

# A VERSATILIDADE DAS NANO-SÍLICAS: DA CATÁLISE AOS TÊXTEIS FUNCIONAIS

Cristina Freire,\* Clara Pereira, Andreia Peixoto, Diana Fernandes

REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto  
acfreire@fc.up.pt

**The versatility of silica nanoparticles: from catalysis to functional textiles** – *Silica nanomaterials have been used in the development of a large variety of products with innovative and unique properties. Their versatility has been highlighted in the design of efficient eco-sustainable catalysts, targeted and controlled drug delivery systems and functional nano-coatings. Their nanoscale dimensions and the presence of silanol groups on their surface allow incorporating new functionalities which are responsible for the diversity of applications.*

*This article aims to provide a comprehensive and integrated overview of the importance of silica nanoparticles in key areas of our Society, ranging from Eco-sustainable Catalysis to Functional Textiles. In the first part, the basic principles associated with the processes of fabrication and functionalization of silica nanoparticles are discussed. Subsequently, their importance is highlighted in the framework of a new research area – Nanocatalysis – which aims to bridge the gap between the traditional areas of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Several examples of application of nanosilicas are provided, as homogeneous catalyst supports, in particular oxidovanadium(IV) acetylacetonate which is an excellent homogeneous catalyst for the epoxidation of allylic alcohols and alkenes, as well as intrinsic acid catalysts for the esterification of linoleic acid. In the last section is highlighted the importance of Nanotechnology in Textile Industry, namely on the nanoscale modification of textiles with superamphiphobic, thermochromic and photochromic silica nanoparticles.*

Os nanomateriais de sílica têm sido usados no desenvolvimento de uma grande variedade de produtos com propriedades inovadoras e diferenciadas. São exemplos da sua versatilidade a preparação de catalisadores ecossustentáveis eficientes, de sistemas de libertação controlada de fármacos e de nano-revestimentos funcionais. As suas dimensões nanométricas e a presença de grupos silanol na sua superfície possibilitam a incorporação de novas funcionalidades responsáveis pela diversidade de aplicações.

Este artigo pretende fornecer uma visão abrangente da importância das nano-sílicas em sectores cruciais na actualidade, da catálise ecossustentável aos têxteis funcionais. Numa primeira parte referem-se os fundamentos básicos associados aos processos de preparação e funcionalização de nano-sílicas. Posteriormente, faz-se uma contextualização da sua importância numa nova área de investigação – a nanocatálise – que pretende estabelecer uma ponte de ligação entre as áreas tradicionais de catálise homogénea e heterogénea. São apresentados exemplos de aplicação das nano-sílicas, quer como suportes de catalisadores homogéneos, nomeadamente do acetilacetato de oxovanádio(IV), um catalisador homogéneo excelente para a epoxidação de álcoois alílicos e alcenos, quer como catalisadores intrínsecos ácidos na esterificação do ácido linoleico. Na última secção é realçada a importância da nanotecnologia na indústria têxtil, nomeadamente na modificação à nanoescala de têxteis com nano-sílicas super-anfifóbicas, termocrómicas e fotocrómicas.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os materiais de sílica com dimensões nanométricas têm conquistado novos horizontes em diversas áreas científicas e tecnológicas nomeadamente em Química dos Materiais, Medicina, Biologia, entre outras [1]. Em particular, estes apresentam enormes potencialidades no desenvolvimento de produtos avançados e inovadores nomeadamente na produção de catalisadores eficientes e recicláveis [2], nano-revestimentos funcionais (têxteis, tintas) [3], biossensores, sistemas de libertação controlada de fármacos [4], entre outros. As dimensões nanométricas das nanopartículas de sílica, a sua elevada razão área superficial/volume e a presença de grupos silanol na sua superfície que permitem a incorporação de diversas funcionalidades são algumas das propriedades responsáveis pela versatilidade e multiplicidade de aplicações [1,5].

### 1.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

As nanopartículas de sílica podem ser preparadas por diversos métodos dos quais se destacam o processo *sol-gel* e o processo de *microemulsão inversa* [6]. O processo *sol-gel*, também conhecido por método de Stöber, foi inicialmente desenvolvido por Stöber, em 1968, e consiste na hidrólise controlada e condensação de um precursor de sílica (alcóxido de silício) numa solução de água/etanol usando amoníaco como catalisador alcalino. A preparação de nanopartículas de sílica com estrutura porosa requer a adição de um agente tensioactivo durante o processo de hidrólise/condensação, que é removido no passo final de síntese por calcinação ou extracção com solvente. A morfologia das partículas, tamanho e porosidade podem ser modificados por variação das condições de reacção nomeadamente tipo/concentração do precursor de sílica, tipo/concentração de agente tensioactivo, pH, solvente, temperatura e tempo de

reacção. No processo de microemulsão inversa, gotículas de água de dimensões nanométricas são rodeadas por moléculas de um agente tensioactivo presentes numa fase orgânica, originando uma microemulsão. O precursor de sílica sofre hidrólise/condensação dentro das gotículas, que actuam como nano-reactores, regulando a cinética das reacções de nucleação e crescimento das partículas. Este método proporciona um maior controlo do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos relativamente ao processo de sol-gel, especialmente para partículas com dimensões inferiores a 100 nm.

## 1.2. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

A química de superfície das nanopartículas de sílica é governada pela reactividade dos grupos silanol, que permitem introduzir novas funcionalidades, nomeadamente moléculas orgânicas e complexos de metais de transição.

As nanopartículas de sílica podem ser funcionalizadas por dois processos: método de *co-condensação* e método de *post-grafting* [5]. O método de co-condensação consiste na preparação das nanopartículas de sílica e funcionalização simultânea com um composto orgânico (ex: organossilano bifuncional), num único passo que envolve a hidrólise e condensação conjunta do precursor de sílica e do composto orgânico. A funcionalização por *post-grafting* consiste na imobilização da molécula orgânica na nano-sílica, após a sua síntese.

A metodologia de funcionalização por co-condensação apresenta diversas vantagens relativamente ao processo de *post-grafting*: é um processo mais rápido num único passo, origina uma distribuição mais uniforme dos grupos funcionais e previne a obstrução dos poros do nanomaterial. Contudo, pode induzir um maior grau de desordem estrutural do nanomaterial especialmente quando se adiciona um elevado teor de agente funcionalizante ou compostos orgânicos volumosos ao meio reaccional. Por outro lado, no caso da preparação de nano-sílicas porosas, este processo requer condições suaves para remoção do agente tensioactivo, nomeadamente a extracção com solvente de modo a preservar a integridade do material.

Este artigo pretende fornecer uma visão transversal e integradora da importância das nanopartículas de sílica nas áreas de catálise ecossustentável e têxteis funcionais, dois sectores fundamentais da nossa sociedade.

## 2. CATÁLISE

A catálise é um dos pilares fundamentais da indústria química e petroquímica, com um papel preponderante na síntese de produtos químicos e no desenvolvimento de novos processos ecossustentáveis. Actualmente mais de 90% dos processos químicos mundiais são governados por tecnologias catalíticas [7].

A partir de meados do século XX, surgiu na nossa sociedade uma preocupação crescente com a protecção do meio

ambiente e com a poupança energética, o que impulsionou uma mudança de paradigma em catálise. Os conceitos de sustentabilidade, eficiência energética, reciclagem e redução de resíduos tornaram-se imperativos na busca de novos processos catalíticos menos poluentes e economicamente viáveis.

A abordagem tradicional da catálise subdivide os catalisadores em dois tipos principais: *catalisadores homogéneos* e *catalisadores heterogéneos* [7]. Os catalisadores homogéneos são espécies moleculares ou complexos de metais de transição solúveis no meio reaccional, enquanto os catalisadores heterogéneos são sólidos insolúveis porosos ou não porosos com dimensões micrométricas. As propriedades mais importantes dos catalisadores homogéneos são a sua elevada actividade e (enantio)selectividade químicas. Pelo contrário, os catalisadores heterogéneos tradicionais apresentam em norma, menores actividades e selectividades que os catalisadores homogéneos, devido à sua estrutura mais complexa e difícil de modificar por processos de síntese, e devido à existência de restrições difusionais relacionadas com a sua porosidade. Contudo, apesar destas limitações, estes apresentam elevada estabilidade e são facilmente recicláveis, sendo por isso a primeira opção em processos químicos industriais.

Consequentemente, têm sido desenvolvidos diversos processos para transformar catalisadores homogéneos em catalisadores heterogéneos, de modo a aumentar a sua estabilidade química e facilitar a sua separação e reutilização, com o intuito de produzir catalisadores economicamente viáveis e desenvolver processos catalíticos ecossustentáveis. Um desses processos consiste na imobilização de catalisadores homogéneos em suportes, nomeadamente polímeros e materiais sólidos porosos, tais como sílicas mesoporosas, carvões activados, argilas e zeólitos, originando os denominados *catalisadores híbridos*.

Actualmente, na era da nanociência e da nanotecnologia, os materiais com dimensões nanométricas têm assumido especial relevância como alternativas ecossustentáveis aos catalisadores heterogéneos tradicionais, podendo ser usados quer como *catalisadores intrínsecos* quer como nano-suportes para a imobilização de complexos de metais de transição. O seu desempenho catalítico promissor deve-se essencialmente à redução das suas dimensões para uma escala nanométrica, o que origina um aumento considerável da razão área superficial/volume. Por outro lado, os nanomateriais podem ser facilmente dispersos no meio reaccional, permitindo que os centros activos do catalisador estejam facilmente acessíveis a todos os reagentes e superando as limitações difusionais associadas aos catalisadores heterogéneos tradicionais.

Estes novos catalisadores recicláveis com dimensões nanométricas constituem um exemplo da nova geração de *nanocatalisadores* que surgiram nas últimas décadas e que revolucionaram a área da catálise. As actividades e selectividades deste tipo de nanocatalisadores podem ser optimizadas através da modelação das suas propriedades físicas e

químicas nomeadamente das suas dimensões, morfologia e composição química.

Neste contexto surgiu uma nova área de investigação – a nanocatálise – que pretende estabelecer uma ponte de ligação entre as duas áreas tradicionais em catálise – a catálise homogénea e a catálise heterogénea (Figura 1).



**Figura 1** – Nanocatálise: uma ponte de ligação entre catálise homogénea e heterogénea (reproduzido de [9])

Nesta secção serão apresentados alguns exemplos da importância das nano-sílicas em catálise: (i) como suportes de catalisadores homogéneos, demonstrado com o complexo acetilacetato de oxovanádio(IV),  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ , que é um excelente catalisador homogéneo em reações de epoxidação de álcoois alílicos e alcenos e (ii) como catalisadores intrínsecos em reações de esterificação.

### 2.1. A NANO-SÍLICA COMO SUPORTE DE CATALISADORES HOMOGÉNEOS

Os materiais sólidos porosos têm assumido um papel de destaque como suportes catalíticos para a imobilização de complexos metálicos por ligação covalente, por interacção não covalente ou por encapsulação [7,8]. A imobilização por ligação covalente tem sido a metodologia preferida uma vez que origina catalisadores híbridos mais robustos.

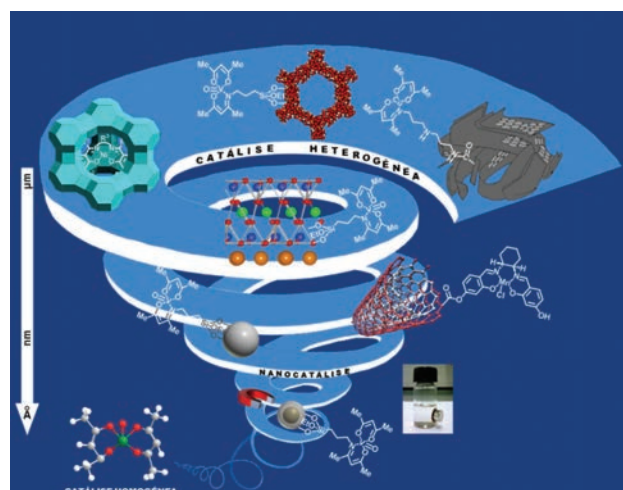
De entre os diversos tipos de materiais sólidos porosos destacam-se as sílicas mesoporosas devido à sua elevada área superficial, estabilidades térmica e química e presença de grupos silanol na sua superfície que permitem introduzir novas funcionalidades, nomeadamente moléculas bifuncionais, que facilitam a imobilização covalente de complexos metálicos [9].

Nesta secção será dado especial enfoque ao trabalho desenvolvido pelo nosso grupo de investigação no *design* de novos catalisadores híbridos com dimensões micro- e nanométricas preparados por imobilização de complexos de metais de transição em materiais de sílica mesoporosos e nanomateriais. A importância do *design* de novos catalisadores híbridos para o desenvolvimento de processos catalí-

ticos mais eficientes e ecossustentáveis será ilustrada para o caso particular do complexo  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ .

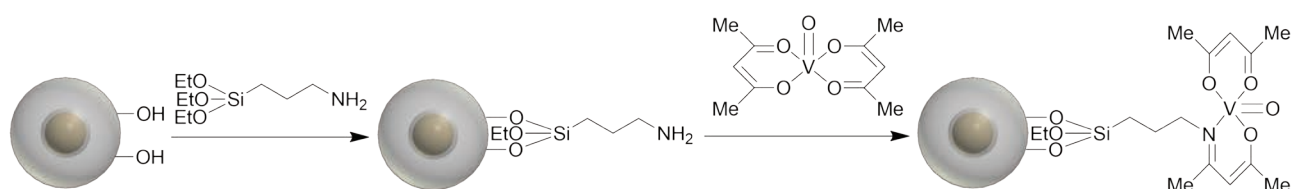
A espiral apresentada na Figura 2 ilustra essa viagem descendente através do universo de catalisadores híbridos de dimensões micro- e nanométricas, tendo como centro da espiral o catalisador  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ . Iniciou-se a ancoragem

do complexo em suportes de dimensões micrométricas – duas argilas, uma argila porosa heteroestrutural e uma sílica mesoporosa – diminuindo-se progressivamente as dimensões do suporte até aos nanomateriais – nanopartículas magnéticas revestidas com sílica e nanopartículas de sílica. A espiral também ilustra outros tipos de catalisadores híbridos baseados em complexos de metais de transição suportados em zeólitos, carvão activado e nanotubos de carbono.



**Figura 2** – Evolução do conceito de catalisadores híbridos recicláveis de  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ : da micro- à nano-escala (reproduzido da ref. 9)

O complexo  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  foi imobilizado covalentemente na laponite e na montemorilonite-K10 [10], numa argila porosa heteroestrutural (PCH) [11], na sílica mesoporosa SBA-15 [11], em nanopartículas de sílica com propriedades magnéticas (nanopartículas de maguemite revestidas



**Figura 3** – Representação esquemática da imobilização do  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  em nanopartículas de sílica magnéticas previamente funcionalizadas com APTES (adaptado de [7])

com sílica (MNPs), diâmetro médio  $\approx 240$  nm) [12] e em nanopartículas de sílica (diâmetro médio  $\approx 45$  nm) [13]. A metodologia de imobilização seleccionada consistiu na funcionalização prévia dos suportes com o organossilano 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) seguida da ancoragem do complexo. A imobilização de APTES no suporte ocorreu por reacção entre os grupos hidroxilo do suporte e os grupos etoxilo do organossilano, enquanto a imobilização do complexo ocorreu por reacção de condensação de Schiff entre os grupos amina do APTES e o grupo carbonilo do ligando acetilacetato (Figura 3).

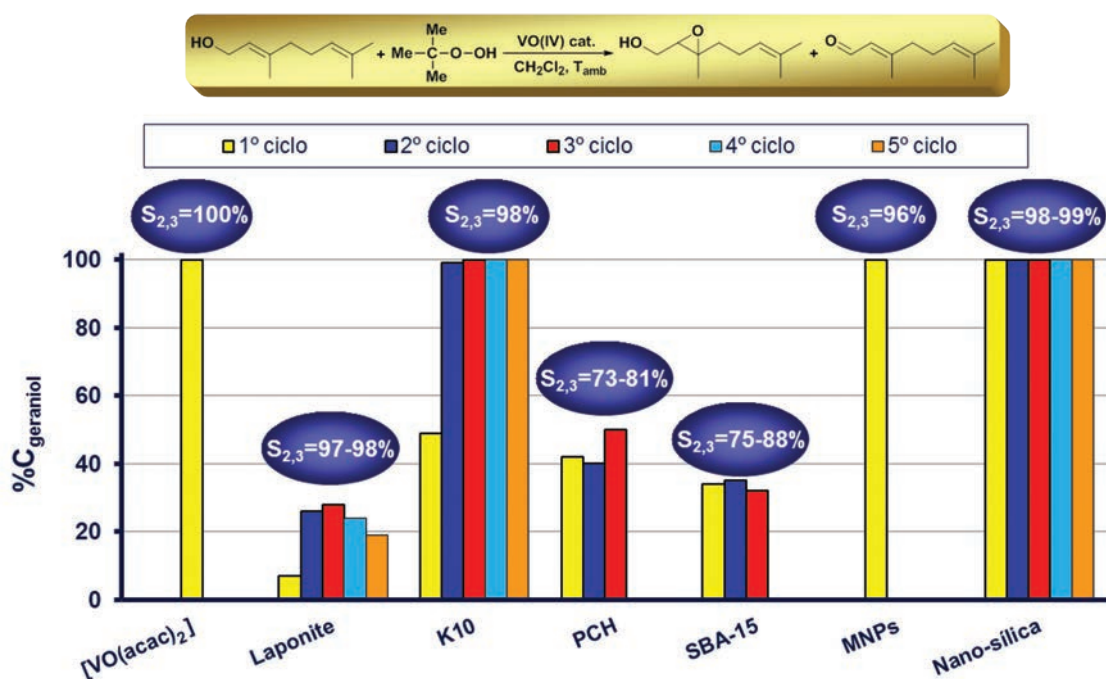
O teor de vanádio em cada um dos catalisadores híbridos foi determinado por espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido (ICP-AES) de modo a aferir a eficiência de imobilização do complexo. Verificou-se que o teor de vanádio dependeu do tipo de suporte, diminuindo na seguinte ordem: nano-sílica ( $295 \mu\text{mol/g}$ ) > SBA-15 ( $137 \mu\text{mol/g}$ )  $\approx$  K10 ( $132 \mu\text{mol/g}$ ) > Laponite ( $123 \mu\text{mol/g}$ ) > PCH ( $86 \mu\text{mol/g}$ ) > MNPs ( $35 \mu\text{mol/g}$ ). Consequentemente, obteve-se a maior eficiência de ancoragem no caso do complexo imobilizado na nano-sílica devido à sua maior razão área superficial/volume.

Os materiais híbridos foram testados como catalisadores na epoxidação do geraniol, à temperatura ambiente, em diclorometano e usando como oxidante o hidroperóxido de *tert*-butilo (Figura 4).

Todos os catalisadores apresentaram elevada regioselectividade para o 2,3-epoxigeraniol (81–99%), sendo na maioria dos casos comparável à da reacção em fase homogénea (100%); contudo, as suas actividades catalíticas dependeram do tipo de suporte e das suas dimensões.

De entre os catalisadores híbridos de dimensões micrométricas – *catalisadores híbridos heterogéneos* – verificou-se que o complexo ancorado na argila K10 funcionalizada com grupos amina foi o mais eficiente, originando uma conversão de geraniol idêntica à do catalisador homogéneo (100%) e apresentando uma estabilidade elevada após a sua reutilização em quatro ciclos sucessivos [10]. No entanto, para todos os catalisadores micrométricos os tempos de reacção foram muito superiores aos observados nas reacções em fase homogénea (48 h vs. 0,25–0,5 h), devido a limitações de difusão do substrato e do oxidante até aos centros activos.

A imobilização do complexo nas nanopartículas de sílica magnéticas (MNPs) com  $\sim 240$  nm de diâmetro levou à redução do tempo de reacção de 48 h para 30 h, com uma conversão total do substrato (100%) e um rendimento de 2,3-epoxigeraniol muito elevado (96%) [12]. O nano-suporte magnético também possibilitou a fácil recuperação do catalisador no final da reacção por separação magnética. Este processo de separação é vantajoso face aos procedimentos tradicionais de separação (filtração, centrifugação), uma vez que é um processo mais rápido e minimiza as per-



**Figura 4** – Desempenho dos catalisadores de  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  em fase homogénea e heterogénea na epoxidação do geraniol



das de massa de catalisador e a necessidade de utilização de solventes adicionais.

A redução das dimensões do suporte para tamanhos inferiores a 100 nm teve um papel preponderante no teor de complexo imobilizado e na velocidade de reacção. O complexo imobilizado nas nanopartículas de sílica de ~45 nm foi o catalisador mais eficiente, originando 100% de conversão de substrato em 2,3-epoxigeraniol, após 2 h, com 99% de selectividade [13]. Por outro lado, este catalisador apresentou uma estabilidade elevada quando reutilizado em ciclos catalíticos sucessivos, mantendo a sua eficiência catalítica após quatro ciclos. A melhoria do desempenho deste nanocatalisador híbrido foi atribuída às dimensões nanométricas do suporte, que promoveram o aumento da dispersão dos centros activos cataliticamente no meio reaccional e do teor de complexo ancorado.

Os resultados obtidos evidenciaram a importância dos suportes nanométricos relativamente aos suportes micrométricos para o desenvolvimento de novos catalisadores recicláveis ecossustentáveis que permitam ultrapassar as fronteiras entre os catalisadores homogéneos e heterogéneos.

## 2.2. A NANO-SÍLICA COMO CATALISADOR INTRÍNSECO

Uma excelente forma de desenvolver catalisadores heterogéneos com propriedades ácidas consiste na modificação da superfície de materiais sólidos que possuam resistência térmica, estabilidade química e área superficial elevadas, de modo a proporcionar uma elevada dispersão e quantidade de centros activos cataliticamente.

A presença de grupos silanol na superfície das sílicas permite a ancoragem covalente de diversos tipos de moléculas orgânicas, das quais se destacam os organossilanos. A bifuncionalidade dos organossilanos permite introduzir uma vasta variedade de grupos funcionais que podem ser activos em várias reacções catalíticas, nomeadamente, em reacções de condensação aldólica, adições nucleofílicas, hidrólise, acilações, etc. [14].

Das várias aplicações catalíticas conhecidas, as reacções de esterificação catalisadas por ácidos são das mais exploradas pela sua importância na transformação de ácidos gordos e álcoois para a produção de ésteres com inúmeras aplicações em química fina e na produção de produtos químicos de uso comum [15]. A maioria das reacções de esterificação utiliza os catalisadores ácidos homogéneos mais convencionais, os ácidos minerais. No entanto, existem vários problemas associados à sua utilização, que incluem a dificuldade de separação do meio reaccional, a necessidade de neutralização e a impossibilidade de reutilização. Consequentemente, continua a ser crucial o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogéneos que apresentem elevada eficiência catalítica e evitem os problemas associados à utilização dos catalisadores ácidos homogéneos.

Neste sentido, preparou-se uma série de catalisadores ácidos heterogéneos a partir de nano-sílicas funcionalizadas

com o grupo ácido sulfónico, utilizando diferentes estratégias de funcionalização *post-grafting*: (i) funcionalização num passo único e (ii) funcionalização em dois passos.

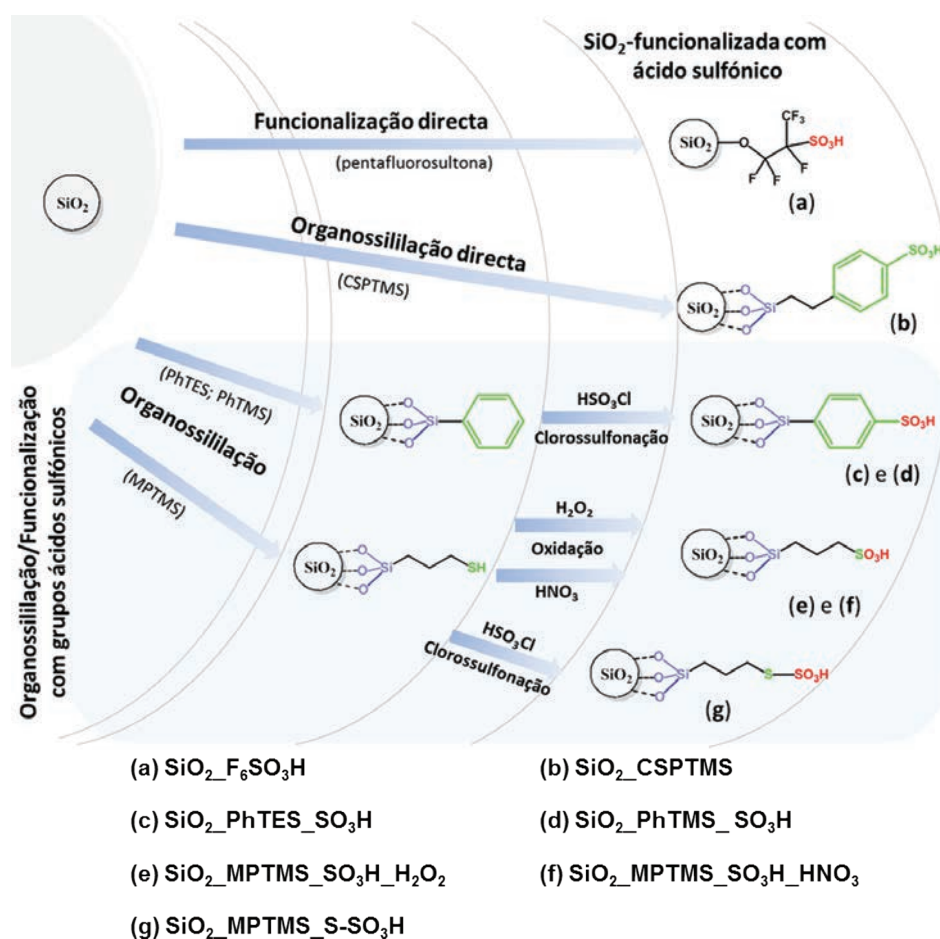
Na funcionalização num único passo utilizaram-se dois procedimentos. No primeiro procedimento fez-se reagir a nano-sílica com uma  $\beta$ -sultona perfluorada (Figura 5a). A funcionalização directa com o ácido perfluoro-alcano sulfónico consiste em fazer reagir, sob condições anidras e em atmosfera inerte, o precursor cíclico do ácido sulfónico da  $\beta$ -sultona (1,2,2-trifluoro-2-hidroxi-1-trifluorometiletano) com os grupos silanol da sílica, promovendo a abertura do anel sultona e a formação de uma ligação covalente entre os grupos silanol da nano-sílica e o grupo perfluoro-alcano sulfónico [16].

Outro processo de funcionalização da nano-sílica com grupos ácido sulfónico num só passo, consistiu na organossililação da nano-sílica recorrendo a um organossilano que contém na sua estrutura um grupo clorossulfónico (2-(4-clorossulfonilfenil) etiltrimetoxissilano, CSPTMS) que é facilmente hidrolisado no meio reaccional, dando origem a um ácido sulfónico aromático sem qualquer reacção adicional (Figura 5b).

A funcionalização da nano-sílica em vários passos envolveu um primeiro passo de sililação com organossilanos contendo grupos funcionais fenilo e tiol, que foram posteriormente convertidos em ácidos sulfónicos [17]. Neste método, constituído por dois passos, a percentagem de locais ácidos activos cataliticamente depende da eficiência do primeiro passo de sililação.

A introdução dos grupos ácido sulfónico aromáticos no nanomaterial de sílica foi também efectuada seguindo uma metodologia em dois passos através da organossililação com feniltrietoxissilano (PhTES) e feniltrimetoxissilano (PhTMS) seguida de uma reacção de clorossulfonação (Figuras 5c e 5d, respectivamente). Neste caso, foram seleccionados dois tipos de organossilanos que diferem no grupo alcóxilo ligado ao silício, etoxilo (PhTES) e metoxilo (PhTMS). Assim, esta escolha permitiu também avaliar o efeito do grupo alcóxilo na eficiência da organossililação e consequentemente na acidez do material preparado.

A funcionalização da nano-sílica com grupos ácido propil-sulfónico foi efectuada recorrendo a dois métodos diferentes, com o objectivo de comparar a eficiência dos dois métodos na preparação dos catalisadores ácidos sólidos. O primeiro passo consistiu na sililação da sílica com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) para a introdução do grupo tiol -SH na superfície da nano-sílica [18], que posteriormente foi oxidado a ácido sulfónico usando como oxidantes peróxido de hidrogénio [19], ou ácido nítrico [20] (Figuras 5e e 5f, respectivamente). O grupo tiol introduzido na superfície da nano-sílica foi ainda transformado em ácido sulfónico por reacção com o ácido clorossulfónico, segundo um procedimento descrito na literatura (Figura 5g) [21].



**Figura 5** – Esquema representativo dos métodos de funcionalização de nano-sílicas

A caracterização das nano-sílicas ácidas foi efectuada por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) e a respectiva acidez foi estimada recorrendo às medições de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pH no ponto de carga nula) das suspensões em água usando concentrações em massa diferentes (2, 4 e 6% m/m); os resultados obtidos apresentam-se resumidos na Tabela 1.

A caracterização por XPS permitiu concluir que todas as funcionalizações ocorreram com sucesso dada a presença de enxofre na superfície da sílica. As nano-sílicas que apresentaram maiores quantidades superficiais de S (0,9–1,8 mmol/g) foram: SiO<sub>2</sub>-CSPTMS (ensaio 3), SiO<sub>2</sub>-PhTMS-SO<sub>3</sub>H (ensaio 5) e SiO<sub>2</sub>-MPTMS-S-SO<sub>3</sub>H (ensaio 8), nes-

**Tabela 1** – Resultados da caracterização por XPS, medição do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  e valores da percentagem de conversão (%C) na reacção de esterificação do ácido linoleico na presença de metanol

Ensaio	Catalisadores	Análise elementar por XPS (mmol/g)			$\text{pH}_{\text{pzc}}$	Catálise %C <sup>a</sup>
		C	Si	S		
1	SiO <sub>2</sub>	4,6	8,5	-	8,9	5
2	SiO <sub>2</sub> -F <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> H (a)	10,8	6,8	0,5	1,8	100
3	SiO <sub>2</sub> -CSPTMS (b)	38,4	4,3	1,2	2,0	100
4	SiO <sub>2</sub> -PhTES-SO <sub>3</sub> H (c)	10,1	8,7	0,4	3,1	83
5	SiO <sub>2</sub> -PhTMS-SO <sub>3</sub> H (d)	11,0	7,7	0,9	1,1	100
6	SiO <sub>2</sub> -MPTMS-SO <sub>3</sub> H-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (e)	6,7	9,9	0,1	3,7	70
7	SiO <sub>2</sub> -MPTMS-SO <sub>3</sub> H-HNO <sub>3</sub> (f)	11,0	8,3	0,5	3,8	51
8	SiO <sub>2</sub> -MPTMS-S-SO <sub>3</sub> H (g)	12,9	7,0	1,8	2,2	95

<sup>a</sup> A conversão de ácido linoleico a éster metílico foi calculada após 6 h de reacção. MeOH:ácido linoleico = 30:1; 10% de catalisador.

te último caso devido provavelmente à presença de dois átomos de S por molécula de organossilano. Todos estes nanomateriais apresentaram valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  inferiores a 2,2, com excepção da nano-sílica  $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$  (entrada 2), que apesar de apresentar uma quantidade de S de 0,5 mmol/g (provavelmente devido à elevada quantidade de flúor existente, 7,7 mmol/g), apresenta também um dos valores mais baixos de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (1,8).

Assim, não se detectou nenhuma relação entre o teor superficial de S e a metodologia de funcionalização usada já que os catalisadores com maiores quantidades de S e valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}} < 2,2$  foram obtidos quer por funcionalização num passo único – nano-sílicas  $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$  e  $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$  – quer por funcionalização em dois passos –  $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$  e  $\text{SiO}_2\text{-MPTMS-S-SO}_3\text{H}$ .

Os resultados de XPS mostraram ainda que a sililação com PhTMS foi mais eficiente relativamente à realizada com PhTES, uma vez que a quantidade de enxofre superficial foi superior. Estes resultados estão ainda de acordo com os valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  obtidos, já que a nano-sílica  $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$  apresentou um  $\text{pH}_{\text{pzc}} < 2$  (ensaio 5), enquanto na nano-sílica  $\text{SiO}_2\text{-PhTES-SO}_3\text{H}$  o  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,1$  (ensaio 4).

As nano-sílicas funcionalizadas com grupos ácido propil-sulfónico apresentaram um teor de enxofre superficial inferior, confirmando um baixo teor de acidez com valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}} > 3$ . Comparando os métodos de oxidação usados para converter os grupos -SH em ácidos sulfónicos (Figuras 5e e 5f), concluiu-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ensaio 6) demonstrou ser o oxidante mais eficaz na conversão dos grupos tiol comparativamente ao  $\text{HNO}_3$  (ensaio 7). Como os valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foram semelhantes para as duas nano-sílicas e o material oxidado com  $\text{HNO}_3$  apresentou uma maior quantidade de S, pode concluir-se que existe enxofre na forma reduzida (-SH) neste material que não contribui para a sua acidez.

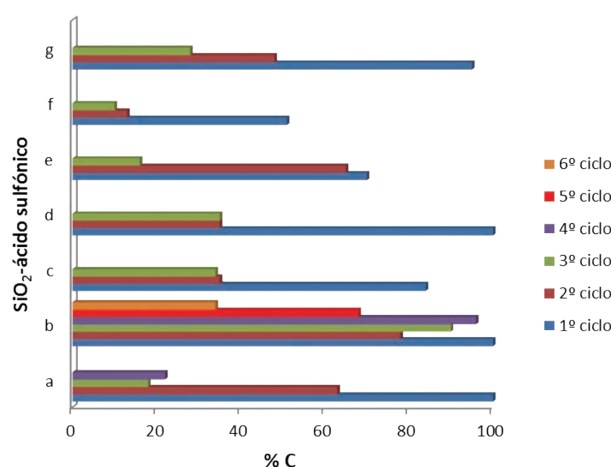
A avaliação da actividade catalítica das nano-sílicas ácidas foi feita na reacção de esterificação do ácido linoleico na presença de metanol, a 120 °C; os resultados obtidos para a conversão do ácido linoleico após 6 h apresentam-se resumidos na Tabela 1.

Tal como seria de esperar os catalisadores ácidos que promoveram a conversão total do ácido linoleico (%C) apresentam valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  inferiores a 2,0:  $\text{SiO}_2\text{-PhTMS-SO}_3\text{H}$  (ensaio 5),  $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$  (ensaio 3) e  $\text{SiO}_2\text{-F}_6\text{SO}_3\text{H}$  (ensaio 2). O catalisador  $\text{SiO}_2\text{-MPTMS-S-SO}_3\text{H}$  (ensaio 8), apresentou  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,2$  e um valor de %C de 95%. Todos os restantes catalisadores com menores quantidades superficiais de S e valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}} > 3,0$  apresentaram %C inferiores e compreendidas entre 50-83 %.

Tal como referido anteriormente, não foi possível estabelecer uma relação entre actividade catalítica e metodologia de funcionalização, pois obtiveram-se %C de 100% com catalisadores preparados pelas duas metodologias utiliza-

das. No entanto, convém referir que os catalisadores menos eficientes foram as nano-sílicas funcionalizadas com grupos ácido sulfónico obtidas por oxidação de grupos mercaptopropilo (ensaios 6 e 7).

A reutilização dos catalisadores ácidos foi testada em vários ciclos nas mesmas condições experimentais usadas no 1º ciclo catalítico e os resultados encontram-se resumidos na Figura 6. É possível observar que os catalisadores perderam actividade catalítica no segundo ciclo de reacção, sendo para alguns deles (c,d,f) uma perda substancial, traduzindo-se numa %C < 50 %. No 3º ciclo de reutilização apenas o catalisador  $\text{SiO}_2\text{-CSPTMS}$  manteve a sua actividade catalítica permitindo atingir uma %C > 90 %, que decresceu para um valor inferior a 50 % somente após o 6º ciclo de reutilização. A perda de actividade catalítica das várias nano-sílicas pode estar relacionada com a baixa estabilidade térmica associada ao grupo sulfónico nas condições de meio reaccional.



**Figura 6** – Ciclos de reutilização dos nanocatalisadores de sílica funcionalizados com grupos ácido sulfónico na reacção de esterificação do ácido linoleico

### 3. TÊXTEIS FUNCIONAIS E TÉCNICOS

Um outro nicho tecnológico em que os materiais de sílica têm vindo a ser aplicados é na indústria têxtil e do vestuário, para diferentes áreas de comercialização, desde o desporto e decoração até à protecção e transporte. A incorporação de materiais de sílica mesoporosos em substratos têxteis nomeadamente após derivatização com outros grupos funcionais permite conferir um melhor desempenho e/ou novas funcionalidades de valor acrescentado às peças de vestuário, nomeadamente propriedades de super-hidrofobicidade/super-oleofobicidade, termocromismo, fotocromismo, retardância à chama, propriedades anti-microbianas, entre outras [4, 22]. Aos têxteis resultantes que para além das suas características tradicionais estéticas e decorativas apresentam um desempenho funcional face a vários estímulos externos dá-se o nome de *têxteis funcionais*.

Nas últimas décadas, com os avanços da nanotecnologia, tem havido uma preocupação crescente com a redução das dimensões dos materiais incorporados nos têxteis com o objectivo de proporcionar maior conforto, leveza e flexi-



bilidade, sem comprometer o aspecto e o toque. Por outro lado, esses avanços têm motivado a criação de novos produtos têxteis e peças de vestuário com propriedades inovadoras e cada vez mais diferenciadas.

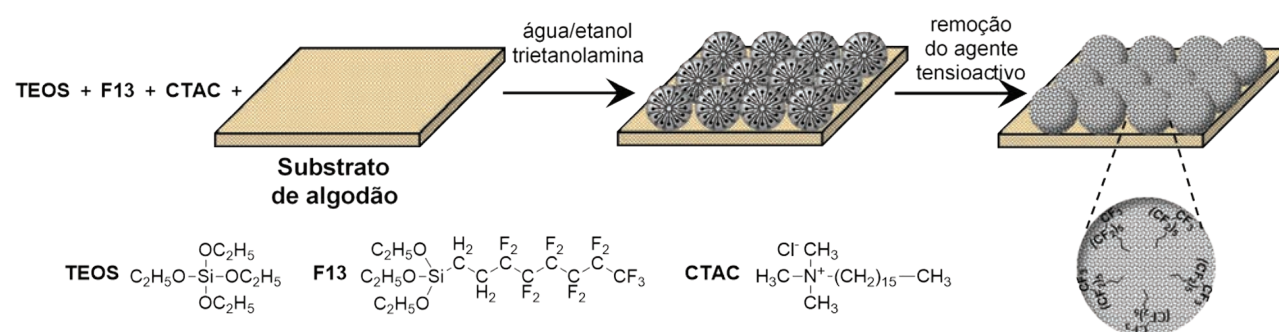
Nesse contexto, a modificação à nano-escala de substratos têxteis com nanopartículas de sílica constitui uma estratégia promissora para produzir produtos têxteis e peças de vestuário com novas funcionalidades e, simultaneamente, com maiores resistências química e mecânica [23]. Os nanomateriais podem ser introduzidos durante o processo de fiação da fibra, no processo de formação do tecido ou malha ou na etapa de acabamento e/ou confecção [24]. Nesta secção serão apresentados diversos exemplos que ilustram a importância das nanopartículas de sílica para a produção de uma nova geração de têxteis funcionais e inteligentes com propriedades super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas, termocromismo e fotocromismo.

Os têxteis funcionais podem ser produzidos a partir da incorporação de nanomateriais de sílica por duas estratégias distintas: (i) incorporação direta de nano-sílicas com propriedades intrínsecas no substrato têxtil, sendo elas próprias os agentes funcionais, ou (ii) utilização de nano-sílicas como suportes para imobilização do agente funcional e incorporação posterior do nanomaterial híbrido no substrato têxtil; esta última estratégia é geralmente adoptada quando o agente funcional não contém grupos químicos que possam reagir directamente com a fibra ou apresenta estabilidades química e térmica reduzidas.

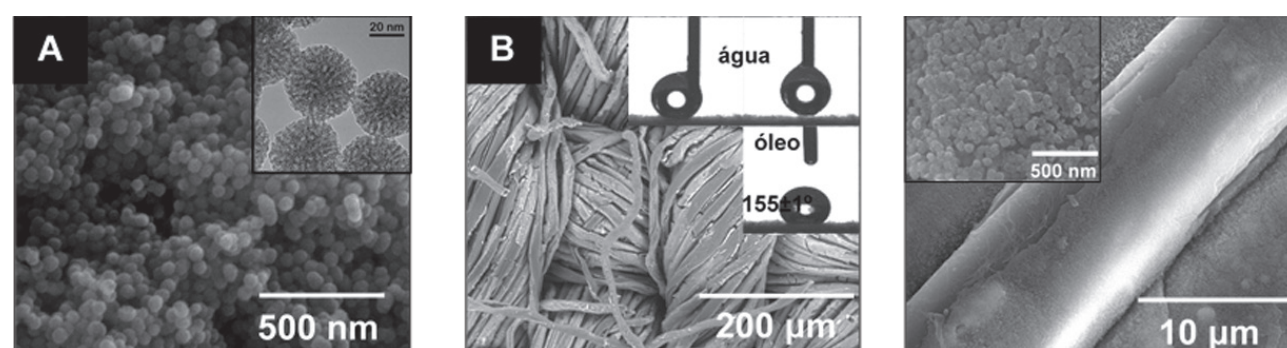
### 3.1. A NANO-SÍLICA COMO AGENTE FUNCIONAL

Foram produzidos novos substratos de algodão com *propriedades super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas* (traduzidas por um ângulo de contacto entre a gota de água ou óleo e a superfície do substrato igual ou superior a 150°) através de um novo processo mais simples e eficiente, em um único passo [23]. Esse processo consistiu na preparação de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas com grupos fluoroalquilo e a sua incorporação simultânea no substrato têxtil. Esse processo ocorreu por *reacção de co-condensação* entre um precursor de sílica – o tetraetilortossilicato (TEOS) – e um organossilano contendo grupos fluoroalquilo – o tridecafluorooctiltrietoxissilano (F13) –, em condições alcalinas, na presença do algodão. Foi adicionado um agente tensoactivo – cloreto de hexadeciltrimetilamónio (CTAC) – ao meio reaccional de modo a conferir porosidade às nanopartículas de sílica formadas (Figura 7).

Através das técnicas de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM) verificou-se que as nanopartículas de sílica preparadas na ausência do tecido apresentavam morfologia esférica, com um diâmetro médio de ~45 nm e uma estrutura mesoporosa (Figura 8A). Também foi possível comprovar que o revestimento das fibras de algodão com as nanopartículas de sílica híbridas mesoporosas foi bem sucedido, o que se traduziu numa distribuição uniforme das nanopartículas à superfície das fibras (Figura 8B). O aumento da proporção entre F13 e o TEOS durante o processo de co-condensação de 1:10 para



**Figura 7** – Esquema representativo do processo de funcionalização do substrato de algodão com nanopartículas de sílica mesoporosas derivatizadas com grupos fluoroalquilo (adaptado de [23])



**Figura 8** – (A) Imagens obtidas por SEM e TEM (canto superior direito) das nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas com F13, preparadas na ausência do substrato têxtil. (B) Micrografias do têxtil funcionalizado obtidas por SEM e medição dos ângulos de contacto de uma gota de água e óleo sobre a superfície do substrato



1:5 e 1:3 levou a uma distribuição mais uniforme das nanopartículas pela superfície das fibras.

As técnicas de microanálise de raios X, espectroscopia de infravermelho e XPS comprovaram a existência dos grupos fluoroalquilo nas nanopartículas de sílica incorporadas nos substratos de algodão. As propriedades de repelência à água e ao óleo foram avaliadas através da medição dos ângulos de contacto entre uma gota de água ou óleo e a superfície do substrato, respectivamente. As propriedades mais promissoras foram obtidas para o têxtil funcionalizado usando uma proporção de F13:TEOS de 1:5, que apresentou um comportamento super-anfifóbico, isto é, que apresentou simultaneamente características super-hidrofóbicas (ângulo de contacto impossível de determinar devido à gota de água não depositar sobre a superfície da fibra, permanecendo agarrada à agulha) e super-oleofóbicas com um ângulo de contacto de 155°. O aumento da rugosidade superficial conferida pelas nanopartículas mesoporosas e a presença dos grupos fluoroalquilo hidro-/oleofóbicos foram os factores responsáveis por estes resultados promissores.

### 3.2. A NANO-SÍLICA COMO SUPORTE DE AGENTES FUNCIONAIS

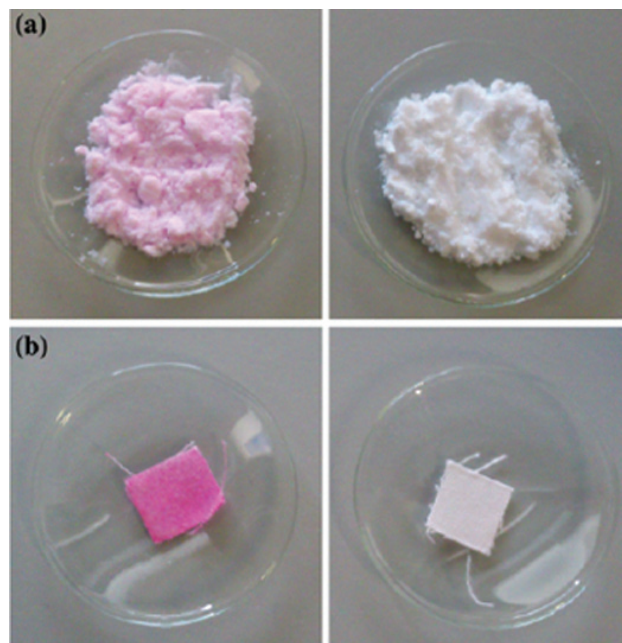
As nanopartículas de sílica também podem ser funcionalizadas com compostos orgânicos ou inorgânicos que mudam de cor de forma reversível por acção de um estímulo externo, como por exemplo por variação de temperatura, de modo a conferir *propriedades termocrómicas* ao vestuário [25]. A imobilização desses compostos em materiais de sílica e a subsequente incorporação em substratos têxteis são processos inovadores, uma vez que permitem aumentar a estabilidade química do composto termocrómico assim como a sua resistência à lavagem (durabilidade da cor) [22, 25]. Por outro lado possibilitam a incorporação de compostos que não contenham grupos funcionais que possam reagir diretamente com os grupos existentes na superfície das fibras.

Nesse contexto, foram preparadas nanopartículas de sílica termocrómicas através de duas estratégias distintas: (i) por síntese prévia da nano-sílica seguida da sua funcionalização com o corante termocrómico (*post-grafting*) ou (ii) por funcionalização com o corante durante a síntese das nanopartículas de sílica (co-condensação) [25]. Em ambos os casos foi necessário adicionar um organossilano bifuncional em ponte contendo grupos funcionais complementares aos existentes no corante termocrómico.

Posteriormente, as nano-sílicas termocrómicas resultantes foram incorporadas em substratos de algodão usando o *processo de tingimento por esgotamento*, que é tipicamente usado na indústria têxtil para tingimento de tecidos. A adaptação deste processo para incorporação de nanomateriais em têxteis apresenta diversas vantagens em termos de gastos energéticos, mão-de-obra e custos associados, sendo um processo eco-eficiente e de fácil transposição à escala industrial. Deste modo, os substratos de algodão foram funcionalizados com as nanopartículas de sílica termocró-

micas por imersão do tecido num banho de tingimento a 60 °C durante 95 min, no qual o corante convencional foi substituído por uma dispersão aquosa do nanomaterial a incorporar. Verificou-se que ambas as nano-sílicas preparadas por *post-grafting* e por co-condensação foram imobilizadas de forma eficiente nos substratos têxteis. Contudo, o algodão funcionalizado com a nano-sílica preparada por *post-grafting* apresentou maior resistência à lavagem.

Por último quer as nano-sílicas híbridas quer os têxteis funcionais apresentaram propriedades termocrómicas, apresentando uma mudança de cor de rosa para branco com o aumento de temperatura (Figura 9).



**Figura 9** – Fotografias das (a) nanopartículas de sílica híbridas e do (b) algodão funcionalizado à temperatura ambiente (esquerda) e após aquecimento (direita)

Os materiais fotocromáticos têm atraído atenção considerável devido à sua potencial aplicação em dispositivos foto-ativos, tais como em memórias ópticas, janelas inteligentes, filtros e decorações fotocromáticas [26,27]. O interesse crescente nesta área tem ampliado significativamente o uso de produtos fotossensíveis com a finalidade de melhorar os produtos já existentes e explorar novos sistemas híbridos fotocromáticos. A grande maioria dos materiais fotocromáticos são orgânicos [28,29], mas alguns compostos inorgânicos possuem igualmente propriedades fotocromáticas: os óxidos de metais de transição ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [30] e os polioxometalatos (POMs) [27,31,32]. Os polioxometalatos são agregados moleculares inorgânicos baseados em ligações metal-oxigénio e apresentam uma enorme variedade de tamanhos, formas e estruturas. São constituídos por unidades poliédricas  $\text{MO}_x$ , geralmente octaedros do tipo  $\text{MO}_6$ , os quais podem partilhar vértices, arestas ou, menos frequentemente, faces. Entre as estruturas mais conhecidas encontra-se a de Keggin ( $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ) que para além de oxigénio e do metal M, é caracterizada pela presença de um heteroátomo X. O metal M encontra-se no estado de oxidação mais elevado (configuração electrónica  $d^0$  ou  $d^1$ ) e os seus átomos são designados por átomos adenda, por

serem os constituintes principais responsáveis pela estrutura dos POMs. Os heteroátomos primários (ou centrais) são fundamentais na estrutura completa do POM e a sua remoção implica a destruição do anião [33].

Os POMs apresentam propriedades redox muito relevantes, têm cargas negativas elevadas e, consequentemente, elevada nucleofilicidade. Uma das suas propriedades mais importantes é a sua capacidade de aceitação de electrões originando espécies de valência mistas, tipicamente de cor azul designadas “heteropolianiões azuis” (até um máximo de seis electrões adicionados) [31].

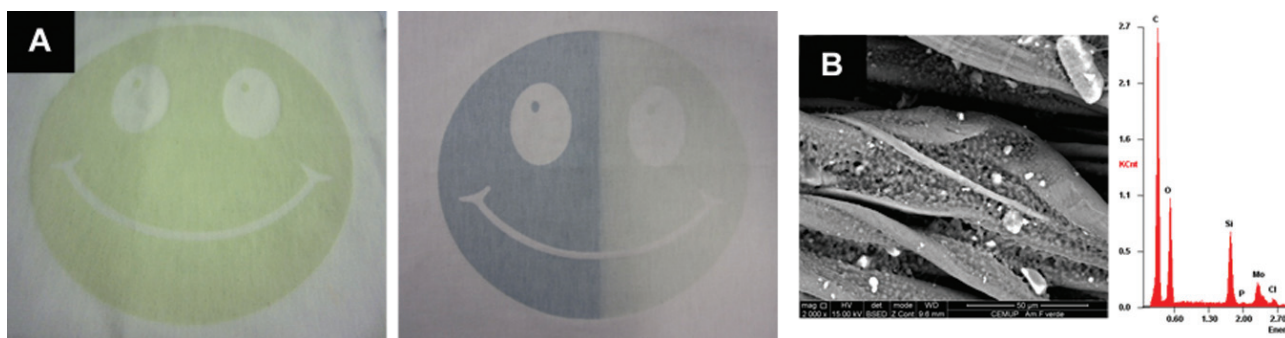
A capacidade de combinar, num único material, componentes orgânicos e inorgânicos a um nível molecular ou nanométrico representa um passo essencial na Química de Materiais com implicações importantes para o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais. A associação entre POMs e compostos orgânicos com grupos amina, moléculas com sistemas  $\pi$ -conjugados ou polímeros é vantajosa em termos de aplicações fotocromicas pois induz uma melhoria na reversibilidade da cor e no tempo de resposta em sistemas fotocromicos [34].

Contudo, os POMs são difíceis de manipular para aplicações práticas pois a sua estrutura não é facilmente modelada. Por outro lado, estes não apresentam grupos funcionais reactivos que possam coordenar directamente às fibras têxteis. Uma estratégia para ultrapassar esta limitação consiste na sua imobilização prévia em nanomateriais de sílica, de modo idêntico ao descrito para os corantes termocrómicos (*vide supra*). Devido à sua carga total negativa, os heteropolianiões podem ser ancorados por interações electrostáticas em nanomateriais de sílica funcionalizados com grupos carregados positivamente. Os materiais híbridos re-

te aceite baseia-se na transferência de um protão de um átomo de hidrogénio ligado à molécula orgânica para um átomo de oxigénio do local foto-reduzido no POM induzida pela luz. O processo de descoloração é observado quando o material é colocado na ausência de luz, e é geralmente acelerado pelo calor e pela presença de  $O_2$ .

Recentemente, o nosso grupo imobilizou um heteropolianião de fosfomolibdato  $[PMo_{12}O_{41}]^{3-}$  em nanopartículas de sílica funcionalizadas com um organossilano catiónico contendo um grupo amina quaternário por co-condensação [35]. O nanomaterial híbrido resultante foi incorporado numa malha de algodão pelo *processo de estampa*. Este processo permite a aplicação de um padrão ou de um desenho num tecido/malha, por passagem de uma pasta através dos orifícios de uma tela. O procedimento usado envolveu três etapas: (i) a preparação da pasta de estampa na qual é adicionado o nanomaterial, (ii) a impressão de um motivo (um sorriso) no substrato têxtil e (iii) a secagem por processos térmicos (termo-fixação ou vaporização) para a fixação da estampa.

Os resultados obtidos comprovaram a adesão eficiente da pasta ao substrato e a sua distribuição uniforme sobre a superfície das fibras (Figuras 10A e 10B). As *propriedades fotocromicas* do têxtil foram avaliadas por irradiação de metade do desenho com luz ultravioleta durante 17 h, mantendo-se a outra secção ao abrigo da radiação. Após esse intervalo de tempo, verificou-se que a secção do desenho submetida a irradiação ultravioleta apresentou uma cor azul intensa (Figura 10A), induzida pela foto-redução dos catiões de Mo(VI) a Mo(V). Quer as nanopartículas de sílica híbridas quer o têxtil funcional retornaram à sua cor original (verde) ao longo do tempo.



**Figura 10** – (A) Fotografias do motivo impresso no substrato têxtil, por estampa, antes e após irradiação com luz ultravioleta. (B) Imagem de SEM e espectro de microanálise de raios X do têxtil fotocromico

sultantes são bastante promissores devido às suas propriedades químicas e físicas modeláveis, baixo custo na sua produção, contraste de coloração elevado e propriedades ópticas alteráveis.

Estes materiais híbridos quando expostos à radiação ultravioleta a um comprimento de onda específico sofrem foto-redução associada à redução dos átomos de Mo(VI)  $\rightarrow$  Mo(V) por transferência electrónica do organossilano para o POM. O mecanismo fotocromico normalmen-

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) o financiamento concedido no âmbito dos projectos PEst-C/EQB/LA0006/2013 e PTDC/CTM-POL/0813/2012 e à Operação NORTE-07-0124-FEDER-000067–Nanotecnologia. DF e AP agradecem também à FCT as suas bolsas de pós-doutoramento (SFRH/BPD/74877/2010 e SFRH/BPD/72126/2010, respectivamente). Os autores agradecem ainda ao Professor M. Fer-

nando Pereira pela sua contribuição no desenvolvimento de novos têxteis funcionais e aos investigadores Tânia Pinto, Lucília Ribeiro e Mohamed Soliman. Os agradecimentos estendem-se ao CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (Doutora Carla Silva) e CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal (Engenheiro José Morgado) pela disponibilização do equipamento necessário à produção dos têxteis funcionais a nível semi-industrial e à sua caracterização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

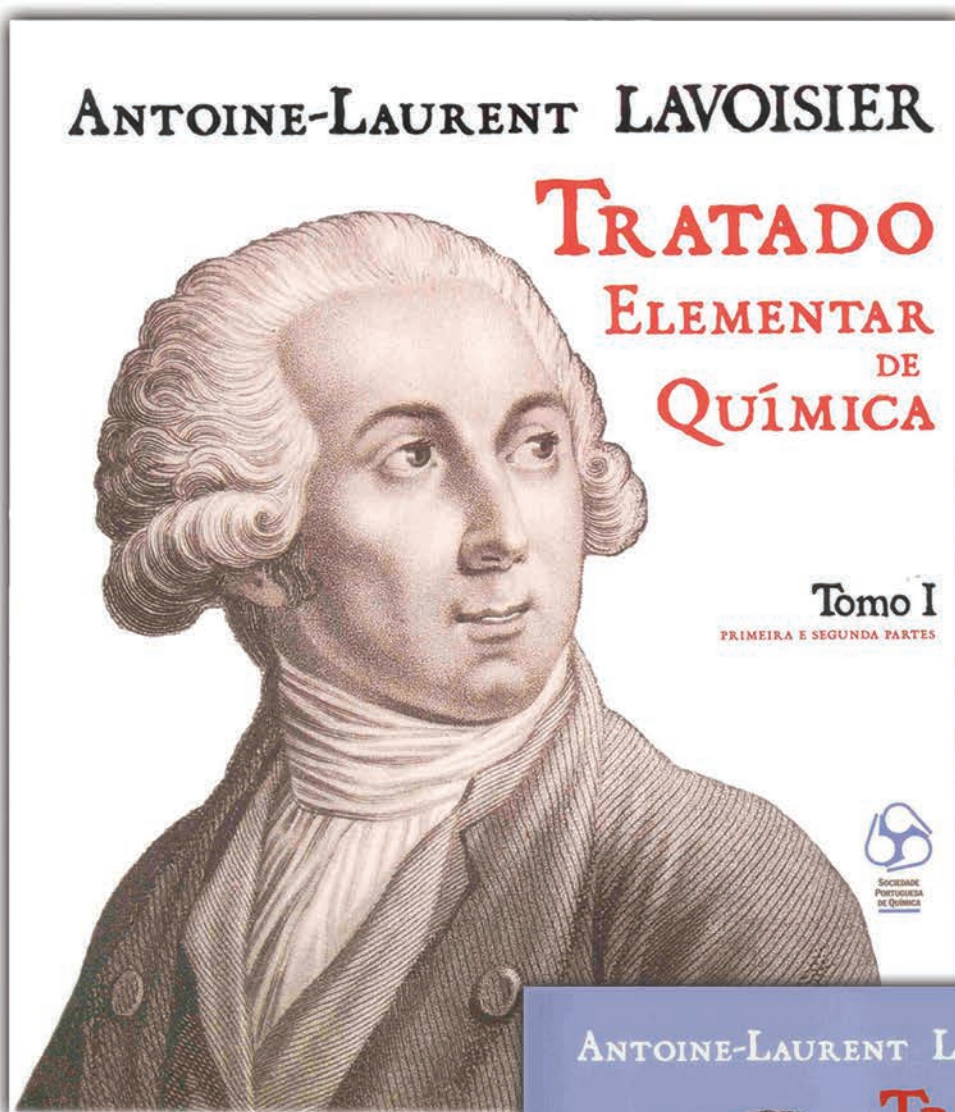
- [1] H.E. Bergna, W.O. Roberts, "Colloidal Silica: Fundamentals and Applications", CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, EUA, 2006
- [2] I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7924–7937
- [3] I.I. Slowing, B.G. Trewyn, S. Giri, V.S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 1225–1236
- [4] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L.M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **113** (2013) 6592–6620
- [5] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3216–3251
- [6] V. Valtchev, L. Tosheva, *Chem. Rev.* **113** (2013) 6734–6760
- [7] C. Freire, C. Pereira, S. Rebelo, *Catalysis* **24** (2012) 116–203
- [8] *Desactivação de catalisadores homogêneos*, C. Freire, S. Rebelo, C. Pereira, in M. Guisnet, H. Cerqueira, J.L. Figueiredo, F.R. Ribeiro (ed.) "Desactivação e Regeneração de Catalisadores", Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 2008
- [9] *Nanostructured Materials and Nanoparticles as Supports for the Design of Novel Hybrid Catalysts*, Clara Pereira, Tese de Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2011
- [10] C. Pereira, A.R. Silva, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **283** (2008) 5–14
- [11] C. Pereira, K. Biernacki, S.L.H. Rebelo, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **312** (2009) 53–64
- [12] C. Pereira, A.M. Pereira, P. Quaresma, P.B. Tavares, E. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, *Dalton Trans.* **39** (2010) 2842–2854
- [13] C. Pereira, J.F. Silva, A.M. Pereira, J.P. Araújo, G. Blanco, J.M. Pintado, C. Freire, *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 784–793
- [14] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **348** (2006) 1391–1412
- [15] M.L. Testa, V. La Parola, A.M. Venezia, *Catal. Today* **158** (2010) 109–113
- [16] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornes, H. Garcia, *J. Catal.* **231** (2005) 48–55
- [17] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai, I. Bertóti, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **244** (2006) 46–57
- [18] T. Borrego, M. Andrade, M.L. Pinto, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Rocha, C. Freire, J. Pires, *J. Colloid Interface Sci.* **344** (2010) 603–610
- [19] R. Maggi, C.G. Piscopo, G. Sartori, L. Storaro, E. Moretti, *Appl. Catal. A: Gen.* **411** (2012) 146–152
- [20] Y. Ide, G. Ozaki, M. Ogawa, *Langmuir* **25** (2009) 5276–5281
- [21] K. Niknam, D. Saberi, M. Mohagheghnejad, *Molecules* **14** (2009) 1915–1926
- [22] B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4385–4398
- [23] C. Pereira, C. Alves, A. Monteiro, C. Magén, A.M. Pereira, A. Ibarra, M.R. Ibarra, P.B. Tavares, J.P. Araújo, G. Blanco, J.M. Pintado, A.P. Carvalho, J. Pires, M.F.R. Pereira, C. Freire, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 2289–2299
- [24] W.D. Schindler, P.J. Hauser, "Chemical Finishing of Textiles", Woodhead Publishing Ltd., EUA, 2004
- [25] L.S. Ribeiro, T. Pinto, A. Monteiro, O.S.G.P. Soares, C. Pereira, C. Freire, M.F.R. Pereira, *J. Mater. Sci.* **48** (2013) 5085–5092
- [26] G.M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 1119–1122
- [27] R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 672–687
- [28] H. Tian, S.J. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 85–97
- [29] F.M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 327–336
- [30] T. He, J.N. Yao, *Res. Chem. Intermed.* **30** (2004) 459–488
- [31] T. Yamase, *Chem. Rev.* **98** (1998) 307–325
- [32] T. He, J.N. Yao, *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 810–879
- [33] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag, 1983
- [34] A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6009–6048
- [35] *Nano-sílicas fotocrômicas: preparação, caracterização e incorporação em substratos têxteis*, Tânia Pinto, Relatório de Estágio de Mestrado em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 2012



ANO INTERNACIONAL DA LUZ 2014 - CALL FOR PAPERS

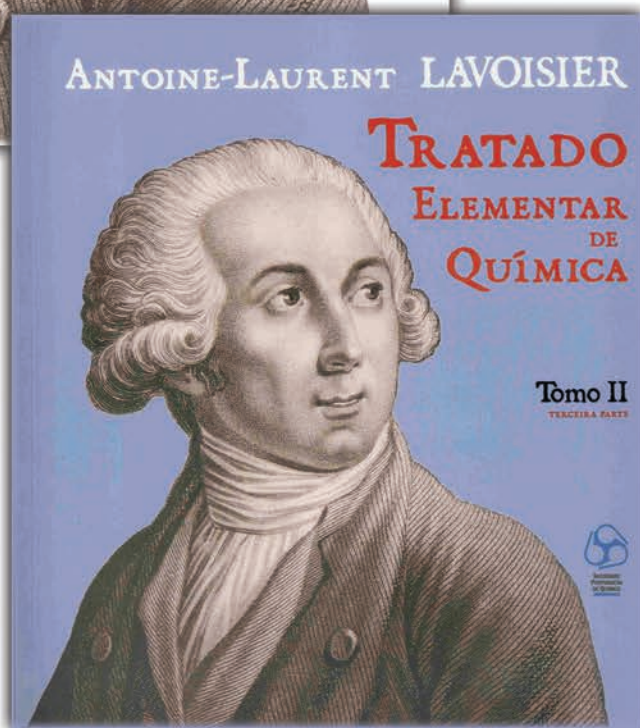
Envie os seus manuscritos para [bquimica@quimica.uminho.pt](mailto:bquimica@quimica.uminho.pt)





O «Tratado Elementar de Química» de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), publicado em Paris em 1789, é um dos grandes clássicos da Química. Escrito na nova nomenclatura proposta também por Lavoisier, em conjunto com Morveau, Berthollet e Fourcroy, é a primeira obra de química moderna, abandonando-se as inadequadas designações de raízes alquímicas e a desacreditada teoria do flogisto. No tratado, ilustrado pela mulher do autor, Marie-Anne-Pierrette Paulze Lavoisier, formula-se de forma clara a conservação da matéria e define-se elemento químico de forma operacional.

No centenário da fundação da Sociedade Portuguesa de Química, publica-se finalmente uma cuidada tradução portuguesa do «Traité», modernizada e anotada.



#### **TOMO I e II**

P.V.P.: 32 euros

Sócios da SPQ: 20 euros

#### **ENCOMENDAS À SPQ**

Av. da República 45, 3º esq - 1050-187 Lisboa

Telefone: 21 793 46 37

email: sede@spq.pt