

**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Inês Martins Boticas

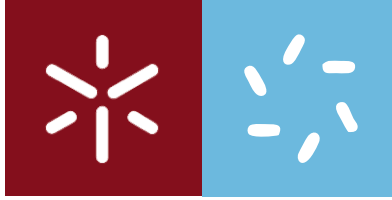
**Desenvolvimento de métodos para a  
caracterização de materiais termocrómicos**

Inês Boticas **Desenvolvimento de métodos para a caracterização de materiais termocrómicos**

UMinho | 2018

outubro de 2018





**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Inês Martins Boticas

**Desenvolvimento de métodos para  
a caracterização de materiais  
termocrómicos**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da  
**Mestre Maria João Braz Lopes**

e da  
**Professora Doutora Susana Paula Graça da Costa**

## DECLARAÇÃO

**Nome:** Inês Martins Boticas

**Endereço eletrónico:** inesboticasmail.com

**Número do Bilhete de Identidade/Cartão Cidadão:** 15000816 3 ZY7

**Título da dissertação:** Desenvolvimento de métodos para a caracterização de materiais termocrómicos

**Orientadores:** Mestre Maria João Braz Lopes

Professor Doutora Susana Paula Graça da Costa

**Ano de conclusão:** 2018

**Designação do Mestrado:** Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho, 24/10/2018

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Inês Martins Boticas*

## AGRADECIMENTOS

Terminada esta fase, finda também o meu percurso como estudante e como tal, gostaria de expressar toda a minha gratidão para com as pessoas e instituição que me acompanharam até à minha última etapa académica.

Primeiramente, à Mestre Maria João Lopes que logo desde cedo me permitiu crescer como aprendiz de investigadora, pela orientação, apoio, disponibilidade e ensinamentos dados ao longo de todo este ano.

À professora Doutora Susana Paula Graça da Costa, do departamento de química da Universidade do Minho, pelos ensinamentos não só este ano, mas ao longo destes 5 anos que passei nesta instituição. Pela disponibilidade, simpatia e acompanhamento neste ano decisivo na minha vida académica.

Ao CeNTI pela oportunidade que me foi dada de trabalhar nas melhores condições possíveis, para a realização do meu trabalho, pelos aparelhos disponibilizados e infraestruturas.

Aos meus colegas e amigos estagiários Rui, Inês, Joana, Diana, Rita, Gabriela, Cristina, Pedro e Ricardo pelas horas de descontração e boa disposição até nos dias menos bons. Pela ajuda quando assim o precisei e apoio que foi sem dúvida fundamental. Ao David, pelo apoio e conhecimento dado, não só a nível científico, mas também a nível pessoal e profissional.

Aos meus pais e irmãos, por nunca me deixarem desistir e por me apoiarem neste longo e atribulado caminho e, mais do que tudo, por tornarem possível esta concretização.

Ao Bruno, pelas horas a ouvir-me falar das minhas frustrações sem nunca mostrar cansaço, por tentar sempre que me abstraísse das coisas menos boas do dia a dia e por acreditar todos os dias no meu sucesso.

Aos meus amigos, que são o meu maior abrigo. Em especial à Catarina, que para além de me ouvir e ajudar todos os dias durante o estágio teve também de o fazer fora e nunca me deixou ir abaixo. À Beatriz, que ainda que longe nunca deixou de me dar o maior apoio e alegria sempre! Às duas, por caminharem a meu lado sempre e por todos os momentos partilhados nestes últimos 5 anos.

Por último, quero agradecer à Universidade do Minho que me acolheu em 2013 e me acompanhou ao longo de todo o meu percurso académico, permitindo-me a conclusão deste segundo grau de nível superior.

A todos um muito obrigado, de coração!



## RESUMO

Atualmente, os materiais têxteis são muito utilizados em aplicações de elevado desempenho em áreas da saúde, proteção e bem-estar, área automóvel e aeroespacial e têxtil-lar. Desenvolvimentos recentes no ramo da nanotecnologia contribuíram para uma fusão de áreas, como a ciência da cor com propriedades térmicas, surgindo o termocromismo. Os materiais termocrômicos são uma classe de materiais inteligentes, que perante um estímulo térmico alteram as suas propriedades óticas de forma reversível, percebidas como uma mudança de cor.

O objetivo deste projeto focou-se no desenvolvimento de métodos para a avaliação de desempenho termocrômico de substratos têxteis 100% algodão funcionalizados com pigmentos termocrômicos microencapsulados por técnicas de incorporação baseadas em esgotamento e foulardagem.

Os substratos funcionalizados foram sujeitos a uma lavagem redutiva com o intuito de eliminar os excessos de pigmento presentes na superfície do têxtil. Utilizando estas soluções de lavagem foi possível relacionar a absorvância destas com a refletância dos substratos funcionalizados. Posteriormente às lavagens de eliminação de excessos, duas das réplicas foram expostas à luz solar e sujeitas a lavagens mecânicas, de modo a avaliar a solidez da cor dos substratos obtidos. A caracterização dos substratos, antes e após os ensaios de solidez da cor, foi realizada através de espectros de refletância na zona do visível (400-700 nm), obtidos com recurso a um espectrofotómetro com esfera integradora. Estes espectros permitiram determinar componentes tricromáticos espectrais (X Y Z) utilizados para calcular as coordenadas  $L^*$  (luminosidade)  $a^*$  (+a indica vermelho e -a indica verde)  $b^*$  (+b indica amarelo e -b indica azul). As coordenadas  $L^*a^*b^*$  permitiram estudar e quantificar as diferenças de cor ( $\Delta E$ ), quer em função dos diferentes pigmentos e respetivas técnicas de incorporação, quer em função da temperatura (T). Um outro parâmetro calculado foi a força colorística ( $K/s$ ), que permitiu avaliar a força da cor dos pigmentos consoante as técnicas de aplicação.

Pela análise dos resultados obtidos, verificou-se que todos os provetes funcionalizados apresentavam desempenho termocrômico reversível, mesmo quando expostos à luz solar e a lavagens mecânicas. No entanto, quanto maior a exposição dos têxteis, maior a sua perda de cor.

## PALAVRAS-CHAVE

Termocromismo, pigmentos termocrômicos, algodão, funcionalização, coordenadas de cor





## ABSTRACT

Nowadays, textile materials are widely used in high-performance applications in the areas of health, wellness, automotive and aerospace, and home textiles. Recent developments in the field of nanotechnology have contributed to a fusion of areas, like colour science with thermal properties, arising thermochromism. Thermochromic materials are a class of intelligent materials that, in the presence of a thermal stimulus, change their optical properties in a reversible way, resulting in a colour change.

The aim of this project was to develop methods for the thermochromic performance evaluation of textile substrates 100 % cotton functionalized with microencapsulated thermochromic pigments by incorporation techniques based on exhaustion and padding.

The functionalized substrates were subjected to a reductive wash in order to eliminate the excess of pigment present on the surface of the textile. Using these washing solutions it was possible to relate their absorbance to the reflectance of the functionalized substrates. After reductive washing, two of the replicates were exposed to sunlight and were subjected to mechanical washes, in order to evaluate the colour fastness of the substrates.

The characterization of the substrates, before and after the colour fastness tests, was carried out through reflection spectra in the visible area (400-700 nm), using a spectrophotometer equipped with an integrating sphere. These spectra allowed determine the spectral trichromatic values (X Y Z) used to calculate the colour coordinates  $L^*$  (lightness)  $a^*$  (+  $a^*$  indicates red and -  $a^*$  indicates green)  $b^*$  (+  $b^*$  indicates yellow and -  $b^*$  indicates blue). These coordinates  $L^*a^*b^*$  allowed the study and quantification of the colour differences ( $\Delta E$ ), depending on the different pigments and their incorporation techniques, as well as on the temperature (T). Another calculated parameter was the colour strength ( $K/s$ ), which allowed to evaluate the pigment colour strength according to the application techniques.

From the analysis of the results, it was found that the samples had reversible thermochromic performance, even when exposed to sunlight and mechanical washing. However, the longer the exposure time to these factors, the larger is the loss of colour for the exposed textiles.

## KEYWORDS

Thermochromism, thermochromic pigments, cotton, functionalization, colour coordinates



# ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras .....	xiii
Índice de Tabelas .....	xix
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xxi
1. Introdução .....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Empresa .....	1
1.3 Objetivo.....	2
1.4 Organização da dissertação .....	2
2. Estado da Arte .....	3
2.1 A tecnologia têxtil .....	3
2.2 A Cor .....	4
2.2.1 Sistema de determinação da cor.....	7
2.3 Cromismo .....	11
2.3.1 Termocromismo .....	11
2.3.1 Sistemas de medição da refletância de substratos com aquecimento/arrefecimento acoplado .....	17
2.4 Técnicas para a funcionalização de substratos têxteis .....	19
2.4.1 Incorporação .....	20
2.4.2 Revestimento.....	23
3. Experimental.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Caracterização preliminar dos pigmentos termocrômicos (TC).....	26
3.2.1 Análise de FTIR.....	26
3.2.2 Análise de TGA .....	27
3.2.3 Análise de DSC.....	27

3.2.4	Análise de SEM- EDS .....	29
3.3	Funcionalização dos substratos de base têxtil .....	30
3.3.1	Métodos para a incorporação de pigmentos termocrómicos e otimização de processos .....	30
3.4	Análise de desempenho dos substratos de base têxtil funcionalizados com pigmentos termocrómicos .....	36
3.4.1	Avaliação da solidez às lavagens preliminares dos substratos têxteis funcionalizados por espectroscopia de absorção UV-Vis .....	37
3.4.2	Solidez da cor dos substratos têxteis funcionalizados às lavagens com detergente . .....	38
3.4.3	Solidez da cor dos substratos têxteis à exposição solar .....	39
3.4.4	Estudo do desempenho termocrómico dos têxteis funcionalizados .....	39
3.4.5	Análise de SEM dos têxteis funcionalizados por foulardagem.....	42
4.	Resultados e Discussão .....	43
4.1	Caracterização preliminar dos pigmentos termocrómicos (TC) .....	43
4.1.1	Análise de FTIR.....	43
4.1.2	Análise de TGA .....	45
4.1.3	Análise de DSC.....	48
4.1.4	Análise de SEM-EDS .....	51
4.2	Funcionalização dos substratos de base têxtil .....	53
4.2.1	Métodos para a incorporação de pigmentos termocrómicos e otimização de processos .....	53
4.2.2	Métodos de revestimento para a funcionalização dos substratos de base têxtil - barra de Meyer e pistola pressurizada .....	62
4.3	Análise de desempenho dos substratos de base têxtil funcionalizados com os pigmentos termocrómicos .....	63
4.3.1	Avaliação da solidez às lavagens preliminares dos substratos têxteis funcionalizados por espectroscopia de absorção UV-Vis .....	63

4.3.2	Solidez da cor dos substratos têxteis funcionalizados às lavagens com detergente .....	67
4.3.3	Solidez da cor dos substratos têxteis à exposição solar .....	70
4.3.4	Estudo do desempenho termocrômico dos têxteis funcionalizados .....	73
4.3.5	Análise de SEM dos têxteis funcionalizados por foulardagem .....	77
5.	Conclusões .....	79
5.1	Síntese e Conclusões .....	79
5.2	Perspetivas Futuras .....	81
6.	Referências Bibliográficas .....	83
Anexos	.....	87
Anexo I	.....	87
Anexo II	.....	88
Anexo III	.....	89
Anexo IV	.....	91
Anexo V	.....	92



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Primeira experiência efetuada por Isaac Newton, sobre a origem da teoria das cores (adaptado de Orna, 2013). .....	5
Figura 2 Segunda experiência de Newton, denominada "Experimentum crucis" sobre a teoria das cores (adaptado de Orna, 2013). .....	6
Figura 3 Espectro Eletromagnético (adaptado de Gürses, 2016). .....	7
Figura 4 Absorção e reflexão da luz numa superfície (reproduzido com permissão da Society of Dyers and Colourists). .....	8
Figura 5 Diagrama de cromaticidade x, y CIE. (adaptado de Cukurel et al., 2012). .....	9
Figura 6 Representação gráfica dos eixos correspondentes às coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ segundo o sistema CIELab (adaptado de Fairchild, 2005). .....	10
Figura 7 Formas tautoméricas de uma base de Schiff, com rearranjo molecular quando ocorre uma variação da temperatura ( $\Delta T$ ) (adaptado de Bamfield & Hutchings, 2010). .....	12
Figura 8 Diferente conformação e formas conjugadas no composto poli[3-oligo(oxietileno)-4-metiltiofeno] (adaptado de Ibrahim, 2012). .....	13
Figura 9 Estrutura do cristal líquido em fase colestérica; direção da orientação molecular que altera de camada em camada (adaptado de Abdullah et al., 2010). .....	15
Figura 10 Esquema representativo de um pigmento termocrômico do tipo corante leuco entre a fase colorida (1) e a fase não colorida (2) (adaptado de Ecker & Pretsch, 2014). .....	16
Figura 11 Espectrofotômetro com esfera integradora, em combinação com um estado quente controlado .....	18
Figura 12 Refletância do TCP 1001 aplicado em poliéster preto (adaptado de M. Chowdhury et al., 2014). .....	19
Figura 13 Representação esquemática do tingimento de uma fibra têxtil (adaptado de Assis, 2012). .....	20
Figura 14 Diagrama ilustrativo da técnica de foulardagem, como um processo semi-contínuo..	21
Figura 15 Espectrofotômetro de FTIR, Perkin Elmer Spectrum 100, com acessório ATR Universal com cristal de diamante/ZnSe. ....	26
Figura 16 Pyris 1 TGA, da Perkin Elmer. ....	27
Figura 17 Diamond DSC, de compensação de potência, da Perkin Elmer com um controlador de temperatura ILP .....	28
Figura 18 Cápsula de alumínio com capacidade de 50 $\mu$ L, utilizada no DSC. ....	28

Figura 19 Fornos de aquecimento do DSC para colocação da amostra e da referência. ....	29
Figura 20 Equipamento denominado Foulard da Werner Mathis AG, onde foram realizados os ensaios de foulardagem para impregnação dos pigmentos termocrômicos no substrato de base têxtil, algodão cationizado. ....	34
Figura 21 Círculo das cores complementares. ....	37
Figura 22 Espectrofotômetro Uv-Vis Lambda 35 da Perkin Elmer. ....	37
Figura 23 Máquina de lavar utilizada para avaliar a solidez às lavagens mecânicas. ....	38
Figura 24 Método utilizado para expor as amostras à luz solar, colocadas numa cartolina preta com recortes de área 4x4 cm <sup>2</sup> . ....	39
Figura 25 Espectrofotômetro UV-Vis-NIRCary 5000 Series com esfera integradora acoplada de 150 mm. ....	40
Figura 26 Representação da montagem utilizada para controlar a temperatura recorrendo ao termopar Dataloger da Modular Signal Recorder, utilizando a placa de aquecimento acoplada extrinsecamente ao espectrofotômetro. ....	41
Figura 27 Esquema representativo do método utilizado para analisar o desempenho dos substratos funcionalizados com os pigmentos termocrômicos. Representam-se os dois modos: aquecimento e arrefecimento, sendo que para os pigmentos Orange, Dark Blue e Vermilion é utilizada a placa de aquecimento como estímulo e, para o pigmento Red é utilizado o saco de gelo. ....	41
Figura 28 Regiões características dos diferentes grupos funcionais e respetivos números de onda (adaptado de Pavia, Lampman, & Kriz, 2001). ....	43
Figura 29 Espectros de IV obtidos após análise de FTIR-ATR aos pigmentos em pó; a) Red 15 °C; b) Orange 33 °C; C) Dark Blue 65 °C e d) Dark Blue 31 °C. ....	44
Figura 30 Espectros de IV obtidos após análise de FTIR-ATR para o pigmento líquido Vermilion. ....	44
Figura 31 Curva de TGA referente ao pigmento Dark Blue 65 °C, após ciclo de aquecimento dos 22 aos 850 °C. A preto está evidenciada a perda de massa do pigmento e a vermelho a derivada da curva de perda de massa; a) Atmosfera de ar comprimido; b) Atmosfera de nitrogénio. ....	46
Figura 32 Curva de TGA referente ao pigmento Vermilion 27-33 °C, após ciclo de aquecimento numa atmosfera de ar comprimido. A preto está representada a perda de massa e a vermelho a derivada da curva de perda de massa. ....	47
Figura 33 Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o pigmento líquido Vermilion 27-33 °C, obtidos pela análise de DSC. ....	48



Figura 34 Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para a) Dark Blue 31 °C; b) Dark Blue 65 °C; c) Orange 33 °C e d) Red 15 °C, foram obtidos por análise de DSC. As curvas a preto representam o aquecimento e a vermelho o arrefecimento. ....	49
Figura 35 Termogramas obtidos após análise de DSC durante 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento nas condições referidas a cima, para o pigmento Dark Blue 31 °C, utilizando uma velocidade de varrimento de 10 °C/min. ....	50
Figura 36 Imagens formadas por um sinal de eletrões secundários dos pigmentos a) Dark Blue 31 °C e b) Dark Blue 65 °C, para uma ampliação de 5000X, tomando em consideração uma escala de 20 µm. ....	51
Figura 37 Imagem obtida a partir de um sinal de eletrões secundários, para uma ampliação de 5000X e uma escala de 20 µm. Esta imagem de microscopia eletrónica de varrimento corresponde ao pigmento em pó Red 15 °C. ....	52
Figura 38 Análise de EDS realizada para a amostra do pigmento Dark Blue 31 °C .....	53
Figura 39 Resultados obtidos após funcionalização do substrato 100 % algodão cationizado, com alterações nas condições experimentais mostradas na tabela III da secção experimental 3.3.1. Os provetes estão numerados conforme o ensaio de 1 a 9. ....	54
Figura 40 Resultados obtidos utilizando as condições referentes ao ensaio 9 (a) e respetiva réplica (b). ....	55
Figura 41 Comparação entre provetes obtidos após funcionalização com o pigmento Orange 33 °C, tendo em consideração as condições estipuladas na tabela V. ....	56
Figura 42 Algodão cationizado funcionalizado com o pigmento termocrómico Orange 33 °C, através da técnica de esgotamento sendo a) correspondente ao ensaio com 25% de pigmento em relação à solução (ows) e o b) correspondente ao ensaio com 25% de pigmento termocrómico em relação à fibra (owf). ....	58
Figura 43 Mudança de cor do substrato 100 % algodão cationizado, funcionalizado com o pigmento Red 15 °C, onde há um aumento do valor de K/s. ....	59
Figura 44 Resultados obtidos referentes à funcionalização dos provetes 100 % algodão recorrendo às técnicas de pulverização por pistola pressurizada e de revestimento por barra de Meyer; a1) frente sujeita à pulverização; a2) parte de trás do têxtil a1); b) têxtil colorido através da técnica revestimento por barra de Meyer.....	63

Figura 45 Espectros de absorvância das soluções de lavagem a quente (vermelho) e espectros de refletância do respetivo provete funcionalizado por esgotamento (preto). a) Pigmento Dark Blue 31; b) Pigmento Red 15; c) Pigmento Vermilion 27-33; d) Pigmento Orange 33. ....	64
Figura 46 Espectros de absorvância das soluções de lavagem a quente (vermelho) e espectros de refletância do respetivo provete funcionalizado por foulardagem (preto). a) Dark Blue 31 C1 (6,7 g); b) Dark Blue 31 C2 (6,7 g); c) Dark Blue 31 C1 (25 g); d) Vermilion 27-33 C2; e) Vermilion 27-33 C1; f) Red 15 C2. ....	66
Figura 47 Força colorística (K/s) dos provetes funcionalizados pelas técnicas de esgotamento e foulardagem, após cada ciclo de lavagem para um total de 5 ciclos. ....	68
Figura 48 Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) em relação ao controlo A (substrato têxtil sem funcionalização) e os provetes funcionalizados, pelas técnicas de esgotamento e foulardagem, durante 5 ciclos de lavagem. ....	69
Figura 49 Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) em relação aos provetes funcionalizados, pelas técnicas de esgotamento e foulardagem, sem lavagem (controlo B) e os provetes funcionalizados após cada ciclo de lavagem, num total de 5 ciclos. ....	69
Figura 50 Força colorística (K/s) dos provetes funcionalizados pelas técnicas de esgotamento e foulardagem: antes, após 48h e após 72 h de exposição solar. ....	71
Figura 51 Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) dos provetes expostos à luz solar: antes e após 48 h de exposição (Controlo B – 48 h); antes e após 72 h de exposição (Controlo B – 72 h) e ainda entre as 48 e as 72 h de exposição solar (48 h – 72 h). ....	72
Figura 52 Diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) em relação ao controlo B (proвете funcionalizado sem exposição solar) e os provetes funcionalizados expostos à luz solar 48 e 72 h e em relação aos provetes expostos 48 h e os provetes expostos 72 h. ....	73
Figura 53 Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes DB 31. a) funcionalizado por foulardagem, sem qualquer alteração; b) funcionalizado por foulardagem, após 72 h de exposição solar; c) funcionalizados por foulardagem após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) funcionalizados por esgotamento, sem qualquer alteração; e) funcionalizados por esgotamento após 72 h de exposição solar; f) funcionalizados por esgotamento após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente. ....	74

Figura 54 Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) calculadas para $\Delta E$ A (cinza escuro) correspondente ao controlo A e o $\Delta E$ B (cinza claro) correspondente ao controlo B. ....	76
Figura 55 Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), obtida utilizando um feixe de eletrões secundários para o provete funcionalizado sem qualquer parâmetro alterado. ....	77
Figura 56 Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), obtida utilizando um feixe de eletrões secundários. Provetes funcionalizados com o pigmento DB 65 por foudardagem a) sujeito a exposição solar durante 72 h; b) sujeito a 5 ciclos de lavagem na máquina de lavar com detergente padrão. ....	78



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I Diferenças entre corantes e pigmentos (adaptado de Dyeing of Cotton and Polyester)...	5
Tabela II Compostos utilizados nos processos de funcionalização, com respetivo nome comercial e fornecedor .....	25
Tabela III Fórmulas utilizadas no estudo e otimização do processo de esgotamento. Por owf entende-se “on the weight of fabric”, o que significa “em relação ao peso do têxtil”. Desta forma, todas as percentagens referidas são calculadas em relação ao peso da fibra utilizada (Anexo I)(Pandey et al., 2018). .....	31
Tabela IV Parâmetros alterados durante dez ensaios, para ambas as fórmulas seguidas. Os sinais + e - significam com e sem utilização de agente dispersante, respetivamente. ....	32
Tabela V Ensaios por esgotamento realizados com algodão cationizado, para o pigmento termocrómico Orange 33 °C e respetivos parâmetros alterados nas amostras de 1 a 3. ....	33
Tabela VI Fórmulas utilizadas na preparação das soluções de incorporação por foulardagem, para funcionalização dos provetes têxteis, tendo em consideração o estado físico do pigmento. ....	35
Tabela VII Valores obtidos para a % de perda de massa obtidas para duas réplicas, utilizando uma atmosfera de ar comprimido. ....	47
Tabela VIII Valores referentes aos intervalos de temperatura dos pigmentos termocrómicos utilizados em estudo. Estes valores foram obtidos pela análise dos picos de aquecimento e arrefecimento obtidos após análise de DSC. ....	50
Tabela IX Valores obtidos das coordenadas CIELab e força colorística, para cada uma das amostras resultantes do ensaio de esgotamento utilizando o pigmento Orange 33 °C. Na coluna da cor obtida, estão apresentadas imagens reais dos têxteis obtidos após funcionalização. ....	55
Tabela X Valores obtidos das coordenadas CIELab e força colorística, para cada uma das amostras resultantes do segundo ensaio de esgotamento com o pigmento Orange 33 °C. Na coluna da cor obtida, estão apresentadas imagens reais dos têxteis obtido após funcionalização. ....	56
Tabela XI Resultados obtidos para as amostras têxteis aditivadas com o pigmento Orange 33 °C. Os ensaios 2 e 4 correspondem aos diferentes ensaios realizados, sendo um realizado tendo em conta o peso da fibra (owf) e outro o volume de água (ows), respetivamente. ....	57
Tabela XII Resultados obtidos para as amostras têxteis aditivadas por esgotamento, utilizando os restantes pigmentos termocrómicos. Os valores apresentados para estes têxteis foram obtidos tendo em conta o volume de solução utilizado. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente. ....	58

Tabela XIII Percentagens de Wet/Dry Pick – up para cada amostra e respetiva força colorística após lavagens preliminares redutivas. Os provetes identificados com * foram testados para 6,7 g de pigmento termocrómico.....	60
Tabela XIV Dados obtidos para os espetros de absorvância. Relação entre a cor absorvida e cor refletida.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

**ABS** - Acrilonitrila butadieno estireno

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

**CIE** – Comissão Internacional da iluminação (do francês *Commission Internationale l'Eclairage*)

**CITEVE** – Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário

**CO** – Algodão

**CO-CAT** – Algodão cationizado

**CTIC** - Centro Tecnológico da Indústria do Couro

**DSC** – Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês *Differential scanning calorimetry*)

**EBSD** – Difração de elétrons retrodifundidos (do inglês *Electron Backscatter Diffraction*)

**$\Delta E$**  – Diferença de cor

**ECE** – Detergente de referência de fosfato (do inglês *Phosphate Reference Detergent*)

**EDS** - Espectrómetro de energia dispersiva (do inglês *energy dispersive Spectrometer*)

**FTIR-ATR** – Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**IV** – Infravermelho

**$K/s$**  – Força colorística

**mL** – Mililitros

**min** - minutos

**nm** – Nanómetros

**NIR** - infravermelho próximo (do inglês *Near-infrared*)

**R** – Refletância

**rpm** – Rotações por minuto

**SEM**- Microscopia Eletrónica de Varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscope*)

**T** - Temperatura

**$T_a$**  – Temperatura de ativação

**$T_{amb}$**  – Temperatura ambiente

**t** - Tempo

**TC** – Termocrômico

**$T_a$**  - Transmitância

**TGA** – Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*)

**UV** – Ultravioleta

**UV-Vis-IV** – Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo

$\Delta T$  – Variação da temperatura

$v$  – Velocidade

$v_s$  – velocidade de varrimento

**Vis** – Visível

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda máximo



*“A melhor maneira de prever o futuro, é criá-lo”*  
- Peter Drucker



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Enquadramento

A cor é um elemento de extrema importância no nosso dia-a-dia, uma vez que se encontra presente nas mais variadas formas, aparecendo na natureza, em tudo o que nos rodeia e nos é visível. Esta característica apresenta-se como uma forte influência no conforto estético ou até mesmo na área da segurança. Com o gradual aumento do conhecimento sobre a ciência da colorimetria aplicada aos diferentes tipos de materiais (têxteis, polímeros, cerâmicas, tintas e revestimentos), surge uma interdisciplinaridade entre diversos campos de estudo, permitindo o aparecimento de conceitos como o termocromismo. O termocromismo, tal como o nome indica, consiste na capacidade de um material alterar as suas propriedades óticas e consequentemente a sua cor, perante um estímulo exterior, a temperatura. O presente trabalho visa o desenvolvimento de métodos espectroscópicos que permitam quantificar a cor de substratos de base têxtil funcionalizados com materiais termocrómicos, bem como monitorizar a evolução do espectro visível em função do aquecimento/arrefecimento destes substratos.

### 1.2 Empresa

O Centro Nanotecnologia, materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI) tem sede em Portugal, na cidade de Vila Nova de Famalicão, e tem como objetivo o impulsionamento do desenvolvimento de novos materiais, contribuindo com o produto ou a inovação desde a criação à funcionalização do mesmo. Foi fundado pelo Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal (CITEVE), Universidade do Minho, Universidade do Porto, Universidade de Aveiro e pelo Centro Tecnológico da Indústria do Couro (CTIC).

A oferta de serviços do CeNTI é bastante diversificada, tendo técnicos e investigadores nas mais diversas áreas da ciência, incluindo físicos, químicos e engenheiros eletrónicos/biológicos/materiais/químicos.

O conhecimento do CeNTI baseia-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, materiais/dispositivos inteligentes, revestimentos multifuncionais e, ainda, sistemas integrados de eletrónica orgânica, tendo sempre em vista a pesquisa e desenvolvimento ao nível internacional.

Assim, o CeNTI tem um papel fundamental no desenvolvimento de novos produtos e inovações, que permitam às indústrias crescerem e lançarem novos produtos para o mercado.

### 1.3 Objetivo

Nesta dissertação pretende-se explorar a incorporação de funcionalidades em substratos têxteis, como o algodão, recorrendo a pigmentos comerciais com propriedades termocrômicas. Pretende-se ainda, estudar a reação dos substratos funcionalizados em termos de variação de cor por aplicação de um estímulo externo, neste caso particular, a temperatura. Desta forma, os principais objetivos desta dissertação, passaram por:

- Selecionar pigmentos termocrômicos e substratos têxteis onde pudessem ser incorporados;
- Caracterizar os pigmentos termocrômicos e substratos têxteis selecionados;
- Desenvolver e otimizar metodologias de funcionalização dos pigmentos termocrômicos nos substratos têxteis selecionados;
- Desenvolver e otimizar metodologias de avaliação de desempenho dos substratos têxteis funcionalizados através da determinação de parâmetros relacionados com a cor, em função da temperatura.

### 1.4 Organização da dissertação

Esta dissertação é composta por 6 capítulos e 5 anexos, incluindo o capítulo atual referente ao enquadramento, apresentação da empresa e objetivo do estudo. No capítulo 2 é apresentado o estado da arte referente ao tema em questão, onde são apresentados fundamentos teóricos e métodos descritos na literatura para a funcionalização de substratos com materiais termocrômicos, utilizando diferentes técnicas. No capítulo 3 é apresentada a parte experimental utilizada durante todo o trabalho, tanto a nível de caracterização como de funcionalização do substrato utilizado, o algodão. No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos assim como a discussão dos mesmos. No capítulo 5 é realizada uma síntese e conclusão dos resultados discutidos anteriormente, onde são apresentadas também as perspectivas futuras. O capítulo 6 diz respeito às referências bibliográficas que fundamentam toda a dissertação.

Nos anexos são apresentados os cálculos realizados para a elaboração das fórmulas utilizadas, e ainda, outros resultados referentes à caracterização dos pigmentos, e análise de desempenho dos provetes têxteis funcionalizados com os pigmentos termocrômicos.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1 A tecnologia têxtil

A indústria têxtil europeia sofreu um grande declínio após o final da Segunda Guerra Mundial, provocado por níveis elevados de competição entre países com custos de mão de obra muito baixos. Trata-se de um problema competitivo onde o principal fator diferenciador é o custo.

Deste modo, a União Europeia (UE) reforçou a importância da necessidade de uma mudança de paradigma, introduzindo a Nova Plataforma de Tecnologia Têxtil, em 2004. Esta plataforma teve em vista a implementação da micro e nanotecnologia eletrônica em produtos têxteis, como uma das novas áreas de crescimento para a indústria têxtil (Noor-Evans, Peters, & Stingelin, 2012).

Os materiais têxteis são atualmente muito utilizados em aplicações técnicas de alto desempenho, começando pela área da saúde, proteção e bem-estar, área automóvel e aeroespacial, e de têxtil-lar. No sector do vestuário, o rápido progresso dos materiais de alto desempenho tem despertado um grande interesse na indústria do vestuário desportivo e de proteção. (Tang & Stylios, 2006). A inserção da mecânica nestes têxteis, é considerada a visão futurista que substitui as modificações químicas, físicas ou físico-químicas convencionais. Os princípios fundamentais da ciência têm vindo assim, cada vez mais, a ser empregues na fabricação de produtos têxteis inovadores (Mondal, 2008).

No mercado é possível encontrar diversos têxteis com diferentes funcionalidades, como por exemplo, com elevado isolamento térmico, propriedades antibacterianas, repelência à água e ao óleo, impermeabilidade, elevada respirabilidade, entre outras. Os têxteis funcionais de elevado desempenho devem cumprir requisitos técnicos, como a solidez da cor à luz e à lavagem, a resistência à fricção, ao calor, entre outros fatores externos (Joshi & Bhattacharyya, 2011). Existe, ainda, uma classe emergente de têxteis definida como têxteis inteligentes. Pela integração de funcionalidades na estrutura do têxtil, os têxteis inteligentes apresentam capacidade de responder a estímulos externos os quais podem ser provenientes de fontes mecânicas, térmicas, químicas, elétricas ou magnéticas (Coyle et al., 2007).

Ao longo dos últimos 150 anos, uma variada gama de corantes sintéticos foi introduzida industrialmente com o propósito de tingir diferentes fibras têxteis. Os corantes tradicionais, são requisitados para fornecer uma cor constante, previsível e reproduzível e, tanto quanto possível tecnicamente viável aos têxteis, de forma a obter uma cor permanente quando exposta a fatores

externos, como a luz e a lavagem. Qualquer variação na cor de um têxtil, como, por exemplo, quando exposto a uma mudança de temperatura ou à luz, seria normalmente considerado altamente indesejável, isto é, como um defeito (Christie, 2013).

Com o cruzamento da ciência, da tecnologia, dos materiais e da moda, novas parcerias multidisciplinares têm emergido como base para novas pesquisas sobre têxteis inteligentes. O impulso é enfatizado na micro e nanotecnologia, tendo em vista aplicações militares, médicas, espaciais e também aplicações mais gerais como a autolimpeza de roupas.

Determinados materiais apresentam a capacidade de alteração de cor em resposta a estímulos externos, e, por isso, produzem novos efeitos em tecidos e roupas (Periyasamy & Khanna, 2008). O uso de corantes com capacidade de mudança de cor é o impulso para a criação de muitos produtos responsivos e adaptativos (Chowdhury, Joshi, & Butola, 2014).

## 2.2 A Cor

A cor é percebida como o resultado da interação da luz com o olho humano. As propriedades físicas dos objetos podem influenciar a forma como a luz é absorvida, refletida e emitida, alterando assim a forma como o olho humano a interpreta. Uma substância química obtém a sua cor porque os elétrons que a constituem absorvem energia na forma de radiação e, conseqüentemente, tornam-se excitados. Deste modo, estes absorvem radiação de determinados comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e, por sua vez, o olho humano interpreta essa absorção de radiação como sendo uma cor (Daalen, 2015).

A cor é uma componente altamente significativa na vida cotidiana. Por exemplo, a percepção visual da cor é um dos principais sentidos, que permite distinguir o estado dos alimentos, e, ainda, adicionar riqueza e imediatismo a informações visuais complexas, tais como mapas e semáforos. É capaz de afetar o humor e, de influenciar a maneira como se interage com o meio envolvente. Ainda, domina a estética da moda, enquanto que o seu simbolismo permeia as belas artes (Christie, 2002; Hanson, 2012).

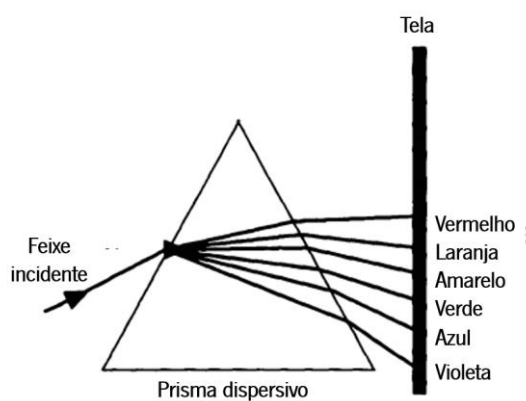
Os corantes e pigmentos são os materiais responsáveis pela adição de cor aos objetos que causam impacto no dia a dia dos seres humanos. A produção de corantes e pigmentos é a maior atividade comercial na química das cores, tendo sido produzidos no ano de 2007, aproximadamente, 1,5 milhões de toneladas métricas de corantes e pigmentos orgânicos (Periyasamy, 2014). As diferenças existentes entre ambos apresentam-se na Tabela I.

**Tabela I** Diferenças entre corantes e pigmentos (adaptado de *Dyeing of Cotton and Polyester*).

Corantes	Pigmentos
São solúveis em água, alguns diretamente e outros na presença de agentes auxiliares de solubilização	Não são solúveis em água
Têm atração específica para as fibras	Não possuem afinidade específica para nenhum tipo de fibra em particular
Constituídos por partículas mais pequenas que os pigmentos	Por norma, apresentam maior tamanho de partícula
Normalmente, todos os corantes são absorvidos nas fibras	Geralmente, aderem à superfície da fibra

A origem da cor pode surgir de várias formas, por emissão de uma fonte de luz, por processos de dispersão (a cor do céu, por exemplo, deve-se à dispersão de *Rayleigh*), por efeitos de dispersão de luz (ex.: a dispersão de um feixe de luz branca em cores, quando incidida num prisma) (Bourque, 2014).

No século XVII, *Isaac Newton*, permitiu que um raio estreito de luz solar passasse através de um prisma de vidro numa sala escura, e observou que a luz que emergia do lado oposto não era branca, mas sim uma série de cores, que variava entre o vermelho, o laranja, o amarelo, o verde, o azul e o violeta (Figura 1).



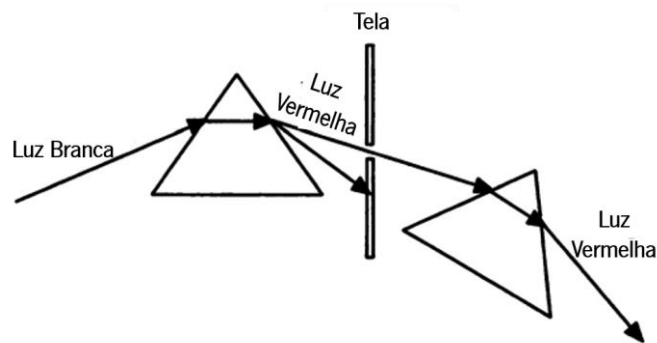
**Figura 1** Primeira experiência efetuada por *Isaac Newton*, sobre a origem da teoria das cores (adaptado de Orna, 2013).

A partir desta observação, *Newton* concluiu duas coisas: **1)** a luz solar consiste numa mistura de todas as cores observadas no espectro prismático (uma expressão que *Newton* adotou);

2) O prisma era capaz de dispersar luz branca nos seus constituintes coloridos, portanto a cor era uma propriedade da luz e não do prisma.

A variação observada do ângulo de refração das cores deve-se à natureza ondulatória da luz incidente. A luz é um tipo de energia conhecida como radiação eletromagnética (Orna, 1980).

Posto isto, começou a questionar-se que as cores obtidas por dispersão da luz solar sobre um prisma, consistiam numa mistura de cores. Assim, realizou uma nova experiência, onde permitiu que o espectro obtido passasse sobre uma tela com um buraco. Virou o prisma de maneira a que apenas a luz vermelha passasse no buraco e fez com que esta incidisse sobre um segundo prisma. *Newton* argumentou que se o vermelho fosse uma mistura de cores, então o segundo prisma dispersaria a luz vermelha da mesma forma que o primeiro dispersou a luz branca. Tal dispersão não se verificou, a cor vermelha parecia ser a mesma (Figura 2).



**Figura 2** Segunda experiência de Newton, denominada "Experimentum crucis" sobre a teoria das cores (adaptado de Orna, 2013).

Assim, concluiu que o vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta seriam as cores fundamentais detetadas pelo olho humano (Orna, 2013).

Quando se fala em luz, pensa-se apenas na luz que o olho humano pode detetar, como por exemplo a luz visível proveniente de uma lâmpada comum. No entanto, a luz que o olho humano é capaz de detetar trata-se de uma gama específica do espectro eletromagnético.

O espectro eletromagnético é constituído por diversos tipos de radiação tais como, as ondas rádio, a radiação micro-ondas, infravermelha (IV), visível (Vis), ultravioleta (UV), raios-X e raios gama ( $\gamma$ ) (Figura 3) (Oliveira & Santos, 2016).



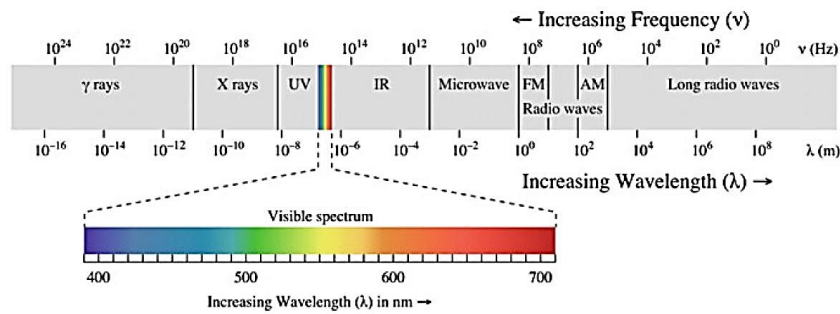


Figura 3 Espectro Eletromagnético (adaptado de Gürses, 2016).

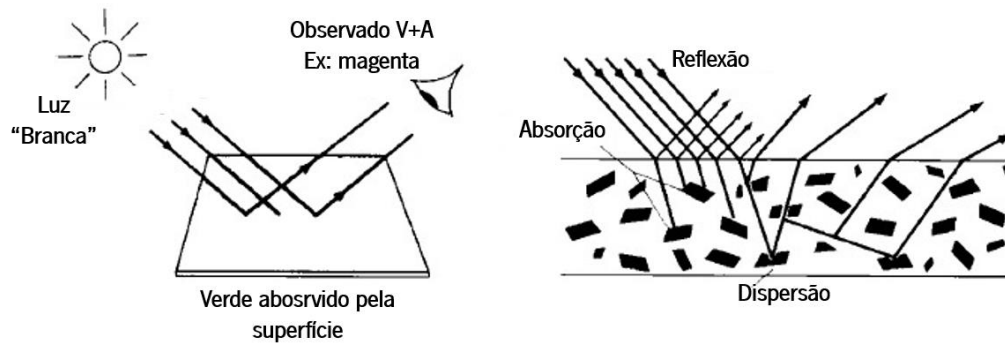
A luz visível corresponde à zona em destaque na Figura 3, com  $\lambda$  entre os 400-700 nm. A cor consiste na percepção desta zona do espectro quando captada pelo olho humano, relativamente aquilo que o rodeia (Gürses, 2016).

Qualquer alteração na cor dos objetos, independentemente da sua cor, pode facilmente ser detetada pelo olho humano ou através de instrumentos espectrofotométricos simples. Estas mudanças fornecem sinais visuais que permitem transmitir informações úteis ao seu observador (Bamfield & Hutchings, 2010). Para além disso, é ainda possível filtrar a luz que atinge o olho humano, através da absorção seletiva, como por exemplo, os óculos escuros que protegem contra os raios nocivos ultravioleta (Ibrahim, 2012).

### 2.2.1 Sistema de determinação da cor

Como referido anteriormente, o espectro correspondente à região do visível é constituído por regiões de  $\lambda$  específicos, detetados pelo olho humano. Para se proceder à especificação das cores, é fundamental a compreensão da lei da mistura destas, isto é, os processos pelos quais duas ou mais cores são combinadas para obter novas cores.

As cores primárias aditivas são o vermelho, o verde e o azul. A mistura de duas das cores primárias, na mesma proporção, dá origem a outra cor designada secundária. Por exemplo, o vermelho misturado com o azul dá origem ao magenta, o vermelho misturado com o verde dá origem ao amarelo, já o azul com o verde origina o ciano (Bamfield & Hutchings, 2010). A particularidade das cores primárias prende-se com o facto de não poderem ser obtidas pela mistura de outras cores, mas quando combinadas em proporções apropriadas, torna-se possível produzir novas cores (Christie, 2002). O processo de deteção de uma cor apresenta-se esquematizado na Figura 4.



**Figura 4** Absorção e reflexão da luz numa superfície (reproduzido com permissão da *Society of Dyers and Colourists*).

Quando a luz branca atinge uma superfície, é seletivamente absorvida pela superfície. No caso específico da Figura 4, o componente absorvido é correspondente à gama do espectro Vis responsável pela cor verde e, portanto, os componentes da luz visível não absorvidos, o vermelho e o azul, são refletidos e detetados pelo olho humano, que conseqüentemente interpreta a cor da superfície, que advém da junção do vermelho com o azul, ou seja, magenta. É possível observar o mesmo fenómeno para a combinação das restantes cores primárias (Bamfield & Hutchings, 2010). Quando as três cores primárias são misturadas é obtida a cor preta e caso estas cores sejam refletidas por uma superfície, é criada a cor branca (Christie, 2002).

### Sistema CIELab

Dependendo do observador a descrição da cor de um objeto poderá ser questionada e, portanto, subjetiva. Até se pode estar de acordo que um determinado objeto é da cor vermelha, mas que tom de vermelho? O vermelho pode ser descrito de diferentes formas, ou um vermelho rosa, ou um vermelho escuro, ou até mais ou menos brilhante, representando as diferenças culturais e sociais. Além disso, a aparência de uma cor pode mudar consoante as condições que a envolvem, como a iluminação e as cores do meio envolvente (Bamfield & Hutchings, 2010).

A colorimetria é a ciência e o conjunto de técnicas referentes à medição, avaliação e quantificação da cor, sendo a base fundamental para a especificação da aparência de cores, padronizada pela Comissão Internacional da iluminação (CIE) fundada em 1931 (Cukurel, Selcan, & Arts, 2012). Desta forma, e para que fosse possível caracterizar a cor, foi então desenvolvido um sistema padrão pela CIE, cujo objetivo passava por perceber como é que uma cor podia ser reproduzida através da mistura das três fontes de luz primária, vermelho, verde e azul. Estas são conhecidas como os valores tricromáticos da cor. No entanto, nem todas as cores eram abrangidas

por este sistema de luz primária, surgindo assim as primárias imaginárias - X, Y e Z. Ainda assim, este sistema era um pouco difícil de ser compreendido, devido à sua apresentação tridimensional. Como resposta a este problema, foi desenvolvido um sistema de duas dimensões a partir do sistema tricromático, dando origem ao diagrama de cromaticidade, representado na Figura 5 (Cukurel et al., 2012; Ibrahim, 2012).

A CIE estabeleceu várias distribuições de energia espectral, iluminantes passíveis de serem utilizadas na colorimetria. Estes incluem iluminantes A, C, D65, D50, F2, F8 e F11, sendo o D65 correspondente à luz solar e o iluminante comumente utilizado para detecção de cor (M Fairchild, 2005).

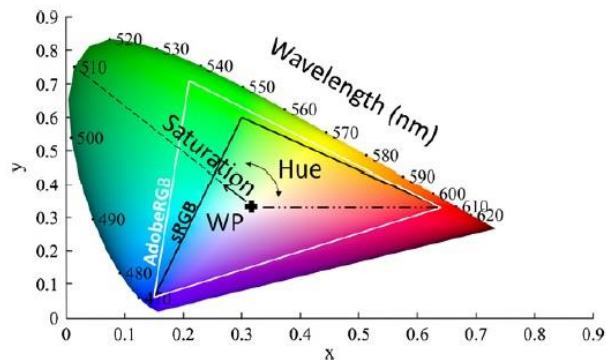
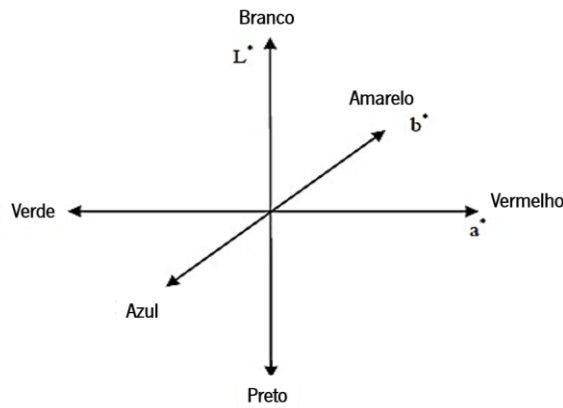


Figura 5 Diagrama de cromaticidade x, y CIE. (adaptado de Cukurel et al., 2012).

O sistema utilizado na indústria de corantes e pigmentos denomina-se de sistema CIE Lab. Este espaço de cores permite a especificação da cor e das suas diferenças pelo cálculo de três parâmetros, denominados de coordenadas de cor,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . A coordenada  $L^*$  é uma medida da luminosidade do objeto, variando entre 0 (preto perfeito) e 100 (branco perfeito); a coordenada  $a^*$  correlaciona o vermelho (+  $a^*$ ) com o verde (-  $a^*$ ) e a coordenada  $b^*$  o amarelo (+  $b^*$ ) com o azul (-  $b^*$ ), como se apresenta na Figura 6. Através destes parâmetros, é possível descrever e quantificar a cor de uma forma clara e universal (Bamfield & Hutchings, 2010).



**Figura 6** Representação gráfica dos eixos correspondentes às coordenadas de cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  segundo o sistema CIE Lab (adaptado de Fairchild, 2005).

Assim, a diferença de cor pode ser medida no espaço CIE Lab como a distância euclidiana entre as coordenadas de duas amostras  $a$  e  $b$ . Esta é expressa como  $\Delta E^*_{ab}$ , e pode ser calculada segundo a equação 1.

$$\Delta E^*_{ab} = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2} \quad (1)$$

Onde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  correspondem às diferenças entre as coordenadas da amostra e do padrão escolhido, ou entre duas amostras (Mark Fairchild, 2005).

A medida da cor baseia-se na razão entre a radiação totalmente absorvida ( $K$ ) e a radiação dispersa ( $s$ ) pelo substrato, definida pela equação de *Kubelka-Munk* (Equação 2), sendo comumente definida como força colorística ( $K/s$ ).

$$\frac{K}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

Onde  $R$  é a refletância medida segundo um determinado  $\lambda$ .

O valor de  $K/s$  é usualmente utilizado como a base para avaliar a acumulação de corantes e/ou pigmentos ou a variação da força de cor. A comparação da  $K/s$  pode ser realizada com base nos valores de  $K/s$ , no comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{m\grave{a}x}$ ) ou na soma dos valores de  $K/s$  do espectro Vis, caso não seja possível identificar bandas de absorção. Qualquer cor, pode por isso, ser representada por um gráfico dos valores de  $K/s$  ou refletância em relação ao  $\lambda$  correspondente (Ratnapandian, 2013).

A cor tem desempenhado um papel fundamental na perspetiva do ser humano sobre tudo o que o rodeia. Desde a modificação de cor nos têxteis com corantes e pigmentos naturais, passando pelo desenvolvimento de tintas capazes de se manter permanentemente em registos escritos, até ao desenvolvimento de corantes e pigmentos sintéticos para aplicação têxtil, que possam responder a estímulos externos, como a luz, o calor, potencial elétrico, solventes e ação mecânica (Bourque, 2014).

## 2.3 Cromismo

Cromismo é o termo que designa uma alteração na cor. O fenómeno de cromismo, permite a mudança de cor reversível como consequência de outras mudanças igualmente reversíveis, nas propriedades físicas dos materiais, provocadas por estímulos externos. Estes materiais podem ser classificados como fotocromicos, termocromicos, electrocromicos ou solvatocromicos, entre outros, em função dos estímulos externos: luz, calor, electricidade e polaridade de um solvente, respetivamente (Chowdhury et al., 2014).

Geralmente, os materiais crómicos são amplamente utilizados em aplicações de alta tecnologia não têxtil, que exploram o efeito da alteração de cor produzida por um estímulo, por exemplo em termometria, eletrónica e biomedicina. No entanto, o interesse por estes corantes e/ou pigmentos tem vindo a aumentar na indústria têxtil, devido ao seu potencial para aplicação em têxteis inteligentes (Christie, 2013).

### 2.3.1 Termocromismo

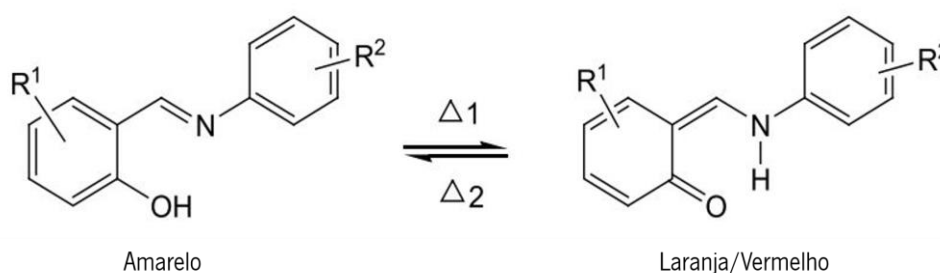
Recentemente surgiram novos desenvolvimentos no ramo da nanotecnologia, que contribuíram para a fusão de diferentes áreas, como por exemplo, a ciência da cor aliada ao estudo das propriedades térmicas dos materiais. Surge assim, o conceito de termocromismo, cujo estudo possibilita o desenvolvimento de sistemas suscetíveis de serem utilizados no quotidiano (Eugénio, 2013).

*Day* definiu este fenómeno como uma mudança de cor reversível facilmente perceptível numa gama de temperaturas limitada. Quando se trata de líquidos e soluções, o limite de temperaturas é definido pelo ponto de ebulição, já no caso dos sólidos o limite de temperaturas é imposto pelo ponto de fusão (Day, 1962). Ainda que na altura esta definição fosse apropriada, atualmente, os materiais exibem termocromismo por meio de outros fatores, como o calor (Bamfield & Hutchings, 2010; Ibrahim, 2012).

Um composto termocrômico muda de cor quando aquecido e volta à cor original quando arrefecido. Esta dependência reversível da cor em relação à temperatura é conhecida como propriedade termocrômica dos materiais (Zhu & Wu, 2005). Tecnicamente, é possível classificar o termocromismo reversível em sistemas intrínsecos e sistemas indiretos. Por um lado, nos sistemas intrínsecos, a alteração da cor depende apenas do aquecimento do próprio sistema, por outro lado, nos sistemas indiretos é o ambiente que rodeia o sistema que sofre uma determinada alteração, como por exemplo no pH, tendo sido provocada pelo aumento da temperatura (Christie, 2013; Ibrahim, 2012). Os sistemas intrínsecos, podem ser divididos consoante o mecanismo de alteração da cor:

#### a) Rearranjo Molecular

O rearranjo molecular pode ocorrer como resultado do tautomerismo, que pode suceder a partir de equilíbrios ácido-base, ceto-enol ou lactim-lactama (imina-amida cíclica). Desta forma, há um aumento ou diminuição da conjugação dos elétrões nas moléculas, resultando na formação de diferentes cromóforos. A mudança de cor, devido a um estímulo externo, ocorre nas bases de *Schiff* (iminas), que são moléculas planares, quando a forma ceto é mais favorecida no equilíbrio tautomérico. Na Figura 7, apresenta-se um caso de formas tautoméricas de uma base de *Schiff*, que quando aplicado o estímulo temperatura existe uma mudança de cor de amarelo para laranja ou vermelho (Bamfield & Hutchings, 2010; Ibrahim, 2012).



**Figura 7** Formas tautoméricas de uma base de *Schiff*, com rearranjo molecular quando ocorre uma variação da temperatura ( $\Delta 1$ ) (adaptado de Bamfield & Hutchings, 2010).

#### b) Estereoisomerismo

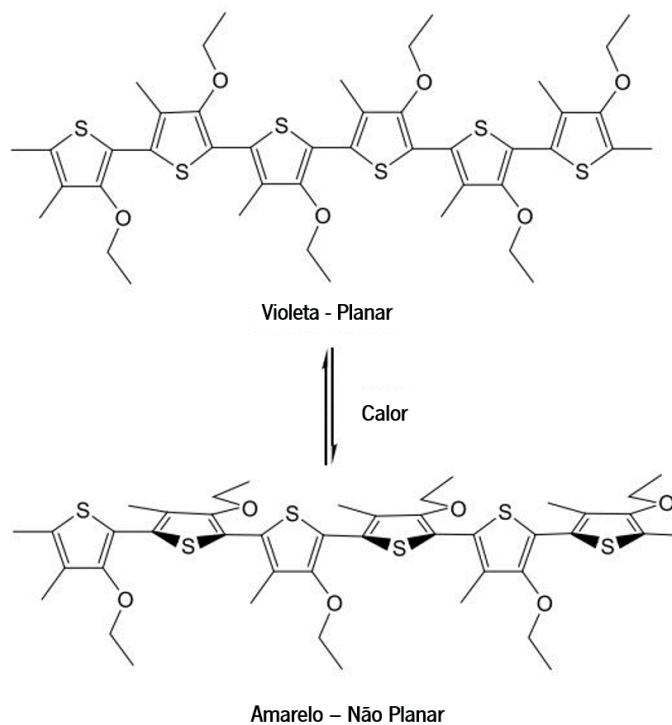
O termocromismo pode surgir por estereoisomerismo e normalmente ocorre em compostos contendo pelo menos um grupo etileno, vários anéis aromáticos e um heteroátomo, como por

exemplo o oxigénio ou o nitrogénio. O grupo etileno presente na estrutura restringe as orientações moleculares que, conseqüentemente causam a diferença nos níveis de energia em diferentes formas isoméricas. Quando o sistema é submetido a um estímulo externo, o aquecimento, a molécula adota diferentes formas estereoisoméricas e ocorrem mudanças de cor.

### c) Sistemas macromoleculares

Em sistemas macromoleculares, ocorre uma mudança de cor reversível do tipo hipsocrômico, que é conhecido como um termocromismo negativo. Por exemplo, o composto poli[3-oligo(oxietileno)-4-metil tiofeno] é violeta à temperatura ambiente e amarelo a 100 °C. Este efeito ocorre devido à sua estrutura molecular planar e conjugada à temperatura ambiente. Quando a temperatura aumenta, a estrutura torna-se desordenada, torcida e não planar, ficando menos conjugada como se pode observar na Figura 8, dando-se a mudança de cor.

Através do controlo do comprimento e da flexibilidade da cadeia lateral, a gama de temperatura em que ocorre a mudança de cor pode ser variada.



**Figura 8** Diferente conformação e formas conjugadas no composto poli[3-oligo(oxietileno)-4-metil tiofeno] (adaptado de Ibrahim, 2012).

Adicionalmente demonstrou-se, que o termocromismo reversível intrínseco é observado em polímeros orgânicos, podendo estes ser aplicados a temperaturas inferiores. Por exemplo, os poli(alcoxítiofenos) podem variar, reversivelmente, a sua cor de vermelho-violeta para amarelo por

aquecimento, devido a alterações no seu grau de cristalinidade e na conformação molecular (Christie, 2013; Leclerc, 1999).

Nos últimos anos, os complexos termocrômicos reversíveis orgânicos têm vindo a assumir uma importância relevante no estudo e na aplicação em produtos de base têxtil, assim como, em revestimentos inteligentes (Zhu & Wu, 2005). Além dos materiais orgânicos, o fenómeno de termocromismo é observado em outras classes de materiais. Por exemplo, os compostos inorgânicos e complexos de metais de transição exibem respostas termocrômicas intrínsecas numa ampla gama de temperaturas, envolvendo diversos mecanismos. No entanto, geralmente, estes materiais operam a temperaturas demasiado elevadas, e por isso não são apropriados para aplicações têxteis (Ibrahim, 2012).

De facto, existe um potencial considerável para aplicação do cromismo, mais precisamente do termocromismo, nos têxteis inteligentes os quais são materiais têxteis capazes de responder a estímulos ou condições externas (Dadi, 2010). Deste modo, a variação da cor num têxtil permite uma alteração dinâmica da estética do vestuário contribuindo para a criatividade e expressão individual.

O termocromismo apresenta importantes aplicações comerciais em oftalmologia, incluindo os óculos comuns que passam a óculos de sol quando ativados pela luz solar, materiais de registo de informações, impressões de segurança, camuflagem, entre outros (Chowdhury et al., 2014).

Atualmente, os materiais termocrômicos mais utilizados nas mais diversas aplicações comerciais, apresentam-se, maioritariamente, como cristais líquidos e corantes orgânicos leuco.

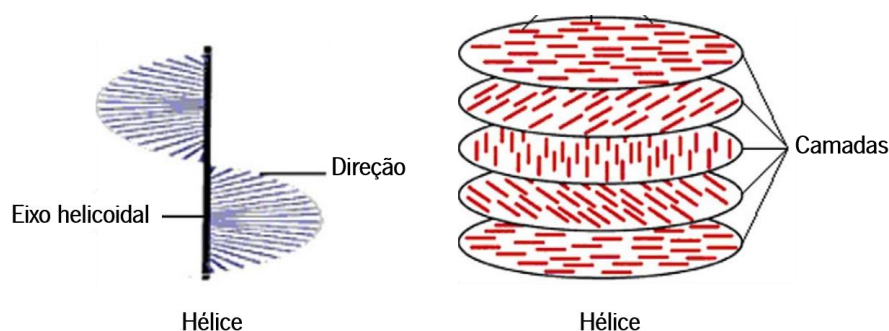
### Cristais líquidos

Alguns materiais orgânicos são capazes de apresentar diferentes estados de matéria entre o estado líquido isotrópico e o sólido cristalino, formando fases intermédias designadas de mesofases. Estes materiais exibem propriedades típicas de um líquido, como a capacidade de fluir, mas também apresentam um arranjo molecular semelhante ao cristalino, conhecidos como cristais líquidos.

Os cristais líquidos são materiais anisotrópicos, também conhecidos como derivados de moléculas calamíticas, que possuem moléculas longas e estreitas. As transições entre as mesofases podem ser influenciadas pela temperatura ou por solventes, sendo designadas como mesomorfismo termotrópico ou mesomorfismo liotrópico, respetivamente. Os cristais líquidos em mesofase colestérica (Figura 9) são materiais típicos de sistemas termocrômicos, onde as suas



moléculas adjacentes se apresentam dispostas em forma de hélice (Abdullah et al., 2010; Chowdhury et al., 2014).



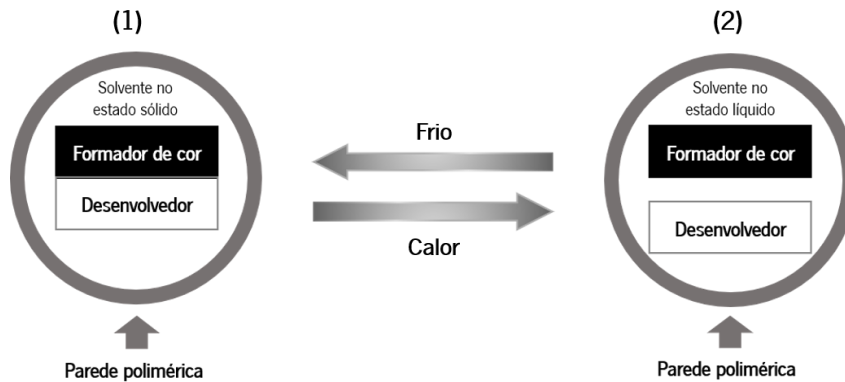
**Figura 9** Estrutura do cristal líquido em fase colestérica; direção da orientação molecular que altera de camada em camada (adaptado de Abdullah et al., 2010).

Segundo *Chowdhury et al.*, a temperatura pode influenciar a reflexão da luz na zona do Vis pelo cristal líquido, refletindo a estrutura das hélices. O índice de refração do cristal líquido e o arranjo helicoidal das moléculas orientam o  $\lambda$  da luz refletida. Desta forma, há variações no comprimento de onda, sendo o resultado demonstrado por uma mudança progressiva no espectro de cores. Porém a aplicação deste tipo de materiais em substratos têxteis apresenta algumas limitações, por possuírem um elevado custo e uma baixa densidade de cor (Chowdhury et al., 2014).

### Corantes leuco

Durante as últimas décadas, os materiais termocrômicos à base de corantes leuco alcançaram destaque na investigação e indústria (Bašnec et al., 2018; Panák, Držková, & Kaplanová, 2015). Estes materiais consistem, normalmente, num complexo constituído por três componentes: um formador de cor do inglês *colour former* (corante leuco), um desenvolvedor de cor do inglês *colour developer* (um ácido) e um solvente (Salom, Candas, Zengin, & Bitlisli, 2016). O solvente inserido neste sistema termocrômico corante leuco – desenvolvedor - solvente, é o responsável pela determinação da temperatura de mudança de cor, designada por temperatura de ativação ( $T_A$ ) (Hajzeri, Bašnec, Bele, & Gunde, 2015).

Na Figura 10, apresenta-se esquematizada a transição de cor de um pigmento termocrômico.



**Figura 10** Esquema representativo de um pigmento termocrômico do tipo corante leuco entre a fase colorida (1) e a fase não colorida (2) (adaptado de Ecker & Pretsch, 2014).

*Ecker e Pretsch*, referem que o formador de cor é um composto orgânico com capacidade de mudança de cor e com um comportamento de dador de elétrões, enquanto que o desenvolvedor de cor é normalmente um ácido fraco e, possui um comportamento aceitador de elétrões (*Ecker & Pretsch, 2014; Panák et al., 2015*).

O que acontece são duas reações do tipo competitivo pelo desenvolvedor de cor (ácido), sendo estas dependentes da temperatura de fusão do solvente. Assim, quando atingido o estado fundido do solvente, o corante leuco e o desenvolvedor são dissolvidos e, conseqüentemente, o complexo corante leuco - desenvolvedor é destruído como mostra a Figura 10 (*Seeboth, Klukowska, Ruhmann, & Löttsch, 2007*). Deste modo, a interação solvente - desenvolvedor prevalece dando origem a uma mudança de cor do complexo (*Hajzeri et al., 2015*).

### Aplicações dos materiais termocrômicos

Os materiais termocrômicos surgem em diversas aplicações, sendo particularmente utilizados com o propósito de acrescentar funcionalidades relacionadas com variação de temperatura e/ou calor num determinado substrato. Estes materiais podem ser utilizados em múltiplas áreas de aplicação nomeadamente na sensorização, eletrônica, biomédica e *design*.

Atualmente estes materiais têm vindo a ser aplicados especificamente em janelas inteligentes para edifícios mais sustentáveis, camuflagem e vestuário de desporto.

*Kamalisarvestani et al.* defenderam que a utilização de materiais termocrômicos em janelas de edifícios permitia uma redução no consumo de energia por parte do edifício. Esta redução dever-se-ia à mudança das propriedades de refletância e transmitância das janelas funcionalizadas, permitindo que a incidência solar fosse maximizada (*Kamalisarvestani, Saidur, Mekhilef, & Javadi, 2013*).

Ainda em 2013, *Kantola et al.*, testaram a hipótese de utilização de um pigmento termocrômico num elastômero de silicone maxilofacial, para que fosse possível imitar a mudança de cor da pele em climas frios. Quando comparadas as cores das amostras à temperatura ambiente com as amostras sujeitas a temperaturas negativas, a mudança de cor percebida foi estatisticamente significativa. No entanto, das duas concentrações de pigmento testadas, apenas a de menor concentração foi considerada ideal para uso clínico, uma vez que para a de maior concentração a mudança de cor mostrou-se demasiado perceptível (Kantola, Kurunmaki, Vallittu, & Lassila, 2013).

Os atletas de alta competição enfrentam uma série de alterações fisiológicas com o aumento da temperatura da pele, não sendo possível uma monitorização fisiológica viável e praticável destes, em tempo real. Assim, em 2016 *Potuck et al.*, testaram a aplicação de pigmentos termocrômicos em tecido de *Nylon™*, como potenciais indicadores da exaustão física sentida pelos atletas. Deste modo, e tendo em conta determinados painéis de coloração de têxteis foi criada uma peça de vestuário capaz de advertir em caso de exaustão (Potuck et al., 2016).

No decorrer do ano de 2017, *Karpagam et al.* também utilizaram materiais termocrômicos, com o intuito de funcionalizar tecidos de base algodão, desenvolvendo assim camuflados (tipo camaleónicos) para a área militar. Os autores recorreram a dois corantes termocrômicos, que combinados com grafite e um corante natural permitiram obter as cores desejadas. Neste desenvolvimento, estudou-se a capacidade de mudança de cor dos têxteis, quando aplicado calor como estímulo externo. No caso, a grafite funcionaria apenas como material condutor, uma vez que as mudanças de cor experimentadas era realizadas recorrendo a uma fonte de energia elétrica (Karpagam, Saranya, Gopinathan, & Bhattacharyya, 2017).

Esta classe de materiais inovadores, que apresentam a capacidade de responder a estímulos externos, teve origem nos avanços da ciência e da tecnologia. Através da sua conexão a conceitos como a interação e consequente transmutação, estes materiais inteligentes introduzem novos desafios e potencialidades em diversas áreas, sendo, atualmente, encontradas novas e interessantes aplicações (Cabral & Souto, 2014).

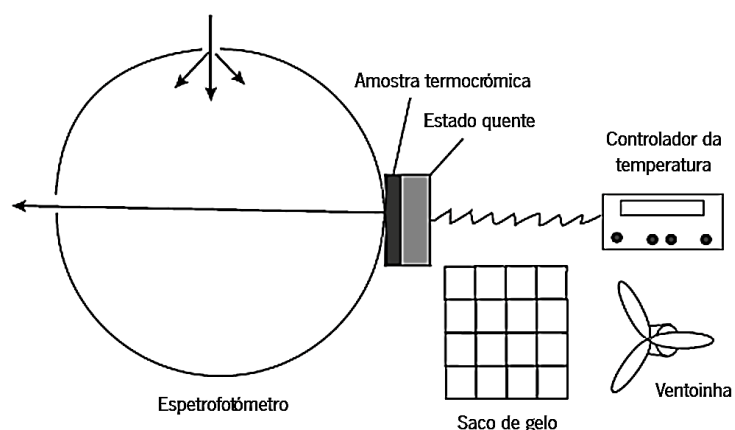
### **2.3.1 Sistemas de medição da refletância de substratos com aquecimento/arrefecimento acoplado**

É crucial que aquando da medição da cor de corantes e/ou pigmentos termocrômicos, esteja conectado um sistema de aquecimento/arrefecimento das amostras. Desta forma, é

possível acompanhar as mudanças da cor dos substratos com a variação da temperatura ( $\Delta T$ ). A combinação de um equipamento capaz de medir direta ou indiretamente as coordenadas de cor dos substratos, a um acessório que permita o aquecimento ou arrefecimento das amostras termocrómicas foi um dos grandes desafios sentidos ao longo da realização deste projeto.

Os laboratórios da Universidade de *Heriot-Watt*, da Escola de Têxteis e Design, desenvolveram um método de medição das diferentes cores de um cristal líquido a diferentes temperaturas, combinando um estado quente com um espectrofotómetro.

Para que, fosse possível colocar o estado quente em contacto com as amostras revestidas ou impregnadas com pigmentos termocrómicos, este foi isolado com lã de vidro e acoplou-se uma unidade de controlo *PR600*, que permitiu variar a temperatura numa gama de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Para o arrefecimento, recorreram a um saco de gelo e um ventilador, colocado por trás do aparelho que permitia aumentar a temperatura, denominado estado quente. Na Figura 11, apresenta-se um esquema do conjunto criado, incluindo espectrofotómetro, estado quente, saco de gelo e ventoinha.

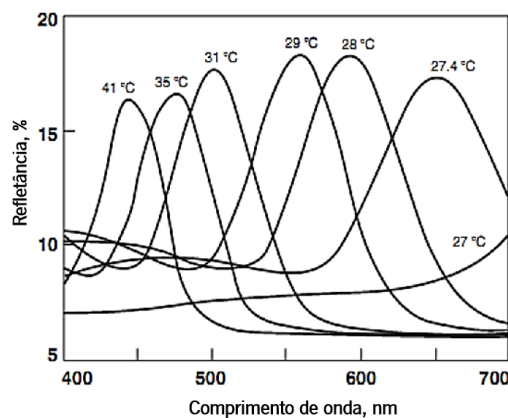


**Figura 11** Espectrofotómetro com esfera integradora, em combinação com um estado quente controlado.

Com esta montagem conseguiram proceder às medições de cor, realizadas a diferentes temperaturas, sempre controladas pelo operador. A taxa de aumento da temperatura foi ajustada de acordo com o pigmento termocrómico em estudo. Após atingirem a temperatura de transição, esta foi mantida constante, pela unidade de controlo de temperatura, aproximadamente durante 2 min. Deste modo, garantiram que a amostra estava realmente à temperatura do estado quente. As medições de cor para os pigmentos termocrómicos foram realizadas em intervalos de  $0,5^\circ\text{C}$ . As amostras foram, também, medidas durante o arrefecimento com o mesmo intervalo de temperaturas, utilizado no aquecimento (Ibrahim, 2012).

*Christie et al.*, também desenvolveram uma configuração instrumental para a medição de cor em têxteis, produzida pelos pigmentos termocrômicos, utilizando um espectrofotômetro tradicional. O princípio utilizado foi o mesmo que o descrito pela Universidade de *Heriot-Watt*, isto é, um estado quente e um controlador de temperatura colocado na abertura do espectrofotômetro de refletância. A medição de cor foi realizada após a estabilização da temperatura, para um iluminante D65, que simulava a luz solar a nível espectral, e para um ângulo de observação de 10° (Chowdhury et al., 2014).

Os espectros de refletância de uma tinta termocrômica (TCP 1001), utilizando esta montagem, aplicada a um tecido de poliéster preto numa faixa de temperaturas entre 26 - 47 °C, estão representados na Figura 12. O deslocamento gradual dos picos máximos de refletância, que caracterizam a cor, com a variação da temperatura é evidente, tendo as cores sido alteradas com o aumento da temperatura, passando brevemente pelos amarelos/vermelhos e predominantemente para os azuis/verdes (Chowdhury et al., 2014; Christie & Bryant, 2005).



**Figura 12** Refletância do TCP 1001 aplicado em poliéster preto (adaptado de M. Chowdhury et al., 2014).

## 2.4 Técnicas para a funcionalização de substratos têxteis

Os têxteis desempenham um papel importantíssimo no desenvolvimento e na industrialização. A crescente e constante procura por têxteis funcionais levou à utilização de novos materiais e tecnologias, para que aspetos como o conforto e o fornecimento de propriedades únicas fossem melhorados (Bashari, Shakeri, & Shirvan, 2018).

A criação de têxteis inteligentes capazes de responder a estímulos externos ou a melhoria de propriedades específicas, são os motivos mais importantes para a funcionalização dos têxteis (Alvarez, Muñoz, Gonzalez, & Martinez, 2017).

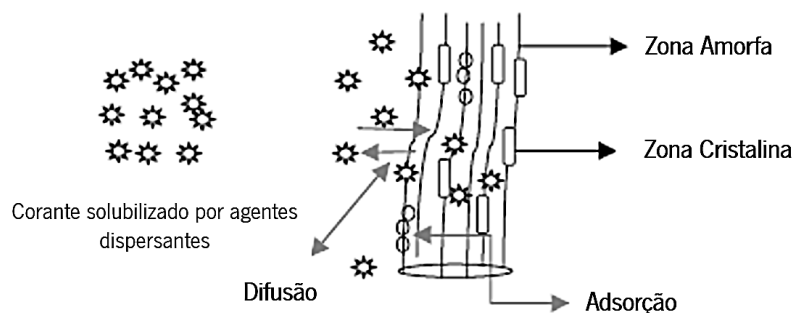
A cor pode ser incorporada em materiais de base têxtil em diversos estágios, como fibras, fios, tecidos/malhas ou no produto final. No entanto, a funcionalização de tecidos/malhas é a mais popular e envolve variadíssimas técnicas, tais como de incorporação como a foulardagem e esgotamento e ainda técnicas de pulverização por pistola pressurizada ou hidráulica (Ratnapandian, 2013).

## 2.4.1 Incorporação

### Técnica de esgotamento

O processo de esgotamento envolve a absorção e dessorção dos corantes e auxiliares têxteis do banho utilizado, para realizar o esgotamento. Esta absorção e dessorção devem-se essencialmente à substantividade, isto é, à integração dos produtos químicos no substrato têxtil de acordo com a sua afinidade (Cay, Tarakçioğlu & Hepbasli, 2009).

Este processo, pode ser dividido em duas etapas. Numa primeira etapa, ocorre a transferência do corante do banho para a fibra, a adsorção deste à superfície da fibra e a difusão do corante para o interior da fibra (Figura 13). Seguidamente, dá-se fixação do corante à fibra, que acontece aquando do equilíbrio do esgotamento com o corante restante do banho (Carvalho, 2011).



**Figura 13** Representação esquemática do tingimento de uma fibra têxtil (adaptado de Assis, 2012).

O processo de incorporação de corantes por esgotamento, é realizado de forma descontínua, e caracteriza-se pela imersão do tecido ou malha numa solução contendo um corante, durante um determinado período de tempo, a uma determinada temperatura. O tempo de permanência do tecido no banho, a temperatura e a quantidade de corante a utilizar, devem ser otimizados consoante o estudo tendo em consideração que deve sempre existir o denominado “esgotamento” do banho (Martins, Sucupira, & Suarez, 2015; Melo, 2009).

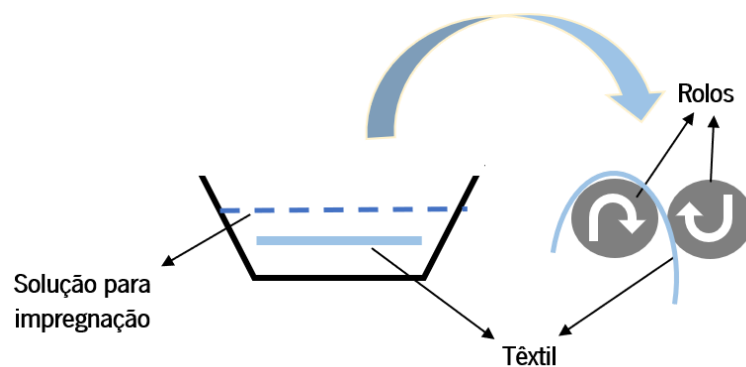
Em 2013 *Pinho et al.* recorreram ao método de esgotamento para aplicar corantes dispersos em fibras de poliéster (PET). Este método foi utilizado, devido à facilidade de utilização de temperaturas elevadas, isto porque, a mobilidade conferida às regiões amorfas do PET era maior e, conseqüentemente, o surgimento de espaços livres entre os segmentos também era maior. Deste modo, a difusão dos corantes para o interior da fibra era superior (Pinho, 2013). Também *Acharya et al.*, recorreram ao mesmo método, para proceder à coloração de algodão cationizado com corantes reativos. Com isto, pretendeu-se provar que o algodão com o pré-tratamento denominado cationização, possuía uma absorção superior à demonstrada pelo algodão controlo, não cationizado, sem que fosse necessária a utilização de sais para ajudar na coloração (Acharya, Abidi, Rajbhandari, & Meulewaeter, 2014).

Em 2017, alguns investigadores fizeram a incorporação de nanopartículas de  $TiO_2$  em poliéster, usando o processo de esgotamento, com o intuito de criar um tecido com atividade catalítica e a capacidade de autolimpeza (Li et al., 2018).

#### Técnica de foulardagem

A foulardagem é um método de incorporação semi-contínuo que consiste na passagem do tecido por um banho, e posteriormente por dois rolos, controlados por uma determinada pressão e velocidade. Estes rolos permitem a eliminação do excesso de solução presente no tecido (Broadbent, 2001).

O objetivo da foulardagem é incorporar uma solução ou dispersão de produtos químicos no tecido, da forma mais uniforme possível. Um *foulard* consiste em dois rolos revestidos por borracha, que trabalham sob pressão e a determinada velocidade, como está esquematizado na Figura 14 (Ratnapandian, 2013).



**Figura 14** Diagrama ilustrativo da técnica de foulardagem, como um processo semi-contínuo.

Dependendo do tipo de agente funcional e fibra utilizados, após a incorporação pode ser necessários vários processos de fixação, sendo estes variados (Francés, 2013).

A quantidade de solução retida pelo tecido após a compressão é chamada de *Wet Pick-up (WPU)*, sendo a quantidade de pigmento retida representada como a percentagem do peso seco do tecido *Dry Pick-up (DPU)*. Normalmente, o *WPU* é controlado principalmente pela pressão aplicada pelos rolos, no entanto possui um limite mínimo, que, por exemplo, para o algodão está estabelecida entre 60-70 %. Esta percentagem não diminui mesmo que a pressão aplicada pelos rolos durante o processo de foulardagem aumente, pois não é possível espremer a água absorvida pelas fibras e que aderem à superfície das mesmas (Broadbent, 2001). A composição dos tecidos, o equipamento, o diâmetro dos rolos e a dureza do seu revestimento, assim como a velocidade também influenciam esta percentagem.

A expressão que permite calcular a percentagem *Pick-up (Pu)* do têxtil está representada a seguir (Equação 3) (Ratnapandian, 2013; Silva, 2015):

$$Pu = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \% \quad (3)$$

onde,  $M_f$  é o peso final do têxtil, seco ou húmido, dependendo se se trata do *Dry* ou *Wet Pick-up*, respetivamente e  $M_i$  o peso inicial do têxtil, antes da incorporação.

Em 2012, *Chowdhury et al.* utilizaram o processo de foulardagem para proceder à incorporação de quatro pigmentos termocrômicos microencapsulados, em algodão com capacidade de condução. O objetivo desta incorporação passava pela análise das propriedades dos pigmentos dependentes da temperatura quando inseridos nos têxteis. Também *Muñoz et al.* recorreram ao método contínuo de incorporação por foulardagem, para impregnar microcápsulas com substâncias cosméticas em fibras (Alvarez et al., 2017).

No ano corrente de 2018, *Jiang et al.* centraram-se na melhoria do desempenho da eletrocondutividade e multi-blindagem de um tecido de algodão funcionalizado por foulardagem, com um filme fino de álcool polivinílico (PVA) revestido com cobre, aço inoxidável e titânio (Jiang et al., 2018).



## 2.4.2 Revestimento

### Técnica de pulverização por pistola pressurizada ou hidráulica

A aplicação por pulverização é considerada um sistema especial dentro dos tratamentos têxteis. Estes sistemas caracterizam-se pela diminuição das razões de banho utilizadas traduzindo-se numa maior poupança energética na secagem. Esta técnica consiste na pulverização perpendicular de um líquido à superfície de um substrato (Francés, 2013).

Existem duas opções para utilizar esta técnica: pulverização por ar comprimido ou pulverização hidráulica. A pulverização por ar comprimido baseia-se na aplicação de compostos químicos ou corantes líquidos com uma pistola utilizando ar comprimido como meio de transporte. No entanto, esta tecnologia apresenta uma desvantagem, visto que a distribuição dos agentes de acabamento é irregular. Por sua vez, na pulverização hidráulica também conhecida como pulverização sem ar, o líquido é atomizado sob elevadas pressões e apenas uma quantidade mínima de líquido é aplicado sobre o substrato (Alvarez et al., 2017).

*Yang et al.* fabricaram revestimentos de nanocompósitos super-hidrofóbicos/super-oleófilicos em malhas de aço inoxidável pelo processo de pulverização. Os investigadores demonstraram que a malha revestida com os nanocompósitos conseguia manter propriedades altamente hidrofóbicas mesmo quando sujeitas a condições adversas, como arranhões mecânicos, altas temperaturas, atmosferas húmidas e substâncias corrosivas (Yang et al., 2015).

Em 2017, *Dogan e Dag* estudaram a eficácia da técnica por pulverização como um método de revestimento de superfície de um tecido com partículas de sílica. Estes pulverizaram o tecido à temperatura ambiente e utilizaram diferentes tamanhos de bocais para aplicação da solução (Dogan & Dag, 2017).

No presente ano, *Yong et al.* utilizaram o método de pulverização por pistola para pulverizar uma solução de carbono ativado em algodão. Estes mostraram, pela primeira vez, a integração de uma célula supercapacitante no estado sólido numa só camada de algodão (Yong, Owen, & Beeby, 2018).

Esta dissertação tem como intuito desenvolver métodos que permitam caracterizar substratos funcionalizados com pigmentos termocrômicos, recorrendo a diferentes métodos de funcionalização para substratos, assim como analisar o seu desempenho quando expostos a um estímulo externo, a temperatura. Nesta dissertação foi utilizado como substrato uma malha têxtil 100 % algodão cationizado e não cationizado. O algodão é o substrato natural mais abundante sendo amplamente utilizado, devido à sua elevada resistência, facilidade de lavagem e

funcionalização e boa capacidade de absorção (Bhatti, Adeel, & Abbas, 2011). A cationização diz respeito a um pré-tratamento à superfície da fibra que, consiste na melhoria da atividade catiónica da mesma, diminuindo assim a repulsão eletrostática de iões negativos. Deste modo, a absorção de corantes aniônicos e pigmentos é melhorada, sendo a cor dos tecidos mais visível e as perdas nas lavagens diminuídas (Ristic & Ristic, 2012).

### 3. Experimental

O objetivo desta dissertação passa pelo desenvolvimento de um método que permita a caracterização de materiais termocrômicos quando incorporados em substratos. Foi realizada uma pesquisa bibliográfica de materiais termocrômicos passíveis de serem aplicados em substratos de base têxtil. Para proceder à funcionalização dos mesmos foram utilizadas duas técnicas de incorporação têxtil, esgotamento e foulardagem. Posteriormente, os substratos funcionalizados foram avaliados em relação a fatores de solidez, como a lavagem e a exposição solar, e, mais tarde, caracterizados recorrendo à técnica de espectroscopia de refletância com esfera integradora acoplada a um sistema de aquecimento/arrefecimento, fazendo relações entre a refletância, absorvância e coordenadas de cor.

#### 3.1 Materiais

Foram escolhidos diferentes materiais com propriedades termocrômicas. No caso em estudo, escolheram-se pigmentos com diferentes  $T_A$ .

A seleção dos pigmentos teve como base a sua  $T_A$ , tendo em consideração a sua utilização e a facilidade de avaliação de desempenho.

Nos ensaios desenvolvidos, foram utilizados cinco pigmentos termocrômicos comerciais com diferentes cores e  $T_A$ . Quatro dos quais do fabricante *NewColorChem*, sendo eles o *Dark Blue 65 °C*, *Orange 33 °C*, *Dark Blue 31 °C* e *Red 15 °C* e um do fornecedor *Cestisa*, o *Vermilion*, com um intervalo de  $T_A$  entre 27 e 33 °C. Foi ainda utilizado um agente dispersante, um agente ligante acrílico e um de poliuretano, para o procedimento de funcionalização do têxtil com os pigmentos, que são apresentados na Tabela II.

**Tabela II** Compostos utilizados nos processos de funcionalização, com respetivo nome comercial e fornecedor

<b>Categoria</b>	<b>Nome comercial</b>	<b>Fornecedor</b>
Agente dispersante	<i>Triton X-100</i>	<i>MERCK</i>
Agente ligante poliuretano	<i>Impranil DLH</i>	<i>BAYER</i>
Agente ligante acrílico	<i>EPS 294</i>	<i>EPS CCA</i>

## 3.2 Caracterização preliminar dos pigmentos termocrómicos (TC)

Inicialmente foi essencial proceder à caracterização preliminar dos pigmentos TC escolhidos, para o processo de funcionalização do substrato têxtil. Como tal, recorreu-se a diferentes técnicas de caracterização química, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e microscopia eletrónica de varrimento com um sistema integrado de espetrometria de energia dispersiva (SEM-EDS). Através destas técnicas foi possível determinar alguns parâmetros que permitem realizar uma caracterização preliminar de cada um dos pigmentos, no que diz respeito à natureza química, estabilidade térmica, entalpias de mudança de fase, temperaturas de degradação, composição morfológica e tamanho das partículas.

### 3.2.1 Análise de FTIR

Os ensaios de FTIR foram realizados com recurso ao espectrofotómetro *SPECTRUM 100 FT-IR* com acessório ATR (reflexão total atenuada) *Universal ATR Sampling Accessory* do fabricante *Perkin Elmer* (Figura 15), constituído por um cristal de diamante/ZnSe.



**Figura 15** Espectrofotómetro de FTIR, *Perkin Elmer Spectrum 100*, com acessório ATR Universal com cristal de diamante/ZnSe.

A análise de FTIR-ATR consiste na aplicação direta da amostra sobre o cristal de ATR, permitindo assim a análise da radiação infravermelha, e posteriormente o traçar de um espectro (Oberle, Dighton, & Arbuckle-Keil, 2015).

Colocou-se o pigmento em pó sobre o cristal de diamante de modo a garantir a total cobertura do mesmo. De seguida, aplicou-se uma força sob o pigmento, na direção do cristal, para garantir o contacto entre o cristal e amostra.

Quando aplicada a força necessária, realizou-se um varrimento da amostra no intervalo de número de onda ( $\nu$ ) de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  e traçou-se o espectro recorrendo ao software *Perkin Elmer Spectrum*. O *background* foi adquirido com o cristal sem a amostra.

Com esta análise pretendia-se analisar a natureza química dos pigmentos em estudo.

### 3.2.2 Análise de TGA

A análise de TGA é uma técnica térmica destrutiva, que permite monitorizar variações de massa, normalmente perdas de massa, em função da T. As curvas de variação de massa, permitem avaliar a estabilidade térmica das amostras em análise.

Os ensaios de termogravimetria foram realizados com recurso ao equipamento *Pyris 1 TGA*, da *Perkin Elmer* (Figura 16), com o intuito de estudar a temperatura e os perfis de degradação dos pigmentos TC.



Figura 16 Pyris 1 TGA, da Perkin Elmer.

Todas as análises foram realizadas segundo um programa de T, entre  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma velocidade de varrimento ( $\nu$ ) de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , numa atmosfera de ar pressurizado. Foi ainda realizado um ensaio em atmosfera de azoto, para avaliar se a mudança de atmosfera afetaria o comportamento de degradação dos pigmentos. Esta análise foi realizada apenas para o pigmento *Dark Blue 65*  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3 Análise de DSC

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica termoanalítica, na qual é medida a diferença de energia (entalpia) fornecida à amostra e a um material de referência (termicamente

inerte) em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperaturas controlado.

Os materiais termocrômicos utilizados possuem uma temperatura de ativação conhecida relacionada com uma mudança de cor. Assim, através da análise de DSC, é pertinente estudar os espectros obtidos nas zonas de temperatura de ativação e/ou mudança de cor.

Os ensaios de DSC foram realizados com recurso ao equipamento *Diamond DSC*, de compensação de potência, da *Perkin Elmer* (Figura 17), com um controlador de temperatura (*ILP*) em atmosfera de azoto com fluxo de 20 mL/min.



**Figura 17** *Diamond DSC*, de compensação de potência, da *Perkin Elmer* com um controlador de temperatura *ILP*.

Primeiramente, preparou-se a amostra recorrendo a uma cápsula de alumínio, de 50  $\mu\text{L}$  (Figura 18), e procedeu-se à determinação da massa da amostra com recurso a uma balança analítica com incerteza de 0,01 mg (*Mettler – Toledo XS205 Dual Range*).



**Figura 18** Cápsula de alumínio com capacidade de 50  $\mu\text{L}$ , utilizada no DSC.

Após determinação da linha de base, com ambos os fornos vazios (amostra e referência) colocou-se a cápsula com pigmento TC no forno da amostra e uma cápsula vazia no forno de referência (Figura 19) e procedeu-se à análise segundo um programa de varrimento que consistiu em quatro passos. Tendo em conta os perfis de degradação obtidos pela análise de TGA definiram-

se diferentes gamas de T de varrimento. Para o pigmento *Vermilion* a temperatura máxima programada foi de 100 °C, enquanto que para os restantes foi de 300 °C:

1. Isotérmica à temperatura de 0 °C durante 1 minuto;
2. Aquecimento dos 0 °C até aos 100/300 °C a uma  $v_s$  de 10 °C/min;
3. Isotérmica à temperatura de 100/300 °C durante 1 minuto;
4. Arrefecimento dos 100/300 °C aos 0 °C a uma  $v_s$  de 10 °C/min.



**Figura 19** Fornos de aquecimento do DSC para colocação da amostra e da referência.

Paralelamente à análise de cada pigmento foi realizada uma análise de 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento, para cada um dos pigmentos de forma a avaliar a sua estabilidade térmica, tendo sido utilizado o programa anteriormente definido. O primeiro aquecimento foi efetuado para que a transferência de calor ao longo de toda a amostra fosse mais eficiente, pois tratando-se de uma amostra em pó é possível que esta não estivesse totalmente compactada e existissem espaços de ar no seu interior. Para cada material foram analisadas duas réplicas.

No caso do pigmento *Vermilion* no ensaio de 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento foi utilizada uma gama de temperaturas diferente dos restantes dos 20 °C – 50 °C com uma  $v_s$  de 10 °C/min, por ser um composto no estado líquido e tendo em consideração a contaminação dos fornos.

### 3.2.4 Análise de SEM- EDS

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma das técnicas mais versáteis, disponível para a análise da morfologia da microestrutura e caracterização da composição química de materiais (Zhou, Apkarian, & Wang, 2007). Para verificar a composição dos pigmentos referidos, utilizou-se um detetor EDS, acoplado ao microscópio SEM.

Na realização da análise foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento de elevada resolução da marca *Nova NanoSem 200* com um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*/EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*), marca *EDAX-Pegasus X4M*. Esta análise foi realizada nos serviços de caracterização da Universidade do Minho – SEMAT/UM.

Os pigmentos em pó foram colocados sobre uma fita de carbono e revestidos com ouro (Au) aquando da análise. De seguida, procedeu-se à análise de EDS a qual permitiu obter a composição morfológica dos pigmentos em estudo.

Na análise de SEM foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV, uma abertura de diafragma de 20 µm e uma distância de trabalho entre a amostra e a coluna de SEM de aproximadamente 10 mm, recorrendo à incidência de um feixe de eletrões secundários. As imagens possuem uma ampliação de 5000 X.

A formação de imagens, depende da interação de um feixe de eletrões acelerados com a superfície da amostra em estudo, que conseqüentemente dá origem a diferentes tipos de sinais de eletrões emitidos. Estes sinais serão reconhecidos, processados e transformados em pixéis para a formação da imagem. O sinal mais comum de ser detetado é o de eletrões secundários, que são eletrões excitados de baixa energia, que “escapam” da camada mais superficial da amostra. Os eletrões emitidos das camadas mais internas da amostra (retrodifundidos e raios-X), permitem obter informação acerca da composição da mesma (Carter & Shieh, 2015).

### **3.3 Funcionalização dos substratos de base têxtil**

Após a caracterização preliminar dos pigmentos TC, procedeu-se à funcionalização do substrato de base têxtil de algodão. Para isso, recorreu-se a duas técnicas de incorporação têxtil, o esgotamento e a foulardagem.

#### **3.3.1 Métodos para a incorporação de pigmentos termocrómicos e otimização de processos**

##### Esgotamento

A técnica de esgotamento é um processo realizado de forma descontínua, que consiste na imersão de um substrato têxtil num banho que contém o material a ser incorporado, garantindo que este permaneça em agitação e a uma determinada temperatura durante o tempo necessário para que ocorra o “esgotamento” do banho. Diz-se “esgotamento” do banho pois trata-se da passagem do material do banho para o têxtil (Melo, 2009).



### Estudo e otimização do processo

Para a realização da funcionalização dos substratos foi necessária uma otimização da técnica de esgotamento.

As fórmulas A e B possuem algumas diferenças entre si, como por exemplo os solventes utilizados. Desta forma, seria mais fácil perceber com que solvente se obteria os melhores resultados. Para além disso, foram alterados parâmetros como a percentagem de pigmento utilizado, o tempo de ensaio e ainda a supressão de alguns componentes, à exceção do agente ligante que se manteve ao longo dos ensaios. Seguindo estes parâmetros, tentou-se chegar à melhor fórmula tendo em consideração a uniformidade e intensidade da cor adquirida pelos provetes. As fórmulas sujeitas às otimizações estão apresentadas a seguir na Tabela III.

**Tabela III** Fórmulas utilizadas no estudo e otimização do processo de esgotamento. Por *owf* entende-se “*on the weight of fabric*”, o que significa “em relação ao peso do têxtil”. Desta forma, todas as percentagens referidas são calculadas em relação ao peso da fibra utilizada (Anexo I)(Pandey et al., 2018).

Fórmula A	Fórmula B
1. Num frasco colocou-se o provete e a água, numa proporção de 1:40. De seguida, colocou-se no banho termostático a 70 °C, durante ≈30 min.	1. Dissolveu-se 15 % (owf) de pigmento num volume mínimo de acetona.
2. Adicionou-se 15 % (owf) de pigmento ao banho, mantendo a 70 °C, durante 10 min.	2. Adicionou-se a solução preparada em 1. a outra, previamente preparada, de água e dispersante (15 % owf) na proporção de 1:40.
3. De seguida, adicionou-se 15 % (owf) de agente dispersante ao banho, mantendo a 70 °C, por mais 5 min.	3. Ajustou-se o pH com ácido acético entre 4-5. A solução foi aquecida durante 5-10 min, para que a acetona evaporasse.
4. Após os 5 min adicionou-se 15 % (owf) de agente ligante acrílico, mantendo a 70 °C até perfazer os 30 min de ensaio.	4. Inseriu-se o têxtil no banho e colocou-se a 70 °C, durante 30 min

Após a realização dos primeiros ensaios, onde as fórmulas A e B foram utilizadas como apresentadas anteriormente, foi tomada a decisão de utilizar um substrato 100 % algodão cationizado, isto porque os resultados não foram positivos. Assim, procedeu-se à realização de dez ensaios utilizando em cada um deles diferentes condições (Tabela IV). O símbolos + e - significam presença e ausência de um composto, respetivamente.

**Tabela IV** Parâmetros alterados durante dez ensaios, para ambas as fórmulas seguidas. Os sinais + e - significam com e sem utilização de agente dispersante, respetivamente.

Ensaio	Fórmula	% pigmento	Solvente	Agente Dispersante*	Duração (min)
1	B	15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	+	30
2	B	25	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	+	60
3	B	25	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-	60
4	B	15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-	30
5	B	15	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	+	60
6	B	25	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	+	30
7	A	25	H <sub>2</sub> O	-	60
8	A	25	H <sub>2</sub> O	-	30
9	A	25	H <sub>2</sub> O	+	60
10	A	25	H <sub>2</sub> O	+	30

\*O agente dispersante utilizado foi o Triton X-100

Pelas ilações retiradas dos ensaios anteriormente realizados concluiu-se que as condições de ensaio mais apropriadas para realizar o processo de esgotamento seriam as da fórmula A, utilizando agente dispersante e 25 % de pigmento termocrómico (*owf*), com um tempo de ensaio total de 60 min, ou seja, as condições utilizadas no ensaio 9 apresentado na Tabela IV.

Ainda que os resultados obtidos nestes últimos ensaios (1 a 10) demonstrassem uma cor melhorada, a uniformidade da cor no têxtil não era a ideal e estes possuíam, ainda, zonas mais coloridas que outras conferindo um aspeto manchado.

Posto isto, procedeu-se a novos ensaios tendo como base as condições da fórmula A, porém alterando o tempo de ensaio para 120 min e suprimindo em alguns ensaios o agente ligante, para perceber até que ponto este influenciaria a uniformização da coloração. Os provetes foram referenciados de 11 a 13, sendo que os provetes *n.1*, onde *n* é um número, correspondem a réplicas. Na Tabela V, apresentam-se as condições utilizadas para cada um dos provetes.

**Tabela V** Ensaios por esgotamento realizados com algodão cationizado, para o pigmento termocrômico Orange 33 °C e respectivos parâmetros alterados nas amostras de 1 a 3.

Amostra	Agente Dispersante	Agente Ligante	Tempo de ensaio (min)
11	+	+	120
11.1	+	+	120
12	-	+	120
12.1	-	+	120
13	+	-	120
13.1	+	-	120

Ainda que os resultados obtidos para estes últimos provetes parecessem melhorados em relação aos apresentados na Tabela IV, estes continuavam pouco pigmentados. Assim, testaram-se os parâmetros considerados ideais para a fórmula A (utilizados no ensaio 12), no entanto as percentagens utilizadas de agente ligante e pigmento termocrômico foram calculadas segundo a quantidade de água (*ows*) utilizada para o banho de esgotamento. Tal como referido em todos os ensaios anteriormente realizados (do 1 ao 10 e do 11 ao 13.1), as percentagens de pigmento, agente dispersante e agente ligante foram calculadas em relação ao peso da fibra (*owf*).

A fórmula que apresentou melhores resultados relativamente à cor e uniformidade do têxtil encontra-se descrita a seguir, sendo esta utilizada durante todo o trabalho experimental aquando da utilização da técnica de esgotamento.

Processo otimizado – Fórmula escolhida:

Preparou-se a solução para o esgotamento do têxtil, seguindo uma fórmula otimizada para todos os pigmentos termocrômicos, apresentada a seguir:

1. Adicionaram-se 20 mL de água destilada num frasco de 120 mL e introduziu-se um provete da amostra de algodão de aproximadamente 1g e dimensões de 10 x 5 cm.
2. De seguida, colocou-se o frasco num banho termostático (*GLS 200 Gant*) sob agitação, a uma velocidade de 130 rpm e T = 70 °C, durante aproximadamente 30 min.
3. Após os 30 min, retirou-se o frasco do banho e adicionaram-se 25 % de pigmento termocrômico em massa em relação ao volume de água (H<sub>2</sub>O) destilada (*ows*), ou seja, 5 g de pigmento. Colocou-se, novamente, no banho a 70 °C por um período de 15 min.
4. De seguida, adicionaram-se 15 % de agente ligante (EPS 294) em relação ao volume de H<sub>2</sub>O destilada, ou seja, 3 mL e, levou-se novamente ao banho termostático, durante mais 75

min. Garantindo assim, as 2 h (120 min) de ensaio necessárias para obter uma cor mais uniforme e intensa no têxtil.

O método de incorporação de aditivos funcionais por esgotamento possui ainda uma etapa de lavagem redutiva. Esta lavagem consiste na eliminação do excesso de pigmento à superfície das fibras, melhorando assim a solidez dos têxteis às lavagens. Foram efetuadas duas lavagens, uma a frio, com água corrente e, outra a quente, a 40 °C durante 30 min (Assis, 2012).

### Foulardagem

A técnica de foulardagem consiste na incorporação de aditivos funcionais em substratos de base têxtil com recurso a um equipamento denominado *Foulard* (Figura 20).



**Figura 20** Equipamento denominado *Foulard* da *Werner Mathis AG*, onde foram realizados os ensaios de foulardagem para impregnação dos pigmentos termocrômicos no substrato de base têxtil, algodão cationizado.

A base da técnica de foulardagem é a impregnação, uma vez que é fornecida uma determinada pressão ( $P$ ) ao substrato, de uma forma contínua. O substrato é imerso num banho concentrado com aditivo funcional a incorporar e, posteriormente passado por dois rolos espremedores, os quais possuem uma determinada  $P$  (bar) e velocidade ( $v$ ) (m/s). Após a impregnação, seguem-se duas outras etapas de secagem e termofixação, que normalmente são efetuadas numa estufa, a  $T$  e tempo ( $t$ ) definidos (Melo, 2009).

O primeiro passo experimental, passou pela preparação das soluções para impregnação. As fórmulas escolhidos foram baseadas no trabalho de *Chowdhury, Butola e Joshi* (Chowdhury, Butola, & Joshi, 2013). Desta forma, foram escolhidas três matrizes, uma de base aquosa,  $H_2O$ , uma de base acrílica, *EPS 294*, e outra de base poliuretano, *Impranil DLH*. Os pigmentos utilizados

foram, *Dark Blue* 65 °C e 31 °C, *Orange* 33 °C e *Red* 15 °C, em pó e o *Vermilion* 27-33 °C, líquido. Assim, as fórmulas seguidas encontram-se apresentados a seguir na Tabela VI.

**Tabela VI** Fórmulas utilizadas na preparação das soluções de incorporação por foulardagem, para funcionalização dos provetes têxteis, tendo em consideração o estado físico do pigmento.

Fórmula A <i>Pigmentos em pó</i>	Fórmula B <i>Pigmento líquido</i>
1. Dispersaram-se 6,7/25 g de pigmento termocrômico em 50 mL de H <sub>2</sub> O, com agitação.	1. Mediram-se 15 mL de pigmento líquido e colocou-se num gobelé.
2. Adicionaram-se 15 mL de agente dispersante (TRITON X-100), mantendo a agitação.	2. Adicionaram-se 15 mL de agente dispersante (TRITON X-100), mantendo a agitação.
3. Adicionaram-se 50 mL de matriz-.	3. Adicionaram-se 50 mL de matriz.

Foram, também, realizados ensaios onde o agente dispersante foi excluído, de modo a avaliar a sua influência na formulação.

Relativamente aos pigmentos TC em pó, a massa utilizada foi escolhida tendo em conta a % de sólidos das matrizes poliméricas. Assim, para 25 % de pigmento em massa e tendo em consideração que as matrizes possuem 40 % de sólidos, é utilizado 6,7 g de pigmento. No caso da matriz aquosa, uma vez que, esta não possui teor de sólidos, testaram-se os pigmentos a 25 % de massa em relação ao volume de H<sub>2</sub>O, ou seja, 25 g e, ainda, com 6,7 g para avaliar o efeito da massa de pigmento na funcionalização.

No caso do pigmento líquido, a respetiva ficha técnica indica a utilização de 30 % de pigmento em relação à matriz utilizada seja esta aquosa ou acrílica, ou seja, 15 mL. Os cálculos referentes a estas % de massa, apresentam-se no Anexo I.

A agitação das soluções realizou-se, inicialmente, por uma placa de agitação magnética da *MICROMAGMIX 15 L* a 600 rpm, no entanto posteriormente verificou-se que os resultados eram mais eficientes quando utilizado um agitador mecânico *Heidolph type RZR 1*, com velocidades entre 3 e 5, disponível no CITEVE.

Após a preparação das soluções para impregnação, ligou-se o *Foulard*, do fabricante *Werner Mathis AG*, onde foram utilizadas as condições de P de 2 bar e v de 3 m/s.

Colocaram-se as soluções numa tina de vidro, onde se procedeu à imersão dos têxteis e, seguidamente fez-se passar os mesmos através dos rolos espremedores. Este procedimento foi realizado para três réplicas de cada provete, obtendo-se um total de três réplicas por formulação.

Para os pigmentos *Red* 15 °C, *Orange* 33 °C e *Dark Blue* 31 °C, realizou-se um ensaio adicional onde um quarto provete têxtil foi imerso e espremido pelos rolos oitos vezes, ao invés das três anteriormente estipuladas. Este ensaio foi realizado para averiguar se a diferença de cor obtida entre provetes era perceptível visualmente.

Após a incorporação dos pigmentos, foi determinada a massa dos têxteis molhados. De seguida, foram sujeitos à secagem a uma T de 80 °C durante 6 min e posteriormente, seguiu-se a etapa de termofixação a 140 °C durante 3 min, com recurso a uma secadeira da marca *Werner Mathis AG*.

Também nesta técnica, foi realizada uma etapa de lavagem reductiva dos têxteis a frio, com água corrente, e a quente durante 30 min a 40 °C, recorrendo ao banho termostático *GLS 200 Gant*.

Para esta técnica foi calculado o valor *Pick-up* logo após incorporação, sem secagem e após secagem e termofixação. Este valor foi calculado tendo em conta a equação 3 enunciada no capítulo 2.4.1. – Foulardagem.

### **3.4 Análise de desempenho dos substratos de base têxtil funcionalizados com pigmentos termocrômicos**

Terminadas as etapas de funcionalização dos substratos com os pigmentos termocrômicos, procedeu-se à caracterização e avaliação de desempenho dos mesmos.

Foram realizadas três réplicas para cada formulação. Estas foram caracterizadas à  $T_{amb}$  por espectroscopia ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) e, de seguida, expôs-se uma das réplicas à luz solar e outra a lavagens mecânicas com detergente, para avaliar a solidez das mesmas a estes fatores.

Posteriormente, foram novamente caracterizadas à  $T_{amb}$  e sob influência de um estímulo a T. Para a caracterização das amostras recorreu-se à análise colorimétrica com recurso a um espectrofotómetro UV-Vis-NIR com esfera integradora acoplada, para a determinação das coordenadas de cor  $L^*$   $a^*$   $b^*$  dos têxteis, segundo o sistema CIELab.

Desta forma, foi possível avaliar o desempenho das amostras com propriedades termocrômicas quando variada a temperatura das mesmas.

### 3.4.1 Avaliação da solidez às lavagens preliminares dos substratos têxteis funcionalizados por espectroscopia de absorção UV-Vis

Quando uma parte do espectro da radiação visível é absorvida por um objeto, existe uma parte da luz que é refletida a qual corresponde à cor percebida pelo olho humano. Esta cor diz respeito à cor complementar da absorvida (Figura 21) (Martins et al., 2015).

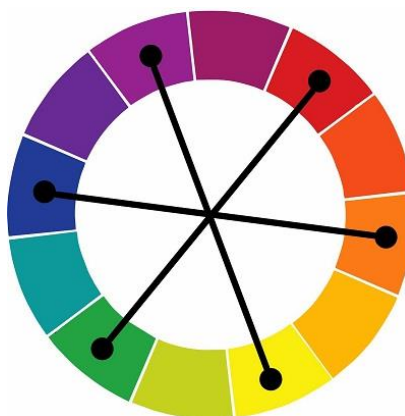


Figura 21 Círculo das cores complementares.

A espectroscopia de UV-Vis consiste na medição da absorvância em função do  $\lambda$ , na faixa do UV-Vis. Para a análise, utilizou-se o espectrofotômetro *Lambda 35* UV-Vis da *Perkin Elmer* (Figura 22).



Figura 22 Espectrofotômetro Uv-Vis *Lambda 35* da *Perkin Elmer*.

Após a lavagem redutiva efetuada para cada um dos têxteis durante 30 min a 40 °C, foi realizada uma análise de UV-Vis das soluções de lavagem com o intuito de avaliar a perda de pigmento para o banho de lavagem. Para isso, traçaram-se os espectros de absorvância das soluções de lavagem de cada provete entre os 400 e 700 nm e a uma  $v_s$  de 480 nm/min. Com

esta medição pretendia-se relacionar a absorvância obtida das soluções de lavagem com a refletância obtida dos substratos funcionalizados.

Começou-se por deixar arrefecer até à  $T_{amb}$  as soluções de lavagem, de forma a que aquando da leitura das absorvâncias estas possuíssem cor, no caso de perda, com a exceção do pigmento *Red*, que possui uma  $T_A$  inferior à temperatura ambiente e por isso foi colocado em gelo, para que a cor surgisse. De seguida, traçou-se a *baseline* do equipamento utilizando apenas água, nos dois compartimentos, uma vez que esta foi a matriz utilizada nas lavagens.

Antes de cada medição a cuvete de quartzo foi passada por água e ainda pela solução a medir, pelo menos duas vezes.

### 3.4.2 Solidez da cor dos substratos têxteis funcionalizados às lavagens com detergente

Estes testes foram realizados com o objetivo de avaliar a resistência às lavagens mecânicas dos substratos funcionalizados com os pigmentos *Red* 15 °C, *Orange* 33 °C, *Dark Blue* 31 e 65 °C e *Vermilion* 27-33 °C, recorrendo para isso a uma máquina de lavar de vestuário convencional da *INDESIT* (Figura 23).



**Figura 23** Máquina de lavar utilizada para avaliar a solidez às lavagens mecânicas.

Pesou-se 30 g de um detergente padrão (*ECE – Phosphate Reference Detergent*), em pó, na balança da marca *KERN 440 47 N*, com uma incerteza de 0,1 g e colocou-se no respetivo compartimento da máquina de lavar.

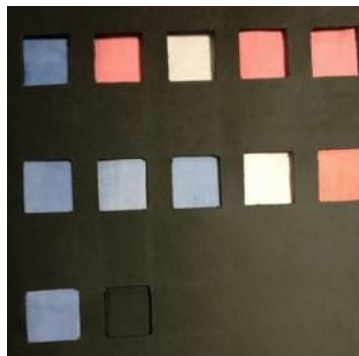
De seguida, colocou-se a amostra num saco de rede, para que esta não fosse perdida durante a lavagem, uma vez que a máquina foi suplementada com outros tecidos de forma a perfazer o peso requerido pela mesma.



Após a lavagem, retirou-se a amostra do saco de rede e deixou-se a secar ao ar livre.

### 3.4.3 Solidez da cor dos substratos têxteis à exposição solar

Para avaliar a resistência dos substratos funcionalizados com pigmentos termocrômicos à presença de luz, foi realizado um teste de solidez à luz solar. As amostras funcionalizadas foram colocadas numa cartolina com recortes de área 4 x 4 cm<sup>2</sup>, permitindo que apenas uma área restrita do têxtil estivesse em contacto com a luz solar, como se pode observar na Figura 24.



**Figura 24** Método utilizado para expor as amostras à luz solar, colocadas numa cartolina preta com recortes de área 4x4 cm<sup>2</sup>.

Após funcionalização e lavagem preliminar das amostras, estas foram colocadas numa janela com elevada exposição à luz solar, durante um período de 72h no total, tendo sido realizadas medições de refletância após 48 h e 72h. Desta forma, foi possível avaliar se a solidez à luz solar varia em função do tempo de exposição.

### 3.4.4 Estudo do desempenho termocrômico dos têxteis funcionalizados

#### Colorimetria por espectroscopia de refletância com esfera integradora acoplada - Temperatura ambiente

A colorimetria é a técnica responsável pela medição e avaliação da cor, sendo esta a base fundamental para a especificação da aparência da cor segundo a Comissão Internacional da iluminação (CIE).

Para esta análise traçaram-se os espectros de refletância na zona do Vis entre os 400 e 700 nm com recurso a um espectrofotómetro UV-Vis-NIR *Cary 5000 Series* da marca *Agilent Diffuse Reflectance Accessories*, com esfera integradora de 150 mm (Figura 25).



**Figura 25** Espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000 Series com esfera integradora acoplada de 150 mm.

As medições foram realizadas em dias diferentes à  $T_{amb}$  ( $19,2 \pm 0,3$  °C).

Inicialmente traçou-se a *baseline* para 100 % e 0 % de refletância com recurso a um padrão de refletância difusa *Spectralon®* branco e opaco com a mesma constituição do revestimento interior da esfera integradora. De seguida, procedeu-se à medição da refletância de cada um dos têxteis. A medição da refletância foi realizada para o lado direito do têxtil.

Após obtenção das curvas de refletância, fez-se a conversão da percentagem de refletância (% R) nas coordenadas de cor,  $L^*$   $a^*$   $b^*$  e conseqüentemente foi possível calcular o valor de  $K/s$ . A conversão foi realizada com recurso a um excel previamente preparado e seguindo as equações definidas na literatura para estas coordenadas. As equações estão apresentadas no anexo II.

#### Colorimetria por espectroscopia de refletância com esfera integradora e sistema de aquecimento/arrefecimento

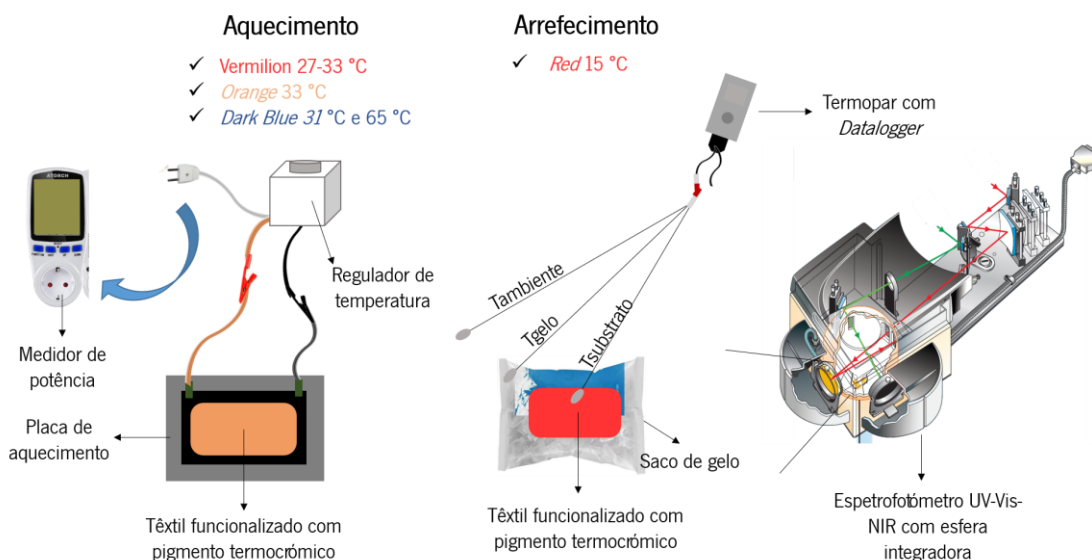
Para esta análise recorreu-se ao mesmo espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000 Series, da marca *Agilent Diffuse Reflectance Accessories*, com esfera integradora acoplada de 150 mm, utilizado anteriormente. A este equipamento foi acoplado um sistema extrínseco, constituído por uma placa de aquecimento, aquecida pela passagem de corrente elétrica, e um saco de gelo que permitiu a variação da temperatura.

Para os substratos funcionalizados com pigmentos detentores de  $T_A$  superiores à  $T_{amb}$  (*Orange* 33 °C, *Dark Blue* 31 °C, *Dark Blue* 65 °C e *Vermilion* 27-33 °C) foi utilizada a placa de aquecimento à qual foi atribuída diferentes potências com o intuito de aumentar a  $T$ . A temperatura da placa, do têxtil e da sala foi controlada através de um termopar com *Dataloger* da *Modular Signal Recorder* (Figura 26).



**Figura 26** Representação da montagem utilizada para controlar a temperatura recorrendo ao termopar *Datalogger* da *Modular Signal Recorder*, utilizando a placa de aquecimento acoplada extrinsecamente ao espectrofotômetro.

No caso dos substratos aditivados com o pigmento com  $T_A$  inferior à  $T_{amb}$  (*Red* 15°C), foi utilizado um saco com gelo para diminuir a temperatura, utilizando também o termopar para controlar a temperatura. Na Figura 27, apresenta-se esquematizado o método desenvolvido para a caracterização dos substratos funcionalizados quando sujeitos a um estímulo externo, a T.



**Figura 27** Esquema representativo do método utilizado para analisar o desempenho dos substratos funcionalizados com os pigmentos termocrômicos. Representam-se os dois modos: aquecimento e arrefecimento, sendo que para os pigmentos *Orange*, *Dark Blue* e *Vermilion* é utilizada a placa de aquecimento como estímulo e, para o pigmento *Red* é utilizado o saco de gelo.

Todas as amostras foram submetidas ao traçar de 20 espectros de refletância, sendo 10 na presença do estímulo da T e, os restantes 10 na ausência do estímulo T. Nestes ensaios, a  $T_A$  foi

sempre atingida, para desta forma avaliar as alterações dos parâmetros da cor do substrato em função da T.

Este estímulo da T foi dado consoante o pigmento em estudo, isto é, no caso do pigmento *Red* o estímulo inicial foi a diminuição da T para atingir a  $T_A$  durante os 10 primeiros espectros de refletância e, de seguida, retirado o saco do gelo e medidos os restantes 10 espectros. Para os restantes pigmentos o estímulo da T inicial foi através do aumento da temperatura, recorrendo à placa de aquecimento, referida anteriormente e esquematizada na Figura 27.

#### 3.4.5 Análise de SEM dos têxteis funcionalizados por foulardagem

Recortaram-se pequenos pedaços dos provetes têxteis funcionalizados com os pigmentos *Dark Blue 65* e colaram-se a uma fita de carbono colocada num suporte de SEM e revestidos com partículas de ouro (Au) aquando da análise. Para análise recorreu-se a um microscópio eletrónico de varrimento de elevada resolução da marca Nova NanoSem 200 com um sistema integrado de microanálise por raios-X (*EDS – Energy Dispersive Spectrometer/EBSD - Electron Backscatter Diffraction*), marca *EDAX-Pegasus X4M*, disponível no SEMAT/UM.

Na análise foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV, uma abertura de diafragma de 20  $\mu\text{m}$  e uma distância de trabalho entre a amostra e a coluna de SEM de aproximadamente 7,8 mm recorrendo à incidência de um feixe de eletrões secundários. No entanto, esta análise foi realizada em baixo vácuo, porque se tratam de amostras não condutoras e, não foi realizado um revestimento condutor. As imagens possuem uma ampliação de 5000 X.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

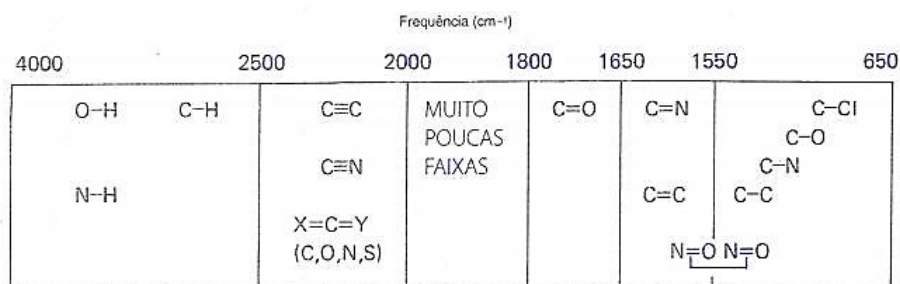
### 4.1 Caracterização preliminar dos pigmentos termocrômicos (TC)

No sentido de realizar uma caracterização preliminar de todos os pigmentos no estado sólido e líquido, recorreu-se a várias técnicas de caracterização como FTIR, DSC, TGA e SEM-EDS. Com esta caracterização pretendia-se perceber que tipo de pigmento estaria a ser utilizado, orgânico ou inorgânico, que temperaturas de ativação os pigmentos possuíam, assim como a que temperaturas ocorreria a sua degradação quando sujeitos a temperaturas superiores às de ativação.

#### 4.1.1 Análise de FTIR

A análise de FTIR possibilita a identificação dos grupos funcionais que constituem os materiais. Assim, esta facilita a compreensão das possíveis mudanças estruturais ou conformacionais que ocorrem nos pigmentos pelo aumento da temperatura e, conseqüentemente, mudança de cor (Ibrahim, 2012).

Os espectros de infravermelho (IV) possuem zonas específicas para certos grupos funcionais (N-H, O-H, C=O, C=C, C≡C, entre outros), sendo estes geralmente encontrados em regiões delimitadas do espectro infravermelho vibracional. A Figura 28 ilustra esquematicamente a distribuição dos grupos ao longo do espectro (Pavia, Lampman, & Kriz, 2001).



**Figura 28** Regiões características dos diferentes grupos funcionais e respectivos números de onda (adaptado de Pavia, Lampman, & Kriz, 2001).

Na Figura 29 é possível observar-se os espectros obtidos para cada um dos pigmentos em pó, assim como na Figura 30 para o pigmento líquido.

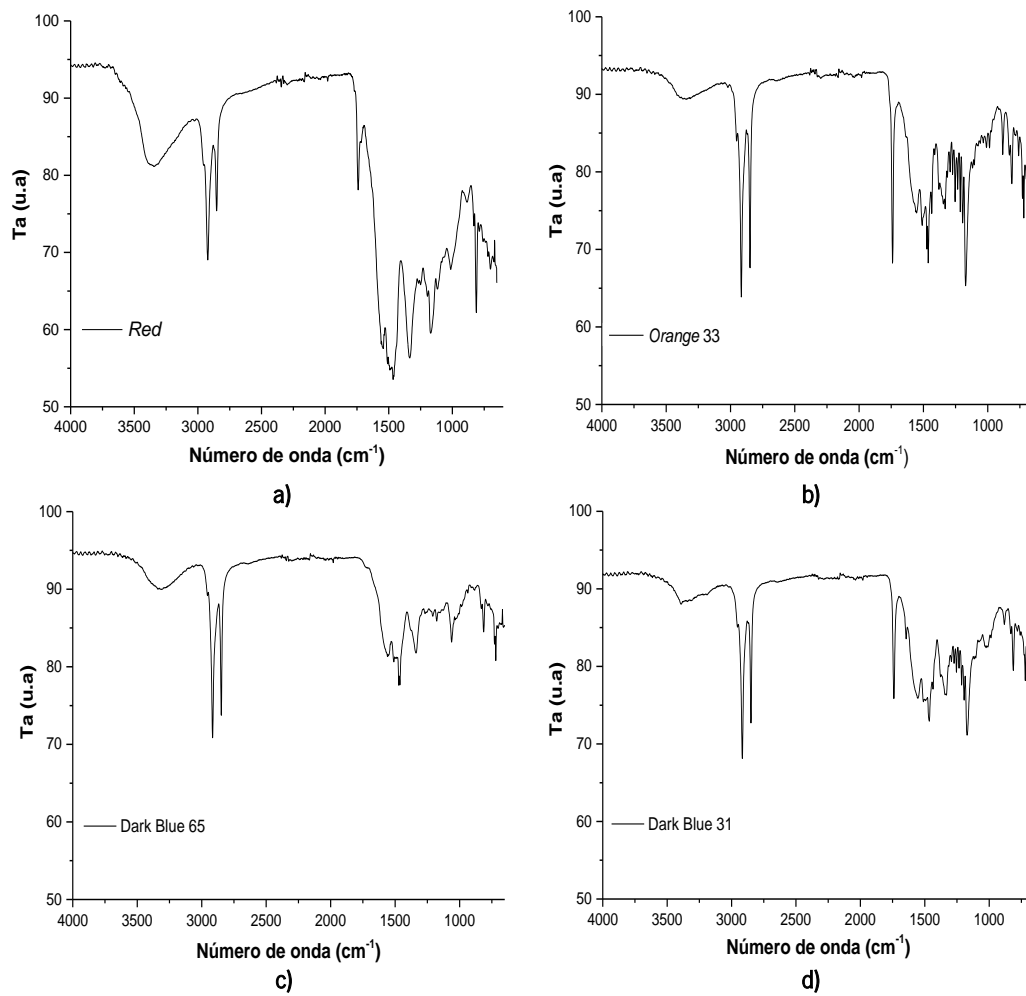


Figura 29 Espectros de IV obtidos após análise de FTIR-ATR aos pigmentos em pó; a) *Red* 15 °C; b) *Orange 33* °C; c) *Dark Blue* 65 °C e d) *Dark Blue* 31 °C.

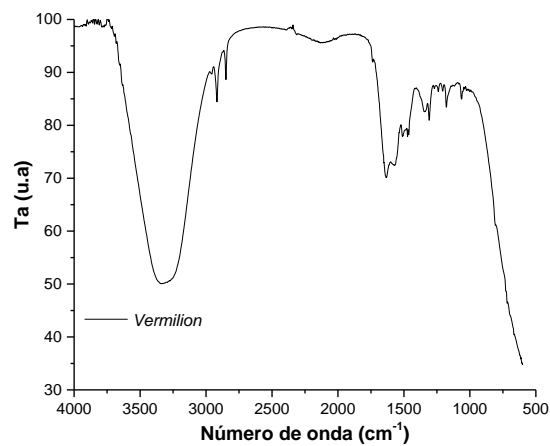


Figura 30 Espectros de IV obtidos após análise de FTIR-ATR para o pigmento líquido Vermilion.

Pela análise dos espectros referentes aos pigmentos em pó, *Red*, *Orange* e *Dark Blue* é evidente a semelhança entre os espectros, uma vez que a posição de algumas bandas destes são semelhantes. Desta observação, pode tirar-se a conclusão de que a composição destes materiais, à partida, será parecida.

Após o estudo das bandas representadas nos espectros não foi possível identificar com total certeza os grupos funcionais, que caracterizassem os compostos. Ainda assim, pela presença de bandas perto dos  $3000\text{ cm}^{-1}$  suspeita-se da existência de grupos C-H na estrutura dos pigmentos e, ainda, a presença de bandas próximas de  $1600$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada com as ligações C=C e C=O, por isso, provavelmente tratam-se de compostos orgânicos.

No caso do pigmento *Vermilion*, o espectro apresenta bandas menos evidentes por volta dos  $3000\text{ cm}^{-1}$ , tendo ainda uma banda arredondada, típica do grupo O-H, entre os  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Esta observação era de esperar, uma vez que o pigmento em questão se encontra disperso em solução aquosa e possui bisfenol na sua constituição.

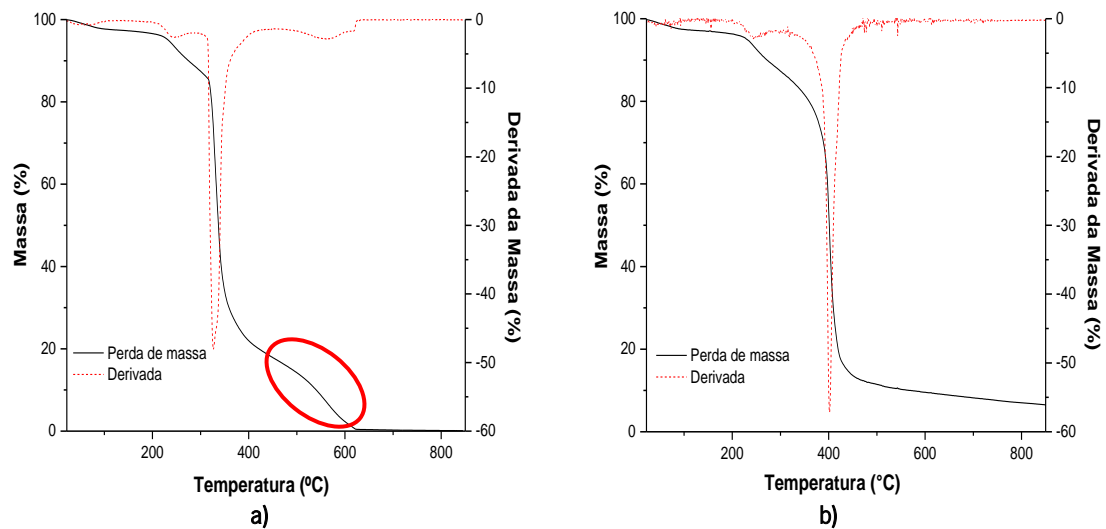
Esta análise é inconclusiva, uma vez que não foi possível identificar especificamente os grupos funcionais, e como tal perceber de que tipo de materiais orgânicos ou inorgânicos, se tratavam.

#### 4.1.2 Análise de TGA

A análise termogravimétrica permite perceber quais as perdas de massa que existem nos materiais, assim como, a que temperaturas ocorrem (G.R. Heal, 2002). Desta forma, é possível perceber, pelas temperaturas de degradação, se se tratam de materiais orgânicos ou inorgânicos e assim esclarecer as dúvidas sentidas após análise de FTIR.

Esta análise teve como objetivo entender a que temperaturas os compostos em estudo se começavam a degradar e que perdas de massa eram evidentes.

Na Figura 31, pode observar-se a curva de TGA obtida para o pigmento *Dark Blue*  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , após ser sujeito ao programa de aquecimento mencionado anteriormente, na secção experimental. Sendo o gráfico a) referente a uma atmosfera de ar comprimido e o gráfico b) referente a uma atmosfera de nitrogénio.



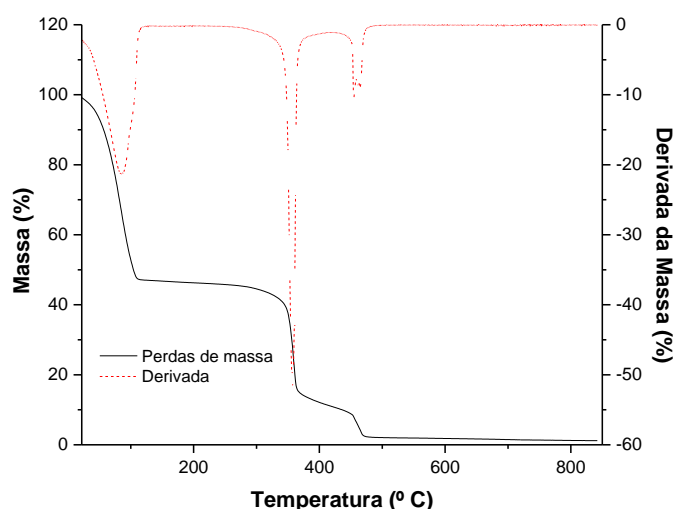
**Figura 31** Curva de TGA referente ao pigmento *Dark Blue* 65 °C, após ciclo de aquecimento dos 22 aos 850 °C. A preto está evidenciada a perda de massa do pigmento e a vermelho a derivada da curva de perda de massa; a) Atmosfera de ar comprimido; b) Atmosfera de nitrogénio.

Como se pode observar pela Figura 31, o pigmento *Dark Blue* 65 °C apresenta um patamar principal de perda de massa, de cerca de 70,5 %, entre os 320-355 °C, independentemente da atmosfera estudada. Para além disso, apresenta ainda uma pequena perda de massa, de cerca de 7,39 %, entre os 220-250 °C e outra entre os 525-615 °C, de cerca de 18,6 %. Todos os outros pigmentos em pó, à exceção do *Red* 15 °C, apresentaram uma curva semelhante com três perdas de massa, com um patamar principal. O pigmento *Red* 15 °C apresenta apenas dois patamares de perda de massa, um de cerca de 72,0 % entre 325-360 °C e outro entre os 520-620 °C de cerca de 22,1 %. Os restantes gráficos de perdas de massa podem-se observar no Anexo I.

Existem algumas diferenças quando as análises são realizadas para atmosferas de ensaio diferentes. A área delineada com um círculo a vermelho Figura 31 a) indica uma pequena depressão que não se observa na Figura 31 b). Ora, uma vez que o composto utilizado foi o mesmo e as condições de ensaio também, esta diferença só poderá ser explicada pela atmosfera oxidativa em que ocorre o ensaio.

Relativamente ao pigmento *Vermilion*, este apresenta também três patamares de perda de massa. Na Figura 32 está apresentado o gráfico de TGA do pigmento *Vermilion*, onde se observam as três perdas de massa do composto.





**Figura 32** Curva de TGA referente ao pigmento *Vermilion* 27-33 °C, após ciclo de aquecimento numa atmosfera de ar comprimido. A preto está representada a perda de massa e a vermelho a derivada da curva de perda de massa.

As perdas de massa do pigmento *Vermillion* também possuem um patamar principal de perda de massa, tal como referido anteriormente para o *Dark Blue*. Neste pigmento, existem três patamares de perda de massa, sendo um de aproximadamente 44,6 % entre os 55-100 °C, uma segunda de 36,5 % entre os 345-365 °C e por último uma perda de 10,8 % entre os 450-475 °C.

Na Tabela VII estão apresentados os valores obtidos referentes às % de perda de massa obtidas considerando duas réplicas, obtidos utilizando uma atmosfera de ar comprimido. Os valores apresentados mostram a perda de massa em cada zona de degradação existente ( $M_i$ ), o intervalo de temperaturas de início e fim da degradação ( $\Delta T$ ) para cada um dos pigmentos e a % de resíduo (% R) no final de cada ensaio, isto é, a % de pigmento que não degradou. Cada um destes valores é específico de cada patamar de degradação ( $X= 1\dots n$ ). Em anexo é possível ver os valores referentes a estas perdas de forma mais detalhada (Anexo I)

**Tabela VII** Valores obtidos para a % de perda de massa obtidas para duas réplicas, utilizando uma atmosfera de ar comprimido.

Pigmentos	1ª Perda		2ª Perda		3ª Perda		% Resíduo
	% Massa <sub>1</sub>	$\Delta T$ (°C)	% Massa <sub>2</sub>	$\Delta T$ (°C)	% Massa <sub>3</sub>	$\Delta T$ (°C)	
<i>Dark Blue</i> 65 °C	7,39	220-255	70,5	320-370	18,6	525-615	0,059
<i>Dark Blue</i> 31 °C	6,26	245-290	69,4	335-360	20,1	520-620	0,194
<i>Red</i> 15 °C	72,0	325-360	22,1	520-620	-	-	0,237
<i>Orange</i> 33 °C	7,39	230-270	68,6	315-345	20,8	525-625	0,177
<i>Vermilion</i> 27-33°C	44,6	55-100	36,5	345-365	10,8	450-475	1,21

Observando os valores das percentagens de perda de massa, para a primeira zona de degradação de todos os pigmentos observa-se uma grande diferença entre os pigmentos *Red* e *Vermilion* e os restantes pigmentos. Isto porque estes pigmentos possuem perdas de massa superiores a 40 %, enquanto que os restantes possuem perdas inferiores a 10 %.

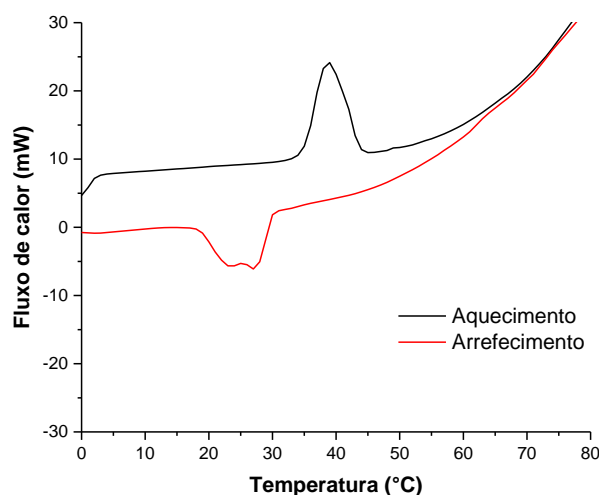
Assim como se observou que a percentagem de perda de massa na primeira zona de degradação diferenciava entre pigmentos, também a temperatura inicial de degradação é diferente, sendo que para o pigmento *Vermilion* a temperatura inicial de degradação é por volta dos 55 °C, inferior à dos restantes.

Analisando a % Resíduo, para cada um dos pigmentos é evidente a diferença na % obtida para o pigmento *Vermilion* em relação aos restantes. No entanto, no final de cada ensaio todo o composto é degradado deixando a cápsula de TGA totalmente limpa.

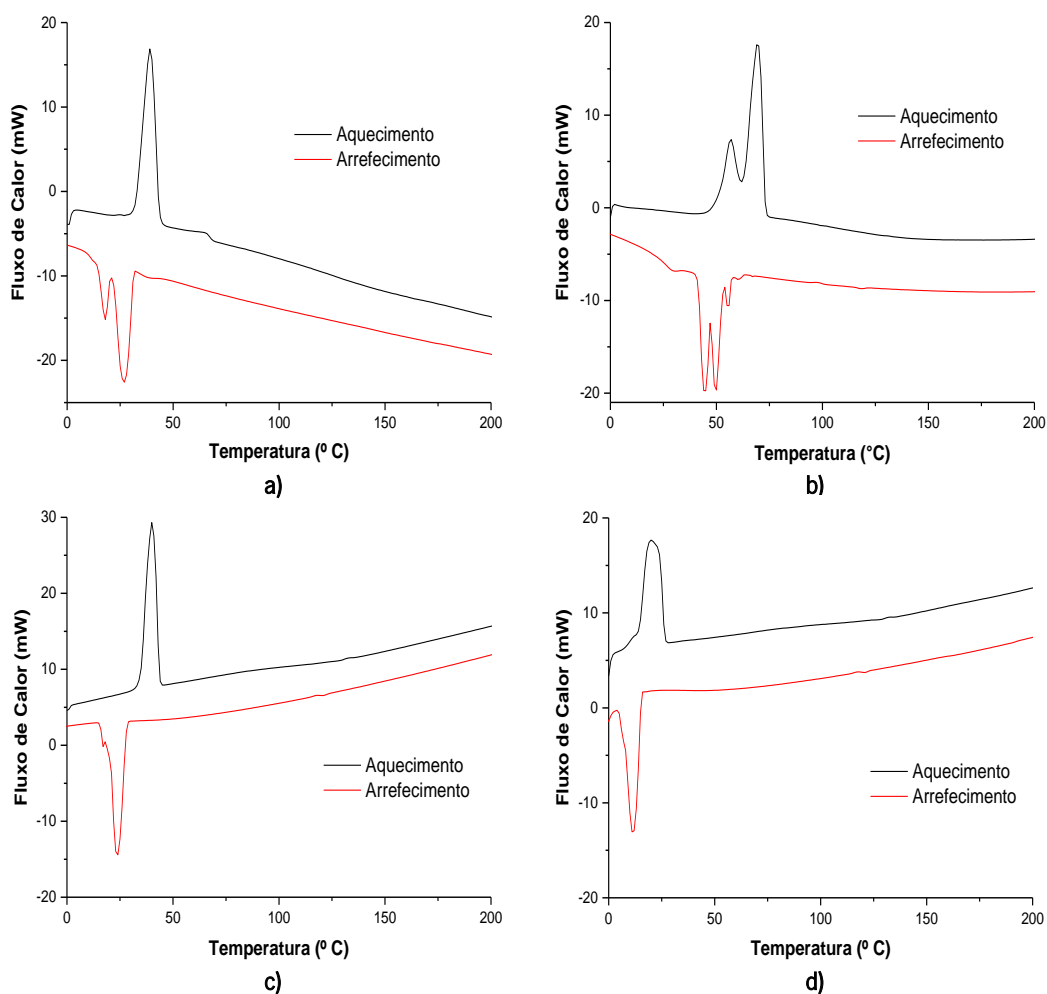
#### 4.1.3 Análise de DSC

Sendo termocrômicos os materiais em estudo, possuem uma temperatura de ativação ( $T_A$ ) na qual é esperada uma mudança de cor. A análise de DSC foi realizada com o objetivo de determinar as transições que ocorrem no pigmento em função da temperatura, e estabelecer uma correlação entre estas e a possível mudança de cor com a variação da temperatura.

Nas Figura 33 e Figura 34 estão apresentadas as curvas de DSC dos pigmentos termocrômicos, obtidas quando sujeitos ao programa referido anteriormente.



**Figura 33** Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o pigmento líquido Vermilion 27-33 °C, obtidos pela análise de DSC.



**Figura 34** Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para a) *Dark Blue* 31 °C; b) *Dark Blue* 65 °C; c) *Orange* 33 °C e d) *Red* 15 °C, foram obtidos por análise de DSC. As curvas a preto representam o aquecimento e a vermelho o arrefecimento.

Pela análise DSC foi possível observar para todos os pigmentos analisados a ocorrência de uma transição de fase endotérmica, durante o aquecimento, e de uma transição de fase exotérmica, durante o arrefecimento. A transição de fase observada no aquecimento dos pigmentos poderá representar o momento em que ocorre a mudança de cor consequente do aumento da temperatura.

Pela análise dos picos é perceptível, que cada pigmento possui uma amplitude de temperaturas onde está inserida a temperatura de mudança de cor fornecida para cada pigmento termocrômico. Esta gama de temperaturas é visível tanto no aquecimento da amostra como no seu arrefecimento. Desta forma, pode-se afirmar que o efeito de termocromismo está presente, uma vez que a alteração de cor dos pigmentos é reversível após o seu aquecimento, como descrito na literatura (Panák, Držková, Kailová, & Syrový, 2018).

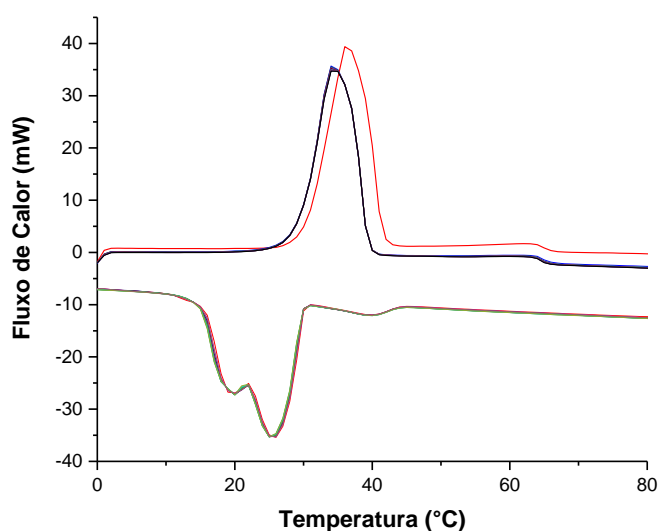
Os intervalos de temperaturas obtidos para cada um dos picos encontram-se na Tabela VIII, onde se confirma que a temperatura de ativação fornecida pelo comerciante está inserida nesses intervalos.

**Tabela VIII** Valores referentes aos intervalos de temperatura dos pigmentos termocrômicos utilizados em estudo. Estes valores foram obtidos pela análise dos picos de aquecimento e arrefecimento obtidos após análise de DSC.

Pigmentos	Aquecimento		Arrefecimento	
	Intervalo de transição (°C)	Máximo do Pico (°C)	Intervalo de transição (°C)	Máximo do Pico (°C)
<i>Dark Blue</i> 31 °C	30-44 °C	40 °C	22-37 °C	27 °C
<i>Dark Blue</i> 65 °C	62-76 °C	70 °C	41-61 °C	50 °C
<i>Orange</i> 33 °C	32-48 °C	40 °C	16-31 °C	24 °C
<i>Red</i> 15 °C	9-29 °C	23 °C	5-16 °C	12 °C
<i>Vermilion</i> 27-33 °C	35-43 °C	39 °C	18-30 °C	27 °C

\*O comerciante do pigmento *Vermilion* forneceu um intervalo de temperaturas.

Foi ainda realizada uma análise de DSC com 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento, com o intuito de aferir se a funcionalidade dos pigmentos era mantida independentemente do número de vezes que estes fossem sujeitos a um programa de aquecimento/arrefecimento (Figura 35).



**Figura 35** Termogramas obtidos após análise de DSC durante 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento nas condições referidas a cima, para o pigmento *Dark Blue* 31 °C, utilizando uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

Observou-se que para os pigmentos da *NewColorChem*, tanto as curvas de aquecimento como as de arrefecimento se sobrepõem ao longo dos dez ciclos. Como tal, e pressupondo que a mudança de fase apresentada nos termogramas está relacionada com a funcionalidade de mudança de cor a incorporar nos têxteis, confirma-se que os compostos mantêm a sua funcionalidade independentemente do número de vezes a que são sujeitos ao programa de aquecimento/arrefecimento.

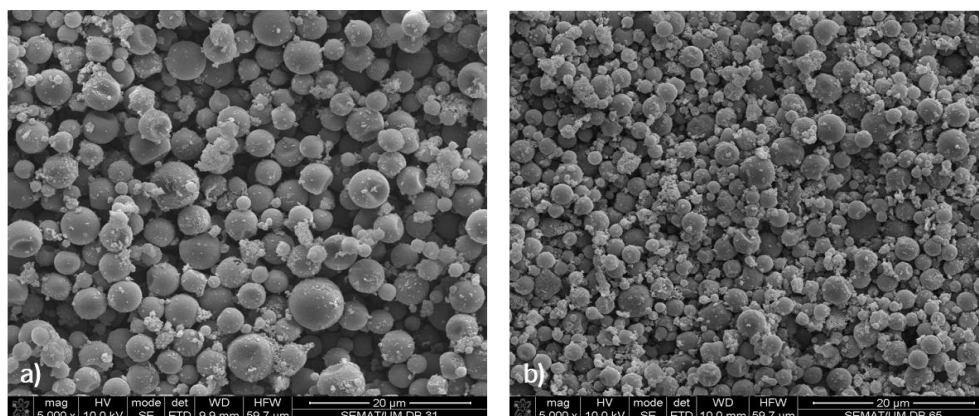
No caso do pigmento *Vermilion*, a transição ocorre sempre à mesma temperatura de aquecimento/arrefecimento e, por isso, também este pigmento mantém a sua funcionalidade ao longo dos 10 ciclos ensaiados. Os gráficos referentes aos restantes pigmentos encontram-se apresentados no Anexo III.

#### 4.1.4 Análise de SEM-EDS

Procedeu-se à realização da análise de SEM-EDS, para averiguar a composição e morfologia destes materiais.

É sabido que estes pigmentos são microencapsulados e que são compostos por um sistema complexo constituído por um formador de cor, um desenvolvedor de cor e um solvente.

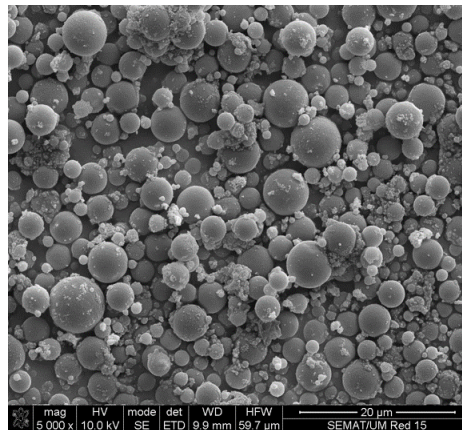
Esta análise foi realizada apenas para três pigmentos, *Red* 15 °C, *Dark Blue* 31 e 65 °C, uma vez que segundo os ensaios de FTIR, anteriormente realizados, os pigmentos apresentam uma constituição semelhante. No caso, foram escolhidos os pigmentos *Dark Blue*, para as duas temperaturas pois suspeitava-se que o tamanho das partículas destes seria diferente entre si (Figura 36).



**Figura 36** Imagens formadas por um sinal de eletrões secundários dos pigmentos a) *Dark Blue* 31 °C e b) *Dark Blue* 65 °C, para uma ampliação de 5000X, tomando em consideração uma escala de 20 µm.

Através das imagens obtidas por SEM, apresentadas na Figura 36, para os compostos *Dark Blue* 31 °C e 65 °C é possível observar que, de facto, as microcápsulas do pigmento *Dark Blue* 31 °C (a) são maiores que as do pigmento *Dark Blue* 65 °C (b), sendo a média de tamanhos aproximadamente 4,55 µm e 2,97 µm, respetivamente.

Relativamente à amostra *Red* 15 °C pode observar-se na Figura 37, que a nível morfológico é idêntica às amostras anteriormente referidas e em relação ao tamanho das partículas fica próximo do pigmento *Dark Blue* 31 °C, com uma média de 5,31 µm.



**Figura 37** Imagem obtida a partir de um sinal de eletrões secundários, para uma ampliação de 5000X e uma escala de 20 µm. Esta imagem de microscopia eletrónica de varrimento corresponde ao pigmento em pó *Red* 15 °C.

Relativamente aos resultados obtidos pela análise de EDS verifica-se a presença de elementos carbono, oxigénio e nitrogénio e, portanto, pode-se concluir que, em princípio os pigmentos termocrómicos analisados tratam-se de compostos orgânicos. Esta análise veio complementar as observações efetuadas na análise de FTIR. Na Figura 38 apresenta-se o resultado obtido pela análise de EDS, para o pigmento *Dark Blue* 31 °C, estando os restantes apresentados no anexo III.

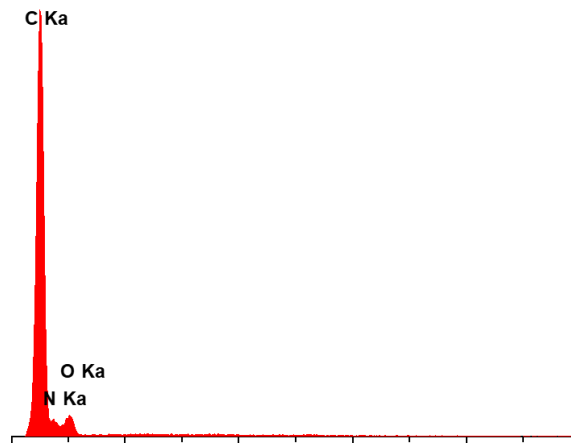


Figura 38 Análise de EDS realizada para a amostra do pigmento *Dark Blue* 31 °C

## 4.2 Funcionalização dos substratos de base têxtil

### 4.2.1 Métodos para a incorporação de pigmentos termocrômicos e otimização de processos

A eficácia do processo de incorporação de uma substância num têxtil depende de fatores como a temperatura, a velocidade, a pressão, a concentração da solução de incorporação, do tempo de ensaio e até da composição do têxtil, tornando-se assim prioritário o estudo detalhado destes componentes, para que se chegue às melhores condições de ensaio.

#### Esgotamento

No processo de esgotamento foram testadas duas fórmulas apresentadas na secção experimental 3.3.1 – Otimização do processo, sendo estas elaboradas segundo os trabalhos de *Chowdhury et al.* (Chowdhury et al., 2014). Ambas as fórmulas passaram por um processo de otimização, para assim chegar às melhores condições para a incorporação dos pigmentos termocrômicos, utilizando a técnica de esgotamento.

Inicialmente, foram utilizadas as duas fórmulas (A e B) sem qualquer alteração, utilizando-as para a funcionalização do substrato 100 % algodão. No entanto, os têxteis apresentaram-se bastante manchados e com uma tonalidade bastante clara.

Após a análise visual dos têxteis apresentados anteriormente, percebeu-se que o facto de o substrato de algodão não ser rico em cargas positivas poderia estar a influenciar a ligação dos pigmentos ao têxtil, dado que poderia estar a ocorrer um fenómeno de repulsão de cargas. Como solução a este problema, utilizou-se um substrato de algodão cationizado, isto é, algodão que possuía mais cargas positivas, introduzidas aquando da sua fabricação e, por isso, seria esperada uma maior atração entre pigmentos e substrato.

Os resultados obtidos utilizando como substrato o algodão cationizado, mostraram-se positivos, uma vez que os têxteis se apresentaram com uma coloração bastante mais uniforme e com aspeto menos manchado, comparativamente aos resultados obtidos anteriormente.

Assim, tendo em consideração os resultados anteriores, foram realizados dez novos ensaios utilizando algodão cationizado. Nestes ensaios foram variados alguns parâmetros como mostra a Tabela IV na secção experimental 3.3.1.

Por observação dos têxteis obtidos após funcionalização, apresentados na Figura 39, verificou-se que aquele que apresentava melhor coloração era o obtido pelo ensaio 9, possuindo os restantes provetes “menos cor” e uniformidade. Em alguns dos ensaios o agente dispersante não foi utilizado, no entanto nestes ensaios não foi possível perceber se este realmente teve um impacto significativo na uniformidade e força da cor resultante.









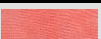



**Figura 39** Resultados obtidos após funcionalização do substrato 100 % algodão cationizado, com alterações nas condições experimentais mostradas na tabela III da secção experimental 3.3.1. Os provetes estão numerados conforme o ensaio de 1 a 9.

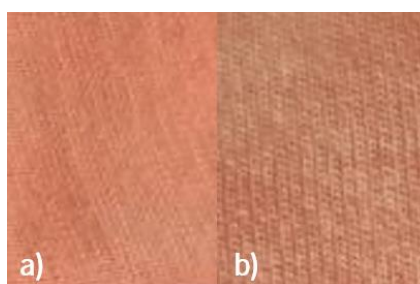
Para avaliar quantitativamente a cor dos substratos funcionalizados obtidos, foi realizado um ensaio de leitura da refletância de todas as amostras, recorrendo-se a um espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Através dos resultados obtidos e, tomando em consideração as normas ASTM E 308-01 e D 2244-05, que consideram um iluminante D65 e um ângulo de observação de 10 °, foram calculadas as coordenadas de cor  $L^*a^*b^*$ , assim como o valor correspondente de  $K/s$  de cada um dos têxteis (Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences, 2005; Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System 1, 2001). Na Tabela IX, apresentam-se todos os resultados obtidos para as coordenadas de cor e  $K/s$  de cada uma das amostras.



**Tabela IX** Valores obtidos das coordenadas CIELab e força colorística, para cada uma das amostras resultantes do ensaio de esgotamento utilizando o pigmento *Orange 33* °C. Na coluna da cor obtida, estão apresentadas imagens reais dos têxteis obtidos após funcionalização.

Ensaio	Coordenadas			K/S	Cor obtida
	L*	a*	b*		
1	79,01	13,51	6,453	0,3598	
2	76,54	21,46	10,41	0,6100	
3	76,10	14,57	6,545	0,4521	
4	72,96	24,34	12,43	0,7981	
5	75,12	22,49	10,94	0,7116	
6	76,70	16,54	7,565	0,5027	
7	74,47	23,12	11,40	0,6879	
8	74,10	24,06	11,96	0,7251	
9	70,86	31,65	16,71	1,1588	
10	75,84	20,68	10,09	0,5618	

Os dados apresentados na Tabela IX, referentes ao  $K/s$  vêm corroborar as observações feitas anteriormente, pela observação a “olho nu” dos têxteis. Como é possível verificar, o valor de  $K/s$  referente ao ensaio 9 é superior aos valores obtidos para restantes ensaios. Assim, pode concluir-se que o têxtil funcionalizado com melhores resultados, no que diz respeito a força da cor, foi o obtido no ensaio 9. Também para o provete obtido no ensaio 4 se obteve um valor de  $K/s$  bom, no entanto inferior ao obtido para o ensaio 9. As condições utilizadas para este ensaio foram replicadas, de forma a garantir que os resultados seriam os mesmos, sendo estes positivos (Figura 40).

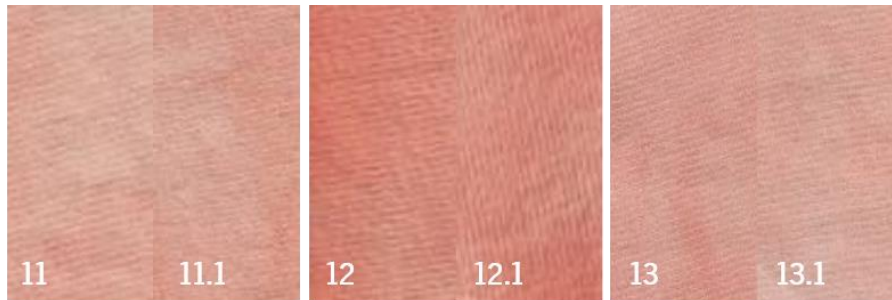


**Figura 40** Resultados obtidos utilizando as condições referentes ao ensaio 9 (a) e respetiva réplica (b).

Apesar dos resultados positivos obtidos nestes ensaios, a uniformidade da cor no têxtil não era o ideal e este possuía, ainda, zonas mais coloridas que outras conferindo um aspeto

manchado. Desta forma, foram realizadas novas alterações às condições de ensaio estando estas descritas na Tabela V na secção experimental.

Pela análise dos têxteis a “olho nu”, parece haver uma melhoria na uniformidade da cor, com o aumento do tempo de ensaio para duas horas. Relativamente à intensidade da cor, o provete correspondente aos ensaios 12 e 12.1 apresentam uma cor mais intensa e com maior uniformidade, como se pode ver na Figura 41.









**Figura 41** Comparação entre provetes obtidos após funcionalização com o pigmento *Orange 33* °C, tendo em consideração as condições estipuladas na tabela V.

A ausência do agente dispersante *Triton X-100* conduz, aparentemente, a resultados melhorados em termos de intensidade de cor. No sentido de confirmar tais conclusões, foram ensaiados novos provetes com a eliminação e adição do agente dispersante.

Também neste ensaio, os dados referentes às coordenadas de cor  $L^*$   $a^*$   $b^*$  e  $K/S$  foram avaliados, para assim ser possível concluir qual o têxtil com maior força de cor. Os resultados são apresentados na Tabela X.

**Tabela X** Valores obtidos das coordenadas CIELab e força colorística, para cada uma das amostras resultantes do segundo ensaio de esgotamento com o pigmento *Orange 33* °C. Na coluna da cor obtida, estão apresentadas imagens reais dos têxteis obtido após funcionalização.

Ensaio	Coordenadas			K/S	Cor obtida
	$L^*$	$a^*$	$b^*$		
11	78,31	18,60	8,365	0,4188	
11.1	75,89	21,36	10,04	0,5682	
12	75,36	24,53	12,50	0,6541	
12.1	75,50	23,85	11,54	0,6355	
13	76,22	23,68	11,19	0,6009	
13.1	78,12	18,31	8,515	0,4304	

Segundo os dados apresentados na Tabela X, o provete com maior valor de  $K/s$  e consequentemente com uma cor mais intensa, é o 12 e a respetiva réplica 12.1, sendo estas também os provetes que apresentam maior uniformidade na cor, visualmente. Nos provetes referidos não foi utilizado agente dispersante no banho de esgotamento.

Comparando os resultados obtidos neste último ensaio com os anteriormente realizados, apresentados na Tabela IX, pode-se afirmar que a utilização de agente dispersante piora a uniformidade da cor.

Contudo, apesar dos resultados positivos na obtenção de um têxtil com uma boa uniformidade na cor, todos os provetes se apresentaram pouco pigmentados.

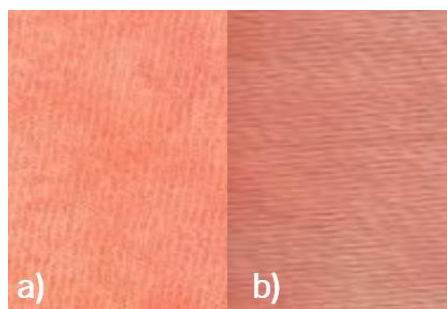
Assim, e para tentar resolver o problema, fez-se uma alteração no banho do esgotamento em termos de quantidades, isto é, tentou-se aumentar a concentração de pigmento e agente ligante em solução. Desta forma, o volume de água utilizado para o banho diminuiu e as quantidades de pigmento termocrômico e agente ligante aumentaram.

Inicialmente fez-se um teste, com o pigmento *Orange 33* °C, utilizando apenas um provete, sem réplica, para a funcionalização. Comparando os resultados obtidos neste ensaio com os resultados obtidos em ensaios anteriores, no que diz respeito ao  $K/s$  e uniformidade da cor, são perceptíveis diferenças. Os resultados estão representados na Tabela XI.

**Tabela XI** Resultados obtidos para as amostras têxteis aditivadas com o pigmento *Orange 33* °C. Os ensaios 12 e 4 correspondem aos diferentes ensaios realizados, sendo um realizado tendo em conta o peso da fibra (*owf*) e outro o volume de água (*ows*), respetivamente.

Ensaio	Coordenadas			K/s
	L*	a*	b*	
12	75,36	24,53	12,50	0,6541
4	70,44	39,42	21,73	1,649

Analisando a Tabela XI, constata-se que o provete onde as quantidades de pigmento e agente ligante foram utilizadas tomando em consideração o volume de água (ensaio 4) e não o peso inicial do têxtil (ensaio 12), possui um valor de  $K/s$  superior. Para além disso, também a “olho nu” é clara esta diferença como se pode ver na Figura 42.






**Figura 42** Algodão cationizado funcionalizado com o pigmento termocrômico *Orange 33 °C*, através da técnica de esgotamento sendo a) correspondente ao ensaio com 25% de pigmento em relação à solução (*ows*) e o b) correspondente ao ensaio com 25% de pigmento termocrômico em relação à fibra (*owf*).

Como é possível perceber pela Figura 42, o provete a) funcionalizado com 25% de pigmento *ows*, apresenta uma cor mais uniforme e intensa, do que o provete b) funcionalizado com 25% de pigmento *owf*.

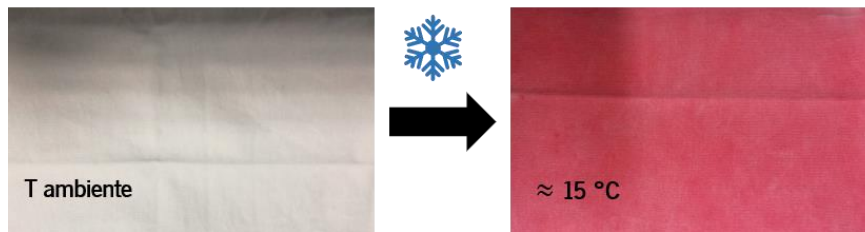
Visto que, os resultados apresentados para 25 % de pigmento *ows* se mostraram mais satisfatórios, foram realizados ensaios de esgotamento nas mesmas condições para os pigmentos *Red 15 °C*, *Dark Blue 31 °C* e *Vermillion 27-33 °C*. Os resultados obtidos para estes pigmentos, são apresentados na Tabela XII.

**Tabela XII** Resultados obtidos para as amostras têxteis aditivadas por esgotamento, utilizando os restantes pigmentos termocrômicos. Os valores apresentados para estes têxteis foram obtidos tendo em conta o volume de solução utilizado. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente.

Pigmento	Coordenadas			K/S	Cor obtida
	L*	a*	b*		
<i>Vermillion 27-33 °C</i>	66,23	33,97	10,24	1,368	
<i>Red 15 °C</i>	86,27	3,130	-0,210	0,086	
<i>Dark Blue 31 °C</i>	56,72	-2,430	-25,36	1,982	

Pela análise de resultados foi possível perceber que para os pigmentos *Vermillion* e *Dark Blue* os valores referentes a *K/s* mostraram-se superiores a 1, não variando muito entre réplicas, como era de esperar.

No caso do pigmento *Red* os valores de *K/s* mostraram-se inferiores a 1, uma vez que esta medição foi realizada à temperatura ambiente. No entanto, quando sujeitos a temperaturas próximas da sua  $T_A$  tendem a aumentar o valor de *K/s* para 0,7 aproximadamente, onde já é possível observar cor como se pode ver na Figura 43.



**Figura 43** Mudança de cor do substrato 100 % algodão cationizado, funcionalizado com o pigmento Red 15 °C, onde há um aumento do valor de  $K/s$ .

Estes resultados, onde os valores de  $K/s$  se apresentam relativamente elevados eram os esperados uma vez que, o processo de otimizações permitiu garantir que a uniformidade e intensidade da cor dos provetes fossem as melhores.

### Foulardagem

Tal como no esgotamento, também para a técnica de foulardagem foram necessárias otimizações. As fórmulas utilizadas para a impregnação dos pigmentos termocrômicos pela técnica de foulardagem, tiveram como base os trabalhos de *Chowdhury et al.*, sendo adaptadas aos ensaios realizados (Chowdhury et al., 2013).

Inicialmente foi testada a incorporação apenas do pigmento *Vermilion* e percebeu-se que, quando utilizadas as matrizes acrílica e de poliuretano os têxteis apresentavam rigidez e pouca uniformidade. Por esta razão, para os restantes pigmentos utilizaram-se apenas as fórmulas utilizando a matriz aquosa com e sem agente dispersante, denominadas C1 e C2, respetivamente. Percebeu-se também que, na solução C1 existiam aglomerados dispersos pela solução, e que esta se tornava bastante espessa dificultando a absorção da solução pelo têxtil. Ainda assim, tentou-se diluir a solução e manter em agitação novamente para tentar contornar o problema, no entanto o resultado foi o mesmo. Como na solução C2 estes aglomerados não foram observados, concluiu-se que estes se deviam à presença do agente dispersante.

Com o intuito de perceber se realmente os aglomerados se deviam à presença de agente dispersante, realizou-se um novo ensaio de foulardagem, desta vez utilizando o pigmento *Dark Blue* 31 °C e, testou-se novamente a adição de agente dispersante. Isto porque, o pigmento utilizado anteriormente já se encontrava em solução, enquanto que este não é, por isso, poderia apresentar um comportamento diferente.

No entanto, os resultados obtidos para o ensaio com o pigmento em pó *Dark Blue* vieram apoiar a ilações tiradas nos ensaios com *Vermilion* e por isso, as soluções preparadas ao posterior foram realizadas excluindo o agente dispersante.

Após funcionalização dos provetes, foram calculadas as percentagens de *Wet* e *Dry Pick-up* de todos os têxteis e ainda os valores de *K/s*. Os resultados obtidos para estes parâmetros apresentam-se na Tabela XIII.

**Tabela XIII** Percentagens de *Wet/Dry Pick - up* para cada amostra e respetiva força colorística após lavagens preliminares reductivas. Os provetes identificados com \* foram testados para 6,7 g de pigmento termocrômico.

Amostra	Wet Pick-up (%)	Dry Pick-up (%)	Força colorística (K/s)
<i>Vermilion 27-33</i>			
C1 (1)	115,3	4,027	0,912
C1 (2)	122,8	5,630	1,038
C1 (3)	124,1	5,358	0,978
C2 (1)	108,4	5,803	1,221
C2 (2)	108,6	5,204	1,200
C2 (3)	102,7	6,375	1,281
<i>Dark Blue 31</i>			
C1 (1) *	106,5	3,720	0,78
C1 (2) *	103,3	2,541	0,71
C1 (3) *	108,5	3,997	0,82
C2 (1) *	110,8	5,149	1,04
C2 (2) *	113,3	4,569	1,00
C2 (3) *	108,6	4,726	1,21
C2 (4) *	113,3	7,081	1,25
C1 (1)	125,1	10,80	1,61
C1 (2)	151,9	10,16	1,97
C1 (3)	126,2	12,88	2,27
<i>Orange 33</i>			
C2 (1)	130,6	8,829	1,626
C2 (2)	124,9	9,231	1,718
C2 (3)	125,1	9,305	1,632
C2 (4)	133,0	13,06	1,847
<i>Red 15</i>			
C2 (1)	115,5	11,15	0,06
C2 (2)	116,0	11,57	0,06

C2 (3)	114,5	10,13	0,06
C2 (4)	120,4	16,33	0,07
<b>Dark Blue 65</b>			
C2 (1)	118,9	6,283	1,727
C2 (2)	124,5	14,67	1,858
C2 (3)	118,0	6,230	1,821
C2 (4)	112,8	6,808	2,177

A leitura da refletância dos têxteis, utilizada no cálculo dos valores de  $K/s$ , foram realizadas à temperatura ambiente. Visto que, o pigmento *Red 15* °C possui uma temperatura de ativação inferior à  $T_{amb}$ , os valores de  $K/s$  são bastante baixos, como era de esperar. Isto porque, a temperaturas superior à  $T_a$ , os têxteis devem perder a cor.

Pela análise dos dados, no geral, verificou-se, que em todas as amostras os valores referentes ao *Wet Pick-up* foram superiores a 100 %. Quer isto dizer, que a massa de pigmento incorporado foi superior à massa do têxtil quando seco.

Verificou-se ainda que, os provetes funcionalizados com a solução C1 possuíam uma percentagem *Wet Pick-up* um pouco superior às obtidas para C2, indicando que a quantidade de pigmento incorporado foi superior em C1. Esta diferença poderá estar relacionada com a dispersão dos pigmentos em solução uma vez que, a solução C1 possuía na sua constituição agente dispersante. No entanto, como se verificou o aglomerado aquando da presença de agente dispersante em solução, fica a dúvida se este terá ajudado ou não na dispersão dos pigmentos.

Relativamente ao *Dry Pick-up*, os valores percentuais são menores quando comparados aos de *Wet Pick-up*, sendo aproximadamente iguais entre réplicas. No entanto, os provetes (4) são exceção, dado que foram submersas e passadas no *foulard* oito vezes e possuem valores ligeiramente mais elevados. O *Dry Pick-up* diz respeito à quantidade de pigmento impregnado no têxtil quando este está seco, e neste caso concreto foi calculada após lavagens preliminares redutivas. Este processo de lavagem foi realizado depois das etapas de secagem e cura, realizadas imediatamente após a funcionalização dos provetes.

Os valores de  $K/s$  calculados após a incorporação dos pigmentos e, segundo a norma ASTM E308-1, mostraram variações quando alterada a formulação. Isto é, no geral, os valores obtidos de  $K/s$  para a receita C1 são inferiores aos obtidos para a receita C2.

Visualmente, todos os têxteis apresentam uma cor uniforme verificando-se que, tal como esperado, os têxteis funcionalizados utilizando uma solução mais concentrada possuem uma cor

mais intensa, sendo estes também os detentores de um maior valor de  $K/s$ . Desta forma, pode-se afirmar que quanto maior for a quantidade de pigmento na solução de funcionalização, maior será a percentagem de *Dry / Wet Pick-up* e a força colorística desse têxtil, e conseqüentemente, mais intensa será a cor apresentada quando seco e após lavagens preliminares.

Relativamente ao toque e rugosidade do têxtil, todos se mostraram suaves ao toque e maleáveis, como inicialmente.

#### 4.2.2 Métodos de revestimento para a funcionalização dos substratos de base têxtil - barra de Meyer e pistola pressurizada

Foram, ainda, testados métodos de revestimento, nomeadamente a pulverização por pistola pressurizada e o revestimento por barra de Meyer.

Uma distinção destes dois métodos em relação ao esgotamento e à foulardagem, foca-se no facto de não existir a incorporação dos pigmentos no têxtil. Sendo técnicas de revestimento é realizada à superfície, não entrando para o interior das fibras e por isso, apenas um dos lados do têxtil fica funcionalizado e conseqüentemente com cor. Além disso, no que diz respeito ao toque do têxtil, apresentam um toque áspero e rígido para ambas as técnicas.

A técnica de barra de Meyer apresentou algumas dificuldades visto que, quando aplicada a solução para arrastamento esta percorreu o têxtil por capilaridade, não conseguindo assim garantir a uniformidade do arrastamento. Desta forma, a técnica não teve o efeito desejado, uma vez que parte do têxtil não ficou colorida com a passagem da barra, mas sim por capilaridade.

Comparando os resultados obtidos para a técnica por pistola pressurizada e utilizando diferentes matrizes percebeu-se que os provetes pulverizados com a solução contendo *Impranil DLH* apresentavam-se mais rígidos, do que os pulverizados com a solução contendo *EPS 294* que se apresentavam maleáveis, ainda que rugosos.

Em relação à cor obtida nos têxteis e comparando a mesma com as obtidas nas duas técnicas de funcionalização anteriormente utilizadas, esgotamento e foulardagem, mostraram-se mais fortes e fiéis à cor do pigmento (Figura 44).





**Figura 44** Resultados obtidos referentes à funcionalização dos provetes 100 % algodão recorrendo às técnicas de pulverização por pistola pressurizada e de revestimento por barra de Meyer; a1) frente sujeita à pulverização; a2) parte de trás do têxtil a1); b) têxtil colorido através da técnica revestimento por barra de Meyer.

### 4.3 Análise de desempenho dos substratos de base têxtil funcionalizados com os pigmentos termocrômicos

#### 4.3.1 Avaliação da solidez às lavagens preliminares dos substratos têxteis funcionalizados por espectroscopia de absorção UV-Vis

Tal como referido anteriormente, todos os provetes sofreram um processo de lavagem após funcionalização. Estas lavagens tinham como intuito eliminar os excessos de pigmento que se encontravam à superfície das fibras, sendo feitas duas lavagens a frio e a quente.

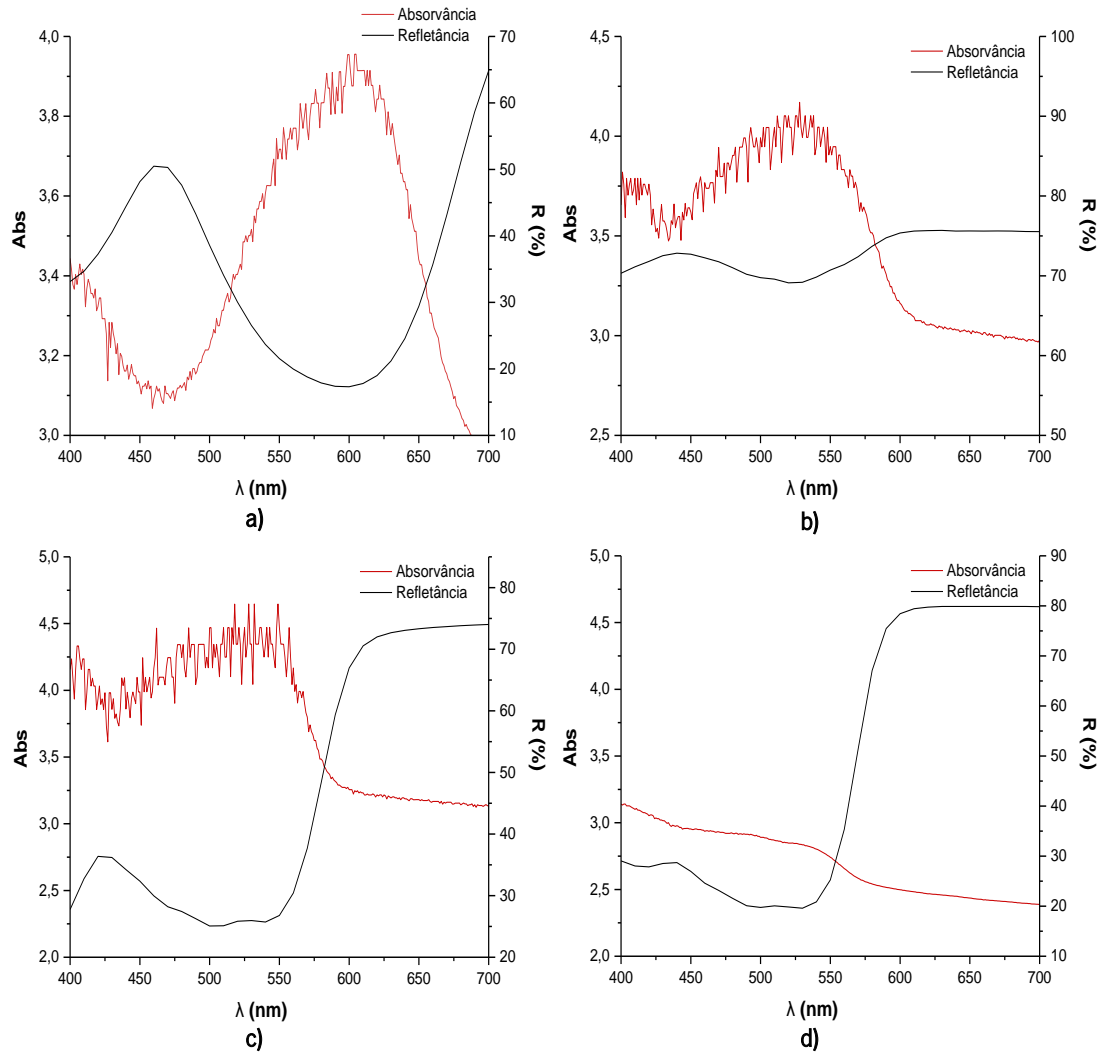
Para avaliar este parâmetro, foram reservadas as soluções de lavagem de cada têxtil, para assim averiguar a quantidade de pigmento que não foi absorvida durante as funcionalizações.

Visualmente, foi possível perceber que, no geral, houve uma perda significativa de pigmento, uma vez que os banhos apresentavam uma cor intensa. Posto isto, recolheram-se alíquotas destes banhos e procedeu-se à leitura da absorvância, recorrendo a um espectrofotómetro UV/Vis.

Com esta medição pretendia-se correlacionar os espectros de absorvância das soluções de lavagem com os espectros de refletância dos substratos funcionalizados, após lavagem preliminar.

Esta análise foi realizada para todos os provetes, exceto para os pigmentos *Dark Blue 65* e *Orange 33* incorporados por foudardagem.

Na Figura 45, apresentam-se os espectros de refletância e absorvância obtidos para os têxteis funcionalizados e soluções de lavagem, respetivamente, utilizando a técnica de esgotamento.



**Figura 45** Espectros de absorvância das soluções de lavagem a quente (vermelho) e espectros de refletância do respetivo provete funcionalizado por esgotamento (preto). a) Pigmento *Dark Blue* 31; b) Pigmento *Red* 15; c) Pigmento *Vermilion* 27-33; d) Pigmento *Orange* 33.

Tal como descrito no Capítulo 2.2.1, quando uma parte do espectro de radiação Vis é absorvida por um objeto, existe uma parte da luz que é refletida a qual corresponde à cor percebida pelo olho humano. Esta cor diz respeito à cor complementar da absorvida (Martins et al., 2015).

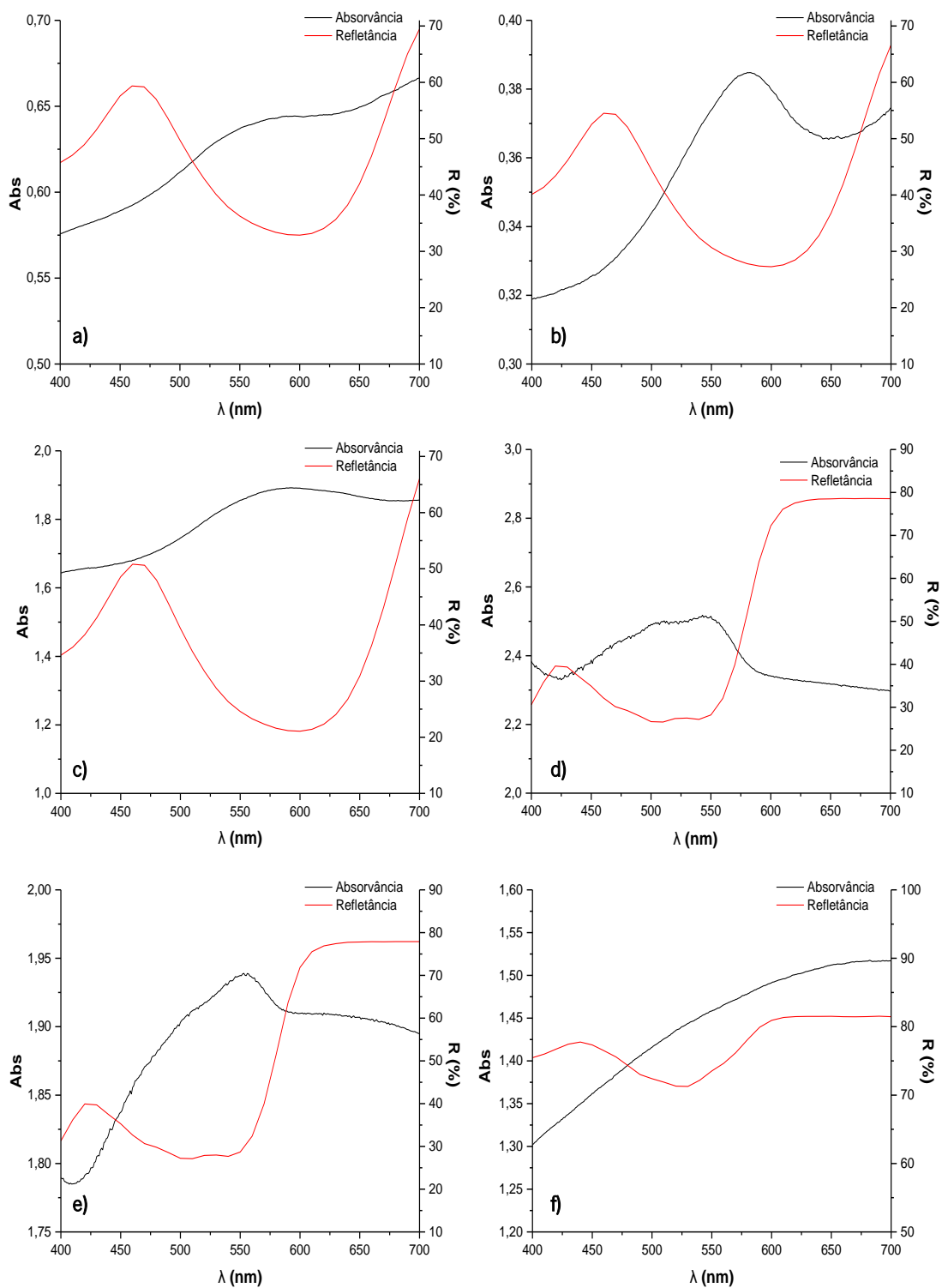
Através dos espectros de absorvância e refletância obtidos foi possível obter uma correlação entre a radiação Vis absorvida pela solução de lavagem e radiação Vis refletida pelos substratos funcionalizados com pigmentos termocrômicos. A radiação refletida pelo têxtil deverá corresponder à complementar que é absorvida pela solução, e ainda, quanto maior tal reflexão numa determinada zona do espectro Vis, menor será a absorção da complementar na solução de lavagem. Assim, os máximos das bandas de absorvância deverão corresponder aos mínimos de refletância.

No que diz respeito aos espectros de absorvância das soluções de lavagem estes permitem avaliar a perda de pigmento do substrato para a solução de lavagem e, portanto, quanto maior a perda de cor, maior será o pico de absorvância obtido e, conseqüentemente, mais intensa a cor da solução de lavagem.

Como se pode observar na Figura 45, os têxteis em análise perderam pigmento e, conseqüentemente, cor durante as lavagens preliminares, e por isso é possível observar bandas de absorvância. No entanto, no caso do gráfico d) a banda de absorvância obtida indica que a perda de cor foi mínima, isto porque a banda de absorção não é evidente. Os máximos de absorção dos espectros de absorvância a), b), c) e d) são, respetivamente, 604, 528, 532 e 400 nm, correspondendo às cores laranja, verde, verde e violeta. Quando observado o diagrama apresentado no Capítulo 3.4.3, referente às cores complementares, percebe-se que as cores refletidas correspondentes às absorvidas anteriormente mencionadas são, respetivamente, azul, vermelho, vermelho e amarelo.

Relativamente aos ensaios por fouldagem, o mesmo foi verificado estando os espectros correspondentes apresentados na Figura 46.

Tal como mostra a Figura 45, mais uma vez é possível verificar a existência de um máximo de absorvância correspondente ao complementar refletido, com a exceção do espectro f) em que não se consegue verificar. Desta forma, pode dizer-se que os provetes funcionalizados por fouldagem, tal como por esgotamento, também perderam pigmento para a solução de lavagem preliminar e, conseqüentemente, cor.



**Figura 46** Espectros de absorvância das soluções de lavagem a quente (vermelho) e espectros de refletância do respetivo provete funcionalizado por foulardagem (preto). a) *Dark Blue 31 C1* (6,7 g); b) *Dark Blue 31 C2* (6,7 g); c) *Dark Blue 31 C1* (25 g); d) *Vermilion 27-33 C2*; e) *Vermilion 27-33 C1*; f) *Red 15 C2*.

Na Tabela XIV está apresentado um resumo dos resultados obtidos para os espectros de absorvância dos provetes funcionalizados por esgotamento e foulardagem.

**Tabela XIV** Dados obtidos para os espectros de absorvância. Relação entre a cor absorvida e cor refletida.

<b>Esgotamento</b>			
<b>Espectro</b>	<b><math>\lambda_{abs}</math> (nm)</b>	<b>Cor absorvida</b>	<b>Cor complementar</b>
a)	604	Laranja	Azul
b)	528	Verde	Vermelho
c)	532	Verde	Vermelho
d)	400	Violeta	Amarelo
<b>Foulardagem</b>			
<b>Espectro</b>	<b><math>\lambda_{abs}</math> (nm)</b>	<b>Cor absorvida</b>	<b>Cor complementar</b>
a)	590	Laranja	Azul
b)	580	Amarelo	Violeta
c)	592	Laranja	Azul
d)	572	Verde	Vermelho
e)	543	Verde	Vermelho
f)	-	-	-

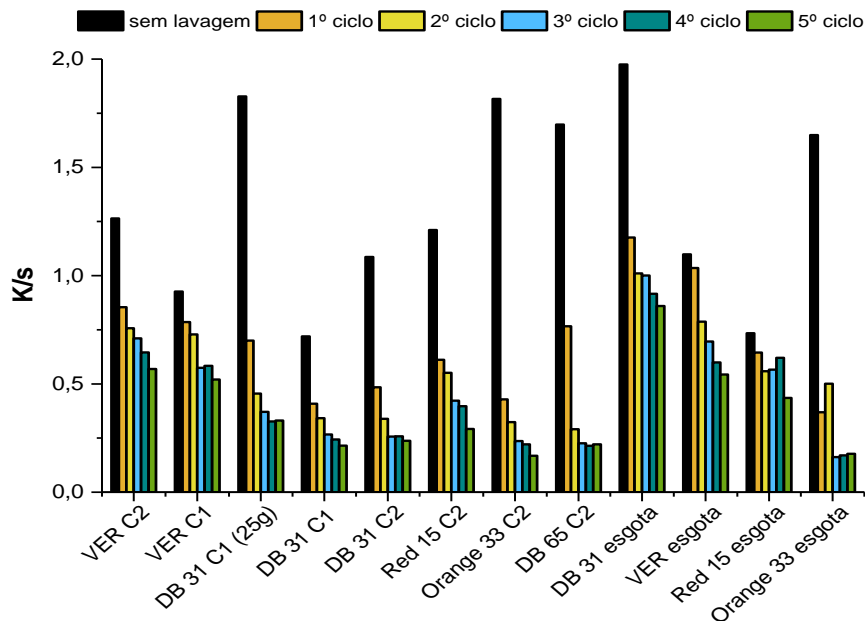
Analisando a Tabela XIV e tendo em conta a teoria das cores complementares, as cores absorvidas corresponderam às cores refletidas obtidas após funcionalização dos têxteis. No entanto, para a curva d) do esgotamento e, para as curvas b) e f) da foulardagem, tal não se verifica. Ainda assim, por observação do espectro das curvas, apresentadas na Figura 45 d) e Figura 46 b) percebe-se que o máximo de absorvância corresponde ao complementar do refletido. No caso da curva f) o mesmo não se verifica, sendo difícil perceber se de facto existe perda de pigmento ou não.

#### 4.3.2 Solidez da cor dos substratos têxteis funcionalizados às lavagens com detergente

Após as lavagens apenas com água, a quente e a frio, de forma a retirar o excesso de pigmento à superfície da fibra, foram, ainda, realizadas lavagens com um detergente padrão numa máquina de lavar convencional, com o objetivo de testar a resistência da cor adquirida pelo têxtil às lavagens mecânicas realizadas com detergente. Nestes ensaios de solidez da cor às lavagens foram realizados 5 ciclos de lavagem.

Após o 1º ciclo de lavagem a perda de cor inicial foi perceptível visualmente, sendo que, nos ciclos posteriores a perda de cor foi cada vez menor e, portanto, cada vez mais difícil de detetar visualmente. Desta forma, foram também realizadas análises quantitativas do valor de  $K/s$  e diferenças de cor ( $\Delta E$ ) entre ciclos, para assim perceber qual a solidez da cor às lavagens.

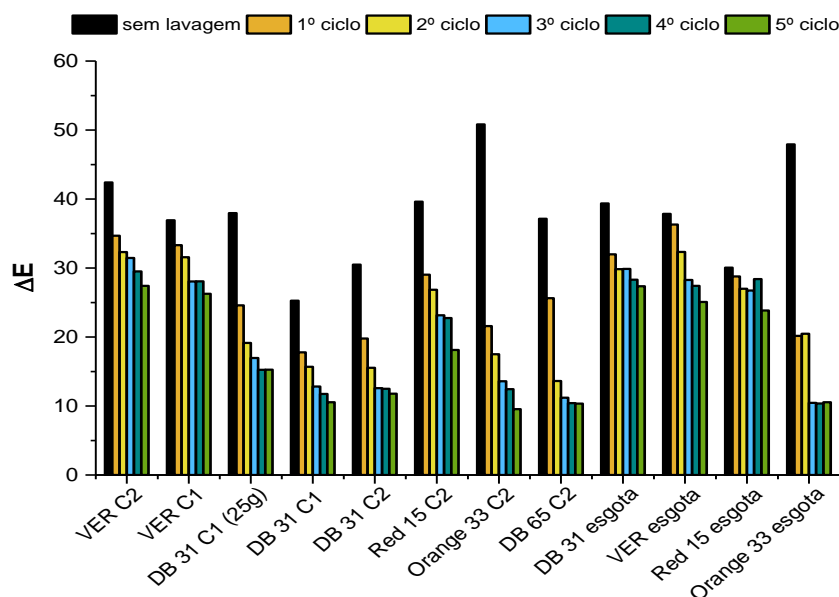
Na Figura 47, apresentam-se os resultados de  $K/s$  obtidos para os provetes funcionalizados durante os 5 ciclos de lavagem.



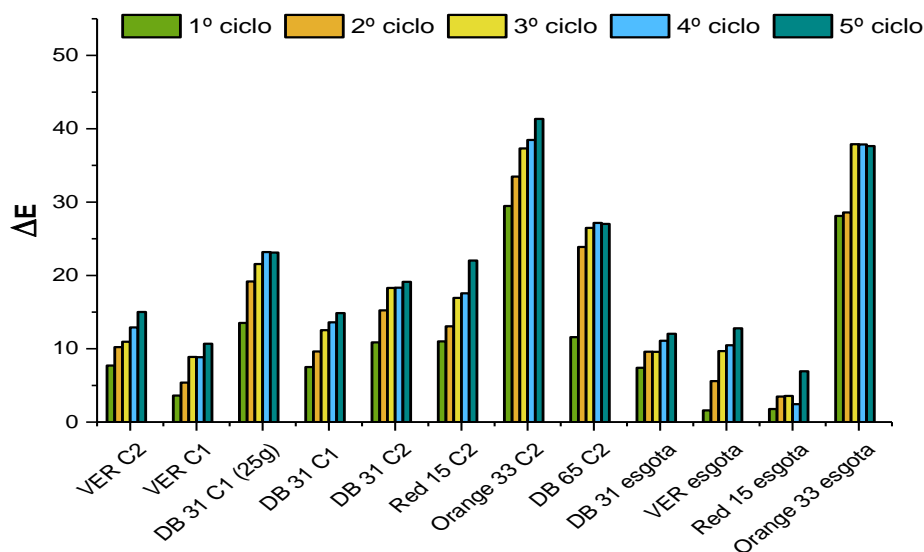
**Figura 47** Força colorística ( $K/s$ ) dos provetes funcionalizados pelas técnicas de esgotamento e fouardagem, após cada ciclo de lavagem para um total de 5 ciclos.

No 1º ciclo de lavagem realizado existe uma perda de cor no têxtil, sendo isto evidente para todos os provetes, como se pode observar na Figura 47. No entanto, é de realçar que nas amostras VER C1 e VER esgota, esta diferença não é tão evidente, havendo uma perda de cor inferior à observada para os restantes pigmentos. Esta observação poderá estar relacionada com o facto de este ser um pigmento de constituição diferente dos restantes e, por isso, possuir uma maior solidez às lavagens. Do 2º ao 5º ciclo de lavagem é a perda de cor tende a diminuir de forma gradual.

Para uma melhor avaliação da solidez à lavagem dos provetes funcionalizados, foram calculados os valores de  $\Delta E$  entre o substrato têxtil sem funcionalização (controlo A) e os provetes funcionalizados, após cada ciclo de lavagem. Foram, ainda, calculadas as  $\Delta E$  entre cada provete em cada ciclo de lavagem e o respetivo provete funcionalizado sem qualquer lavagem (controlo B). Os resultados apresentam-se nas Figura 48 e Figura 49, respetivamente.



**Figura 48** Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) em relação ao controle A (substrato têxtil sem funcionalização) e os provetes funcionalizados, pelas técnicas de esgotamento e fuardagem, durante 5 ciclos de lavagem.



**Figura 49** Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) em relação aos provetes funcionalizados, pelas técnicas de esgotamento e fuardagem, sem lavagem (controle B) e os provetes funcionalizados após cada ciclo de lavagem, num total de 5 ciclos.

Os valores de  $\Delta E$  foram calculados tendo em consideração os valores calculados das coordenadas de cor  $L^*a^*b^*$ .

Analisando as Figura 48 e Figura 49 verifica-se que ao longo dos ciclos de lavagem, as diferenças de cor em relação ao controle A diminuem e em relação ao controle B aumentam com o aumento do número de lavagens. Esta observação vai de encontro ao esperado, uma vez que, segundo os valores de  $K/s$  calculados e apresentados na Figura 47 todos os têxteis apresentam

uma diminuição nos valores de  $K/s$  ciclo após ciclo e conseqüentemente, uma perda de cor a cada lavagem. Uma vez que os provetes estão a perder cor após cada ciclo de lavagem, é esperado que se aproximem cada vez mais da cor original sem funcionalização (controlo A) e, conseqüentemente, se afastem cada vez mais da cor obtida após funcionalização (controlo B). Desta forma, os valores de  $K/s$  dos provetes a cada ciclo de lavagem tendem a aproximar-se do valor de  $K/s$  do controlo B, sendo este aproximadamente 0,08.

#### 4.3.3 Solidez da cor dos substratos têxteis à exposição solar

Após o processo de funcionalização dos têxteis de algodão com os diferentes pigmentos termocrômicos, recorrendo às técnicas de esgotamento e foulardagem procedeu-se também à avaliação da solidez à exposição solar. Posto isto, uma réplica de cada provete foi exposta à luz solar, durante 72 horas intervaladas. Isto é, primeiramente expôs-se os têxteis durante 48 h mediram-se as refletâncias dos provetes e, seguidamente expôs-se por mais 24 h.

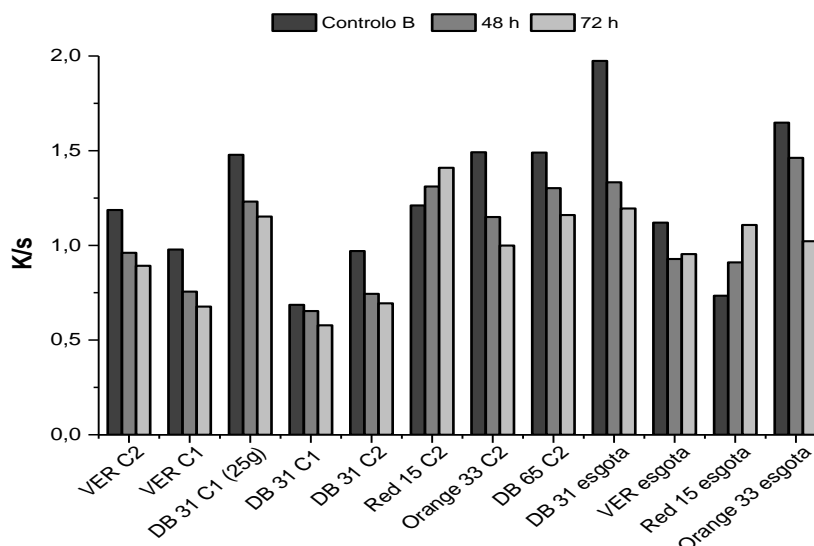
De uma maneira geral, e apenas por análise visual, todos os têxteis apresentaram uma ligeira alteração de cor e tonalidade.

Qualitativamente, os provetes que aparentemente demonstraram uma maior alteração na cor foram obtidos pelas funcionalizações com os pigmentos *Orange* 33 °C e *Red* 15 °C. Esta observação é válida para os provetes utilizando ambas as técnicas, esgotamento e foulardagem. Assim, percebeu-se que a tendência para a perda de cor advém diretamente do pigmento e não da técnica utilizada para a funcionalização dos têxteis.

Para corroborar as ilações tiradas pela análise visual realizou-se uma análise quantitativa, recorrendo à leitura das refletâncias dos provetes antes da exposição solar, 48 e 72 h após exposição solar. Assim, através das refletâncias medidas foram calculadas as coordenadas de cor das amostras e a respetiva força colorística ( $K/s$ ), assim com as  $\Delta E$  entre o substrato funcionalizado sem exposição solar (Controlo B) e os provetes expostos durante 48 e 72 h à luz e, entre os provetes expostos durante 48 h e os expostos durante 72 h.

Na Figura 50 apresentam-se os valores de  $K/s$  obtidos para os provetes analisados.





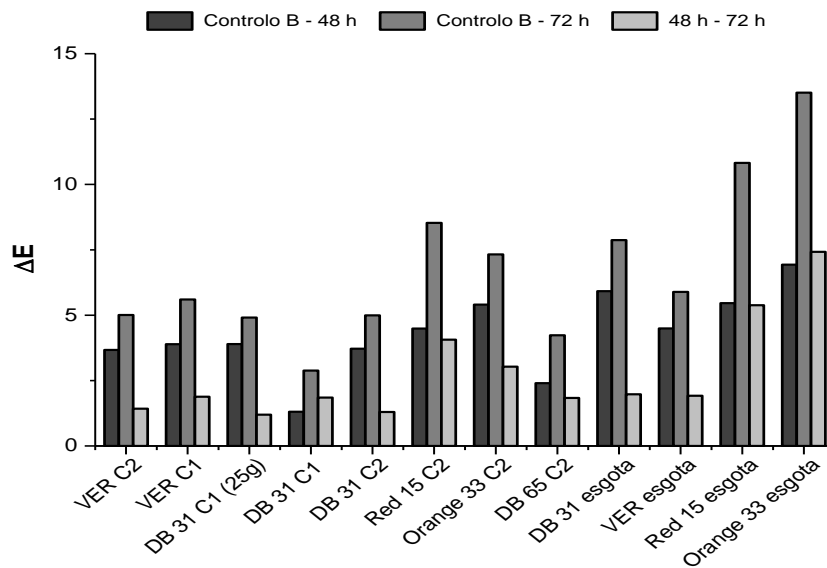
**Figura 50** Força colorística ( $K/s$ ) dos provetes funcionalizados pelas técnicas de esgotamento e foulardagem: antes, após 48h e após 72 h de exposição solar.

De uma forma geral, verifica-se que existe uma clara diminuição no valor da  $K/s$  com o aumento do número de horas de exposição solar. No entanto, para as amostras *Red 15 C2* e *Red 15 Esgota* observa-se o contrário, tendo estes valores aumentado com a exposição solar. Ainda assim, este aumento do  $K/s$  não significa que a cor do têxtil se tenha intensificado, uma vez que visualmente se verifica o contrário. Tal como referido anteriormente, os provetes funcionalizados com este pigmento possuem uma temperatura de ativação de 15 °C e, portanto, inferior à temperatura ambiente. Por esse motivo o têxtil apresenta-se quase sem cor e com a exposição começa a amarelecer, aumentando o valor da coordenada de cor  $b^*$  de 4,11 para 8,95, o que poderá ter influenciado a medição.

Comparando os valores de  $K/s$  obtidos após 48 e 72 h, verifica-se que em todos os casos os valores tendem a diminuir com o aumento do número de horas de exposição. No entanto, no caso do provete VER esgota não se verifica o mesmo, uma vez que o valor de  $K/s$  após 72 h é superior ao valor de  $K/s$  após 48 h. Tal resultado não era esperado, já que após 48 h o provete funcionalizado com este pigmento perdeu cor, e por isso esperava-se que se não diminuísse nas 24 h seguintes pelo menos que se mantivesse constante. Desta forma, pode apontar-se este aumento para um erro no posicionamento do têxtil aquando da medição da refletância, tendo ficado uma área não exposta à luz solar visível na medição.

Com o intuito de tentar justificar os valores aumentados de  $K/s$  para os provetes funcionalizados com o pigmento *Red 15* e para tentar corroborar os restantes resultados, que mostraram perda de cor foi calculada a  $\Delta E$  entre o controlo B e os provetes funcionalizados

expostos a 48 e 72 h de luz solar ensaios. Os valores obtidos para as  $\Delta E$  apresentam-se na Figura 51.



**Figura 51** Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) dos provetes expostos à luz solar: antes e após 48 h de exposição (Controle B – 48 h); antes e após 72 h de exposição (Controle B – 72 h) e ainda entre as 48 e as 72 h de exposição solar (48 h – 72 h).

Os valores de  $\Delta E$  foram calculados tendo em consideração os valores calculados das coordenadas de cor  $L^*a^*b^*$ .

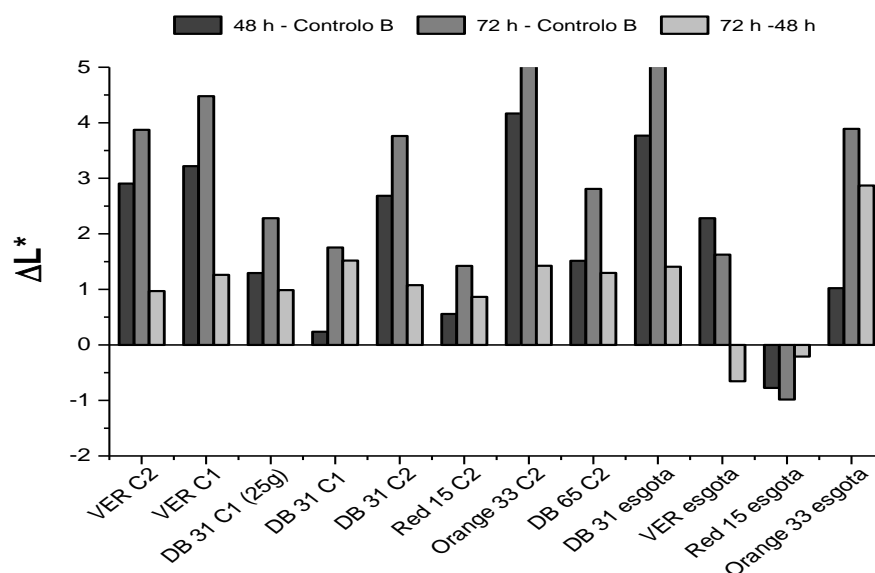
Pela análise dos dados apresentados na Figura 51 percebe-se que, no geral, a diferença de cor, em relação ao controle B, aumenta com o número de horas de exposição solar, o que era de esperar uma vez que os provetes expostos perdem cor com a exposição solar.

O clareamento da zona exposta à luz solar pode ser comprovado pela análise da coordenada  $L^*$ , que diz respeito à luminosidade.

Desta forma, foram calculados os valores de  $\Delta L^*$ , segundo a norma ASTM D-2244 (Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences, 2005) onde  $+\Delta L^*$  corresponde a mais claro e  $-\Delta L^*$  corresponde a mais escuro. São comparados o controle B com os provetes expostos durante 48 e 72 h e os que comparam os provetes expostos 48 e 72 h (Figura 52).

Como se pode verificar, pelos dados apresentados na Figura 52, os valores de  $\Delta L^*$  tendem a aumentar com o número de horas de exposição, ou seja os provetes tendem a clarear com o passar do tempo. No entanto, no caso dos provetes funcionalizados com o pigmento *Red 15* esgota estes valores revelaram-se negativos, ou seja um escurecimento do provete. Esta observação é explicada pelo aumento do valor da coordenada  $b^*$ , que aumenta neste provete levando a área

exposta a amarelecer. Também o provete funcionalizado com o pigmento *VER* por esgotamento, revelou um valor de  $\Delta L^*$  negativo nas últimas 24 h de exposição, explicando o aumento do valor de  $K/s$  observado na Figura 50, percebendo que após 72 h de exposição o provete começou a escurecer.



**Figura 52** Diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) em relação ao controlo B (proвете funcionalizado sem exposição solar) e os provetes funcionalizados expostos à luz solar 48 e 72 h e em relação aos provetes expostos 48 h e os provetes expostos 72 h.

#### 4.3.4 Estudo do desempenho termocrômico dos têxteis funcionalizados

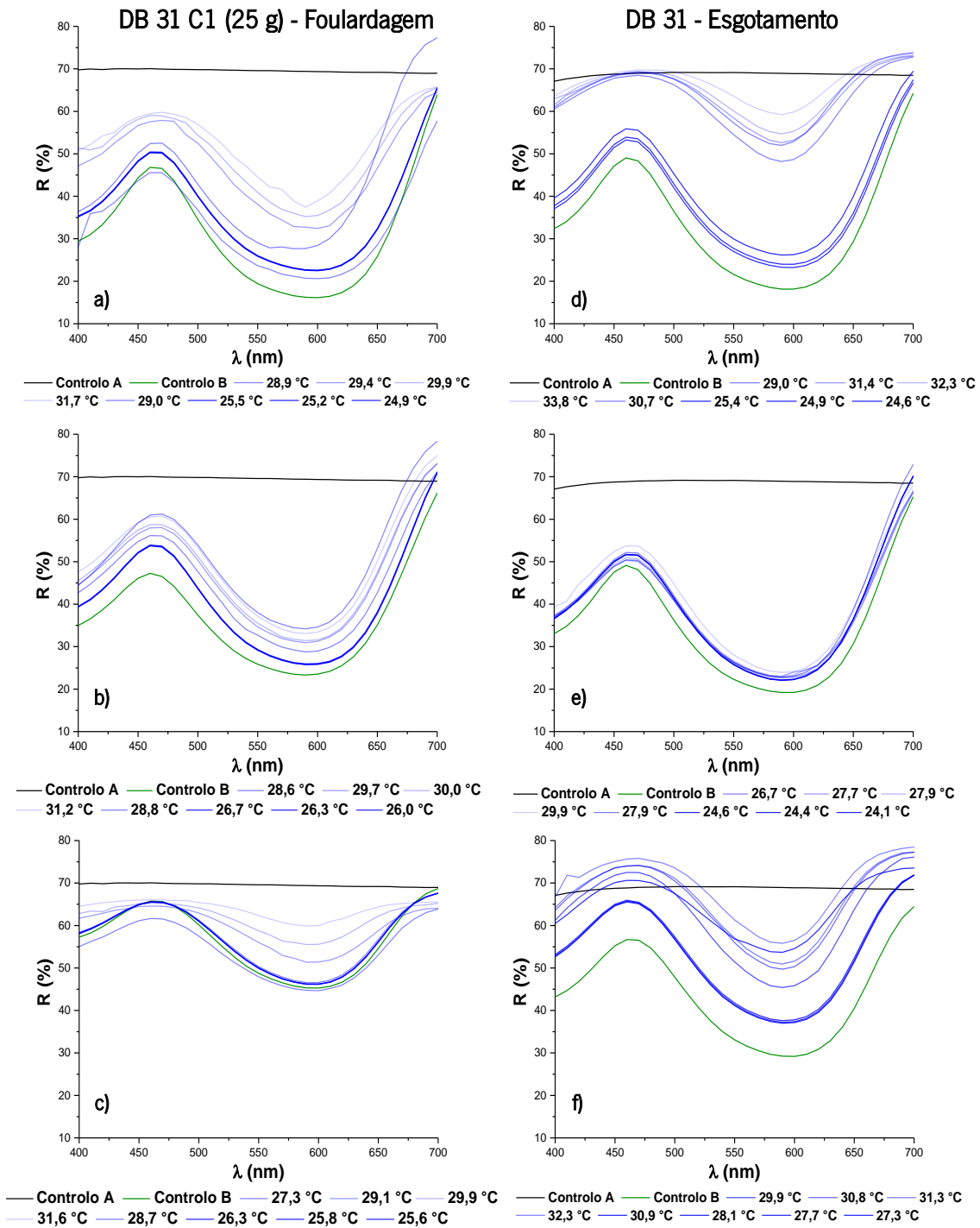
Foi realizada uma análise do desempenho dos têxteis funcionalizados em função da temperatura. Os provetes têxteis foram sujeitos a dez ciclos de aquecimento e arrefecimento com o intuito de avaliar o comportamento das amostras ao longo dos ciclos, antes e após atingirem as respectivas temperaturas de ativação.

Em estudo estavam todos os têxteis funcionalizados com pigmentos termocrômicos, com e sem exposição solar e lavagem mecânica. A análise dos dados foi realizada tendo em consideração o parâmetro designado de estímulo, a T, assim como a técnica de funcionalização.

Foram avaliados os têxteis funcionalizados sem alteração (SA), após exposição solar (ES) e após lavagem mecânica (LM), sendo cada um destes considerados como controlo B nas respetivas análises, à temperatura ambiente. Avaliou-se ainda o provete sem qualquer funcionalização (branco), correspondente ao controlo A.

Na Figura 53, consideram-se os espectros obtidos durante os ciclos de aquecimento e arrefecimento dos têxteis funcionalizados por fouldardagem (25 g) e esgotamento com o pigmento

*Dark Blue 31*. Os ciclos de aquecimento e arrefecimento apresentados na Figura 53 foram determinados consoante os resultados e temperaturas atingidas, uma vez que muitas curvas se sobrepõem. Todos os provetes analisados foram sujeitos aos mesmos ciclos de aquecimento e arrefecimento.



**Figura 53** Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes *DB 31*. a) funcionalizado por foulardagem, sem qualquer alteração; b) funcionalizado por foulardagem, após 72 h de exposição solar; c) funcionalizados por foulardagem após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) funcionalizados por esgotamento, sem qualquer alteração; e) funcionalizados por esgotamento após 72 h de exposição solar; f) funcionalizados por esgotamento após 5 ciclos de

lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.

Começando por analisar os gráficos a) e d) referentes aos têxteis coloridos SA, verifica-se que, no caso da foudardagem, o provete possui uma variação de refletância entre 45 - 50 % e no caso do esgotamento entre 60-70 %, aumentando aquando do aquecimento e diminuindo aquando do arrefecimento. Estes valores, são aproximados e referentes ao momento em que o provete têxtil perde cor. No entanto, quando a temperatura diminui (arrefecimento), e conseqüentemente a cor aparece a variação da percentagem de refletância passa para 30-40 %, em ambos os casos. Segundo a literatura, uma superfície branca reflete cerca de 80 %, enquanto que uma preta reflete cerca de 4 % (Castro, Labaki, Caram, Basso, & Fernandes, 2003), o que está de acordo com os resultados obtidos. Isto porque, quando a amostra atinge a sua  $T_A$  e perde cor, a refletância aumenta. Por outro lado, o contrário é verificado quando ganha cor que a refletância diminui.

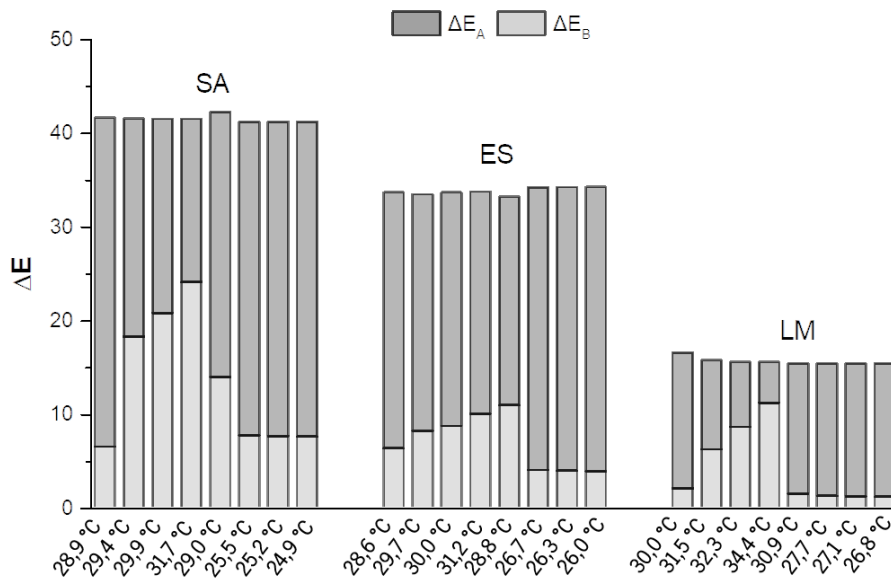
No entanto, era de esperar que a refletância da amostra quando atingida a sua  $T_A$  fosse próxima dos 80 %, uma vez que o algodão antes da funcionalização é totalmente branco, o que não se verifica. Desta forma, os provetes não chegam a recuperar a cor original (branco) e apresentam sempre uma cor residual após atingida a  $T_A$ .

Ainda assim, pode-se afirmar que os têxteis coloridos SA possuem um comportamento termocrômico reversível, como esperado.

Já no caso dos gráficos b) e e) correspondentes aos têxteis ES, verifica-se que o espetro do controlo B inicia aos 35 % de refletância, enquanto que o controlo B referente aos têxteis SA que iniciava próximo dos 30 %. Isto é, nos têxteis ES o controlo B está mais próximo do controlo A. Esta observação, permitiu perceber desde logo, que o provete têxtil sofreu alteração de cor quando exposto à luz solar. No entanto, existe uma diferença evidente no gráfico b) comparativamente ao e), uma vez que em e) a variação na % R com a temperatura é mínima, não parecendo haver alteração na cor do têxtil, provavelmente, devido à exposição solar.

Relativamente aos gráficos c) e f) dos provetes têxteis LM, estes apresentam % R superiores para o controlo B ( $\approx 57$  %), ou seja, possuem menos cor do que os provetes SA e ES (Figura 53 a), b), d) e e)), estando o espetro de refletância de LM ainda mais próximo do controlo A. Quando atingida a  $T_A$ , os espetros de refletância atingem valores superiores a 80 %, voltando aquando do arrefecimento a % R inferiores e próximas do controlo B. Desta forma, comprova-se a capacidade termocrômica reversível dos têxteis, mesmo após perda do pigmento com as lavagens.

Relativamente às diferenças de cor apresenta-se na Figura 54, um gráfico de barras que mostra o aumento da diferença de cor em relação ao controlo A ( $\Delta E_A$ ) com o afastamento da  $T_A$  e a diminuição da diferença de cor em relação aos controlos B ( $\Delta E_B$ ) com a aproximação da  $T_A$ .



**Figura 54** Diferenças de cor ( $\Delta E$ ) calculadas para  $\Delta E_A$  (cinza escuro) correspondente ao controlo A e o  $\Delta E_B$  (cinza claro) correspondente ao controlo B.

Os valores de  $\Delta E$  foram calculados tendo em consideração os valores calculados das coordenadas de cor  $L^*a^*b^*$ , apresentados em anexo (Anexo IV).

Os resultados apresentados na Figura 54 dizem respeito aos ciclos de aquecimento/arrefecimento apresentados na Figura 53 para o provete funcionalizado, por foulardagem, com o pigmento DB 31 C1 (25 g).

Esta análise vem suportar as ilações retiradas a partir da análise dos espetros de refletância apresentados na Figura 53, uma vez que, com o aumento da temperatura verifica-se que a diferença de cor é cada vez menor em relação ao controlo A e maior em relação ao controlo B em todos os têxteis SA, ES e LM. No caso das barras correspondentes aos provetes LM, é possível verificar que os valores de  $\Delta E$  são menores que os apresentados pelos têxteis SA e ES, uma vez que com as lavagens o têxtil perdeu a maioria da cor, e por isso, mesmo antes do aquecimento já se encontra com uma cor próxima daquela apresentada após atingir a  $T_A$ .

Pela análise dos resultados referentes aos restantes provetes, verificou-se que a capacidade termocrômica referida, a cima, na Figura 53, se mantém. Isto é, todos os provetes, SA, ES e LM funcionalizados com os 5 pigmentos utilizados, por foulardagem e esgotamento, mantêm a sua

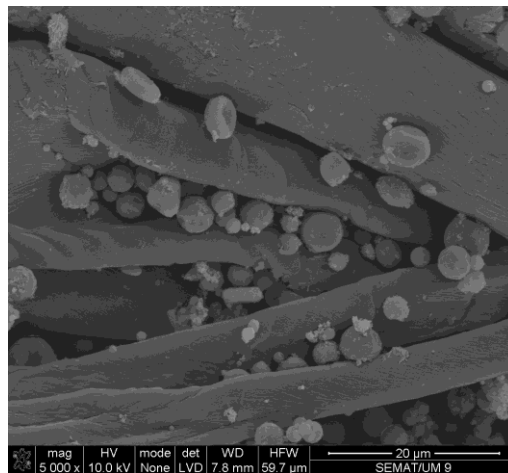
capacidade termocrômica ao longo do tempo e com a variação da temperatura. Os resultados destes provetes encontram-se apresentados no Anexo V.

No entanto, verificou-se que os provetes funcionalizados com o pigmento *Vermilion* e sujeitas à exposição solar, não mantiveram um comportamento termocrômico durante o aquecimento, uma vez que a % R quase não variou. Esta ilação pode ser explicada pelo facto de este pigmento possuir na sua constituição bisfenol. Isto porque, segundo a literatura os compostos fenólicos são conhecidos por perderem rapidamente a cor quando expostos à luz (Chowdhury et al., 2014).

#### 4.3.5 Análise de SEM dos têxteis funcionalizados por foulardagem

Realizou-se uma análise de SEM do têxtil *Dark Blue 65*, de forma a averiguar se de facto o pigmento foi incorporado na fibra de algodão e qual a alteração na sua topografia, quando este é sujeito a diferentes parâmetros, como exposição solar e lavagens mecânicas.

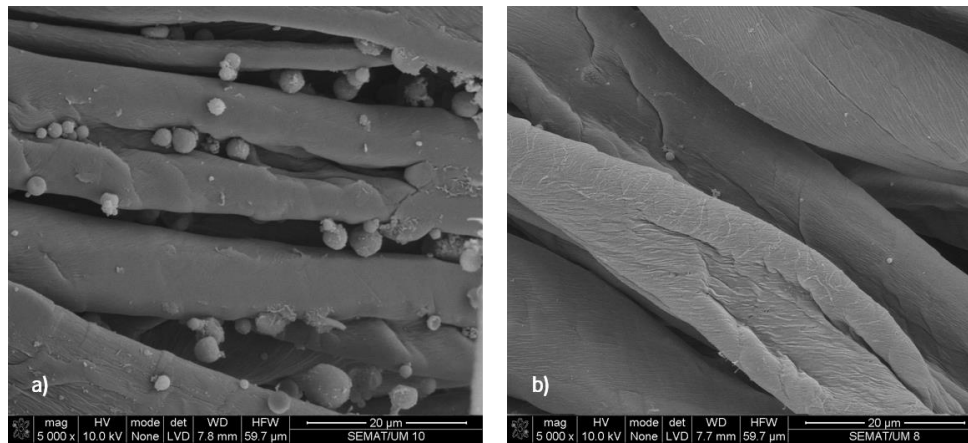
Na Figura 55, observa-se a imagem de microscopia de varrimento eletrónica para o têxtil funcionalizado por foulardagem, sem exposição solar e lavagem mecânica.



**Figura 55** Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), obtida utilizando um feixe de elétrons secundários para o provete funcionalizado sem qualquer parâmetro alterado.

Através desta imagem, foi possível concluir que de facto os pigmentos entraram na estrutura da fibra de algodão, havendo uma alteração na topografia do têxtil.

De seguida, realizou-se a mesma análise para os provetes sujeitos aos dois parâmetros de solidez estipulados, estando esta apresentada na Figura 56.



**Figura 56** Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM), obtida utilizando um feixe de elétrons secundários. Provetes funcionalizados com o pigmento *DB 65* por foudardagem a) sujeito a exposição solar durante 72 h; b) sujeito a 5 ciclos de lavagem na máquina de lavar com detergente padrão.

Analisando a Figura 56 a) verifica-se que, existe uma diminuição na quantidade de pigmento observada quando comparada com a Figura 55. No entanto, ainda é preceável a existência de pigmento na fibra. Estes resultados apoiam os anteriormente observados para análise de desempenho deste pigmento, em que a % R aumenta ligeiramente para 38 % no caso dos provetes expostos à luz solar.

Observando a Figura 56 b) correspondente ao provete têxtil após cinco ciclos de lavagem mecânica, é evidente a perda de pigmento. Este provete perde praticamente todo o pigmento que possuía na estrutura interna da fibra. Este resultado corrobora as observações realizadas anteriormente relativamente aos ciclos de aquecimento/arrefecimento, para os quais os provetes sujeitos a lavagens mostraram uma aproximação ao controlo A - têxtil sem funcionalização (branco).



## 5. CONCLUSÕES

### 5.1 Síntese e Conclusões

A funcionalização de substratos têxteis é atualmente muito utilizada para a aplicação técnica de alto desempenho nas diversas áreas referentes à saúde, proteção e bem-estar, automóvel e aeroespacial, e ainda área têxtil (lar e vestuário).

No sentido de responder aos objetivos desta dissertação e tendo em vista o crescente interesse pela área dos materiais inteligentes, procedeu-se à funcionalização de um substrato de algodão de base têxtil com o intuito de lhe conceder propriedades termocrômicas.

Numa fase inicial do estudo, realizou-se uma estudo preliminar que pela caracterização dos pigmentos termocrômicos selecionados, utilizando técnicas como FTIR, TGA, DSC e SEM-EDS. Desta caracterização concluiu-se que os pigmentos em estudo eram orgânicos apoiado pelas análises de TGA, temperaturas de degradação na zona dos orgânicos e, pela análise de EDS que detetou a existência de elementos como o carbono. A análise de DSC, permitiu perceber que os pigmentos possuem uma mudança de fase endotérmica, quando aquecidos e uma exotérmica quando arrefecidos, onde a respetiva  $T_g$  se encontra inserida. Estas mudanças de fase parecem estar relacionadas com a mudança de cor esperada pelos pigmentos. Também com esta análise foi possível perceber que os pigmentos termocrômicos utilizados mantêm o seu desempenho termocrômico pelo menos durante 10 ciclos de aquecimento/arrefecimento.

Nas fases seguintes, procedeu-se à funcionalização dos substratos, onde se recorreu a técnicas de incorporação (esgotamento e foulardagem) e revestimento (pistola pressurizada e barra de Meyer). No entanto, as técnicas utilizadas ao longo de todo o trabalho experimental foram as de incorporação, uma vez que com estas técnicas os provetes têxteis não adquiriam um aspeto rugoso e duro, o que se verificou para as técnicas de revestimento.

Após funcionalização dos substratos de base têxtil, procedeu-se à caracterização dos mesmos. Para isso, tomou-se em consideração alguns fatores que pudessem influenciar o desempenho termocrômico dos têxteis como, a exposição à luz solar, as lavagens mecânicas com detergente e, ainda, a resistência a lavagens preliminares.

Relativamente às lavagens preliminares, realizadas com o intuito de eliminar o excesso de pigmento à superfície das fibras têxteis e realizada apenas com  $H_2O$ , avaliou-se a relação entre os parâmetros de absorvância das soluções de lavagem e refletância dos substratos funcionalizados. Através da análise das soluções de lavagem de cada provete foi possível verificar que o  $\lambda$  absorvido

por estas correspondia ao seu  $\lambda$  complementar refletido. Isto é, a cor absorvida pela solução dizia respeito à cor refletida pelos provetes têxteis. No entanto para o provete têxtil *Red* 15 °C, funcionalizado por foulardagem, não foi possível perceber a que  $\lambda$  correspondia o máximo de absorção, uma vez que o espectro de absorvância apresentava um comportamento crescente sem qualquer pico. Através desta análise concluiu-se que todos os provetes têxteis perderam cor nas lavagens preliminares. No caso da amostra *Red* 15 °C referida anteriormente, o pico de absorvância não é evidente, no entanto o arrefecimento da solução de lavagem até à sua  $T_A$  mostrou que esta possuía cor e por isso ocorreu perda.

Os têxteis sujeitos a lavagens mecânicas utilizando um detergente padrão apresentaram, logo após o 1º ciclo de lavagem, uma diminuição no valor de  $K/s$  e, conseqüentemente, uma perda de cor, continuando a diminuir com o aumento dos ciclos. Verificou-se ainda que, com o aumento de número de ciclos os valores de  $\Delta E$  diminuíram em relação ao controlo A (branco) e aumentaram em relação ao controlo B (substrato funcionalizado), confirmando que os provetes estavam a perder cor ciclo após ciclo. Assim, verificou-se que os têxteis funcionalizados possuem pouca solidez às lavagens mecânicas com detergente.

A exposição à luz solar apresentou-se também como um parâmetro influenciador, verificando-se que com o aumento do número de horas de exposição dos provetes os valores de  $K/s$  diminuíram e, conseqüentemente, o  $\Delta E$  em relação ao controlo B aumentou, mostrando, por isso, uma perda de cor. No entanto no caso dos provetes funcionalizados com o pigmento *Red* 15 °C os valores de  $K/s$  aumentaram, isto porque, o provete adquiriu uma cor amarelada devido a um aumento no valor da coordenada de cor  $b^*$ . Assim, após calcular os valores de  $\Delta L^*$  para todos os provetes concluiu-se que os provetes têxteis possuem pouca solidez à luz solar, uma vez que os valores aumentados de  $\Delta L^*$  confirmam o clareamento da zona exposta.

Relativamente à análise de desempenho termocrômico dos provetes, esta permitiu perceber que apesar das perdas de cor verificadas, tanto após exposição solar como após lavagens mecânicas, estes mantinham as suas propriedades termocrômicas. Isto é, quando atingida a  $T_A$  os têxteis funcionalizados apresentaram um aumento da % R e, conseqüentemente, uma mudança de cor, voltando à sua cor original quando retirado o estímulo T.

A análise de SEM dos têxteis, após funcionalização, permitiu corroborar todas as ilações anteriores referentes à incorporação dos pigmentos na estrutura interna da fibra, assim como da solidez dos têxteis. Isto é, após lavagem mecânica e exposição solar os provetes revelaram uma

perda de pigmento, que estará diretamente relacionada com a perda de cor observada. Desta forma, confirmou-se a pouca solidez dos provetes nos diversos fatores de solidez.

Resumidamente, o substrato de algodão pode ser funcionalizado com pigmentos termocrômicos utilizando as técnicas de foulardagem e esgotamento, sendo que a técnica de foulardagem apresenta resultados melhorados no que diz respeito à intensidade e uniformidade da cor adquirida pelos provetes. A técnica de esgotamento requer a utilização de algodão com pré-tratamento, cationizado, para que a ligação com os pigmentos seja possível. Todos os provetes têxteis funcionalizados possuem atividade termocrômica, mesmo quando expostos a fatores como a exposição solar e as lavagens mecânicas, porém possuem pouca solidez a estes fatores.

## 5.2 Perspetivas Futuras

Apesar dos resultados positivos obtidos neste trabalho, uma vez que foi possível funcionalizar um substrato de base têxtil com pigmentos termocrômicos, existem ainda alguns aspetos que poderiam ser estudados e melhorados no futuro.

Assim, deveria ser estudada a possibilidade de pré-tratar o algodão ou utilizar na solução de incorporação um mordente. Este composto tem a capacidade de aumentar a solidez dos têxteis às lavagens e exposição solar e, conseqüentemente, aumentaria a capacidade termocrômica dos substratos.

Uma outra possibilidade a ser estudada seria o alargamento da aplicação a outro tipo de material, como os polímeros e os vidros, tendo em vista embalagens de refrigeração de alimentos e edifícios mais sustentáveis.

Um outro aspeto a ser melhorado é o método desenvolvido para a caracterização dos materiais. O método desenvolvido utiliza uma placa móvel com revestimento de uma folha de carbono sustentada por corrente elétrica, no entanto, esta sofre variações com o dia de ensaio e com o operador. Uma outra desvantagem é que a temperatura da placa não é controlável, isto é não é possível escolher as temperaturas a que se quer realizar o ensaio o que acaba por não ser vantajoso, uma vez que em estudo de réplicas as temperaturas de ensaio podem variar. Também a temperatura da sala onde são realizados os ensaios deve ser controlada, uma vez que se tratam de materiais sensíveis à mesma.

Assim, todo o sistema de avaliação de desempenho deveria estar envolvido. Estando a placa de aquecimento fixa e conectada com o arrefecimento, para controlar a temperatura dos ensaios, assim como todo o sistema acoplado ao espectrofotómetro utilizado para o traçar dos

espetros. Uma abordagem, seria recorrer à utilização de uma resistência para aquecer a placa, e com recurso a tubos de refrigeração alimentados por nitrogénio, ser possível o arrefecimento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdullah, N., And, Abu Talib, A. R., Jaafar, A. A., Mohd Salleh, M. A., & Chong, W. T. (2010). The basics and issues of Thermochromic Liquid Crystal Calibrations. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(8), 1089–1121.
- Acharya, S., Abidi, N., Rajbhandari, R., & Meulewaeter, F. (2014). Chemical cationization of cotton fabric for improved dye uptake. *Cellulose*, 21(6), 4693–4706.
- Alvarez, V. A., Muñoz, V., Gonzalez, J. S., & Martinez, M. A. (2017). Functional Textiles for Skin Care by Active Substance Encapsulation. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 2(6), 1–8.
- Assis, A. H. C. (2012). *Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático*. Universidade Federal do Paraná.
- Bamfield, P., & Hutchings, M. G. (2010). *Chromic Phenomena: Technological applications of colour chemistry*. (Second, Ed.), *The Royal Society of Chemistry*.
- Bashari, A., Shakeri, M., & Shirvan, A. R. (2018). Functional Finishing of Textiles via Nanomaterials. In *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* (1st ed., pp. 1–70). Scrivener Publishing LLC.
- Bašnec, K., Perše, L. S., Šumiga, B., Huskić, M., Meden, A., Hladnik, A., ... Gunde, M. K. (2018). Relation between colour- and phase changes of a leuco dye-based thermochromic composite. *Scientific Reports*, 8(1), 2–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23789-2>
- Bourque, A. N. (2014). *Investigations of reversible thermochromism in three-component systems*. Dalhousie University.
- Broadbent, A. D. (2001). An introduction to dyes and dyeing. In *Basic principles of textile coloration* (Vol. 28, pp. 192–193). Society of Dyers and Colourists.
- Cabral, I., & Souto, A. P. (2014). Thermochromic textile structures: Dynamic ambient light design. *International Journal of Designed Objects*, 7(3), 23–34.
- Carter, M., & Shieh, J. (2015). Microscopy. In *Guide to Research Techniques in Neuroscience* (2nd ed., pp. 134–135). Mica Haley.
- Carvalho, J. G. (2011). *Tratamentos térmico e corona em tecido de poliéster*. Universidade Estadual de Campinas.
- Castro, A. P. de A. S., Labaki, L. C., Caram, R. M., Basso, A., & Fernandes, M. R. (2003). Medidas de refletância de cores de tintas através de análise espectral. *Ambiente Construído*, 3(16), 69–76.
- Cay, A., Tarakçioğlu, I., & Hepbasli, A. (2009). Assessment of finishing processes by exhaustion principle for textile fabrics: An exergetic approach. *Applied Thermal Engineering*, 29, 2554–2561.
- Chowdhury, Joshi, & Butola. (2014). Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications. *Journal of Engineered Fibres and Fabrics*, 9(1), 107–123.
- Chowdhury, M. A., Butola, B. S., & Joshi, M. (2013). Application of thermochromic colorants on textiles: Temperature dependence of colorimetric properties. *Coloration Technology*, 129, 232–237.
- Christie. (2013). Chromic materials for technical textile applications. In M. Gulrajani (Ed.), *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles* (1st ed., pp. 3–36). Woodhead Publishing Limited.
- Christie, R. (2002). The Physical and Chemical Basis of Colour. In *Colour Chemistry* (Vol. 27, pp. 12–15). Royal Society of Chemistry.
- Christie, R., & Bryant, D. (2005). An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement.

- Coloration Technology*, 121(4), 187–192.
- Coyle, S., Wu, Y., Lau, K., Rossi, D. De, Wallace, G., & Diamond, D. (2007). Smart Nanotextiles : A Review of Materials and Applications. *MRS Bull.*, 32(May), 434–442.
- Cukurel, B., Selcan, C., & Arts, T. (2012). Color theory perception of steady wide band liquid crystal thermometry. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 39, 112–122.
- Daalen, R. Van. (2015). How chemistry colors our world. *Elsevier*, 1–7.
- Dadi, H. H. (2010). *Literature over view of Smart textiles*. University of Boras.
- Day, J. H. (1962). Thermochromism. *Chemical Reviews*. United State.
- Dogan, O., & Dag, R. (2017). Application of Nano Coating (SiO<sub>2</sub>) on Textile Products. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 11(2), 82–85.
- Ecker, M., & Pretsch, T. (2014). Multifunctional poly(ester urethane) laminates with encoded information. *RSC Adv.*, 4(1), 286–292.
- Eugénio, V. (2013). *Materiais termocrômicos de filme fino*. Universidade Nova de Lisboa.
- Fairchild, M. (2005). Colorimetry. In M. Kriss (Ed.), *Color Appearance Models* (Second, p. 58). United State: John Wiley & Sons, Inc.
- Fairchild, M. (2005). Colorimetry. In M. A. Kriss (Ed.), *Color Appearance Models* (2nd ed., p. 58). Society for Imaging Science and Technology.
- Francés, L. (2013). *Evaluación de las variables que intervienen en el proceso de aplicación de microcápsulas a estructuras textiles*. Uniservitat Politècnica de València, València.
- G.R. Heal. (2002). Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In P. Haines (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (p. 10). The Royal Society of Chemistry.
- Gürses, A. et al. (2016). Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. In *Dyes and Pigments* (pp. 13–29). Springer, Cham.
- Hajzeri, M., Bašneć, K., Bele, M., & Gunde, M. K. (2015). Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite. *Dyes and Pigments*, 113, 754–762.
- Hanson, A. R. (2012). What is colour? In J. Best (Ed.), *Colour Design* (pp. 471–496). Woodhead Publishing Limited.
- Ibrahim, W. (2012). *An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments*. Heriot-Watt Universit.
- Jiang, S., Xu, J., Chen, Z., Guo, R., Miao, D., Peng, L., ... Shang, S. (2018). Enhanced electro-conductivity and multi-shielding performance with copper, stainless steel and titanium coating onto PVA impregnated cotton fabric. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(7), 5624–5633.
- Joshi, M., & Bhattacharyya, A. (2011). Nanotechnology – A new route to high- performance functional textiles. *Textile Progress*, 43(3), 155–233.
- Kamalisarvestani, M., Saidur, R., Mekhilef, S., & Javadi, F. S. (2013). Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 353–364.
- Kantola, R. M., Kurunmaki, H., Vallittu, P. K., & Lassila, L. V. J. (2013). Use of thermochromic pigment in maxillofacial silicone elastomer. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 110(4), 320–325.
- Karpagam, K. R., Saranya, K. S., Gopinathan, J., & Bhattacharyya, A. (2017). Development of smart clothing for military applications using thermochromic colorants. *Journal of the Textile Institute*, 108(7), 1122–1127.
- Leclerc, M. (1999). Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymers. *Advanced Materials*, 11(18), 1491–1498.
- Li, Z., Dong, Y., Li, B., Wang, P., Chen, Z., & Bian, L. (2018). Creation of self-cleaning polyester fabric with TiO<sub>2</sub>nanoparticles via a simple exhaustion process: Conditions optimization and

- stain decomposition pathway. *Materials and Design*, 140, 366–375.
- Martins, G. B. C., Sucupira, R. R., & Suarez, P. A. Z. (2015). A Química e as Cores. *Revista Virtual de Química*, 7(4), 1508–1534.
- Melo, O. da C. (2009). *Desenvolvimento de metodologias de aplicação e avaliação de aditivos anti-mosquitos em substratos têxteis*. Universidade do Porto.
- Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles – An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11–12), 1536–1550.
- Noor-Evans, F., Peters, S., & Stingelin, N. (2012). Nanotechnology innovation for future development in the textile industry. In L. Horne (Ed.), *New product development in textiles* (p. 109). Woodhead Publishing Limited.
- Oberle, J., Dighton, J., & Arbuckle-Keil, G. (2015). Comparison of methodologies for separation of fungal isolates using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Fourier transform infrared-attenuated total reflectance (FTIR-ATR) microspectroscopy. *Fungal Biology*, 119(11), 1100–1114.
- Oliveira, E., & Santos, H. M. (2016). An overview on sensing materials depending on the electromagnetic spectra region applied. *Dyes and Pigments*, 135, 3–25.
- Orna, M. V. (1980). Chemistry and artists' colors. Part I - Light and color. *Journal of Chemical Education*, 57(4), 256–258.
- Orna, M. V. (2013). Discovery of the Physics of Color. In S. C. Rasmussen (Ed.), *The Chemical History of Color* (pp. 11–27). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32642-4>
- Panák, O., Držková, M., Kailová, N., & Syrový, T. (2018). Colorimetric analysis of thermochromic samples in different forms employing a digital camera. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 127(May), 554–564.
- Panák, O., Držková, M., & Kaplanová, M. (2015). Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature. *Dyes and Pigments*, 120, 279–287.
- Pandey, R., And, Patel, S., Pandit, P., Nachimuthu, S., & Jose, S. (2018). Colouration of textiles using roasted peanut skin- an agro processing residue. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1319–1326.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2001). Infrared Spectroscopy. In *Introduction to Spectroscopy* (3rd ed., p. 15). Thomson Learning.
- Periyasamy, A. (2014). Introduction to Textile Coloration. In *Dyeing of Cotton and Polyester* (pp. 1–23). LAP LAMBERT Academic Publishing.
- Periyasamy, & Khanna, G. (2008). Thermochromic colors in textiles. Retrieved October 24, 2017, from <https://www.fibre2fashion.com/industry-article/3059/thermochromic-colors-in-textiles>
- Pinho, E. B. et al. (2013). Análise Técnica do Uso de Resíduos de Poliéster na Indústria Têxtil. *Polimeros*, 23(0104-1428), 1–7.
- Potuck, A., Meyers, S., Levitt, A., Beaudette, E., Xiao, H., Chu, C. C., & Park, H. (2016). Development of thermochromic pigment based sportswear for detection of physical exhaustion. *Fashion Practice*, 8(2), 279–295.
- Ratnapandian, S. (2013). *Application of Natural Dyes by Padding Technique on Textiles*. RMIT University.
- Salom, A., Candas, A., Zengin, A., & Bitlisli, B. O. (2016). Temperature sensitive colour changing leathers with thermochromic pigments. *Society of Leather Technologists and Chemists*, 100, 314.
- Seeboth, A., Klukowska, A., Ruhmann, R., & Löttsch, D. (2007). Thermochromic Polymer Materials. *Chinese Journal of Polymer Science*, 25(2), 123–135.
- Silva, D. A. M. (2015). *Degradação fotocatalítica de petróleo e seus derivados através da utilização*

- de nanopartículas de dióxido de titânio puro e misturado com óxido de grafeno reduzido.* UNiversidade do Minho.
- Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences, 93 § (2005).
- Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System 1 (2001). United States.
- Tang, S., & Stylios, G. K. (2006). An overview of smart technologies for clothing design and engineering. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 18(2), 108–128.
- Yang, J., Tang, Y., Xu, J., Chen, B., Tang, H., & Li, C. (2015). Durable superhydrophobic/superoleophilic epoxy/attapulgite nanocomposite coatings for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, 272, 285–290.
- Yong, S., Owen, J., & Beeby, S. (2018). Solid-State Supercapacitor Fabricated in a Single Woven Textile Layer for E-Textiles Applications. *Advanced Engineering Materials*, 1700860, 1–7.
- Zhou, W., Apkarian, R. P., & Wang, Z. L. (2007). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. In W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (pp. 1–40). Springer Science+Business Media, LLC.
- Zhu, C. F., & Wu, A. B. (2005). Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. *Thermochimica Acta*, 425(1–2), 7–12.



## ANEXOS

### ANEXO I

✓ Cálculos utilizados para a preparação de soluções

#### - Percentagem de sólidos das matrizes acrílica/poliuretano

Sabendo que ambas as matrizes (*EPS 294 E Impranil DLH*) possuem 40% de sólidos, então por cada 100 g de matriz acrílica existem 40 g de sólidos em ambas, logo para utilizar 25 % de pigmento TC, temos:

$$0,25 = \frac{x}{40 + x}$$

$$x = 13,3 \text{ g de pigmento TC}$$

Assim a formulação foi composta por, 50 g de matriz acrílica/poliuretano + 6,7 g de pigmento + 50 g de água.

#### - Ensaios de foulardagem/esgotamento

Nos ensaios de esgotamento e foulardagem foi utilizado 25 % de pigmento termocrômico em pó, em relação à fibra e à solução. No caso do pigmento *Vermilion* foi utilizado 30 % de pigmento, sendo que este já se encontrava disperso. Assim, para os cálculos das massas a utilizar de pigmento e agente ligante/dispersante consoante as percentagens de 25 e 15 %, respetivamente temos:

*OWF* - utiliza-se a massa da fibra em gramas (sendo o correspondente a 100 %)

*OWS* – utiliza-se o volume de H<sub>2</sub>O (20 mL) (sendo o correspondente a 100 %)

Os cálculos para o agente dispersante e ligante foram efetuados de igual forma, substituindo os 25 % por 15 %.

## ANEXO II

- Cálculo das coordenadas de cor segundo o sistema CIELab

Tendo os valores da refletância para cada comprimento de onda na zona do visível, estes são transformados em coordenadas de cor tendo em consideração a norma ASTM 308-01, para um iluminante D65 e um ângulo de observação de 10 ° e na zona da visível (tabela 6.19).

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

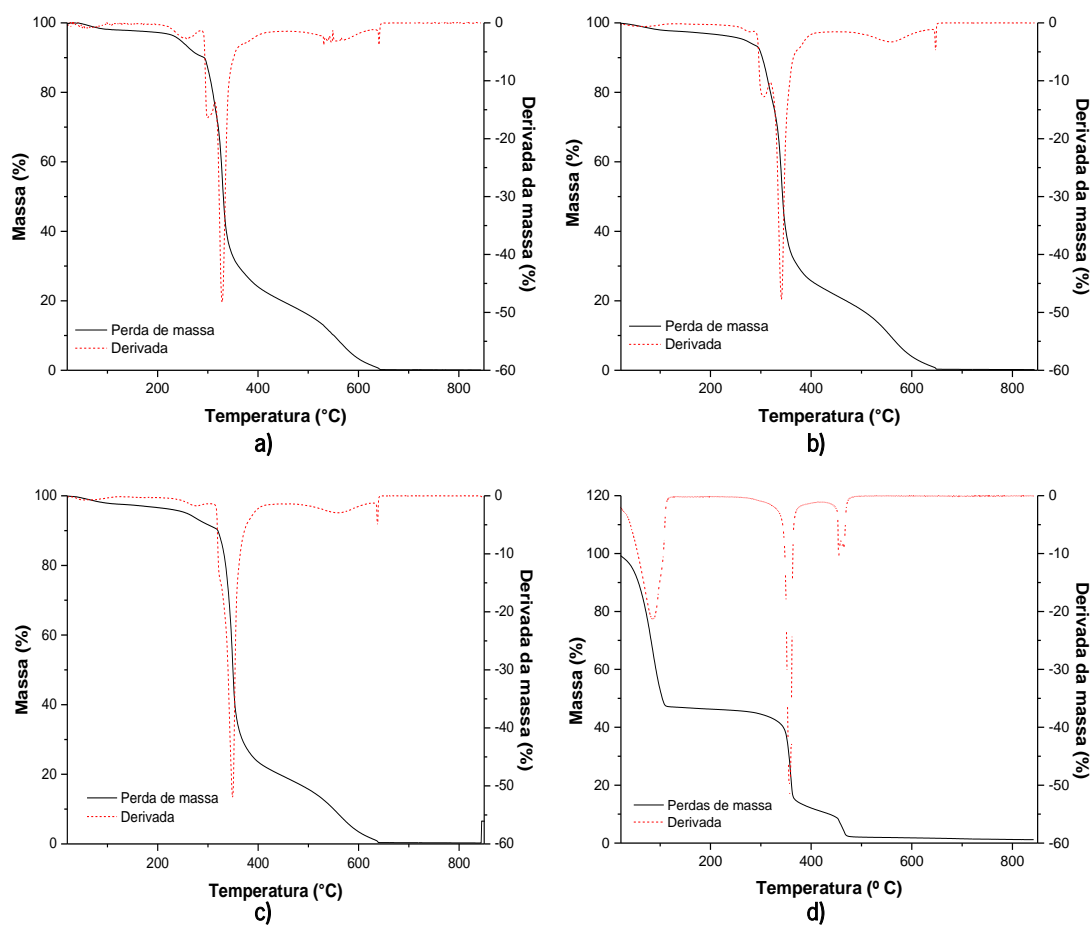
$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

onde, X, Y e Z são os valores tricromáticos espectrais e o X<sub>n</sub>, Y<sub>n</sub> e Z<sub>n</sub> são os valores tricromáticos espectrais do branco de referência.

A força colorística (*K/s*) calculada segundo a equação 2 enunciada na secção 2.2.1 – Sistema CIELab.

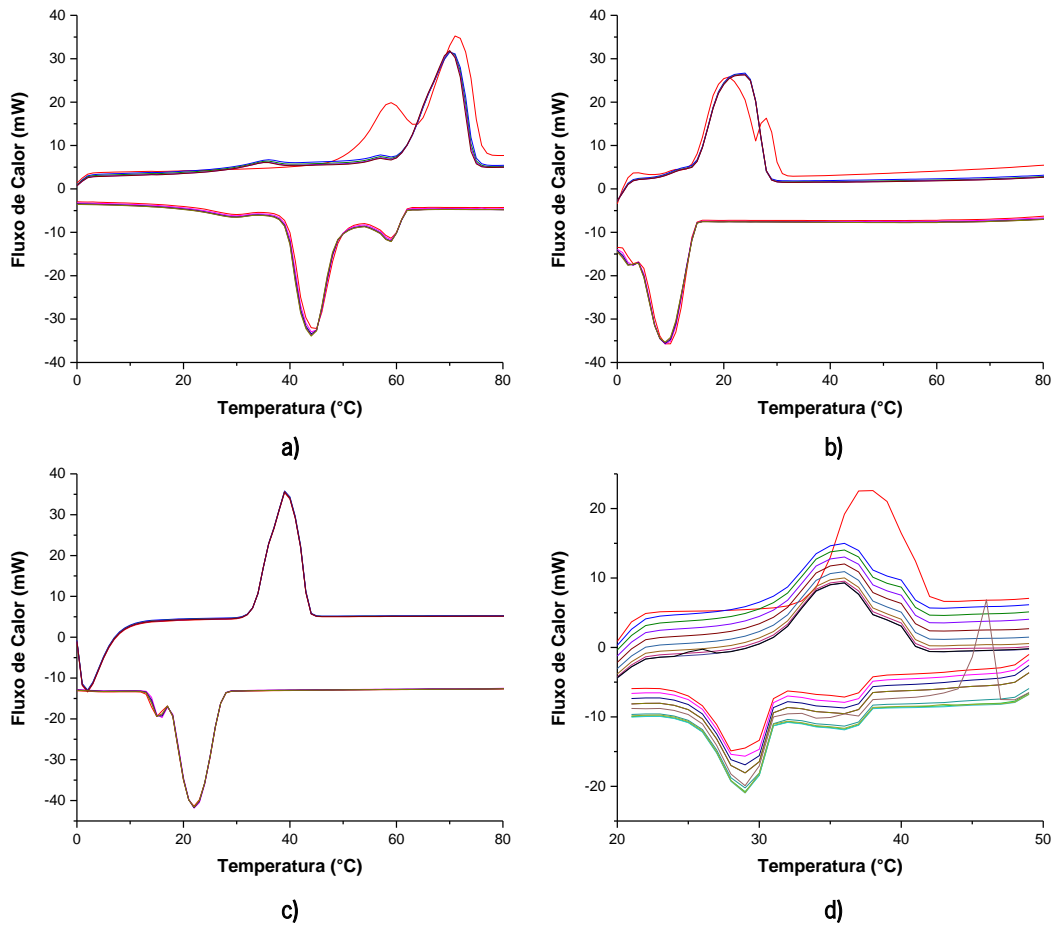
### ANEXO III

- TGA



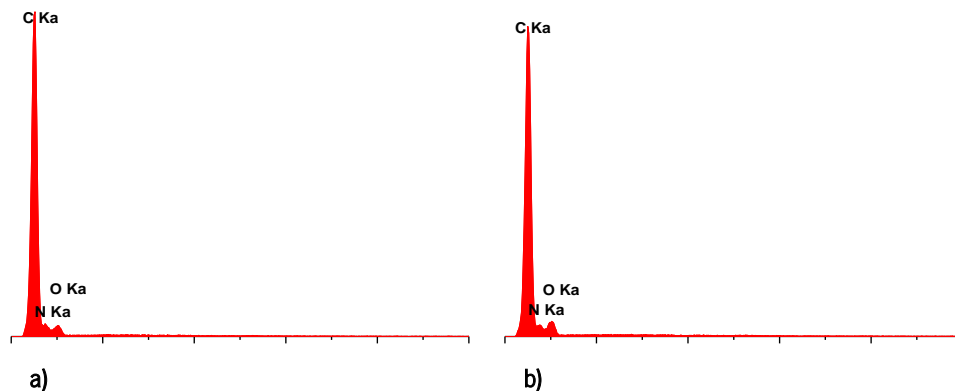
**Figura 31** a) Curvas de TGA referentes aos pigmentos termocrômicos em estudo a) *Orange* 33 °C; b) *Red* 15 °C; c) *Dark Blue* 31 °C; d) *Vermilion* 27-33 °C, após ciclo de aquecimento dos 22 aos 850 °C. A preto está evidenciada as perdas de massa dos pigmentos e a vermelho a derivada da curva de perda de massa.

- DSC



**Figura 35 a** Termogramas obtidos após análise de DSC durante 10 ciclos de aquecimento e arrefecimento nas condições referidas a cima, para a) *Dark Blue* 65 °C; b) *Red* 15 °C; c) *Orange* 33 °C e d) *Vermilion* 27-33 °C, com uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

- EDS



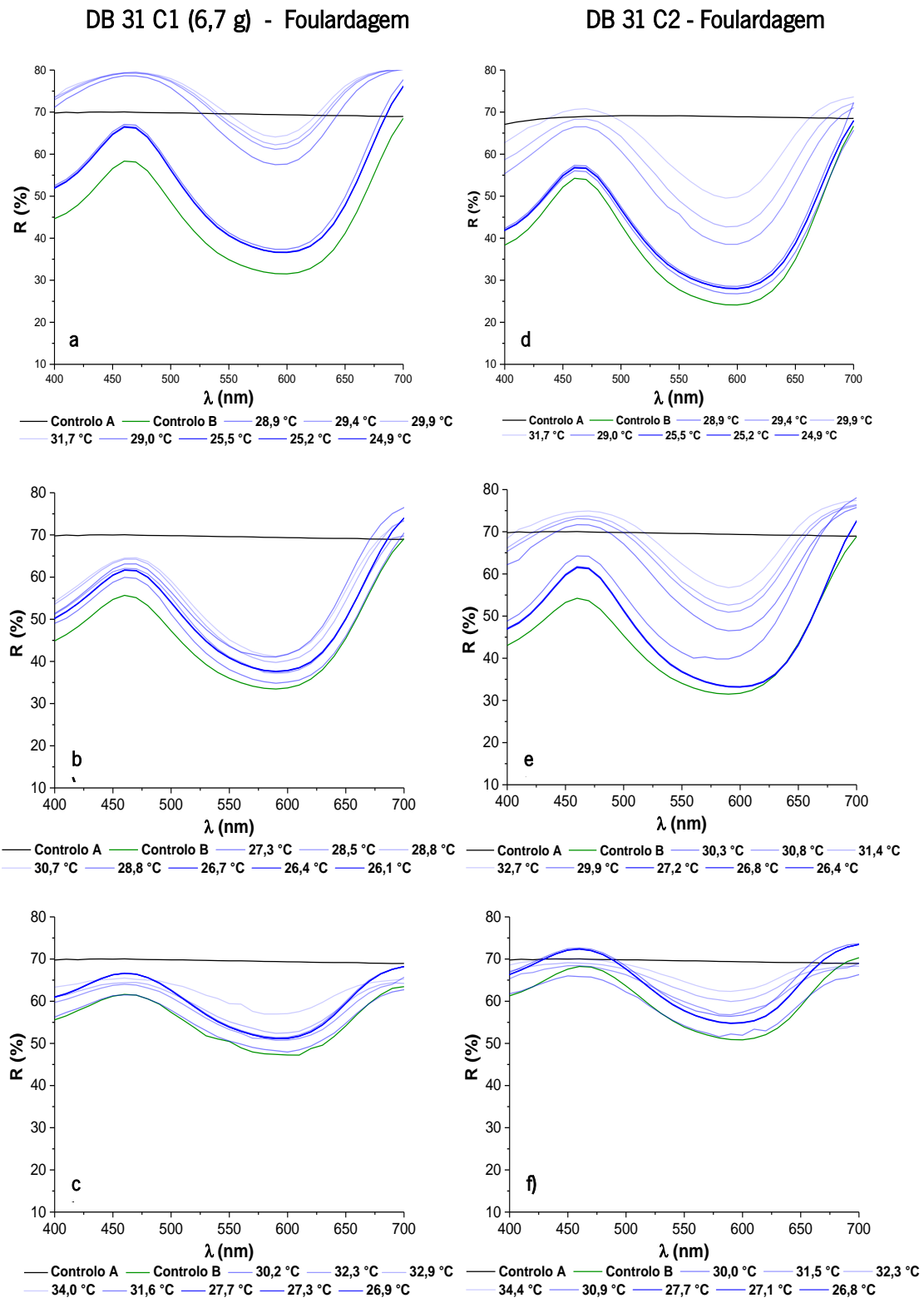
**Figura 38 a** Análise de EDS realizada para a amostra do pigmento (a) *Dark Blue* 65 °C e (b) *Red* 15 °C

**ANEXO IV**

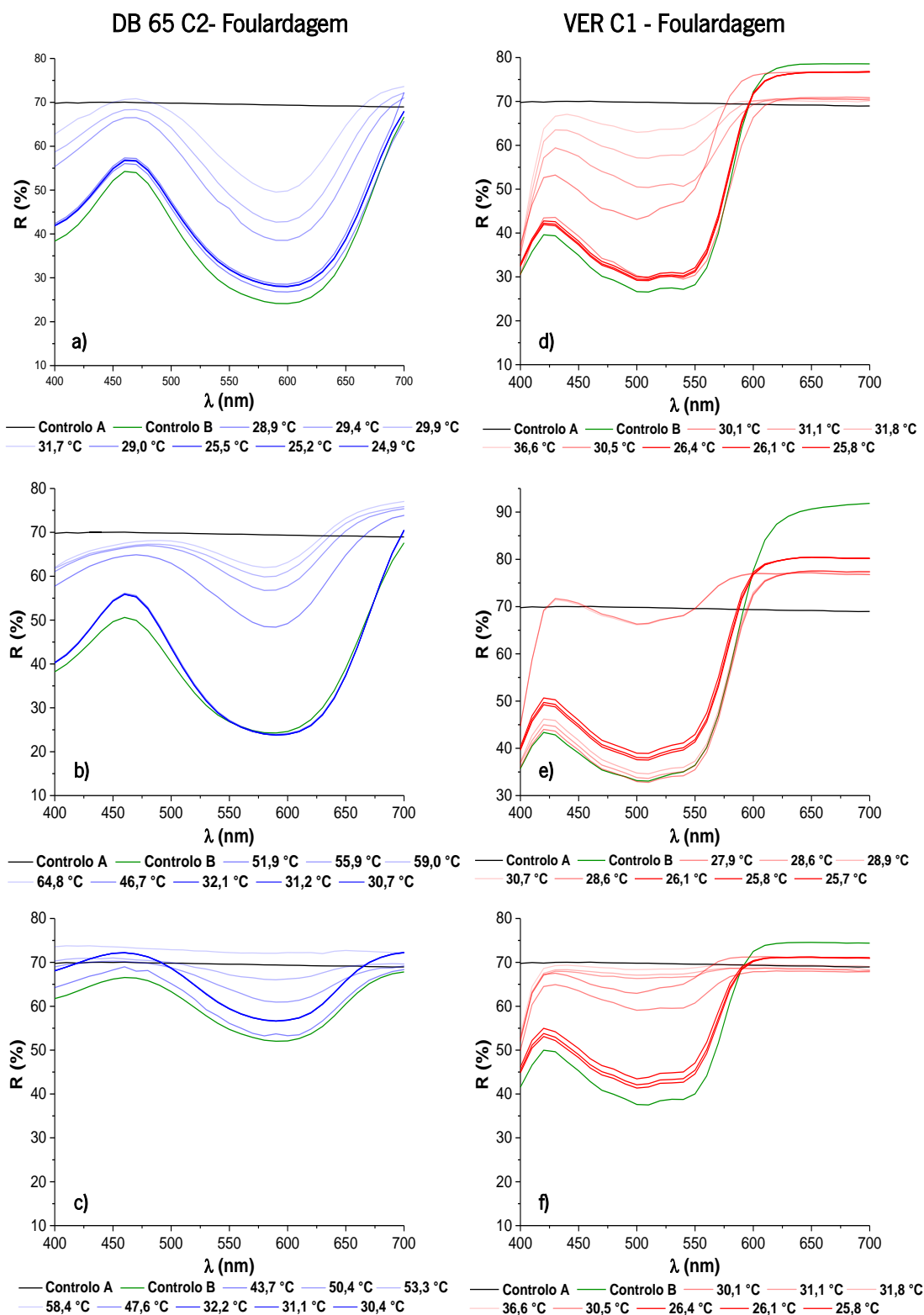
**Tabela a1 (Fig 54)** Dados obtidos pelo cálculo das coordenadas de cor, especificamente as coordenadas L\* (luminosidade) a\* (+a indica vermelho e -a indica verde) b\* (+b indica amarelo e -b indica azul), segundo o sistema CIE considerando como iluminante padrão D65 e um ângulo de observação de 10 °, pela norma internacional E 308 – 01 (Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System 1, 2001). Todos os substratos partilham um controlo A (substrato sem funcionalização) com valores de L\* = 87,50, a\* = -0,150 e b\* = -0,370, tendo ainda cada um destes um controlo B (substrato funcionalizado), ambos à temperatura ambiente\*.

	T (°C)	L*	a*	b*	K/s
<b>SA</b>	28,9*	58,84	-1,810	-20,64	1,528
	29,4	70,13	-3,590	-15,51	0,7032
	29,9	72,03	-3,420	-13,79	0,5965
	31,7	74,14	-3,380	-11,07	0,5234
	29,0	64,85	3,060	-14,06	0,9461
	25,5	61,29	-1,920	-21,16	1,327
	25,2	61,20	-1,888	-21,18	1,334
	24,9	61,14	-1868	-21,18	1,339
<b>ES</b>	28,6*	66,78	-1,234	-18,93	0,8840
	29,7	68,57	-1,242	-17,84	0,7714
	30,0	69,05	-1,536	-17,82	0,7486
	31,2	70,35	-1,481	-17,40	0,6778
	28,8	70,99	-1,270	-15,95	0,6341
	26,7	64,22	-1,014	-20,35	1,058
	26,3	64,11	-1,034	-20,40	1,067
	26,0	64,04	-1,022	-20,42	1,072
<b>LM</b>	30,0*	76,08	-1,675	-10,01	0,3433
	31,5	80,10	-2,619	-6,654	0,2308
	32,3	81,61	-1,660	-4,696	0,1781
	34,4	83,30	-1,053	-2,759	0,1343
	30,9	77,72	-1,964	-10,69	0,3070
	27,7	77,54	-1,999	-10,89	0,3131
	27,1	77,50	-1,982	-10,92	0,3136
	26,8	77,48	-1,978	-10,95	0,3145

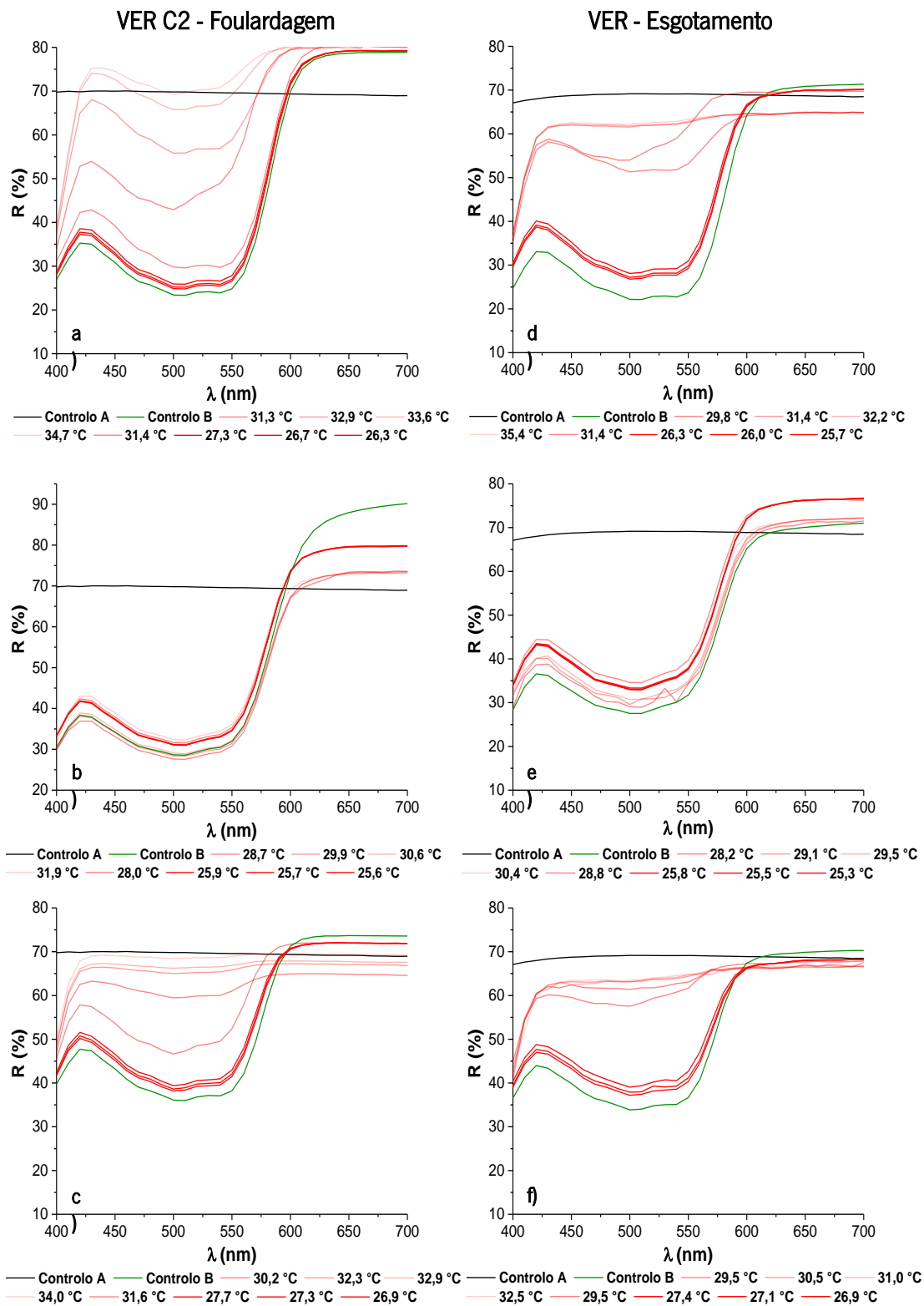
ANEXO V



**Figura 53 a1** Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes DB 31 C1 (6,7 g) e C2 funcionalizados por foulardagem. a) DB 31 C1 (6,7 g), sem qualquer alteração; b) DB 31 C1 (6,7 g) após 72 h de exposição solar; c) DB 31 C1 (6,7 g) após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) DB 31 C2 sem qualquer alteração; e) DB 31 C2 após 72 h de exposição solar; f) DB 31 C2 após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.

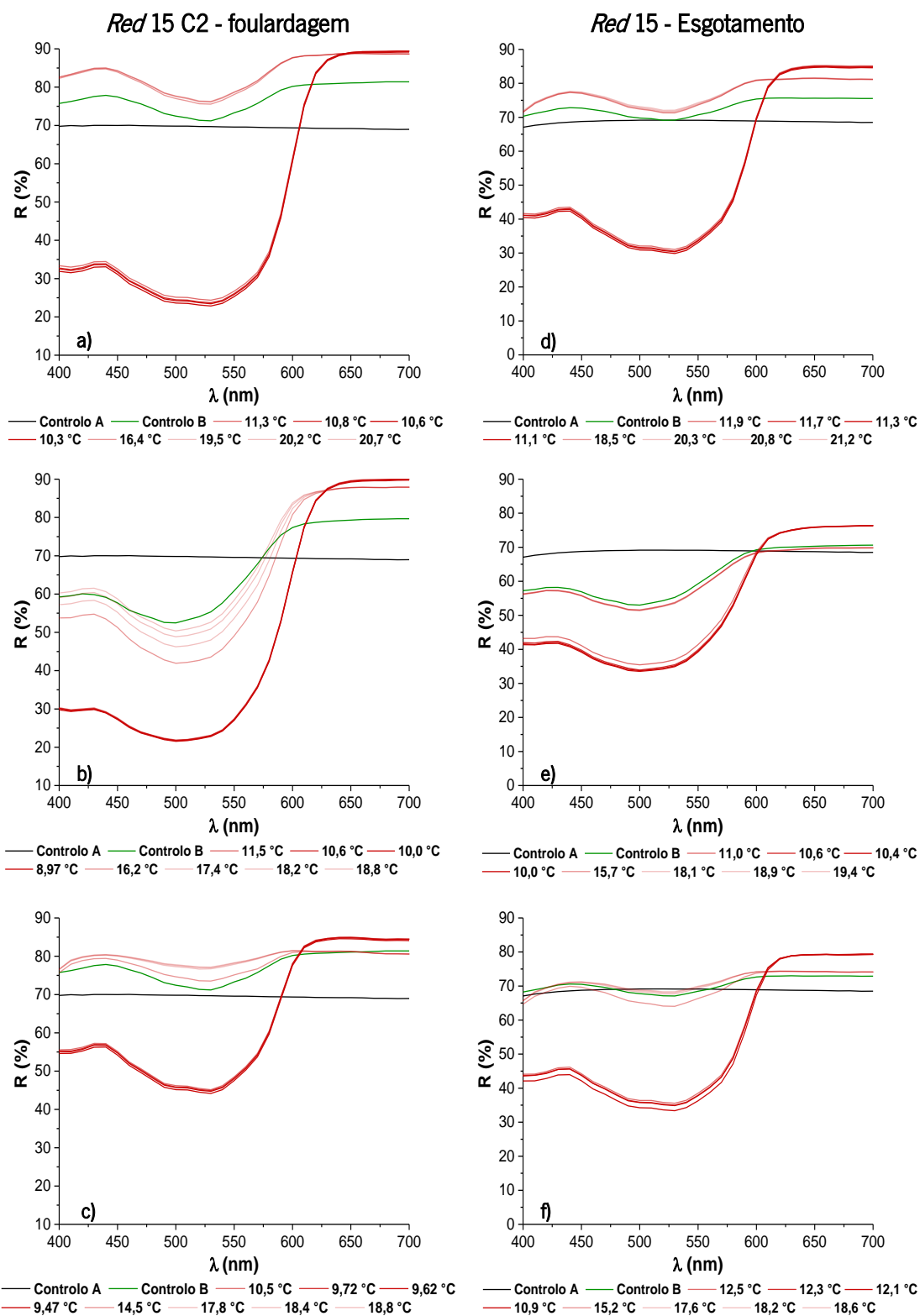


**Figura 53 a2** Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes DB 65 C2 e VER C1 funcionalizados ppor foulardagem. a) DB 65 C2, sem qualquer alteração; b) DB 65 C2 após 72 h de exposição solar; c) DB 65 C2 após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) VER C1 sem qualquer alteração; e) VER C1 após 72 h de exposição solar; f) VER C1 após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.

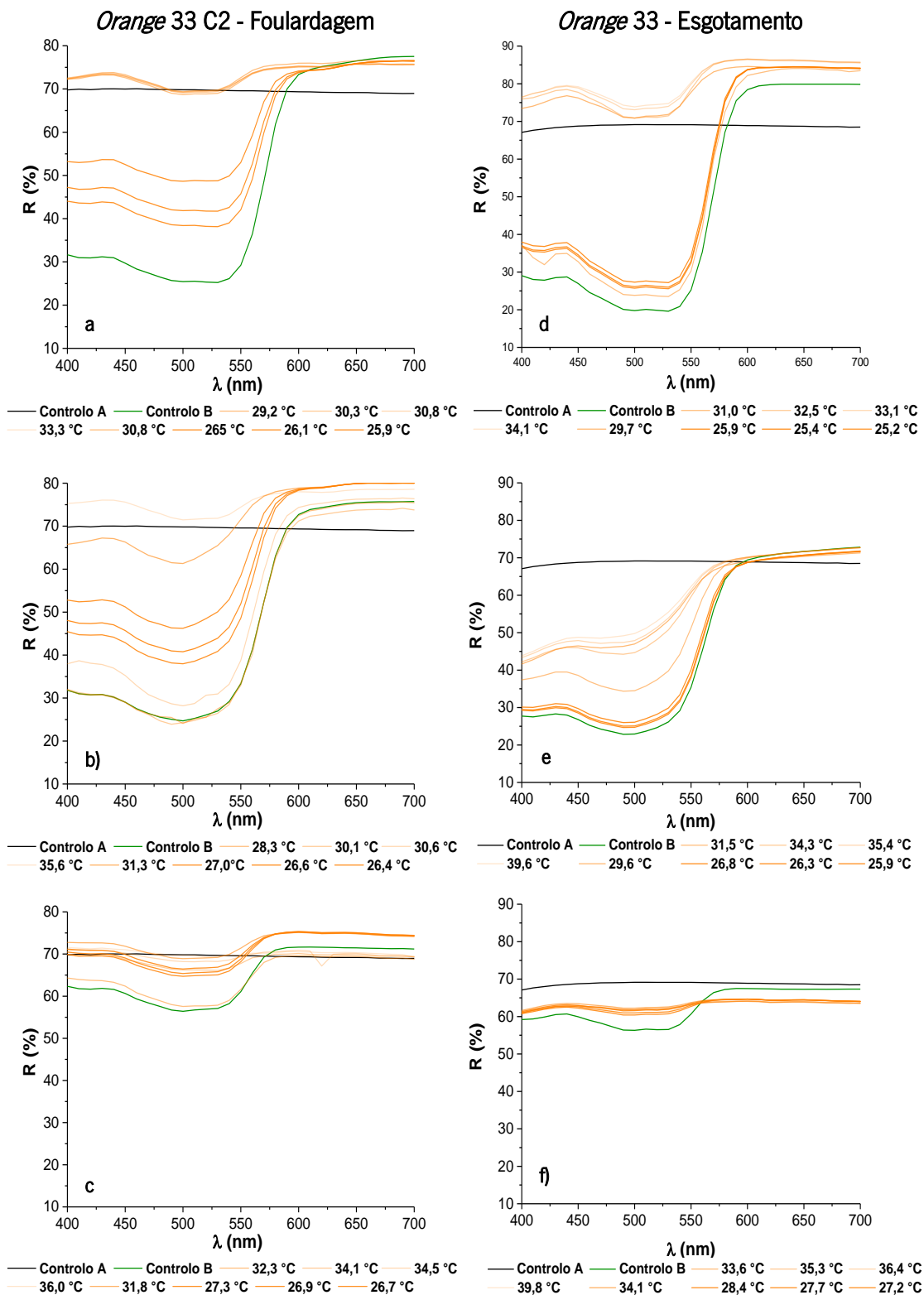


**Figura 53 a3** Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes *VER* C2 e esgota. a) funcionalizado por foulardagem, sem qualquer alteração; b) funcionalizado por foulardagem, após 72 h de exposição solar; c) funcionalizados por foulardagem após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) funcionalizados por esgotamento, sem qualquer alteração; e) funcionalizados por esgotamento após 72 h de exposição solar; f) funcionalizados por esgotamento após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.





**Figura 53 a4** Espectros de  $R$  (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes *Red 15 C2* e *esgota*. a) funcionalizado por foulardagem, sem qualquer alteração; b) funcionalizado por foulardagem, após 72 h de exposição solar; c) funcionalizados por foulardagem após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) funcionalizados por esgotamento, sem qualquer alteração; e) funcionalizados por esgotamento após 72 h de exposição solar; f) funcionalizados por esgotamento após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.



**Figura 53 a-f** Espectros de R (%) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para ciclos de aquecimento e arrefecimento dos provetes *Orange 33 C2* e *esgota*. a) funcionalizado por foulardagem, sem qualquer alteração; b) funcionalizado por foulardagem, após 72 h de exposição solar; c) funcionalizados por foulardagem após 5 ciclos de lavagem mecânica; d) funcionalizados por esgotamento, sem qualquer alteração; e) funcionalizados por esgotamento após 72 h de exposição solar; f) funcionalizados por esgotamento após 5 ciclos de lavagem mecânica. Controlo A - têxtil sem adição de pigmento (a preto); Controlo B (a verde) correspondente ao respetivo provete têxtil funcionalizado à temperatura ambiente.