



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências Exactas

Funcionalização de Materiais Têxteis com Nanopartículas de Dióxido de Titânio

João Pedro Matos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Amélia Rute dos Santos
Co-orientador: Prof. Doutor José Mendes Lucas

Covilhã, Outubro de 2010

João Pedro Matos

**Funcionalização de Materiais Têxteis com
Nanopartículas de Dióxido de Titânio**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Amélia Rute dos Santos
Co-orientador: Prof. Doutor José Mendes Lucas

Epígrafe

“No meio do caminho tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
tinha uma pedra
no meio do caminho tinha uma pedra.”

Nunca me esquecerei desse acontecimento
na vida de minhas retinas tão fatigadas.
Nunca me esquecerei que no meio do caminho
tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
no meio do caminho tinha uma pedra.”

Carlos Drummond de Andrade
In Alguma Poesia

Agradecimentos

Dedico esta página, ao deixar expresso por escrito, os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me influenciaram e ajudaram, directa ou indirectamente, na realização desta tese:

- À Professora Doutora Amélia Rute Lima dos Santos, por ter inculcido em mim o gosto pelos nanomateriais desde a minha licenciatura, e por ter estado sempre disponível para escutar as minhas ideias para estudos novos nesta área
- Ao Professor Doutor José Mendes Lucas, pela sua disponibilidade e paciência, e também pela introdução que me fez ao mundo do têxtil e da cor, coisas até então desconhecidas para mim
- Ao Centro Óptico da Universidade da Beira Interior, por ter efectuado todos os testes necessários para a caracterização dos catalisadores e das matrizes têxteis
- À minha família e amigos, pelo apoio que sempre me deram

Resumo

As propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio têm atraído alguma atenção por parte da comunidade científica, pelo que nos últimos 10 anos tem-se estudado extensamente toda uma gama de aplicações. Este semicondutor tem muitos aspectos positivos para ser empregue em processos avançados de oxidação, devido à facilidade com que forma espécies radicalares quando é excitado com radiação electrónica dentro de um intervalo de comprimento de onda específico, situado na zona UV-A (315 - 400 nm) que pode provir de lâmpadas especiais ou, numa perspectiva economicamente mais viável, da radiação solar, pois uma fracção da radiação solar situa-se nesse intervalo. Já foram projectados vários reactores para utilização na degradação de efluentes industriais carregados de poluentes orgânicos (corantes têxteis, por exemplo), porém, uma das principais desvantagens no uso do dióxido de titânio como catalisador nestes processos de oxidação avançada é o facto de a granulometria muito reduzida (escala nanométrica) implicar um elevado tempo de deposição ou a necessidade de recorrer a micro-filtrações.

Uma das formas de rentabilizar este processo é a imobilização do catalisador numa matriz inerte (vidro, materiais cerâmicos, polímeros, cimento, entre outros), podendo-se também dopar o dióxido de titânio com outros elementos, tornando-o activo a comprimentos de onda maiores (e mais abundantes do espectro solar, como a luz visível de 400 a 700 nm).

No presente trabalho, estudar-se-á a dopagem e imobilização de dióxido de titânio nanométrico em diferentes matrizes têxteis e proceder-se-á ao estudo da degradação fotocatalítica de corantes têxteis usando a luz solar e de outras propriedades adquiridas pelas matrizes.

Palavras-chave

Dióxido de titânio, imobilização, fotodegradação solar, efluentes têxteis

Abstract

Titanium dioxide photocatalytic properties have been drawing some attention from the scientific community since the last ten years, due to its broad field of applications. This semiconductor has several positive aspects in order for being used as a catalyst in advanced oxidation processes, such as the easiness in the formation of free-radical compounds upon stimulation with electromagnetic radiation within a certain specific interval of the spectrum, the UV-A zone (315 - 400 nm), which can be provided by special lighting (UV lamps) or, in a more economically feasible option, by direct sunlight irradiation, for the UV-A is a part of the sunlight spectrum.

Several reactors for the degradation of industrial wastewaters with the use of titanium dioxide and sunlight have already been constructed, however, one of the main drawback on the use of titanium dioxide is the fact that the use of such granulometry (nanometric scale) implies long sedimentation times or the use of microfiltration on the final depolluted water.

Several steps can be done to optimize the process, such as immobilize the catalyst in a inert matrix (glass, ceramic materials, concrete, among others) and doping the catalyst in order to activate its photocatalytic activity with more abundant wavelengths in the solar spectrum (visible light is the most common).

In this work, titanium dioxide was doped and immobilized in a textile matrix of polyester and its efficiency in the degradation of an aqueous textile dye was studied, as well as other properties.

Keywords

Titanium dioxide, immobilization, solar photodegradation, textile wastewater

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	V
<i>Abstract</i>	VI
Índice	VII
Lista de figuras	IX
Lista de tabelas	XI
Lista de acrónimos	XII
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	2
2.1 - Dióxido de titânio	2
2.1.1 - Propriedades estruturais	2
2.1.2 - Propriedades electrónicas	3
2.1.3 - Propriedades de superfície	6
2.2 - Processos de oxidação avançada	7
2.2.1 - Fotocatálise heterogénea solar	9
2.3 - Materiais têxteis	12
2.3.1- Pré-tratamentos	12
Capítulo 3 - Materiais e métodos	17
3.1 - Reagentes	17
3.2 - Material	17
3.2.1 - Preparação do catalisador	17
3.2.2 - Deposição do catalisador	17
3.2.3 - Caracterização	18
3.2.4 - Degradação fotocatalítica	18
3.3 - Métodos	19
3.3.1 - Dopagem do catalisador	19
3.3.2 - Preparação das matrizes	21
3.3.3 - Impregnação	22
3.3.4 - Impregnação por Swelling	23
3.3.5 - Degradação fotocatalítica	24
3.3.6 - Determinação da concentração do corante	26
3.4 - Caracterização	28
3.4.1 - Difraccção de Raios-X	28
3.4.2 - Microscopia electrónica de varrimento	29
3.4.3 - Medição de ângulos de contacto	30
3.4.4 - Cor do tecido	31

Capítulo 4 - Resultados	32
4.1 - Caracterização do catalisador	32
4.1.1 - Análise elementar por energia dispersiva de raios-X	32
4.1.2 - Análise dos catalisadores por difracção de raios-X	32
4.1.3 - Microscopia electrónica de varrimento dos catalisadores	33
4.3 - Pré-tratamento e deposição nas matrizes	34
4.4 - Ensaio fotocatalítico	41
4.4.1 - Ensaio no Ultra-violeta	41
4.4.2 - Ensaio solar	44
4.5 - Estudo de cor nos tecidos	49
Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas futuras de trabalho	51
Bibliografia	53

Lista de Figuras

Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2 , adaptado de Diebold, 2003

Figura 2: Nanotubos e nanoesferas ocas de TiO_2 , adaptado de P. Schmuki *et al*, 2010e Yanhui Ao, 2009 respectivamente

Figura 3: Diferentes E_{gap} para diferentes materiais. A esquerda representa-se a energia em eV e à direita o potencial face o eléctrodo referência de hidrogénio, adaptado de P. Schmuki *et al*, 2010

Figura 4, Esquematização da alteração da E_{gap} com as dopagens; a) TiO_2 não dopado, b) alteração na banda de valência (dopagem p), c) alteração na banda de condução (dopagem n), d) alteração simultânea nas duas bandas (co-dopagem). Figura adaptada de P. Schmuki *et al.*, 2010

Figura 5: Dopagem de TiO_2 com outro semiconductor de E_{gap} inferior, evidenciando-se a injeção de electrões para a banda de condução. Adaptado de S. Malato *et al.*, 2009

Figura 6: Excitação de um semiconductor com uma substância sensibilizadora, e posterior condução do electrão para uma espécie orgânica adsorvida à superfície (EA), figura adaptada de S. Malato *et al*, 2009

Figura 7: Representação esquemática da carga de superfície com a variação de pH, adaptado de Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry, Railsback.

Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de catálise do TiO_2 , adaptado de A. Fujishima *et al*, 2008

Figura 9: SEM de um biopolímero de alginato sobre um tecido de PST. Na imagem inserida verifica-se uma boa deposição de catalisador ao longo da fibra. Imagem adaptada de Darka Mihailovic *et al.*, 2010

Figura 10: Ângulos de superfície num tecido de algodão tratado com DEAEPN (a) e com AC8 (b), figuras adaptadas de R. Morentz *et al*, 2008.

Figura 11: Representação esquemática da degradação de uma nódoa à superfície de uma partícula de TiO_2 imobilizada em tecido de algodão, adaptado de Kiwi *et al*, 2010

Figura 12: Banho termostaticado com agitação onde decorria o método de Swelling

Figura 13: Montagem experimental para a degradação UV

Figura 14: Montagem experimental para a degradação solar

Figura 15: Montagem experimental para a degradação de nódoas

Figura 16: Microscópio electrónico de varrimento do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior

Figura 17: Medidor de ângulos de contacto dinâmico Dataphysics

Foto 18: Espectrofotómetro visível para amostras opacas

Figura 19: Difractograma de raios-X do $\text{Cu}_{0,27}\text{Ti}_{0,9987}\text{O}_2$

Figura 20: MEV do TiO_2 não dopado (à esquerda) e dopado com cobre (II) (à direita), com ampliação de 30.000x

Figura 21: Fotos do ensaio de determinação do ângulo de contacto nos tecidos tratados com diferentes gases; a - sem tratamento, b - O₂, c - N₂, d - CO₂ e e - Árgon

Figura 22: Tecido inicial, com ampliação de 1.000x

Figura 23: Dip-coat com pré-tratamento de N₂, com ampliação de 10.000x

Figura 24: Tecido com tratamento swelling, ampliação de 20.000x

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação entre o comprimento de onda incidente e a energia de fóton.

Tabela 2: Espécies oxidantes e os seus respectivos potenciais de oxidação

Tabela 3: Principais interações partícula-partícula; onde e representa um electrão, A, B, C e D átomos, Am um átomo A num estado metaestável, v e j os números quânticos vibracional e rotacional, M uma molécula genérica e $*$ um estado de excitação electrónica

Tabela 4: Interações entre o plasma e a superfície a tratar, onde e representa um electrão, (s) local na superfície, A(s) uma espécie A ligada à superfície, B(b) uma espécie B incorporada no bulk e Am uma espécie A num estado metaestável

Tabela 5: Valor teórico esperado e obtido na dopagem com Cu^{2+}

Tabela 6: Propriedades estruturais das amostras de TiO_2 na fase anatase

Tabela 7: Ângulos de contacto dos tecidos tratados com plasma

Tabela 8: Resultados das análises elementares aos tecidos, em %Ti

Tabela 9: Comparação entre métodos de deposição

Tabela 10: Resultado da resistência à lavagem

Tabela 11: Resultados obtidos do tecido tratado com alginato de sódio

Tabela 12: Ângulos de contacto e análise elementar para a amostra de swelling

Tabela 13: Comparação de valores obtidos entre os dois métodos

Tabela 14: Comparação de resultados obtidos das degradações efectuadas

Tabela 15: Parâmetros de cor nos diferentes tecidos tratados. (Parâmetros CIELAB, Iluminante D65 e Observador colorimétrico a 10°)

Tabela 16: Evolução do parâmetro L^* ao longo do tempo de irradiação

Tabela 17: Evolução das coordenadas de cor a^* e b^* ao longo do tempo de irradiação

Lista de Acrónimos

AE	Absorção atômica
AR8	Acid Red 8
CCD	Closed Circuit Display
CFC	Clorofluorocarboneto
CIE-LAB	Commission internationale de l'éclairage
Egap	Energia de gap
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
PST	Poliéster
pH _{pcz}	pH do ponto de carga zero
POA	Processos de oxidação avançada
ppm	Partes por milhão (mg/L)
RF Plasma	Plasma frio de rádio-frequência
SEM	Scanning electron microscopy
UBI	Universidade da Beira Interior
UV-A	Radiação ultravioleta no intervalo A (320 - 400 nm)
UV-B	Radiação ultravioleta no intervalo B (280 - 320 nm)

Capítulo 1- Introdução

Pode dizer-se que a indústria têxtil é um sector que cresceu com a humanidade uma vez que a sua modernização seguiu a modernização da raça humana, desde os teares manuais rudimentares do neolítico, culminando no enorme avanço que esta indústria sofreu com a revolução industrial e os teares mecanizados.

Faz então sentido que, na era electrónica em que nos encontramos, os materiais têxteis (desde os tecidos até aos métodos de produção) sofram um novo avanço. E de facto, tal avanço tem sido verificado com o aparecimento de novos processos de manufactura e de tratamento da própria fibra, de forma a adquirir funções totalmente inovadoras. Desta forma, o tecido passou de uma mera matéria-prima para moda e vestuário para a área dos materiais têxteis funcionalizados.

A funcionalização têxtil tem vindo a demonstrar ser um processo bastante útil, principalmente na área de materiais têxteis condutores de electricidade (excelentes para implantar sensores de monitorização de batimentos cardíacos) e na área de têxteis auto-esterilizantes (onde o crescimento microbiano sofre um corte drástico), nomeando apenas estes dois exemplos.

Estes processos podem ser implementados tanto ao nível da fibra como à superfície do tecido (métodos de acabamento), e no presente trabalho, proceder-se-á à funcionalização de fibras têxteis de poliéster, depositando à sua superfície dióxido de titânio.

A escolha deste semiconductor é bastante adequada, pois actualmente o TiO_2 tem provado ser um material multifacetado, havendo estudos exaustivos no seu uso em diversas áreas, como desinfecção microbiana, degradação de poluentes/moléculas orgânicas complexas, entre outros (P. Schmuki et al, 2010).

Torna-se então evidente que o TiO_2 e os materiais têxteis podem e devem combinar-se, na criação de um material têxtil funcionalizado, sendo a função mais imediata a actividade anti-microbiana conferida ao têxtil. Porém, outra actividade a poder ser estudada é a remoção de nódoas persistentes, uma vez que o semiconductor à superfície da fibra pode contribuir activamente para a remoção da nódoa, através de reacções de entre o TiO_2 , os componentes orgânicos da nódoa e a luz solar. Este tipo de reacção não é pouco comum, sendo que um dos métodos tradicionais de remoção de nódoas em tecido é expor as peças ao sol, contando que as reacções de fotólise dos componentes da própria nódoa a façam desaparecer. Portanto, ao se inserir TiO_2 neste sistema, para além da fotólise, o próprio catalisador iria contribuir na acção degradativa, gerando radicais livres altamente reactivos que iriam degradar a nódoa, sem acção prejudicial à fibra do tecido.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Dióxido de titânio

O titânio é um metal leve, extremamente resistente à corrosão química e com elevada resistência mecânica, tendo uma grande utilização em ligas aeroespaciais e, sendo por isso, apelidado como “material da época espacial”. Este elemento ocupa o quinto lugar na escala da abundância na crosta terrestre, e é principalmente extraído a partir do minério ilmenite (FeTiO_3).

Os compostos de titânio com maior utilidade são o tetracloreto de titânio (IV), TiCl_4 ; o tricloreto de titânio (III), TiCl_3 , e o dióxido de titânio, TiO_2 . O tricloreto de titânio é utilizado como catalisador na indústria de polímeros, ao passo que o tetracloreto de titânio é utilizado como o precursor para o dióxido de titânio. Industrialmente, o dióxido de titânio é purificado através de vários processos, como digestão ácida dos minérios ou redução com carvão de coque e cloro, seguida de oxidação.

Apesar de existirem depósitos naturais de dióxido de titânio, a maior parte do que é utilizado resulta da hidrólise do tetracloreto de titânio. É muito utilizado como pigmento em tintas e corante alimentar.

2.1.1 - Propriedades estruturais

O dióxido de titânio cristaliza em três fases distintas: rutilo, anatase e brookite, sendo a primeira a forma mais estável. O dióxido de titânio nas formas anatase e brookite, quando submetido a temperaturas superiores a 660°C , transita para a forma rutilo (A. Fujishima et al, 2008). O titânio apresenta a mesma valência nas três fases, coordenando-se com 6 átomos de oxigênio para formar uma geometria octaédrica. A principal diferença entre as três fases é a orientação espacial dos octaedros, o que se pode observar na seguinte figura:

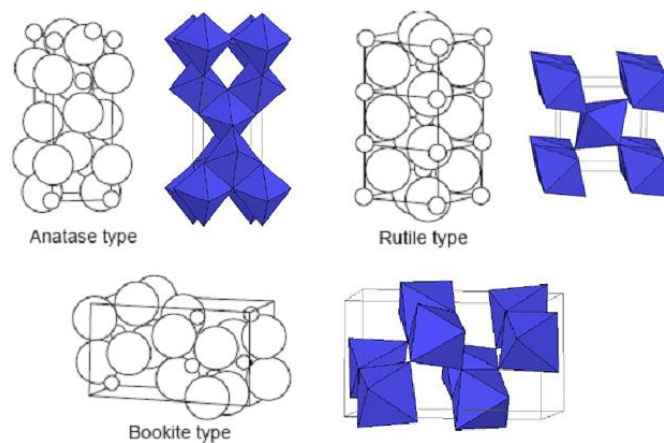


Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2 , adaptado de Diebold, 2003

Assim, em todas as estruturas cristalinas, cada ião Ti^{4+} é rodeado por seis iões O^{2-} , diferindo apenas na maneira como cada octaedro está orientado. Na forma rutilo, cada octaedro está em contacto com dez octaedros vizinhos, ao passo que na fase anatase está em contacto com oito octaedros vizinhos. Esta pequena diferença é suficiente para que se manifestem propriedades diferentes entre estas duas formas (P. Schmuki et al, 2010).

Embora o dióxido de titânio seja utilizado sob a forma cristalina, existem actualmente formas de síntese de novas estruturas, nomeadamente nanotubos de dióxido de titânio para o uso em sistemas fotovoltaicos, nanoesferas ocas para a utilização em degradações de compostos poluentes em efluentes e para distribuição específica de fármacos em sistemas biológicos, ilustrados na figura 2. (P. Schmuki et al, 2010 e Yanhui Ao, 2009).

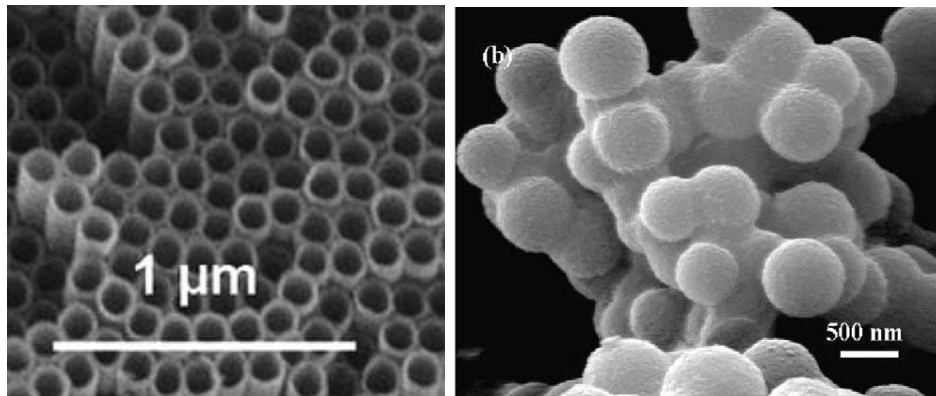


Figura 2: Nanotubos e nanoesferas ocas de TiO_2 , adaptado de P. Schmuki et al, 2010 e Yanhui Ao, 2009 respectivamente

2.1.2 - Propriedades electrónicas

O dióxido de titânio define-se como uma substância semicondutora do tipo n (figura 3), com uma banda de condução formada pelas orbitais vagas do ião Ti^{4+} e uma banda de valência formada pelas orbitais p dos iões O^{2-} . A diferença entre estes níveis de energia é conhecida como energia de gap (E_{gap}). Um material é considerado semi-condutor quando a sua E_{gap} é inferior a 4 eV. Para o dióxido de titânio, a fase rutilo apresenta uma E_{gap} de 3,0 eV e a fase anatase 3,2 eV (Yanhui Ao, 2009).

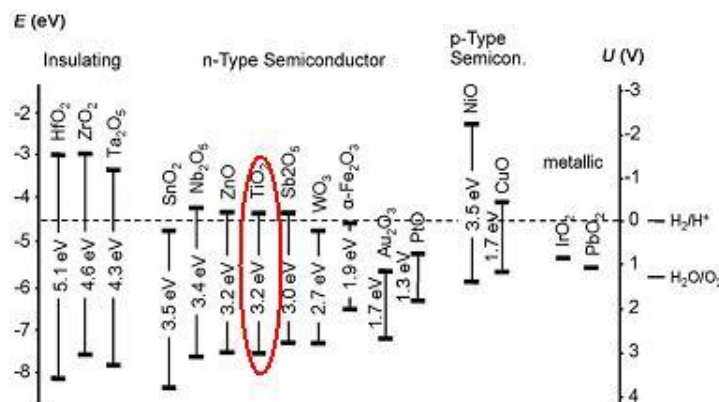


Figura 3: Diferentes E_{gap} para diferentes materiais. À esquerda representa a energia em eV e à direita o potencial face o eléctrodo referência de hidrogénio, adaptado de P. Schmuki et al, 2010

Para que ocorra o efeito fotovoltaico, uma partícula de TiO_2 tem de ser excitada por radiação electromagnética com energia igual ou superior à sua E_{gap} , de forma a fazer com que os electrões da banda de valência transitem para a banda de condução (este efeito será discutido com mais pormenor no ponto 2.1). Se se calcular o comprimento de onda para o qual se verifica o efeito fotovoltaico no TiO_2 fase anatase, obtêm-se um valor de 386nm, situando-se este na faixa UV-A do espectro electromagnético. Apresenta-se na tabela 1 uma relação entre os comprimentos de onda com a energia do fotão incidente. A energia do fotão é calculada pela equação (1)

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Sendo h é a constante de Planck, c a constante da velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Tabela 1: Relação entre o comprimento de onda incidente e a energia de fotão.

		Intervalo (nm)	Energia de fotão (eV)
Ultravioleta	Vácuo	10 - 200	126 - 6,20
	C	200 - 280	6,20 - 4,43
	B	280 - 320	4,43 - 3,94
	A	320 - 400	3,94 - 3,10
Visível	Violeta	400 - 435	3.10 - 2.85
	Azul	435 - 520	2.85 - 2.39
	Verde	520 - 565	2.39 - 2.20
	Amarelo	565 - 590	2.20 - 2.10
	Laranja	590 - 625	2.10 - 1.98
	Vermelho	625 - 740	1.98 - 1.68
Infravermelho		>740	≤1.68

Como se pode verificar, surge a necessidade de se reduzir a E_{gap} , para que o efeito fotocatalítico aconteça para comprimentos de onda maiores. Deslocar um intervalo de gap para a zona do visível seria excelente, pois assim poder-se-iam utilizar outros recursos energéticos e desenvolver novas funcionalidades. Como um exemplo prático, actualmente existem modelos de células fotocatalíticas com TiO_2 que funcionam com lâmpadas de UV-A. Se a E_{gap} do TiO_2 baixasse para comprimentos de onda do visível, já seria possível efectuar o mesmo utilizando energia solar (A. Fujishima *et al*, 2008).

Como o dióxido de titânio apresenta propriedades semicondutoras, é possível baixar a sua E_{gap} através de métodos de dopagem, de maneira análoga à dopagem de semicondutores na indústria electrónica (a dopagem de silício com fósforo, por exemplo) (*Microelectronic Materials and Processes*, R. Levy, 2008). Actualmente, existem muitas substâncias que podem ser usadas como dopantes para o TiO_2 , salientando-se os iões de metais de transição (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), não metais (B, C, O, P, S, As) e halogéneos (F^- , Cl^- , I^-) (A. Fujishima *et al*, 2008; S. Wang *et al*, 2010). Ao introduzir estes elementos na rede cristalina, eles vão actuar como mediadores no trânsito dos electrões, podendo actuar:

- na diminuição do nível de energia da banda de condução, resultando num E_{gap} menor (Figura 4 b)),
- aumentando o nível de energia da banda de valência (figura 4 c)),

- simultaneamente (co-dopagem, figura 4 d)).

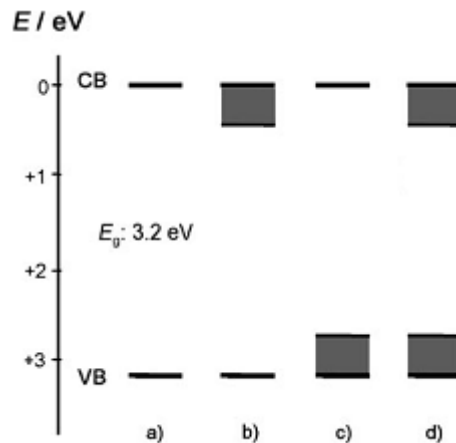


Figura 4, Esquematização da alteração da E_{gap} com as dopagens; a) TiO_2 não dopado, b) alteração na banda de valência (dopagem p), c) alteração na banda de condução (dopagem n), d) alteração simultânea nas duas bandas (co-dopagem). Figura adaptada de P. Schmuki *et al*, 2010

Mais recentemente tem sido investigada a combinação de TiO_2 com outros materiais semicondutores de E_{gap} diferentes, formando semicondutores compósitos que actuam como elementos de sensibilização (fig. 5). Assim, quando se combina um semiconductor com uma E_{gap} elevada com um de baixa E_{gap} , é essencial que o segundo, para além de sofrer fotoexcitação, tenha também a sua banda de condução num nível mais baixo que o primeiro, para assim se assegurar que o electrão gerado seja imediatamente conduzido para o outro semiconductor, impedindo assim uma recombinação electrão/lacuna catiónica e promovendo uma boa separação energética de electrões entre os dois semicondutores. Este método de combinação torna-se mais vantajoso se um dos semicondutores possuir uma E_{gap} suficientemente baixa para poder ser sobreposta por comprimentos de onda da ordem do visível ($\lambda > 400\text{nm}$), ejectando assim electrões para a partícula de TiO_2 e iniciando a reacção de fotodegradação. (S. Malato *et al*, 2009)

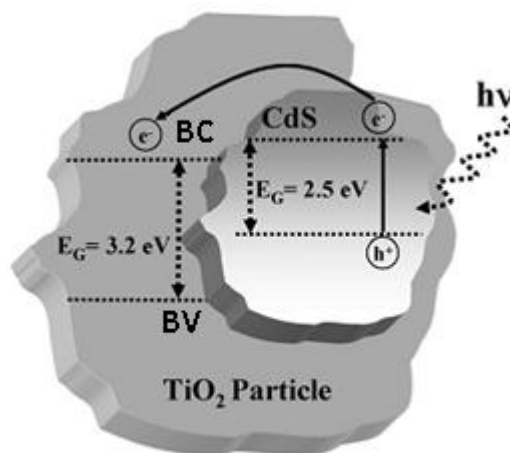


Figura 5: Dopagem de TiO_2 com outro semiconductor de E_{gap} inferior, evidenciando-se a injeção de electrões para a banda de condução. Adaptado de S. Malato *et al.*, 2009

Outro método bastante promissor, embora seja no ramo de geração de energia fotovoltaica, combina as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 com agentes fotossensibilizadores, onde um corante orgânico imobilizado à superfície do catalisador é facilmente excitado por comprimentos de onda da ordem do visível, transferindo os electrões para a banda de condução do semiconductor. Este método é bastante semelhante ao anterior, diferindo apenas na espécie iniciadora da reacção (neste caso é uma espécie orgânica e não um semiconductor inorgânico como no anterior). Um pormenor extremamente importante neste novo método é a necessidade de uma rápida injeção de electrões para o semiconductor e uma boa condução electrónica (ou uma baixa taxa de recombinação electrão-lacuna electrónica), caso contrário, pode-se verificar a degradação gradual do composto fotossensibilizador, provocando assim uma quebra no rendimento e na vida útil do sistema. Sendo assim, estes sistemas têm de ser muito bem estudados, pois só funcionam se o nível de energia do corante excitado for inferior ao da banda de condução do semiconductor (para promover a condução de electrões, de maneira análoga ao método anterior), e também se o próprio corante orgânico possuir um par redox, isto é, pode ceder e captar electrões sem comprometer irreversivelmente a sua estrutura, dificultando assim a sua degradação, caso receba algum electrão do semiconductor. A figura 6 ilustra este processo, na produção fotovoltaica de energia, onde o elemento fotossensibilizador (Dye) fornece um electrão à banda de condução do semiconductor, que por sua vez o fornece a uma espécie aceitadora de electrões adsorvida (EA). Esta espécie electrónica vai servir de “reservatório” de electrões, de forma a evitar que eles voltem atrás no processo e sejam conduzidos outro sentido.

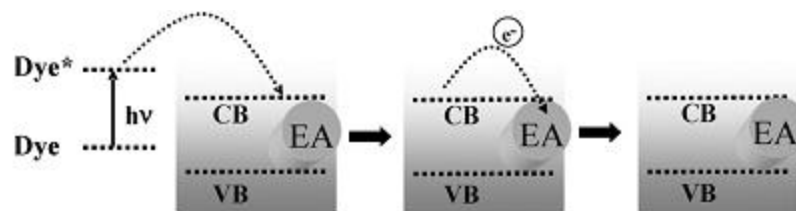


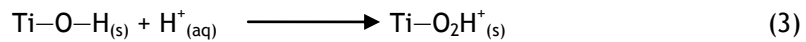
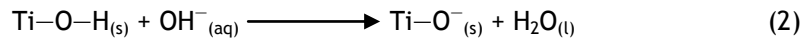
Figura 6: Excitação de um semiconductor com uma substância sensibilizadora, e posterior condução do electrão para uma espécie orgânica adsorvida á superfície (EA), figura adaptada de S. Malato *et al*, 2009

Esta técnica de “dye sensitizing” está a ser bastante estudada para o fabrico de células solares para a produção directa de energia solar (S. Malato *et al*, 2009).

2.1.3 - Propriedades de superfície

Devido à sua orientação espacial, a superfície dos cristais de TiO_2 apresenta uma camada de átomos de oxigénio e outra de átomos de titânio, susceptíveis a uma alteração de carga superficial consoante o pH do meio em que se encontra inserido. Existe, no entanto, um intervalo de pH, entre 5 e 7, em que a carga superficial das partículas é nula, e a esse intervalo denomina-se ponto de carga zero (pH_{pcz}). Sendo assim, para valores de pH inferiores as partículas apresentam carga positiva e para valores de pH superiores carga negativa. E esta

mudança de carga pode ser explicada por reacções que acontecem entre a superfície da partícula e o seio da solução, tal como é ilustrado nas equações 2 e 3:



Outra propriedade superficial importante, e directamente relacionada com o pH do meio, é a formação de aglomerados de partículas de TiO_2 no intervalo pH_{PCZ} . Esta agregação é explicada pela ausência de carga superficial, que vai provocar um potencial electrostático de superfície nulo, desencadeando assim o desaparecimento das repulsões electrostáticas entre as partículas, favorecendo a sua aglomeração. Quando se trabalha com nanopartículas e se pretende tirar partido da sua elevada área superficial, este fenómeno deve-se evitar, pois com a aglomeração das nanopartículas cria-se uma diminuição na área de superfície activa interveniente nas reacções de fotocatalise. Outra consequência é o aumento de peso devido aos aglomerados, que vai provocar uma sedimentação no fundo dos reactores, diminuindo assim a sua actividade fotocatalítica (S.Malato *et al*, 2009). Embora esta aglomeração do catalisador seja altamente prejudicial no rendimento da fotodegradação, pode ser explorada, no sentido em que, quando a reacção esteja terminada, com um pequeno ajuste de pH para o pH_{PCZ} pode-se facilitar a separação do catalisador do seio reaccional.

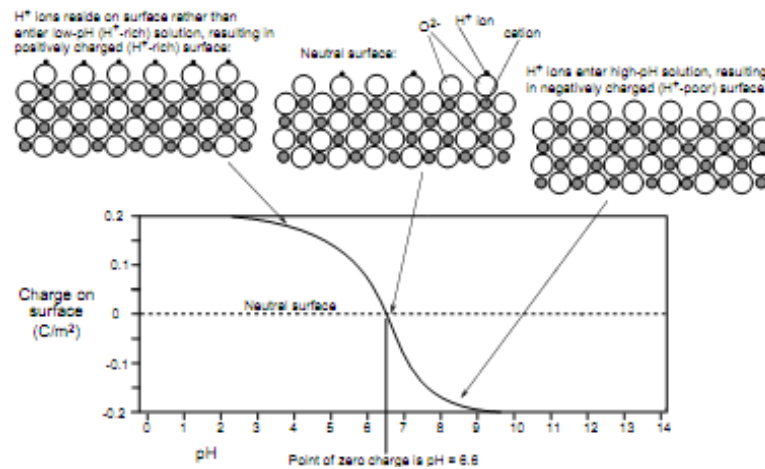


Figura 7: Representação esquemática da carga de superfície com a variação de pH, adaptado de Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry, Railsback.

2.2 - Processos de oxidação avançada

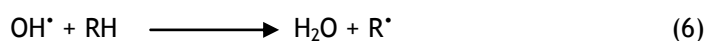
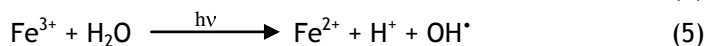
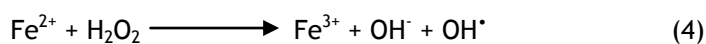
Como alguns poluentes possuem características de bioacumulação e bioamplificação, o Homem ao poluir o meio ambiente está, em última análise, a envenenar-se a si próprio, pois este situa-se no topo da cadeia alimentar. Por esta e por outras razões, começaram a desenvolver-se métodos para degradar os compostos orgânicos persistentes que poluíam cursos de água e solos. Esta poluição pode ser efectuada a vários níveis, desde poluição do ar, dos solos, dos cursos aquíferos, entre outros, pelo que têm-se vindo a desenvolver técnicas específicas para cada área do ambiente. Os processos de oxidação avançada (POA)

caracterizam-se por recorrerem à espécie radicalar hidroxilo (OH[•]), gerada a partir de diversas fontes, sejam elas electroquímicas, químicas ou com recurso à radiação UV, utilizando-a na degradação dos compostos orgânicos persistentes. Podem ser utilizadas outras espécies, como mostra a tabela 2, que discrimina os seus altos potenciais de oxidação (R. Munter, 2001).

Tabela 2: Espécies oxidantes e os seus respectivos potenciais de oxidação

<i>Espécie oxidante</i>	<i>Potencial de oxidação (eV)</i>
Flúor (F ₂)	3.03
Radical hidroxilo (OH [•])	2.80
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)	1.77
Cloro (Cl ₂)	1.36

Para além do radical hidroxilo, existe um ramo dos POA que recorre a uma reacção muito específica, a reacção de Fenton, que, utilizando uma mistura de peróxido de hidrogénio e iões ferro (II) irradiada por luz UV, se degradam efectivamente poluentes orgânicos nos efluentes aquosos.



Com este método, apesar de se obterem rendimentos de remoção bastante elevados (S. Malato *et al*, 2009; D. Mantzavinos *et al*, 2006; D. Fatta-Kassinos *et al*, 2010; V. Karayannis *et al*, 2010), a água não pode ser devolvido aos cursos de água sem passar por pós-tratamentos para a remoção do ião ferro (II) em solução. Esta remoção deve ser efectuada por precipitação, recorrendo a uma mudança para um pH básico, implicando um passo de neutralização posterior, antes de se devolver o efluente tratado ao meio ambiente.

Sendo assim, a fotocatalise heterogénea apresenta uma grande vantagem face à catálise homogénea, devido à facilidade de separação das espécies que intervêm nos processos de degradação. Enunciando um exemplo, é possível obter rendimentos semelhantes a uma degradação pela reacção de Fenton com uma fotocatalise usando TiO₂, sendo que a corrente tratada só necessita de um passo de filtração para remover completamente o catalisador (Advances in solar energy, Earthscan).

2.2.1 - Fotocatálise heterogénea solar

No âmbito deste trabalho, inclui-se um capítulo dedicado aos POA, uma vez que estes baseiam-se no radical hidroxilo gerado a partir da superfície de partículas de TiO_2 para degradar efectivamente, desde substâncias orgânicas poluentes complexas até produtos inócuos, como água, dióxido de carbono ou ácidos inorgânicos. Esta decomposição é denominada mineralização dos poluentes orgânicos.

Como foi referido no ponto anterior, neste tipo de POA a degradação de poluentes orgânicos é catalisada por uma substância que se encontra em fase diferente do poluente orgânico, isto é, o poluente orgânico encontra-se em fase aquosa e o catalisador em fase sólida. A principal vantagem entre as diferenças de fases é a elevada interacção entre o catalisador e o meio reaccional e facilidade de separação destes. As reacções que vão decorrer são governadas por leis de fenómenos de superfície, principalmente isotérmicas de adsorção/desadsorção à superfície do catalisador, fazendo assim sentido que o catalisador seja nanoestruturado, havendo uma maior área de superfície, minimizando o passo de adsorção à superfície como o passo limitante neste tipo de POA.

Uma vez que o catalisador em utilização neste trabalho é nanoestruturado, (e a adsorção não é o passo limitante), falta justificar que o passo limitante principal é a fotogeração de electrões livres/lacunas catiónicas à superfície do TiO_2 , pois é necessário que a partícula seja excitada com uma radiação electromagnética superior à sua E_{gap} e que o electrão/lacuna catiónica sejam transportados até à superfície da partícula para se poder iniciar as reacções que vão originar a degradação dos compostos orgânicos. A geração do electrão livre/lacuna catiónica é um fenómeno que ocorre no interior da nanopartícula, e interessa que essa perturbação seja transmitida ao longo da estrutura cristalina até à sua superfície, sem haver recombinação, o que originaria a quebra do ciclo de geração de radicais hidroxilo.

No entanto, existem muitos outros factores que influenciam a fotocatálise heterogénea solar:

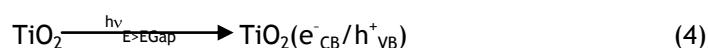
- o tamanho de partícula do catalisador, em que a área de superfície activa diminui com o aumento do grão
- a escolha de catalisador, que é um factor muito importante, pois importa que o catalisador seja facilmente excitado para iniciar a produção de radicais hidroxilo quando exposto à luz solar
- a própria dosagem de catalisador. Se houver demasiado, a radiação solar incidente vai ter dificuldade em chegar a todos os pontos do reactor, sendo reflectida e dispersa, baixando assim a quantidade de radiação total incidente sobre o sistema. Se, pelo contrário, a dosagem for baixa, diminui a área superficial reactiva
- o pH do meio, que já foi discutido num ponto anterior, pois é importante que a carga à superfície do catalisador seja diferente da do poluente em solução, para não existirem repulsões electrostáticas à superfície

- o fluxo radiante, ou a quantidade de radiação solar disponível, que é extremamente importante para este tipo de POA, porque se for demasiado baixa (dias nublados, por exemplo) passa a ser o passo limitante de toda a reacção, ao passo que se estiver em excesso (dias sem nuvens) o passo limitante fica inerente aos processos de transferência de massa/fotogeração electrão lacuna catiónica
- a concentração de oxigénio dissolvido, pois é uma substância que actua directamente na degradação. Estudos recentes demonstram que com o aumento de concentração do O₂ dissolvido aumenta o rendimento da reacção, embora sejam aumentos baixos. (Advances in solar energy, Earthscan; A. Fujishima *et al*, 2008)

É interessante notar que a temperatura não é um factor muito importante para a fotocatalise solar, o que representa uma poupança a nível económico, pois se fosse preciso realizar a reacção numa temperatura elevada, este método seria muito mais dispendioso a nível energético. O facto de não ser um factor determinante é explicado pelo facto de a fotogeração ser independente da mesma; no entanto, há que ter em conta que para temperaturas superiores a 80 °C começa a haver interferências com a adsorção de reagentes à superfície da partícula. Sendo assim, este POA deve ser efectuado à temperatura ambiente, e uma vez que a água possui uma elevada capacidade calorífica, é muito difícil atingir altas temperaturas durante o processo (S. Malato *et al*, 2009).

Tendo em conta todos estes factores, e analisando a fotocatalise heterogénea solar mais ao pormenor, verifica-se que a mineralização de compostos orgânicos por este método segue muitos passos e reacções, que se passam a enunciar:

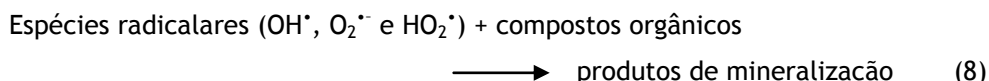
O primeiro passo é a foto-activação de uma partícula do catalisador:



Como já foi referido, as lacunas na banda de valência e os electrões na banda de condução, geradas quando uma radiação electromagnética com comprimento de onda inferior a 385 nm (zona UV-A), podem recombinar-se, gerando calor, ou seguir caminhos distintos até à superfície da partícula de TiO₂, onde irão reagir com as espécies aí adsorvidas:

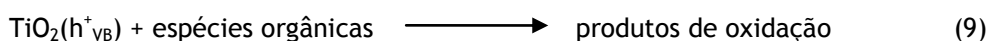


Todas as espécies radicalares geradas à superfície (OH^{*}, O₂^{*} e HO₂^{*}) são altamente oxidantes, e após serem desadsorvidas irão reagir com as espécies orgânicas em solução, originando produtos de mineralização:



Os produtos de mineralização variam consoante a composição química do composto, mas os mais comuns são dióxido de carbono (CO₂), ácido carbónico (H₂CO₃), ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃), azoto (N₂), amoníaco (NH₃), ião amónio (NH₄⁺), entre outros.

No entanto, como reacção paralela, os electrões e as lacunas cationicas podem reagir directamente com espécies orgânicas adsorvidas à superfície:



Como se pode ver na figura 7, a degradação dos corantes pode ser directa como por intermédio do radical hidroxilo (embora os outros radicais também contribuam, mas não em tanta quantidade). (A.R. Khataee *et al*, 2010, A. Fujishima *et al*, 2008 e S. Malato *et al*, 2010).

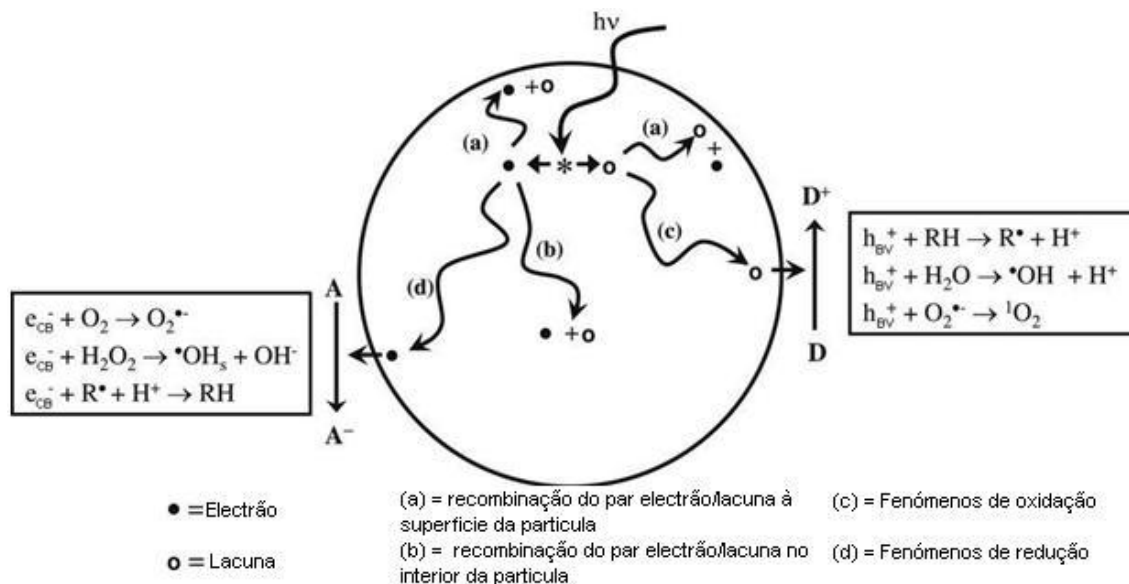


Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de catálise do TiO₂, adaptado de A. Fujishima *et al*, 2008

Como se pode ver, todo o processo de fotodegradação por processos radicalares é um processo algo complexo, envolvendo muitas espécies activas e alguns processos de superfície, como adsorção/desorção, mas este processo de fotodegradação atinge taxas de remoção de produtos orgânicos muito elevadas (D. Fatta-Kassinos *et al*, 2010).

2.3 - Materiais têxteis

Para a realização deste trabalho, procedeu-se à imobilização de TiO_2 em fibras de poliéster. A escolha desta matriz deveu-se principalmente pela sua elevada resistência a ataques químicos, mas também devido à sua utilização muito generalizada e características hidrofóbicas. Destas três características, a última é muito importante na imobilização do catalisador (embora seja contrária ao pretendido, pois o método de imobilização utilizado vai basear-se em interações electrostáticas entre uma partícula de TiO_2 e a superfície do tecido de poliéster). Sendo assim, quanto mais hidrofílica for a superfície do tecido, maior será a interação tecido/partícula e, à partida, assume-se que uma maior quantidade ficará imobilizada à superfície.

Uma vez esclarecida a importância das características hidrofílicas do tecido na imobilização do catalisador, descrevem-se três métodos para alterar a hidrofilicidade do tecido e/ou inchamento das fibras para poderem reter determinadas moléculas no seio da sua estrutura interna; métodos esses que se podem dividir em métodos de pré-tratamento químico (Swelling e alginato) e físico (plasma atmosférico).

2.3.1 - Pré-tratamentos

Como muitas das fibras têxteis são de origem animal ou vegetal, a indústria teve de desenvolver métodos de pré-tratamento, de forma a assegurar que uma matéria-prima de qualidade era admitida nos teares, garantindo assim a produção de tecidos de alta qualidade. Muitos métodos foram desenvolvidos ao longo da evolução da indústria, podendo ser divididos em métodos químicos e físicos.

Nos métodos químicos geralmente são empregues banhos a altas temperaturas, onde a matéria-prima é “digerida”, de forma a eliminar possíveis contaminantes ou elementos estranhos. A lavagem das lãs é um excelente exemplo, onde através deste tratamento se retira a maior parte da gordura associada ao velo. Embora estes tratamentos sejam muito eficazes, pode constatar-se facilmente que os efluentes daí resultantes são extremamente poluentes (gordura da lã, detergentes, produtos químicos) e extremamente difíceis de tratar, sendo que o custo energético associado também é elevado.

Foram dois os métodos químicos testados para a impregnação de nanopartículas sobre os tecidos. No primeiro recorreu-se a um pré-tratamento de swelling, que se baseia num banho químico onde os reagentes vão fazer com que a fibra do tecido aumente de volume, causando assim sulcos ao longo da mesma, os quais servirão de local para o semiconductor, que também está presente no banho, se fixar. Este método é utilizado em fibras têxteis sintéticas de carácter hidrófobo, de forma a aumentar a sua capacidade para captar os corantes (principalmente os corantes dispersos) dos banhos de tinturaria.

No segundo método, utilizou-se um intermediário que serviu de agente de colagem entre o tecido e o titânio. Este método baseia-se geralmente polímeros complexos e polimerizações in-situ (J. Kiwi *et al*, 2007), mas no caso deste trabalho utilizou-se uma solução de alginato de sódio, que também serve para o mesmo efeito (M. Radetic *et al*, 2010). O princípio por detrás deste método baseia-se no facto do alginato possuir grupos químicos que reagem igualmente com o tecido e com o semiconductor, actuando como um intermediário na imobilização e aumentando também a hidrofiliicidade do tecido em si. A utilização desta substância em materiais têxteis não é nova, pois é amplamente utilizada como agente espessante em soluções de corantes ou em técnicas de tingimento reactivo.

A figura seguinte demonstra uma imagem de SEM de um tecido de poliéster (PST) onde foi depositada uma camada de alginato, seguida de uma deposição de TiO_2 .

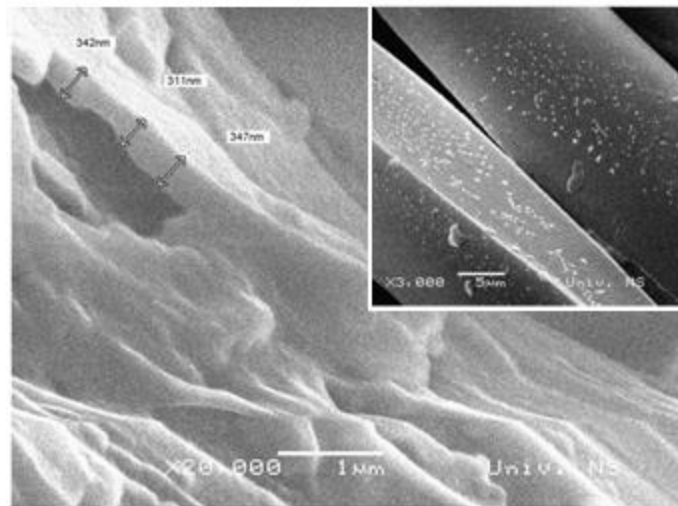


Figura 9: SEM de um biopolímero de alginato sobre um tecido de PST. Na imagem inserida verifica-se uma boa deposição de catalisador ao longo da fibra. Imagem adaptada de M. Radetic *et al.*, 2010

Nos métodos físicos, empregues por maquinarias específicas, as fibras são separadas mecanicamente de corpos estranhos. A limpeza do algodão é exemplo deste tratamento, onde as fibras são separadas das sementes. Estes tipos de tratamento geralmente não têm grande impacto ambiental, mas requerem muita energia para o funcionamento da maquinaria. O método físico empregue foi um pré-tratamento do tecido por plasma de rádio-frequência de baixa temperatura (RF plasma).

Este método baseia-se na criação de moléculas de gás ionizado (electrões e iões positivos) que vão reagir com a superfície da fibra, alterando-lhe quimicamente as propriedades (hidro ou oleofiliicidade, rugosidade, entre outras). Neste ambiente, as partículas electricamente carregadas irão interagir entre elas e com a superfície do tecido a tratar. Das interacções partícula-partícula há a possibilidade de se darem três tipos de colisões:

- Colisão elástica, onde a inércia das partículas que colidem é distribuída entre elas, resultando numa mudança de direcção,
- Colisão inelásticas, onde a inércia das partículas que colidem é distribuída entre elas, porém, uma fracção da energia cinética é transferida para a energia interna da partícula. Desta transferência pode resultar uma dissociação, excitação ou ionização de uma ou de ambas as partículas,
- Colisão superelástica, onde a inércia das partículas que colidem é distribuída entre elas, e a energia interna de uma ou de ambas as participantes é transferida para a energia cinética total (Plasma Technologies for textiles, WPT).

Tabela 3: Principais interacções partícula-partícula; onde e representa um electrão, A, B, C e D átomos, Am um átomo A num estado metaestável, v e j os números quânticos vibracional e rotacional, M uma molécula genérica e * um estado de excitação electrónica

Espécies envolvidas	Nome	Reacção
Electrão	Ionização	$e + A \rightarrow 2e + A^+$
	Dissociação	$e + AB \rightarrow e + A + B$
	Dissociação ionizante	$e + AB \rightarrow 2e + A + B^+$
	Attachment dissociativo	$e + AB \rightarrow A^- + B$
	Excitação electrónica	$e + A \rightarrow e + A^*$
	Excitação roto-vibracional	$e + AB \rightarrow e + AB(v, j \geq 1)$
	Transferência de movimento	$e + A \rightarrow e + A$
Neutra	Dissociação	$AB + M \rightarrow A + B + M$
	Ionização de Penning	$A_m + B \rightarrow A + B^+ + e$
	Transferência de átomo	$A + BC \rightarrow AB + C$
	Rearranjo	$AB + CD \rightarrow AC + BD$
	Combinação	$A + B + M \rightarrow AB + M$
	Transferência de energia	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
	Relaxação	$A^* + B \rightarrow A + B$
	Transferência de movimento	$A + B \rightarrow A + B$
Iónica	Neutralização	$A^- + B^+ \rightarrow A + B$
		$A^- + BC^+ \rightarrow AB + C$
	Detachment associativo	$A^- + B \rightarrow AB + e$
	Transferência de carga	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
		$A^- + B \rightarrow A + B^-$
	Transferência de carga dissociativa	$A^+ + BC \rightarrow A + B + C^+$
Transferência de movimento	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$	

Como demonstra a tabela anterior, muitas destas partículas intervenientes podem ser moléculas ou átomos. Destas colisões podem-se originar diversas combinações entre átomos e moléculas, ou até mesmo proporcionar-se à formação de moléculas ou átomos em estados metaestáveis. Este tipo de estados é mais frequente em atmosferas ricas em gases nobre, pois formam estados metaestáveis de alta energia com um longo tempo de vida, pelo que as ionizações de Penning são mais frequentes.

Embora as interacções partícula-partícula desempenhem um papel importante, é a partir da colisão dessas espécies do plasma com a superfície a tratar que se vão produzir diferentes características. Assim, o plasma pode interagir com as superfícies a tratar através de diferentes processos:

- Energia cinética, providenciada por iões acelerados e por moléculas vibracionalmente excitadas
- Energia química, através de átomos reactivos ou radicais produzidos no plasma
- Energia potencial, gerada pelos iões carregados e espécies metaestáveis
- Energia electromagnética, geralmente sob a forma de luz originada pelo decaimento de espécies electronicamente excitadas.

Sendo assim, podem existir muitas interacções com a superfície, e diferentes processos podem ocorrer, pelo que se apresentam na tabela seguinte os mais importantes:

Tabela 4: Interacções entre o plasma e a superfície a tratar, onde e representa um electrão, (s) local na superfície, $A(s)$ uma espécie A ligada à superfície, $B(b)$ uma espécie B incorporada no bulk e A_m uma espécie A num estado metaestável

Tipo de reacção	Nome	Reacção
Neutra	Adsorção	$A + (s) \rightarrow A(s)$
	Desadsorção	$A(s) \rightarrow A$
	Adsorção dissociativa	$AB + (s) \rightarrow A(s) + B(s)$
	Desadsorção associativa	$A(s) + B(s) \rightarrow AB + (s)$
	Reacção com a superfície	$A + B(s) \rightarrow AB(s)$
	Reacção à superfície	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s) + (s)$
	Emissão electrónica	$A_m + (s) \rightarrow A(s) + e$
Iónica	Neutralização	$A^+ + e \rightarrow A + (s)$
	<i>Sputtering</i>	$A^+ + e + B(s) \rightarrow A + B$
	Desadsorção assistida	$A^+ + e + B(s) \rightarrow A + B + (s)$
	<i>Etching</i> melhorado	$A^+ + e + B(s) + C(b) \rightarrow A + BC + (s)$
	Incorporação no bulk	$A^+ + e \rightarrow A(b)$
	Emissão electrónica	$A^+ + (s) \rightarrow A(s) + e$

É devido a estas interacções complexas que a superfície tratada vai sofrer alterações a nível de superfície, que alteram completamente as suas propriedades iniciais (Plasma Technologies for Textiles, WPT). A título de exemplo, num artigo de revisão escrito por R. Morentz *et al*, está descrito o tratamento de um tecido de algodão que foi tratado com plasma de Árgon de forma a melhorar a fixação à superfície da fibra moléculas de DEAEPN (fosforoamidato (acrilóxiolietil)diethylilico), para conferir ao tecido propriedades ignífugas. Posteriormente, esses mesmos tecidos eram submetidos a uma polimerização em atmosfera de plasma com AC8 (1,1,1,2,2 tetrahydroperfluorodecilacrilato) na fase gasosa. A figura seguinte demonstra o ângulo de contacto no tecido antes e depois do tratamento com AC8, uma substância halogenada, que vai conferir um aumento na hidrofobicidade da superfície devido aos átomos de flúor aí depositados pelos processos do plasma.

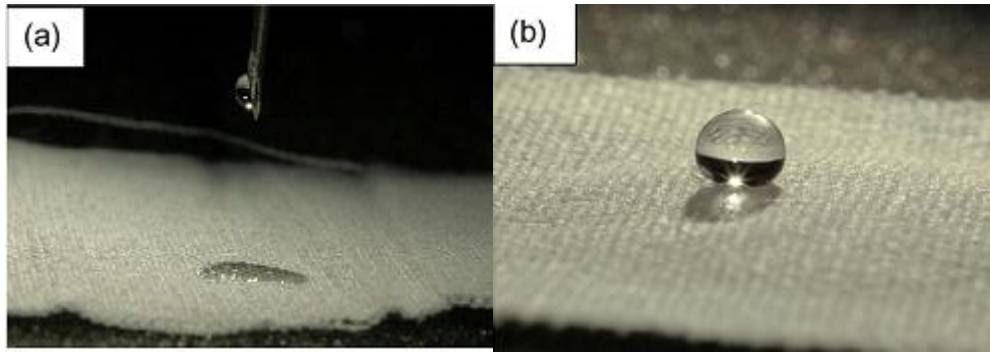


Figura 10: Ângulos de superfície num tecido de algodão tratado com DEAEFN (a) e com AC8 (b), figuras adaptadas de R. Morentz *et al*, 2008.

É assim possível de demonstrar que os tratamentos de plasma a materiais têxteis possuem uma grande flexibilidade, quer a nível de possíveis aplicações quer aos substratos aplicados, pois este tratamento funciona em todas as superfícies têxteis. (Morentz *et al*, 2008, M. Radetic *et al*, 2010).

Outra aplicação possível, combinando o TiO_2 com tecidos, é a utilização das propriedades fotocatalíticas dessas partículas semicondutoras depositadas à superfície das fibras de forma a obter tecidos com propriedades auto-limpantes (“self-cleaning textiles”). Esta propriedade de autolimpeza provém de uma interacção da partícula de semiconductor com a nódoa, que ao cair no tecido vai-se adsorvendo à sua superfície; iniciando assim uma reacção entre a nódoa e esse semiconductor, na presença de oxigénio, resultando na mineralização total da nódoa (ou, pelo menos, numa redução de cor bastante significativa). No caso do TiO_2 , esta reacção segue os mesmos passos descritos no processo de fotossensibilização, onde a nódoa vai actuar como espécie captadora de electrões provenientes do TiO_2 , que por sua vez irão destabilizar a estrutura do elemento cromóforo da nódoa, provocando uma diminuição na sua concentração à superfície da nódoa e assim diminuindo a sua intensidade de cor.

(B) – coffee, wine

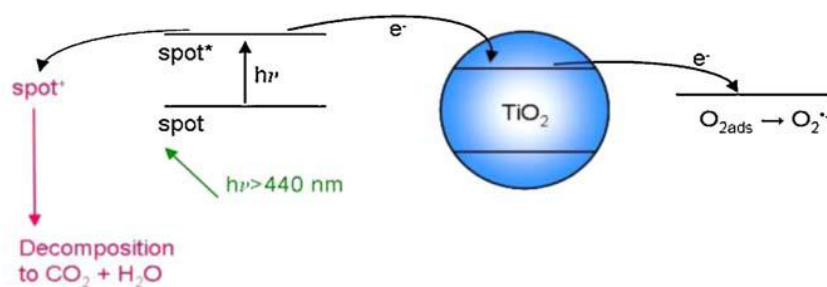


Figura 11: Representação esquemática da degradação de uma nódoa à superfície de uma partícula de TiO_2 imobilizada em tecido de algodão, adaptado de J. Kiwi *et al*, 2010

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 - Reagentes

- ❖ Dióxido de titânio anatase, [TiO₂], Aldrich
- ❖ Nitrato de cobre (II) trihidratado, [Cu(NO₃)₂·3H₂O] Reidel-de Haën
- ❖ Alginato de sódio, Aldrich
- ❖ Agente de swelling, [Mistura comercial de ftalimidas alquiladas], Tanavol PEW, Tanatex
- ❖ Corante Acid Red 6, [Supramin Red B], Bayer

3.2 - Material

Para além do material de vidro de uso corrente no laboratório, foram também utilizados materiais mais específicos nos diferentes métodos, que passo a discriminar:

3.2.1 - Preparação do catalisador

- ❖ Agitador basculante, JPSelecta
- ❖ Almofariz de ágata
- ❖ Agitadores vortex, JPSelecta
- ❖ Centrifuga, Hermle Z300
- ❖ Estufa com circulação de ar, Memmert
- ❖ Mufla, Carbolite

3.2.2 - Deposição do catalisador

- ❖ Máquina de plasma Europlasma
- ❖ Agitador múltiplo, Ika Werk
- ❖ Banho de ultrassons, Fungilab
- ❖ Agitador basculante, JPSelecta
- ❖ Depositador Dip-coat

3.2.3 - Caracterização

- ❖ Microscópio electrónico de varrimento, Hitachi S-2700
- ❖ Metalizador a ouro, Emitech K550
- ❖ Analisador elementar de energia dispersiva de raios-X, Link Oxford - 6074
- ❖ Suportes de amostras para MEV
- ❖ Difractómetro de raios-X, Rigatu DMax III/C
- ❖ Porta-amostras de vidro para DRX 0.5 mm
- ❖ Medidor de ângulos de contacto dinâmico Dataphysics OCA
- ❖ Espectrofotómetro, Datacolor Spectraflash SF300UV, com o software dataMASTER

3.2.4 - Degradação fotocatalítica

- ❖ Lâmpadas de UV, 12W, 254/365 nm, Vilber Lourmat
- ❖ Caixa UV DEGASA UV-BOX
- ❖ Placas de agitação múltipla, Ika Werk
- ❖ Centrifuga, Hermle Z300
- ❖ Tubos de Centrifuga (25 mL)
- ❖ Espectrofotómetro Heλios α

3.3 - Métodos

3.3.1 - Método de dopagem do catalisador

Neste método coloca-se em contacto um sólido com um líquido que contém componentes que serão depositados na superfície do sólido. Durante a impregnação ocorrem vários processos:

- Adsorção selectiva dos espécimes (carregados ou não) por forças Coulomb, Van der Waals ou ligações de hidrogénio;
- Troca iónica entre a superfície carregada e o electrólito;
- Polimerização/despolimerização dos espécimes (moléculas ou iões) ligados a superfícies;
- Dissolução parcial da superfície do sólido.

O tipo de produto depende da natureza de ambos os reagentes (o líquido e a superfície sólida) e das condições da reacção. Os principais parâmetros que afectam o líquido são o pH, a natureza do solvente, e a concentração das substâncias dissolvidas. O primeiro parâmetro afecta a ionização e, em muitos casos, a natureza dos iões que contêm os elementos activos. O segundo e terceiros parâmetros afectam a solvatação.

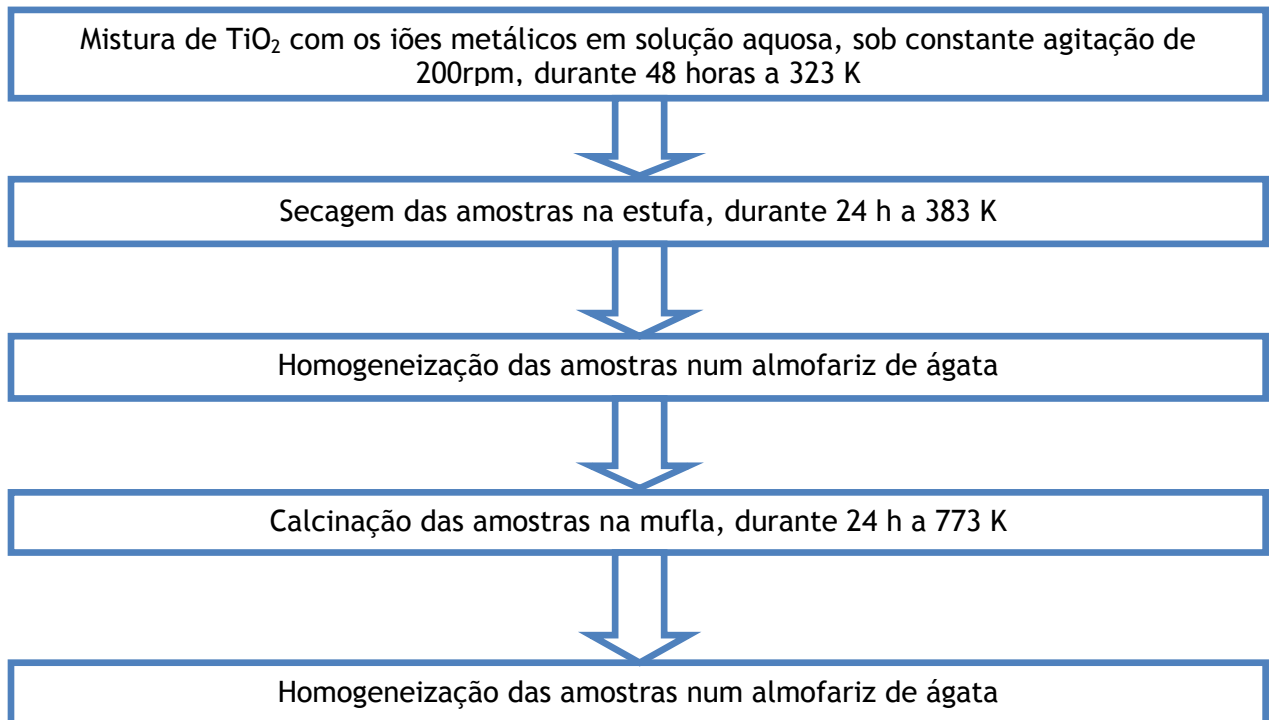
As principais propriedades do sólido são a textura, a natureza dos grupos funcionais (por exemplo, o número e a força dos centros ácidos e básicos e o ponto isoeléctrico), a presença de iões que não fazem troca iónica e a reactividade (dissolução da superfície em soluções ácidas e básicas).

No processo de impregnação os seguintes factores devem ser tomados em conta:

- As propriedades do líquido nos poros são diferentes das medidas na estrutura cristalina;
- O equilíbrio entre o líquido e o sólido é estabelecido lentamente e mesmo a distribuição dos espécimes ligados dentro dos poros é difícil de atingir;
- A deposição envolve diferentes tipos de interacção como foi descrito anteriormente.

A impregnação pode ser feita por vários processos sendo um deles o método de impregnação por saturação ou excesso de solução. Neste caso o líquido em excesso é eliminado por evaporação ou secagem. A quantidade depositada depende da relação sólido/líquido e a deposição é um processo lento, requerendo várias horas ou dias. Pode ocorrer uma reestruturação extensa da superfície. Porém, este método permite que a distribuição das espécies seja bem controlada e podem ser obtidas altas dispersões, resultando melhor se estiverem envolvidas interacções ião/sólido (Haber *et al.*, 1995).

O seguinte esquema exemplifica o processo de dopagem do catalisador:



Após a preparação dos catalisadores, estes foram armazenados num exsiccador, devidamente acomodados, até o seu uso.

3.3.2 - Método de preparação das matrizes têxteis por plasma

As amostras de tecido 100% poliéster (PST) foram primeiramente lavados em água destilada quente com detergente comercial, e posteriormente foram enxaguados três vezes com água destilada quente e uma vez com fria e secos numa estufa a 80°C durante 24 horas. Posteriormente, os tecidos foram cortados em quadrados com 5 cm de lado e armazenados num exsiccador até serem usados em métodos de pré-tratamento ou para imobilização com catalisador.

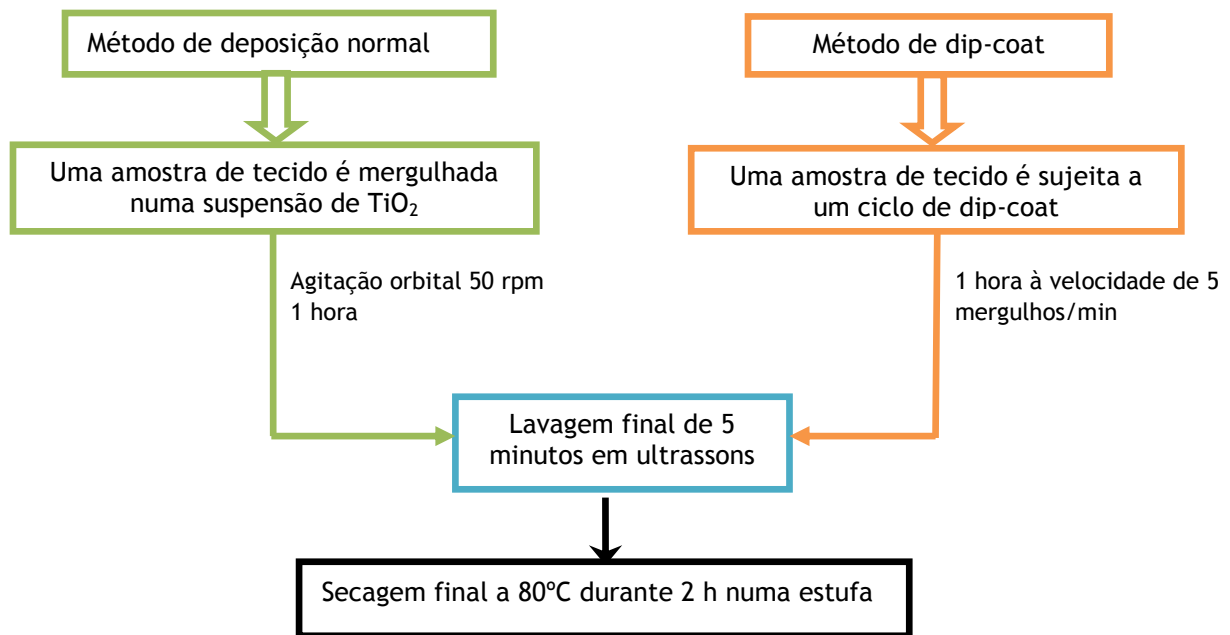
Para a modificação de superfície por plasma, eram postos na câmara quatro amostras de tecido, dispostas num quadrado. Posteriormente eram submetidas a um tratamento de plasma frio de rádio-frequência com os seguintes parâmetros:

- Tempo de tratamento: 180 segundos
- Potência de Rádio Frequência: 400W
- Pressão da câmara antes do processo: 500 mTorr
- Pressão na câmara ao longo do processo: 980 mTorr
- Gases de plasma utilizados: dióxido de carbono, azoto, oxigénio e tetrafluoretileno (TFE)

É importante que a pressão inicial pré-definida seja a mais baixa possível, de forma a evacuar o ar dentro da câmara, que iria actuar como contaminante, assim, apenas quando se atingia essa pressão é que abriam as válvulas para permitir a entrada do gás de tratamento e se iniciava o tratamento de plasma. Designa-se por tempo de tratamento das amostras o tempo que decorre desde a abertura das válvulas até à inactivação da lâmpada de plasma. Quando o tempo de tratamento acabava, as válvulas de gás fechavam-se e abria-se uma válvula que permitia equalizar a pressão da câmara com a pressão atmosférica. Essa equalização estava pré-definida em 10 segundos, e após esse tempo podia-se abrir a porta e retirar as amostras. Todas as amostras foram tratadas com uma potência de RF e tempos de tratamentos iguais, sendo que a única variável eram os gases de plasma.

3.3.3 - Método de impregnação do catalisador nas matrizes têxteis

Foram experimentados dois métodos de impregnação do catalisador; a deposição simples e um método de dip-coat. Inicialmente eram preparadas as soluções de alginato de sódio ou dispersões de TiO_2 às concentrações desejadas, e posteriormente procedia-se à imobilização, conforme ilustra o seguinte esquema:



3.3.4 - Método de impregnação do catalisador por Swelling

O método químico de impregnação do catalisador realizou-se de acordo com as instruções fornecidas pelo fabricante do agente de inchamento (carrier), preparando-se uma solução 1 g/L de carrier onde era adicionado TiO_2 de forma a perfazer uma concentração total de 0.5 g/L. Posteriormente, era tudo colocado em cilindros metálicos e eram submersos num banho de óleo quente a 100 °C durante 6 h com agitação contínua. Posteriormente, as amostras eram lavadas em água destilada e secas 2 h numa estufa de circulação de ar a 60 °C.



Figura 12: Banho termostatzado com agitação onde decorria o método de Swelling

3.3.5 - Método da degradação fotocatalítica

Os testes da degradação fotocatalítica de um corante azo Acid Red 6 realizaram-se com dois tipos de radiação incidente diferente; solar e proveniente de lâmpadas UV com um comprimento de onda definido.

Sendo assim, divido a fotodegradação em dois grupos, consoante a radiação incidente:

- Fotodegradação UV:

Neste ensaio, 200 mL uma solução inicial de corante com uma concentração de 20 mg/L eram vertidos num gobelé com agitação magnética a 500 rpm, adicionava-se á solução de corante uma amostra de tecido e posteriormente ligavam-se as lâmpadas UV no comprimento de onda de 385 nm, que estavam colocadas por cima dos gobelés. Foram retiradas alíquotas de 5 mL para determinação de concentração por um método espectrofotométrico.

Caso se utilizasse TiO_2 na forma de pó não imobilizado, este era adicionado à solução de forma a perfazer uma concentração de TiO_2 igual a 0.5 g/L. Neste caso particular, era necessária uma centrifugação das alíquotas antes da determinação da concentração, pois as partículas em suspensão interferem com o feixe do espectrofotómetro e induz em leituras erradas. A centrifugação das alíquotas efectuava-se a 4500 rpm durante 20 min.

- Fotodegradação solar:

Neste ensaio, mantiveram-se as mesmas concentrações e volumes do ensaio anterior. Para a medição da intensidade da luz solar incidente, usaram-se sondas UV-A e UV-B acopladas a um leitor Vernier, assim como um luxímetro (Hamamatsu S1133 silicon photodiode). O mesmo volume de alíquotas foi retirado e a concentração determinada pelo método espectrofotométrico.

As fotodegradações UV foram efectuadas durante todo o mês de Maio de 2011, ao passo que as solares decorreram durante o mês de Julho, das 10 às 16h, sempre em dias com poucas nuvens ou com ausência delas.

Durante todas as fotodegradações, era sempre efectuado um ensaio para avaliar a auto-degradação do corante (fotólise) e também um teste de adsorção do corante ao próprio tecido.

Apresento as fotos das montagens experimentais para a fotodegradação UV, solar e degradação das nódoas:



Figura 13: montagem experimental para a degradação UV



Figura 14: montagem experimental para a degradação solar

- Degradação das nódoas

No teste de degradação de nódoas, 150 μ L de café a 70 $^{\circ}$ C foram depositados na superfície dos diferentes tecidos e esperou-se 10 min para a gota se incorporar no tecido. Para testar a degradação das nódoas, foi usada uma caixa UV, com as lâmpadas ligadas nos comprimentos de onda de 254 e 364 nm (figura 15).

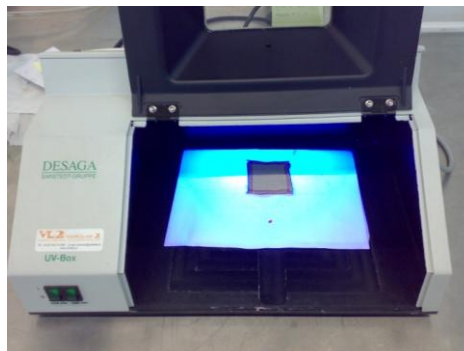


Figura 15: montagem experimental para a degradação de nódoas

3.3.6 - Método espectrofotométrico para determinação da concentração do corante

Para se acompanhar a degradação do corante Acid Red 6, foi necessário primeiro preparar uma recta de calibração com várias concentrações, de forma a poder elaborar uma recta de calibração com alguma precisão.

Represento no seguinte gráfico o espectro de varrimento das várias concentrações usadas para elaborar a recta de calibração:

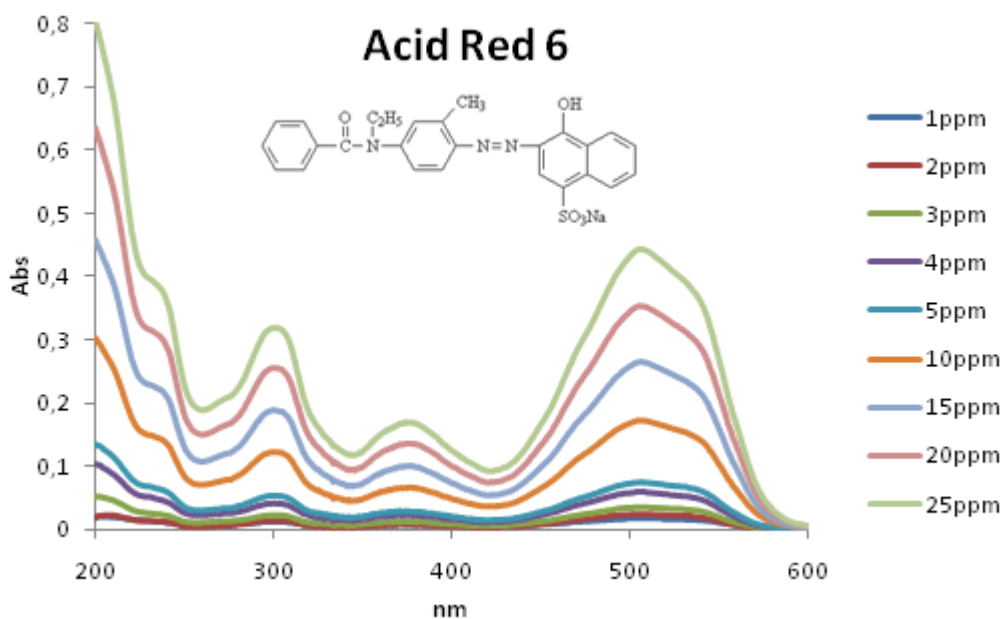


Gráfico 1: espectro de varrimento de diferentes concentrações do corante Acid Red 6

O espectro de varrimento foi efectuado no espectrofotómetro He λ ios α , fazendo-se a leitura da amostra numa célula de quartzo, no intervalo de 200 a 600 nm. Observando o gráfico 1, destacam-se dois picos no espectro, um a 300 nm e outro a 500 nm; no entanto, para a determinação da concentração do corante vai-se usar somente o pico a 500 nm, pois durante o decorrer da degradação fotocatalítica, muitos dos produtos aromáticos resultantes vão interferir com o pico a 300 nm, resultando numa leitura errada. No entanto, apresentam-se sempre que necessário os espectros de varrimento, de forma a se poder evidenciar a perda do grupo cromóforo a 500 nm e dos anéis aromáticos e ponte azo na zona dos 300 aos 400 nm.

Assim, elaborando-se a recta de calibração para o pico do grupo cromóforo a 500 nm obteve-se o seguinte gráfico:

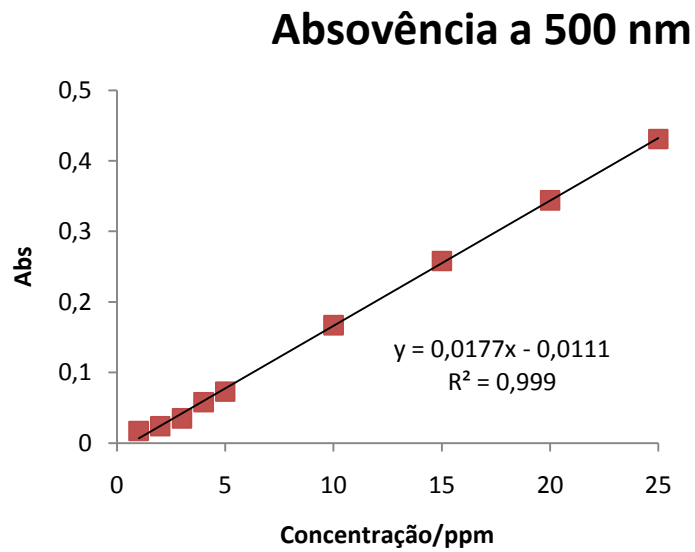


Gráfico 2: Recta de calibração para o corante Acid Red 6 a 500 nm.

Deste gráfico retira-se a equação da recta a partir da qual é possível estabelecer com rigor uma correlação entre a absorvência e a concentração da solução em estudo.

3.4 - Caracterização do catalisador e das matrizes têxteis

Para as caracterizações, recorreu-se à difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento, análise elementar, medição de ângulos críticos de contacto e cor do tecido. Faça em seguida uma breve descrição dos métodos de caracterização utilizados:

3.4.1 - Difracção de raios-X

A técnica de difracção de raio-X utilizada no presente trabalho possibilita a identificação de fases cristalinas a partir de um volume reduzido de amostra, a determinação dos parâmetros de rede e tamanho de cristalito.

O tamanho de cristalito (D) pode ser calculado conhecendo-se a largura do pico a meia altura e usando-se a fórmula de Scherer:

$$\text{---} \quad (11)$$

Onde B é a largura a meia altura em radianos, λ o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de Bragg.

Para se analisarem amostras, elas devem ser previamente moídas num almofariz de ágata, e posteriormente são compactadas manualmente num suporte de quartzo. Uma amostra ideal para ser analisada por DRX é composta por muitos cristais com orientação aleatória, para que quando um feixe monocromático de raios-X atinga os aglomerados policristalinos, os seus planos reticulares possam assumir todas as orientações possíveis face ao feixe incidente, satisfazendo assim a condição de Bragg.

Para a análise das amostras, utilizou-se um difractómetro de raios-X de marca Rigaku modelo D/Max, III de goniómetro horizontal com monocromador situado entre a amostra e o detector. No tubo de radiação utilizou-se uma ampola de cobre de radiação $K\alpha$. A calibração fez-se com um padrão de silício. O registo dos difractogramas foi efectuado para valores de 2θ entre -10 e 90° . Os difractogramas obtidos no aparelho de raios-X foram tratados no *software* JADE 6.5.

3.4.2 - Microscopia electrónica de varrimento

Esta técnica ajuda bastante na caracterização do produto final, uma vez que é através dela que podemos determinar o tamanho dos cristais, e ver também o seu aspecto, se tem uma boa cristalinidade, se tem uma boa dispersão de tamanhos, assim como o aspecto das fibras e a presença de catalisador à superfície desta.

Esta técnica baseia-se no bombardeamento de uma amostra com electrões de alta energia, que quando colidem com esta, reagem e começa a haver emissões de electrões secundários de baixa energia. Estes electrões são posteriormente detectados, decodificados e assim forma-se a imagem da amostra. Uma vez que se trata de electrões, é essencial que a amostra seja condutora de electricidade, pelo que se sujeita previamente uma amostra a um processo denominado “sputter coating”, onde a amostra é coberta com uma fina camada de partículas de ouro.

Na análise das nossas amostras, foi usado um microscópio electrónico Hitachi modelo S-2700 acoplado a um analisador elementar de energia dispersiva de raios-X Link Oxford, modelo 6074 e fizeram-se as análises com diversas ampliações. Todas as amostras foram previamente cobertas com ouro, pelo processo acima descrito.

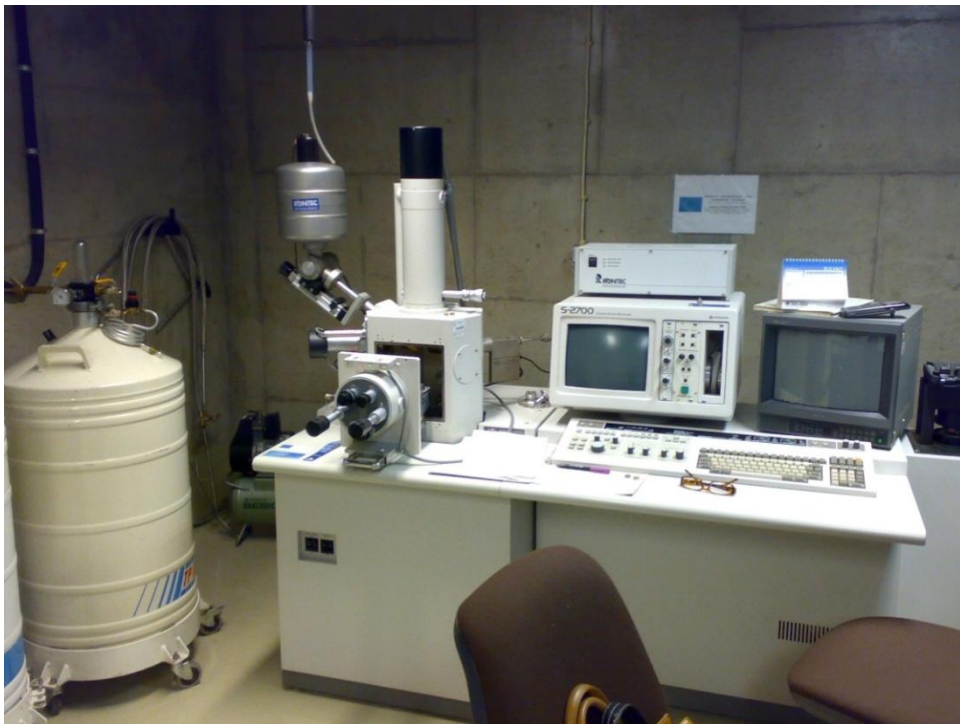


Figura 16: Microscópio electrónico de varrimento do Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior

3.4.3 - Medição de ângulos críticos de contacto

Com esta técnica torna-se possível quantificar as alterações efectuadas à superfície das matrizes têxteis efectuadas pelos tratamentos químicos e físicos.

O ângulo de contacto numa superfície resulta de um equilíbrio entre a fase líquida da gota, da fase sólida do substrato e da fase de equilíbrio líquido/vapor da gota com a atmosfera circundante. Sendo assim, o ângulo de contacto é passível de se alterar se a superfície sofrer alterações, devido à alteração da energia de superfície (que resulta da interacção gota - superfície). Devido ao facto de a medição do ângulo de contacto se tratar de uma medição onde estão envolvidos equilíbrios, é necessário dar algum tempo ao sistema para ele estabilizar e se poder determinar com precisão o ângulo de contacto.

Para a medição dos ângulos de contacto, foi utilizado um Medidor de ângulos de contacto dinâmico Dataphysics OCA Absortion tester, equipado com uma câmara CCD que capta 200 imagens por segundo. Antes de se iniciar qualquer medição, o aparelho era sempre previamente calibrado com placas padrão que continham ângulos pré-definidos. Após essas calibrações, efectuavam-se as medições, em que o líquido usado foi água destilada, dispensada por uma seringa, sendo o volume da gota dispensada de 0.5 mL e o tempo total para a medição de 30 segundos, com captação de fotogramas por uma câmara de alta velocidade. O tempo de medição para o ângulo de contacto inicia-se a partir do momento em que a gota de líquido se separa completamente da agulha da seringa e o ângulo é medido em cada fotograma, de cada lado da gota, apresentando a média do valor do ângulo por fotograma. Em cada tecido eram efectuadas, no mínimo, 4 medições devidamente espaçadas entre elas, de forma a evitar erros de medição por acção de capilaridade, e apresentando-se no fim a média final dos diversos valores obtidos.

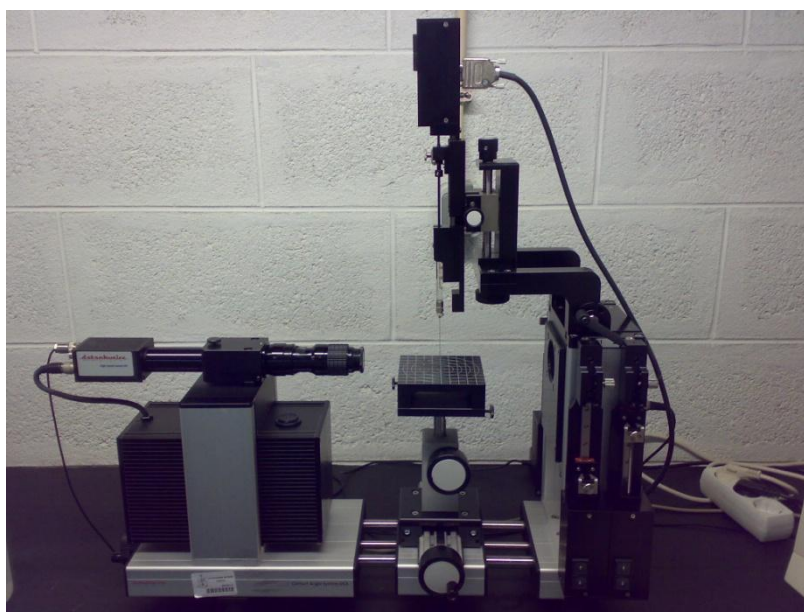


Figura 17: Medidor de ângulos de contacto dinâmico Dataphysics

3.4.4 - Cor do tecido

A medição de alterações na cor do tecido foi também usada como um parâmetro para registar variações antes e depois dos tratamentos, pois sendo o TiO_2 largamente utilizado como pigmento, é normal que quando se imobilize numa matriz lhe vá alterar a sua cor.

Para a análise da cor, os parâmetros usados foram as coordenadas de cor definidas pelo CIE-LAB (*Commission Internationale de l'Éclairage*): L^* , que representa a luminosidade e toma valores desde 0 (para preto) até 100 (para branco); a^* e b^* são coordenadas no eixo verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente.

O aparelho usado para estas medições foi um espectrofotómetro Datacolor Spectraflash SF300UV, com o software dataMASTER e cada amostra era medida 3 vezes, em sítios diferentes de ambas as faces do tecido, apresentando-se a média dos valores obtidos.



Foto 18: Espectrofotómetro de visível para medição de amostras opacas na região do visível

Capítulo 4 - Resultados

4.1 - Caracterização do catalisador dopado

4.1.1 - Análise elementar por energia dispersiva de raios X

O dióxido de titânio foi dopado com íons cobre (II) segundo o método previamente descrito, com o intuito de diminuir a sua E_{Gap} e aumentar a sua eficiência na fotogeração do par electrão/lacuna catiónica com luz solar. Assim, apresento na seguinte tabela o valor esperado e o obtido pela dopagem do catalisador:

Tabela 5: Valor teórico esperado e obtido na dopagem com Cu^{2+}

Massa de Cobre (II) em solução/g	Valor teórico _{max} /%		Valor AE/%		Óxido obtido
	Cu^{2+}	Ti^{4+}	Cu^{2+}	Ti^{4+}	
0,5	6,34	93,66	0,27	99,73	$\text{Cu}_{0,27}\text{Ti}_{0,9973}\text{O}_2$

Os valores obtidos através do cálculo da percentagem molar dos catiões na solução seriam os valores apresentados nas tabelas como “valor teórico_{max}/ %” se a migração destes fosse completa e homogénea. No entanto, não se espera que a migração catiónica para dentro da rede e consequente saída do Ti^{4+} seja completa (na dopagem por impregnação foram utilizados temperaturas baixas para não ocorrer o aumento do tamanho do cristalito, o que dificulta a difusão iónica).

Apenas se usou esta dopagem e com esta concentração, pois em estudos prévios (João Matos, 2009; Carla Abreu, 2008) ficou provado que este catião com esta dopagem é o que evidencia melhores propriedades fotocatalíticas solares.

4.1.2 - Análise dos catalisadores por difracção de raios-X

A figura seguinte ilustra o difractograma de raios-X obtido da amostra dopada com cobre (II)

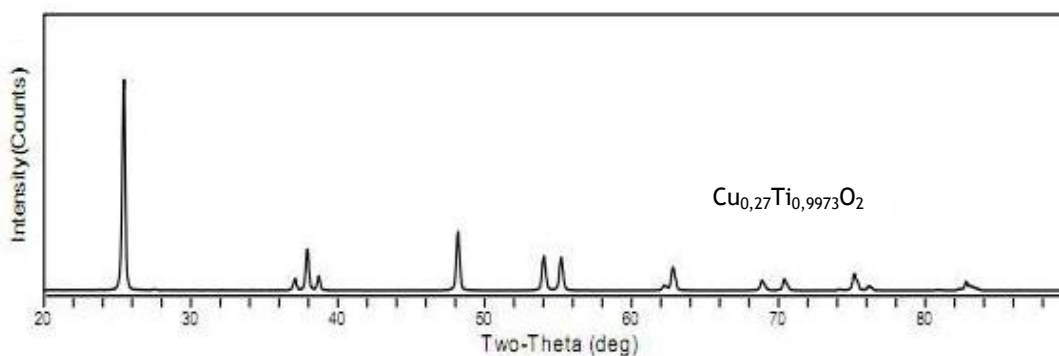


Figura 19: Difractograma de raios-X do $\text{Cu}_{0,27}\text{Ti}_{0,9973}\text{O}_2$

O difractograma obtido apresenta muitas semelhanças com o difractograma padrão do TiO₂ anatase, não se observando nenhum pico novo que demonstrasse um aparecimento de algum plano cristalino novo ou alterado.

Posteriormente, comparou-se o difractograma obtido com o padrão do TiO₂, forma anatase, (#21-1272) utilizando o software JADE 6.5, e determinou-se os parâmetros de rede a, b, e c, assim como o volume da célula unitária e tamanho de cristalito depois do refinamento dos valores obtidos. Estes dados encontram-se representados na tabela seguinte

Tabela 6: Propriedades estruturais das amostras de TiO₂ na fase anatase

Amostras	a=b	c	Volume	Tamanho de cristalito (nm)	Cor do pó	Cor da solução
TiO ₂ padrão (#21-1272)	3,7852	9,5139	136,30	-	Branco	-
TiO ₂ anatase	3,77731	9,49867	135,53	35,9	Branco	Branco
Cu _{0,27} Ti _{0,9973} O ₂	3,77666	9,49803	135,47	36,4	Beige	Beige

Analisando a tabela 6, pode verificar-se que o TiO₂ que sofreu o tratamento de dopagem é muito semelhante ao TiO₂ padrão, embora apresente parâmetros de rede e volume de célula unitária mais baixa, o que é de esperar, pois o TiO₂ utilizado é nanométrico, como demonstra também o tamanho de cristalito. Observando agora os valores do pó dopado, observa-se uma diminuição dos parâmetros de rede, que é explicado pela contracção que a rede cristalina sofre ao serem introduzidos iões Cu²⁺ em locais a substituir iões Ti⁴⁺, uma vez que os iões cobre (II) possuem raios iónicos diferentes. O ligeiro aumento no tamanho de cristalito pode ser explicado por fenómenos de crescimento aquando o tratamento térmico na mufla ou por uma baixa homogeneização das amostras com o almofariz de ágata.

4.1.3 - Microscopia electrónica de varrimento dos catalisadores

Com o intuito de caracterizar morfológicamente os nanomateriais obtidos, realizaram-se análises por microscopia electrónica de varrimento. Nas figuras seguintes estão apresentadas as imagens dos nanopós dopados com cobre (II) e do TiO₂ não dopado.

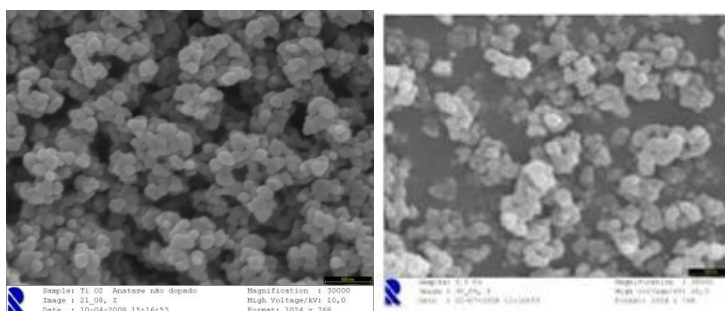


Figura 20: MEV do TiO₂ não dopado (à esquerda) e dopado com cobre (II) (à direita), com ampliação de 30.000x

Como se pode observar, ambos os catalisadores apresentam uma boa homogeneidade de tamanhos de cristais, assim como uma boa cristalinidade, evidenciada pelos contornos

4.2 - Pré-tratamento e deposição nas matrizes têxteis

Como já foi discutido, no tratamento de plasma, os gases envolventes sofrem reacções de radicalização, onde vão reagir com os grupos terminais da superfície do tecido. No caso do poliéster, pode reagir com as terminações C(=O)O ou OH, dependendo do grau de polimerização da própria fibra. Sendo assim, a natureza química da atmosfera que rodeia a amostra é determinante para o resultado final e pode ser manipulada: certos gases, como o oxigénio, azoto ou dióxido de carbono, ao sofrerem uma descarga de plasma originam radicais que ao se fixarem à superfície da fibra vão aumentar a polaridade desta, contribuindo assim para uma energia de tensão superficial menor e conseqüentemente, um aumento da hidrofiliabilidade do próprio tecido. Da mesma maneira, é igualmente possível atribuir propriedades hidrofóbicas à superfície, usando gases mais complexos, como CFC ou outras moléculas halogenadas, que conferirão às fibras uma polaridade reduzida, aumentando assim a sua energia de tensão em contacto com substâncias polares (como a água).

Sendo assim, faz sentido que um pré-tratamento no tecido contribua positivamente para a fixação de uma partícula inorgânica como o TiO_2 , que apresenta carga superficial em certos intervalos de pH, pois uma interacção iónica entre a partícula e o tecido é uma interacção mais forte que uma adsorção à superfície. Assim, analisaram-se quais os gases que contribuiriam para um aumento na hidrofiliabilidade:

Tabela 7: Ângulos de contacto dos tecidos tratados com plasma

Tratamento		Ângulo de contacto
Sem tratamento		108.6 ± 0.39
Plasma	O ₂	42.52 ± 17.4
	N ₂	51.35 ± 15.0
	CO ₂	35.85 ± 13.3
	Árgon	87.81 ± 8.03

Como seria de prever, o pré-tratamento de plasma altera drasticamente o ângulo de contacto da superfície do tecido, originando ângulos de contacto inferiores a 90°, indicando assim uma elevada hidrofiliabilidade. O gás CO₂ é o que tem um efeito mais significativo, seguido do O₂, e pode-se especular que é devido à semelhança entre esses gases e a composição química da fibra, fixando-se assim mais grupos à superfície. O gás árgon foi o que apresentou um menor contributo, explicado pelo facto que as espécies de gases nobres quando são sujeitas a condições como as existentes no plasma não se fixam à superfície, reagindo unicamente com os grupos terminais das fibras (por exemplo, reagem com um grupo C=O(OH) e transformam-no num OH).

A figura 21 ilustra uma gota de água destilada nas diferentes superfícies tratadas, onde é possível notar-se a diferença entre os diferentes tratamentos e os ângulos obtidos:

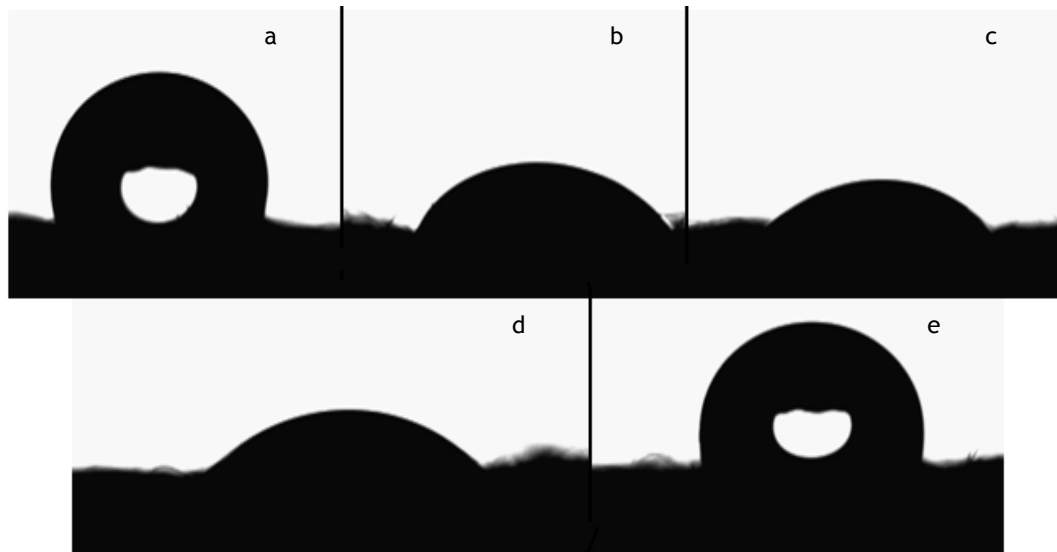


Figura 21: Fotos do ensaio de determinação do ângulo de contacto nos tecidos tratados com diferentes gases; a - sem tratamento, b - O₂, c - N₂, d - CO₂ e e - Árgon

O diâmetro da base da gota e o volume desta também foram analisados pelo medidor de ângulos de contacto dinâmico Dataphysics. O diâmetro da base da gota é a medida do diâmetro da superfície de interacção gota-tecido, e quanto maior for este valor mais hidrofílica é a superfície, pois é sinal de que existe uma baixa energia de superfície e que a gota sofre um espalhamento. O volume de gota está relacionado com o diâmetro de base, e é calculado directamente a partir deste, pelo que quando menor for o volume de gota, maior é a hidrofilicidade do tecido, pois é sinal que a gota se está a espalhar e a ser absorvida pelo mesmo. Todos os testes efectuados nas amostras tratadas com plasma também foram realizados numa amostra sem tratamento, para efeitos de comparação.

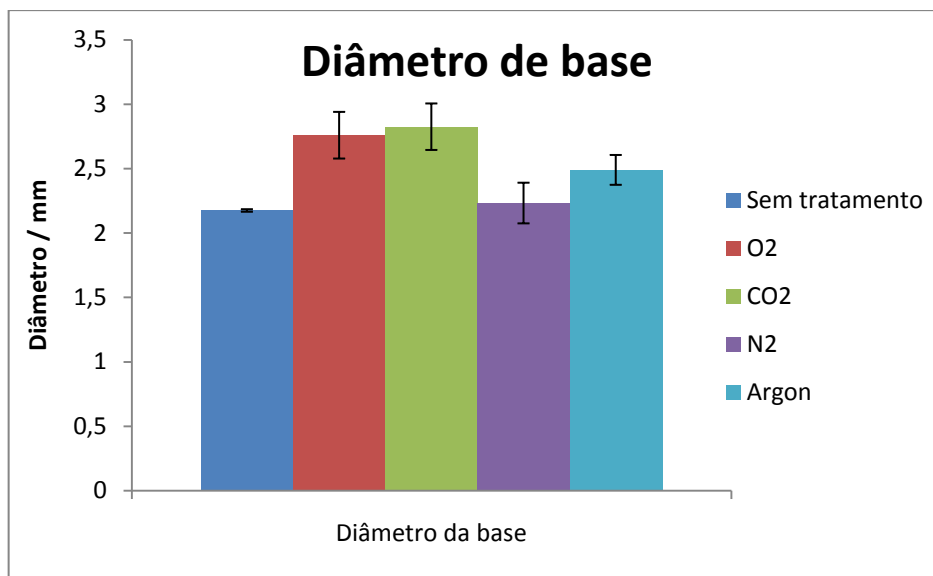


Gráfico 3: Diâmetro de base comparativo entre as diversas amostras tratadas com plasma.

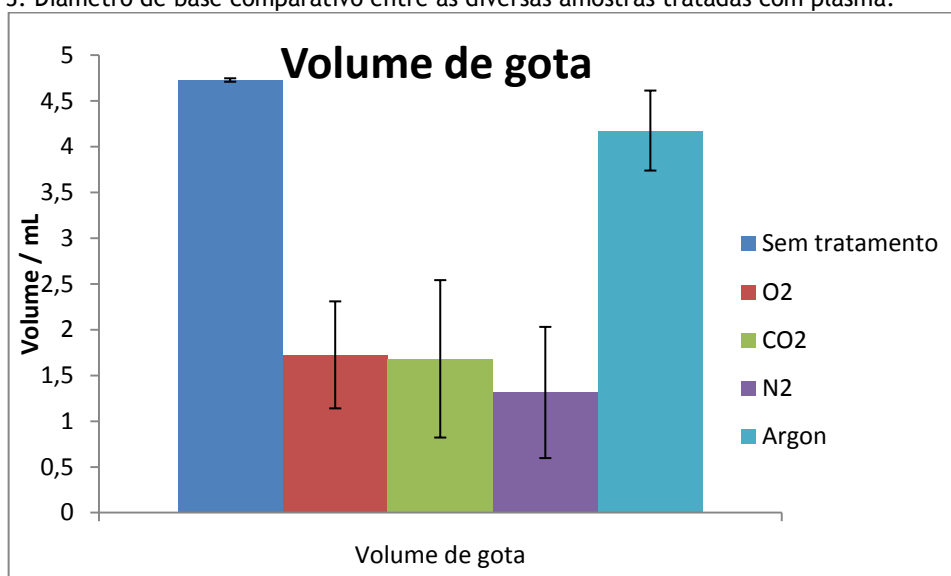


Gráfico 4: Volume de gota comparativo entre as diversas amostras tratadas com plasma.

Uma vez analisadas as modificações que o tratamento de plasma faz à superfície dos tecidos, iniciou-se o estudo da fixação do catalisador a estas. Uma vez que o pH é um factor determinante (principalmente nas partículas de TiO₂, devido ao efeito do pH_{pzz}, como já foi discutido num capítulo anterior), o próximo estudo efectuado foi da influência que o pH do banho de deposição tem na fixação do catalisador. Os tecidos usados foram pré-tratados com plasma e o método de teste foi o de deposição normal (ver métodos de deposição).

Após as deposições, os tecidos foram analisados por análise elementar, de forma a determinar a quantidade de titânio á superfície dos tecidos. Os resultados obtidos apresentam-se na seguinte tabela:

Tabela 8: Resultados das análises elementares aos tecidos, em %Ti

<i>Gases do plasma</i>	<i>pH ácido</i>	<i>pH neutro</i>	<i>pH básico</i>
O ₂	1,26	0,08	1,31
N ₂	2,25	0,11	1,04
CO ₂	0,22	0,07	1,04
Árgon	1,48	0,06	1,06

Nestes ensaios, o pH ácido corresponde a um pH de 3, o neutro corresponde ao pH do TiO₂ em solução, que foi 7.5, e o pH básico corresponde a um pH de 11. Assim, analisando o pH, foram obtidos os melhores resultados a pH's diferentes do pH neutro, confirmando assim a teoria de que é importante trabalhar longe da faixa do ponto de carga zero. Outra conclusão que se pode também tirar é que o pré-tratamento com azoto, apesar de não ser o melhor gás para aumentar a hidrofiliabilidade (ver tabela anterior), é o que melhor contribui para a fixação do TiO₂ em meio ácido. Outra observação interessante de notar, é o facto de em meio básico, a percentagem de titânio é bastante semelhante em 3 de 4 gases.

Uma vez determinado que as condições óptimas de trabalho eram a um pH ácido e que o pré-tratamento com plasma de N₂ é o que produz mais efeito de fixação, procedeu-se depois à comparação entre os métodos de deposição e de dip-coat, novamente recorrendo à análise elementar e também ao ângulo de contacto final. A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos:

Tabela 9: Comparação entre métodos de deposição

	<i>Deposição normal</i>	<i>Dip-coat</i>	<i>Sem deposição</i>
Ângulo de contacto	110.2 ± 1.23	107.5 ± 2.02	108,58 ± 0.39
%Ti	2.25	3.66	0.04

É de salientar que inicialmente o tecido inicialmente demonstra propriedades hidrofóbicas, e que posteriormente o tratamento com plasma lhe confere hidrofiliabilidade, mas depois da deposição de catalisador retoma o seu carácter hidrofóbico. Esta mudança de comportamento é explicada pelo aumento da energia de superfície na presença do TiO₂, pois as nanopartículas vão aumentar a rugosidade da fibra, conferindo assim uma maior energia de superfície e aumentando a hidrofobicidade. No entanto, esta hidrofobicidade só esta presente à superfície, pelo que as amostras de tecido tratadas interagem com água.

Outra propriedade testada foi a resistência à lavagem, onde uma amostra de tecido com catalisador depositado sofreu um tratamento de 30 minutos num banho de ultrassons. A percentagem de titânio à superfície foi determinada antes e depois deste tratamento.

Tabela 10: Resultado da resistência à lavagem

<i>%Ti inicial</i>	<i>%Ti final</i>	<i>Variação</i>
4.16	3.70	11%

Verificou-se uma perda de carga de catalisador de 11%, no entanto, é de notar que o tratamento nos ultrassons foi muito prolongado, pelo que se pode afirmar que é uma perda aceitável e que o catalisador está relativamente bem ancorado à superfície das fibras.

Em todos os métodos de deposição de catalisador, a concentração deste foi sempre 0.5 g/L, concentração esta que foi determinada por ensaios preliminares e por uma consulta de bibliografia sobre imobilizações (J. Kiwi *et al*, 2010, M. Radetic *et al*, 2010) Em concentrações de TiO₂ inferiores (foram testadas 0.1 e 0.25 g/L) o tecido apresentava uma carga de catalisador muito baixa (sempre inferior a 1%), e em concentrações mais elevadas (1 g/L foi testada) também apresentava baixas percentagens à superfície. Compreende-se que para as baixas concentrações a carga à superfície da matriz têxtil seja menor, pois existe menos catalisador em suspensão; porém, para a concentração mais elevada, uma explicação plausível é o facto de com uma maior concentração de catalisador haver mais choques entre as partículas, potenciando a remoção de partículas ancoradas com o choque de outras que estejam em suspensão.

Outra forma de fixação testada foi um banho prévio (também de dip-coat) de amostras de tecido em alginato de sódio, deixou-se secar e posteriormente depositar catalisador pelo método de dip-coat. Analisou-se os ângulos de contacto, e como seria de esperar, o ângulo de contacto à superfície baixa significativamente após o tratamento dip-coat com o alginato de sódio, principalmente devido à deposição à superfície das cadeias poliméricas de alginato, ricas em grupos OH, que irão aumentar significativamente a hidroflicidade do tecido.

Tabela 11: Resultados obtidos do tecido tratado com alginato de sódio

	Ângulo de contacto	Diâmetro de base	Volume de gota	%Ti (após deposição de catalisador)
Valores	48,2±21,83	2,5±0,52	2,05±8,26	1,34

É de notar que o alginato de sódio é excelente a modificar a superfície do tecido para uma superfície mais hidrofílica, no entanto, não é muito bom a fixar o catalisador à sua superfície, possível devido a uma baixa interação entre o TiO₂ e as moléculas de alginato. A partir deste ponto, este método foi abandonado, pois já foi provado acima que se obtém com uma deposição dip-coat num tecido pré-tratado com plasma de N₂ um tecido com uma maior carga de catalisador.

Analisados os métodos físicos, passamos agora a analisar o método químico utilizado, o método de swelling, em que também se executaram os mesmos testes de análise elementar e ângulos de contacto para a caracterização do tecido. A tabela seguinte condensa os resultados da caracterização obtidos para este método:

Tabela 12: Ângulos de contacto e análise elementar para a amostra de swelling

	Ângulo de contacto	Diâmetro de base	Volume de gota	%Ti
Inicial	108,58 ±0.39	2,17±0,003	4,73±0,01	0,04
Após tratamento	106,74±22,8	1,98±0,14	4,12±1,34	1.09

O método de swelling também prova ser um bom método na fixação de catalisador, embora a carga de catalisador no tecido seja baixa, comparada com o método de dip-coat. Este método foi também aplicado numa amostra de tecido que sofreu um pré-tratamento com plasma de N₂, no entanto, a carga de catalisador e os valores finais pouco mudaram dos obtidos na tabela anterior, pelo que não foram apresentados.

Juntando agora os métodos para comparação, o físico com a modificação plasma e o químico com o tratamento de swelling, o gráfico 5 demonstra as propriedades de superfície medidas e apresenta-se também uma tabela para comparação:

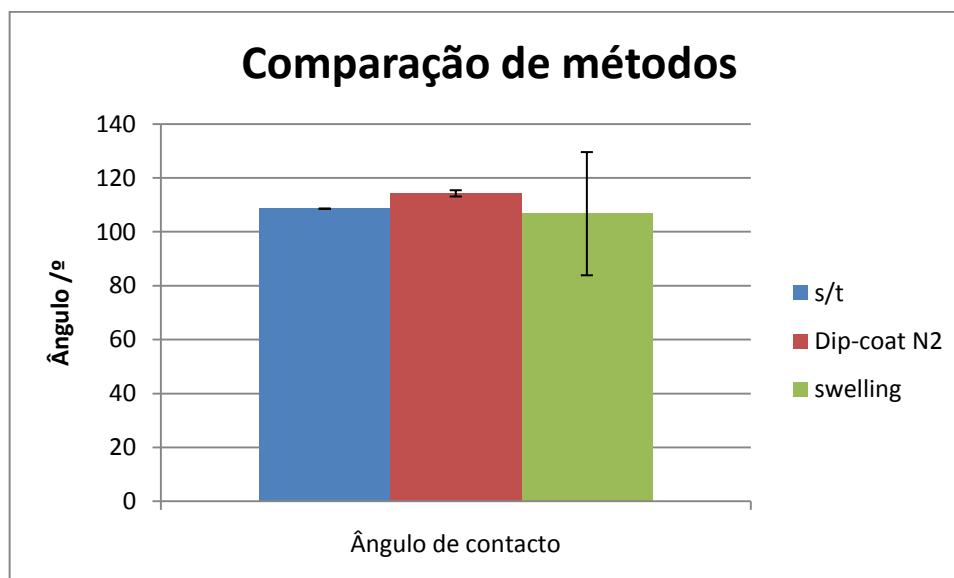


Gráfico 5: Comparação de ângulos de contacto entre o método químico e físico após a imobilização.

Tabela 13: Comparação de valores obtidos entre os dois métodos

Tratamentos	Ângulo de contacto	Diâmetro de base	Volume de gota	%Ti
Sem tratamento	108,58±0,06	2,18±0,003	4,73±0,01	0.04
Dip-Coat N ₂	114,29±1,16	2,09±0,03	5,16±0,05	3.66
Swelling	106,74±22,85	1,98±0,14	4,12±1,34	1.09

Na tabela 13 ficaram sintetizado os resultados obtidos para os dois métodos de fixação do catalisador, e ficou provado que o método de dip-coat com o tecido pré-tratado com plasma de N₂ é o que apresenta uma maior carga de catalisador à sua superfície. Curiosamente, os ângulos de contacto finais entre o tecido não tratado e os tratados pelos diferentes métodos aproximam bastante, no entanto, o do tecido tratado por swelling destaca-se pois devido ao

tratamento de alta temperatura, as fibras ganharam pregas e ondulações, o que aumenta grandemente a energia de superfície, e por conseguinte, a hidrofobicidade do tecido.

Para terminar esta parte de imobilização de catalisador, consolido os dados apresentados com MEV dos tecidos obtidos por cada método e para o tecido inicial

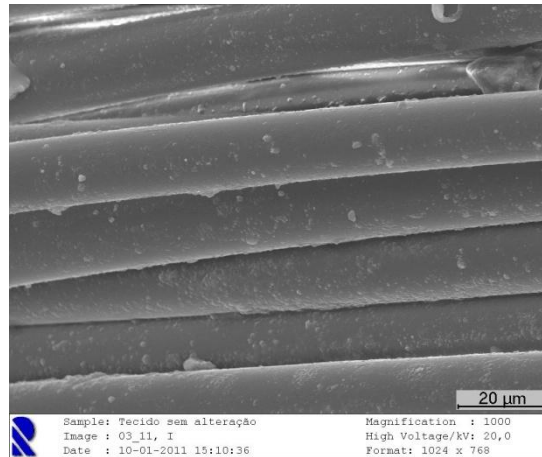


Figura 22: Tecido inicial, com ampliação de 1.000x

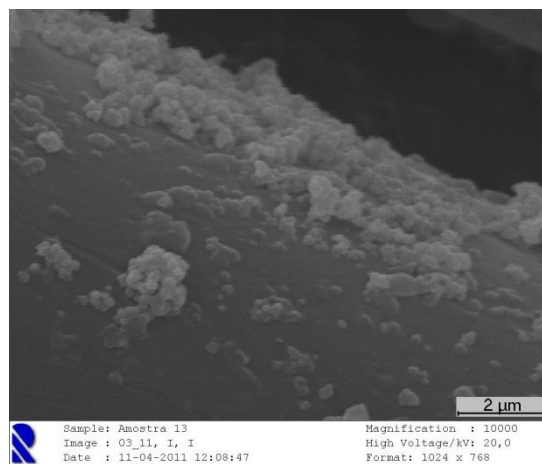


Figura 23: Dip-coat com pré-tratamento de N₂, com ampliação de 10.000x

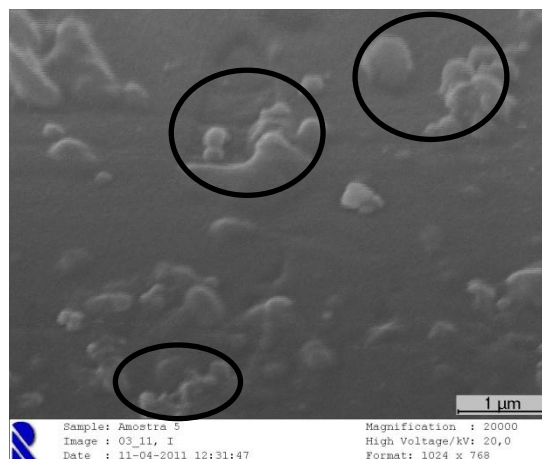


Figura 24: Tecido com tratamento swelling, ampliação de 20.000x

Fazendo uma análise comparativa entre as diferentes imagens obtidas, uma primeira conclusão que se pode retirar é que a própria fibra do tecido não é limpa e lisa, como demonstra a figura 22. Assim, as rugosidades apresentadas nas figuras 23 e 24 podem levantar dúvidas sobre se são partículas de catalisador ancorado ou se fazem parte do tecido. Nestas duas amostras foi efectuado uma AE pontual em vários aglomerados de forma a confirmar a presença de titânio, e tal confirmou-se. É curioso de notar que a distribuição do catalisador no método de dip-coat é um pouco aleatório pela fibra (não é muito uniforme), observando-se aglomerados como os demonstrados na figura 22 em toda a amostra analisada. Outra observação, agora no tratamento de swelling, é o aparecimento de orifícios na superfície da fibra (que não foram observados no tecido sem tratamento), demonstrando assim o princípio desse tratamento: provocar um inchamento na fibra de forma a criar rugosidades e espaços para poder adsorver o corante (ou neste caso, ancorar TiO_2). Da AE efectuada na figura 24 apenas as partículas que estão dentro dos círculos acusaram a presença de titânio, validando assim a necessidade de usar este método para discriminar as partículas de catalisador das partículas inerentes à fibra.

4.3 - Ensaio fotocatalítico

Uma vez que foram efectuados ensaios com diferentes radiações incidentes, dividi a apresentação dos resultados experimentais consoante a radiação utilizada

4.3.1 - Degradação fotocatalítica com radiação Ultra-Violeta

De forma a poder estudar a degradação de qualquer molécula orgânica, é necessário primeiro elaborar um estudo a nível da sua auto-decomposição nas condições de irradiação e, neste caso, se o corante se degrada efectivamente ou se está a ser adsorvido à superfície do tecido ou do catalisador, induzindo assim em erro a que se está a efectuar a sua degradação. Os gráficos 6 e 7 seguintes ilustram exactamente a fotólise e a adsorção do corante ao tecido.

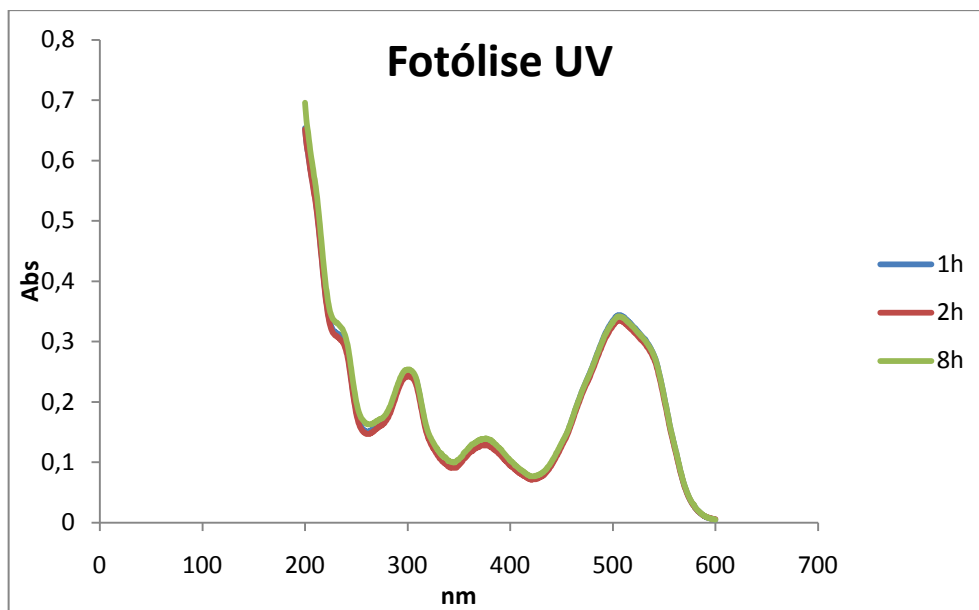


Gráfico 6: Evolução dos espectros de varrimento do corante AR8 no ensaio de fotólise

Como se pode observar no gráfico 6, não se observa uma variação significativa nos espectros de varrimento, indicando assim que a fotólise deste corante não ocorre nas condições experimentais testadas.

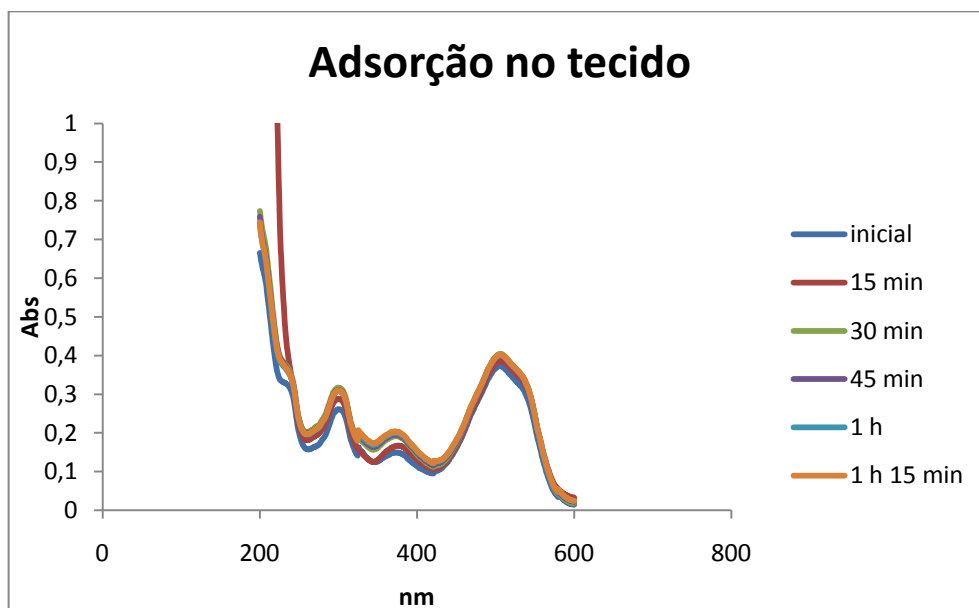


Gráfico 7: Evolução dos espectros de varrimento do corante AR8 no ensaio de adsorção no tecido

Como demonstra o gráfico 7, o corante não se adsorve à superfície do tecido. Essa propriedade foi também um dos motivos de escolha para o corante a utilizar.

Assim, tendo provado que não ocorre auto-degradação nem adsorção à superfície da fibra, todos os dados apresentados que resultam na diminuição de concentrações resultam directamente de uma fotodegradação com TiO_2 por meio dos mecanismos descritos no capítulo 2.

De forma a maximizar a interacção catalisador/corante, as degradações decorreram a um pH ácido, carregando assim positivamente as partículas de catalisador, aumentando a atracção com o corante aniónico.

O gráfico 8 demonstra a primeira degradação, onde se testou a degradação do corante com os tecidos carregados de catalisador pelos métodos de dip-coat e swelling. Simultaneamente, também se efectuou uma degradação com TiO₂ em suspensão, para comparação.



Gráfico 8: Evolução da degradação do corante para os diferentes métodos

Como se pode verificar, ambos os tecidos exibem actividade fotocatalítica na degradação do corante, e esta, como seria de esperar, é directamente proporcional à carga de catalisador no tecido, como é evidenciado pelo gráfico 8. É de notar que a degradação segue uma evolução muito semelhante, com um elevado declive nas primeiras horas e decorrendo mais lentamente com o decorrer do tempo. Apenas o tecido do método de dip-coat conseguiu uma remoção eficaz do corante durante as 24 horas do tempo de irradiação, ao passo que o método de swelling teve um rendimento muito mais baixo. A suspensão de TiO₂ foi a que demonstrou o melhor rendimento de remoção, apesar da sua baixa carga (0,5 g/L); no entanto, as alíquotas provenientes deste ensaio necessitavam de ser centrifugadas, ao passo que as provenientes dos outros dois ensaios apresentavam-se limpas de catalisador visível em suspensão.

É erróneo assumir que não se perde catalisador dos tecidos, pois o próprio ambiente em que os tecidos estão inseridos é propício a ajudar na perda do catalisador, principalmente se houver um ambiente com muita agitação. No entanto, a perda de catalisador é muito gradual e em pequena quantidade, pelo que não afecta significativamente as medições para determinação da concentração do corante ao longo da sua degradação.

Foi também efectuado um ensaio onde se testou a capacidade de o tecido ser reutilizado para degradações, pelo que uma amostra de tecido preparada pelo método de Dip-Coat foi sujeita a um ciclo de reutilizações, sendo o tecido lavado entre os ensaios.

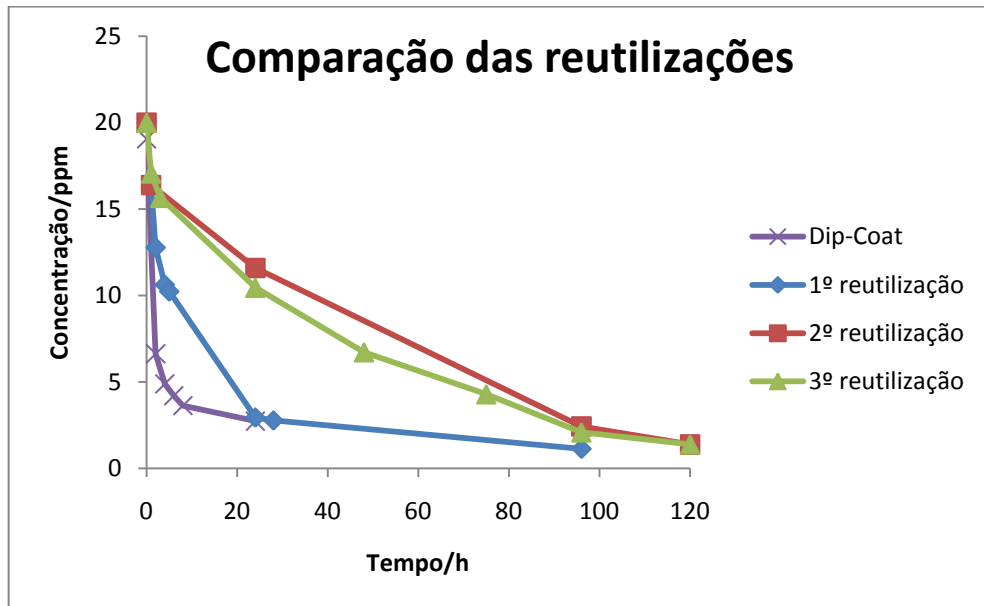


Gráfico 9: Reutilização do tecido nos ensaios de degradação

No gráfico 9 figura também para comparação a evolução de degradação de um tecido pela primeira vez, demonstrando uma alta taxa de degradação. No entanto, é curioso verificar que durante a primeira reutilização, a evolução da concentração do corante é muito semelhante com a da primeira utilização, assim como a segunda e terceira reutilização têm uma evolução muito mais semelhante entre eles do que com a primeira reutilização. Isto é explicado pela perda progressiva de catalisador, quer no ciclo de degradação, quer no ciclo de lavagem. Mais um pormenor de notar é o facto de as degradações demorarem muito mais tempo para atingirem rendimentos de degradação semelhantes à medida que se vai reutilizando o tecido.

4.3.2 - Degradação fotocatalítica com radiação solar

De maneira análoga à degradação com radiação UV, teve também de se analisar se o corante sofre fotólise quando exposto à luz solar, pois esta luz é uma mistura de muitas radiações num vasto campo de energias que pode induzir alterações ao corante.

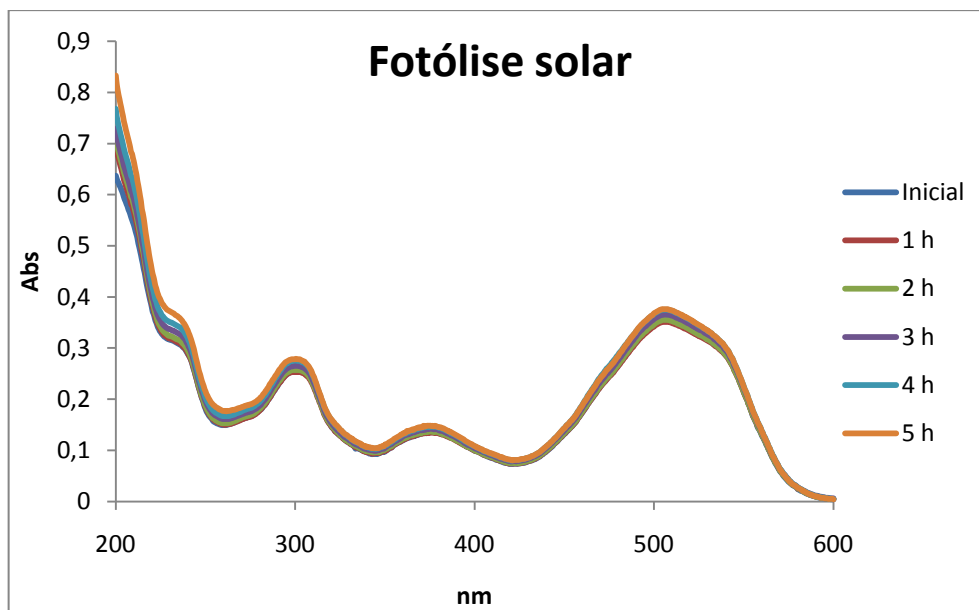


Gráfico 10: Fotólise solar

Como se pode verificar pelo gráfico anterior, a fotólise não apresenta uma alteração significativa na concentração do corante. Pode-se então inferir que o corante em estudo é bastante estável a radiações externas, como luz UV e mesmo luz solar.

Com a radiação solar testou-se também o catalisador dopado que foi preparado; quer sob a forma de suspensão, quer sob a forma imobilizada, pelo método de dip-coat no tecido com pré-tratamento de plasma N_2 .

Os gráficos que se seguem apresentam os espectros de varrimento das dos diferentes ensaios efectuados.

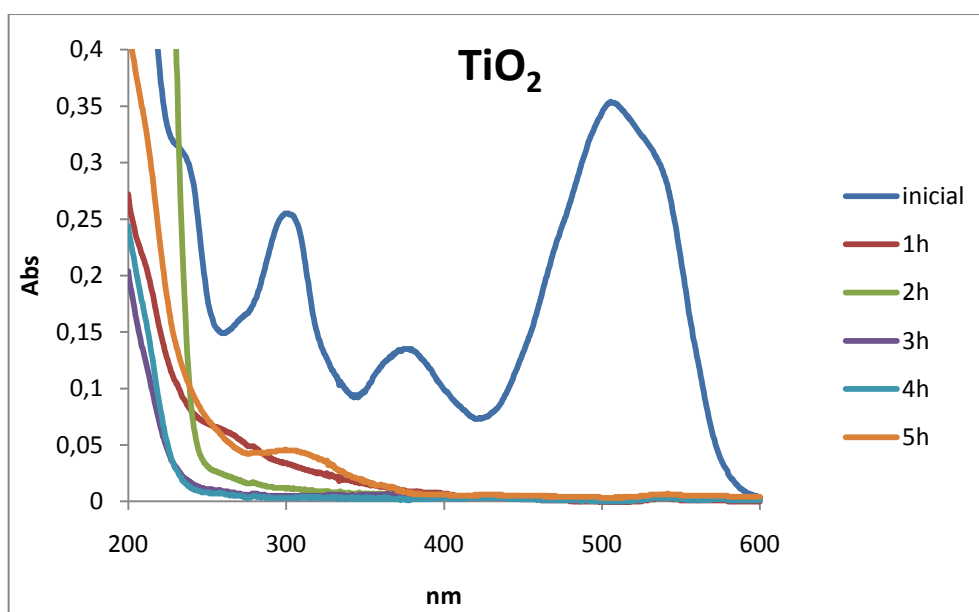


Gráfico 11: Degradação solar do corante com TiO_2 em suspensão

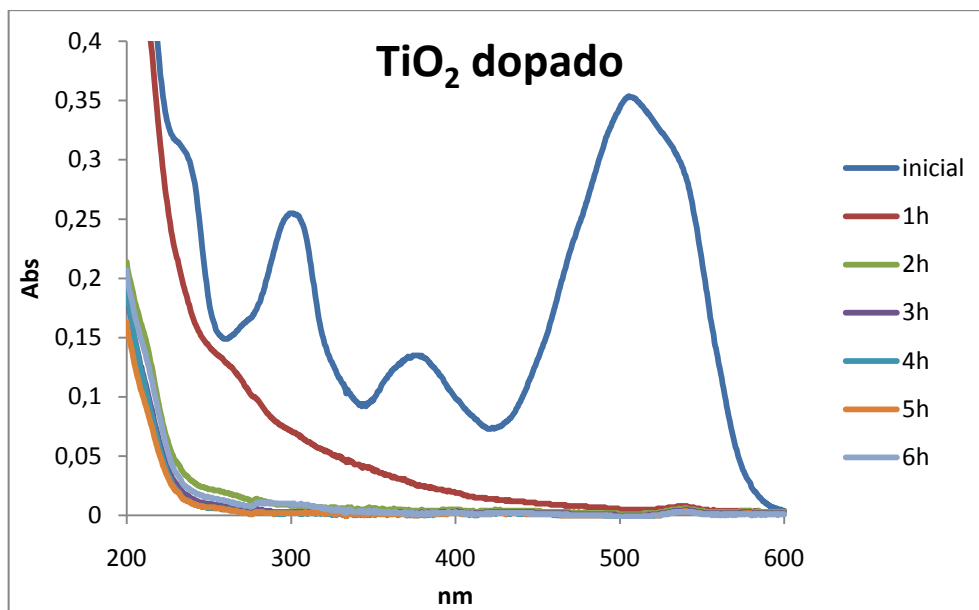


Gráfico 12: Degradação solar do corante com TiO_2 dopado em suspensão

Analisando os gráficos 11 e 12, conclui-se que os dois catalisadores são bastante semelhantes na remoção do grupo cromóforo, pois ao fim da primeira hora o pico na zona do visível já desapareceu completamente. A principal diferença nestes espectros é o que se passa na zona dos 200 aos 400 nm, onde se situam as espécies aromáticas mais difíceis de degradar; e que se pode verificar que para o TiO_2 dopado o espectro nessa zona baixa muito mais depressa do que para o TiO_2 não dopado, demonstrando assim uma das vantagens da dopagem do catalisador.

Estabelecido então o rendimento de degradação para o TiO_2 em suspensão, apresentam-se os seguintes gráficos onde foi avaliado esse rendimento com o TiO_2 imobilizado nas matrizes têxteis.

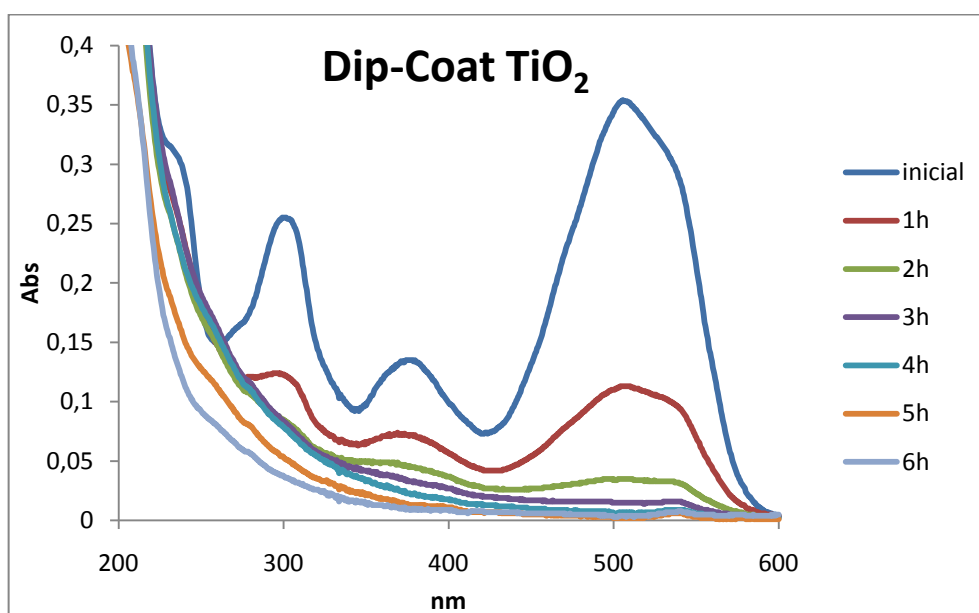


Gráfico 13: Degradação solar do corante com TiO_2 imobilizado

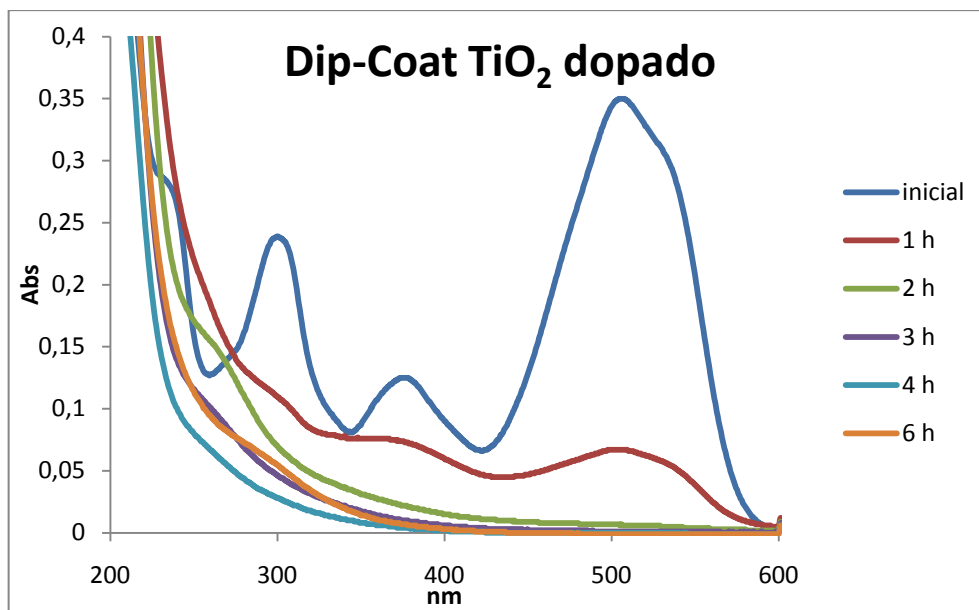


Gráfico 14: Degradação solar do corante com TiO₂ dopado imobilizado

Mais uma vez, os tecidos exibiram uma excelente remoção do corante, como se pode ver pela evolução dos espectros dos gráficos 12 e 13. Comparando-os entre eles, é bastante visível a melhoria que a dopagem confere ao catalisador na remoção, quer do grupo cromóforo na zona do visível, quer das espécies aromáticas do intervalo dos 200 aos 400 nm.

Fazendo também uma comparação entre o TiO₂ em suspensão e o imobilizado, é evidente que ambos são muito bons na degradação do grupo cromóforo, tendo em conta que no corante usado existe uma ligação azo, ligação essa que é relativamente mais fácil de quebrar quando comparada aos restantes elementos que constituem o corante, como grupos naftalénicos e benzenos substituídos. Como são mais difíceis de degradar, verifica-se que na zona onde eles se apresentam a evolução é muito mais baixa, mas não deixa de se realizar; sendo muito mais eficaz para o TiO₂ em suspensão do que para o imobilizado. Esta melhoria é explicada pelo facto do catalisador está em suspensão, existir um maior contacto entre ele e as espécies a degradar; e como essas espécies apresentam uma baixa concentração, quanto maior for esse contacto, mais probabilidade existe de uma partícula de catalisador a adsorver à sua superfície para iniciar a sua degradação. No caso do TiO₂ imobilizado, as espécies orgânicas podem embater na superfície do têxtil e não encontrar nenhuma partícula de catalisador onde se adsorver, pelo que os choques efectivos são menores, resultando assim numa quebra do rendimento da degradação para estas espécies.

De forma a mostrar a diferença entre a degradação com o catalisador dopado e não dopado, realizou-se ainda outro ensaio, onde se degradou uma solução de corante mais concentrada, 50 ppm em vez das 20 ppm utilizadas até agora. Neste ensaio, o catalisador estava em suspensão, na concentração de 0,5 g/L, igualando a carga mássica presente nos outros ensaios. Uma vez que a recta de calibração efectuada só abrangia concentrações até 20 ppm, foi elaborada uma nova recta para este ensaio, com um R² de 0.9989.

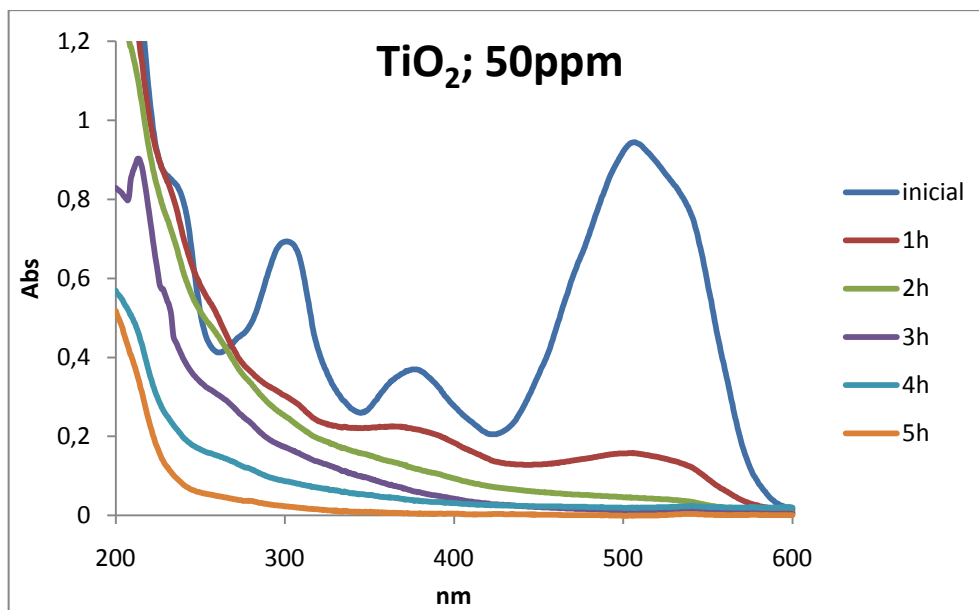


Gráfico 15: Degradação solar com TiO₂ do corante com uma concentração inicial de 50 ppm

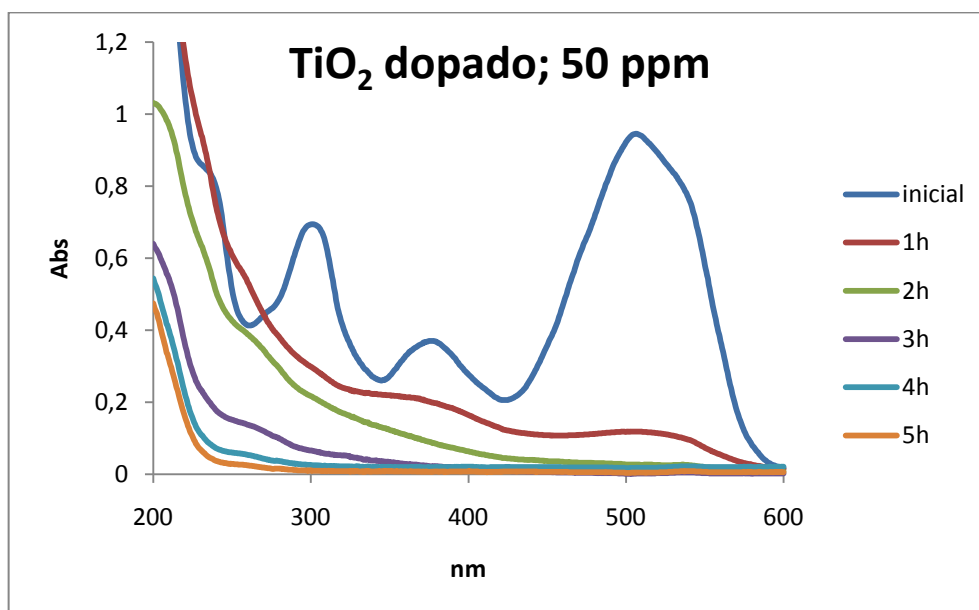


Gráfico 16: Degradação solar com TiO₂ dopado do corante com uma concentração inicial de 50 ppm

Com o corante mais concentrado é mais evidente a evolução da degradação dos componentes aromáticos e também a diferença entre o rendimento de degradação entre o catalisador dopado e não dopado na degradação desses componentes.

A título de comparação, apresento na seguinte tabela uma comparação entre os rendimentos de degradação nos diferentes métodos, assim como um seguimento das concentrações ao longo do tempo do ensaio, para as diferentes radiações em estudo:

Tabela 14: Comparação de resultados obtidos das degradações efectuadas

Radiação	[AR8],/ppm	[AR8] /ppm	1 h	2 h	3 h	6 h	24 h	%Remoção AR8
		Catalisador						
UV	20	TiO ₂	15,37	12,60	12,03	9,90	0,63	96,63
		Swelling	19,72	19,05	-----	16,47	14,37	24,59
		Dip-Coat TiO ₂	13,15	6,63	-----	4,21	2,73	85,64
Solar	20	TiO ₂	0,81	0,74	0,63	0,55	-----	96,03
		TiO ₂ dopado	0,91	0,69	0,57	0,51		97,48
		Dip-Coat TiO ₂	6,85	2,61	1,48	0,71		96,05
		Dip-Coat TiO ₂ dopado	4,41	1,02	0,63	0,56		97,16
		Swelling	17,60	16,33	16,05	15,82		20,9
		TiO ₂	9,43	3,43	1,54	0,89		98,25
	50	TiO ₂ dopado	7,78	2,41	1,16	0,98		98,10

Consultando os valores desta tabela, é de notar que quase todas as degradações obtiveram rendimentos de remoção superiores a 95%, exceptuando as degradações com o catalisador imobilizado. Outro pormenor a ter em conta é o facto de as degradações com a concentração inicial de corante superior apresentarem também os maiores rendimentos, ligeiramente superiores a 98%.

Analisando a evolução da concentração do corante, no ensaio do UV é bastante visível a discrepância ao fim de 24 horas de tratamento na concentração do corante entre o ensaio com o catalisador em suspensão e com ele imobilizado. Quanto aos resultados obtidos nos ensaios com a radiação solar, o TiO₂ em suspensão é o que apresenta um maior decréscimo na concentração da primeira hora de tratamento, notando-se também uma ligeira variação nos valores obtidos entre o catalisador dopado e não dopado para este tempo de tratamento. Após a primeira hora, a degradação do corante torna-se um pouco mais lenta, mas não deixa de acontecer, uma vez que as concentrações finais do corante apresentam-se bastante baixas para os ensaios solares. Curiosamente, no ensaio solar onde a concentração inicial era maior (50 ppm), os catalisadores em suspensão apresentaram um rendimento de degradação e uma concentração final de corante muito semelhante aos valores obtidos na concentração de 20 ppm.

4.4 - Estudo de cor nos tecidos

O estudo de cor nos tecidos foi um método escolhido para analisar se a imobilização de catalisador nos tecidos provocaria alterações na cor, uma vez que o TiO₂ é largamente usado como pigmento, e também para testar se o próprio tecido exhibe propriedades de degradação de nódoas. Todos os parâmetros apresentados são de acordo com os parâmetros CIELAB, com um factor Iluminante D65 e observador colorimétrico a 10°.

Assim, na seguinte tabela são apresentadas as alterações nos parâmetros de cor que o tecido sofreu após a deposição de catalisador.

Tabela 15: Parâmetros de cor nos diferentes tecidos tratados. (Parâmetros CIELAB, Iluminante D65 e Observador colorimétrico a 10°)

	L^*	a^*	b^*
Sem tratamento	64,97	1,16	13,31
Swelling	62,78	1,52	10,08
Dip-Coat N ₂	71,86	0,68	10,18

Analisando os parâmetros de cor, a principal conclusão a retirar é que com uma incorporação de TiO₂ o valor de L^* aumenta, indicando um deslocamento para o branco, como seria de esperar. É de notar que devido à baixa carga de catalisador, o tecido tratado com swelling não sofreu grande desvio do valor de L^* . Pode-se inferir que apenas o valor de L^* se alterou significativamente, pois nos parâmetros a^* e b^* há um desvio muito pequeno entre os tecidos tratados e o tecido inicial, pelo que não se considera que houve um grande deslocamento da cor que o tecido apresenta.

Outro estudo efectuado foi a degradação de uma nódoa de café nos tecidos impregnados com catalisador. Este estudo decorreu com a irradiação dos tecidos com luz UV, nos comprimentos de onda de 254 e 364 nm.

Tabela 16: Evolução do parâmetro L^* ao longo do tempo de irradiação

	<i>Inicial</i>	<i>3 h</i>	<i>15 h</i>
Fotólise	60,95	59,63	61,37
Tecido	64,97	64,33	64,90
Swelling	50,55	56,7	57,81
Dip-Coat TiO ₂	48,76	58,82	58,97
Dip-Coat TiO ₂ dopado	64,34	63,53	63,20

Desta análise de L^* , que se pode considerar uma análise de brancura, inicialmente podemos concluir que nem a nódoa nem o tecido sofrem branqueamento pela acção das radiações UV, pelo que qualquer diminuição significativa deste parâmetro resulta directamente da acção fotocatalítica do TiO₂ impregnado à superfície do têxtil. Assim, é de destaque o aumento do valor de L^* na amostra tratada por swelling e dip-coat, indicando um aumento na brancura do tecido. Curiosamente, o tecido com TiO₂ dopado não manifestou nenhuma alteração a nível da brancura.

Analisando as coordenadas de cor, dadas pela tabela 17:

Tabela 17: Evolução das coordenadas de cor a* e b* ao longo do tempo de irradiação

	Inicial		3 h		15 h	
	a*	b*	a*	b*	a*	b*
Fotólise	2,33	15,86	2,54	15,83	1,55	14,45
Tecido	1,16	13,31	1,04	13,24	1,05	13,56
Swelling nódoa	1,72	10,8	2,29	12,56	1,63	11,64
Dip-Coat TiO ₂	3,82	17	2,97	16,4	2,88	16,21
Dip-Coat TiO ₂ dopado	3,07	19,22	3,39	19,41	3,74	19,89

Como seria de esperar, as coordenadas de cor quer do tecido quer da nódoa não se alteram significativamente, confirmando assim que em nenhum dos casos se dá um branqueamento ou alteração de cor provocada pela radiação UV. Quanto aos tecidos com catalisador, também não se nota um grande desvio das coordenadas, o que leva a concluir que a nódoa apenas está a diminuir a sua intensidade, mas não a degradar-se completamente.

Apesar do tecido não apresentar propriedades anti-mancha, foi observado um fenómeno de super-hidrofobicidade quando se adicionou a gota de café aos tecidos com TiO₂ imobilizado pelo método de dip-coat. No tecido sem tratamento e com o método de swelling a gota foi incorporada no primeiro minuto, ao passo que no outro tecido demorou aproximadamente 10 minutos até se incorporar totalmente.

Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas futuras

Apesar de já ter inferido algumas conclusões à medida que apresentava os resultados obtidos experimentalmente, compilo-as neste capítulo, pela ordem que foram apresentadas.

Após a análise de resultados, pode-se inferir que a dopagem do catalisador foi sucedida, pois houve evidências de incorporação do catião cobre (II) na rede cristalina, originando também algumas alterações a nível das propriedades estruturais, nomeadamente uma ligeira contracção, que pode ser explicada pela diferença entre os raios iónicos do Ti (IV) e cobre (II) e também pela formação de lacunas de oxigénio para a neutralidade de carga.

Em relação à caracterização morfológica das amostras de catalisador, o difractograma do catalisador dopado não varia muito do difractograma do TiO₂ inicial, apresentando valores característicos da fase cristalina de interesse, anatase, e é também visível uma boa homogeneidade nos cristalitos obtidos.

Quanto aos pré-tratamentos testados, o plasma com atmosfera de N₂ foi o que apresentou uma melhor fixação de catalisador, apesar de não ser o tratamento que aumentava mais o hidrofiliçidade do tecido. O pH do banho de coating demonstrou ser muito importante, apresentando dados práticos da importância da monitorização desse parâmetro, de forma a trabalhar-se longe do pH_{pCz} e a “manipular” a carga superficial das partículas de TiO₂.

O método de dip-coat provou ser superior ao método de deposição simples, e estes dois métodos melhores que o método de sweling. O método do alginato provou que não era muito eficaz, quando comparado aos outros, pelo que foi abandonado para a imobilização de catalisador.

Não se pode iniciar uma análise às fotodegradações sem se mencionar o corante Acid Red 8, que apresentou características ideais para um estudo de degradação, nomeadamente, não sofrer fotólise, apresentar uma boa cor a baixas concentrações e possuir um espectro UV-Visível relativamente simples, com vários picos isolados.

Quanto às fotodegradações, os resultados dos rendimentos obtidos da radiação solar são superiores àqueles obtidos da radiação UV, demonstrando que este método pode ser estudado para um scale-up recorrendo a energia solar, em vez de usar radiação UV que tem de ser gerada a partir de electricidade.

Na fotodegradação solar, o catalisador dopado apresentou uma remoção de cor algo semelhante ao não dopado, mas na degradação dos compostos mais resistentes demonstrou-se superior, denotando assim a vantagem de dopagem de catalisadores.

Na análise à cor dos tecidos, não se notou alterações à cor entre os tecidos alterados e iniciais, no sentido de alterar as coordenadas de cor e originar uma cor ligeiramente diferente da cor inicial, mas notou-se uma alteração na escala do branco, devida à deposição do catalisador na superfície das fibras.

O teste de auto-limpeza dos tecidos alterados demonstrou-se ser algo pobre em resultados, uma vez que os tecidos apenas degradaram muito ligeiramente a nódoa, apenas removendo um pouco da sua intensidade e não alteraram as suas coordenadas de cor.

É de mencionar que durante todas as degradações, as matrizes têxteis não se degradaram, não se desfiavam e demonstraram ser bastante versáteis, permitindo até reutilizações nos ensaios de degradação do corante sem apresentarem sinais de erosão ou gasto.

Como foi possível demonstrar, o tema fulcral em que esta dissertação tem base, a fotocatalise heterogénea, é um tema muito fértil em variáveis por onde se podem efectuar estudos novos ou melhorar técnicas já existentes. Como sugestão para uma possível continuidade deste estudo, poder-se-iam efectuar-se ensaios cinéticos das degradações de corantes ou mesmo usando métodos de detecção mais sofisticados, fazer um seguimento do aparecimento de espécies intermédias no decorrer da degradação através de métodos de cromatografias gasosas com espectrometria de massa acoplada (GC-MS). O uso desta técnica abriria portas a novas possibilidades de estudos, como por exemplo, o estudo de degradação de corantes com esqueletos semelhantes e grupos substituintes diferentes, analisando as espécies intermédias.

Ainda dentro da temática da degradação, existem alguns estudos já publicados onde se demonstra a propriedade bactericida do TiO_2 , providenciando assim mais um campo de estudo, seja pelo estudo das propriedades de desinfecção de um efluente líquido ou de uma superfície com catalisador imobilizado.

Outro ponto por onde se pode também procurar novos estudos é o uso de outras técnicas de dopagem, nomeadamente sínteses solvotermiais, hidrotermais ou sol-gel, assim como estudar novos elementos dopantes com percentagens de dopagem passíveis de controlar (os métodos alternativos mencionados permitem isso).

Tratando-se este trabalho de imobilização, não posso deixar de sugerir o estudo de outras superfícies possíveis para servirem de matrizes imobilizadoras; como o estudo de outras fibras têxteis ou até mesmo outros materiais.

Bibliografia

Abreu, C; Dissertação de mestrado, 2008, UBI

Advances in Solar Energy, an annual review of research and development, Volume 17, Earthscan, 2007

Ao, Y.; Chen, M.; Xu, J.; *Materials Letters*; Volume 63, Issue 28, 30 November 2009, Pages 2442-2444

Diebold, U.; *Surface Science Reports*, Volume 48, Issue 5-8, January 2003, Pages 53-229

Fatta-Kassinos, D.; Michael, I.; Hapeshi, E.; Michael, C.; *Water Research*, Volume 44, July 2010, Pages 5450-5462

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A.; *Surface Science Reports*, Volume 63, Issue 12, December 2008, Pages 515-582

Haber, J.; Witko, M.; *Catalysis Today*; Volume 23, Issue 4, April 1995, Pages 311-316

Karayannis, V.; Soutsas, K.; Poullos, I.; Riga, A.; Ntampeglitis, K.; Spiliotis, X.; Papapolymerou, G.; *Desalination*; Volume 250; January 2010; Pages 345-350

Khataee, A.R.; Kasiri, M.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Volume 328; June 2010; Pages 8-26

Kiwi, J.; Yuranova, T.; Laub, D.; *Catalysis Today* , Volume 122, February 2007, Pages 109-117

Malato, S.; Fernández-Ibañez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; *Catalysis Today*, Volume 147, August 2009, Pages 1-59

Matos, J.; apresentação de licenciatura, 2009, UBI

Mantzavinos, D.; Pekakis, P.; Xekoukoulotakis, N.; *Water Research*, Volume 40, January 2006, Pages 1276-1286

Microelectronic Materials and Processes, Levy, R.; Kluwer Academic, 2008

Morent, R.; De Geyter, N.; Verschuren, J.; De Clerck, K.; Kiekens, P.; Leys, C.; *Surface & Coatings Technology*, Volume 202, January 2008, Pages 3427-3449

Munter, R.; *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, Volume 50, February 2001, Pages 59-80

Plasma Technologies for Textiles, Shishoo, R.; Woodhead Publishing for Textiles, 2007

Radetic, M.; Mihailovic, D.; Šaponjic, Z.; Radoicic, M.; Radetic, T.; Jovancic, P.; Nedeljkovic, J.; *Carbohydrate Polymers*, Volume 79, September 2010, Pages 526-532

Schmuki, P.; Nah, Y.; Paramasivam, I.; *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Volume 11, Pages 2698 - 2713, 2010

Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry; Railsback, L; 2008

Wang, S.; Sun, H.; Ming Ang, H.; Tadé, H.; Li, Q.; *Chemical Engineering Journal*, Volume 162, May 2010, Pages 437-447