. Os resultados obtidos estão apresentados no gráfico apresentado na figura 2.53.

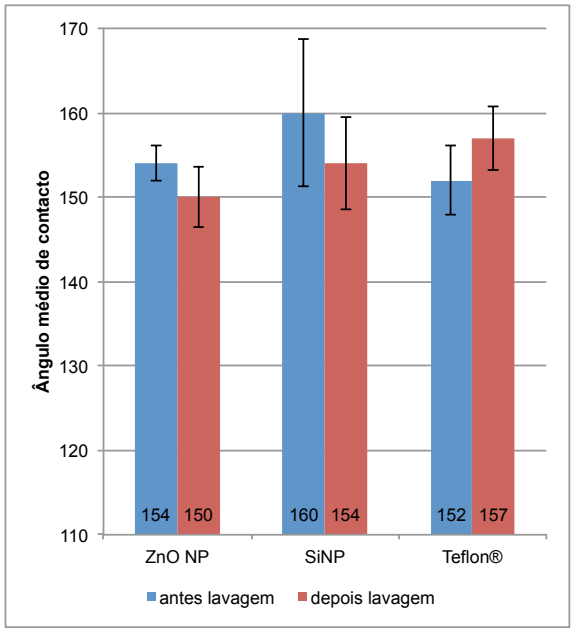



Figura 2.53 – Gráfico comparativo de amostras de algodão tratadas com ZnO NP, SiNP e Teflon® indicando o valor de ângulo médio de contacto a tempo zero antes e após lavagem da amostra

De acordo com os resultados apresentados na figura 2.53, podemos concluir que, antes do processo de lavagem a amostra têxtil com maior ângulo médio de contacto corresponde à amostra recoberta com SiNP, tendo um valor de 160° ± 8,78°. Verifica-se também que a amostra têxtil tratada com Teflon® é a amostra com menor ângulo médio de contacto (152° ± 4,13°). Após a lavagem destas amostras, verifica-se uma diminuição do valor de ângulo médio de contacto para as amostra de ZnO NP e SiNP e um aumento referente à amostra de Teflon®. A diminuição do valor médio de ângulo de contacto para as amostras de ZnO NP e SiNP mantem-se consistente com os resultados obtidos para as amostras de ZnO NP apresentadas anteriormente na secção 2.3.7. Em relação ao Teflon®, o ligeiro aumento no valor de ângulo médio de contacto era esperado uma vez que uma das características do Teflon® é a sua ativação em contacto com água, permitindo um aumento no valor do ângulo médio de contacto.

## 2.4 – Conclusões

Ao longo deste capítulo foram descritas as experiências efetuadas para a modificação de superfície de amostra têxteis com o objectivo de se obter têxteis com propriedades super-hidrofóbicas.

As nanopartículas desenvolvidas e utilizadas para este efeito foram nanopartículas de ZnO sendo para isso desenvolvida uma estratégia de optimização da síntese destas nanopartículas. A descrição da síntese por Xu et al[33] indicava a utilização de etanol como solvente para se obter nanopartículas de ZnO com formato esférico. Uma alteração do solvente de etanol para água provocou alteração da morfologia de esferas para bastonetes, alterando o comprimento de 10 nm para 100 nm, permitindo a utilizção destas nanopartículas diretamente para a formação da superfície rugosa necessária. Este crescimento deve-se ás interações existentes com a água que alteram as faces de ZnO formando nanopartículas tal como descrito no capitulo 1.

Após a alteração do solvente, efetuou-se uma optimização a nível da concentração de solução com o objectivo de aumentar a quantidade de cristais de ZnO depositados na superfície têxtil diminuindo o número de processos de *dips*. Assim, verificou-se que as amostras têxteis tratadas com soluções de cristais de ZnO concentradas em duas vezes apresentavam um ângulo médio de contacto de 154º.

A deposição das nanopartículas em amostras têxteis desenvolvidas e concentradas, foi efetuada recorrendo a um processo de *dip-cure* na FCT-UNL e *dip-pad-cure* e *paste coating* na Devan Chemicals - Portugal.

Nas deposições efetuadas na FCT-UNL, verificou-se que utilizando três deposições de cristais de ZnO sintetizados em etanol se obtem um ângulo médio de contacto de 140º. Por sua vez, as amostras têxteis com cristais sintetizados em água e apenas uma deposição de cristais de ZnO, apresentam um ângulo médio de contacto de150º. Assim, o método de *dip-cure* na FCT-UNL permite obter amostras têxteis com elevados valores de ângulo médio de contacto, próximos do pretendido para que o tecido apresente características super-hidrofóbicas.

Para os métodos desenvolvidos na Devan Chemicals - Portugal, verificou-se que as amostras têxteis obtidas pelo método de *dip-pad-cure* apresentam um ângulo médio de contacto de 140º para uma deposição de nanopartículas de ZnO e 148º para três deposições de nanopartículas de ZnO. Estas experiências foram efetuadas utilizando as nanopartículas de ZnO sintetizadas em etanol devido à elevada estabilidade das nanopartículas em solução etanólica.

Para as amostras têxteis obtidas pelo método de *paste coating* foi necessário adicionar um espessante à solução de nanopartículas de ZnO. Verificou-se que, na face do tecido correspondente à deposição de nanopartículas de ZnO, os valores de ângulo médio de contacto são superiores para as amostras têxteis com duas passagens de nanopartículas de ZnO, obtendo-se um ângulo médio de contacto de 155º. Para o lado sem nanopartículas de ZnO, verificou-se que o valor apresentado de ângulo médio de contacto é inferior a 150º correspondendo apenas ao valor obtido para a SAM hidrofóbica formada. Estas amostras foram submetidas aos testes ISO descritos no capitulo 1, não

se obtendo resultados positivos para nenhum dos testes. Os ângulos de deslize são elevados e o grau de resistência a óleo é baixo. Para a mistura de água:isopropanol, o maior grau obtido foi de 1, o que corresponde a uma mistura 90:10. O teste de spray foi o que revelou melhores resultados, tendo-se verificado um grau de ISO 4.

De acordo com os valores elevados de ângulo de contacto médio obtidos para a deposição de cristais de ZnO sintetizados em água, concluiu-se que, no processo descrito por Xu et al, pode-se eliminar o processo de crescimento de nanopartículas de ZnO, eliminando assim 3h no processo final. Porém, efetuou-se o estudo do crescimento de bastonetes de ZnO tal como descrito por Xu et al. Assim, para o processo de crescimento de nanopartículas de ZnO depositadas em amostras têxteis, verificou-se que as condições descritas por Xu et al não eram as ideais uma vez que provocaram a degradação das amostras têxteis. Como tentativa de optimizar as condições de crescimento diminuiu-se o tempo e a temperatura de reação. Verificou-se que diminuindo o tempo de reação de crescimento de bastonetes de 3h para 1h, a formação de bastonetes ocorre como esperado, recobrindo a superfície da amostra têxtil uniformente, obtendo-se valores de ângulo médio de contacto de 148º. Porém, verificou-se que as amostras têxteis com 3h de síntese obtiveram um ângulo médio de contacto de 152º. Para a diminuição de temperatura de crescimento em amostras têxteis, diminuiu-se a temperatura de 90ºC para 40ºC, numa tentativa de poder utilizar amostras de lã sem se verificar um elevado grau de degradação. Verificou-se que não se formaram bastonetes de ZnO a esta temperatura, concluindo que os 90ºC descritos por Xu et al são os necessários para a formação de bastonetes de ZnO.

Para a formação de SAM de polímero hidrofóbico, testaram-se três polímeros: OTMS, DTMS e HDTMS, assim como o tempo e concentração de polímero utilizada. O estudo de concentração e diminuição do tempo de formação da SAM hidrofóbica foi efetuada utilizando o DTMS. Porém, os resultados demonstraram que a concentração de 3,5%v/v e as 24 h de formação de SAM descritas por Xu et al, são as condições ideais para a formação da SAM hidrofóbica. Os polímeros testados variam apenas no comprimento da cadeia carbonada. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o tamanho da cadeia carbonada do polímero hidrofóbico influencia o valor de ângulo médio de contacto para amostras de algodão, obtendo-se valores mais estáveis durante 20 minutos utiizando o polímero com maior cadeia carbonada, neste caso o HDTMS. Porém, economicamente o DTMS é o polímero mais viável para a formção de SAM hidrofóbica e como as diferenças entre os valores de ângulo médio de contacto destes dois polímeros no final de 20 minutos (150º versus 147º) está dentro do erro do goniómetro utilizado, optou-se por utilizar o DTMS nos testes efetuados em amostras têxteis com diferentes composições.

Após a otimização de todo o processo de alteração de superfície têxteis para se obterem superfícies super-hidrofóbicas, aplicaram-se cristais de ZnO sintetizados em água concentrados duas vezes, em amostras têxteis de mistura de poliéster, lã e algodão. A estas amostras adicionou-se um estabilizador (Kelzan) fornecido pela Devan Chemicals - Portugal com o objectivo de estabilizar a dispersão dos cristais de ZnO em solução. Aplicou-se a mesma solução de cristais de ZnO com Kelzan na Devan Chemicals - Portugal e na FCT-UNL por processos de *dip-pad-cure* e *dip-pad*, respectivamente. Verificou-se que o agente estabilizador forma aglomerados na superfície das

amostras têxteis não favorecendo a formação uniforme das estruturas necessárias para se obter uma superfície super-hidrofóbica. Como agente estabilizador de solução, verifica-se que a escolha de Espessante1 foi bem sucedida.

Efetuou-se uma comparação entre Teflon®, SiNP e ZnO em relação a valores de ângulo médio de contacto, uma vez que o Teflon® e as SiNP são os compostos mais utilizados tanto a nível de mercado como a nível laboratorial. A comparação entre estes três compostos foi efetuada por medição do ângulo médio de contacto a tempo inicial. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que a amostra revestida com Tefon® apresenta um maior valor de ângulo médio de contacto após a lavagem. Este facto é concordante com os dados conhecidos do Teflon® que indicam que o Teflon® é ativado após o processo de lavagem. Comparando os valores obtidos para estes três compostos, concluiu-se que após lavagem, o Teflon® é o melhor composto para se obter têxteis super-hidrofóbicos. Porém, as desvantagens ambientais deste composto já provaram que é necessário uma substituição deste composto. Assim, a utilização de nanoparticulas de ZnO pode ser um bom substituto do Teflon®.

A Devan Chemicals - Portugal está a desenvolver e a lançar no mercado um produto para substituir a utilização de Teflon® em utilizações exteriores e de vestuário. Este produto chama-se $H_2O$repel e não possui cloro-fluorcarbonetos na sua composição, não provocando poluição associada a estes compostos, principalmente na camada de ozono (Apêndice I).

Como conclusão deste capítulo, foi possivel modificar a superfície de amostras têxteis utilizando nanopartículas de ZnO em combinação com um polímero hidrofóbico, obtendo-se uma superfície super-hidrofóbica com valores de ângulo de contacto superiores a 150°.

**2.5 – Bibliografia**


1 - Wang, S.; Jiang, L.; *Definition of Superhydrophobic States*, Advanced Materials, **2007**, 19, 3423-3424

2 - Toes, G. J.; W. van Muiswinkel, K.; Oeveren, W. Van; Suurmeijer, A.J.H.; Timens, W.; Stokroos, I.; Dungen, J. J. A. M.; *Superhydrophobic modification fails to improve the performance of small diameter expanded polytetrafluoroethylene vascular grafts*, Biomaterials, **2002**, 23, 255-262

3 - Li, X.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.; *What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces*, Chemical Society Reviews, **2007**, 36, 1350–1368

4 - Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; *Progess in superhydrophobic surface development*, Soft Matter, **2008**, 4, 224–240

5 - Onda,T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K.; *Super-Water-Repellent Fractal Surfaces,* Langmuir, **1996**, *12* (9), 2125–2127

6 - Zhang, X.; Shi, J.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z.; *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application*, Journal of Materials Chemistry, **2008**, 18, 621

7 - Patankar, N. A.; *Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars*, Langmuir, **2004**, 20 (19), 8209–8213

8 - Neinhuis, C.; Barthlott, W.; *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces,* Annals of Botany, *1997*, 79 (6), 667-677

9 - Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D.; *Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial*, Advanced Materials, **2002**, 14 (24), 1857 – 1860

10 – Koch, K.; Bhushan, B.; Jung, Y. C.; Barthlott, W.; *Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion*, Soft Matter, **2009**, 5, 1386–1393

11 - A.W.Adamson, A.P.Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1997**

12 - B.B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, Freeman, São Francisco, **1982**

13 - http://www.fractalcurves.com/ (acesso a 01/09/2014)

14 - Crick. C.; Parkin, I. P.; *Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces* Chemistry - a European Journal, **2010**, 16, 3568 – 3588

15 - Milne, A. J. B.; Amirfazli, A.; *The Cassie equation: How it is meant to be used*, Advances in colloid and interface science, **2012**, 170, 48-55

16 - Lai, S.S. **2003**, Universidade de Leiden, tese de mestrado

17 – Shikhmurzaev, Y. D.; On Young's (1805) equation and Finn's (2006) 'counterexample', Physics Letters A, **2008**, 372 (5), 704–707

18 - Pompe, T. *et al*; *Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies*, Physical Reviews Letters, **2000**, 85, 1930-1935

19 - Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I.; *Progess in superhydrophobic surface development* Soft Matter, **2008**, 4, 224-240

20 – Yan, H.*;* Kurogi, K.; Mayama, H.; Tsujii, K.; *Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films,* Angewandte Chemie International Edition, **2005**, 44, 3453-3456

21 – Guo, Z.; Daal, M.; Vayonakis, A.; Kumar, S.; Zmuidzinas, J.; Sadoulet, B.; Mazin, B. A.; Day, P. K.; Leduc, H. G.; *Experimental evidence for a surface distribution of two-level systems in superconducting lithographed microwave resonators***,** Applied Physics Letters, **2008**, 92, 3104-3107

22 - Zhai, L.; Cebeci, F.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.; *Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers*, Nano Letters, **2004**, 4, 1349-1353

23 - Jisr, R.M.; Rmaile, H. H.; Schlenoff, J. B.; *Hydrophobic and Ultrahydrophobic Multilayer Thin Films from Perfluorinated Polyelectrolytes*, Angewandte Chemie International Edition, **2005**, 44, 782-785

24 - Ji, J.; Fu, J.; Shen, J.; *Fabrication of a Superhydrophobic Surface from the Amplified Exponential Growth of a Multilayer*, Advanced Materials, **2006**, 18, 1441-1444

25 - Lee, H. Y.; Park, H.K.; Lee, Y. M.; Kim, K.; Park, S. B.; *A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications*, Chemical Communications, **2007**, 2959–2961

26 – Xue, C.; Jia, S.; Zhang, J.; Tian, L.; *Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex*

*coating of silica nanoparticles and hydrophobization*, Thin Solid Films, **2009**, 517, 4593–4598

27 – Wang R. H.; Xin J. H.; Tao X. M.; Daoud W. A.; *ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature*, Chemical Physics Letters, **2004**, 398, 250–255

28 – Ates, E. S.; Unalan, H. E., *Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics*, Thin Solid Films **2012,** 520, 4658–4661

29 – Xu, B.; Cai, Z.; *Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification*, Applied Surface Science, **2008**, 254, 5899–5904

30 - http://www.tga.gov.au/industry/sunscreens-nanoparticles-review-2013.htm (acesso dia 01/09/2014)

31 – Ludi, B.; Niederberger, M.; *Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization*, Dalton Transactions, **2013**, 42, 12554–12568

32 - Wang, Z. L.; *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications***,** Journal of Physics: Condensed Matter, **2006**, 16**,** R829–R858

33 - Latthe, S. S.; Gurav, A. B.; Maruti, C. S.; Vhatkar, R. S.; *Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review*, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, **2012**, 2, 76-94

34 - Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Journal of Colloid and Interface Science, **1968**, 26, 62 – 69

35 – Kobayashi, C.; Katakami, H.; Mine, E.; Nagao, D.; Konno, M.; Liz-Marzán, L. M.; *Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method*, Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 283, 392–396

36 – Wong, Y. J.; Zhu, L.; Teo, W. S.; Tan, Y. W.; Yang, Y.; Wang, C.; Chen, H.;
Revisiting the Stober Method: Inhomogeneity in Silica Shells, Journal of the American Chemical Society 2011, 133, 11422–11425

37 – Ming, W.; Wu, D.; Benthem, R.; With, G.; *Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles*, Nano Letters, **2005**, 5 (11), 2298–2301

38 - Rao, K.S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K.; *A novel method for synthesis of silica nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 289, 125–131

39 - http://www2.dupont.com/Teflon/en_US/ (acesso a 01/09/2014)

40 - Resnick,P. R.; Buck, W. H.; *Teflon® AF: A Family of Amorphous Fluoropolymers with Extraordinary Properties*, Fluoropolymers 2, Topics in Applied Chemistry, **1999**, 25-33

41 - http://www.epa.gov (acesso a 01/09/2014)

42 - http://www.gore-tex.com.au/ (acesso a 01/09/2014)

# CAPÍTULO 3
# MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES TÊXTEIS PARA PROTEÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

### 3.1 - Introdução

Com o crescimento de novas tecnologias, em particular aparelhos electrónicos e de comunicação, é necessário o desenvolvimento de novos produtos e materiais que acompanhem o avanço tecnológico. Assim, desenvolveram-se materiais têxteis capazes de proteger das radiações electromagnéticas, de estática, de interferências e até tecidos capazes de interagir com as novas tecnologias.[1]

#### 3.1.1 - Definição de interferência electromagnética e escudo eletromagnético[2-3][5]

A interferência electromagnética (EMI) é considerada uma nova forma de poluição industrial. Este tipo de poluição apareceu devido ao aumento de aparelhos electrónicos em praticamente todos os setores industriais.

A EMI consiste em várias radiações e sinais indesejáveis que podem causar interferência ou degradação no desempenho do equipamento. A maior causa de EMI é a descarga eletroestática. Devido aos efeitos negativos provocados pela EMI em humanos, tais como insónias, nervosismo, lassidão e acentuadas dores de cabeça, é necessário evitar que este tipo de poluição aumente. Para isso, aplica-se o princípio de escudo utilizado para diversos aparelhos para evitar a dissipação das radiações electromagnéticas.

As ondas electromagnéticas têm dois componentes essenciais na sua constituição: campo magnético (H) e campo eléctrico (E). Estes dois campos são perpendiculares entre si e a onda propaga-se na direção da reta que contém este dois campos, tal como se pode observar na figura 3.1.

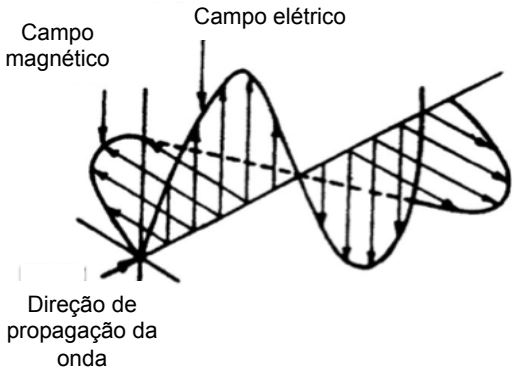



Figura 3.1 - Representação esquemática da propagação do campo elétrico e do campo magnético da radiação electromagnética. Adaptada da referência 2.

O escudo eletromagnético (EMS) pode ser definido como uma reflexão, absorção ou transmissão de radiação eletromagnética por um material que funciona como um escudo protetor em relação a um outro material, não permitindo a propagação da radiação através do escudo protetor.

Estes escudos protetores têm tendência a ser bons condutores elétricos, apesar da elevada condutividade elétrica não ser um critério científico para a existência deste fenómeno de proteção.

Este facto é explicado devido à necessidade de, para um material ter condutividade elétrica, necessitar de um caminho condutor enquanto que a formação de um escudo protetor de radiação electromagnética não necessita deste caminho condutor.

Quando uma onda electromagnética atravessa um escudo protetor pode verificar-se, tal como referido, absorção e/ou reflexão de energia. Existe também uma parte de energia que não é nem absorvida nem reflectida pelo material mas sim dispersa para o campo exterior. A esta energia chama-se energia residual. As perdas devidas a qualquer um destes tipos de energia são expressas em decibel (dB) e a soma de todas estas perdas define-se como escudo protetor efetivo (SE). (Fig. 3.2.).

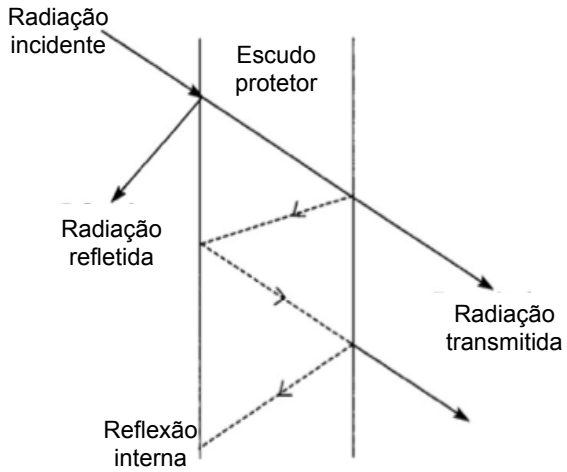



Figura 3.2 - Representação esquemática da atenuação de uma onda electromagnética na presença de um escudo protetor. Adaptada da referência 2.

O mecanismo de reflexão é considerado o mecanismo principal relativamente à teoria de escudo eletromagnético. Para se observar reflexão de radiação electromagnética por efeito de escudo, deve existir mobilidade de cargas por existências de espaços vazios ou de electrões. Em ambos os casos verifica-se uma interação com os campos eletromagnéticos.

A perda de reflexão diminui com o aumento da frequência, tal como descrito na equação 1.

$$Rs = \frac{\sigma r}{\mu r} \quad \text{(equação 1)}$$

em que $\mu_r$ é a permeabilidade relativa enquanto $\sigma_r$ é a condutividade elétrica relativa.

Para que um escudo protetor apresente uma absorção significativa de radiação electromagnética, este deve ter dipolos magnéticos e/ou elétricos que vão interagir com os campos eletromagnéticos de radiação.

No caso da perda de absorção, utiliza-se a equação 2, em que, tal como se pode observar, a perda da absorção aumenta com um aumento da frequência.

$$Abs = \sigma r \times \mu r \quad \text{(equação 2)}$$

A perda de absorção é uma função do produto entre $\sigma_r\mu_r$ em que, tal como para a reflexão, $\mu_r$ é a permeabilidade relativa enquanto $\sigma_r$ é a condutividade elétrica relativa.[2]

Metais como prata, cobre, ouro e alumínio são eficazes a refletir radiação devido à sua elevada condutividade.

Para um efeito de escudo eletromagnético eficaz, a superfície do material deve apresentar uma elevada área de interface, sendo as perdas relativamente à absorção proporcionais à espessura do escudo protetor formado.

As radiações electromagnéticas a elevada frequência penetram apenas na região superficial de um material condutor eléctrico. Este efeito é definido como *skin effect*[2] e é matematicamente é definido pela equação 3.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad \text{(equação 3)}$$

em que:

*f* é a frequência

$\mu$ é a permeabilidade magnética relativa

$\sigma$ é a condutividade eléctrica

$\delta$ é o *skin effect*

De acordo com a equação 3, podemos concluir que o *skin effect* diminui com o aumento da condutividade, frequência ou permeabilidade magnética relativa.

As partículas carregadas eletricamente têm uma força electroestática na direção do campo eletromagnético igual ao produto de sua carga pelo valor do campo eletromagnético.

### 3.1.2 - Métodos de medição de escudo eletromagnético[2-7]

#### 3.1.2.1 – Método de campo aberto[2-4]

Este método é usado para avaliar o efeito de escudo protetor efetivo. Este teste mede as emissões que são refletidas pelo escudo protetor, não medindo o desempenho de nenhum material específico, ou seja, não identifica o tipo de material utilizado para a proteção do escudo protetor. Uma das grandes desvantagens é o facto de necessitar várias medições do mesmo material, implicando várias repetições para a mesma amostra. Este facto conduz a um aumento de erros no valor final que se obtém.

O teste implica a montagem do aparelho a uma distância de 30 metros da antena recetora e a gravação das radiações emitidas. Neste teste, as emissões condutoras transmitidas também são gravadas (Fig. 3.3).

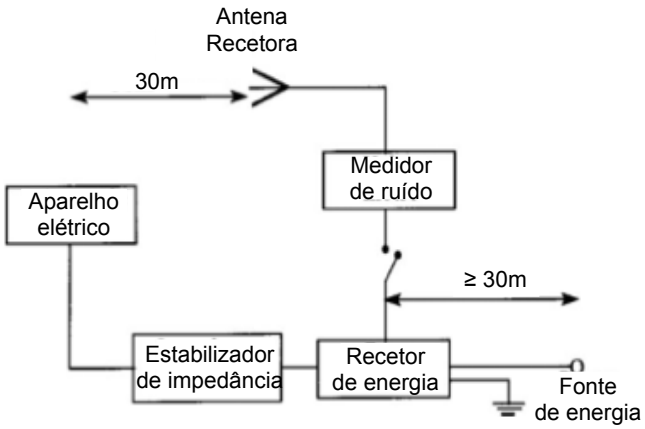



Figura 3.3 - Representação esquemática do método de medição de campo aberto. Adaptado da referência 4.

**3.1.2.2 – Método de escudo protetor na caixa**

Este método é utilizado para comparar medidas de escudo protetor entre diferentes materiais. Neste método, coloca-se uma antena recetora numa caixa metálica, sendo o material relativamente ao qual se quer medir o valor de escudo de proteção eletromagnética colocado numa parede da caixa. No exterior da caixa, coloca-se uma antena transmissora ligada a um gerador de sinal. Mede-se a intensidade dos sinais emitidos pela antena transmissora que são recebidos pela antena dentro da caixa (Fig. 3.4). Por análise de ambos os sinais e sabendo o valor do material da caixa, pode-se comparar e calcular o valor de escudo protetor eletromagnético do material a testar. O limite de deteção deste método é de 500 MHz e apresenta a o material encontra-se em contacto com o escudo protetor da caixa.

A comparação de resultados entre laboratórios para os mesmos materiais demonstrou que este método não é fiável, não existindo correlação entre os valores obtidos.

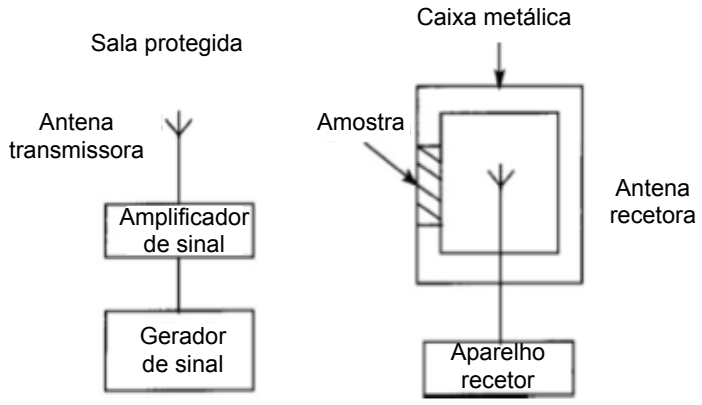



Figura 3.4 - Representação esquemática do método de medição de escudo protetor na caixa. Adaptado da referência 4.

### 3.1.2.3 – Método do quarto de escudo protetor

Este método é o mais sofisticado e foi desenvolvido para ultrapassar as limitações do método de escudo protetor na caixa.

O princípio geral do método é o mesmo do método descrito em 3.1.2.2., com a exceção de que cada componente envolvido na medição está protegido por uma caixa de material conhecido que serve para eliminar possíveis interferências. As antenas estão colocadas em caixas separadas e especificas. Este método tem como vantagens o facto de aumentar a gama de frequências que pode ser analisada, assim como a reprodutibilidade de resultados.

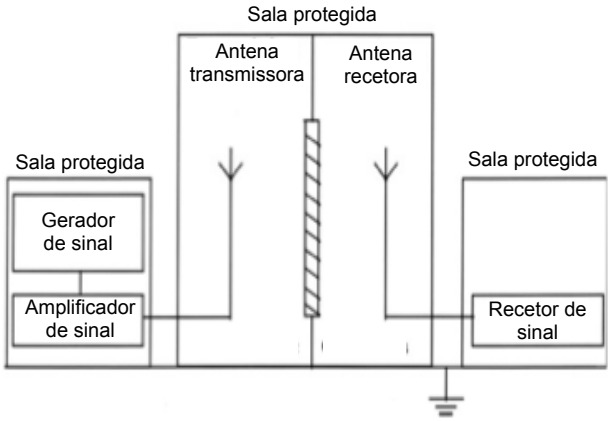



Figura 3.5 - Representação esquemática do método de quarto de escudo protetor. Adaptado da referência 4.

### 3.1.2.4 – Método linear de transmissão coaxial

Este método é o mais usado. Tem a vantagem de os resultados poderem ser comparados entre laboratórios, aumentando assim a fiabilidade do método. Todas as componentes da radiação (reflexão, absorção e transmissão) são medidas e registadas.

Neste método, as amostras são medidas utilizando um porta amostras como o representado na figura 3.6.

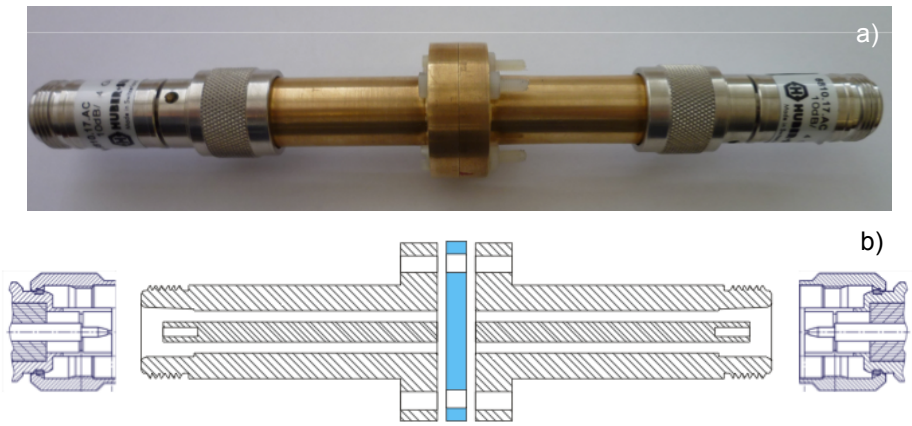



Figura 3.6 - Fotografia e representação esquemática do porta amostras utilizado para as medições no método linear de transmissão coaxial

As medidas podem ser feitas em frequências específicas usando um gerador modelador de sinal e um detetor de cristal ou como alternativa um analisador de espetros como recetor. A montagem e utilização deste método começa com a análise a uma frequência conhecida e sem amostra no aparelho. Grava-se o valor obtido e repete-se o processo com a amostra que se pretende analisar dentro do aparelho diminuindo o valor de atenuação até ao mesmo valor lido anteriormente sem amostra. A atenuação do sinal obtido é uma medida direta do escudo electrónico efetivo da amostra analisada. Alterando a frequência de medição, pode-se obter um intervalo de respostas a diferentes frequências.

A maior desvantagem deste método é o tempo necessário para fazer a medição ponto a ponto, uma vez que o alcance de intervalo de frequências deste método pode ir de 0,01 MHz até 1000 MHz.

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) reconheceu este método como o padrão para medições de escudo efetivo para amostras planas tais como amostras têxteis.

### 3.1.3 – Materiais utilizados para interferência electromagnética e escudo eletromagnético[3][8]

Existem diversos tipos de materiais que podem ser usados para EMS e EMI. Os metais são os melhores materiais pois são excelentes condutores de eletricidade, podendo absorver, transmitir e refletir radiação electromagnética. A capacidade dos metais conduzirem eletricidade sob a forma de calor é o motivo mais importante para a sua aplicação. Esta característica dos metais é utilizada normalmente em máquinas industriais (que produzem calor por elevado tempo de utilização) e em equipamentos elétricos (que libertam elevadas cargas estáticas). Estes aparelhos são normalmente revestidos por metais condutores para dissipar as perdas energéticas geradas.

De acordo com a equação relativa ao *skin effect* (equação 3), deduzimos que um material com um enchimento condutor com uma tamanho pequeno é mais eficaz que um material com um maior enchimento. Para se usar apenas uma secção escolhida de enchimento, esse enchimento deve ser comparável com o *skin effect*. Define-se como enchimento a quantidade de material condutor existente no espaço tridimensional onde se mede a condutividade.[8]

Metais revestidos por fibras poliméricas ou partículas são usadas como enchimentos para efeitos de escudo eletromagnético, tendo como desvantagem o polímero ou fibras não contribuírem para a proteção do material.

Os revestimentos metálicos têm elevada condutividade mas estão em desvantagem em relação aos revestimentos à base de carbono relativamente a resistência oxidativa e resistência térmica.

Em relação aos materiais formados por matrizes poliméricas, estas são atrativas para proteção electromagnética devido a sua maleabilidade (que ajuda a diminuir ou mesmo eliminar os desperdícios) e baixa densidade. No caso destas matrizes poliméricas, o polímero que forma a matriz não contribui para o efeito de escudo necessário mas afeta a conectividade da condutividade do enchimento que, por sua vez, altera o valor de escudo eletromagnético efetivo do material, aumentando-o.

Os polímeros eletricamente condutores são também interessantes como materiais para a produção de escudos contra REM. A vantagem destes polímeros é dispensarem um material para

enchimento podendo ser usados com ou sem enchimento, facilitando a capacidade de condução eléctrica e poupando material.[8]

### 3.1.3.1 - Condutores plásticos

Para os polímeros plásticos, a teoria que se aplica aos metais tem que ser alterada uma vez que as cadeias poliméricas longas são na sua maioria apenas de uma dimensão. Os eletrões livres não podem circular livremente entre várias camadas fazendo com que as ligações estabelecidas sejam mais fracas. Existem assim dois tipos diferentes de classificação destes polímeros: polímeros plásticos condutores intrínsecos e polímeros plásticos condutores eletricamente. No caso dos primeiros, estes contêm uma cadeia longa formada pela conjugação entre o próprio polímero, ligada entre si por ligações duplas e hetero-átomos. Esta alteração faz com que se formem espaços e eletrões extra alterem a estrutura da cadeia polimérica permitindo que a corrente elétrica passe pelo polímero. Este tipo de polímeros condutores são também chamados de estruturas de ressonância e na sua maioria são semi-condutores.

Os polímeros plásticos que apresentam propriedades de condução elétrica são formados por mistura de um polímero não condutor ou semi-condutor com os espaços livres preenchidos por um composto condutor como partículas metálicas ou até mesmo por unidades poliméricas condutoras. A condutividade eléctrica obtida por este tipo de polímeros depende do número de ligações ou da quantidade de contatos estabelecidos entre ambos.

A percentagem de composto necessário para se obter uma elevada condução eléctrica depende do enchimento que se utiliza. No caso de se utilizar carbono, necessita-se de pelo menos 15% a 35% para se alcançar o valor de condução necessária. Se o enchimento utilizado forem nanotubos de carbono de parede simples (SW-CNT), a percentagem necessária desce para 2,5%. Estes polímeros têm algumas desvantagens associadas e verifica-se que aumentando a quantidade de enchimento, há uma diminuição da percentagem do próprio polímero.[9] Estas variações vão alterar as propriedades mecânicas e químicas assim como a condutividade do composto final, pois dificulta a dispersão na matriz polimérica.[10]

### 3.1.3.2 – Fibras e nanotubos de carbono como materiais condutores[9-11]

Utilizando fibras de carbono em estruturas têxteis é possível obter níveis de condutividade é próxima da obtida usando metais nobres. Porém, o processo químico para se obter estas estruturas é complexo e mesmo a quantidade mínima de carbono adicionada a têxteis vai alterar a cor do tecido para preto.

Os nanotubos de carbono (CNT) têm propriedades bastante interessantes, tais como a elevada temperatura e o aumento da elasticidade mecânica que as fibras podem obter quando combinadas com a condutividade metálica do carbono. As propriedades condutoras dos CNT têm uma grande dependência da orientação molecular estrutural assim como do número de paredes dos CNT.[12-13]

### 3.1.3.3 - Condutores Iónicos[10]

#### 3.1.3.3.1 - Sais metálicos

Alguns sais de cobre são utilizados para se obter condutividade eléctrica por recobrimento de fibras, obtendo-se valores baixos de condutividade. Estes valores dependem do processo químico usado e o intervalo de condutividade obtido é entre $10^{-6}$ a $10^{-1}$ $\Omega cm^{-1}$.

Os compostos metálicos brancos como o sulfato de cobre são pouco reativos podendo ser utilizados como segundo componente de manufatura de fibras. As estruturas mais típicas nestes casos são estruturas de núcleo-revestimento. Este tipos de estruturas facilitam o transporte de cargas entre si, aumentando assim a condutividade das fibras.[10]

#### 3.1.3.3.2 - Polímeros iónicos condutores

São compostos orgânicos que são condutores pois formam sais iónicos nos grupos funcionais. Nestes casos, o transporte é feito por iões apresentando menor condutividade que os polímeros condutores. Porém, o sistema iónico destes polímeros é mais sustentável e o polímero formado menos colorido que nos caso dos polímeros condutores à base de carbono fazendo com que sejam mais robustos e resistentes a variações de pH e de oxigénio, sendo mais fácil manipular a sua cor, permitindo assim a sua utilização num maior número de aplicações.

### 3.1.3.4 - Condutores metálicos[3][8][10]

A utilização de metais é bastante útil quando a elevada condutividade é um requisito obrigatório, tal como é no caso de sistemas micro-electromecânicos (MEMS) e necessidade de escudo eletromagnético (EMS). Estas aplicações são baratas e com um elevado desempenho elétrico. A grande desvantagem das fibras metálicas, além do elevado preço, consiste no elevado peso quando comparadas com fibras têxteis. Para se resolver este problema, optou-se por interlaçar uma pequena percentagem de fibras metálicas com fibras têxteis, de modo a obter um tecido misto que mantém as propriedades das fibras metálicas assim como as propriedades necessárias para os têxteis tais como suavidade ao toque, resistência a lavagem, manutenção e robustez do tecido entre outras.[11]

Como exemplos de condutores podem-se referir os materiais férricos como o aço que pode ser usado em têxteis para proteção anti-estática e é bastante resistente, mas também os metais nobres como o cobre, a prata e o ouro, que podem ser aplicados por técnicas como spray em vácuo (método pouco dispendioso que produz uma camada metálica que recobre as fibras) e que produz uma camada com excelentes propriedades condutoras, atingindo condutividades superiores a $10^4$ Ohm/cm. Este método tem várias limitações, como a adesão entre a fibra e a camada metálica e também a baixa resistência à corrosão apresentada pelas fibras finais. Outras técnicas para aplicação de metais nobres é o revestimento galvânico (idêntico ao método de spray em vácuo com a vantagem de poder ser só aplicado a fibras individuais, permitindo uma seleção de aplicação a fibras específicas e não a todas as fibras da amostra) e o revestimento por plasma (que permite controlar a espessura da camada formada mas dificultando a adesão entre a camada metálica e o tecido).

A grande desvantagem dos metais nobres é o seu custo elevado. Para tentar minimizar os custos, recorreu-se à utilização de nanopartículas. As vantagens das nanopartículas, como o baixo custo de produção e as características únicas que as nanopartículas apresentam levaram a considerá-las como uma hipótese para a aplicação em materiais têxteis.

Existem métodos simples que permitem sintetizar nanopartículas de prata juntamente com polímeros, formando nano-compósitos utilizando polianilina ou polipirrole[14]. Estes materiais são utilizados para criar novas ligações e podem ser aplicados em diversas tecnologias como catálise, biossensores, aparelhos de memória, entre outros. Oliveira et al desenvolveram um método em duas fases para se obter um nano-compósito de AgNP/polianilina. Verifica-se que variando o procedimento de síntese de AgNP, varia também a morfologia das nanoparticulas, alterando a funcionalidade do compósito formado. Os nanocompositos formados apresentam condutividade eléctrica e provaram que a conjugação entre AgNP e polianilina aumenta a condutividade quando comparado com o valor obtido com polianilina apenas. No caso da deposição direta de AgNP em amostras têxteis, sintetizam-se AgNP utilizando processos de redução química[15] ou redução fotocatalítica[16] já referidos no capítulo 1. Para a síntese química de AgNP, utiliza-se um percursor de prata (geralmente nitrato de prata) e um agente de revestimento. Murphy et al[17] reportaram a síntese de nanopartículas de prata com cerca de 14nm de diâmetro, que funcionam como núcleos de crescimento para nanopartículas anisotrópicas como bastonetes e triângulos. Para o processo foto-catalítico, Pereira et al[16] desenvolveram um método que utiliza uma porfirina de estanho (IV) como agente foto-catalítico e um redutor fraco para se sintetizar AgNP. Estas AgNP são esféricas, mas variando as condições de síntese podem-se obter AgNP com outras morfologias como por exemplo placas triangulares[18] ou cubos[19].

#### 3.1.3.5 - Polímeros condutores e semi-condutores

Os polímeros condutores são bastante utilizados industrialmente, sendo materiais mais práticos que os anteriores, devido à sua maior resistência à oxidação e melhor manuseamento do material. Exemplos deste tipo de polímeros são a polianilina (PAN)[20], polipirrole (PPy), politiofeno (PT) e poli-perinaftaleno (PNA). O nível de condutividade obtida neste tipo de polímeros depende da estrutura molecular do polímero base, do grau de alteração por “doping” e da natureza dos contra-iões incorporados. Destas características, a natureza dos contra-iões é muito importante pois vai alterar a condutividade das conjugações p.

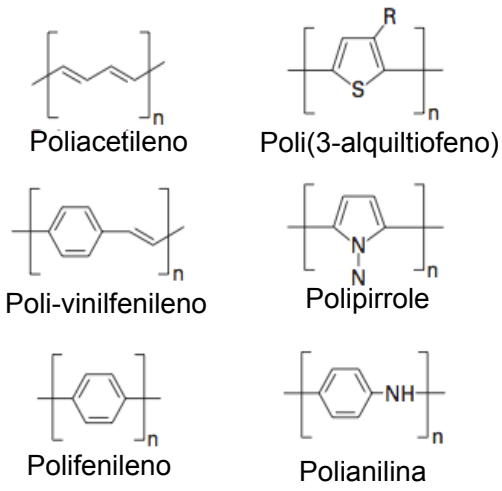



Figura 3.7 - Representação esquemática de estruturas químicas de alguns polímeros condutores. Adaptado da referência 20.

Uma desvantagem destes polímeros é a baixa processabilidade pois formam uma estrutura rígida e compacta que porém é necessária para a interação de carga.

Um bom exemplo de polímero semi-condutor é o polipirrole (PPy). O PPy é um polímero bastante estudado devido à sua elevada condutividade eléctrica, boa estabilidade em condições ambientais e poucos problemas toxicológicos. A sua maior desvantagem é ser um polímero conjugado, que devido à sua cor brilhante e preta limita muito o seu uso.[21]

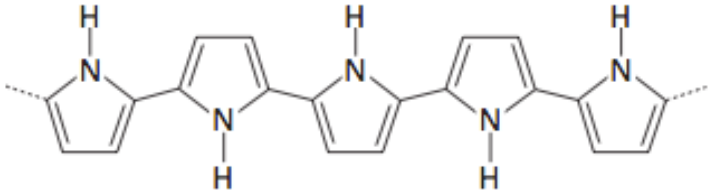


Figura 3.8 - Representação da estrutura química do polipirrole (PPy). Adaptado da referência 11.

As suas propriedades mecânicas e químicas podem ser aproveitadas misturando o PPy com outros polímeros, formando co-polímeros e fazendo com que as fibras e até os tecidos em que sejam aplicados tenham propriedades semelhantes a metais ou semi-condutores.

A preparação do PPy é feita por polimerização oxidativa e pode ser efetuada química ou eletroquimicamente por deposição num eléctrodo. Ambos os processos envolvem transferência de eletrões e a polimerização é feita pelos radicais catiónicos do monómero que reagem com um segundo catião iónico que leva à formação de um dímero por eliminação de dois protões.[22]

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS) é uma mistura polimérica de dois ionómeros, sob a forma de uma dispersão em meio aquoso. Esta mistura tem sido maioritariamente utilizada em dispositivos eletrónicos, pela sua facilidade em formar filmes transparentes condutores, assim como pela adaptação a fibras têxteis e elevada estabilidade mecânica[14][23-25].

Mattana et al[26] sugeriram uma modificação nano-estrutural em que utilizavam fibras naturais de algodão revestidas com nanopartículas de ouro. Após este revestimento, efetuaram uma deposição de finas camadas de PEDOT:PSS. A combinação destes dois processos confere condutividade às fibras de algodão.

A condutividade dos filmes de PEDOT:PSS pode ser significativamente aumentada através da dopagem com solventes de elevado ponto de ebulição (e.g. etileno glicol (EG) e dimetilsulfóxido (DMSO)), dando origem a filmes homogéneos e com valores de condutividade que podem chegar a 1000 Ohm/cm. Este aumento de condutividade após a dopagem do PEDOT:PSS foi verificado por Inganas et al[27] que acrescenta também que a adição de dopantes ao PEDOT:PSS funcionará como plastificante, ajudando a reorientar os polímeros a elevadas temperaturas e aumentando assim a condutividade e a maleabilidade do material formado.

### 3.2 – Procedimentos experimentais

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer modificação adicional: nitrato de prata (99,8%), boro-hidreto (95%), ácido 1- mercapto-undecanóico (95%), aminometilacrilato (90%), 3-aminopropiltrietoxisilano (97%), citrato de sódio (99%), NaOH (98%), butilamina (99%), dimetilsulfóxido (95%) e etilenoglicol (99%) foram adquiridos de Sigma Aldrich. Molhante1 fornecido pela Devan Chemicals - Portugal, PEDOT:PSS (nome comercial: Clevios$^{TM}$ PH1000) com razão PEDOT:PSS:solvente 1:2,5 m/m fornecido por Heraeus$^{TM}$. Delite Silver Paint D-550 (cola de prata) fornecida por SPI Suplies Division. Foi utilizada água ultra-pura (sistema Milli-Q, millipore, 18,2 M Ω.cm) para a preparação de soluções. O etanol utilizado (para HPLC) foi adquirido de Sigma Aldrich. Todo o material de vidro utilizado foi previamente lavado com solução de *aqua regia* ($HCl:HNO_3$ 3:1) durante a noite e seguidamente enxaguado utilizando água ultra-pura.

#### 3.2.1 – Síntese e funcionalização de nanopartículas de prata

Para a síntese de nanopartículas de prata (AgNP) por redução química, utilizou-se nitrato de prata ($AgNO_3$) como percursor metálico, boro-hidreto ($NaBH_4$) como redutor e agente de revestimento das nanopartículas e água millipore como solvente.

Colocaram-se 100 mL de água millipore num gobelé, à temperatura ambiente e em agitação vigorosa. Adicionou-se 508μL de uma solução de $NaBH_4$ 1,5mM e logo de seguida 5mL de uma solução de $AgNO_3$ 0,250 mM. Manteve-se a mistura em agitação durante aproximadamente 15 minutos, até se verificar que a solução mantinha uma cor amarela estável.

Alternativamente, sintetizaram-se AgNP por um método fotocatalítico em contínuo desenvolvido pela Mestre Leonor Ricardo, no laboratório da Profª Eulália Pereira, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Analisaram-se as soluções obtidas com AgNP por espectroscopia de UV-vis.

Funcionalizaram-se as AgNP obtidas com diferentes compostos com o objectivo de facilitar a sua ligação às superfícies das fibras têxteis.

Os compostos testados para funcionalização das AgNP foram o ácido 1- mercapto-undecanóico (MUA), o aminometilacrilato (AMA) e o (3-aminopropil) trietoxisilano (APTS).

Prepararam-se soluções etanólicas com uma concentração 10 mM dos compostos acima referidos. Seguidamente adicionou-se um volume destas soluções, calculado a partir da concentração das nanopartículas em solução determinada por espectroscopia de UV-vis. Para o cálculo do volume de solução de agente de funcionalização a utilizar, multiplicou-se o valor de concentração de nanopartículas obtido por um factor de 120 e determinou-se o volume de solução etanólica correspondente.

Deixou-se repousar a solução durante a noite. Este protocolo foi desenvolvido anteriormente no laboratório para a funcionalização de nanopartículas de ouro.

Seguidamente efetuaram-se espectros de UV-vis das soluções após a adição do agente de funcionalização e comparou-se com o especto inicial das AgNP a fim de avaliar, pelo desvio da plasmónica de ressonância de superfície, a eficiência da funcionalização.

### 3.2.2 – Deposição de nanopartículas de prata sintetizadas pelo método fotocatalítico em amostras têxteis

Para a realização desta experiência, utilizaram-se AgNP obtidas por um método fotocatalítico em contínuo.

Efetuou-se um espectro UV-vis antes de iniciar qualquer experiência para garantir que as AgNP se encontravam em condições viáveis de utilização, ou seja, que não havia ocorrido agregação de nanopartículas no frasco de reação. Verificou-se que as AgNP tinham um máximo de absorvância a 410nm, tal como tinha sido verificado logo após síntese.

Para esta experiência utilizaram-se amostras de tecido de 100% Wo e 100% Co.

Para a deposição de AgNP nas amostras têxteis, utilizaram-se amostras de tamanho 3x3 cm. Colocou-se a amostra numa placa de petri e recobriu-se com a solução de AgNP, certificando-se que toda a amostra têxtil se encontra impregnada na solução de AgNP. Tapou-se a placa de petri e manteve-se a amostra imersa na solução de AgNP durante 15 minutos, após o qual se retirou e deixou secar à temperatura ambiente.

As medições de resistência de superfície (Rs) foram efetuadas nos laboratórios do Departamento de Química (DQ/REQUIMTE) e no Centro de Investigação dos Materiais (CENIMAT) na FCT-UNL.

Utilizou-se um Multímetro Fulke, Modelo: 75 multimeter. A cola de prata utilizada para preparar os eléctrodos foi da marca DEMETRON, Conductive Silver 200.

Para a preparação das amostras, cortaram-se as amostras têxteis com uma medida de 1,5 x 1 cm. Removeu-se da superfície quaisquer partículas soltas existentes. Depositou-se um eléctrodo (cola de prata,  marca) nos dois lados paralelos do rectângulo e nas duas faces da amostra, de forma a formar um quadrado (1 x 1 cm) entre os eléctrodos. Deixou-se secar a cola de prata durante 1 h.

Para a medição das amostras,  colocaram-se as pontas de prova do multímetro em contacto com o eléctrodo de prata depositado na superfície da amostra, ficando um quadrado livre no meio. Registou-se o valor, medindo assim a condutividade das amostras de tecido expressa em Ohm/sq. A condutividade transversal mede-se utilizando um multímetro e colocando um polo na superfície superior da amostra do tecido e o outro polo na superfície inferior do mesmo tecido. A condutividade no mesmo plano de tecido verifica-se quando se colocam ambos o polos na mesma superfície do tecido.

Na figura 3.9 podemos observar as amostras utilizadas para a medição de Rs.

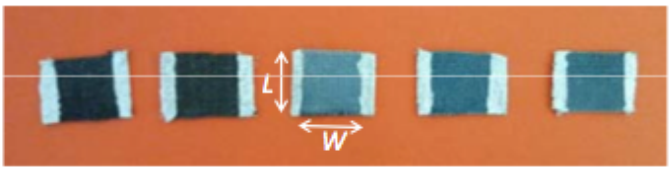



Figura 3.9 – representação das amostras utilizadas para a medição de Rs revestidas com diferentes polímeros condutores. Verifica-se a formação do elétrodo de cola de prata nas extremidades da amostra.

### 3.2.3 – Funcionalização de amostras têxteis para a deposição de nanopartículas de prata

Prepararam-se amostras têxteis de 100% Co e 100% Wo com tamanho 3x3 cm. Pesaram-se as amostras têxteis. Prepararam-se soluções de aminometa-acrilato (AMA) e (3-aminopropil) trietoxisilano (APTS), ambas com 50% m/v para um volume final de 10mL.

Impregnou-se a amostra têxtil na solução de AMA ou de APTS durante 5 minutos. Retirou-se e secou-se a amostra a temperatura ambiente durante a noite.

Colocou-se a amostra têxtil tratada na solução de AgNP sintetizadas pelo método fotocatalitico durante 15 minutos, mantendo a amostra submersa na solução de AgNP.

Analisaram-se os resultados por observação visual e efetuou-se a medição de resistência de superfície teórica utilizando o método descrito na secção anterior.

### 3.2.4 – Deposição direta de nanopartículas de prata utilizando citrato como agente redutor

Este procedimento foi efetuado em colaboração com o Dr. Jonnatan Julival, do Departamento de Química da Universidade de São Paulo (Brasil) e consiste numa adaptação da síntese de AgNP pelo método de Turkevich[28].

Prepararam-se amostras têxteis 40:60 PES:Wo com tamanho 2x2 cm. Num erlenmeyer, adicionaram-se 20 mL de uma solução aquosa de $AgNO_3$ 2g/L e uma amostra têxtil. Adaptou-se um condensador e manteve-se a solução em agitação até entrar em ebulição. Após entrar em ebulição, adicionou-se uma solução de citrato de sódio 10%m/m.

Verificou-se que a cor da solução se alterou de incolor para amarelo esverdeado.

Manteve-se a solução em agitação durante 15 minutos, observando-se a deposição de prata na amostra têxtil e consequentemente a alteração de cor no tecido para castanho claro ou cinzento, dependendo da variação da concentração de $AgNO_3$ inicial, verificando-se que para maiores concentrações de prata em solução, amostra têxtil adquire um tom mais escuro.

Efetuou-se a medição de resistência de superfície teórica utilizando o método da cola de prata tal como descrito no sub-capítulo 3.2.2.

### 3.2.5 – Deposição direta de prata na amostra têxtil por precipitação de nitrato de prata seguida de redução com citrato

Este procedimento foi efetuado em colaboração com o Dr. Jonnatan Julival, do Departamento de Química da Universidade de São Paulo (Brasil) e surgiu de um melhoramento do método descrito em 3.2.4. Assim, optou-se por dividir esse processo em duas fases, verificando-se uma deposição inicial de iões $Ag^+$ na superfície têxtil, seguido por uma redução utilizando citrato de sódio.

A primeira etapa deste processo consiste numa deposição de iões $Ag^+$ na superfície da amostra têxtil. Para isso, num erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 100mL de $AgNO_3$ com concentração de 1,25 M, uma amostra têxtil de 40:60 PES:Wo com tamanho 4x8 cm e 0,20 mL de NaOH 3M.

Manteve-se a solução em aquecimento e agitação lenta e verificou-se a precipitação de iões $Ag^+$ na forma de AgOH na superfície da amostra têxtil. Verifica-se também uma alteração na cor da solução de branco para incolor.

Repetiu-se o procedimento de adição de NaOH 3M até não se verificar alteração na cor da solução, admitindo assim que toda a prata presente em solução foi reduzida e que se encontra depositada na superfície da amostra têxtil, alterando a cor da solução de castanho para branco.

Aumentou-se a temperatura até a solução entrar em ebulição e adicionou-se 1 mL de citrato de sódio 10% m/m.

Verificou-se que a solução alterou a sua cor de branca para incolor e a amostra têxtil de castanha para acinzentado. Denomina-se esta fase por nucleação (Fig. 3.10.).

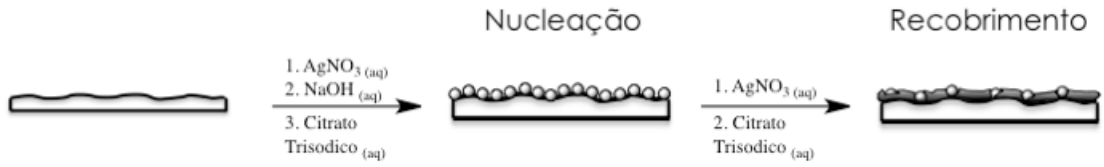



Figura 3.10 – Esquema do processo da deposição direta de prata em amostras têxteis. Representam-se as duas etapas do processo: nucleação e recobrimento.

Para a segunda fase do processo, efetuou-se uma segunda deposição de prata no tecido. Esta fase é denominada por recobrimento (Fig. 3.9). Num erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 100 mL de $AgNO_3$ 5g/L, 5 mL de Espessante1 e o tecido tratado anteriormente. Sendo o Espessante1 um molhante, pretendeu-se facilitar a reação de recobrimento. Manteve-se a solução em aquecimento e agitação até entrar em ebulição e então adicionou-se 3,5 mL de citrato de sódio 10% m/m. Manteve-se a reação durante 15 minutos.

Retirou-se a amostra têxtil da solução, secou-se à temperatura ambiente e efetuou-se a medição de resistência de superfície teórica ($Rs_t$) utilizando o método descrito no sub-capitulo 3.2.2.

Analisaram-se as amostras por SEM e EDS.

### 3.2.6 – Crescimento de nanopartículas de prata diretamente nas amostras têxteis

Para o crescimento de AgNP em amostra têxteis, usou-se o método descrito e publicado por Osório et al[29], que por sua vez resultou da adaptação do artigo desenvolvido por Lee et al[30].

Utilizaram-se amostras de tecido de 100% algodão e 100% lã com tamanho de 5 x 10 cm.

Utilizou-se butilamina ($ButNH_2$) como agente redutor do ião prata (sob a forma de $AgNO_3$). Manteve-se a reação em agitação a 110 rpm e a temperatura constante de 45ºC num agitador mecânico. Esta experiência foi efetuada utilizando etanol ou água millipore como solventes.

Para uma melhor esquematização das diferentes condições ensaiadas, dividiu-se a experiência em 4 procedimentos diferentes.

- Procedimento 1: sem alterações e tal como descrito por Lee et al. A adição de reagentes é efetuada inicialmente e as soluções utilizadas são soluções stock.
- Procedimento 2: Adicionou-se a amostra têxtil ao solvente e manteve-se em agitação durante 30 minutos. Seguidamente adicionou-se simultaneamente um volume conhecido de butilamina 100mM e um volume conhecido de nitrato de prata 100mM. O valor do volume adicionado varia consoante o peso da amostra utilizada e com o volume final da experiência. Por este motivo são utilizados razões molares de volumes descritas seguidamente. Manteve-se a solução em agitação e temperatura constante.
- Procedimento 3: Adicionou-se a amostra têxtil ao solvente e manteve-se em agitação durante 30 minutos. Seguidamente adicionou-se um volume conhecido de nitrato de prata 100mM, mantendo a agitação durante 5 minutos. Por fim adicionou-se um volume conhecido de butilamina 100mM à solução mantendo a agitação e a temperatura constante durante 1h. Utilizaram-se soluções preparadas imediatamente antes da sua adição ao frasco de reação.
- Procedimento 4: Adicionou-se a amostra têxtil ao solvente e manteve-se em agitação durante 30 minutos. Seguidamente adicionou-se um volume conhecido de butilamina 100mM, mantendo a agitação durante 5 minutos. Por fim adicionou-se um volume de nitrato de prata 100mM à solução mantendo a agitação e a temperatura constante durante 1h.

Testaram-se quatro razões molares de $AgNO_3$:$ButNH_2$ (1:1; 1:2; 1:4 e 1:5) mantendo constante a concentração de $AgNO_3$ e variando a concentração de $ButNH_2$, tendo em conta o volume final da experiência.

Após o tratamento, todas as amostras foram lavadas com detergente (Soflan® diluído em água à razão de 1:20) seguida de três lavagens com água millipore. Secaram-se as amostras ao ar.

As amostras foram preparadas tal como descrito anteriormente, a fim de serem submetidas a testes de SEM e de ICP. As amostras com maior quantidade de prata de acordo com os resultados de ICP foram analisadas num aparelho para medição de efeito de escudo protetor de radiação eletromagnética.

Foi desenvolvido e optimizado um método para a medição de atenuação de campos eletromagnéticos por tecidos têxteis, tendo sido para o efeito concebido e construído um porta-amostras para a medição de amostras de tecido (Figura 3.11). A atenuação de REM ou efeito de escudo protetor é representado por $SE_r$ (na equação superior) e expresso em decibel (dB). A gama

estudada foi de 100 kHz a 6 GHz, incluindo assim a zona de frequências utilizada em comunicação por telemóveis, que se encontra entre 850MHz e 2GHz.

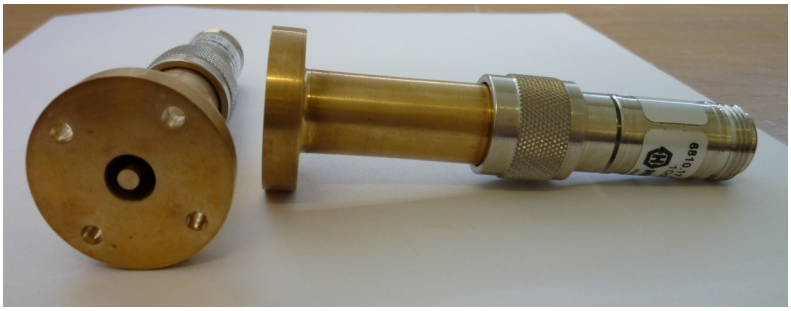


Figura 3.11 - Porta-amostras utilizado para análise da atenuação de escudo protetor de radiação eletromagnética em amostras têxteis.

Foi estabelecido um protocolo de medição de amostras (baseado no método ASTM 4935) para assegurar a reprodutibilidade de medição de tecidos de algodão, lã, misturas lã/poliéster e poliamida tratados com nanopartículas. A montagem do aparato necessário para se efetuarem as medições está esquematizado na figura 3.12. A dimensão mínima das amostras para análise é 4 x 4 cm.

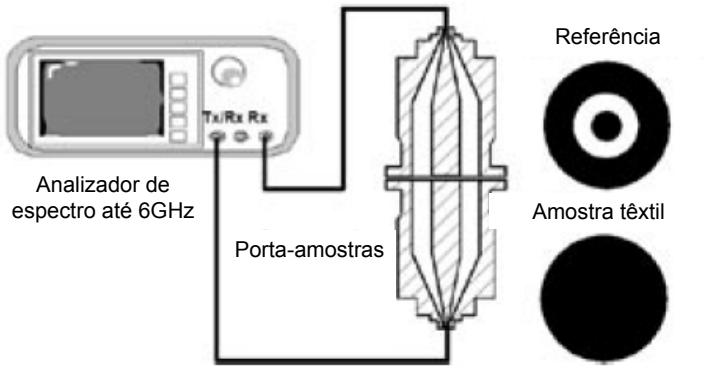



Figura 3.12 - Representação esquemática do protocolo de montagem para análise da atenuação de REM de tecidos (100 kHz – 6 GHz) baseado no método ASTM 4935.

Para a medição das amostras, coloca-se a amostra no porta-amostras representado na figura 3.12 e prende-se o porta amostras num suporte de acrílico. As extremidades do porta-amostras estão ligadas ao analisador de espectros utilizado e mede-se o sinal de radiação entre 100 kHz – 6 GHz. Este valor de sinal corresponde ao sinal que atravessou a amostra.

Retira-se a amostra e faz-se um buraco no centro, correspondente à amostra de referência, tal como apresentada na figura 3.12. Este procedimento permite que se meça a radiação total da amostra, uma vez que não se verifica qualquer impedimento à passagem de radiação.

Para o tratamento de dados, subtrai-se ao valor de referência o valor medido para a amostra. O valor final representa o valor de escudo protetor de radiação eletromagnética da amostra testada.

### 3.2.7 – Deposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS) em amostras têxteis

Prepararam-se 3 soluções diferentes de PEDOT:PSS com volume final de 20mL, sendo:

A: solução de PEDOT:PSS (controlo)

B: solução de PEDOT:PSS dopada com 5% de dimetilsulfóxido (DMSO)

C: solução de PEDOT:PSS dopada com 5% de etilenoglicol (EG)

Para as soluções B e C, adicionou-se 1 mL de dopante (DMSO ou EG, respectivamente) a 19 mL de solução de PEDOT:PSS.

Prepararam-se amostras têxteis de 100% algodão com tamanho 5x5 cm e colocaram-se estas amostras nas soluções acima descritas durante 5 minutos. Efetuou-se a secagem das amostras numa estufa a 120ºC durante 15 minutos.

Para testar o melhor processo de secagem, testaram-se 3 maneiras diferentes de secar a amostra:

1 – secagem vertical: pendurou-se verticalmente a amostra têxtil na estufa.

2 – secagem horizontal: colocou-se a amostra têxtil num estendal de fio de pesca na estufa.

3 – secagem horizontal em placa de petri: colocou-se a amostra têxtil numa placa de petri dentro da estufa.

Após a preparação das amostras têxteis efetuou-se a medição de resistência de superfície teórica (($Rs_t$) utilizando o método da cola de prata tal como descrito no sub-capítulo 3.2.2. Este método permite determinar o valor teórico de resistência de superfície e, por cálculo, o valor de escudo protetor efetivo teórico.

Para a medição de escudo protetor de radiação electromagnética efetiva utilizou-se o método descrito no sub-capitulo 3.2.6, e que se baseia no método ATSM 4935.

### 3.3 – Resultados e discussão

#### 3.3.1- Síntese, funcionalização e aplicação a amostras têxteis de nanopartículas de prata

Sintetizaram-se nanopartículas de prata (AgNP) utilizando quer o método de redução química por $NaBH_4$, quer o método de redução fotoquímica, tal como descrito na secção 3.2.1.

As nanopartículas obtidas foram analisadas por espectroscopia UV-vis (Figura 3.13). Verifica-se que as nanopartículas sintetizadas pelo método de redução química utilizando $NaBH_4$ têm um máximo da sua banda SPR a 392nm enquanto as AgNP sintetizadas pelo método fotoquímico apresentam esse máximo a 420 nm.

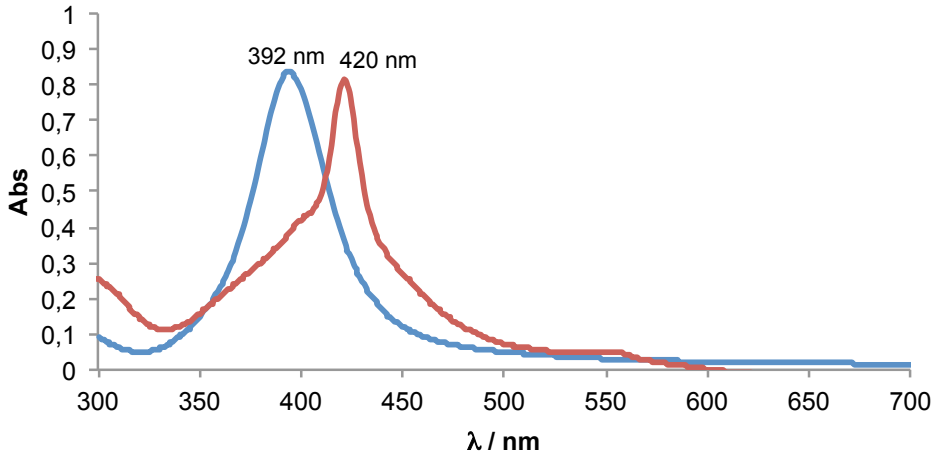



Figura 3.13 – Espectros UV-visível da síntese de AgNP pelo método de redução química utilizando $NaBH_4$ (traço azul) e pelo método fotoquímico (traço vermelho)

Por análise de TEM (figura 3.14b), verificou-se que as nanopartículas sintetizadas pelo método químico utilizando $NaBH_4$ como redutor são esféricas com diâmetros entre 8 nm e 10 nm. As nanopartículas de prata sintetizadas pelo método fotoquímico (figura 3.14a) têm uma maior dispersão de tamanhos, facto que é evidenciado pela largura do pico observado no espectro da figura 3.13.

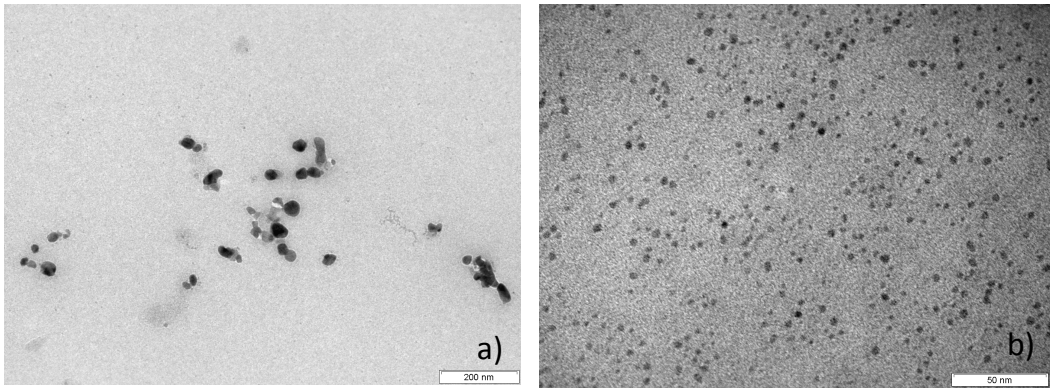



Figura 3.14 – Microfotografias de TEM das nanopartículas de prata sintetizadas por a) método fotoquímico (escala de 200 nm); e b) método de redução química utilizando $NaBH_4$ como redutor (escala 50nm).

Efetuaram-se testes de estabilidade coloidal a ambas as soluções de nanopartículas e verificou-se que ambas as soluções de AgNP se mantêm estáveis até uma concentração de NaCl de 40-50mM, apresentando-se os gráficos correspondente às AgNP obtidas pelo método de redução química utilizando $NaBH_4$ no Anexo V.

A primeira tentativa de recobrir as amostras têxteis com AgNP implicou mergulhar a amostra têxtil diretamente na solução de nanopartículas.

Ao efetuar a medição de escudo protetor de radiação eletromagnética de ambas as amostras preparadas tal como referido na secção 3.2.6, verificou-se que nenhuma das amostras bloqueava sinal fornecido pela fonte utilizada, permitindo a passagem de sinal pela amostra, concluindo assim que estas amostras não podem ser utilizadas como têxteis protetores de radiação eletromagnética.

Para aumentar a quantidade de nanopartículas nas amostras têxteis, optou-se por funcionalizar a superfície das nanopartículas numa tentativa de aumentar o número de AgNP ligadas à superfície da amostra têxtil.

### 3.3.2 – Funcionalização de nanopartículas de prata

Efetuaram-se testes de estabilidade coloidal relativamente a agregação das AgNP na presença de NaCl a fim de se verificar se a funcionalização das nanopartículas ocorreu de forma eficaz.

Durante o procedimento de funcionalização, verificou-se a agregação imediata das AgNP quando se adicionou APTS à solução inicial, com uma alteração da cor da solução de amarelo para castanho. Após a adição de MUA ou de AMA à solução de AgNP, a cor inicial da solução de nanopartículas manteve-se, indicando não ter ocorrido agregação das AgNP. Tal pode confirmar-se pelos espectros de UV-vis obtidos após os procedimentos de funcionalização, que mantiveram o valor máximo de SPR para as amostras de AgNP-MUA e de AgNP-AMA a 392nm.

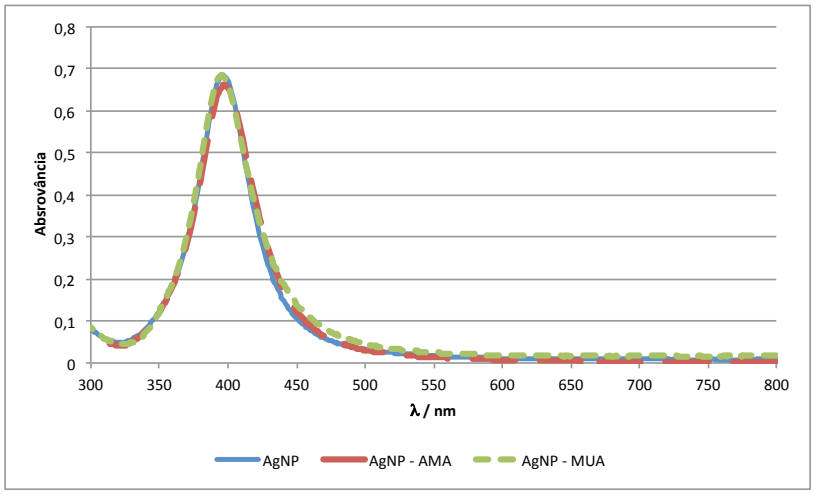



Figura 3.15 – Espectros de UV-vis das AgNP sem funcionalização (traço azul), AgNP funcionalizadas com AMA (traço vermelha) e AgNP funcionalizadas com MUA (traço verde). Verifica-se que o máximo de absorvância se mantêm idêntico para as 3 soluções, a 392nm.

Após os testes de estabilidade utilizando NaCl, verificou-se que a agregação das AgNP funcionalizadas ocorria no mesmo intervalo de concentrações de NaCl que as AgNP não funcionalizadas (entre 40-50 nm) o que indica que as nanopartículas não se encontravam funcionalizadas. Para se verificar a funcionalização das AgNPs, o intervalo de agregação deveria ser inferior ao intervalo de agregação obtido para as amostras de AgNP antes de funcionalização.

A aplicação destas partículas funcionalizadas aos tecidos não resultou na deposição de quantidades suficientes para conferir condutividade dos tecidos tratados e consequentemente efeito de escudo contra REM.

### 3.3.3 – Funcionalização das amostras têxteis

De acordo com o procedimento descrito, funcionalizaram-se amostras têxteis de 100% algodão (Co) e 100% lã (Wo) por aplicação direta de MUA e APTS às amostras têxteis.

O princípio subjacente à funcionalização dos tecidos era ligar covalentemente as AgNP funcionalizadas com grupos amina aos tecidos, através de grupos reativos como metacrilato ou silano. Neste caso, os grupos reativos de silano ou metacrilato estariam presentes à superfície das amostras têxteis, facilitando a ligação covalente entre a amostra têxtil e as nanopartículas funcionalizadas devido à elevada afinidade entre grupos amina presentes nas AgNP e os grupos reativos.

Após o procedimento descrito no sub-capítulo 3.2.3, não se verificou qualquer alteração visível nas amostras têxteis. Porém, quando se adicionaram as amostras têxteis à solução de AgNP, verificou-se a agregação imediata da solução de AgNP, alterando a cor da solução de amarelo para castanho. Quando se retiraram as amostras têxteis da solução, a cor inicialmente branca da amostra passou a ser amarela clara, podendo ser um indicador da presença de AgNP nas amostras têxteis.

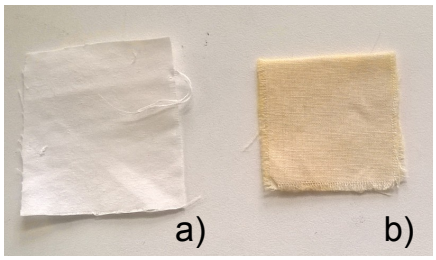



Figura 3.16 - Fotografias das amostras têxteis a) antes e b) após a adição de AgNP.

Verificou-se, visualmente por alteração da cor da amostra que se pode ter depositado uma pequena quantidade de AgNP (embora superior a tecidos não funcionalizados), não sendo observadas diferenças significativas em termos condutividade e de escudo protetor de radiação eletromagnética. Uma vez que não se obteve um melhoramento em escudo protetor de radiação eletromagnética (valores próximos de zero dB), não foi feita a análise das amostras por ICP para determinar a quantidade exata depositada nos tecidos.

Uma possível explicação para estes tecidos não apresentarem efeito de escudo contra REM será o facto da deposição das nanopartículas não ser contínua, isto é, as nanopartículas não

estarem em contacto umas com as outras. Assim, não ocorre condução eléctrica e a proteção contra REM não se verifica.

### 3.3.4 – Deposição direta de nanopartículas de prata utilizando citrato como agente redutor

De acordo com o procedimento descrito, depositaram-se nanopartículas de prata em amostras têxteis utilizando uma variação do método de Turkevich[28].

Testaram-se diferentes concentrações de solução de $AgNO_3$ e de citrato de sódio. Estas alterações encontram-se apresentadas na figura 3.17, assim como os valores obtidos para a medição de resistência de superfície teórica.

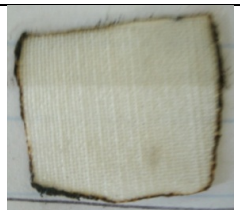
| Volume e concentração de $AgNO_3$ | Volume de citrato de sódio (10%) | Resultado |
|---|---|---|
| 0 | 0 mL |  Rs não determinado |
| 20 mL (0,5g/L) | 0,5 mL |  Rs não determinado |
| 20 mL 1,0g/L | 0,75 mL |  Rs não determinado |
| 20 mL 2,0g/L | 0,75 mL |  Rs = 121 MΩ/cm |

Figura 3.17 – Resultados obtidos da deposição direta de prata por redução do citrato.

Com o aumento da concentração de prata, observou-se um aumento de uma tonalidade prateada no tecido. A amostra correspondente a 2,0 g/L representada na figura 3.17 apresenta condutividade baixa, com um valor de resistividade elevado (121 MΩ/cm).

Uma grande desvantagem deste método é a fraca reprodutibilidade e homogeneidade do sistema uma vez que a deposição de prata na amostra têxtil não ocorre sempre da mesma maneira. A deposição de prata na amostra têxtil é descontrolada, não se tendo desenvolvido um método que permita esta deposição uniformente.

Desenvolveu-se assim uma variação deste método, descrito na secção seguinte.

### 3.3.5 – Deposição direta de prata na amostra têxtil por precipitação de nitrato de prata seguida de redução com citrato

De acordo com o procedimento descrito, obtiveram-se amostras têxteis com prata depositada. Estas amostras foram analisadas por SEM e por ICP-AES, nas duas fases do processo, representado anteriormente na figura 3.10.

Verificou-se, de acordo com os resultados de SEM apresentados na figura 3.18, que as fibras de algodão ficaram recobertas com nanopartículas de prata à sua superfície. Verifica-se a diferença entre a figura 3.18a) e a figura 3.18b) em relação ao recobrimento das fibras. Na figura 3.18b) as fibras estão completamente recobertas com prata. Uma observação a uma escala menor permite verificar que as fibras estão recobertas por nanopartículas de prata esféricas todas próximas e ligadas entre si.

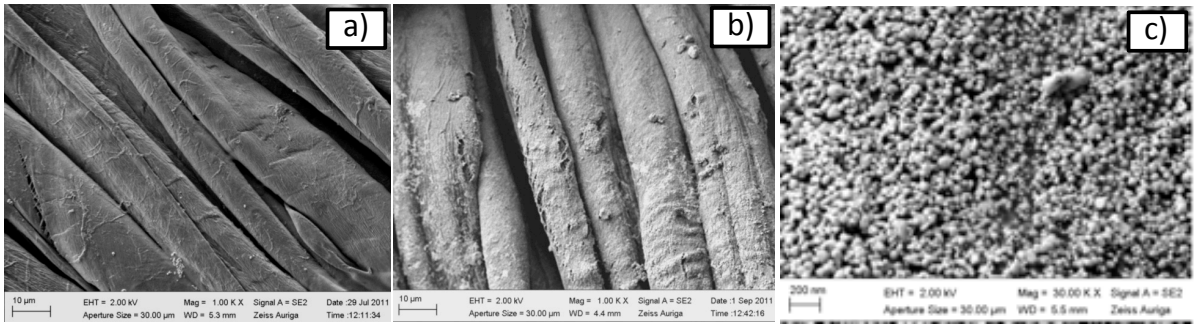



Figura 3.18 – Microfotografia de a) controlo de algodão sem prata com escala de 10μm, b) fase de nucleação com escala de 10μm e c) fase de nucleação com escala de 200nm

De acordo com os resultados de ICP-AES, a quantidade de prata presente nesta amostra é de 111,7 mg Ag/g de algodão e o rendimento obtido neste procedimento foi de 63%. Nesta primeira deposição, verificou-se que o tecido adquire condutividade transversal mas pouca condutividade no plano do tecido.

Para o segundo passo do procedimento, o recobrimento, efetuou-se uma nova adição de $AgNO_3$ ao tecido já tratado e redução do ião prata, com uma segunda deposição de partículas de prata na superfície. De acordo com os resultados de ICP-AES, verificou-se que a quantidade de prata presente na amostra era de 388,5 mg Ag/ g de algodão, com um rendimento de reação de 55%.

A amostra foi analisada por SEM, verificando-se que toda a amostra estava recoberta com prata e uma maior ampliação permitiu confirmar que a prata depositada na amostra têxtil apresentava a forma de nanopartículas esféricas.

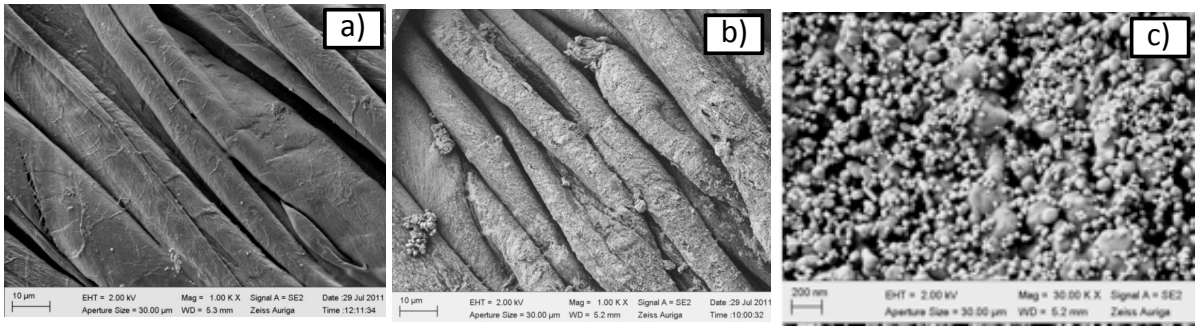



Figura 3.19 - Microfotografia de a) controlo de algodão sem prata com escala de 10μm, b) fase de revestimento com escala de 10μm e c) fase de revestimento com escala de 200nm.

Verificou-se que as amostras apresentam um valor de Rs de 6,0 Ω/sq. Porém, como estas amostras libertam resíduos de prata por simples manuseamento, não se efetuaram medições de escudo protetor, uma vez que a libertação de pequenas partículas não permite uma medição correta e dificulta a calibração do aparelho.

### 3.3.6 – Crescimento de nanopartículas de prata diretamente nas amostras têxteis

De acordo com o procedimento descrito, efetuou-se o crescimento de AgNP em amostras de lã e de algodão, utilizando água e etanol como solventes .

O procedimento descrito por Lee et al[30] é efetuado utilizando etanol como solvente. Por adaptação deste procedimento com vista a torná-lo de execução mais simples, económica e verde, substituiu-se o etanol e utilizou-se apenas água como solvente. Como termo de comparação, realizaram-se experiências utilizando apenas etanol como solvente. A alteração de solvente de etanol para água permitiu verificar um aumento na quantidade de AgNP existentes nas amostras têxteis. Este facto foi verificado recorrendo à técnica de ICP realizada às amostras têxteis.

Outra alteração efetuada ao procedimento desenvolvido por Lee et al refere-se à ordem de adição dos reagentes. De acordo com estes autores, a adição de $AgNO_3$ e de $ButNH_2$ é efetuada simultaneamente e no início do processo. Verificou-se que adicionando os reagentes em pontos temporais diferentes, a quantidade de AgNPs formadas nas amostras têxteis são superiores à quantidade de AgNPs formadas quando a adição de reagentes é efetuada quer inicial, quer simultaneamente. Esta constatação permitiu o desenvolvimento dos quatro procedimentos descritos anteriormente.

Segundo o procedimento 1 descrito anteriormente, o crescimento de AgNP é efectuado tal como descrito por Lee et al., ou seja, utilizando etanol como solvente e adicionando os reagentes simultaneamente no inicio do processo (utilizado como controlo da experiência). De acordo com o procedimento 2, a adição simultânea de reagente é efectuada 30 minutos após o início do procedimento, permitindo que o sistema estabilize à temperatura de 45ºC, e que a formação das

AgNP nas amostras têxteis ocorra sempre a esta temperatura. A adição dos reagentes à temperatura inicial (temperatura ambiente) faz com que os reagentes formem AgNP a uma temperatura inferior a 45ºC o que pode alterar a formação de AgNP, podendo esta ocorrer em solução e não na superfície das amostras têxteis, tal como pretendido.

Verificou-se também que a utilização de soluções preparadas no próprio dia é favorável comparativamente com a utilização de soluções preparadas na véspera da realização do processo de formação de AgNP. Este facto está relacionado com a manutenção do poder redutor da $ButNH_2$ assim como com a diminuição do poder oxidante de $AgNO_3$ em solução. Realizaram-se amostras utilizando soluções "stock" preparadas no dia anterior do processo de crescimento e soluções frescas preparadas minutos antes da adição à solução do processo de crescimento. Os resultados obtidos após análise de ICP indicaram que as amostras têxteis utilizando soluções frescas apresentam uma maior quantidade de prata nas fibras.

Para estes dois procedimentos testaram-se apenas amostras de 100% lã. Após o crescimento das AgNP nas amostras de lã, verificou-se uma alteração na cor inicial do tecido, tal como apresentado na figura 3.20. A alteração de branco para castanho serviu para provar que a reação tinha ocorrido. Testaram-se diferentes concentrações de $AgNO_3$ e $ButNH_2$ (variando entre 1mM e 5 mM) nestas amostras, mantendo a razão entre concentrações de 1:1 e verificou-se que aumentando a concentração, a quantidade de AgNP formadas é maior. Visualmente esta conclusão verificou-se pela alteração de cor das amostras de lã de amarela para castanho escuro (figura 3.20).

Porém, conclui-se também que a utilização de 5mM de $AgNO_3$ e $ButNH_2$ é excessiva pois a cor da solução altera-se de incolor para amarela o que indica a formação de AgNP em solução além da formação de AgNP na superfície das amostras de lã, escurecendo-as em demasia (Fig. 3.20d)).

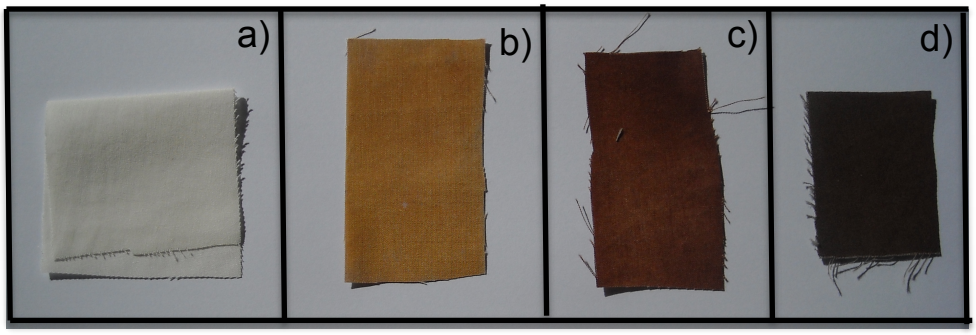



Figura 3.20 – Fotografia das amostras testadas representando o aumento de concentração testado. a) amostra sem tratamento, b) com 1mM $AgNO_3$:$ButNH_2$, c) com 2mM $AgNO_3$:$ButNH_2$ e d) com 5mM $AgNO_3$:$ButNH_2$.

Analisou-se também a solução final e verificou-se que os valores para as concentrações de reagentes iniciais de 1 mM e 2 mM são inferiores ao limite de detecção do ICP para Ag (0,7ppm). Para a solução aquosa correspondente a 5mM, obtém-se um valor de ICP de 0,5mg Ag por mL de solução, o que corresponde a cerca de 10% da quantidade de prata presente na solução inicial.

Variando o solvente entre água e etanol utilizando a razão 1:1 $AgNO_3$:$ButNH_2$ com concentrações de 1mM, verificou-se que os valores obtidos de ICP apresentados na figura 3.21, são superiores para o procedimento 2 em água (1,387 mg Ag/g de lã) do que o correspondente em etanol (0,867 mg Ag/g de lã).

| Solvente | mg de Ag por g de lã |
|---|---|
| Água | 1,387 |
| Etanol | 0,867 |

Figura 3.21 - Tabela comparativa dos valores de quantidades de prata (ICP) nas amostras de tecido, utilizando o procedimento 2 e água e etanol como solvente para a razão 1:1 $AgNO_3$:$ButNH_2$ com concentrações de 1mM.

Optou-se por estabilizar a temperatura da solução antes da adição dos reagentes e manteve-se a concentração de 1mM para testar a variação da adição de $AgNO_3$ e $ButNH_2$ aplicando-se os procedimentos 3 e 4. De acordo com o descrito no procedimento 3, ocorre a adição de $AgNO_3$ após 30 minutos a 45ºC enquanto no procedimento 4 a primeira adição é a de $ButNH_2$ após 30 minutos a 45ºC. Em ambos os casos testaram-se amostras têxteis de lã e de algodão e os 2 solventes referidos anteriormente.

Comparando as amostras têxteis dos procedimentos 3 e 4, verificou-se que a adição de $ButNH_2$ inicial é favorável à adição de $AgNO_3$ inicial para ambos os solventes. Os resultados obtidos por ICP para uma concentração de 1mM de ambas as soluções (razão 1:1) utilizando água como solvente indicaram um valor de 0,9 mg Ag/g de lã para a adição de $AgNO_3$ inicial e de 2,1 mg Ag / g de lã para a adição de $ButNH_2$ inicial enquanto que para o solvente etanol obtiveram-se valores mais baixos quando comparados com os valores obtidos para a utilização de água como solvente. Estes valores estão apresentados na figura 3.22.

| | mg Ag por g de lã | |
|---|---|---|
| Solvente | Procedimento 3 | Procedimento 4 |
| Água | 0,9 | 2,1 |
| Etanol | 0,8 | 1,8 |

Figura 3.22 - Tabela comparativa dos valores de quantidades de prata (ICP) nas amostras de tecido, utilizando os procedimentos 3 e 4 e água e etanol como solvente para a razão 1:1 $AgNO_3$:$ButNH_2$ com concentrações de 1mM.

No procedimento relativo à adição de $AgNO_3$ inicial, verificou-se a formação de AgNP em solução quando se adicionou o agente redutor. Este facto diminuiu a quantidade de AgNP formadas na superfície das fibras de lã.

A adição inicial do agente redutor é favorável, permitindo que a $ButNH_2$ reaja com os grupos funcionais existentes à superfície das amostras têxteis favorecendo a formação de AgNP.

Definiu-se assim o procedimento 4 como o procedimento ideal para o crescimento de AgNP em amostras têxteis, utilizando-se assim este procedimento para o estudo da variação das razões de concentração entre $AgNO_3$ e $ButNH_2$ em amostras de lã e de algodão.

Para testar as diferentes razões molares $AgNO_3$:$ButNH_2$, manteve-se constante a concentração de $AgNO_3$ (1mM) e variou-se a concentração de $ButNH_2$. Como a $ButNH_2$ é um redutor fraco, aumentando a sua concentração em solução pode aumentar a redução de prata formando-se uma maior quantidade de AgNP na superfície das amostras têxteis.

Para as amostras de 100% algodão, de acordo com os resultados apresentados na figura 3.23, verificou-se que o crescimento de AgNP na superfície das fibras de algodão é favorecido quando se utiliza água como solvente em vez de etanol.

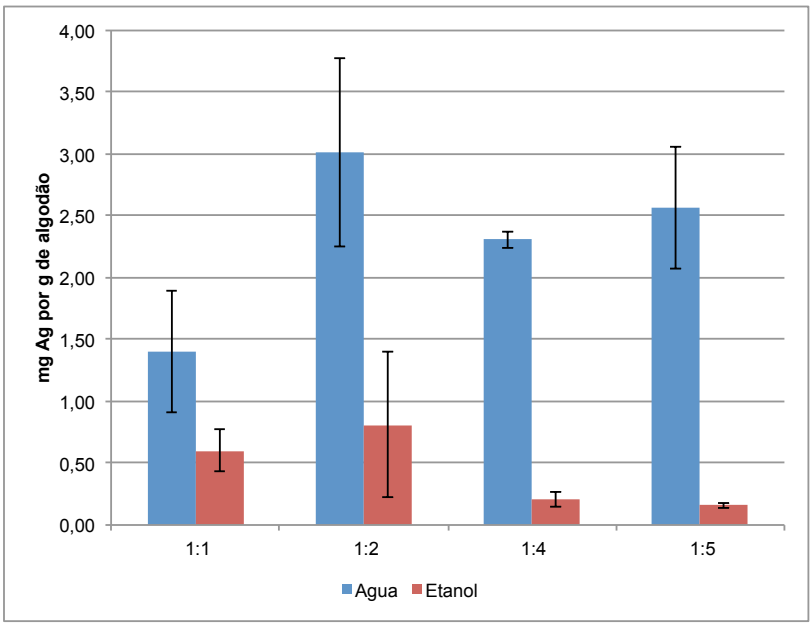



Figura 3.23 – Resultados da análise de ICP para as amostras de algodão e diferentes razões molares de $AgNO_3$:$ButNH_2$ obtidas utilizando água ou etanol como solventes.

No caso da utilização de etanol como solvente, a quantidade de prata depositada nas fibras de algodão diminui com o aumento da concentração de $ButNH_2$ enquanto que utilizando água, a quantidade de AgNP mantem valores superiores a 2,00 mg de Ag por g de algodão. A quantidade de prata existente nas amostras sintetizadas em água apresenta um máximo para a razão 1:2 de 3,00 mg de Ag por g de algodão. Uma vez que foi com a razão de 1:2 que se obteve um valor máximo de prata depositada, considerou-se esta razão como a razão molar de $AgNO_3$:$ButNH_2$ otimizada para o crescimento de AgNP nas amostras de algodão. Por análise de SEM da amostra de algodão na razão 1:2, verificou-se que a superfície das fibras estava recobertas por nanopartículas de prata. (figura 3.24)

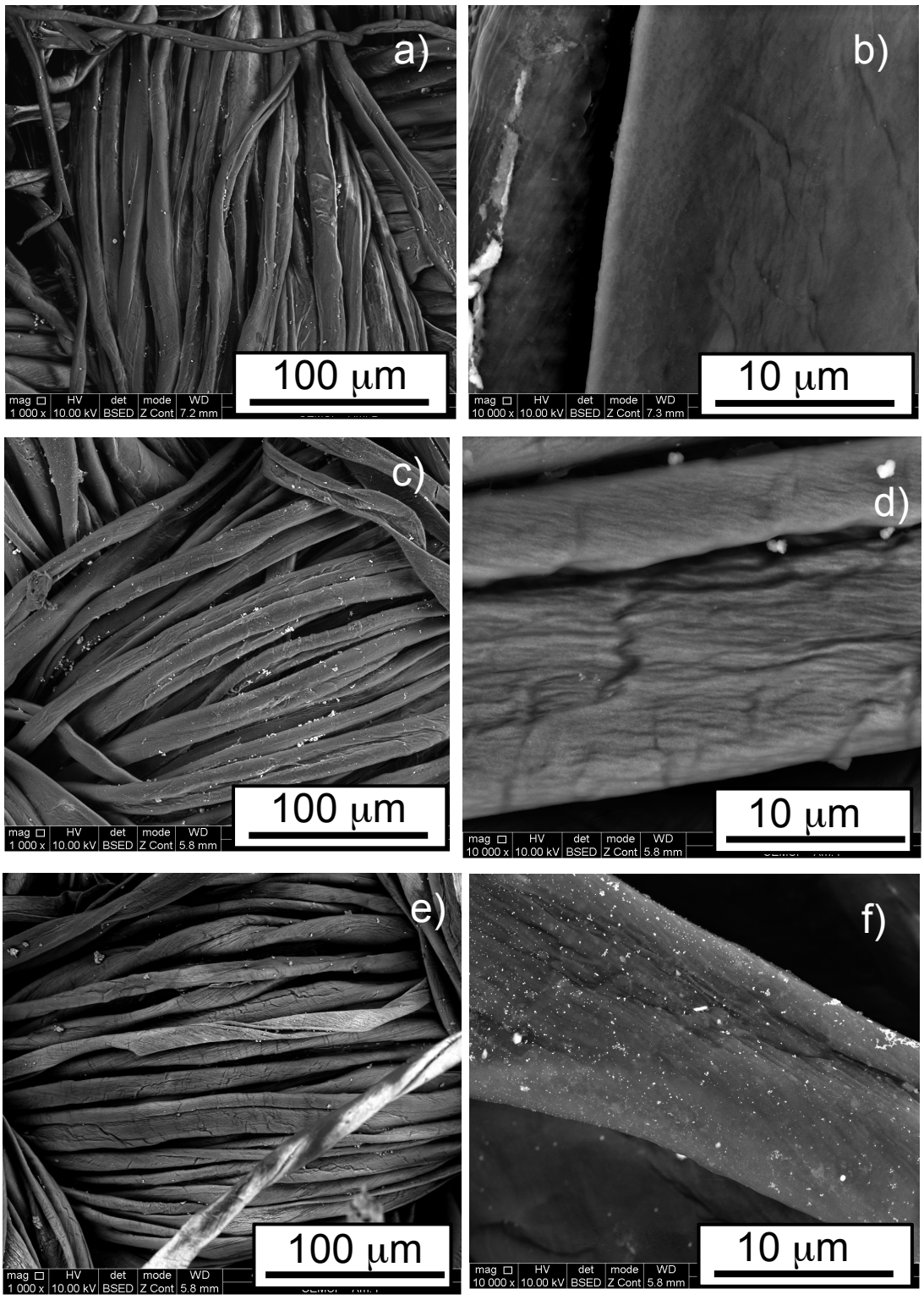



Figura 3.24 – Microfotografias das amostras de algodão controlo (a; b), utilizando etanol (c; d) e água (e; f) como solvente para uma razão molar 1:2 $AgNO_3$:$ButNH_2$.

Comparando as imagens apresentadas, podemos verificar que quando utilizamos etanol como solvente, a presença de AgNP nas fibras de algodão é discreta, existindo em pouca quantidade. Quando se utiliza água como solvente, verifica-se a existência de um maior número de AgNP depositadas nas fibras.

Efetuou-se o mesmo estudo para amostras de 100% lã e verificou-se, de acordo com o gráfico apresentado na figura 3.25, que utilizando água como solvente, a quantidade de AgNP existente nas fibras de lã apresenta um crescimento gradual à medida que se aumenta a razão molar de $ButNH_2$ relativamente a $AgNO_3$. O valor máximo é obtido para a razão 1:5 e corresponde a 4,10 mg de Ag por g de lã.

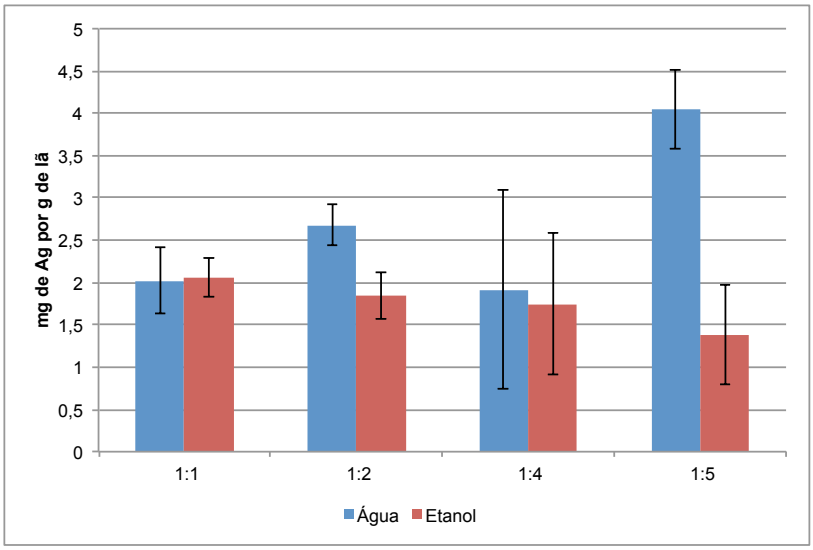



Figura 3.25 – Resultados da análise de ICP para as amostras de lã e diferentes razões molares de $AgNO_3$:$ButNH_2$ obtidas utilizando água ou etanol como solventes.

Para os resultados obtidos utilizando etanol como solvente, podemos verificar que a quantidade de AgNP depositada nas amostras de lã é superior à quantidade de AgNP depositadas para as amostras de algodão, concluir que, comparando ambos os gráficos (3.23 e 3.25) e utilizando etanol como solvente, a quantidade de AgNP existentes nas fibras de lã é superior.

Observando as imagens de SEM (figura 3.26), verificou-se que existem AgNP verificou-se que existem AgNPs depositadas e dispersas na superfície das fibras de lã, sendo uma maior quantidade observada na imagem 3.26f, referente a utilização de água como solvente.

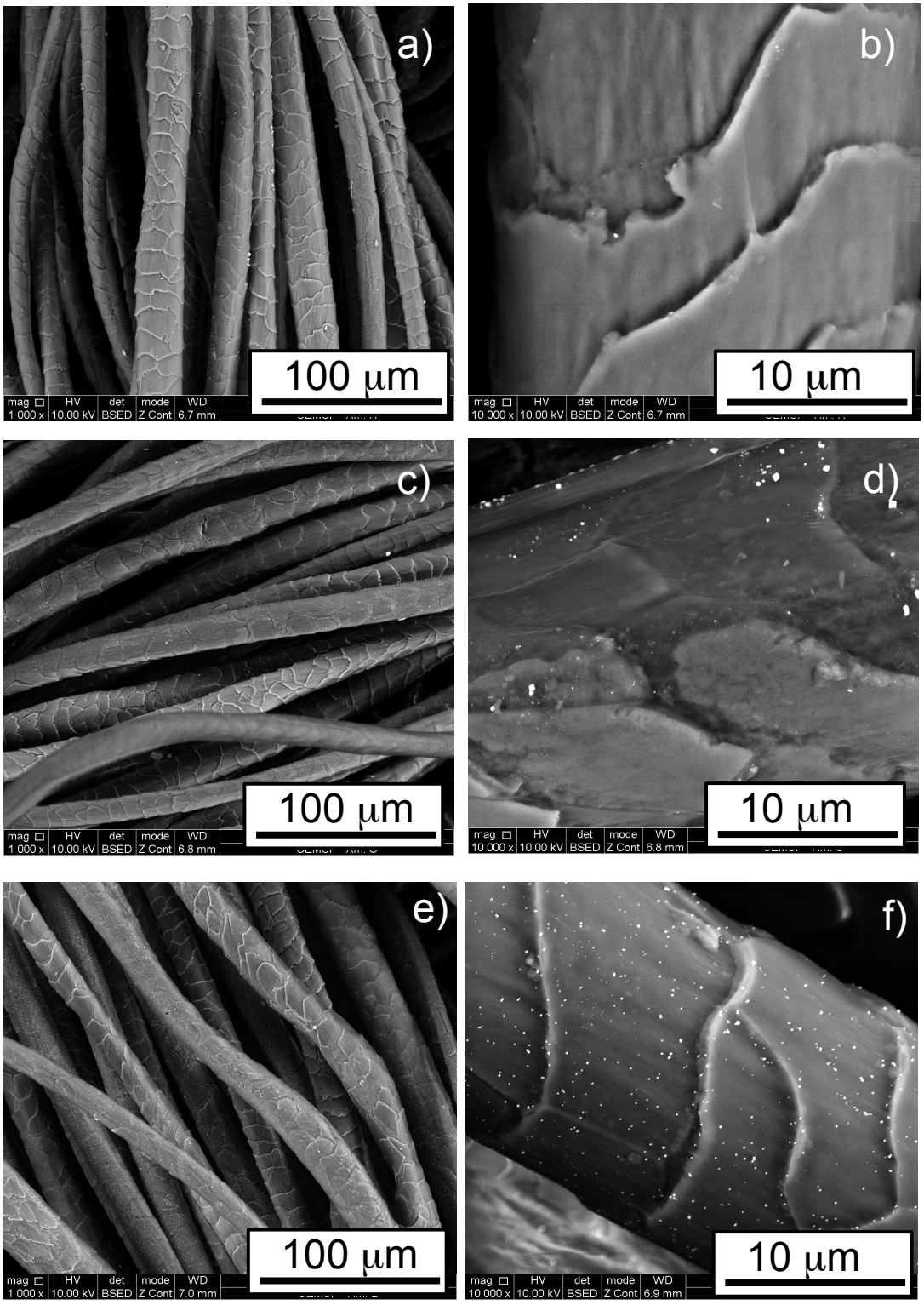



Figura 3.26 – Microfotografias das amostras de lã a) controlo, b) utilizando etanol como solvente e c) utilizando água como solvente na razão 1:4 $AgNO_3$:$ButNH_2$.

### 3.3.7 – Deposição de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenossulfonato (PEDOT:PSS) em amostras têxteis

De acordo com o procedimento descrito, verificou-se que a deposição PEDOT:PSS nas amostras de 100% algodão não é uniforme. A camada de PEDOT:PSS formada apresenta uma textura plastificada que não se verifica em amostras de 55:45 PES:Wo testadas anteriormente pela Mestre Helena Domingos no CENIMAT, Departamento de Ciências dos Materiais, FCT/UNL. Este facto permite admitir que o PEDOT:PSS se deposita apenas na superfície da amostra não sendo absorvido pelas fibras de algodão. Este facto pode ser observado na figura 3.27 em que se verifica que a amostra correspondente ao algodão (b) tem mais brilho do que a amostra de 55:45 PES:Wo.

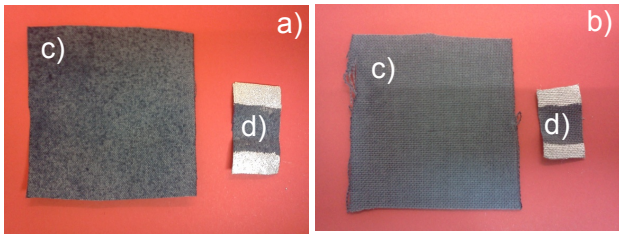



Figura 3.27 - Amostras de a) 55:45 PES:Wo e b) 100%Co após a deposição de PEDOT:PSS. Estão representadas as amostras para medição de escudo eletromagnético (c) e amostras para medição de Rs (d).

Os resultados obtidos para a medição de resistência de superfície (Rs) para os diferentes métodos de secagem encontram-se apresentados na tabela da figura 3.28 assim como o valor calculado e esperado para o escudo eletromagnético (SEt). Este valor foi obtido de acordo com as equações apresentadas na secção 1.2.5.2 do capitulo 1 e representa o valor experimental que se deve obter na análise de escudo eletromagnético pelo método ATSM 4935 descrito no sub-capítulo 3.2.6.

| | Solvente | Rs (Ω/sq) | SEt (dB) | %SE |
|---|---|---|---|---|
| Método 1 | DMSO | 9,9 | 26,04 | 99,8 |
| | EtGlicol | 6,3 | 28,80 | 99,9 |
| Método 2 | DMSO | 8,1 | 27,70 | 99,8 |
| | EtGlicol | 6,1 | 30,08 | 99,9 |
| Método 3 | DMSO | 4,4 | 32,84 | 99,9 |
| | EtGlicol | 2,7 | 37,00 | 100 |

Figura 3.28 – Tabela referente aos resultados de Rs, escudo eletromagnético teórico (SEt) e percentagem de escudo eletromagnético para os métodos de secagem propostos.

Observando os resultados apresentados na figura 3.28, podemos concluir que o método 3 (secagem na placa de Petri) apresenta resultados superiores, para ambos os dopantes utilizados. Porém, este método tem a desvantagem de ter uma deposição de PEDOT:PSS apenas uniforme no lado superior da amostra. O lado inferior que fica em contacto com o vidro da placa de Petri tem

espaços sem formação de camada de polímero condutor dopado. Problemas semelhantes surgiram durante o procedimento do método 2 (secagem horizontal no estendal) em que a camada inferior ficava marcada com a rede utilizada, criando falhas na deposição do PEDOT:PSS. Em relação ao método 1 (secagem vertical) verificou-se que a parte inferior da amostra acumulava uma maior quantidade de PEDOT:PSS que a parte superior da amostra. Todos este factores podem conduzir a valores errados de Rs.

Na figura 3.29 encontram-se representados os valores descritos na figura 3.28 para os três métodos testados para as amostras de PEDOT:PSS dopado com DMSO. Verifica-se que estes três métodos se encontram perto dos 30dB, correspondente a 99,9% de proteção contra radiação eletromagnética.

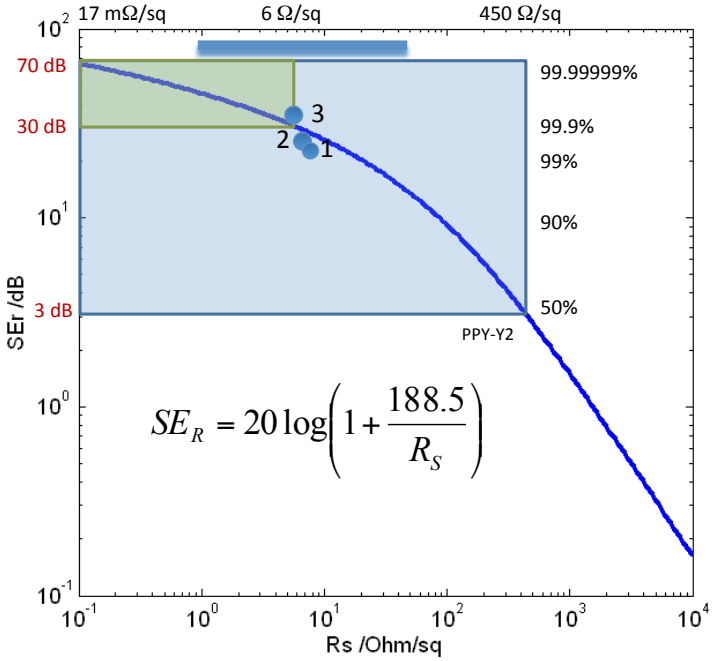



Figura 3.29 – Gráfico representativo dos valores da tabela da figura 3.28, representado o valor de Rs *versus* $SE_t$. A azul estão representados os valores obtidos pelo método 1, 2 e 3 para as amostras de PEDOT:PSS dopadas com DMSO. Os valores obtidos para as amostras de PEDOT:PSS dopadas com etilenoglicol ficam sobrepostas com estes resultados, não sendo por esse motivo apresentados no gráfico.

As amostras foram analisadas por SEM, verificando-se que à superfície da amostra de algodão se formou uma camada uniforme que une todas as fibras. Por observação da figura 3.30, podemos assumir que o PEDOT:PSS não se deposita entre as fibras, mantendo-se à superfície da amostra têxtil de algodão.

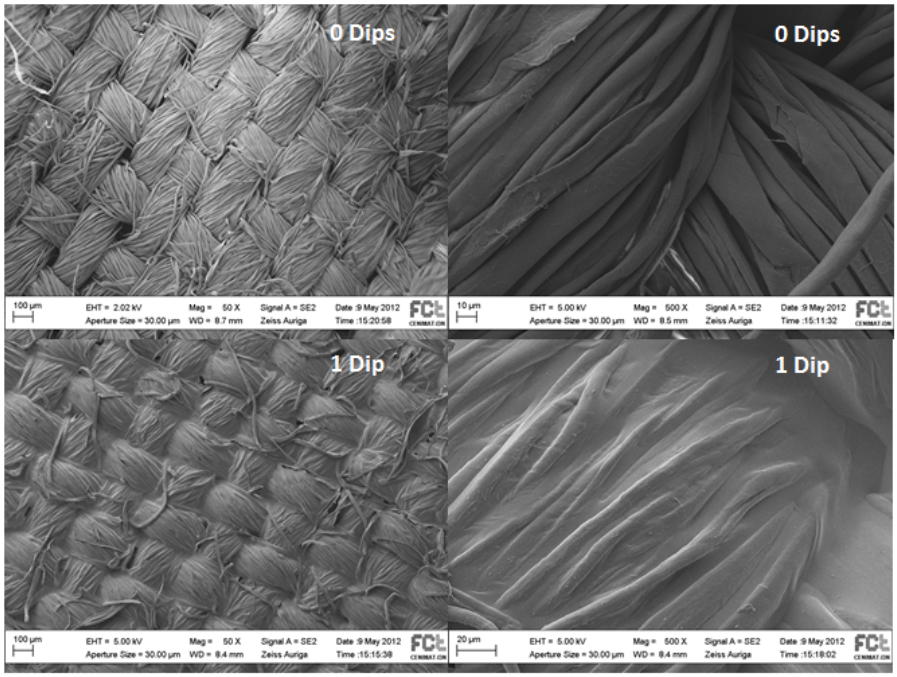



Figura 3.30 – Microfotografias de amostra de algodão antes (0 dips) e após a deposição de PEDOT:PSS dopado com DMSO (1dip). Estas amostras foram produzidas pelo método 1 e gentilmente cedidas pela Mestre Helena Domingos.

Para a medição do escudo eletromagnético destas amostras, seguiu-se o procedimento descrito no sub-capítulo 3.2.6. Os resultados obtidos estão representados na figura 3.31 e referem-se às amostras de PEDOT:PSS dopadas com DMSO.

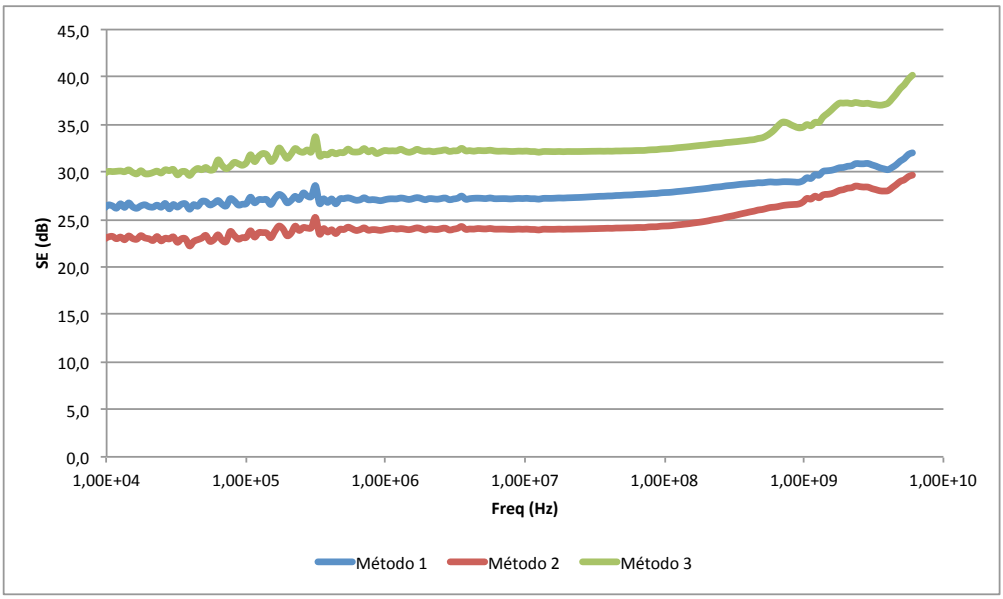



Figura 3.31 – gráfico representativo do escudo eletromagnético efetivo nas amostras de algodão utilizando PEDOT:PSS dopado com DMSO.

De acordo com o gráfico apresentado na figura 3.31, podemos verificar que os resultados teóricos correspondem aos resultados obtidos experimentalmente. O método de secagem permitiu obter os valores mais elevados de SEt, apesar dos valores obtidos para os restantes métodos ter demonstrado resultados aceitáveis, na ordem dos 20 – 25 dB que corresponde a 99,5% - 99,8% SEt. Assim, o método 3 apresenta uma atenuação de sinal para baixas frequências entre 30 – 35 dB, correspondente a 99,9% SEt. Este valor está concordante com o valor de SEt obtido, mas devia ser constante para todas as frequências. Verifica-se que existe ruído a baixas frequências e que a altas frequências o valor aumenta e torna-se irregular. Existem justificações para este comportamento, tais como uma descalibração no aparelho de medição ou o facto de a célula utilizada não estar completamente imobilizada e qualquer movimento alterar o contacto entre ambas as partes da célula, alterando o valor de medição. A frequências elevadas a instabilidade do sinal é maior, provocando o aumento verificado no gráfico da figura 3.31. Tal como já foi referido, a irregularidade da deposição do PEDOT:PSS nas amostras também altera estes valores.

Para as amostras de PEDOT:PSS dopado com EtGlicol, os resultados estão apresentados na figura 3.32.

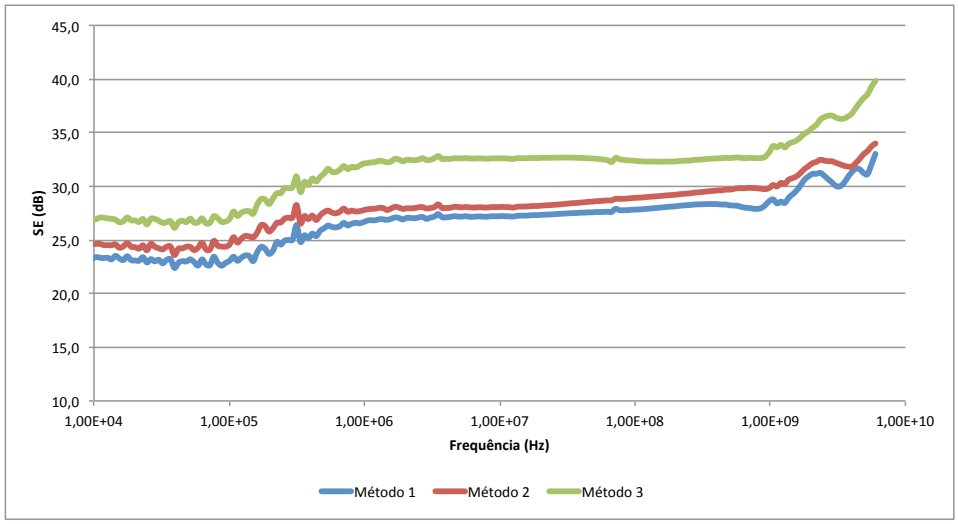



Figura 3.32 – Gráfico representativo do escudo eletromagnético efetivo nas amostras de algodão utilizando PEDOT:PSS dopado com EtGlicol.

Para as amostras de PEDOT:PSS dopadas com EtGlicol, os valores obtidos para o escudo eletromagnético efetivo são menores do que os valores esperados por determinação SEt. Porém verifica-se que o método 3 continua a ser o melhor método de secagem. Tal como nas amostras de PEDOT:PSS dopadas com DMSO, verificaram-se os mesmos problemas de secagem de PEDOT:PSS na amostra. As falhas de recobrimento na superfície das amostras têxteis do PEDOT:PSS podem ter alterado os valores obtidos. Verificou-se que o aparelho de medição é sensível a pequenas alterações de movimento no meio exterior, podem ocorrer alterações no sinal transmitido à amostras têxtil, alterando o valor final da medição de escudo eletromagnético efetivo.

### 3.4 – Conclusões

De acordo com o trabalho efetuado para a modificação de superfícies têxteis com o objectivo de obter um escudo protetor de radiação electromagnética, utilizaram-se várias estratégias diferentes desde a utilização de AgNP para optimizar os custos inerentes à produção de amostras têxteis com efeito de escudo protetor contra REM até à utilização de polímeros condutores, sendo esta última estratégia a que obteve melhores resultados.

A tentativa de utilizar AgNP previamente sintetizadas para depositar diretamente nas fibras têxteis não resultou em tecidos condutores. Era esperado que as AgNP se ligassem fortemente às fibras têxteis e em quantidades elevadas, criando um caminho condutor de modo a se obter o efeito protetor de REM desejado. Porém, verificou-se que as AgNP não se ligavam às fibras têxteis. As tentativas de melhorar esta ligação, tais como a funcionalização das AgNP e funcionalização das fibras têxteis não melhoraram este resultado.

Uma nova estratégia foi desenvolvida, crescendo AgNP diretamente nas fibras. Assim, desenvolveu-se um método em que as AgNP cresciam nas fibras por meio de uma reação química utilizando um redutor fraco. Verificou-se, por SEM, a existência de AgNP nas superfícies das fibras. Estas AgNP eram esféricas e encontravam-se distribuídas por toda a fibra têxtil. Porém, verificou-se que as AgNP não se encontravam ligadas entre si, sendo insuficiente para formar uma camada contínua. Esta camada contínua é necessária para se obter amostras condutoras. Os testes de Rs efetuados a estas amostras não indicaram condutividade. Assim, este método revelou-se como um bom método para o crescimento de AgNP nas fibras têxteis mas não para a produção de amostras têxteis condutoras. Este método poderá ser aplicado para outros fins, como por exemplo, para obter amostras têxteis antibacterianas.

A última estratégia desenvolvida utilizando AgNP refere-se a um método de deposição direta utilizando citrato como redutor. Neste método, adaptou-se a síntese de AgNP pelo método do citrato, variando concentrações, mas mantendo a amostra têxtil no frasco reacional. Verificou-se que toda a prata existente em solução se deposita na superfície da amostra têxtil. Por SEM, verificou-se que se formam AgNP na superfície e que estas AgNP estão ligadas entre si. No segundo passo deste método, recobrimento, verificou-se que a amostra têxtil final apresenta um valor de Rs de 6,0 Ω/sq. Estas amostras não puderam ser analisadas para medição do valor real de escudo protetor pois verifica-se que existe libertação de partículas de prata da amostra têxtil. Este facto altera os valores obtidos e descalibra o aparelho utilizado para esta medição.

A utilização de PEDOT:PSS, um polímero condutor, foi a estratégia final desenvolvida para se obter amostras têxteis condutoras para efeito de escudo eletromagnético. Na experiência efetuada utilizaram-se dois compostos para aumentar a eficiência deste polímero. Após aplicação nas amostras têxteis, verificou-se que o PEDOT:PSS altera a cor inicial da amostra têxtil, tornando-a preta/azul escura e brilhante. Esta coloração é uma desvantagem para a aplicação desta técnica a amostras industriais utilizadas como vestuário. Porém pode ser utilizada em amostras têxteis onde o aspecto do produto final não seja relevante como em forros de aparelhos, por exemplo. Os resultados obtidos permitiram obter um elevado valor de escudo protetor de radiação eletromagnética com valores entre os 25 e 37dB.

Como conclusão geral podemos afirmar que, dentro das vias testadas, a utilização de um polímero condutor, PEDOT:PSS se afigura como a estratégia mais adequada para se obterem amostras têxteis modificadas para proteção de radiação eletromagnética. Apesar das AgNP serem um produto mais acessível economicamente, não se verificou a eficiência necessária nos métodos estudados e desenvolvidos uma vez que as amostras obtidas não protegem de radiação eletromagnética. O excessivo preço do PEDOT:PSS é uma das desvantagens para a utilização deste produto industrialmente, não se tendo por isso verificado até ao momento qualquer desenvolvimento da Devan Chemicals - Portugal nesta área.

**3.5 – Bibliografia**


1 - Clayton, P.R.; *Introduction to Electromagnetic Compatibility*, 1ª edição, **1992,** Wiley, New York

2 – Geetha, S., Kumar, K.K.S., Rao, C.R.K., Vijayan, M.; Trivedi, D.C.; *EMI Shielding : Methods and Materials — A Review,* Polymer, **2009**, 112, 2073-2086 2009

3 - Chung, D.D.L. *Materials for Electromagnetic Interference Shielding,* Journal of Materials Engineering and Performance, **2000**, 9, 350-354

4 – Violett, J.L.N., White, D.R.J., Violett, M.F., *Electromagnetic compatibility handbook*, Van Nostrand Reinhold Company, **1987**, New York.

5 - Wilson, P.F.; Ma, M.T.; Adams, J.W.; *Techniques for measuring the electro- magnetic shielding effectiveness of materials I. Far-field source simulation,* IEEE Transactions Electromagnetic Compatibility, **1988**, 30, 239–250.

6 - Wilson, P.F.; Ma, M.T.; *Techniques for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of materials. II. Near-field source simulation*, IEEE Transactions Electromagnetic Compatibility, **1988**, 30, 251–259

7 - Simon, R.M.; Stutz, D.; *Test methods for shielding materials*, EMC Technology, **1983**, 2, 39 – 48

8 - Miyasaka, K.; *Mechanism of electrical conduction in electrically conductive filler-polymer composites*, International Polymer Science Technology, **1986**, 13, 41–48

9 – Panhuis, M.; *Carbon nanotubes: enhancing the polymer building blocks for intelligent materials*, Journal of Materials Chemistry, **2006**, 16, 3598–3605

10 - Ramon, S.; *Metalloplastics: high conductivity materials*, Polymer News, **1982**, 8, 134

11 – Matilla, H.R., *Intelligent textiles and clothing, The Textile institute*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England

12 -Tokuno, T.; Nogi, M.; Jiu, J.; Suganuma, K.; *Hybrid transparent electrodes of silver nanowires and carbon nanotubes: a low-temperature solution process*, Nanoscale Research Letters **2012**, 7:281

13 - Panhuis, M.; *Carbon nanotubes: enhancing the polymer building blocks for intelligent materials*, Journal of Materials Chemistry, **2006**, 16, 3598–3605

14 - Oliveira, M.; Castro, E. G.; Canestraro, C. D.; Zanchet, Z.; Ugarte, D.; Roman, L. S.; Zarbin, J.G. *A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures*, The Journal of Physycal Chemistry B, **2006**, 110, 17063-17069

15 – Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; García-Ramos, J. V.; Morcillo, G.; *Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the raman enhancement factor*, Langmuir, **2001**, 17, 574-577

16 - Quaresma, P.; Soares, L.; Contar, L.; Miranda, A.; Osório, I.; Carvalho, P. A.; Franco, R.; Pereira, E., *Green photocatalytic synthesis of stable Au and Ag nanoparticles***,** *Green Chemistry*, **2009**, 11, 1889–1893

17- Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowiresof controllable aspect ratio*, Chemical Communications, **2001**, 617–618

18 – Miranda, A.; Malheiro, E.; Skiba, E.; Quaresma, P.; Carvalho, P.A.; Eaton, P.; Castro, B.; Shelnutt, J. A.; Pereira, E.; *One-pot synthesis of triangular gold nanoplates allowing broad and fine tuning of edge length*, Nanoscale, **2010**, 2, 2209-2216

19 –Miranda, A.; Malheiro, E.; Eaton, P.; Carvalho, P. A.; Castro, B.; Pereira, E.; *Synthesis of gold nanocubes in aqueous solution with remarkable shape-selectivity*, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2011**; 15: 441–448

20 – Molina, J.; Esteves, M. F.; Fernández, J.; Bonastre, J.; Cases, F.; *Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization,* European Polymer Journal, **2011**, 47, 2003–2015

21 – Kaynak, A.; Najar, S. S.; Foitzik, R. C.; *Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole,* Synthetic Metals, **2008**, 158,1–5

22 - Micusik, M.; Nedelcev, T.; Omastova, M.; Krupa, I.; Fedorko. P.; Chehimi, M. M.; *Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane,* Synthetic Metals, 2007, 157, 914–923

23 - L. A. A. Pettersson, O. Inganäs et al., *Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate),* Organic Electronics, **2002**, 3, 143-148.

24 – Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lövenich, W.; Merker, U.; Reuter. K.; *PEDOT, Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press Taylor & Francis Group, **2011**.

25 - Ding, Y.; Invernale, M. A.; Sotzing, G. A.; *Conductivity Trends of PEDOT-PSS Impregnated Fabric and the Effect of Conductivity on Electrochromic Textile*, Applied Materials and Interfaces, **2010**, 2 (6),1588–1593

26 - Mattana, G.; Cosseddu, P., *Organic electronics on natural cotton fibres*, Organic Electronics, **2011**, 12, 2033-2039

27 – Pettersson, L. A. A.; Ghosh, S.; Inganas, O.; *Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(4-styrenesulfonate)*, Organic Electronics, **2002**, 3, 143–148

28 - J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier; *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold,* Discussions of the Faraday Society, **1951**, 11, 55 - 75

29 – Osório, I.; Igreja, R.; Franco, R.; Cortez, J.; *Incorporation of silver nanoparticles on textile materials by an aqueous procedure*, Materials Letters, **2012**, 75, 200–203

30 – Lee, H. Y.; Park, H.K.; Lee, Y. M.; Kim, K.; Park, S. B.; *A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications*, Chemical Communications, **2007**, 2959–2961

# CAPÍTULO 4:
# CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

## 4 – Considerações finais e perspectivas futuras

De acordo com os objectivos propostos inicialmente neste projeto, obtiveram-se amostras têxteis com as características pretendidas, nomeadamente, por utilização de tratamentos baseados na aplicação de nanopartículas à superfície dos tecidos. Foi assim possível obter tecidos com características super-hidrofóbicas, assim como amostras têxteis capazes de proteger contra radiação eletromagnética.

A nível de tecidos com características super-hidrofóbicas, obtiveram-se amostras com elevado valor de ângulo médio de contacto para uma gota depositada, sendo este valor de 154º para amostras tratadas com ZnONP. O processo de síntese de ZnONP foi adaptado do método utilizado por Xu et al, alterando o solvente de etanol para água, o que originou ZnONP com razão de aspeto superior às ZnONP sintetizadas em etanol. Esta alteração de comprimento de ZnONP permitiu eliminar o processo de crescimento de ZnONP descrito por estes autores para se obter as estruturas necessárias à superfície da amostras têxtil. A conjugação deste factor com a utilização do polímero hidrofóbico DTMS, permitiu desenvolver um processo simples de fabricação de amostras têxteis e que suportam gotas com elevado ângulo de contacto. A maior dificuldade em relação à utilização de polímeros hidrofóbicos deve-se à sua aplicação nas amostras têxteis. O facto de, na síntese desenvolvida, se necessitar de 24h para a formação da SAM de polímero implica que industrialmente as amostras têxteis de grandes dimensões se encontrem em repouso. Este factor revelou-se uma dificuldade durante a aplicação do processo final de alteração de superfícies têxteis a amostras industriais uma vez que é economicamente inviável manter amostras têxteis industriais tanto tempo num armazém para desenvolvimento de um processo.

Comparando com as amostras têxteis de Teflon® existentes no mercado, o ângulo médio de contacto de gotas depositadas é idêntico (156º para uma amostra de Teflon® testada), verificando-se que o Teflon® após o processo de lavagem, apresenta um ângulo médio de contacto para gotas depositadas de 160º. Uma das grandes vantagens em substituir ZnONP por Teflon® está relacionada com a libertação de CFC para a atmosfera provocada pela degradação do Teflon®. Porém, a capacidade de resistência ao processo de lavagem das amostras de Teflon® revela-se como uma vantagem face às amostras têxteis com ZnONP. De facto, após lavagem, o ângulo de contacto de uma gota depositada em amostras têxteis tratadas com ZnO NP diminui para 150º sendo este valor medido a tempo instantâneo. Quando se efetuam as medições durante 20 minutos, observou-se que este valore diminuiu para 145º. Comparando com as SiNP utilizadas em investigação científica, os valores obtidos de ângulo médio de contacto para gotas depositadas são semelhantes (155º para amostras de SiNP). A vantagem mais importante da utilização de SiNP deve-se à síntese já estar desenvolvida para grandes escalas à comercialização e utilização industrial destas nanopartículas.

O desenvolvimento de um produto em teste, $H_2O$repel pela Devan Chemicals-Portugal, com base no conhecimento adquirido ao longo deste projeto, indica uma procura a nível industrial para soluções têxteis super-hidrofóbicas. Apesar deste composto ainda não utilizar nanopartículas na sua base de funcionamento, revela-se de grande utilidade para aplicação em produtos do dia-a-dia.

Futuramente novas aplicações poderão ser obtidas utilizando o novo composto desenvolvido pela Devan-Portugal ou outro composto semelhante, tendo sempre em conta preocupações ambientais.

Para as amostras de escudo protetor contra radiação eletromagnética, seguiram-se duas estratégias diferentes: utilização de nanopartículas e utilização de polímeros condutores.

No caso da utilização de nanopartículas, optou-se por AgNP, já que estas nanopartículas estão bem estudadas, com vários processos de síntese e funcionalização já bem desenvolvidos. A deposição direta destas nanopartículas nas amostras têxteis não ocorreu como esperado, sendo o método alterado para o crescimento de AgNP diretamente em fibras têxteis. As AgNP não se ligaram diretamente às amostras têxteis em quantidades suficientes para tornar a amostra condutora. Era esperado obter as AgNP depositadas em todas as fibras de modo contínuo e ligadas entre si para favorecer a condução eletromagnética.

Desenvolvido um método de crescimento de AgNP em meio aquoso, verificou-se que as AgNP depositadas nas fibras não existiam em concentração suficiente para recobrir todas as fibras da amostra têxtil, não permitindo assim a condução eletromagnética. Verificou-se que estas amostras não possuem capacidade de proteger contra radiação eletromagnética. Uma nova estratégia de redução química de prata diretamente em solução, mantendo a amostra têxtil na solução ao longo deste processo, permitiu que as fibras têxteis ficassem recobertas de AgNP na sua totalidade. As amostras obtidas por este método apresentam uma resistência de superfície que indicativa de boas propriedades condutoras. Porém, a libertação de depósitos de prata ao manusear estas amostras, não permitiu testar o efeito de escudo protetor, dado que esses depósitos libertados iriam alterar os valores obtidos e descalibrar o aparelho de medição. Uma alternativa viável para deposição de AgNP em fibras têxteis relaciona-se com a utilização de fibras têxteis condutoras juntamente com fibras têxteis não condutoras, isto é, poder-se-ia obter fibras têxteis condutoras que, misturadas com outro tipo de fibras têxteis não condutoras, formassem uma amostra têxtil com um valor suficiente alto de atenuação a radiação eletromagnética que permitisse a formação de um escudo protetor.

No caso da utilização de polímeros condutores, utilizou-se o PEDOT:PSS dopado para recobrir as amostras têxteis. Este polímero condutor é extremamente dispendioso, dificultando a sua utilização industrialmente, em processos de larga escala. Porém, os resultados obtidos para escudo contra radiação eletromagnética são interessantes e comparáveis a produtos comerciais com fibras de aço inseridas no tecido, obtendo-se uma atenuação perto dos 30dB. Este valor corresponde a 99% de proteção contra radiação eletromagnética, competindo com as amostras têxteis existentes no mercado. A segunda grande desvantagem deste polímero está relacionada com a cor escura final que as amostras têxteis adquirem, permitindo utilizar em amostras onde o aspeto estético não seja importante ou não esteja diretamente visível, como por exemplo em forros.

Uma alternativa à utilização de polímeros condutores é a utilização de nanotubos de carbono. Hoje em dia, os nanotubos de carbono já se encontram bem estudados no meio académico, com síntese e propriedades conhecidas. O facto de serem economicamente mais acessíveis, poderá ser um bom motivo para se aplicar industrialmente a amostras têxteis. A utilização deste tipo de

estruturas já é conhecida a nível de amostras têxteis térmicas, sendo utilizadas em estofos de automóveis para se obter um aquecimento/arrefecimento rápido. Assim os esforços de investigação futuros nesta área devem ser direcionados para a utilização deste tipo de estruturas em processos industriais. A nível da utilização de polímeros condutores ou da aplicação de nanopartículas seria interessante prosseguir os estudos aqui iniciados com o objectivo de obter novos produtos finais com capacidade de comercialização de produtos acessíveis com capacidade de proteção contra radiação eletromagnética.

# ANEXOS

**Anexo I -** Ficha técnica do produto desenvolvido pela Devan Chemicals - Portugal, designado como $H_2O$repel.

# $H_2O$ REPEL

Durable
Fluorocarbon-free
Technology

$H_2O$ repel

## DURABLE WATER REPELLENT

With an depth knowledge of surface tension technologies, Devan has developed a novel super-hydrophobic finish for textiles. Inspired by nature, we have engineered a **durable water repellent finish free of fluorocarbon**. Unlike fluorine based products, the application does not require high curing temperature whereby the aspect of delicate textiles will be maintained.



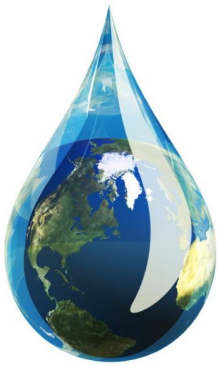
## EXAMPLE OF RESULTS

| Substrate | Spray test | | Air permeability | ALR | SA | Contact angle |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 W | 20 W | | | | |
| Pure PES | 100 | 100 | Not affected | 4 | 9 | 140 – 150° |
| Pure CO | 100 | 90 | Not affected | 4 | 11 | 140 – 150° |
| Blend CO / PES | 100 | 80 | Not affected | 4 | 11 | 140 – 150° |

*Spray test (AATCC 22)*
*ALR - Aqueous liquid repellent (AATCC 193)*
*SA - Sliding angle*

## APPLICATIONS

Outdoor, Apparel, Workwear, Sportwear, Footwear, Upholstery, Matresses ticking and protectors,…



## ADVANTAGES

– Fluorine free
– Formaldehyde free
– Permanent to washing
– Low curing needed
– Luxurious hand
– Good repellent performance after washes without tumble drying or ironing

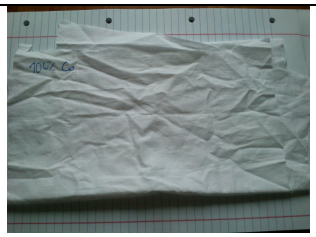
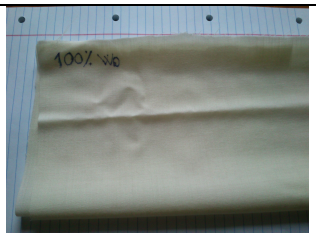
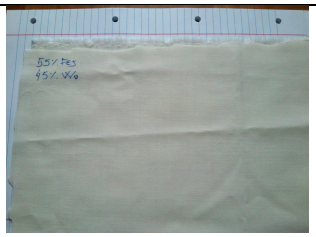
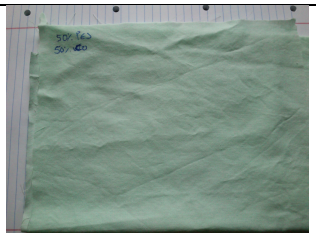
BRINGING TEXTILES TO LIFE www.devan.net

chemicals devan

© Devan Chemicals NV 2014 - Rev: 30/06/14

O $H_2O$repel um composto livre de CFC e de formaldeído que pode ser aplicado a qualquer tipo de tecido. Pode ser utilizado para tecidos exteriores ou vestuário variado como roupa de desporto, por exemplo. Tem diversas vantagens como a baixa temperatura de cura necessária (no caso do Teflon®, esta temperatura é elevada) e não ser removido com os processos de lavagem.

**Anexo II -** Tabela de amostras têxteis fornecidas pela Devan Chemicals - Portugal para a utilização neste projeto.

| | | | |
|---|---|---|---|
| |  |  |  |
| Composição | 100% algodão (Co) | 100% lã (Wo) | 100% poliéster (PES) |
| |  |  |  |
| Composição | 40% PES: 60% Wo | 55% PES: 45% Wo | 60% PES: 40% Wo |
| |  |  | |
| Composição | 65% PES: 35% Co | 50% PES: 50% Co | |

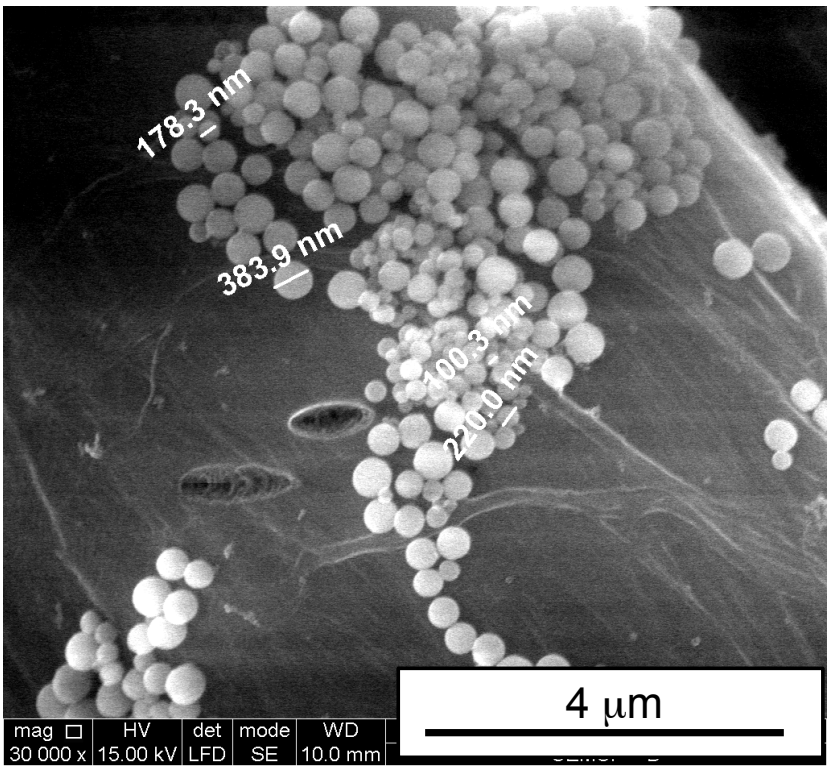
**Anexo III**

Tabela representativa do ângulo médio de contacto para amostras de tecido após aplicação de diferentes quantidades de SiNP

| % m SiNP: m algodão | m SiNP /mg | Ângulo médio de contacto /° |
|---|---|---|
| 5% | 10 | 150 ± 7,34 |
| 10% | 20 | 161 ± 8,78 |
| 20% | 40 | 159 ± 3,78 |
| 30% | 60 | 158 ± 6,15 |
| 40% | 80 | 158 ± 2,33 |
| 50% | 100 | 163 ± 2,35 |
| 60% | 120 | 162 ± 3,65 |
| 70% | 140 | 163 ± 2,83 |
| 80% | 160 | 161 ± 2,61 |
| 90% | 180 | 164 ± 1,87 |
| 100% | 200 | 150 ± 7,34 |

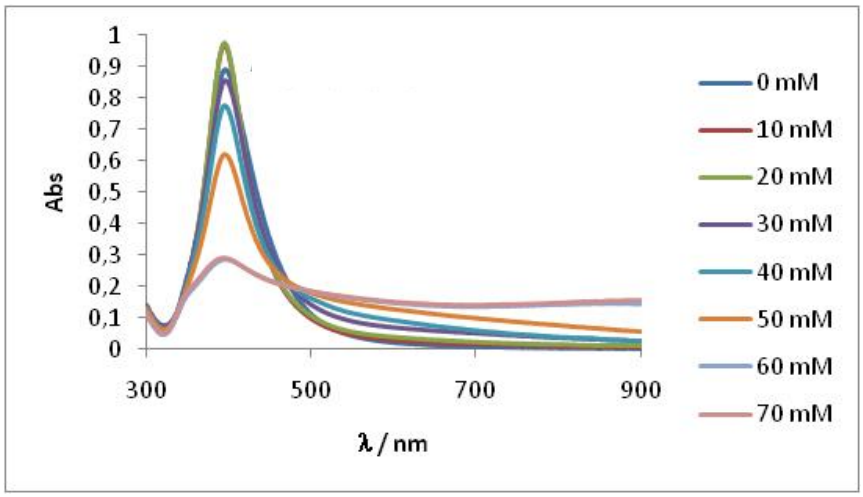
**Anexo IV**

Microfotografias de SEM de SiNP com elevada dispersão de tamanhos, de acordo com o procedimento de síntese descrito por Stöber.



**Anexo V -** Gráficos correspondentes aos espectros UV-vis da agregação de AgNP sintetizadas pelo método de $NaBH_4$ variando a concentração de NaCl e representação da razão de agregação das AgNP na presença de NaCL.

Representação gráfica dos espectros de UV-vis para agregação de AgNP variando a concentração de NaCl.




Representação esquemática da razão Agregado (653nm)/Não agregado (395nm). Os valores utilizados são obtidos a partir dos gráfico representados anteriormente para dois comprimentos de onda: 395nm que corresponde ao máximo de absorvância antes da adição de NaCl e 653 nm que corresponde à forma agregada das AgNP. No eixo dos xx está representada a concentração de NaCl adicionada à solução e nos eixos dos yy os valores obtidos para cada concentração a 395nm e 653nm.

