

Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Ana Elisabete Araújo Moutinho Correia

Tratamento de efluentes industriais  
através de processos fotocatalíticos  
com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Doutor Joaquim Alexandre Santos Almeida Oliveira  
Carneiro

Outubro de 2014

## AGRADECIMENTOS

Ao longo deste trabalho foram diversas as pessoas que me ajudaram para que a sua realização fosse possível. Deste modo, desejo salientar a minha gratidão para com elas.

Inicialmente gostaria de agradecer ao Professor Doutor Joaquim Carneiro e ao Professor Doutor Vasco Teixeira, ambos do departamento de Física da Universidade do Minho, por desempenharem, respetivamente, o papel de orientador e coorientador deste trabalho de forma ativa, através do seu apoio e incentivo, dos seus conselhos e ensinamentos e pela sua supervisão e disponibilidade, fundamentais para a concretização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor Jorge Neves, do departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, por ter disponibilizado os substratos têxteis e os equipamentos necessários para a etapa de funcionalização destes substratos.

Agradeço ao Professor Doutor Carlos Tavares, do departamento de Física da Universidade do Minho, por permitir a utilização intensiva do espectrofotómetro, que possibilitou realizar uma das técnicas de caracterização mais importantes empregues neste trabalho.

Agradeço também ao Professor Doutor Mário Pereira, do Departamento de Física da Universidade do Minho, por todo o conhecimento transmitido e por ter disponibilizado algumas das soluções utilizadas durante o decurso desta tese.

Gostaria de agradecer da mesma forma ao Professor Doutor Pier Parpot, do departamento de Química da Universidade do Minho, e à sua aluna de doutoramento Marta Ferreira, pela sua disponibilidade e compreensão na utilização dos equipamentos de cromatografia.

Agradeço ao Mestre Rui Rocha, da Faculdades de Ciências da Universidade do Porto, pelos serviços prestados no “Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP)”.

Agradeço à Mestre Filipa Fernandes, à Mestre Mariana Rodrigues, à Mestre Sofia Azevedo e à Dona Rute (Técnica do Laboratório de Ultimação) pelo companheirismo, pela paciência e pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos que me apoiaram e motivaram durante esta fase e ao longo do meu percurso universitário, sobretudo ao Davide Silva e à Beatriz Freitas.

Por último, gostaria de gratificar toda a minha família que me apoiou durante todo o meu percurso escolar, particularmente aos meus pais, às minhas irmãs, Susana e Cláudia, e ao meu tio Joaquim.



### RESUMO

Nos últimos anos, novos materiais têxteis têm vindo a ser desenvolvidos, através da utilização de ferramentas de base nanotecnológica. Estes têm sido amplamente investigados com o intuito de serem empregues em várias áreas da ciência e tecnologia. Esta multidisciplinaridade de alteração de superfícies torna-se, desta forma, uma estratégia essencial com o objetivo de combinar diferentes propriedades físicas e químicas para obtenção de um material multifuncional. O desenvolvimento de superfícies têxteis com propriedades autolimpantes possui um enorme potencial combinando a possibilidade de reduzir o impacto ambiental relacionado com fenómenos de poluição (provocada por efluentes líquidos), bem como a sua versatilidade no que concerne à sua aplicação a quaisquer geometrias de peças.

A libertação de efluentes líquidos não tratados, provenientes principalmente das indústrias têxteis e esgotos sanitários, em rios e lagos provocam um sério desequilíbrio nos ecossistemas. A necessidade de materiais versáteis que minimizem a ocorrência deste tipo de poluição torna-se quase que vital para o momento atual. Neste contexto, a atividade fotocatalítica dos nanomateriais à base de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em aplicações têxteis tem sido identificada como um vetor estratégico com um elevado impacto industrial. A utilização da fotocatalise heterogénea representa uma solução com elevado potencial de aplicação tecnológica a muitos setores de atividade industrial.

Nesta dissertação foram funcionalizados substratos de vidro e substratos têxteis. Os substratos têxteis utilizados foram o algodão (100%), o ácido poli-lático e a intertela. A deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi efetuada com recurso à utilização de duas técnicas diferentes, nomeadamente a técnica por *dip-coating* (imersão) no caso dos vidros, e por foudardagem no que se refere aos substratos têxteis.

As amostras foram caracterizadas através da utilização das técnicas de Microscopia Eletrónica de Varrimento, testes de molhabilidade (medição de ângulo de contacto) e espectrofotometria UV-Visível. A atividade fotocatalítica das amostras foi estudada pela avaliação da degradação de uma solução aquosa do corante Rodamina B. Para o efeito, a solução aquosa do corante Rodamina B foi sujeita à ação de radiação ultravioleta na presença de um fotocatalisador, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e a variação da sua concentração foi monitorizada ao longo do tempo através de espectrofotometria UV-Visível. A variação da concentração da solução aquosa do corante está diretamente relacionada com a eficiência e velocidade de degradação fotocatalítica das amostras.



## ABSTRACT

In recent years, new textile materials have been developed through the use of nanotechnology-based tools. These have been extensively investigated in order to be employed in various fields of science and technology. This multidisciplinary of changing surface becomes thus an essential factor in order to combine different physical and chemical properties for obtaining a multifunctional material. The development of self-cleaning textile surfaces with combined properties has a huge potential to reduce the environmental impact related pollution (caused by effluents) and its versatility of application to any geometry.

The release of untreated wastewater, mainly from textile industries and sewage in rivers and lakes cause a serious imbalance in the ecosystem. The need for versatile materials that minimize the occurrence of this type of pollution becomes almost vital to the current moment. In this context, the photocatalytic activity of nanomaterials based on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) in textile applications has been identified as a strategic vector with a high industrial impact. The use of heterogeneous photocatalysis is a solution with high potential for technological application in many sectors of industrial activity.

In this dissertation glass and textiles substrates were functionalized. Textile substrates used were cotton (100%), poly lactic acid and -intertela (polyester based). The deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles was performed with the use of two different techniques, including by dip-coating technique (immersion) in the case of windows, and padding with regard to textile substrates.

The samples were characterized by the use of electron microscopy SEM, tests of wettability (contact angle measurement) and UV-Visible spectrophotometry. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by measuring the degradation of aqueous dye Rhodamine B. For this purpose, the aqueous solution of Rhodamine B dye was subjected to the action of ultraviolet radiation in the presence of a photocatalyst, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), and the variation of their concentration was monitored over time by UV-Visible spectrophotometry. The variation of the concentration of the aqueous solution of the dye is directly related to the efficiency and speed of photocatalytic degradation of the samples.





LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

$\Delta M$  – Massa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositada

$\Delta M_{res}$  – Massa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositada após teste de adesão

(e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>) – Par elétron/lacuna

A – Absorvância

A<sub>0</sub> – Absorvância inicial

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Concentração de uma solução num determinado período de tempo, t, diferente de zero

C<sub>0</sub> – Concentração inicial

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

COOH – Grupo carboxilo

d – Tamanho de cristalite

d<sub>hkl</sub> – Distância interplanar

E<sub>g</sub> – Hiato energético

FA8D – Substrato após fotodegradação aos 8 dias

FAL – Substrato fotodegradado após etapa de lavagem

FWHM – Largura a meia altura do pico de intensidade máxima

H<sub>2</sub>O – Água

HPLC – Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência

I<sub>λ</sub> – Intensidade do pico da anatase

IC – Cromatografia Iónica

$I_r$  – Intensidade do pico do rutilo

$k$  – Taxa de fotodegradação

$\text{KOH}$  – Hidróxido de potássio

$L^*, a^*, b^*$  – Coordenadas de cor

$M_e$  – Massa espremida

$M_s$  – Massa seca

$\text{NaOH}$  – Hidróxido de sódio

$\text{OH}^-$  – Hidróxido

$P$  – Substrato têxtil padrão

$\text{PIE}$  – Ponto isoelétrico

$\text{PLA}$  – Ácido poli-lático

$\text{POA}$  – Processos oxidativos avançados

$\text{PZ}$  – Potencial Zeta

$\text{PTFE}$  – Politetrafluoretileno, comercialmente conhecido como teflon

$R$  – Refletância

$\text{RB}$  – Rodamina B

$\text{SEM/EDS}$  – Microscopia Eletrônica de Varrimento/Espectroscopia de Energias Dispersivas de Raios-X

$\text{SF}$  – Substrato funcionalizado

$t$  – Tempo de irradiação

$t_r$  – Tempo de retenção

$T_{\text{AMB}}$  – Temperatura ambiente

$\text{T.E.}$  – Taxa de espessão

$\text{TiO}_2$  – Dióxido de titânio

$U_E$  – Mobilidade eletroforética

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

$X_A$  – Fração de massa da anatase

XRD – Difração de Raios-X

ZnO – Óxido de zinco

$\gamma_{lv}$  – Tensão superficial da interface líquido/vapor

$\gamma_{sv}$  – Tensão superficial da interface sólido/vapor

$\gamma_{sl}$  – Tensão superficial da interface sólido/líquido

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\epsilon$  – Constante dielétrica

$\eta$  – Viscosidade

**Nota:** A nomenclatura atribuída a cada amostra apresentada nesta dissertação é explicitamente descrita no Anexo 1.



ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Siglas e Acrónimos .....	ix
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas .....	xxiii
CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
1.1. Geral.....	1
1.2. Principais Objetivos .....	3
1.3. Organização da Tese .....	4
CAPÍTULO 2 – Revisão da literatura .....	5
2.1. Dióxido de Titânio.....	5
2.1.1. Características e Propriedades .....	5
2.1.2. Atividade Fotocatalítica .....	6
2.2. Poluição das águas residuais.....	8
2.2.1. Geral .....	8
2.2.2. Rodamina B .....	8
2.3. Substratos.....	9
2.3.1. De vidro.....	9
2.3.2. Têxteis.....	10
2.4. Métodos de Funcionalização.....	10
2.4.1. <i>Dip-coating</i> .....	10
2.4.2. Foulardagem .....	11
CAPÍTULO 3 – Técnicas de Caracterização .....	13
3.1. Difração de Raios-X (XRD).....	13

3.2. Potencial Zeta (PZ) .....	15
3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia de Energias Dispersivas de Raios-X (SEM/EDS) .....	17
3.4. Espectrofotometria UV-Visível.....	19
3.5. Cromatografia .....	21
3.6. Coordenadas de Cor.....	24
3.7. Ângulo de Contacto .....	25
CAPÍTULO 4 – Procedimento experimental .....	27
4.1. Preparação da solução de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	27
4.2. Otimização dos parâmetros a utilizar na <i>foulard</i> .....	27
4.3. Deposição de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> em diferentes substratos.....	28
4.3.1. Deposição em substratos de vidro .....	29
4.3.2. Deposição em substratos têxteis.....	32
4.4. Fotodegradação da Rodamina B e construção do reator fotocatalítico.....	38
4.5. Lavagem dos tecidos entre procedimentos de fotodegradação.....	40
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão .....	41
5.1. Difração de Raios-X (XRD).....	41
5.2. Potencial Zeta (PZ) .....	42
5.3. Otimização dos parâmetros a utilizar na <i>foulard</i> .....	43
5.4. Rendimento de deposição de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	45
5.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia de Energias Dispersivas de Raios-X (SEM/EDS) .....	50
5.6. Espectrofotometria UV-Visível.....	60
5.7. Cromatografia .....	79
5.7.1. Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC UV-Vis).....	79
5.7.2. Cromatografia Iónica (IC) .....	84
5.7.3. Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC UV-Vis).....	87

5.8. Coordenadas de Cor.....	89
5.9. Ângulo de Contacto .....	90
CAPÍTULO 6 – Conclusões .....	95
CAPÍTULO 7 – Trabalhos futuros .....	97
CAPÍTULO 8 – Bibliografia .....	99





LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: a) anatase; b) rutilo; c) brookite. As esferas roxas e cinzentas representam o titânio (Ti) e o oxigénio (O), respetivamente [31]. ..... 5

Figura 2: Representação esquemática da foto-geração de pares eletrão/lacuna [adaptado de [29]]. ..... 6

Figura 3: Estrutura molecular da Rodamina B [22,37,39]. ..... 9

Figura 4: Equipamento utilizado na técnica de foudardagem. .... 11

Figura 5: Esquema representativo da lei de Bragg para dois planos paralelos separados pela distância,  $d_{hkl}$  [adaptado de [54]]. ..... 13

Figura 6: Representação esquemática do modo simétrico (modo  $\theta$ - $2\theta$ ) de difração de raios-X [adaptado de [56]]. ..... 14

Figura 7: Esquema representativo de um difratograma de raios-X [adaptado de [57]]. ..... 14

Figura 8: Representação esquemática do potencial zeta [adaptado de [63]]. ..... 15

Figura 9: Esquema representativo do funcionamento do equipamento de medição do potencial zeta [adaptado de [64]]. ..... 16

Figura 10: Curva PZ *vs* pH para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> medida por eletroforese [adaptado de [65]]. ..... 17

Figura 11: Representação esquemática da emissão de diferentes tipos de radiação resultantes da incidência de um feixe de eletrões na superfície de uma amostra [adaptado de [69]]. ..... 18

Figura 12: Esquema representativo do modo de funcionamento de um espectrofotómetro ótico [73]. ..... 19

Figura 13: Separação cromatográfica de uma determinada amostra nos respetivos analitos [76]. ..... 22

Figura 14: Esquema representativo do funcionamento do equipamento de medição de HPLC [76]. ..... 22

Figura 15: Representação esquemática de picos cromatográficos à medida que passam pelo detetor [76]. ..... 23

Figura 16: Representação esquemática do modelo colorimétrico CIELAB com os respetivos eixos [80]. ..... 25

Figura 17: Representação esquemática da medição de um ângulo de contacto. .... 26

Figura 18: Representação esquemática do carácter hidrofóbico e hidrofílico de uma superfície sólida [adaptado de [84]].	26
Figura 19: Materiais e equipamentos necessários para a produção na solução de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> : a) nanopartículas de TiO <sub>2</sub> (pó); b) medidor de pH <i>Hanna Instruments Hi 2211 pH/ORP Meter</i> ; c) ultrassons <i>Bandelin Sonorex Super RK 106</i> ; d) solução de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> final.	27
Figura 20: Balança <i>Sartorius BL-120 S</i> .	28
Figura 21: Substratos funcionalizados com nanopartículas de TiO <sub>2</sub> : a) vidro liso; b) vidro jateado; c) tecido 100% algodão; d) tecido PLA; e) tecido intertela.	28
Figura 22: Esquema representativo das etapas e dos métodos de funcionalização de substratos de vidro.	29
Figura 23: Material necessário para a lavagem dos vidros: a) tricloroetileno; b) benzina.	30
Figura 24: Substratos de vidro (jateados) imersos na solução de KOH.	30
Figura 25: Substratos de vidro (lisos) durante a secagem (após a etapa de imersão em KOH).	30
Figura 26: Equipamentos utilizados para a funcionalização de substratos de vidro: a) <i>dip-coating</i> ; b) forno.	32
Figura 27: Esquema representativo das etapas e dos métodos de funcionalização de substratos têxteis.	33
Figura 28: Substratos têxteis: a) 100% algodão; b) PLA.	33
Figura 29: Material necessário para efetuar a solução de limpeza: a) <i>Kieralon OLB Nova</i> ; b) <i>Bactosol</i> ; c) ácido acético.	34
Figura 30: Substratos têxteis durante o processo de lavagem nas placas de aquecimento.	35
Figura 31: Materiais necessários para a segunda etapa: a) Diadavin ANE não iónico; b) solução molhante.	35
Figura 32: Fotodegradação da solução de RB: a) das amostras 12,5 cm × 12,5 cm em regime dinâmico e estacionário onde também é possível observar a construção do reator fotocatalítico; b) das amostras 10 cm × 5 cm em regime estacionário.	40
Figura 33: Procedimento de lavagem: a) equipamento <i>F.E. Lupton Ltd, England</i> ; b) tubos de ensaio para cada substrato têxtil; c) equipamento em funcionamento.	40
Figura 34: Difratoograma de raios-X obtido para as nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .	41
Figura 35: Potencial zeta da solução de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> produzida para a funcionalização dos substratos.	42

Figura 36: Interação eletrostática entre o TiO<sub>2</sub> positivamente carregado e a Rodamina B negativamente carregada [22]. ..... 43

Figura 37: Micrografias que representam a evolução das etapas de funcionalização com ampliação de 5000× em modo de detecção por elétrons retrodifundidos: a) vidro padrão (apenas lavado); b) funcionalizado com as quatro deposições de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; c) funcionalizado com as quatro deposições de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> após teste de adesão. .... 50

Figura 38: Micrografias SEM em modo de elétrons retrodifundidos dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm padrão, funcionalizados (pelo Método 1 e Método 2) e sujeitos a fotodegradação (pelo Método 1 e Método 2) em regime estacionário com ampliação de 5000×. .... 52

Figura 39: Espectros de EDS dos vidros 12,5 cm × 12,5 cm após fotodegradação em regime estacionário: a) vidro liso funcionalizado pelo Método 1; b) vidro jateado funcionalizado pelo Método 1; c) vidro liso funcionalizado pelo Método 2; d) vidro jateado funcionalizado pelo Método 2. ... 53

Figura 40: Micrografias SEM em modo de elétrons secundários com ampliação de 10000× dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm: a) vidro liso funcionalizado pelo Método 2; b) vidro jateado funcionalizado pelo Método 1. .... 54

Figura 41: Micrografias SEM dos substratos têxteis 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizados pelo Método 1, Variável 1 (à esquerda) e pelo Método 2, Variável 1 (à direita): a) e b) ampliação 1000×; c) e d) ampliação de 5000×. .... 55

Figura 42: Espectros de EDS dos substratos têxteis 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizados pelo: a) Método 1, Variável 1; b) Método 2, Variável 1. .... 56

Figura 43: Micrografias SEM em modo de elétrons retrodifundidos dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm padrão, funcionalizados (pelo Método 1 e Método 2) e sujeitos a fotodegradação após lavagem (pelo Método 1 e Método 2) em regime dinâmico com ampliação de 1000×. .... 58

Figura 44: Espectros de EDS dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm padrão, funcionalizados pelo Método 1 e Método 2 e após fotodegradação dos tecidos lavados em regime dinâmico. .... 59

Figura 45: Micrografias SEM dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm após fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico e estacionário, apenas para o Método 2 (ampliação de 5000×). .. 60

Figura 46: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm: a) Liso funcionalizado pelo Método 1 em regime dinâmico; b) Liso funcionalizado pelo Método 1 em regime estacionário; c) Liso funcionalizado pelo Método 2 em regime dinâmico; d) Liso funcionalizado pelo Método 2 em regime estacionário; e) Jateado funcionalizado pelo Método 1

em regime dinâmico; f) Jateado funcionalizado pelo Método 1 em regime estacionário; g) Jateado funcionalizado pelo Método 2 em regime dinâmico; h) Jateado funcionalizado pelo Método 2 em regime estacionário. .... 62

Figura 47: Espectros de absorvância obtidos após fotodegradação: a) para a RB e b) para o tecido lavado com RB. .... 64

Figura 48: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 66

Figura 49: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 68

Figura 50: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 70

Figura 51: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 72

Figura 52: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a

fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 74

Figura 53: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos. .... 76

Figura 54: Gráfico de C/C<sub>0</sub> do substrato têxtil 100% algodão funcionalizado pelo Método 2 após todas as fotodegradações em regime estacionário. .... 78

Figura 55: Espectro de refletância difusa para os substratos têxteis de PLA padrão, funcionalizado pelo Método 1 e 2 e após fotodegradação dos tecidos lavados em regime dinâmico e estacionário. .... 78

Figura 56: Amostras injetadas para obter a curva de calibração. .... 80

Figura 57: Curva potencial vs tempo de retenção. .... 80

Figura 58: Cromatogramas UV-Vis dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm sujeitos a fotodegradação em regime estacionário: a) liso funcionalizado pelo Método 1; b) liso funcionalizado pelo Método 2; c) jateado funcionalizado pelo Método 1; d) jateado funcionalizado pelo Método 2. .... 82

Figura 59: Cromatogramas UV-Vis dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2 sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico. .... 84

Figura 60: Cromatogramas IC do substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 sujeito a fotodegradação em regime dinâmico. .... 85

Figura 61: Cromatogramas IC do substrato têxtil 12,5 cm × 12,5 cm DI6\_420 min com os padrões oxâmico, oxálico e acético. .... 87

Figura 62: Cromatogramas UV-Vis do substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2 sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico. .... 88

Figura 63: Esquema representativo da desidratação intramolecular do ácido oxálico. .... 89

Figura 64: Variação da coordenada de cor L\* dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm de acordo com o decorrer dos processos a que foi sujeito. .... 89

Figura 65: Ângulo de contacto obtido para os substratos de vidro de 12,5 cm × 12,5 cm apenas em regime estacionário. .... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das três fases cristalinas do dióxido de titânio [27,28,32,33]. ..... 5

Tabela 2: Etapas utilizadas para a funcionalização de substratos de vidro pelo Método 1 e pelo Método 2..... 31

Tabela 3: Parâmetros otimizados para utilizar na *foulard* segundo o tipo de substrato e sua dimensão. .... 34

Tabela 4: Diferentes etapas utilizadas pela Variável 1 e pela Variável 2 do Método 1..... 36

Tabela 5: Diferentes etapas utilizadas pela Variável 1 e pela Variável 2 do Método 2..... 37

Tabela 6: Otimização dos parâmetros a aplicar na *foulard* para o tecido intertela com dimensões 12,5 cm × 12,5 cm. .... 44

Tabela 7: Parâmetros otimizados (pressão e número de voltas) para a funcionalização de substratos têxteis por foulardagem..... 45

Tabela 8: Massa depositada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para cada substrato de vidro pelo Método 1 e 2. .... 46

Tabela 9: Cálculo da quantidade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que permanecem no vidro após o teste de adesão. .... 47

Tabela 10: Massa depositada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para cada substrato têxtil com 10 cm × 5 cm pelo Método 1 e 2..... 47

Tabela 11: Massa depositada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para cada substrato têxtil com 12,5 cm × 12,5 cm pelo Método 1 e 2. .... 49

Tabela 12: Eficiência fotocatalítica dos substratos de vidro calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. .... 63

Tabela 13: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 10 cm × 5 cm após fotodegradação em regime estacionário. .... 64

Tabela 14: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. .... 67

Tabela 15: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. .... 69

Tabela 16: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. .... 71



Tabela 17: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. ....	73
Tabela 18: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. ....	75
Tabela 19: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância. ....	77
Tabela 20: Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar HPLC UV-Vis. ....	79
Tabela 21: Dados necessários para a construção da curva de calibração e respetiva curva de calibração.....	81
Tabela 22: Amostras analisadas por HPLC UV-Vis com a coluna de fase reversa. ....	81
Tabela 23: Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar cromatografia iónica. ....	85
Tabela 24: Padrões escolhidos para identificar os possíveis compostos presentes nas amostras. ....	86
Tabela 25: Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar HPLC UV-Vis. ....	87
Tabela 26: Ângulo de contacto obtido para os substratos de têxteis de 12,5 cm × 12,5 cm apenas em regime dinâmico. ....	92

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1. Geral

O aumento do crescimento populacional e da atividade industrial cada vez mais exigente relativamente à qualidade dos produtos são os principais fatores que têm promovido o aumento da poluição ambiental. De facto, nas últimas décadas, a poluição ambiental está a colocar em questão a sobrevivência de vida na Terra [1–3].

A água constitui uma das substâncias mais essenciais para a existência de vida na Terra [4]. A sua importância depende-se quando se observa que 70% do planeta Terra é constituído por água e, principalmente, que o corpo humano necessita de cerca de 60% de água para poder viver [5–8]. Porém, da quantidade de água disponível em todo o planeta, 97,5% não é própria para consumo, uma vez que os problemas ambientais nos ecossistemas aquosos têm aumentado de forma alarmante nos últimos anos [2,7].

De entre todos os fenómenos que originam poluição, a libertação de águas residuais contaminadas e oriundas dos diferentes segmentos sociais é uma das principais causas. Uma importante fonte de contaminação de água consiste na eliminação de poluentes orgânicos recalcitrantes, como corantes orgânicos, pesticidas e antibióticos, que afetam seriamente a qualidade dos recursos hídricos e da saúde humana [4,9]. Os corantes, que são uma classe abundante de compostos orgânicos coloridos, são encontrados nas águas residuais devido ao seu enorme volume de produção industrial, biodegradação lenta e toxicidade [4,10].

As águas residuais provenientes da indústria têxtil são consideradas uma das principais causas de poluição aquática, uma vez que este setor é responsável por produzir grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e forte coloração [9,11,12]. É estimado que 1 – 20% da produção mundial total de corantes é perdida durante os processos de síntese e coloração [9,13]. A Rodamina B (RB) representa um dos mais importantes corantes que são extensivamente utilizados nas indústrias têxteis devido à sua elevada estabilidade. A sua libertação para o meio ambiente não é apenas perigosa para a vida aquática como, em muitos casos, é carcinogénica e mutagénica para humanos e animais. Deste modo, a decomposição destes corantes orgânicos tem um significado importante para a purificação e conservação da água [1,4,14]. No entanto, o método a ser empregue na remoção de corantes deverá ser um método simples (fácil de manter as condições experimentais), eficiente, amigo do ambiente, fácil de ser aplicado e também de baixo custo (que é uma necessidade da indústria) [14,15].

Algumas tecnologias tradicionais eficientes têm sido empregues com o objetivo de remover, degradar ou imobilizar corantes orgânicos provenientes das indústrias têxteis. Estas tecnologias incluem métodos biológicos, físicos e químicos que são limitados por causa da baixa eficiência de degradação, consumo químico e criação de poluição secundária [1,9,12,14]. Para além disso, estas técnicas não são destrutivas e apenas transformam compostos orgânicos de uma fase para a outra [9,10]. Atualmente, e de forma a contornar os inconvenientes referidos, novos trabalhos científicos têm sido desenvolvidos afim de integrar os processos oxidativos avançados (POA) como uma alternativa às tecnologias tradicionais. Estes processos baseiam-se na geração de espécies muito reativas (radical hidroxilo) para oxidar de forma rápida e não seletiva uma vasta gama de poluentes orgânicos [9,10,12,13]. Um destes processos, considerado muito promissor, designa-se por fotocatalise heterogénea que, combinando uma fonte de luz ultravioleta (UV) e um semicondutor, permite a degradação de poluentes provenientes das águas residuais das indústrias têxteis em água (H<sub>2</sub>O) e/ou dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [10,12,13,16]. A utilização de materiais semicondutores torna o processo mais barato além de que estes materiais permitirem a fácil mineralização de vários compostos orgânicos sem qualquer tipo de aditivo [13]. No passado, muitos eram os semicondutores utilizados na oxidação fotocatalítica de contaminantes ambientais aquosos. De entre eles, é possível destacar o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de tungsténio (WO<sub>3</sub>), o óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), o óxido de zircónia (ZrO<sub>2</sub>), o sulfureto de cádmio (CdS), entre outros [13,17]. Porém, a oxidação fotocatalítica promovida pelo TiO<sub>2</sub> é a que revela maior importância, uma vez que este material tem uma elevada atividade fotocatalítica, apresenta baixo custo no mercado, tem elevada estabilidade química, é abundante e não é tóxico [13,17,18].

Atendendo à extensa atividade científica que foi desenvolvida ao longo dos últimos anos, verificou-se que a utilização de TiO<sub>2</sub> à nanoescala torna-se incontornável devido às melhorias no desempenho das propriedades fotocatalíticas [19,20]. No entanto, a libertação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no meio ambiente conduz a impactos potenciais negativos para a saúde humana e dos ecossistemas. Por outro lado, a introdução de etapas de separação ou de recuperação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, muitas vezes necessárias quando se utilizam determinados processos biológicos, torna qualquer método mais caro [4,10,13,21]. Por isso, é fundamental que se opte por uma estratégia que vise a imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em diferentes materiais afim de evitar a deficiência anteriormente referida. Diversas tentativas têm sido feitas para imobilizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em vários suportes incluindo o vidro, aço inoxidável, alumina, carvão

ativado, superfícies de cimento, telhas, zeolites e sílica gel por diferentes técnicas de revestimento [4,10,13,21,22]. Atualmente, os substratos têxteis têm sido empregues em diversas áreas tecnológicas recorrendo à nanotecnologia devido à sua enorme flexibilidade. Recentemente, filmes finos de TiO<sub>2</sub> têm sido investigados como potenciais agentes fotocatalisadores mas, atendendo à dificuldade em poderem ser recuperados a partir da mistura de reação, não são uma opção muito rentável. A maior desvantagem da aplicação de filmes de TiO<sub>2</sub> é a sua reduzida atividade fotocatalítica comparada com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, devido à sua menor área superficial [16].

### 1.2. Principais Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado traduz-se no estudo da degradação de corantes através de substratos de vidro e substratos têxteis funcionalizados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. As nanopartículas desempenham um papel fundamental por permitirem reações de fotocatalise responsáveis pela degradação de corantes oriundos de efluentes residuais das indústrias têxteis. Afim de concretizar esta objetivo principal, foi necessário contemplar a realização de sub-tarefas com igual importância, nomeadamente:

1. Preparação de uma solução aquosa contendo nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para posterior deposição em diferentes substratos (vidro e têxteis) e sua caracterização recorrendo à técnica de potencial zeta (PZ);
2. Deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por *dip-coating* e foudardagem sobre os diferentes substratos (vidros e têxteis, respetivamente);
3. Construção de um reator fotocatalítico que, recorrendo ao auxílio de luz UV, promove a fotodegradação de corantes provenientes de águas residuais da indústria têxtil;
4. Tratamento da solução aquosa do corante através do contacto com os substratos anteriormente produzidos, com recurso a iluminação UV, recorrendo ao reator fotocatalítico;
5. Avaliação da eficiência do processo de degradação fotocatalítica da solução aquosa do corante, através da utilização de espectrofotometria UV-Visível e cromatografia;
6. Caracterização dos diferentes substratos visando a avaliação da sua morfologia, estrutura cristalográfica, molhabilidade, entre outros, com recurso a técnicas de caracterização como SEM/EDS, XRD e ângulo de contacto.

### 1.3. Organização da Tese

A presente dissertação está estruturada em sete capítulos, abordando cada um deles assuntos distintos.

No capítulo 1 faz-se uma breve introdução teórica que se dedica a uma visão geral do tema em análise, enfatizando a motivação científica para a realização deste trabalho, bem como à descrição dos objetivos desta dissertação e da maneira como está organizado este documento.

No capítulo 2 apresenta-se a revisão da literatura que suporta este estudo científico, abordando nomeadamente o conceito de fotocatalise através de um fotocatalisador responsável pela degradação de um corante. Abordam-se, da mesma forma, os substratos onde será depositado o fotocatalisador, bem como as técnicas de deposição utilizadas.

No capítulo três faz-se uma breve descrição dos princípios teóricos das técnicas de caracterização empregues ao longo deste trabalho, centrando-se fundamentalmente nas técnicas de difração de raio-X (XRD), de potencial zeta (PZ), de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), de espectrofotometria UV-Visível, de cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC), de coordenadas de cor e de ângulo de contacto.

O quarto capítulo, denominado “Procedimento Experimental”, destina-se à descrição de todas as metodologias empregues ao longo da realização deste trabalho.

No capítulo cinco apresentam-se os resultados obtidos de modo experimental e procede-se à discussão dos mesmos de forma sucinta.

No capítulo 6 apresentam-se as principais conclusões retiradas com base no capítulo anterior, bem como as contribuições práticas deste projeto de investigação.

Por último, no capítulo sete apresentam-se as perspetivas de trabalho futuro, de forma a complementar esta investigação.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Dióxido de Titânio

2.1.1. Características e Propriedades

O  $\text{TiO}_2$  é um material semiconductor que pode ser utilizado em diversas aplicações, tais como, pigmentos, cosméticos, células solares e sistemas de autolimpeza [23,24]. Este é um material muito promissor devido à sua elevada atividade fotocatalítica, estabilidade química em meio aquoso, disponibilidade, baixo custo e não toxicidade [12,13,17,18]. O  $\text{TiO}_2$  apresenta três diferentes estruturas cristalinas, nomeadamente, a anatase, o rutilo e a brookite [18,25,26]. Ambas as fases cristalinas, anatase e rutilo, do  $\text{TiO}_2$  possuem uma estrutura tetragonal [27,28] mas apresentam hiatos de energia diferentes, 3,2 eV [18,29] e 3,0 eV [18,30], respetivamente. A fase cristalina brookite apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica (ver Figura 1 e Tabela 1).

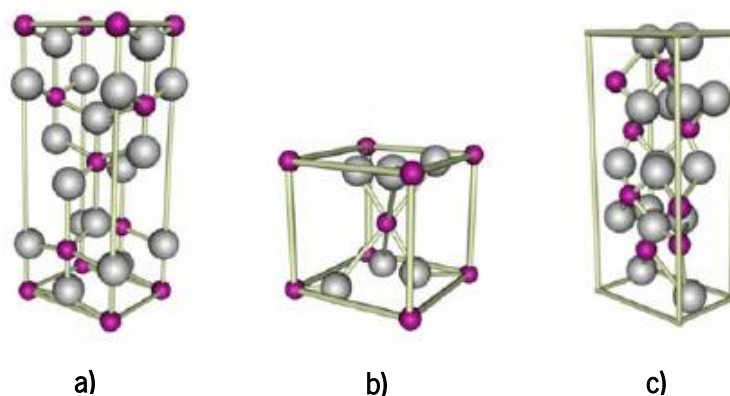


Figura 1: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: a) anatase; b) rutilo; c) brookite. As esferas roxas e cinzentas representam o titânio (Ti) e o oxigénio (O), respetivamente [31].

Tabela 1: Características das três fases cristalinas do dióxido de titânio [27,28,32,33].

	Anatase	Rutilo	Brookite
Estrutura cristalina	Tetragonal de corpo centrado	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede	a = b = 3,733 Å c = 9,370 Å	a = b = 4,854 Å c = 2,953 Å	a = 5,436 Å b = 9,166 Å c = 5,135 Å
Hiato de energia	3,2 eV	3,0 eV	-

### 2.1.2. Atividade Fotocatalítica

O TiO<sub>2</sub>, como semicondutor, possui uma estrutura eletrônica que é constituída por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton com energia igual ou superior ao hiato energético (E<sub>g</sub>) do TiO<sub>2</sub> atinge a sua superfície, um elétron é fotoexcitado de um nível de energia inferior (BV) para um nível de energia superior, a banda de condução. Isto gera uma lacuna na BV e, assim, é originado um par elétron/lacuna (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>) (ver Figura 2). Uma determinada quantidade destes pares difunde-se até à superfície do catalisador e aí permanecem. Criam-se então as condições necessárias para estes pares participarem nas reações redox, onde os elétrons reduzem moléculas recetoras e as lacunas oxidam espécies dadoras [17,21].

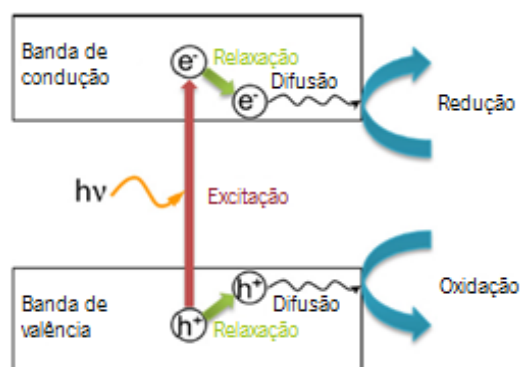
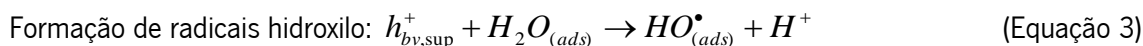
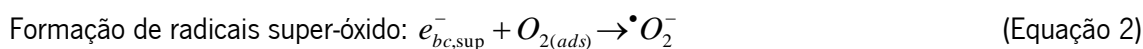
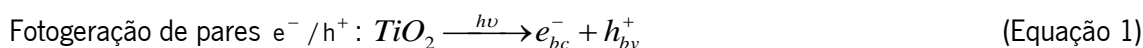


Figura 2: Representação esquemática da fotogeração de pares elétron/lacuna [adaptado de [29]].

Todo este mecanismo de fotocatalise usando TiO<sub>2</sub> sob radiação da luz UV com comprimento de onda inferior a 385 nm, pode ser descrito pelas seguintes equações [17]:



Depois da formação destes radicais livres pode ocorrer a fotodegradação de compostos orgânicos obtendo-se, como produtos de reação CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [17]:



A eficiência de fotodegradação de compostos orgânicos depende de diferentes fatores, tais como:

1. a recombinação de pares  $e^-/h^+$ : a rápida recombinação de pares  $e^-/h^+$  torna a fotocatalise menos eficiente uma vez que o tempo de vida desses pares é reduzido [13,17]. Para aumentar o tempo de vida dos pares  $e^-/h^+$ , uma das soluções possíveis, pode ser a utilização de partículas de menores dimensões (nanopartículas) [17] na medida em que a taxa de decomposição de corantes aumenta com o aumento da área superficial [34].
2. a concentração do catalisador: alguns autores [9] demonstraram que o aumento da concentração do catalisador aumenta a eficiência fotocatalítica até um determinado ponto ótimo. A partir deste ponto o aumento da concentração do catalisador não altera significativamente a eficiência fotocatalítica, como pode também provocar o decréscimo da mesma;
3. a concentração inicial do corante: o aumento da concentração do corante provoca uma diminuição da eficiência fotocatalítica uma vez que a quantidade de moléculas de corante adsorvidas na superfície do catalisador é superior. Como consequência, poucos fotões alcançam a superfície do catalisador resultando numa diminuição do número de espécies fotocatalíticas ativas [4,9];
4. a afinidade destes compostos com a superfície do catalisador, ou seja, do pH: quanto maior for a afinidade do corante com o  $\text{TiO}_2$ , maior é a taxa de fotodecomposição de corantes [13]. A utilização de um valor de pH ótimo depende do estado de ionização da superfície do catalisador [9];
5. o caudal do fotoreator: o caudal afeta a eficiência fotocatalítica alterando a transferência de massa convectiva e o tempo de contacto da superfície do catalisador com as moléculas do corante no fotoreator. O efeito de adsorção do corante às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é esperado para que a fotodegradação ocorra. Se o caudal for reduzido, verifica-se que o substrato têxtil não é devidamente molhado pelo que a eficiência fotocatalítica diminui. Quando o caudal é elevado, o tempo de contacto entre as moléculas do corante e a superfície do catalisador diminui provocando uma redução da eficiência fotocatalítica [4].



## **2.2. Poluição das águas residuais**

### **2.2.1. Geral**

A indústria têxtil é um tipo de indústria que necessita de um recurso muito precioso para a vida e a biodiversidade, a água. Estes tipos de indústria, nomeadamente a indústria das tinturarias, localizam-se em áreas onde o abastecimento de água natural é suficientemente puro e abundante. Este tipo de indústria é também dos mais poluentes, porque aplica corantes a substratos têxteis, especialmente produtos químicos e aditivos de acabamento, a partir de banhos de água [35].

As águas residuais resultantes das tinturarias são geralmente poluídas com produtos orgânicos recalcitrantes ou perigosos, como corantes, surfatantes, metais e sais, supondo-se que 2% do corante produzido é descarregado diretamente no efluente aquoso, e cerca de 10% é subsequentemente perdido durante o processo de coloração têxtil. Os corantes causam uma série de problemas no meio ambiente. Eles podem permanecer no ambiente durante um período prolongado de tempo, por causa da alta estabilidade à temperatura e à radiação. Muitos corantes e seus produtos de degradação são cancerígenos, mutagénicos e/ou tóxicos para a vida. Não obstante da poluição previamente abordada, este tipo de efluentes causa um enorme impacto visual tornando-se necessária uma via de tratamento de efluentes com forte coloração de forma a reduzir o seu impacto visual como o impacto no meio ambiente [35,36].

### **2.2.2. Rodamina B**

Os corantes são moléculas que possuem dois componentes principais: o cromóforo responsável pela cor e o grupo funcional que liga o corante com a fibra. Eles possuem como principais características: estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem, tanto inicialmente quanto após uso prolongado [35].

Entre todos os corantes orgânicos, a Rodamina B (RB) é um dos corantes mais antigos e mais utilizados [4,14,37] cuja coloração é vermelha fluorescente [38]. Esta apresenta uma massa molecular de 479,01 g/mol e a sua fórmula química é C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A estrutura molecular deste corante é apresentada na Figura 3 [4,9].

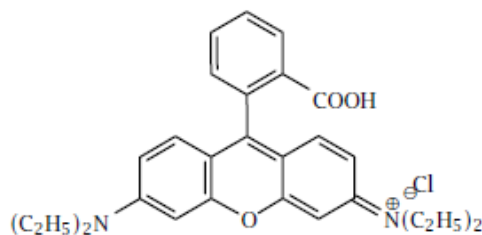


Figura 3: Estrutura molecular da Rodamina B [22,37,39].

A RB é amplamente utilizada em cosméticos, alimentos, produtos farmacêuticos, coloração de papel, corante laser e também nas indústrias têxteis e de plástico [4,14,37] devido à sua elevada estabilidade [9,14,15]. No entanto, este corante sintético é tóxico, apresenta carácter mutagénico e carcinogénico [37,40] e a sua libertação para o meio ambiente, nomeadamente em águas residuais, provoca sérios problemas para os ecossistemas e para a vida humana [4,14]. A remoção da RB do meio ambiente torna-se, assim, num desafio promissor utilizando processos simples e de baixo custo.

A degradação da RB ocorre através de dois mecanismos fundamentais: adsorção e fotocatalise. A adsorção será mais eficiente quando a afinidade (valor do pH) entre o substrato funcionalizado e as moléculas de corante apresentarem carga superficial oposta. O processo de fotocatalise é mais eficiente quanto maior for o número disponível de espécies fotocatalíticas ativas. Uma forma de analisar se a degradação da RB é eficiente, consiste na observação do deslocamento dos picos máximos (deslocamento hipsocrómico) dos espectros de absorvância [22,41].

## 2.3. Substratos

### 2.3.1. De vidro

O vidro é um material cerâmico produzido a partir de materiais inorgânicos a elevadas temperaturas. Este é distinguido dos outros cerâmicos pelo facto dos seus constituintes após a fusão serem arrefecidos para um estado rígido sem que ocorra cristalização (formando então uma estrutura amorfa) [42].

O vidro utilizado neste estudo é do tipo borossilicato que é caracterizado por ter um baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência ao choque térmico e estabilidade química. Este vidro é constituído por 80,5% de sílica (SiO<sub>2</sub>), 3,8% de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), 0,4% de óxido de

potássio (K<sub>2</sub>O), 12,9% de óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 2,2 % de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Durante a fusão do vidro verifica-se a fácil volatilização do óxido de boro [42].

### **2.3.2. Têxteis**

Atualmente, os materiais têxteis têm sido aplicados nos mais diversos mercados industriais, com aplicações cada vez mais sofisticadas devido à sua grande flexibilidade. Algumas destas aplicações passam por equipamento militar e de combate, equipamento de desporto, engenharia de tecidos, roupas de controlo climático, etc. [43]. Neste campo de aplicações, a nanotecnologia é um fator determinante, uma vez que esta tem introduzido valor nos materiais têxteis convencionais [44,45]. Em suma, um substrato têxtil pode, atualmente, adquirir propriedades elétricas, antibacterianas, fotocatalíticas, entre outras, sem comprometer o tecido original [46].

As fibras do substrato têxtil 100% algodão crescem na vagem da semente das plantas de algodoeiro cultivadas em climas quentes e são classificadas por fibras naturais de origem vegetal [34,41]. O algodão é celulose quase pura e é a fibra mais utilizada devido à sua grande versatilidade, disponibilidade e baixo custo. O algodão é uma fibra relativamente rígida, tem características excelentes de calor, e as suas propriedades físicas permanecem inalteradas por aquecimento a 120°C por períodos moderados. A resistência do algodão para produtos químicos domésticos comuns, luz solar e calor faz com que seja durável na maioria das aplicações têxteis [41].

As fibras dos substratos têxteis de ácido poli-lático (PLA) e intertela são constituídos por poliésteres sendo, por isso, classificadas por fibras químicas de polímeros sintéticos orgânicos [34,41].

## **2.4. Métodos de Funcionalização**

### **2.4.1. *Dip-coating***

Os filmes são sistemas extremamente importantes que são utilizados em diversos domínios de aplicação, uma vez que eles trazem uma função adicional para a superfície de qualquer tipo de material. Dos diferentes métodos disponíveis para a deposição líquida de revestimentos, a técnica de *dip-coating* é muito mais importante devido ao simples e fácil modo de operar. Esta técnica é também ideal para preparar finas camadas a partir de soluções químicas,

uma vez que é um processo de baixo custo e livre de resíduos, que oferece um bom controlo sobre a espessura [47,48].

Através da técnica de *dip-coating*, o substrato é sucessivamente mergulhado numa solução que contém o composto em estudo para efetuar o revestimento desejado. A imersão do substrato na solução tem de ocorrer a uma velocidade constante. Contudo, este processo de produção de filmes é facilmente afetado por diversos fatores tais como a temperatura da solução, a viscosidade, a densidade, as tensões superficiais, a natureza do substrato e o tempo de imersão [47,48].

#### 2.4.2. Foulardagem

A técnica de foulardagem é uma técnica de impregnação onde os substratos têxteis são imersos numa solução e, em seguida, espremidos. É um processo semi-contínuo que promove a adesão, a uniformização e a fixação da solução de nanopartículas ao longo da largura e do comprimento dos tecidos [49,50]. O equipamento utilizado designa-se por *foulard* e é constituído por rolos espremedores sobrepostos revestidos por borracha (ver Figura 4). O substrato têxtil, quando colocado entre os rolos, é sujeito à ação de forças compressivas de modo a garantir que o excesso de solução contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  seja eliminado. Deste modo, a quantidade de solução em substratos têxteis é controlada. Este processo é efetuado à temperatura ambiente ( $T_{AMB}$ ), sendo possível ajustar facilmente a pressão de aperto e o número de passagens [50].



Figura 4: Equipamento utilizado na técnica de foulardagem.

Um parâmetro muito importante a ter em consideração quando se utiliza esta técnica de impregnação refere-se à taxa de espressão (T.E.) expressa em percentagem [50]:

$$\%T.E. = \frac{\text{massa do tecido espremido } (M_e) - \text{massa do tecido seco } (M_s)}{\text{massa do tecido seco } (M_s)} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

A T.E. é influenciada não só pela pressão aplicada, mas também pelo substrato têxtil (textura e composição), pela solução de impregnação (temperatura e composição), pelo próprio equipamento (diâmetro dos rolos e dureza do seu revestimento, velocidade de rotação dos rolos), entre outras. É essencial que a T.E. se mantenha constante ao longo do tempo e também a toda a largura do tecido, para assegurar a uniformização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por todo o tecido [50]. Para o trabalho estipulado, pretende-se uma T.E. que deverá estar compreendida no intervalo de 70 – 85%.

### CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X (XRD) baseia-se na interação de ondas eletromagnéticas (raios-X) com os planos atômicos de sólidos cristalinos uma vez que a distância entre planos cristalográficos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X (0,1 – 10 Å). Esta técnica permite identificar as fases cristalográficas das partículas presentes nos substratos, bem como, a determinação da quantidade de fase cristalina e cálculo do tamanho de cristalite (d) [51].

Quando um feixe de raios-X monocromático incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d_{hkl}$ , esse feixe é refletido pelos átomos dos diferentes planos cristalográficos. Parte da radiação incidente com ângulo de incidência  $\theta$  é refletida pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura e é refletida pelos restantes planos dos átomos interiores. Os trajetos percorridos pelos raios refletidos pelos planos dos átomos interiores são superiores aos dos planos dos átomos exteriores (ver Figura 5). Se a diferença de trajeto entre os raios difratados ( $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ ) for um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente haverá interferência construtiva, verificando-se a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{(Equação 6)}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente (CuK $\alpha$  com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e  $\theta$  é o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano de difração [51–53].

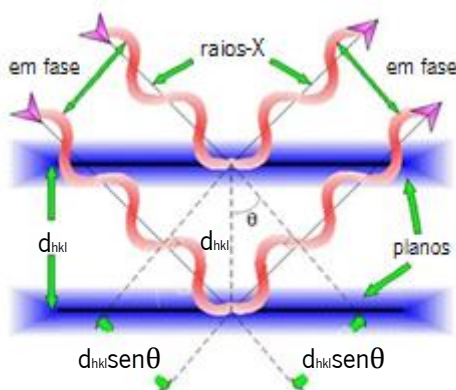


Figura 5: Esquema representativo da lei de Bragg para dois planos paralelos separados pela distância,  $d_{hkl}$  [adaptado de [54]].

Existem dois modos experimentais de efetuar XRD: o modo simétrico e o modo assimétrico. Para o modo simétrico (modo  $\theta$ - $2\theta$ ), o ângulo de incidência  $\alpha$  é posicionado em simultâneo para valores de  $\theta$ , sendo o posicionamento do detetor sincronizado na direção de difração  $2\theta$  onde se regista a intensidade difratada tal como se pode ver na Figura 6. O modo

assimétrico permite colmatar a grande limitação do modo simétrico (informação obtida apenas para os planos cristalográficos paralelos à superfície) analisando grãos não orientados relativamente à superfície da amostra. Neste caso, a incidência dos raios-X são fixos num ângulo  $\alpha$  efetuando-se um varrimento com o detetor em  $\alpha-2\theta$  [53,55].

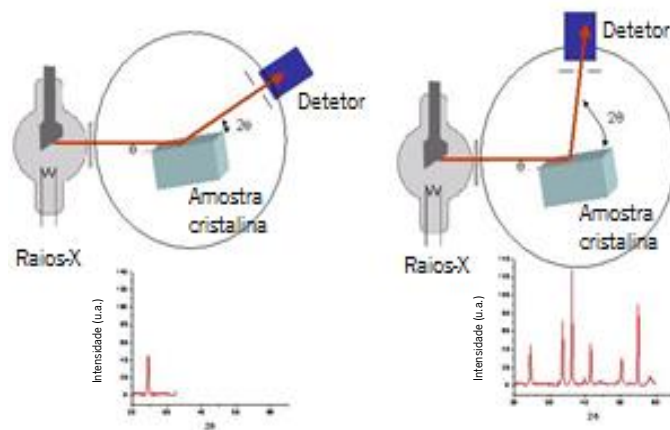


Figura 6: Representação esquemática do modo simétrico (modo  $\theta-2\theta$ ) de difração de raios-X [adaptado de [56]].

Deste modo, a informação obtida por XRD apresenta-se sob a forma de uma sequência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras, entre outras. A esta série de picos denomina-se, normalmente, difratograma de raios-X (Figura 7) [51,53].

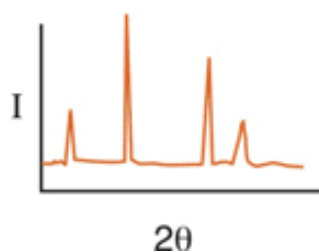


Figura 7: Esquema representativo de um difratograma de raios-X [adaptado de [57]].

Através de um difratograma deste género é possível calcular o tamanho de cristalite ( $d$ ) com recurso à equação de *Scherrer*:

$$d = \frac{0,9 \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad \text{(Equação 7)}$$

onde FWHM representa a largura a meia altura do pico de intensidade máxima e  $\theta$  é o ângulo de *Bragg* [51].

O equipamento utilizado no âmbito desta dissertação para caracterizar as fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> foi o difratómetro de raios-X *Bruker D8 Discover*, do SEMAT da Universidade do Minho. A análise foi realizada com um feixe de incidência simétrica ( $\theta-2\theta$ ), efetuando um varrimento de

$2\theta = 20^\circ$  a  $70^\circ$  com uma velocidade de análise de  $0,02^\circ/\text{s}$  e comprimento de onda  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ .

### 3.2. Potencial Zeta (PZ)

O potencial zeta (PZ) é uma medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática entre as partículas e é um parâmetro fundamental que se sabe que afeta a estabilidade de uma suspensão. A sua medição proporciona informação detalhada sobre as causas de dispersão, agregação ou floculação e pode ser aplicada para melhorar a formulação das suspensões [20,58–60].

Uma partícula dispersa num líquido será neutralizada por uma camada adjacente contendo um excesso de iões de carga oposta à da superfície (contra-iões). A região até onde estas cargas demonstram a sua influência é denominada de dupla camada elétrica que é constituída por duas zonas distintas. A zona mais próxima da superfície da partícula, que é normalmente considerada imóvel uma vez que os iões se encontram fortemente ligados, é denominada de camada de *Stern*. A zona mais externa, que permite a difusão de iões de acordo com a influência de forças elétricas e térmicas num movimento aleatório, designada de camada difusa. Algures nesta camada existe uma superfície hidrodinâmica de corte ou plano de deslizamento cujo potencial corresponde ao potencial zeta [60–62]. Todo este fenómeno é apresentado na Figura 8.

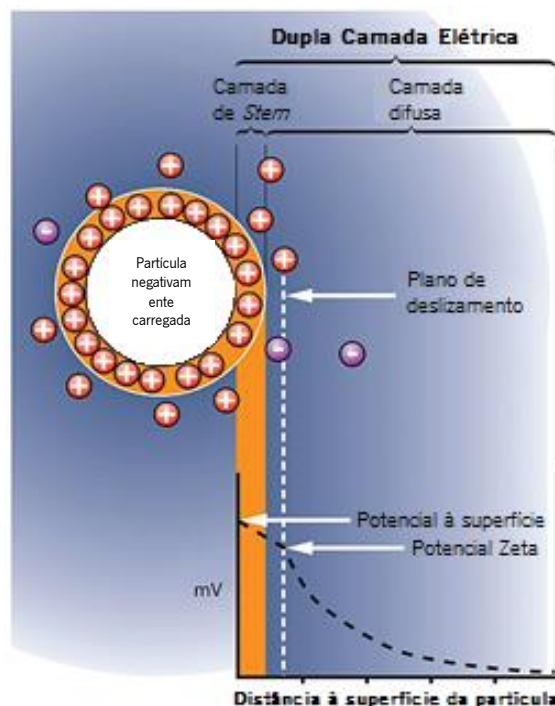


Figura 8: Representação esquemática do potencial zeta [adaptado de [63]].



Se todas as partículas na suspensão possuem uma carga muito positiva ou muito negativa, elas repelem-se umas às outras e, assim, a suspensão será estável sem tendência para a floculação. Porém, se as partículas possuírem um valor de PZ muito baixo, a tendência para a floculação aumenta. Uma suspensão é considerada estável quando o PZ apresenta um valor, em módulo, superior a 30 mV [20,60,61].

Um sistema de medição do PZ (Figura 9) é constituído por um laser, uma célula de amostra, um detetor, um processador de sinal digital e um computador. O laser é usado para fornecer uma fonte de luz para iluminar as partículas no interior da célula de amostra. Esta fonte de luz é dividida para proporcionar um feixe incidente e um feixe de referência. O feixe de luz incidente segue para a célula de amostra onde é aplicado um campo elétrico para que as partículas se desloquem. O feixe de luz incidente, ao atravessar as partículas em movimento, passa a oscilar com uma frequência proporcional à velocidade das partículas. Este feixe de luz resultante e o feixe de referência são, então, capturados pelo detetor que está posicionado a 13° em relação à célula de amostra [60].

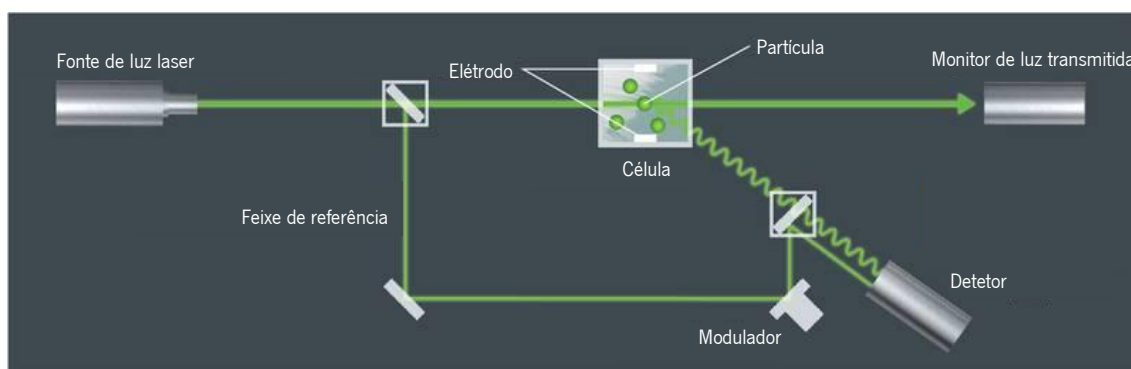


Figura 9: Esquema representativo do funcionamento do equipamento de medição do potencial zeta [adaptado de [64]].

A informação capturada pelo detetor é transmitida ao processador de sinal digital e este, reencaminha os dados para o computador. O computador, equipado com um *software* específico, é responsável por produzir um espectro que permite calcular a mobilidade eletroforética (isto é, a direção e a velocidade das partículas no campo elétrico). A mobilidade eletroforética ( $U_E$ ) é representada pela equação de *Henry* [20,59–61]:

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot PZ \cdot f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{(Equação 8)}$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $f(\kappa a)$  é a função de Henry e  $\eta$  é a viscosidade do meio. A função de Henry tem o valor de 1,5 (aproximação de *Smoluchowski*) ou 1,0 (aproximação de *Huckel*) se o meio possui uma concentração de eletrólito moderada ou se o meio é um solvente

não polar, respetivamente [20,59–61]. Deste modo, uma vez conhecido o valor da  $U_E$ , torna-se possível determinar o valor de PZ.

O pH é um importante fator que afeta fortemente as propriedades superficiais de qualquer semicondutor numa dispersão aquosa. Por conseguinte, o potencial zeta é normalmente representado por uma curva PZ vs pH que permite obter o valor do ponto isoelétrico (PIE). Este ponto é definido como o valor de pH para o qual o PZ é nulo e para o qual a suspensão se apresenta muito instável. Tendo-se o conhecimento do valor do PIE, é espetável que as partículas possuam carga elétrica positiva quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PIE}}$  e que apresentem carga elétrica negativa quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$ , originando uma curva PZ vs pH como a ilustrada na Figura 10 [20,61].

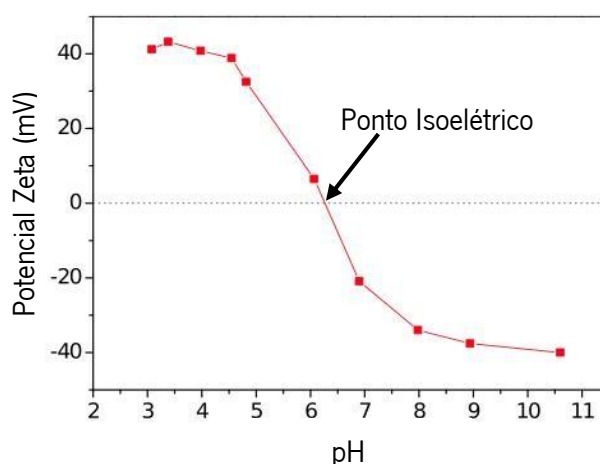


Figura 10: Curva PZ vs pH para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  medida por eletroforese [adaptado de [65]].

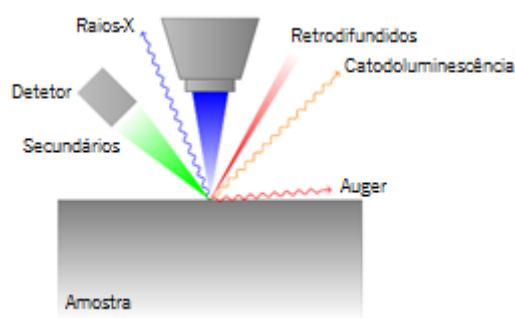
No âmbito do trabalho desenvolvido para esta tese, o equipamento utilizado foi o *Zetasizer NS 2007 da Malvern Instruments, UK* do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, que analisou as amostras da solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com valor de pH entre 2 e 10.

### 3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia de Energias Dispersivas de Raios-X (SEM/EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) fundamenta-se na interação de eletrões com uma amostra para produzir vários sinais que podem ser detetados e que contêm informação relativamente à topografia da superfície da amostra e sua composição. A técnica de caracterização SEM faculta informações sobre a morfologia, a espessura

das camadas depositadas sobre os vidros e a análise semi-qualitativa das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , bem como, possibilita a determinação do tamanho e dispersão das partículas [66,67].

A incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra resulta na emissão de diferentes tipos de radiação, como por exemplo, elétrons Auger, fótons de raios-X, elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, etc (ver Figura 11). Estes sinais são medidos com detetores específicos para cada tipo de radiação emitida. Os elétrons secundários têm origem na interação entre os elétrons incidentes e as orbitais dos átomos constituintes da amostra permitindo obter informação relevante sobre a topografia da amostra em análise enquanto os elétrons retrodifundidos permitem a distinção de regiões de átomos leves e pesados porque são mais sensíveis ao número atômico dos elementos constituintes da amostra. A técnica de EDS (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) que permite obter uma análise semi-quantitativa ou qualitativa da composição química utiliza raios-X emitidos pelo bombardeamento dos elétrons na superfície da amostra [66–68].



**Figura 11:** Representação esquemática da emissão de diferentes tipos de radiação resultantes da incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra [adaptado de [69]].

Para que as amostras possam ser caracterizadas por SEM é necessário garantir que tenham boa condutividade elétrica superficial, sejam capazes de suportar a ação do vácuo e deterem estabilidade física e química. Quando uma amostra não é condutora, então é necessário previamente revesti-la com uma camada muito fina de ouro ou carbono para assegurar que a sua condutividade seja suficiente e para evitar a acumulação de carga elétrica devido ao bombardeamento eletrônico [70].

Neste contexto os equipamentos usados foram *NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)*; *EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)* do SEMAT da Universidade do Minho para caracterização dos tecidos 10 cm × 5 cm e *FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M* do CEMUP do Centro de Materiais da Universidade do Porto para a caracterização dos vidros e dos tecidos 12,5 cm × 12,5 cm. Deste modo, as amostras sujeitas a este tipo de técnica de caracterização, foram previamente

selecionadas, cortadas com dimensões apropriadas ao porta-substratos do equipamento e fixadas ao mesmo com recurso a cola de carbono. Para se alcançar uma melhor resolução das medições efetuadas, foi necessário efetuar o recobrimento das amostras com ouro-paládio. No caso das amostras de vidro, estas foram cortadas imediatamente antes da análise, de forma a obter uma fratura fresca de modo a se assegurar uma análise fidedigna em secção de corte.

### 3.4. Espectrofotometria UV-Visível

A espectroscopia UV-Visível possibilita a medida da interação da luz com os vários materiais quantificando a luz refletida, absorvida e/ou transmitida [71,72]. A medição da luz absorvida permite a avaliação da eficiência e velocidade de fotodegradação das amostras com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Para melhor se entender a alteração da cor de uma amostra são necessárias medições precisas de absorção da luz em diferentes comprimentos de onda (parte ultravioleta e visível do espectro eletromagnético). Os espectrofotômetros óticos permitem que estas medições sejam realizadas com facilidade. Um espectrofotómetro é constituído por lâmpadas, pelo monocromador, por detetores e por um sistema de aquisição dos dados, como pode ser observado através da Figura 12 [71,72].

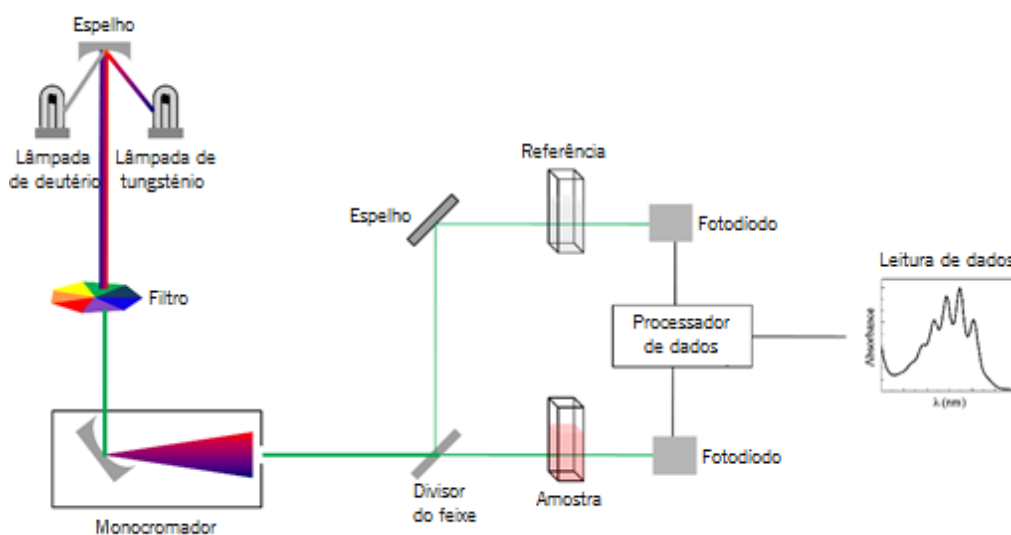


Figura 12: Esquema representativo do modo de funcionamento de um espectrofotómetro ótico [73].

O feixe de luz proveniente de uma fonte de luz visível e/ou UV é separado nos seus comprimentos de onda por um prisma ou rede de difração. Por sua vez, cada feixe monocromático é dividido em

dois feixes de igual intensidade por um dispositivo semi-espelhado. O feixe da amostra atravessa um pequeno recipiente transparente (cuvete) contendo a solução do composto a ser estudado num solvente transparente. O outro feixe, de referência, atravessa uma cuvette idêntica contendo apenas o solvente. As intensidades dos feixes de luz são então medidas pelos detetores eletrônicos e comparados. A intensidade do feixe de referência, o qual deveria ter sofrido pouca ou nenhuma absorção de luz, é definido como I<sub>0</sub>. A intensidade do feixe de amostra é definida como I. Ao longo de um curto período de tempo, o espectrofotômetro verifica automaticamente todos os comprimentos de onda e regista a absorção da luz originando um espectro de absorvância vs comprimento de onda [71,72].

A partir do registo de um espectro de absorvância em função do comprimento de onda, a velocidade com que ocorre a degradação fotocatalítica da solução aquosa de RB pode ser escrita da seguinte forma (ver Equação 9):

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \quad \text{(Equação 9)}$$

onde *C* representa a concentração da solução aquosa de RB e *n* corresponde à ordem da reação. Para uma reação química que ocorra com uma cinética de primeira ordem (*n* = 1), a integração da Equação 9 permite escrever:

$$\frac{dC}{C} = -k dt \Rightarrow \int_0^t \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad \text{(Equação 10)}$$

ou seja:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k t \quad \text{(Equação 11)}$$

em que *C*<sub>0</sub> e *C*<sub>*t*</sub> representam, respetivamente, as concentrações da solução aquosa de RB no instante *t* = 0 e *t* = *t*. A Equação 11 corresponde à equação de uma reta, com ordenada na origem igual a zero e cujo declive é igual a *k* (velocidade aparente da reação). A equação Equação 11 pode ainda ser reescrita na sua versão não-linear de acordo com a seguinte expressão:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \text{(Equação 12)}$$

Por outro lado, para baixas concentrações, a absorvância, *A*, pode ser relacionada com a concentração da solução através da lei de Beer–Lambert:

$$A = \epsilon l C \quad \text{(Equação 13)}$$

onde  $\varepsilon$  representa o coeficiente de extinção molar e  $l$  é o percurso ótico da luz através de uma célula de quartzo. Atendendo a que os dois parâmetros são constantes ao longo do tempo, pode-se escrever a seguinte relação:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{Equação 14})$$

Um dos principais parâmetros que permite quantificar a eficiência dos processos de fotodegradação é o designado rendimento do processo,  $\Phi$ , que pode ser calculado através da Equação 15:

$$\Phi(\%) = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 15})$$

onde  $A_0$  corresponde ao valor da absorvância no instante inicial ( $t = 0$ ) e  $A$  é o valor da absorvância para um determinado instante de tempo ( $t = t$ ).

A caracterização ótica foi realizada com o espectrofotómetro *SHIMADZU UV-2501 PC UV-Vis Recording Spectrophotometer* do Centro de Física da Universidade do Minho. Para efetuar a medição dos espectros de absorção foi realizado um varrimento de 300 nm a 700 nm com a linha de base obtida a partir de água destilada. Relativamente à refletância difusa, a medição foi realizada com um varrimento de 200 nm a 900 nm com a linha de base obtida a partir de substratos de sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>).

### 3.5. Cromatografia

A cromatografia é uma técnica de química analítica onde se estuda a separação, identificação e quantificação de compostos químicos numa mistura [74,75]. Esta técnica permite obter informações relativamente à formação de novos compostos ou sobre a transformação de compostos já existentes durante o processo de fotocatalise da RB.

Através da técnica de cromatografia, uma mistura de solventes (por exemplo, água, acetonitrilo ou metanol), também referido como fase móvel, é obrigada a atravessar uma coluna que contém material adsorvente sólido (partículas de sílica, polímero, entre outros). Os compostos da amostra a analisar (ou analitos) são injetados na fase móvel e são separados baseando-se no princípio das forças de atração entre materiais. Por isso, pode-se verificar uma competição entre a fase móvel e a fase estacionária (material adsorvente sólido) para atrair cada analito presente

na amostra a analisar. Se um analito for fortemente atraído para a fase móvel então a sua movimentação ocorre mais rapidamente. Pelo contrário, se um analito é mais atraído para a fase estacionária, move-se mais lentamente e, por consequência, é retido na mistura da amostra durante um período de tempo superior. Desta forma, os analitos movem-se a velocidades distintas na coluna devido às diferentes interações físicas, tornando-se possível a sua separação cromatográfica à medida que são eluídos para fora da coluna (ver Figura 13) [74–76].



Figura 13: Separação cromatográfica de uma determinada amostra nos respetivos analitos [76].

Um equipamento típico de cromatografia, representado esquematicamente na Figura 14, é constituído por um reservatório com a fase móvel, uma bomba, um injetor, uma coluna, um detetor, um reservatório de resíduos e um computador para aquisição de dados. Os tubos são utilizados para interligar o reservatório com a fase móvel, a bomba, o injetor, a coluna, o detetor e o reservatório para os resíduos de modo a formar uma conduta para a fase móvel. A bomba é responsável por gerar um caudal (normalmente, em mL/min) que transporte a fase móvel ao longo de todo o percurso do equipamento e o injetor permite a introdução da amostra a analisar para o fluxo contínuo da fase móvel. Assim, a amostra a analisar dirige-se para a coluna que contém a fase estacionária e depois passa pelo detetor que origina um sinal proporcional à quantidade de componente presente na amostra a emergir pela coluna. Após passagem pelo detetor, a fase móvel e os analitos da amostra transportados por ela, são recolhidos no reservatório de resíduos [74–76].

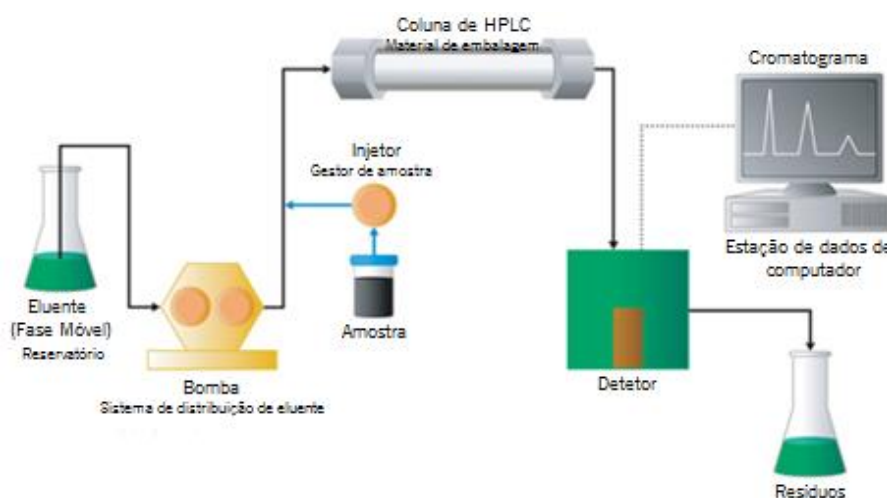
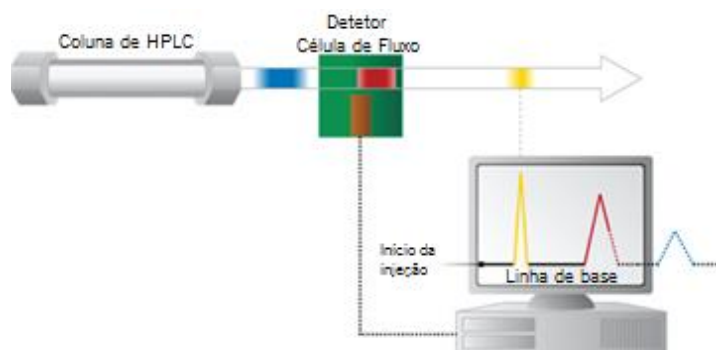


Figura 14: Esquema representativo do funcionamento do equipamento de medição de HPLC [76].

O detetor está ligado ao sistema de aquisição de dados do computador que regista o sinal elétrico para originar o cromatograma (série de picos, cada um representando um analito da mistura), como se pode observar pela Figura 15 [75,76].



**Figura 15:** Representação esquemática de picos cromatográficos à medida que passam pelo detetor [76].

O cromatograma inicializa-se quando a amostra é introduzida no injetor. A partir desse momento, visualiza-se uma linha reta, designada linha de base, que representa a fase móvel pura que passa através do detetor ao longo do tempo. Quando um analito passa pelo detetor, um sinal mais forte é enviado ao computador fazendo com que a linha de base se desloque para cima e, em seguida, para baixo formando-se, assim, um pico. A intensidade do pico é função da concentração de analito presente na amostra. Depois da passagem completa do analito pelo detetor, o nível do sinal volta para a linha de base [74,76].

Um determinado pico do cromatograma oferece informação qualitativa e quantitativa. No que concerne a informação qualitativa pode referir-se o tempo de retenção ( $t_R$ ). Este tempo corresponde ao período de tempo que decorre desde que a amostra é injetada até ao ponto em que o visor apresenta uma altura de pico máxima para esse composto. Diferentes compostos possuem  $t_R$  distintos. O valor de  $t_R$  é afetado por vários parâmetros e por isso, as condições têm de ser cuidadosamente controladas quando se pretende utilizar os  $t_R$  como uma forma de identificação dos analitos. Quanto à informação quantitativa, é relevante observar a altura do pico, bem como, a área abaixo dele uma vez que estes são proporcionais à quantidade de analito presente na amostra injetada [74,75].

A cromatografia foi avaliada recorrendo a diversos equipamentos do Departamento de Química da Universidade do Minho, os quais serão enunciados na secção 5.7. desta tese.



### 3.6. Coordenadas de Cor

O olho humano percebe as cores na região visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm) através dos cones, células recetoras sensíveis à cor. As sensações capturadas decorrem de combinações de diferentes intensidades da cor vermelha, verde e azul. Por isso, e através destes três estímulos, é possível produzir qualquer sensação no olho humano [49,77,78].

Os fenómenos que envolvem a compreensão da cor não se encontram completamente esclarecidos uma vez que a cor não é uma propriedade intrínseca de um objeto. No entanto, pode definir-se cor como o resultado que uma determinada espécie de luz causa no olho humano e, conseqüentemente, no cérebro. De facto, a percepção da cor envolve três fatores: a fonte de luz, o objeto que ela ilumina e o sistema olho/cérebro apto a perceber a cor (observador). Para descrever numericamente uma cor é necessário descrever numericamente cada um dos três fatores envolvidos [49,77–79].

A importância das coordenadas de cor prende-se com o facto de uma cor ser entendida de forma uniforme por todos, sob determinadas condições. Por exemplo, na indústria automóvel, devido ao rigoroso controlo de qualidade são efetuados ensaios de medição de cor para que os produtos finais tenham exatamente a cor pretendida [77,79]. Foi então que surgiu a colorimetria cujo objetivo principal é a descrição de cores recorrendo a medições físicas de tal modo que duas cores com a mesma especificação numérica, sob determinadas condições, são sempre percebidas como iguais nessas condições [49,78].

Em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE, do francês *Commission Internationale d'Éclairage*) define  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  e  $\bar{z}$  como funções que representam as quantidades relativas de cores primárias X (vermelho), Y (verde) e Z (azul) necessárias para a reprodução de cores ajustadas. Porém, este sistema não permitia correspondência em termos de avaliação visual da cor e foi determinado que existiam tamanhos variáveis de perceptibilidade, segundo a cor e a sua posição [49,77–79].

Assim, tornou-se necessário definir um novo modelo colorimétrico para a determinação da cor de um objeto. Em 1976 foi aprovado o espaço CIELAB baseado na teoria das cores opostas verde-vermelho, azul-amarelo e preto-branco. Este sistema, dos mais completos, permite descrever numericamente a cor através de uma rede tridimensional, em que cada eixo representa a transição entre diferentes cores (Figura 16):

- L\* – eixo vertical que representa a luminosidade e varia de 0, para o preto, e 100, para o branco;

- a\* – eixo horizontal representativo do carácter verde-vermelho, com valores negativos para verdes e positivos para vermelhos;
- b\* – eixo horizontal representativo do carácter azul-amarelo, com negativos para azuis e positivos para amarelos [49,77–79].

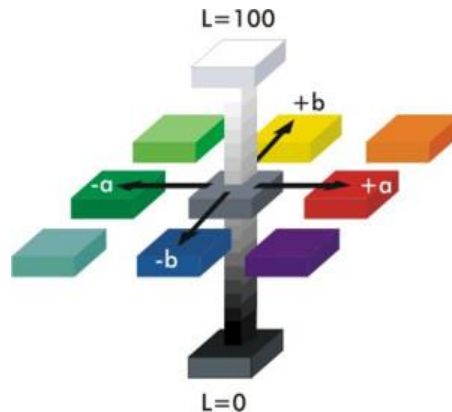


Figura 16: Representação esquemática do modelo colorimétrico CIELAB com os respetivos eixos [80].

Este espaço, muito mais uniforme que o sistema XYZ, permite maior concordância entre as diferenças numéricas de coordenadas e a avaliação visual dessas diferenças [49,77].

No sistema CIELAB a diferença total de cor  $\Delta E$ , entre a amostra e o padrão, integra a diferença das três coordenadas utilizadas (Equação 16):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Equação 16})$$

Consoante o valor obtido para  $\Delta E$ , é possível concluir se a cor é semelhante ou não entre o padrão e a amostra.

Os modelos do CIE não são intuitivos, mas a sua utilização garante que uma cor criada de acordo com estes modelos será vista da mesma maneira por todos [77,79].

O estudo das coordenadas de cor foi realizado no equipamento *datacolor international SF 600+C.T.* do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho.

### 3.7. Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto define-se como o ângulo resultante da interação entre um líquido e uma superfície (função da tensão superficial e a energia livre da superfície da substrato). A molhabilidade de um sólido em água é dependente da relação entre as tensões interfaciais (água/ar, água/sólido e sólido/ar), como se pode observar pela Figura 17. O rácio entre estas

tensões determina o ângulo de contacto  $\theta$  formado por uma gota de água sobre uma determinada superfície [81,82].

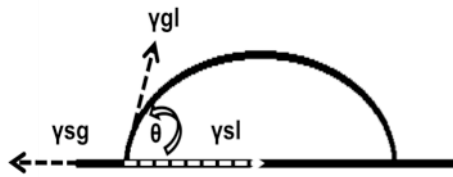


Figura 17: Representação esquemática da medição de um ângulo de contacto.

Depois de obter o valor do ângulo de contacto, se  $\theta$  se aproximar de  $0^\circ$  indica completa molhabilidade e a superfície é considerada superhidrofílica; quando ele toma o valor entre  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  a superfície é considerada hidrofílica; para ângulos entre  $90^\circ < \theta < 120^\circ$  a superfície é hidrofóbica e para um ângulo de contacto de  $180^\circ$  a superfície não apresenta molhabilidade sendo considerada superhidrofóbica (ver Figura 18) [17,83].

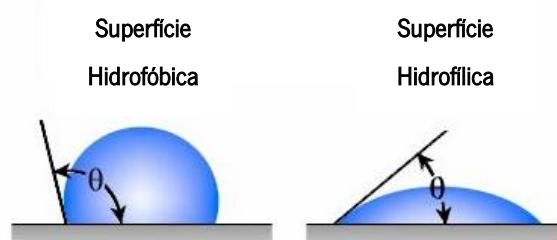


Figura 18: Representação esquemática do carácter hidrofóbico e hidrofílico de uma superfície sólida [adaptado de [84]].

A equação de *Young-Laplace* estabelece a relação entre o ângulo de contacto e as componentes da tensão superficial:

$$\cos \theta \times \gamma_{lv} = \gamma_{sv} \times \gamma_{sl} \quad (\text{Equação 17})$$

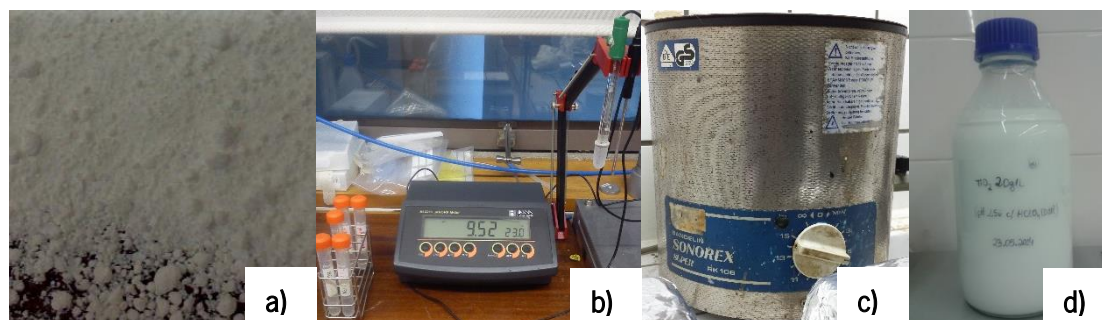
em que  $\gamma_{lv}$  representa a tensão superficial da interface líquido/vapor,  $\gamma_{sv}$  a tensão superficial da interface sólido/vapor e  $\gamma_{sl}$  a tensão superficial da interface sólido/líquido [81,84].

A molhabilidade dos diferentes substratos foi estudada com recurso ao equipamento *Contact Angle System OCA* do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho com uma gota de 5  $\mu\text{L}$  de água destilada, que se colocou sobre a amostra, disposta na horizontal, e efetuou-se o registo de vídeo durante 60 segundos.

## CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparação da solução de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

A solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi produzida com 20 gramas de nanopartículas comerciais de  $\text{TiO}_2$  *Degussa P-25* dissolvidas em 1 litro de água destilada. Posteriormente, esta solução foi sujeita a uma modificação de pH para que as nanopartículas adquirissem carga elétrica oposta à do substrato, permitindo assim que a funcionalização ocorresse. Esta modificação de pH foi efetuada até ser atingido um valor de pH igual a 2,5 (pH ácido). A medição do pH foi realizada com recurso ao equipamento *Hanna Instruments Hi 2211 pH/ORP Meter*. Por último, a solução foi colocada sobre agitação num banho de ultrassons (*Bandelin Sonorex Super RK 106*) durante 15 minutos. Todos os materiais e equipamentos necessários para a produção da solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem ser visualizados na Figura 19.



**Figura 19:** Materiais e equipamentos necessários para a produção na solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : a) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (pó); b) medidor de pH *Hanna Instruments Hi 2211 pH/ORP Meter*; c) ultrassons *Bandelin Sonorex Super RK 106*; d) solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  final.

### 4.2. Otimização dos parâmetros a utilizar na *foulard*

Para assegurar a correta funcionalização dos substratos têxteis pela técnica de foulardagem, é imperterível garantir uma T.E. de 70 a 85%. Para o efeito, foi efetuado um estudo para obter os parâmetros mais adequados a aplicar para cada substrato têxtil com a respetiva dimensão.

Na otimização dos parâmetros da *foulard* foram utilizados os diferentes têxteis em estudo, com as respetivas dimensões, já lavados. Estes foram pesados ainda secos e, posteriormente, mergulhados em água destilada. Após imersão, os tecidos foram espremidos na *foulard* com uma pressão que foi variando de 5 em 5 bar entre os 40 e os 70 bar; à medida que se definia uma pressão, o número de voltas variava de 2 a 5 voltas (uma tabela exemplificativa do estudo efetuado, encontra-se na secção 5.3., Tabela 6). Depois de serem espremidos, os tecidos foram novamente

pesados. Os dois valores de massa obtidos permitiram o cálculo da taxa de espessão. A balança utilizada para a medição de massa dos tecidos - e para todas as medições de massa efetuadas ao longo deste trabalho - foi a balança *Sartorius BL-120 S* (ver Figura 20).



Figura 20: Balança *Sartorius BL-120 S*.

### 4.3. Deposição de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ em diferentes substratos

A fixação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi efetuada recorrendo a dois tipos de substratos, nomeadamente, substratos de vidro e substratos têxteis. Como substrato de vidro, apenas foi utilizado o vidro borossilicato com diferentes rugosidades a saber: liso e jateado. Relativamente aos substratos têxteis foram utilizados tecidos de 100% algodão, PLA e intertela. Todos os substratos são expostos na Figura 21.

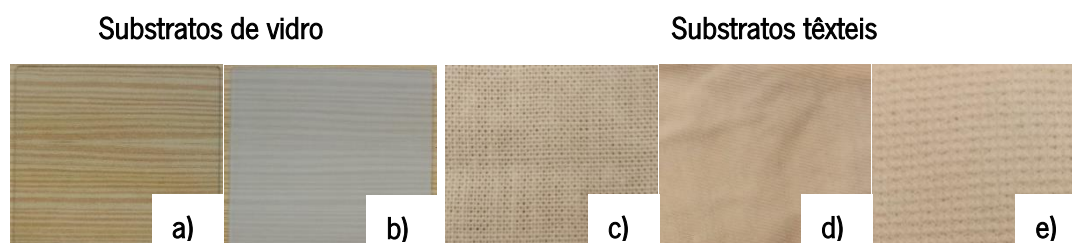


Figura 21: Substratos funcionalizados com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : a) vidro liso; b) vidro jateado; c) tecido 100% algodão; d) tecido PLA; e) tecido intertela.

A imobilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tem como principal objetivo promover a fotocatalise de corantes provenientes das águas residuais das indústrias têxteis. Como tal, é essencial efetuar um estudo que permita comparar diferentes métodos de imobilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nos diversos substratos com o intuito de verificar qual o método de deposição mais eficiente e, conseqüentemente, qual o tipo de substrato mais eficaz. Neste contexto, descrevem-se, em seguida, os diferentes métodos de deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nos dois tipos de substratos supracitados.

#### 4.3.1. Deposição em substratos de vidro

A funcionalização de substratos de vidro compreende a utilização de dois métodos em que ambos possuem quatro deposições de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no referido substrato. Através do Método 1, efetua-se no final de cada deposição uma etapa de secagem e, por fim, uma calcinação. Recorrendo ao Método 2 executa-se uma secagem e uma calcinação após cada deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no vidro. Ambos os métodos têm em comum a etapa de lavagem (1<sup>a</sup> Etapa) mas diferem na etapa de deposição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (2<sup>a</sup> Etapa) por *dip-coating*, como se pode observar pela Figura 22.

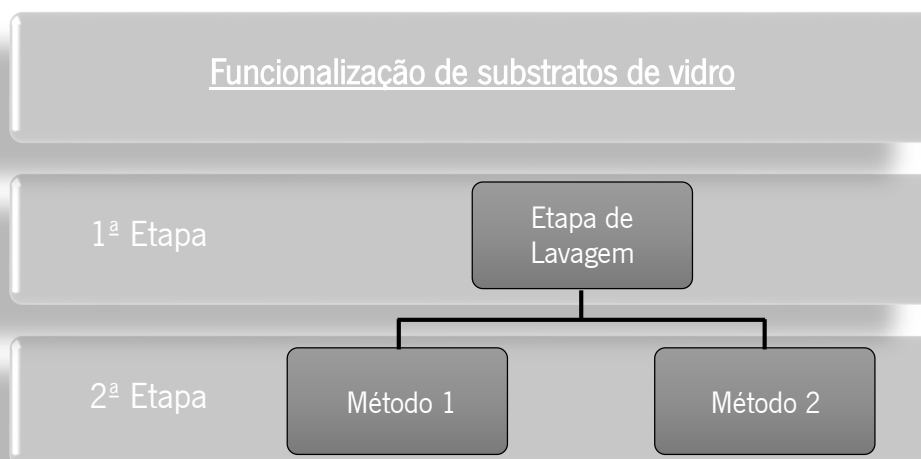


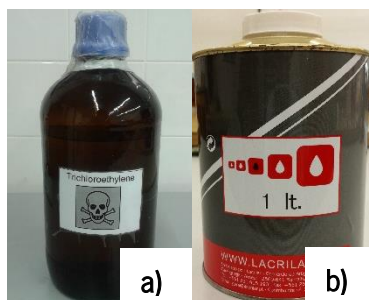
Figura 22: Esquema representativo das etapas e dos métodos de funcionalização de substratos de vidro.

A dimensão escolhida para os vidros (12,5 cm × 12,5 cm) resultou da ponderação do material disponível no laboratório e da tentativa da sua aproximação à escala industrial. A escolha da utilização de vidros jateados resultou de um estudo preliminar em que foram estudados diversos tratamentos superficiais (nomeadamente, foscagem vs jateamento). Como referido anteriormente, todo o processo que será descrito em seguida foi realizado em vidros borossilicato liso e jateado.

#### 1<sup>a</sup> Etapa – Lavagem dos substratos de vidro (comum para os 2 métodos):

Em primeiro lugar, os vidros foram lavados com detergente, água corrente e água destilada. Posteriormente, os mesmos foram imersos em tricloroetileno (Figura 23 a)) durante 10 minutos para promover o ataque da superfície. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada e, depois, com acetona dimetilcetona da *aga*. Seguiu-se a imersão dos vidros em benzina (Figura 23 b)) durante 15 minutos no ultrassons para desengordurar a sua superfície. No final

desta etapa, procedeu-se novamente a uma lavagem com água destilada e efetuou-se uma secagem para os vidros poderem ser pesados (P1).



**Figura 23:** Material necessário para a lavagem dos vidros: a) tricloroetileno; b) benzina.

Os vidros foram, posteriormente, imersos em hidróxido de potássio (KOH) durante 24 horas com o objetivo de formar grupos hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) à superfície das amostras de forma a melhorar a adesão das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por atração elétrica entre a carga positiva do  $\text{TiO}_2$  e a carga negativa do substrato (ver Figura 24).



**Figura 24:** Substratos de vidro (jateados) imersos na solução de KOH.

Por último, os vidros foram novamente lavados com água destilada, secos a  $130^\circ\text{C}$ , numa estufa *Indelab 6590*, durante 24 horas (ver Figura 25). Após a finalização desta etapa, os substratos foram pesados (P2) de modo a quantificar a variação de massa imposta pela imersão em KOH.



**Figura 25:** Substratos de vidro (lisos) durante a secagem (após a etapa de imersão em KOH).

**2ª Etapa – Método 1 e Método 2: Funcionalização dos substratos de vidro:**

A deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em substratos de vidro ocorre pelo processo de *dip-coating*. A Tabela 2 apresenta todas as etapas utilizadas para a funcionalização dos vidros através do Método 1 e do Método 2.

**Tabela 2:** Etapas utilizadas para a funcionalização de substratos de vidro pelo Método 1 e pelo Método 2.

Método 1	Método 2
Pesar a massa do vidro (P2) após a imersão em KOH	Pesar a massa do vidro (P2) após a imersão em KOH
Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>	Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>
Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min	Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min
Secar o vidro a 130°C durante 24 h	Secar o vidro a 130°C durante 24 h
Pesar o vidro (P3_1)	Pesar o vidro (P3_1)
Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>	Calcinar o vidro a 550°C durante 3h
Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min	Pesar o vidro (P4_1)
Secar o vidro a 130°C durante 24 h	Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o vidro (P3_2)	Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min
Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>	Secar o vidro a 130°C durante 24 h
Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min	Pesar o vidro (P3_2)
Secar o vidro a 130°C durante 24 h	Calcinar o vidro a 550°C durante 3h
Pesar o vidro (P3_3)	Pesar o vidro (P4_2)
Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>	Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>
Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min	Secar o vidro à T <sub>AMB</sub> durante 10 min
Secar o vidro a 130°C durante 24 h	Secar o vidro a 130°C durante 24 h
Pesar o vidro (P3_4)	Pesar o vidro (P3_3)
Calcinar o vidro a 550°C durante 3h	Calcinar o vidro a 550°C durante 3h
Pesar o vidro (P4)	Pesar o vidro (P4_3)
Testar a adesão: Imergir o vidro em 100 mL de água destilada durante 30 min no ultrassons	Imergir o vidro na solução de TiO <sub>2</sub>



Pesar o vidro (P5)	Secar o vidro à $T_{\text{AMB}}$ durante 10 min
	Secar o vidro a $130^\circ\text{C}$ durante 24 h
	Pesar o vidro (P3_4)
	Calcinar o vidro a $550^\circ\text{C}$ durante 3h
	Pesar o vidro (P4_4)
	Testar a adesão: Imergir o vidro em 100 mL de água destilada durante 30 min no ultrassons
	Pesar o vidro (P5)

A nomenclatura utilizada nesta tabela relativamente à medição da massa nas diferentes etapas do processo de deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (P2, P3\_1, etc.) é a mesma que é utilizada à posteriori no Capítulo 5.

É de notar que a duração da funcionalização de substratos de vidro para o Método 1 é de 5 dias e para o Método 2 é de 8 dias.

Os equipamentos utilizados para a funcionalização dos substratos de vidro são apresentados na Figura 26.



Figura 26: Equipamentos utilizados para a funcionalização de substratos de vidro: a) *dip-coating*; b) forno.

#### 4.3.2. Deposição em substratos têxteis

De forma análoga ao que foi referido para os substratos de vidro, também a funcionalização de substratos têxteis inclui dois métodos. O Método 1 é um método convencional de fixar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em substratos têxteis, enquanto o Método 2 tenta repercutir etapas utilizadas na imobilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em substratos de vidro. Ambos os métodos têm em comum a etapa de lavagem (1ª Etapa) mas diferem no modo como são imobilizadas as nanopartículas (2ª Etapa) (ver Figura 27).

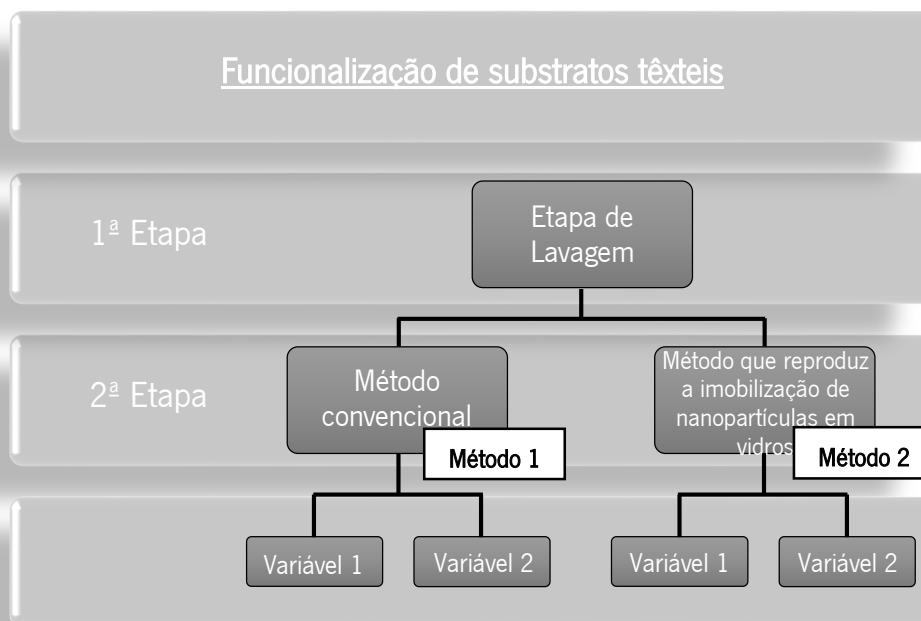


Figura 27: Esquema representativo das etapas e dos métodos de funcionalização de substratos têxteis.

Numa fase inicial deste trabalho, os substratos têxteis foram dimensionados com 10 cm × 5 cm (Figura 28) e apenas foram utilizados o tecido de 100% algodão e PLA. Na fase mais avançada desta dissertação os três tecidos (100% algodão, PLA e intertela) foram dimensionados com 12,5 cm × 12,5 cm para ser possível comparar resultados entre tecidos e vidros. Também é necessário enfatizar que, para estes tecidos maiores, a funcionalização só ocorreu utilizando a **Variável 1** de cada método (**Método 1** e **Método 2**) uma vez que esta variável apresentou melhores resultados de eficiência de fotocatalise.

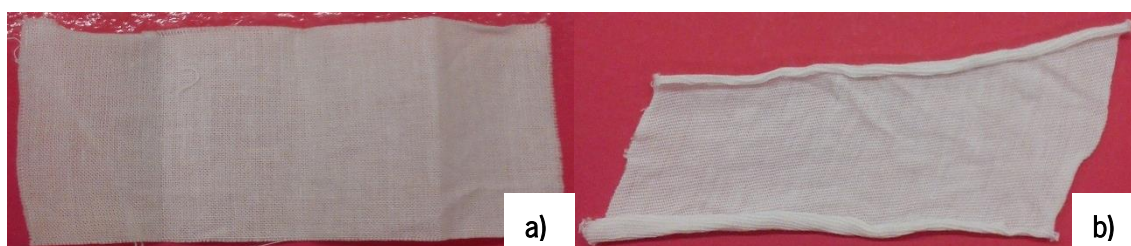


Figura 28: Substratos têxteis: a) 100% algodão; b) PLA.

Por outro lado, é necessário ter em atenção que a funcionalização destes substratos ocorre por uma via mecânica (*foulardagem*) onde é necessário respeitar determinados parâmetros, como a T.E. que tem de respeitar um intervalo de valores entre 70 – 85%. Devido a esta imposição, os parâmetros utilizados na *foulard* foram otimizados para o tipo de substrato e sua dimensão, como é possível observar através da consulta da Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros otimizados para utilizar na *foulard* segundo o tipo de substrato e sua dimensão.

Substrato têxtil	Dimensão do substrato	Número de voltas	Pressão aplicada
100% Algodão	10 cm × 5 cm	4	50 bar
	12,5 cm × 12,5 cm	2	45 bar
PLA	10 cm × 5 cm	5	50 bar
	12,5 cm × 12,5 cm	4	70 bar
Intertela	12,5 cm × 12,5 cm	2	70 bar

**1ª Etapa – Lavagem dos substratos têxteis (comum para os 2 métodos):**

A lavagem tem como objetivo a eliminação de impurezas presentes nas fibras e a melhoria da estrutura do material de modo a estar apto às etapas posteriores. Para a lavagem dos substratos têxteis produziu-se uma solução de limpeza em que o pH foi modificado para se situar num valor entre 5 e 6. Esta solução foi produzida num gobelé e detém a seguinte formulação:

1. 1 g/L de *Kieralon OLB Novo*;
2. 2 mL/L de *Bactosol*;
3. 1 L de água destilada;
4. Ácido acético para modificar o pH para o valor pretendido.

Cada um destes reagentes desempenha uma função específica. O *Kieralon OLB Novo* executa o papel de detergente e agente molhante e é utilizado em processos de pré-tratamento para mobilizar e remover as impurezas presentes nos substratos têxteis. O *Bactosol* é responsável por desinfetar e conferir um acabamento para evitar o encolhimento dos substratos têxteis.

Os reagentes utilizados para a solução de limpeza são apresentados na Figura 29.

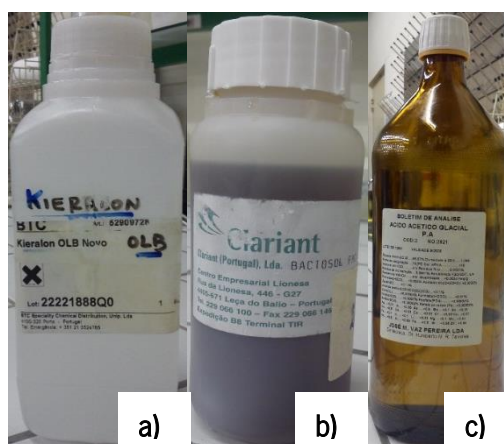


Figura 29: Material necessário para efetuar a solução de limpeza: a) *Kieralon OLB Novo*; b) *Bactosol*; c) ácido acético.

As placas de aquecimento foram ligadas para começar a aquecer e, após um determinado intervalo de tempo, os gobelés com a solução de limpeza foram colocados sob as placas até a temperatura estabilizar em  $70^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura é atingida, colocam-se os tecidos dentro do gobelé durante 60 minutos (Figura 30). No final da lavagem, os tecidos são novamente lavados em água corrente, individualmente.



Figura 30: Substratos têxteis durante o processo de lavagem nas placas de aquecimento.

Posteriormente à lavagem, os substratos têxteis são colocados na estufa aquecida previamente a  $120 - 130^\circ\text{C}$  até se encontrarem completamente secos. Por fim, retiram-se os mesmos do forno e pesam-se (M1) afim de se efetuar o cálculo da diferença de massas.

### 2ª Etapa – Método 1: Aquisição de capacidade molhante e funcionalização dos substratos têxteis:

A segunda etapa, através do método convencional, permite a funcionalização dos substratos recorrendo à adição de uma solução molhante na superfície do tecido para aumentar o seu grau de molhabilidade. Por isso, para esta etapa, utilizam-se duas soluções: uma solução molhante e a solução de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (apresentada na secção 4.1.). A solução molhante é constituída por água destilada e *Diadavin ANE* não iónico (Figura 31).

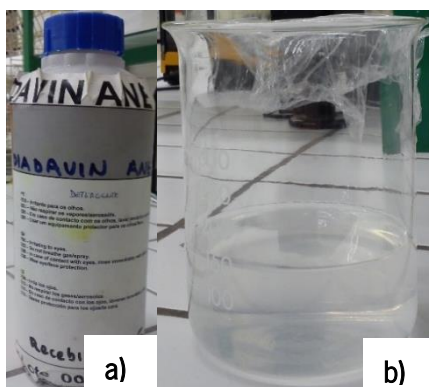


Figura 31: Materiais necessários para a segunda etapa: a) *Diadavin ANE* não iónico; b) solução molhante.

É nesta etapa que se introduzem as duas variáveis do processo sendo que estas são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4: Diferentes etapas utilizadas pela Variável 1 e pela Variável 2 do Método 1.

Variável 1	Variável 2
Pesar a massa do tecido (M1) após a etapa de lavagem	Pesar a massa do tecido (M1) após a etapa de lavagem
Imergir o tecido na <b>solução molhante</b>	Imergir o tecido na <b>solução molhante</b>
Pesar o tecido (M2)	Pesar o tecido (M2)
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M3_1.1)	Pesar o tecido (M3_1.1)
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Pesar o tecido (M3_1.2)	Pesar o tecido (M3_1.2)
Secar o tecido durante 24 h	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M3_1.3)	Pesar o tecido (M3_2.1)
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Pesar o tecido (M3_2.1)	Pesar o tecido (M3_2.2)
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M3_2.2)	Pesar o tecido (M3_3.1)
Secar o tecido durante 24 h	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Pesar o tecido (M3_2.3)	Pesar o tecido (M3_3.2)
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M3_3.1)	Pesar o tecido (M3_4.1)
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Pesar o tecido (M3_3.2)	Pesar o tecido (M3_4.2)
Secar o tecido durante 24 h	Secar o tecido durante 24 h
Pesar o tecido (M3_3.3)	Pesar o tecido (M4)
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	
Pesar o tecido (M3_4.1)	
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	
Pesar o tecido (M3_4.2)	

Secar o tecido durante 24 h	
Pesar o tecido (M3_4.3)	

A nomenclatura utilizada nesta tabela relativamente à medição da massa nas diferentes etapas do processo de deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (M1, M2, etc.) é a mesma que é utilizada à posteriori no Capítulo 5.

É de enfatizar o facto de, para o método convencional (Método 1) de funcionalização de substratos têxteis, a Variável 1 desfrutar de uma duração de 4 dias e a Variável 2 ter a duração de apenas 1 dia.

**2ª Etapa – Método 2: Funcionalização dos substratos têxteis (método que reproduz etapas utilizadas para imobilizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em substratos de vidro):**

Através deste segundo método utiliza-se uma solução de KOH em detrimento da solução molhante referida no método anterior. Os substratos têxteis são imersos em KOH com o objetivo de aumentar os grupos OH<sup>-</sup> na superfície do substrato. A solução de nanopartículas utilizada por este método é a mesma do que no método anterior. Os equipamentos foram os mesmos e também se efetuaram duas variáveis com este método que apresenta as seguintes etapas (Tabela 5):

**Tabela 5:** Diferentes etapas utilizadas pela Variável 1 e pela Variável 2 do Método 2.

Variável 1	Variável 2
Pesar a massa do tecido (M1) após a etapa de lavagem	Pesar a massa do tecido (M1) após a etapa de lavagem
Imergir o tecido em KOH	Imergir o tecido em KOH
Pesar o tecido (M2)	Pesar o tecido (M2)
Lavar o tecido com água destilada	Lavar o tecido com água destilada
Pesar o tecido (M3)	Pesar o tecido (M3)
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Pesar o tecido (M4)	Pesar o tecido (M4)
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>

Pesar o tecido (M5_1.1)	Pesar o tecido (M5_1)
Secar o tecido durante 24 h	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M5_1.2)	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Pesar o tecido (M5_2)
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Pesar o tecido (M5_2.1)	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Secar o tecido durante 24 h	Pesar o tecido (M5_3)
Pesar o tecido (M5_2.2)	Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	Espremer o tecido na <i>foulard</i>
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	Pesar o tecido (M5_4)
Pesar o tecido (M5_3.1)	Secar o tecido durante 24 h
Secar o tecido durante 24 h	Pesar o tecido (M6)
Pesar o tecido (M5_3.2)	
Imergir o tecido na solução de TiO <sub>2</sub>	
Espremer o tecido na <i>foulard</i>	
Pesar o tecido (M5_4.1)	
Secar o tecido durante 24 h	
Pesar o tecido (M5_4.2)	

Como foi supra identificado para o Método 1, também para o Método 2 de funcionalização de substratos têxteis, a Variável 1 possui uma duração de 4 dias e a Variável 2 dura 1 dia.

#### 4.4. Fotodegradação da Rodamina B e construção do reator fotocatalítico

A solução de RB (*Fluka*) foi preparada com água destilada. A diminuição de cor da RB foi monitorizada por espectrofotometria UV-Visível em intervalos de 0, 40, 80, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos. As alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo referidos e analisadas pelo espectrofotômetro *SHIMADZU UV-2501 PC UV-Vis Recording Spectrophotometer* para comprimentos de onda de 300 a 700 nm cuja linha de base foi realizada com água destilada. A fotodegradação de cada substrato têxtil 12,5 cm × 12,5 cm produzido foi testada aos 0 dias, após 8 dias e após 5 lavagens dos tecidos para testar a adesão das nanopartículas. Relativamente aos vidros, apenas foi efetuada a fotodegradação aos 0 dias.

A construção do reator fotocatalítico tem como principal objetivo o auxílio na fotodegradação de corantes provenientes de águas residuais da indústria têxtil e oferece a possibilidade de avaliar a eficiência fotocatalítica dos diferentes substratos em regime de fluxo laminar uma vez que as águas residuais se encontram em constante movimento.

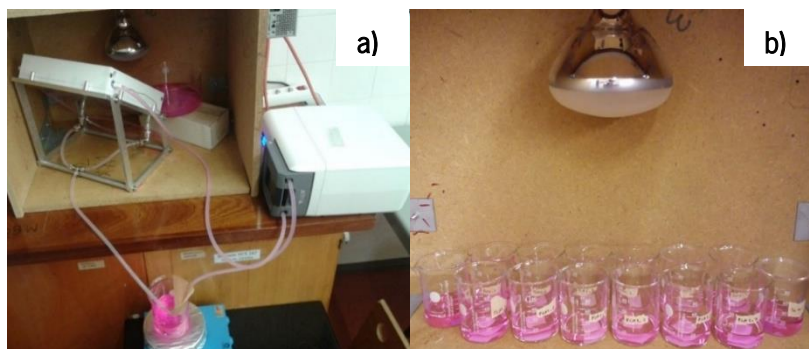
O fotoreator consiste numa placa de alumínio inclinada com uma área de trabalho de 30 × 30 cm<sup>2</sup>. Por cima desta placa de alumínio é colocada uma caixa de politetrafluoretileno (PTFE, também conhecido comercialmente por teflon) para resistir a temperaturas mais elevadas. É nesta caixa que se colocam os substratos (vidro e tecidos, individualmente) e onde é fotodegradada, pelo substrato funcionalizado (SF), a solução de RB que flui como uma fina película a partir da parte superior da caixa. A solução corante armazenada num gobelé é mantida em agitação magnética durante todo o tempo de ensaio e é continuamente circulada no reator por uma bomba peristáltica com um caudal constante, permitindo uma distribuição ótima da solução de RB sobre o substrato. A ligação entre a bomba peristáltica e o fotoreator é feita por tubos de silicone. A irradiação foi fornecida artificialmente por uma lâmpada que emite luz UV com comprimento de onda na ordem do UVA e UVB. Todas as amostras permaneceram, antes da irradiação com luz UV, 30 minutos no escuro para estabelecer o equilíbrio de adsorção da RB na superfície do TiO<sub>2</sub>. No final de cada atividade experimental, o reator fotocatalítico foi lavado com uma solução de etanol e água destilada.

A escolha do caudal consistiu da ponderação da necessidade do substrato têxtil ser devidamente molhado para degradar a solução corante (no caso de ser um caudal reduzido) e do tempo de contacto entre a solução corante e o substrato (se o caudal for elevado).

Apenas as amostras com dimensão de 12,5 cm × 12,5 cm (vidros e têxteis) foram testadas no reator fotocatalítico, estando sujeitas à passagem da solução de RB em regime de fluxo laminar. Sempre que uma amostra era testada neste regime, era também colocada uma amostra (réplica produzida da mesma forma da amostra colocada no reator) numa tina com solução corante. Desta forma, foi possível avaliar a fotodegradação do corante em regime de fluxo laminar (ou dinâmico) e em regime estacionário para que se pudesse efetuar a comparação dos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Visível e cromatografia. A partir das amostras com dimensão de 10 cm × 5 cm, depois de funcionalizadas, foi cortado um quadrado com 2 cm de lado. Este quadrado foi colocado num gobelé com solução de RB que foi sujeita apenas a fotodegradação em regime



estacionário. A Figura 32 mostra a fotodegradação dos substratos  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  e  $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ .

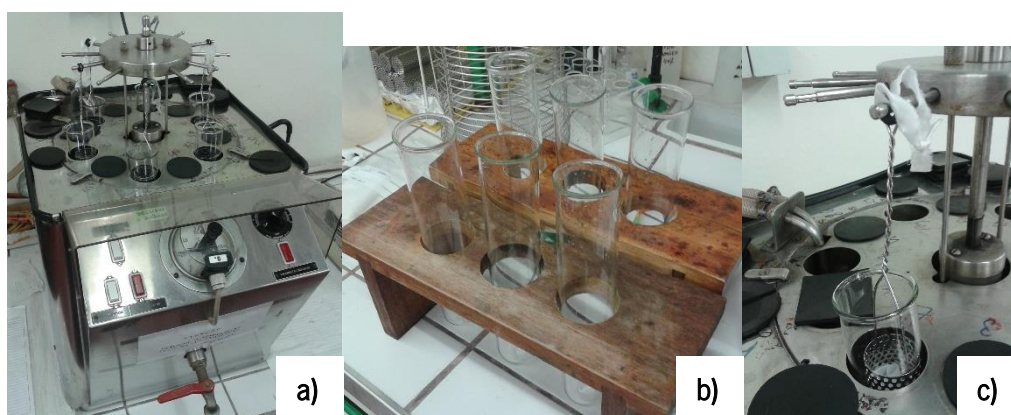


**Figura 32:** Fotodegradação da solução de RB: a) das amostras  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  em regime dinâmico e estacionário onde também é possível observar a construção do reator fotocatalítico; b) das amostras  $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  em regime estacionário.

#### 4.5. Lavagem dos tecidos entre procedimentos de fotodegradação

De acordo com o que foi referido anteriormente na secção 4.4., a fotodegradação da solução de RB, para cada amostra de tecido  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$ , foi realizada aos 0 dias, após 8 dias e após lavagem. Esta lavagem permite averiguar a fixação das nanopartículas após condições severas, uma vez que os substratos têxteis foram sujeitos a cinco lavagens a  $60^\circ\text{C}$ .

Após a fotodegradação da solução de RB referente aos 8 dias, os substratos têxteis foram pesados. As amostras foram sujeitas a cinco lavagens no equipamento “sobe e desce” da *F.E. Lupton Lta, England* (Figura 33). Cada amostra foi colocada num tubo de ensaio (4,5 cm de diâmetro) conjuntamente com a solução de lavagem que foi efetuada com água destilada e uma solução detergente. Cada lavagem teve a duração de 20 minutos a  $60^\circ\text{C}$  e, entre lavagens, a solução de lavagem era renovada.



**Figura 33:** Procedimento de lavagem: a) equipamento *F.E. Lupton Lta, England*; b) tubos de ensaio para cada substrato têxtil; c) equipamento em funcionamento.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as nomenclaturas utilizadas para fazer referência a uma determinada amostra encontram-se brevemente descritas no Anexo 1.

5.1. Difração de Raios-X (XRD)

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , utilizadas na solução de funcionalização dos substratos, foram caracterizadas por XRD com o intuito de obter informações relativamente às fases cristalógraficas e à quantidade de cada fase presente e quanto ao tamanho de cristalite. O XRD obtido é apresentado na Figura 34.

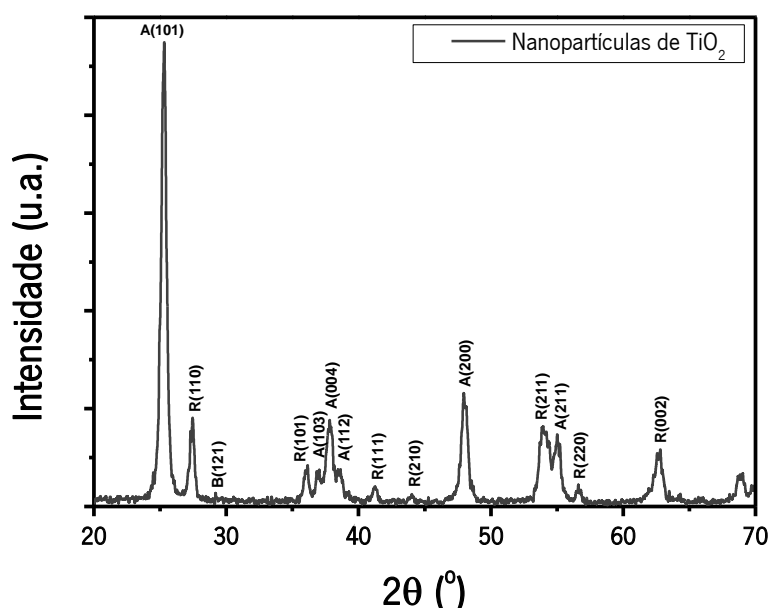


Figura 34: Difratoograma de raios-X obtido para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

O difratograma de raios-X indica que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são constituídas fundamentalmente pelas fases cristalógraficas anatase e rutilo. A presença da fase cristalina anatase é confirmada pelos picos de difração (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0) enquanto o rutilo apresenta os picos de difração (1 1 0), (1 1 1) e (0 0 2). Recorrendo à equação de *Scherrer* (Equação 7), e utilizando a FWHM do pico de difração (1 0 1) da anatase e do pico de difração (1 1 0) do rutilo, foi possível calcular o tamanho de cristalite. Assim sendo, o tamanho médio de cristalite obtida para a anatase foi 23 nm e para o rutilo foi 28 nm. Também é possível observar que a fase anatase está presente em maior quantidade do que o rutilo. A quantidade percentual de anatase (82,42%) foi calculada através da Equação 18:

$$X_A = \frac{100}{\left[1 + 1,26 \left(\frac{I_R}{I_A}\right)\right]} \quad \text{(Equação 18)}$$

onde X<sub>A</sub> é a fração de massa da anatase, I<sub>R</sub> é a intensidade do pico (1 1 0) do rutilo e I<sub>A</sub> a intensidade do pico (1 0 1) da anatase [85].

De acordo com alguns autores, a atividade fotocatalítica depende da composição das fases cristalográficas presentes, sendo que a mistura de fases anatase e rutilo apresenta maior atividade fotocatalítica [32,86].

## 5.2. Potencial Zeta (PZ)

De modo a maximizar a velocidade de degradação da RB é necessário otimizar as propriedades superficiais entre os substratos e o corante. Um importante fator a estudar é o valor de pH que influencia fortemente a carga superficial das partículas de TiO<sub>2</sub> em solução aquosa. A Figura 35 demonstra o PZ em função do valor do pH para a determinação da carga superficial da solução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (20 g/L).

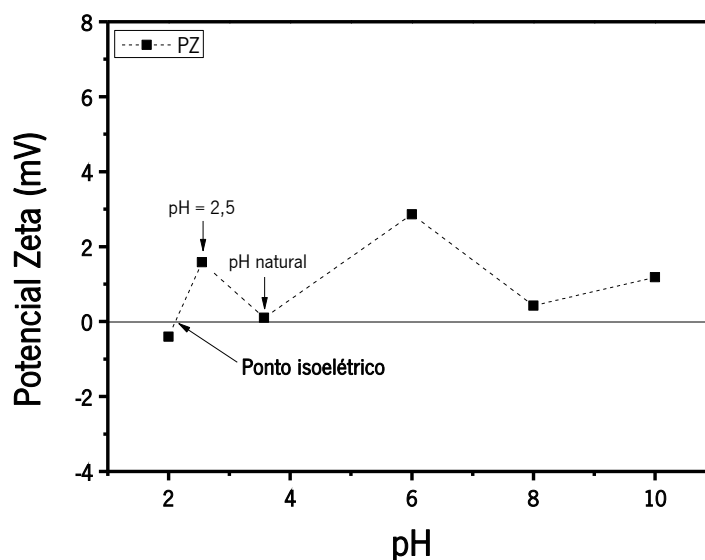


Figura 35: Potencial zeta da solução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> produzida para a funcionalização dos substratos.

Normalmente, uma curva típica de PZ vs pH (para uma solução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) apresenta o PIE para um pH entre 6 e 7 (para este rácio de aproximadamente 80% anatase/20% rutilo). Para valores de pH inferiores ao PIE (condições ácidas), o TiO<sub>2</sub> torna-se positivamente carregado (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>), enquanto para valores de pH superiores ao PIE (condições alcalinas), o TiO<sub>2</sub> torna-se negativamente carregado (TiO<sup>-</sup>) (Figura 10) [13,19,20,22]. Porém, a concentração de

uma dispersão aquosa afeta fortemente a medição do PZ [60,61]. De facto, a solução de nanopartículas produzida é muito concentrada (20 g/L) pelo que a forma da curva apresentada na Figura 35 se alterou drasticamente. Pela observação da Figura 35, verifica-se que o PZ das nanopartículas é sempre positivo para a gama de pH investigado e o PIE é obtido para um pH de aproximadamente 2. Por isso, a estabilidade da solução é relativamente pobre porque em nenhuma zona da curva o PZ se aproxima de 30 mV, provavelmente demonstrando a ocorrência de fenómenos de agregação das nanopartículas.

Como referido anteriormente, a adsorção de corantes é significativamente influenciada pelo pH do meio e, conseqüentemente, a taxa de degradação da RB é modificada. Neste estudo, a solução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi submetida a uma alteração de pH para o valor de 2,5. Quando a RB é colocada em contacto com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (carregadas positivamente) imobilizadas nos substratos, ocorre uma transformação na sua estrutura. O grupo carboxilo (COOH) altera-se para o estado -COO<sup>-</sup>, tornando-se assim negativamente carregado (ver Figura 36). Neste contexto, a RB é adsorvida na superfície do TiO<sub>2</sub> por interações eletrostáticas entre o grupo -COO<sup>-</sup> e o TiO<sub>2</sub> positivamente carregado, aumentando a taxa de degradação fotocatalítica.

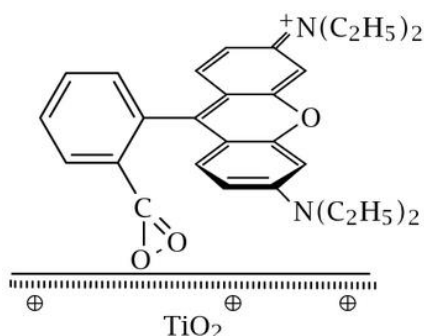


Figura 36: Interação eletrostática entre o TiO<sub>2</sub> positivamente carregado e a Rodamina B negativamente carregada [22].

### 5.3. Otimização dos parâmetros a utilizar na *foulard*

A otimização dos parâmetros a utilizar na *foulard* é um fator crucial uma vez que, dependendo deles, se obtém a melhor funcionalização dos substratos têxteis. Assim sendo, torna-se essencial um estudo onde se varia a pressão e o número de voltas aplicadas e que, em função destes, se obtenha o valor da massa seca (M<sub>s</sub>), da massa espremida (M<sub>e</sub>) e da T.E. para cada substrato. Este estudo foi efetuado para o tecido 100% algodão e PLA com dimensões 10 cm × 5 cm e 12,5 cm × 12,5 cm e para a intertela com 12,5 cm × 12,5 cm.

Como todos os tecidos foram submetidos ao mesmo procedimento e estes valores são meramente indicativos, apenas se apresentam os valores dos dados supracitados para a intertela com 12,5 cm × 12,5 cm (ver Tabela 6).

**Tabela 6:** Otimização dos parâmetros a aplicar na *foulard* para o tecido intertela com dimensões 12,5 cm × 12,5 cm.

Pressão (bar)	Nº de voltas	M <sub>s</sub> (g)	M <sub>e</sub> (g)	T. E. (%)
40	2	1,4460	3,3389	130,91
	3	1,4460	3,4536	138,84
	4	1,4460	3,1695	119,19
	5	1,4460	3,2253	123,05
45	2	1,4460	3,1436	117,40
	3	1,4460	3,0519	111,06
	4	1,4460	3,0183	108,73
	5	1,4460	3,031	109,61
50	2	1,4460	3,0243	109,15
	3	1,4460	2,9343	102,93
	4	1,4460	2,9587	104,61
	5	1,4460	2,9586	104,61
55	2	1,4460	2,7414	89,59
	3	1,4460	2,7564	90,62
	4	1,4460	2,7248	88,44
	5	1,4460	2,6803	85,36
60	2	1,4460	2,693	86,24
	3	1,4460	2,7009	86,78
	4	1,4460	2,6696	84,62
	5	1,4460	2,6714	84,74
65	2	1,4460	2,6433	82,80
	3	1,4460	2,6033	80,03
	4	1,4460	2,6059	80,21
	5	1,4460	2,5994	79,76
70	2	1,4460	2,5507	76,40

	3	1,4460	2,5818	78,55
	4	1,4460	2,5769	78,21
	5	1,4460	2,5388	75,57

Através da Tabela 6, e como seria expectável, a T.E. obtida é maior para valores mais baixos de pressão aplicada. Também é possível observar que a partir dos 60 bar e 4 voltas, todos os valores de T.E. situam-se entre 70 – 85%. Como tal, a seleção dos melhores parâmetros a empregar na imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> resulta da seleção de um valor intermédio (77,50%) para garantir que a T.E. se mantenha entre os valores anteriormente enunciados. Analisando os dados obtidos, a T.E. mais próxima do valor intermédio toma o valor de 76,40% para 2 voltas a 70 bar.

De forma análoga se procedeu para obter os parâmetros a aplicar na *foulard* para os restantes tecidos, tendo-se obtido os valores apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Parâmetros otimizados (pressão e número de voltas) para a funcionalização de substratos têxteis por foulardagem.

Substrato têxtil	Dimensão do substrato	T. E. (%)	Número de voltas	Pressão aplicada
100% Algodão	10 cm × 5 cm	78,11	4	50 bar
	12,5 cm × 12,5 cm	77,28	2	45 bar
PLA	10 cm × 5 cm	77,33	5	50 bar
	12,5 cm × 12,5 cm	77,40	4	70 bar
Intertela	12,5 cm × 12,5 cm	76,40	2	70 bar

#### 5.4. Rendimento de deposição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

De forma a averiguar a quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositadas após funcionalização, foi registado o valor das massas dos diferentes substratos, vidro e tecido, em cada etapa do processo de funcionalização.

No caso dos substratos de vidro e de modo a obter a massa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositada na sua superfície ( $\Delta M$ ), foram registadas as massas iniciais (P2) e as massas após deposição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P4 e P4\_4, para o Método 1 e 2, respetivamente). Estes dados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para cada substrato de vidro pelo Método 1 e 2.

Método 1 (12,5 cm × 12,5 cm)				
	Amostra	P2 (g)	P4 (g)	ΔM (g)
Vidro Liso	VL1	69,0097	69,0339	0,0242
	VL2	68,7680	68,7885	0,0205
Vidro Jateado	VJ1	64,1275	64,1779	0,0504
	VJ2	64,3423	64,3791	0,0368
Método 2 (12,5 cm × 12,5 cm)				
	Amostra	P2 (g)	P4_4 (g)	ΔM (g)
Vidro Liso	VL3	65,7373	65,7624	0,0251
	VL4	65,7235	65,7507	0,0272
Vidro Jateado	VJ3	64,4723	64,5200	0,0477
	VJ4	64,7120	64,7361	0,0241

Verifica-se, pela tabela anterior, que a massa dos vidros jateados é ligeiramente inferior à massa dos vidros lisos uma vez que o tratamento superficial aplicado (jateamento) remove parte do material que o constitui, diminuindo assim a sua massa. Outro fator a destacar é a quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> depositadas após funcionalização, ΔM. Esta é, em média, mais elevada para os vidros jateados devido à sua rugosidade superficial que origina um maior número de pontos de ligação. De uma forma geral, não se verifica grande diferença entre o Método 1 e o Método 2, sendo o valor de ΔM muito próximo entre ambos.

Excecionalmente para os vidros, foi também calculada a percentagem residual de TiO<sub>2</sub> (% TiO<sub>2</sub>) que permanece nos substratos após o teste de adesão (ver Tabela 2). Para este cálculo é necessário aplicar a seguinte equação:

$$\% \text{ TiO}_2 = \frac{\Delta M_{res}}{\Delta M} \times 100 \quad (\text{Equação 19})$$

onde ΔM<sub>res</sub> corresponde à diferença entre P5 (massa final dos vidros após funcionalização e teste de adesão) e P2 (massa dos vidros após imersão em KOH) e ΔM é a diferença entre P4 ou P4\_4 (massas após deposição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo Método 1 e pelo Método 2, respetivamente) e P2 (apresentada na Tabela 8).

Tabela 9: Cálculo da quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que permanecem no vidro após o teste de adesão.

Método 1 (12,5 cm × 12,5 cm)				
	Amostra	P5 (g)	ΔM <sub>res</sub> (g)	% TiO <sub>2</sub>
Vidro Liso	VL1	69,0254	0,0157	64,88
	VL2	68,7757	0,0077	37,56
Vidro Jateado	VJ1	64,1353	0,0078	15,48
	VJ2	64,3425	0,0002	0,54
Método 2 (12,5 cm × 12,5 cm)				
	Amostra	P5 (g)	ΔM <sub>res</sub> (g)	% TiO <sub>2</sub>
Vidro Liso	VL3	65,7448	0,0075	29,88
	VL4	65,7283	0,0048	17,65
Vidro Jateado	VJ3	64,4826	0,0103	21,59
	VJ4	64,7162	0,0042	17,43

A Tabela 9 demonstra que ΔM<sub>res</sub> é inferior a ΔM (Tabela 8) e que esta diferença é maior no caso dos vidros jateados. Conseqüentemente, a percentagem residual de TiO<sub>2</sub> que permanece nos substratos após o teste de adesão é inferior para os vidros jateados. Este resultado não era esperado uma vez que o tratamento superficial conferido aos vidros levaria a um aumento da adesão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

A massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (ΔM) também foi avaliada para os substratos têxteis. Na Tabela 10 estão representadas as massas dos tecidos 10 cm × 5 cm apenas lavados (M1) e as massas após processo de funcionalização. ΔM é calculado através da diferença das duas massas anteriores.

Tabela 10: Massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para cada substrato têxtil com 10 cm × 5 cm pelo Método 1 e 2.

Método 1, Variável 1, 10 cm × 5 cm				
	Amostra	M1 (g)	M3_4.3 (g)	ΔM (g)
100% Algodão	100A1_7	0,5734	0,5832	0,0098
	100A1_8	0,5589	0,5642	0,0053
	100A1_9	0,5615	0,5698	0,0083



PLA	PLA1_1	0,8551	0,9090	0,0539
	PLA1_2	0,8192	0,8667	0,0475
	PLA1_3	0,7690	0,8177	0,0487
<b>Método 1, Variável 2, 10 cm × 5 cm</b>				
	<b>Amostra</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>M4 (g)</b>	<b>ΔM (g)</b>
100% Algodão	100A1_10	0,5634	0,5510	-0,0124
	100A1_11	0,5674	0,5676	0,0002
	100A1_12	0,5673	0,5681	0,0008
PLA	PLA1_7	0,7315	0,7480	0,0165
	PLA1_8	0,6707	0,6879	0,0172
	PLA1_9	0,8124	0,8340	0,0216
<b>Método 2, Variável 1, 10 cm × 5 cm</b>				
	<b>Amostra</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>M5_4.2 (g)</b>	<b>ΔM (g)</b>
100% Algodão	100A2_7	0,5956	0,5913	-0,0043
	100A2_8	0,5769	0,5753	-0,0016
	100A2_9	0,5845	0,5837	-0,0008
PLA	PLA2_1	0,8122	0,8510	0,0388
	PLA2_2	0,8358	0,8704	0,0346
	PLA2_3	0,7789	0,8126	0,0337
<b>Método 2, Variável 2, 10 cm × 5 cm</b>				
	<b>Amostra</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>M6 (g)</b>	<b>ΔM (g)</b>
100% Algodão	100A2_10	0,5621	0,5560	-0,0061
	100A2_11	0,5735	0,5736	0,0001
	100A2_12	0,5554	0,5545	-0,0009
PLA	PLA2_7	0,7649	0,7674	0,0025
	PLA2_8	0,7354	0,7374	0,0020
	PLA2_9	0,7882	0,7939	0,0057

Recorrendo à Tabela 10 verifica-se que o substrato 100% algodão apresenta sempre uma massa inferior ao PLA e que  $\Delta M$  é sempre superior para o PLA uma vez que este tecido é mais

hidrofílico do que o 100% algodão. Comparando as variáveis de cada método, é possível concluir que a massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> é maior para a Variável 1 de cada método. Esta variável contribui para a promoção de uma melhor adesão das nanopartículas ao tecido porque ao fim de cada deposição é efetuada uma secagem que permite um aumento da adesão entre as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e as fibras constituintes do respetivo substrato têxtil. Adicionalmente, esta variável permite uma deposição camada a camada entre cada processo de secagem. Por último, observa-se que  $\Delta M$  para o Método 1 é sempre ligeiramente superior ao valor de  $\Delta M$  do Método 2.

Na Tabela 11 é apresentada a massa de TiO<sub>2</sub> depositada para substratos têxteis de 12,5 cm × 12,5 cm. Nesta etapa do trabalho apenas se utilizou a Variável 1 de cada método pela maior quantidade de massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e pela melhor eficiência fotocatalítica (dados de absorvância demonstrados na secção 5.6).

**Tabela 11:** Massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para cada substrato têxtil com 12,5 cm × 12,5 cm pelo Método 1 e 2.

<b>Método 1 (12,5 cm × 12,5 cm)</b>				
	<b>Amostra</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>M3_4.3 (g)</b>	<b><math>\Delta M</math> (g)</b>
100% Algodão	100A1_12,5_1	1,8276	1,9173	0,0897
	100A1_12,5_2	1,8282	1,9219	0,0937
PLA	PLA1_12,5_1	2,0680	2,2771	0,2091
	PLA1_12,5_2	2,1522	2,3161	0,1639
Intertela	Int1_12,5_1	1,5318	1,6353	0,1035
	Int1_12,5_2	1,5275	1,6783	0,1508
<b>Método 2 (12,5 cm × 12,5 cm)</b>				
	<b>Amostra</b>	<b>M1 (g)</b>	<b>M5_4.2 (g)</b>	<b><math>\Delta M</math> (g)</b>
100% Algodão	100A2_12,5_9	1,7521	1,8440	0,0919
	100A2_12,5_10	1,6782	1,7612	0,0830
PLA	PLA2_12,5_4	2,1307	2,1562	0,0255
	PLA2_12,5_5	2,1826	2,2778	0,0952
Intertela	Int2_12,5_4	1,4917	1,6095	0,1178
	Int2_12,5_5	1,5096	1,6443	0,1347

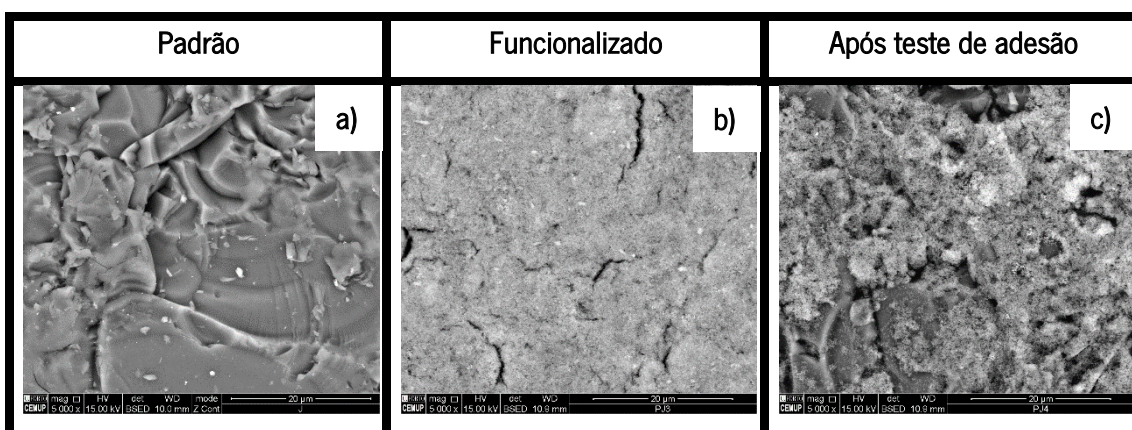
Segundo a Tabela 11, a intertela é o tecido que apresenta menor massa mas, apesar disso, é um dos substratos têxteis que possui maior  $\Delta M$ . Isto justifica-se pelo facto de a intertela possuir, numa das faces, uma goma (cola) que, com o calor, aprisiona as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Também aqui se verifica que o Método 1 é, em geral, mais eficiente relativamente à massa depositada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Comparando os vidros e os substratos têxteis  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$ , pode concluir-se que os tecidos permitem a fixação de uma maior quantidade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Os tecidos, sendo constituídos por fibras e estas apresentando um forte emaranhamento, fornecem às nanopartículas mais pontos de ligação enquanto os vidros, mesmo os jateados, apresentam pouca rugosidade superficial tornando o número de pontos de ligação mais reduzido.

### 5.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia de Energias Dispersivas de Raios-X (SEM/EDS)

A análise SEM/EDS faculta informações relativamente à morfologia e dispersão das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sob a superfície dos substratos. Esta técnica de caracterização também permite obter uma análise semi-qualitativa dos elementos químicos presentes nos substratos.

As micrografias SEM apresentadas na Figura 37 ilustram a evolução das etapas de funcionalização dos substratos de vidro.

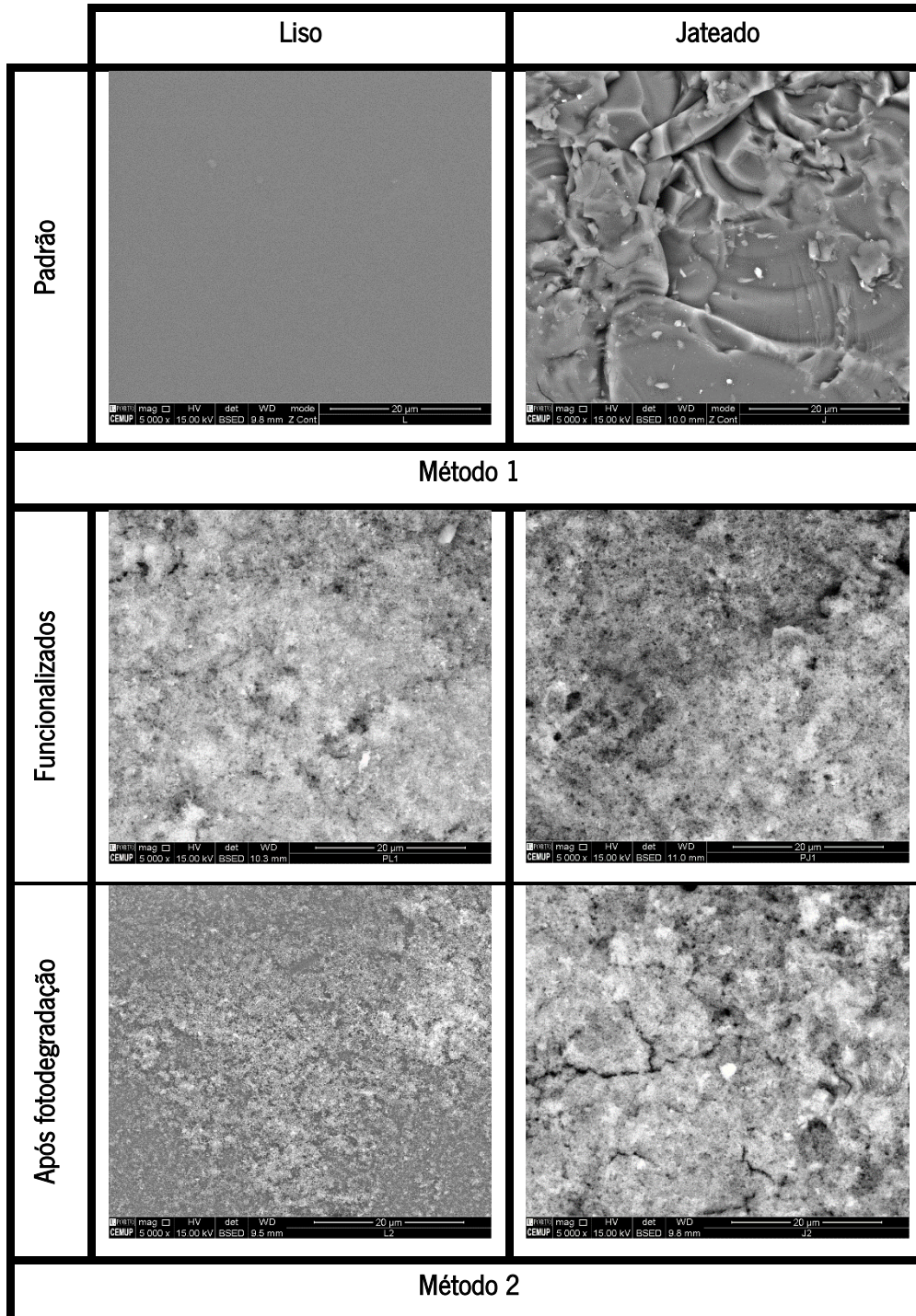


**Figura 37:** Micrografias que representam a evolução das etapas de funcionalização com ampliação de  $5000\times$  em modo de deteção por eletrões retrodifundidos: a) vidro padrão (apenas lavado); b) funcionalizado com as quatro deposições de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ; c) funcionalizado com as quatro deposições de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  após teste de adesão.

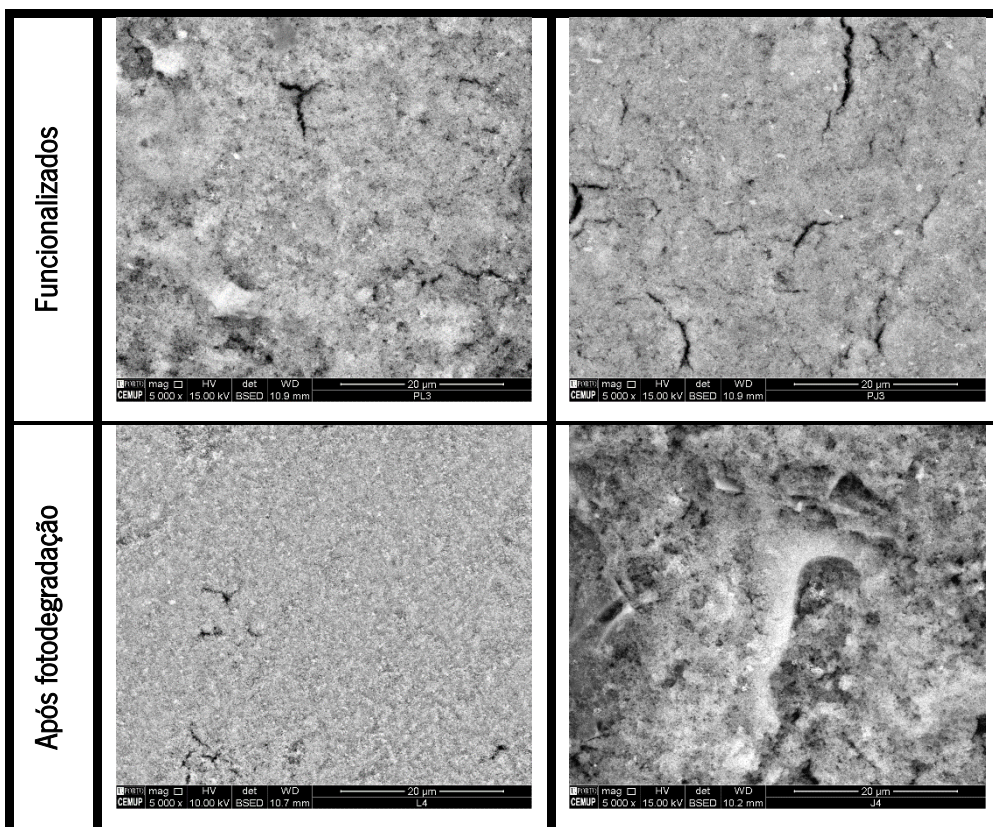
Pela análise das micrografias SEM acima apresentadas, verifica-se que após funcionalização do vidro, a superfície do mesmo encontra-se recoberta pelas nanopartículas de

TiO<sub>2</sub>. Após o teste de adesão, observa-se que a quantidade de nanopartículas diminui, expondo o substrato.

A Figura 38 mostra as micrografias SEM obtidas para os substratos de vidro padrão, para os vidros funcionalizados pelos Métodos 1 e 2 e para os vidros sujeitos a fotodegradação em regime estacionário.



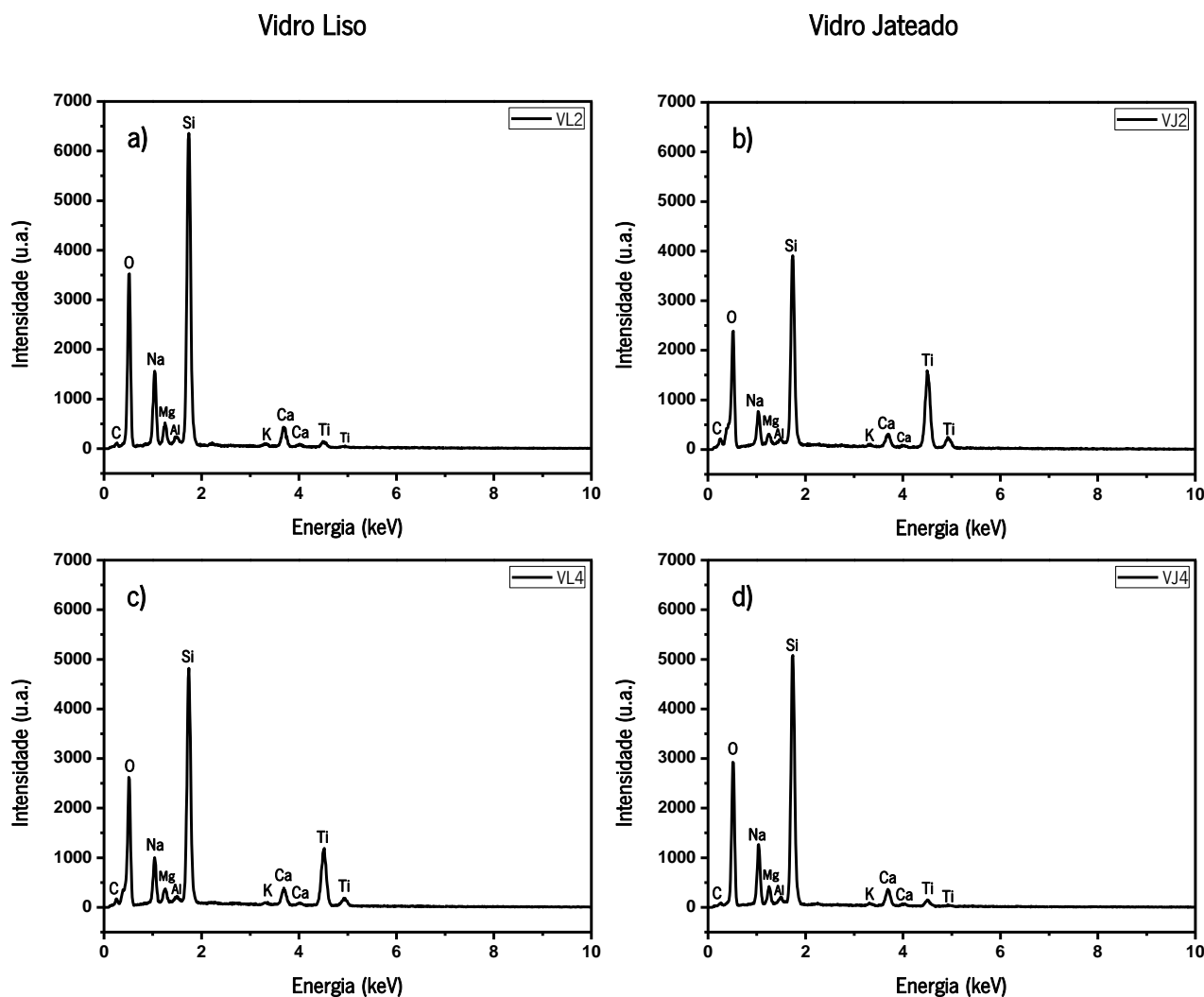




**Figura 38:** Micrografias SEM em modo de elétrons retrodifundidos dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm padrão, funcionalizados (pelo Método 1 e Método 2) e sujeitos a fotodegradação (pelo Método 1 e Método 2) em regime estacionário com ampliação de 5000×.

A figura anterior permite observar a superfície dos substratos de vidro onde se verifica que o vidro liso apresenta uma superfície completamente lisa e o vidro jateado apresenta uma superfície mais irregular. Quando os vidros são funcionalizados, a superfície dos mesmos torna-se completamente recoberta pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Após a funcionalização, os vidros são sujeitos ao teste de adesão e a fotodegradação que dão origem a uma redução da quantidade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , o que é confirmado pelas micrografias.

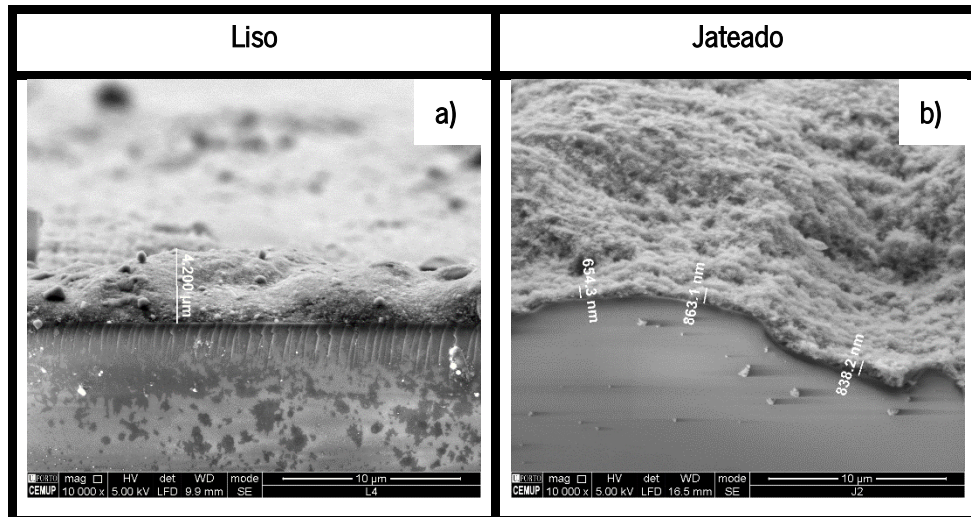
Os espectros de EDS dos vidros sujeitos a fotodegradação em regime estacionário são demonstrados na Figura 39.



**Figura 39:** Espectros de EDS dos vidros 12,5 cm × 12,5 cm após fotodegradação em regime estacionário: a) vidro liso funcionalizado pelo Método 1; b) vidro jateado funcionalizado pelo Método 1; c) vidro liso funcionalizado pelo Método 2; d) vidro jateado funcionalizado pelo Método 2.

Ambos os espectros demonstram a presença de carbono (C), oxigénio (O) sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), potássio (K), cálcio (Ca) e titânio (Ti). O elemento químico que se encontra em maior quantidade, o silício, é representativo da composição do vidro. O oxigénio e o titânio estão presentes devido às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , demonstrando, de facto, a ocorrência da fixação das nanopartículas que permitem a degradação dos corantes provenientes da indústria têxtil. Os restantes elementos químicos presentes fazem parte da própria constituição do vidro.

As micrografias SEM da secção transversal dos vidros lisos e jateados é apresentada na Figura 40.

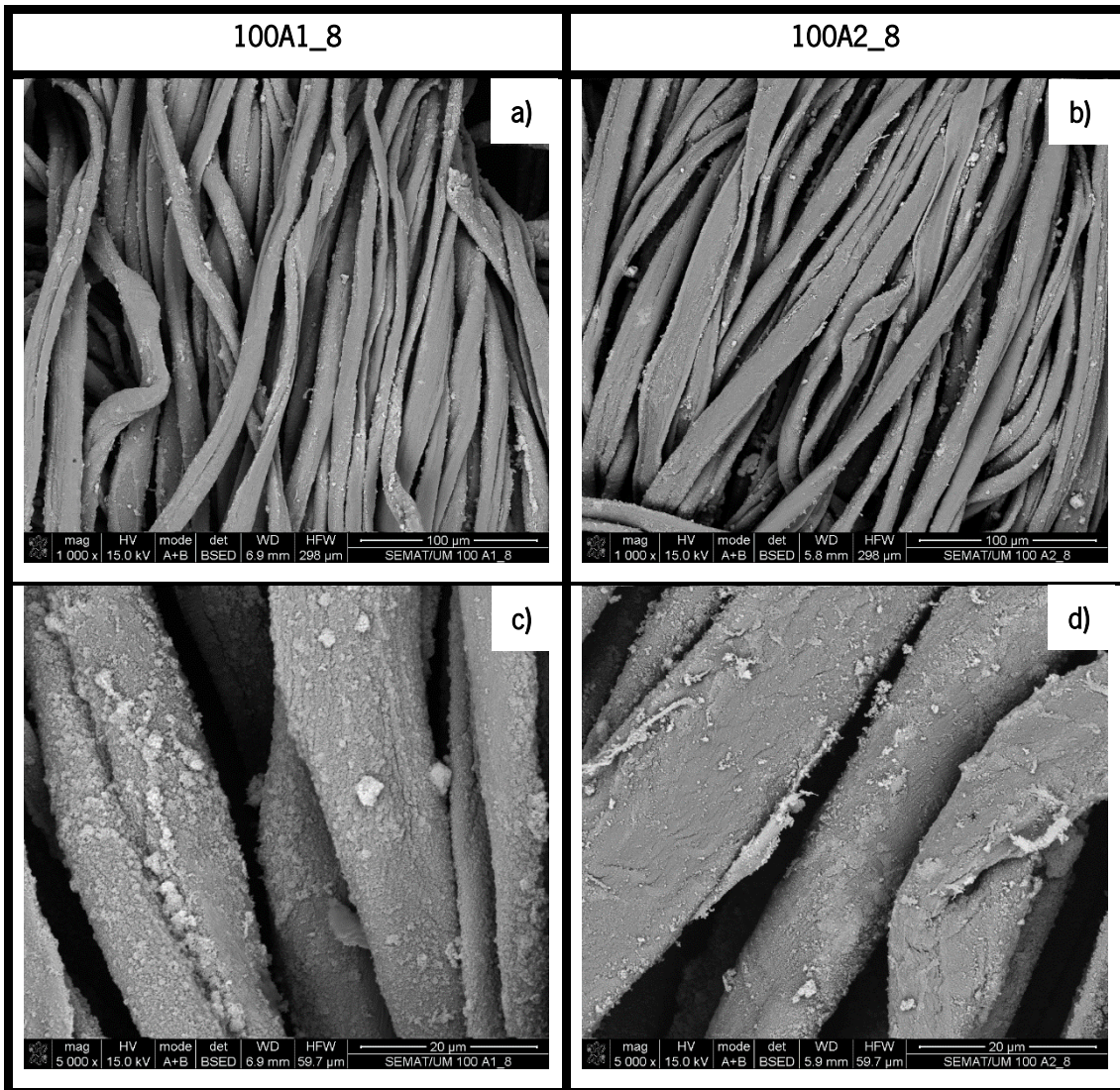


**Figura 40:** Micrografias SEM em modo de elétrons secundários com ampliação de 10000× dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm: a) vidro liso funcionalizado pelo Método 2; b) vidro jateado funcionalizado pelo Método 1.

Observando a Figura 40, é possível constatar que, de facto, os vidros lisos apresentam uma camada mais espessa (4200 nm) e uma superfície em que as nanopartículas se apresentam de forma mais compacta. Pelo contrário, o vidro jateado apresenta uma camada menos espessa de, aproximadamente, 800 nm indicando menor rendimento de deposição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (que se pode comprovar pela Tabela 9). A sua superfície é muito mais irregular, aparentando que as nanopartículas se depositaram na forma de aglomerados. Desta forma, a área superficial aumenta e é espectável que a atividade fotocatalítica seja superior.

Na Figura 41 são apresentadas as micrografias SEM dos substratos têxteis 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizados através da Variável 1 dos dois métodos (Método 1 e 2).





**Figura 41:** Micrografias SEM dos substratos têxteis 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizados pelo Método 1, Variável 1 (à esquerda) e pelo Método 2, Variável 1 (à direita): a) e b) ampliação 1000×; c) e d) ampliação de 5000×.

Através da figura é possível observar que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encontram muito dispersas e ligeiramente aglomeradas. Também se averigua, comparando a Figura 41 c) e d), que existe maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  disperso pelas fibras do tecido 100% algodão funcionalizado pelo Método 1. Assim, estas micrografias demonstram o que foi referido anteriormente na Tabela 10 relativamente ao  $\Delta M$  se apresentar sempre ligeiramente superior para o Método 1.

Os espectros de EDS correspondentes às figuras anteriores para o tecido 100% algodão são apresentadas na Figura 42.



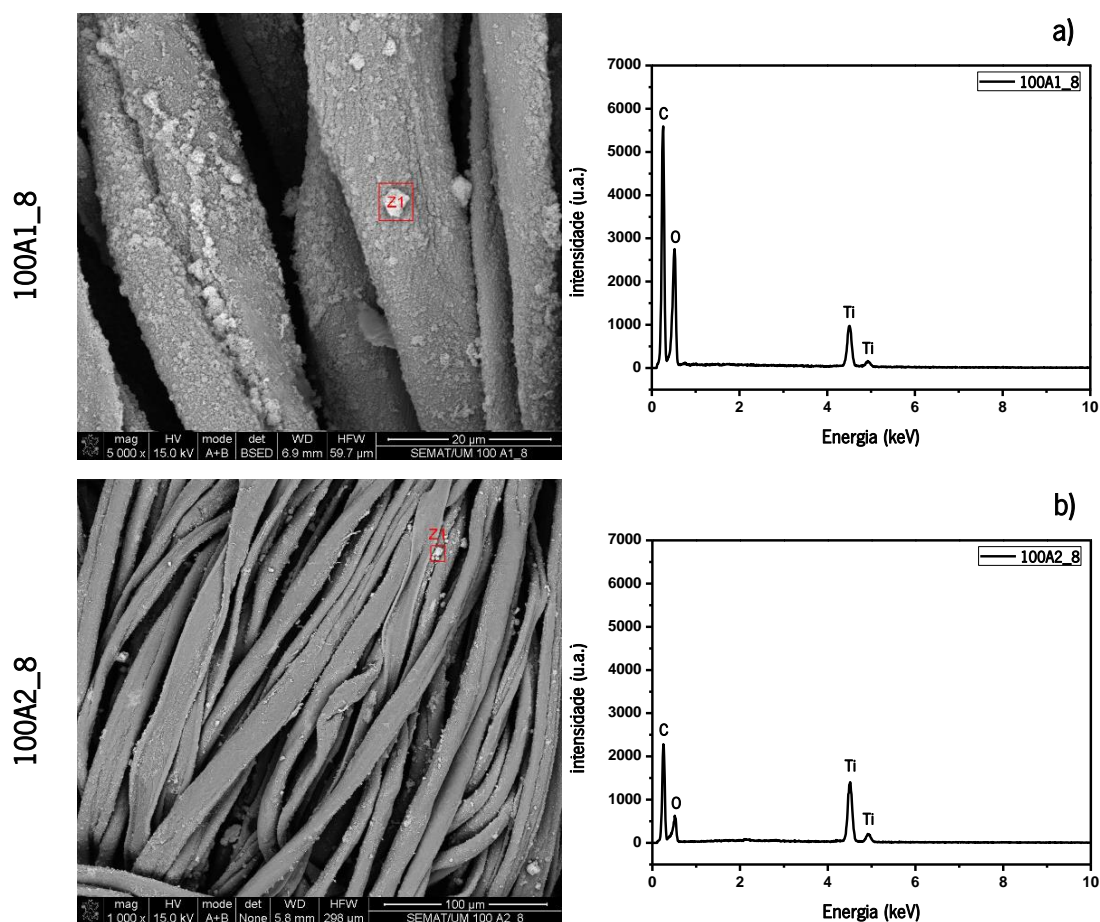
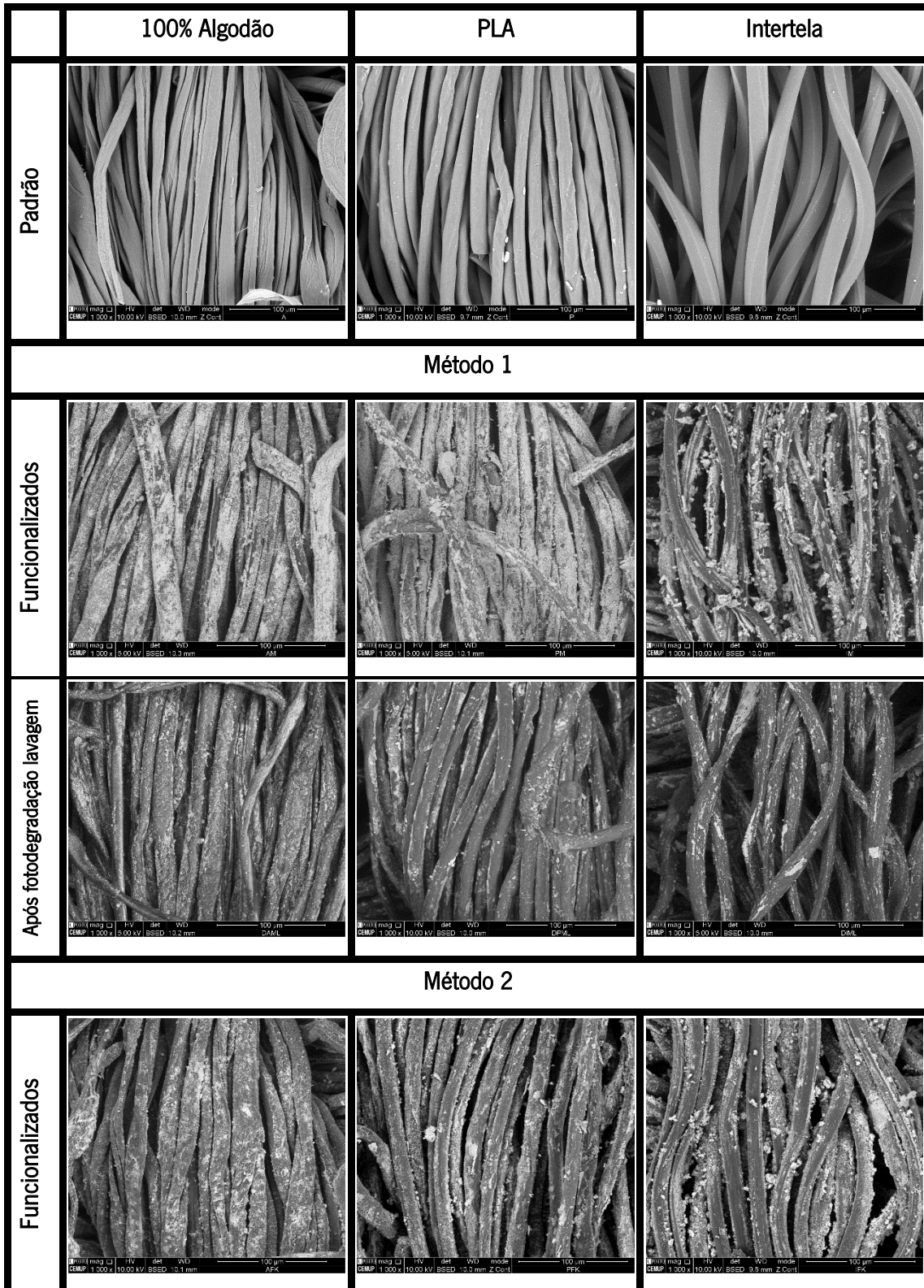


Figura 42: Espectros de EDS dos substratos têxteis 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizados pelo: a) Método 1, Variável 1; b) Método 2, Variável 1.

Ambos os espectros demonstram a presença de carbono, oxigênio e titânio. O elemento químico que aparece em maior intensidade, o carbono, é representativo das fibras que integram o substrato têxtil uma vez que o algodão é constituído por celulose. O oxigênio e o titânio estão presentes devido às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , demonstrando, de facto, a ocorrência da fixação das nanopartículas que permitem a degradação dos corantes provenientes da indústria têxtil.

Os substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm também foram caracterizados pela técnica SEM/EDS. Porém, devido à quantidade avultada de amostras, apenas foram analisadas as amostras de tecidos padrão (substratos lavados antes da funcionalização), as amostras funcionalizadas pelos dois métodos, as amostras sujeitas à fotodegradação após 8 dias para o Método 2 (em regime dinâmico e estacionário) e as amostras sujeitas à fotodegradação após lavagem para o Método 1 (em regime dinâmico apenas) e para o Método 2 (em regime dinâmico e estacionário). A opção preferencial pelo Método 2 resulta da possibilidade de comparação deste método com os substratos de vidro (ambos sujeitos a KOH para tornar possível a funcionalização).

Os substratos têxteis padrão, funcionalizados pelos Métodos 1 e 2, e os tecidos sujeitos a fotodegradação após lavagem pelos Métodos 1 e 2, em regime dinâmico, são apresentados na Figura 43. Estas micrografias foram todas obtidas em modo de elétrons retrodifundidos.





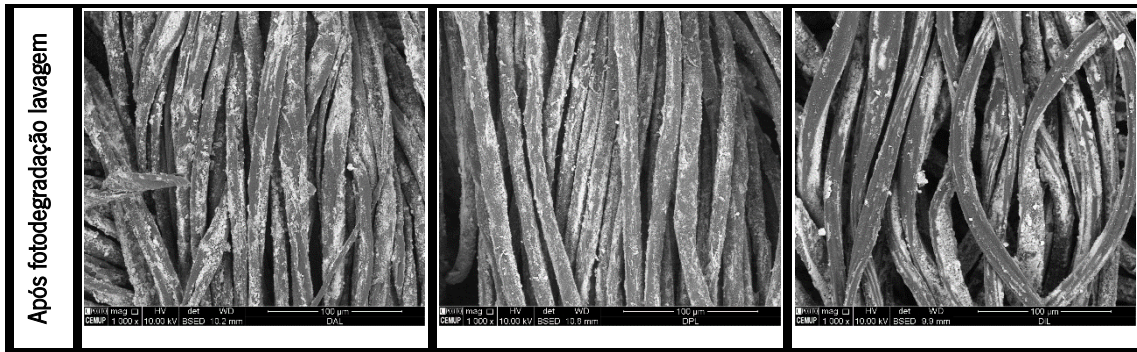
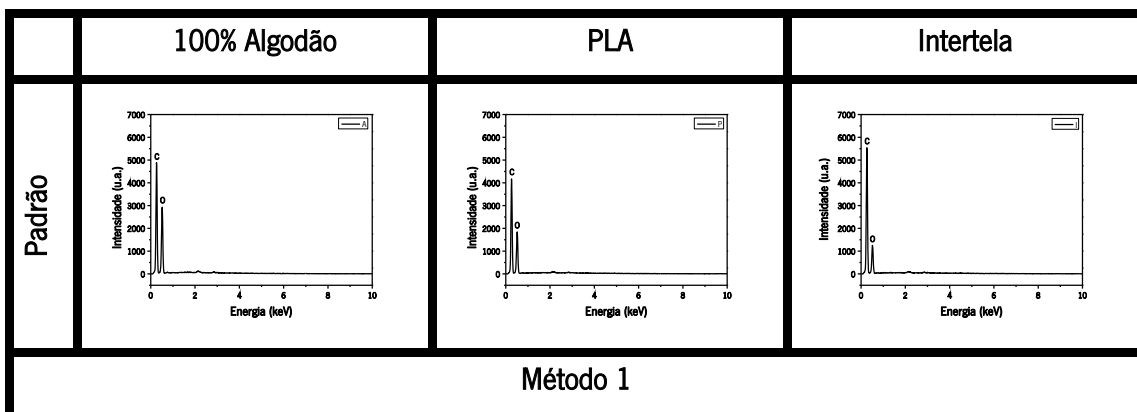


Figura 43: Micrografias SEM em modo de elétrons retrodifundidos dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm padrão, funcionalizados (pelo Método 1 e Método 2) e sujeitos a fotodegradação após lavagem (pelo Método 1 e Método 2) em regime dinâmico com ampliação de 1000×.

Com recurso à Figura 43 observa-se que os tecidos padrão não apresentam quaisquer impurezas presentes entre as suas fibras. Quando se sujeitam os tecidos à funcionalização, quer pelo Método 1 quer pelo Método 2, pode-se verificar a presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Estas encontram-se bastante distribuídas para todos os tecidos, mas ligeiramente aglomeradas para a intertela. No entanto, quando se comparam as micrografias obtidas para o Método 1 e para o Método 2, pode-se afirmar que existem mais nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nos tecidos funcionalizados pelo Método 1, uma vez que as fibras se encontram claramente recobertas por TiO<sub>2</sub>, confirmando-se os valores de ΔM da Tabela 11. Relativamente às amostras sujeitas à fotodegradação após lavagem, observa-se que a quantidade de TiO<sub>2</sub> já não é tão elevada como no caso dos tecidos funcionalizados. Comprova-se assim que cinco lavagens a quente (60°C) promovem a remoção de grande parte das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sendo bastante prejudicial para a eficiência de degradação de corantes provenientes de efluentes industriais.

Os espectros de EDS correspondentes à Figura 43 são apresentadas em seguida (ver Figura 44).



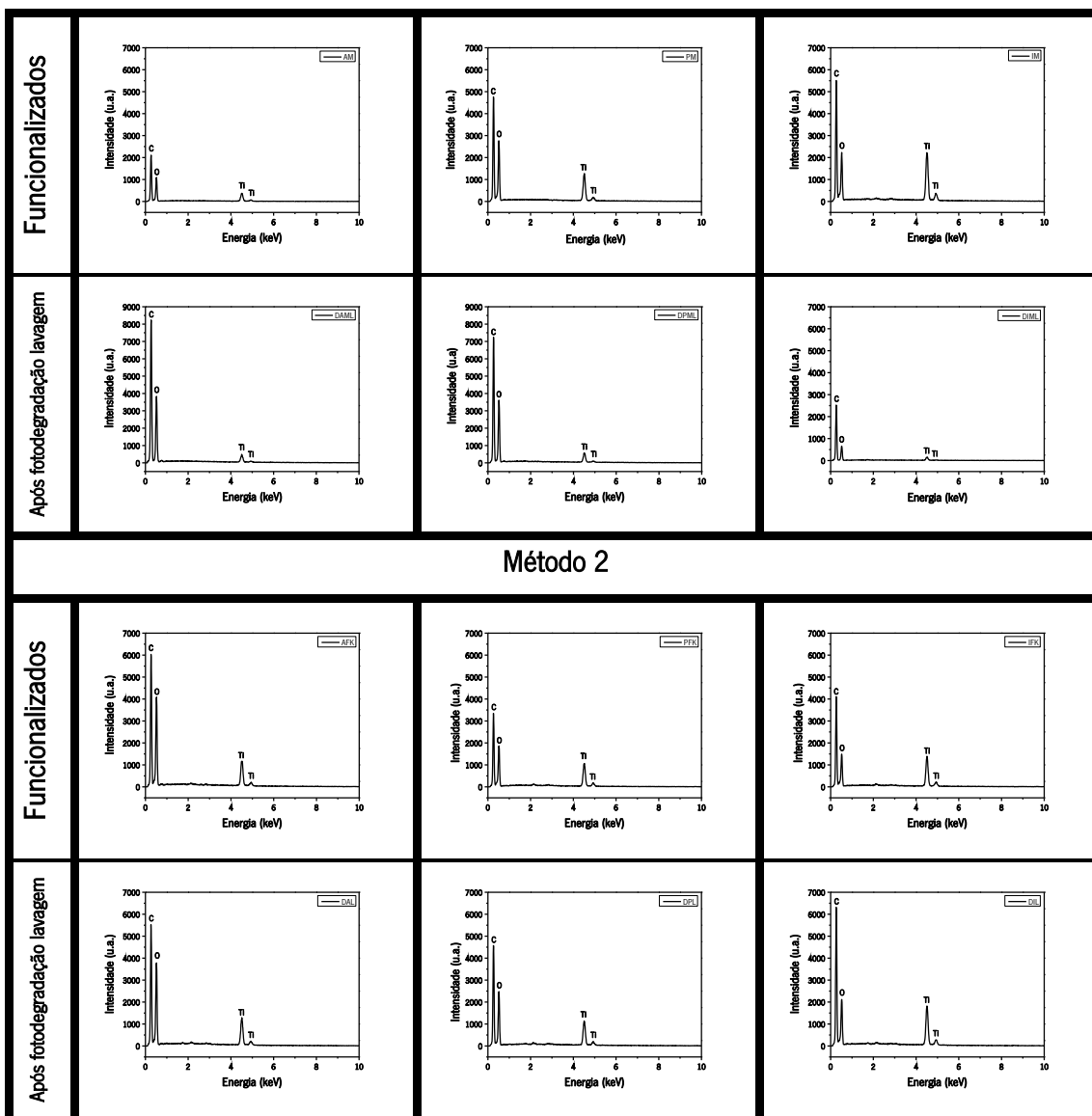


Figura 44: Espectros de EDS dos substratos têxteis 12,5 cm x 12,5 cm padrão, funcionalizados pelo Método 1 e Método 2 e após fotodegradação dos tecidos lavados em regime dinâmico.

Em todos os espectros estão presentes o carbono e o oxigênio representativos das fibras que constituem os substratos têxteis. Após funcionalização, o titânio aparece representativo das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  indicando que, efetivamente, os tecidos foram funcionalizados. Após a fotodegradação dos tecidos lavados, verifica-se uma diminuição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (observada pelas micrografias da Figura 43) mas não a sua total remoção.

A Figura 45 revela as imagens SEM obtidas para os tecidos funcionalizados pelo Método 2 após fotodegradação realizada aos 8 dias em regime dinâmico e estacionário.

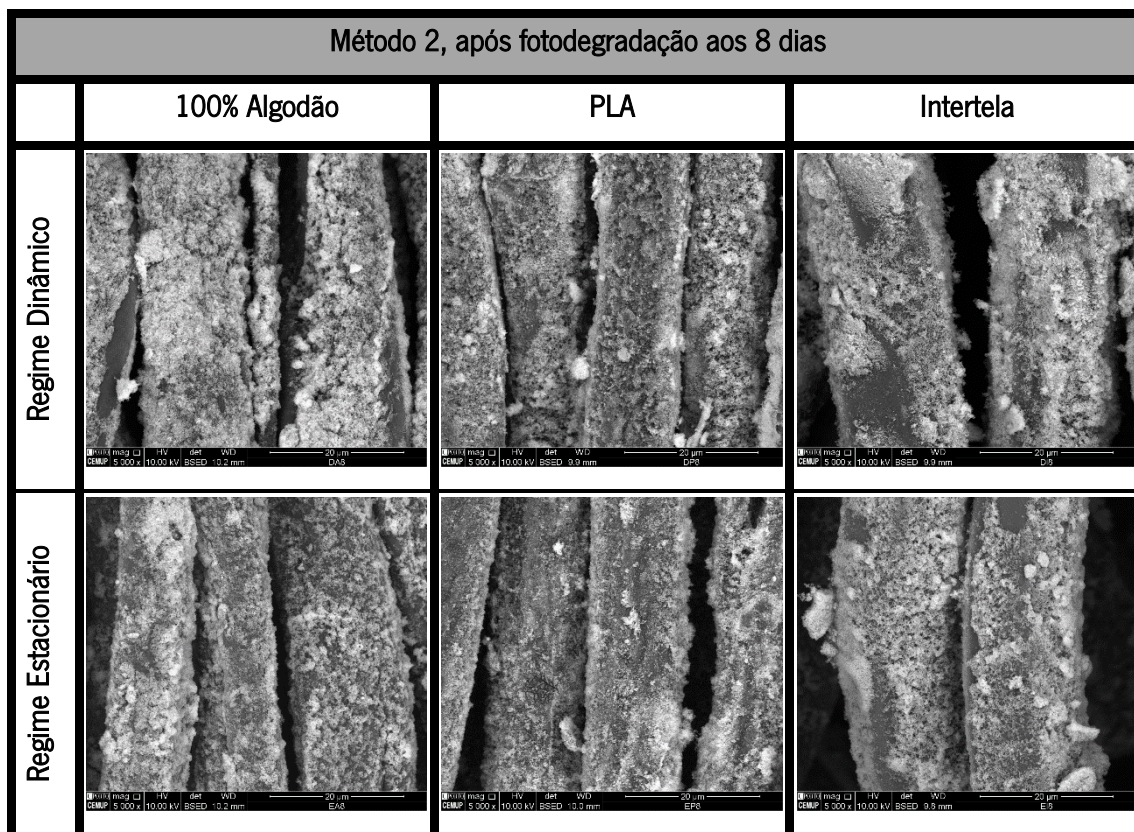


Figura 45: Micrografias SEM dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm após fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico e estacionário, apenas para o Método 2 (ampliação de 5000×).

É possível observar que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encontram aglomeradas e a dispersão das mesmas é boa, contudo já se verificam zonas das fibras sem  $\text{TiO}_2$ . Não se verificam diferenças relevantes na quantidade de nanopartículas depositadas.

### 5.6. Espectrofotometria UV-Visível

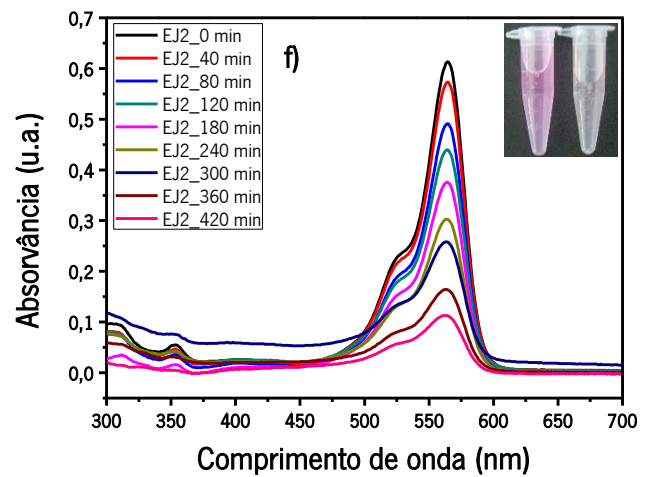
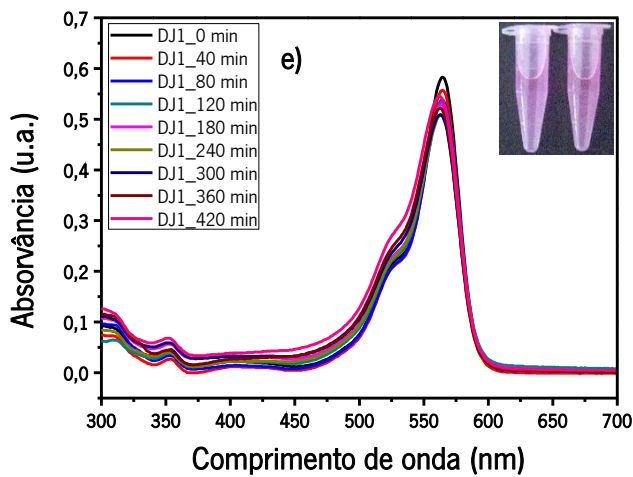
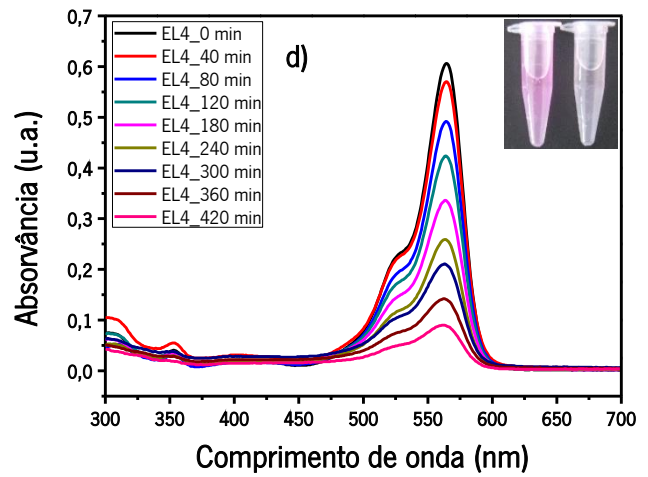
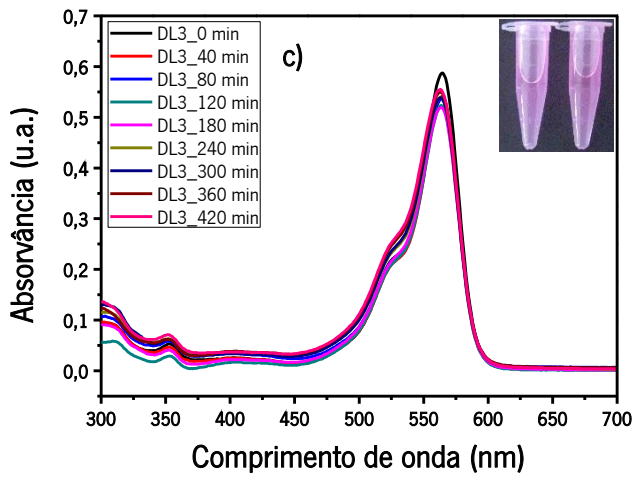
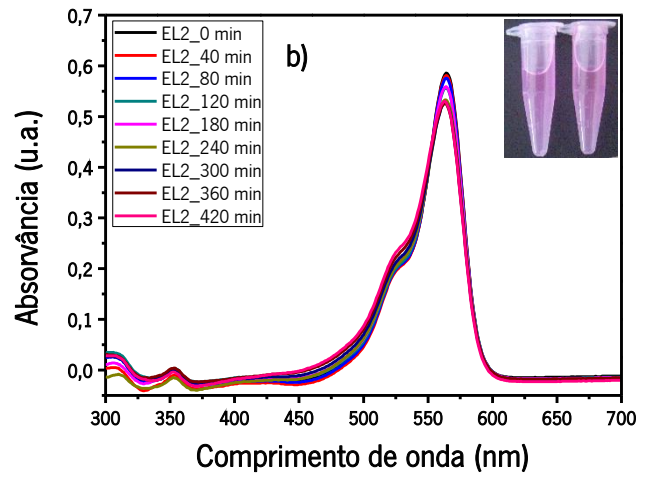
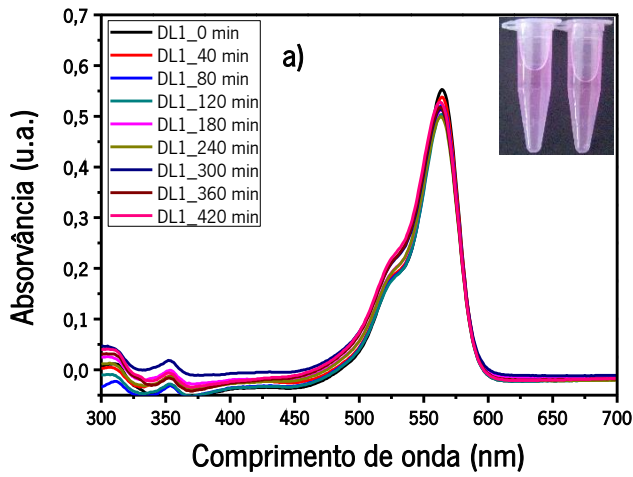
A atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  *Degussa P-25* foi investigada através da degradação da RB na presença de uma fonte de luz UV. A degradação da RB foi avaliada recorrendo à medição da absorvância por espectrofotometria UV-Visível.

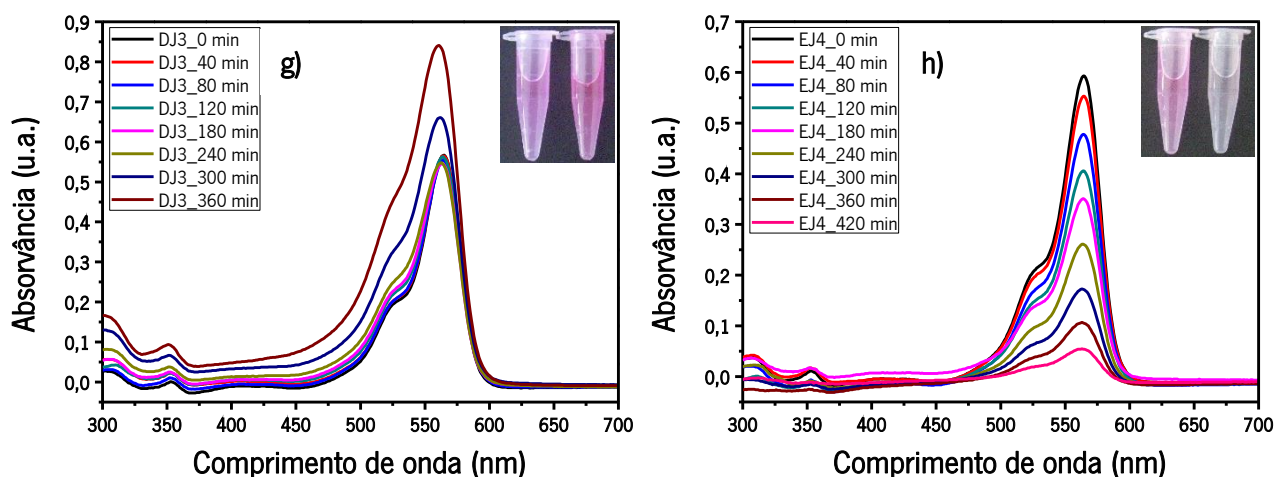
É relevante relembrar que, no caso dos vidros e dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm, a fotocatalise da RB ocorreu em regime dinâmico e em regime estacionário (no fotoreator e numa tina, respetivamente) enquanto, para os substratos têxteis 10 cm × 5 cm, a mesma foi efetuada apenas em regime estacionário com um quadrado de tecido de 2 cm × 2 cm colocado dentro de um gobelé com RB.

As curvas de absorvância dos vidros lisos e jateados, em regime dinâmico e estacionário, em função do comprimento de onda são apresentadas na Figura 46.

Regime Dinâmico

Regime Estacionário





**Figura 46:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm: a) Liso funcionalizado pelo Método 1 em regime dinâmico; b) Liso funcionalizado pelo Método 1 em regime estacionário; c) Liso funcionalizado pelo Método 2 em regime dinâmico; d) Liso funcionalizado pelo Método 2 em regime estacionário; e) Jateado funcionalizado pelo Método 1 em regime dinâmico; f) Jateado funcionalizado pelo Método 1 em regime estacionário; g) Jateado funcionalizado pelo Método 2 em regime dinâmico; h) Jateado funcionalizado pelo Método 2 em regime estacionário.

Os espectros de absorvância da Figura 46 a) e b), referem-se aos substratos de vidro liso funcionalizados pelo Método 1 em regime dinâmico e estacionário, respetivamente. Da mesma forma, os espectros de absorvância da Figura 46 c) e d) reportam-se aos substratos de vidro liso funcionalizados pelo Método 2 em regime dinâmico e estacionário, respetivamente. No que concerne aos vidros jateados, a Figura 46 e) e f) referem-se aos vidros jateados funcionalizados pelo Método 1 em regime dinâmico e estacionário, respetivamente. Os espectros de absorvância da Figura 46 g) e h) reportam-se aos substratos de vidro jateados funcionalizados pelo Método 2 em regime dinâmico e estacionário, respetivamente.

Os substratos de vidro em regime dinâmico (Figura 46 a), c) e e)) apresentam uma diminuição nas curvas de absorvância até aos 300 minutos. Depois deste tempo é possível verificar que as curvas começam a aumentar devido à possibilidade de se estarem a formar novos compostos. A Figura 46 g) é a única que apresenta um comportamento atípico em que até aos 300 minutos a absorvância não se altera e posteriormente aumenta de forma significativa. Isto pode justificar-se pela presença de uma fuga nos tubos do fotoreator que foi detetada tardiamente afetando os resultados de fotodegradação e não permitindo efetuar a última medição (420 minutos). A imagem anexada aos gráficos no canto superior direito mostra a variação de cor entre a amostra obtida ao t = 0 min e a amostra obtida ao t = 420 min. Em regime dinâmico, essa variação de cor não é facilmente observada indicando que a degradação da RB não foi eficiente.



Em regime estacionário (Figura 46 b), d), f) e h)), a intensidade das curvas de absorvância diminui com o aumento do tempo de irradiação (t), indicando a degradação da RB. A imagem anexada aos gráficos no canto superior direito demonstra que a maioria dos vidros degradou de forma eficiente a RB uma vez que a cor desta para t = 420 min é obviamente mais clara. Porém, esta degradação é melhor observada pelas Figura 46 d), f) e h) porque a diminuição da absorvância e a alteração da cor são superiores.

A Tabela 12 apresenta os valores da eficiência fotocatalítica obtidos para cada vidro. Estes valores foram calculados através da Equação 15 e a partir dos dados contidos nos espectros de absorvância.

**Tabela 12:** Eficiência fotocatalítica dos substratos de vidro calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
VL1	4,882%	VL2	9,898%
VL3	5,792%	VL4	85,31%
VJ1	7,204%	VJ2	81,57%
VJ3	-45,76%	VJ4	90,89%

É possível constatar que, para o regime dinâmico, as eficiências fotocatalíticas obtidas são reduzidas. No caso da amostra VJ3, o valor é negativo devido ao aumento da absorvância mas esse valor não apresenta credibilidade pelos motivos anteriormente referidos. Comparando VL1 e VJ1, a eficiência fotocatalítica é ligeiramente superior para o caso do vidro jateado apesar da percentagem residual de TiO<sub>2</sub> que permanece nos substratos após o teste de adesão (% TiO<sub>2</sub> da Tabela 9) ser inferior à do vidro liso. Este fenómeno pode ser explicado principalmente pela irregularidade dos próprios substratos de vidro jateado mas também pela menor percentagem residual de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que se encontram mais dispersas levando a um aumento da área superficial disponível para a fotodegradação. No caso dos vidros lisos, apesar do valor elevado de % TiO<sub>2</sub> aderido, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> organizam-se na forma de uma camada compacta, reduzindo a área superficial e diminuindo a eficiência fotocatalítica da RB.

Para os vidros sujeitos a fotodegradação em regime estacionário, os valores de eficiência fotocatalítica calculados são superiores aos obtidos para o regime dinâmico querendo isto indicar



que os vidros são mais eficientes para aplicações em regime estacionário do que para regime dinâmico. Comparando VL2 com VJ2 e VL4 com VJ4 conclui-se, uma vez mais que, a eficiência fotocatalítica é ligeiramente superior para o caso do vidro jateado devido à própria superfície do vidro que induz irregularidade.

A fotodegradação dos substratos têxteis com dimensões 10 cm × 5 cm foi adicionalmente efetuada apenas em RB e em tecido lavado, de modo a averiguar a influência destes sobre a fotodegradação (ver Figura 47).

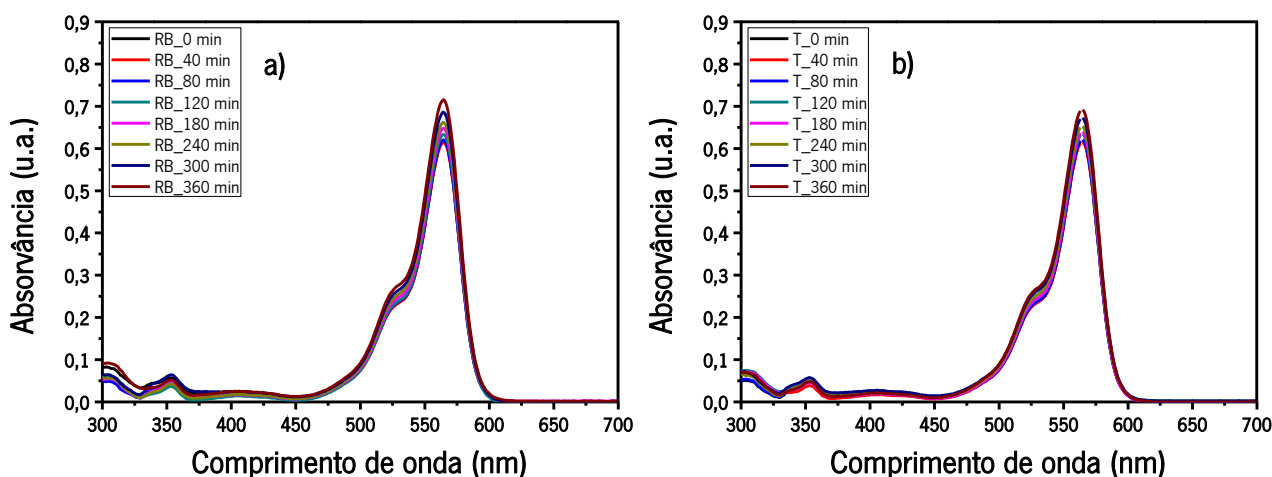


Figura 47: Espectros de absorvância obtidos após fotodegradação: a) para a RB e b) para o tecido lavado com RB.

Através da Figura 47, observa-se que a RB e o tecido lavado com RB apresentam um aumento dos picos de absorvância o que pode indicar a formação de novos compostos. Pode também concluir-se que a RB, por si só, não desempenha um papel ativo no processo de fotodegradação. De igual forma, o tecido lavado também não consegue, sozinho, degradar a RB.

As eficiências fotocatalíticas dos substratos têxteis 10 cm × 5 cm calculadas através dos espectros de absorvância são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 10 cm × 5 cm após fotodegradação em regime estacionário.

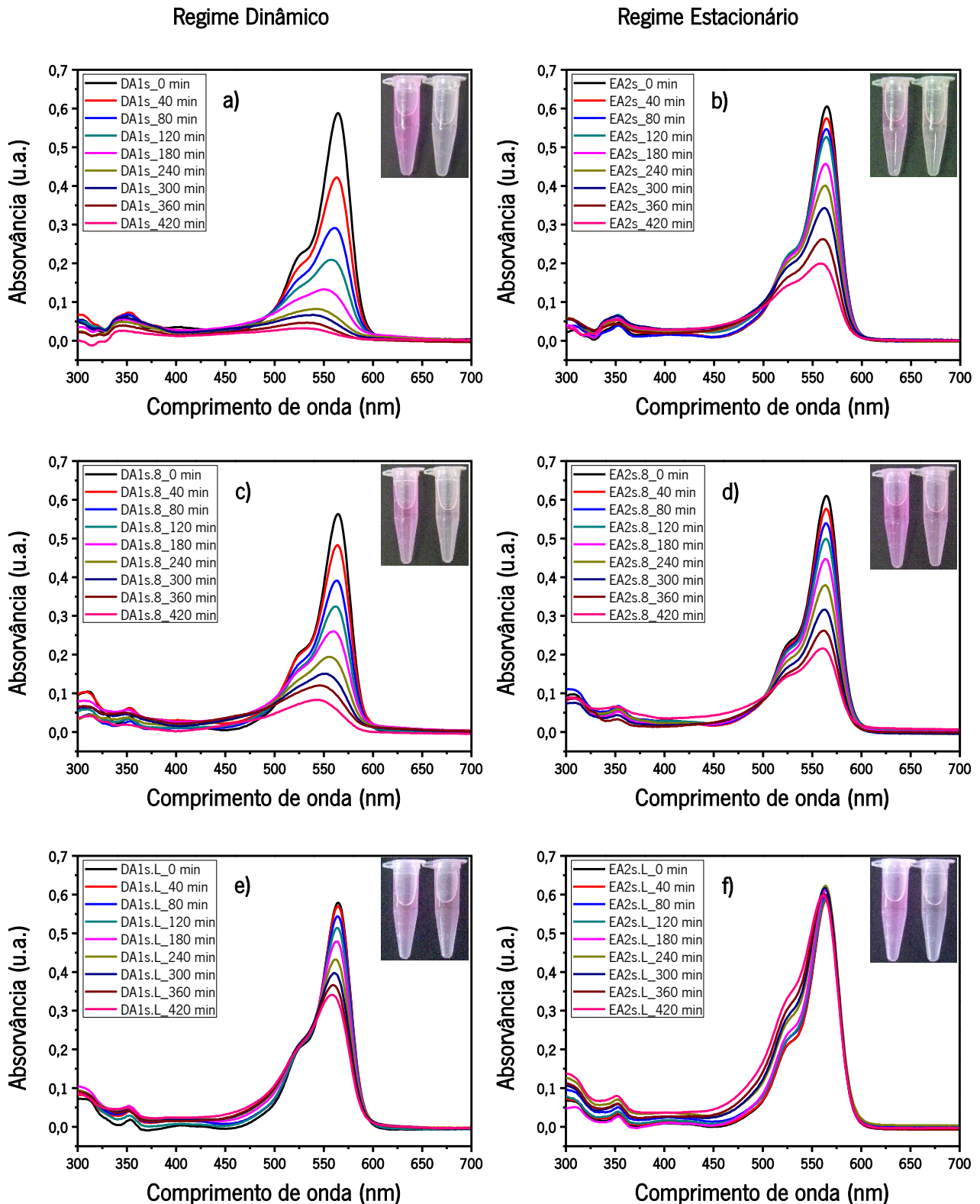
100% Algodão		PLA	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
RB	-18,86%	RB	-15,32%
TecLav	-27,49%	TecLav	-11,61%

Método 1 Variável 1	100A1_7	20,07%	PLA1_1	17,07%
	100A1_8	22,24%	PLA1_2	28,43%
	100A1_9	29,92%	PLA1_3	39,42%
Método 1 Variável 2	100A1_10	11,35%	PLA1_7	23,14%
	100A1_11	8,130%	PLA1_8	23,03%
	100A1_12	6,352%	PLA1_9	15,67%
Método 2 Variável 1	100A2_7	21,90%	PLA2_1	26,67%
	100A2_8	21,41%	PLA2_2	40,84%
	100A2_9	24,14%	PLA2_3	59,02%
Método 2 Variável 2	100A2_10	13,31%	PLA2_7	42,69%
	100A2_11	13,56%	PLA2_8	59,39%
	100A2_12	7,818%	PLA2_9	29,69%

Os valores de eficiência fotocatalítica da RB e do tecido com RB apresentam-se negativos devido ao aumento dos picos de absorvância pelos motivos referidos anteriormente. As amostras funcionalizadas pelos diferentes métodos e variáveis apresentam valores positivos de eficiência fotocatalítica, indicando que os picos dos espectros de absorvância exibiram uma diminuição de intensidade ao longo do tempo. Outro fator que é relevante mencionar deprende-se com o facto das eficiências fotocatalíticas se apresentarem sempre maiores para o tecido PLA. De facto, como demonstrado pela Tabela 10, o valor de  $\Delta M$  é superior para o PLA, aumentando o valor da eficiência fotocatalítica. Comparando as variáveis do Método 1, conclui-se que a eficiência fotocatalítica é superior para a Variável 1. O mesmo se verifica para o tecido 100% algodão comparando as variáveis do Método 2.

Pelos valores apresentados, conclui-se que a Variável 1 de cada método ostenta melhores resultados de eficiência fotocatalítica e, por isso, se optou por funcionalizar os substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm apenas com a Variável 1 do Método 1 e do Método 2.

Os espectros de absorvância dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm de 100% algodão funcionalizados pelo Método 1 e, posteriormente, sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico e estacionário são expostos na Figura 48.



**Figura 48:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Recorrendo à Figura 48 observa-se que os espectros a) e b) dizem respeito aos tecidos 100% algodão sujeitos a fotodegradação aos 0 dias. De forma análoga, os espectros c) e d) representam os substratos têxteis sujeitos a fotodegradação após 8 dias (passados 8 dias depois da primeira fotodegradação). Os espectros de absorvância e) e f) reportam-se aos tecidos sujeitos a fotodegradação após um processo de lavagem. No decorrer deste trabalho, os espectros de absorvância subsequentes são apresentados por esta ordem de trabalho mencionada anteriormente.

Todos os espectros exibem uma diminuição das curvas de absorvância indicando, deste modo, boas propriedades fotocatalíticas. Os tecidos submetidos a fotodegradação em regime dinâmico demonstraram maior diminuição das curvas de absorvância ao longo do tempo de ensaio. A maior diminuição destas curvas sugere maior eficiência fotocatalítica. Uma possível explicação deste aspeto reside no facto de que em regime dinâmico as moléculas do corante terão maior mobilidade e por isso aumentarão a probabilidade de entrarem em contacto com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

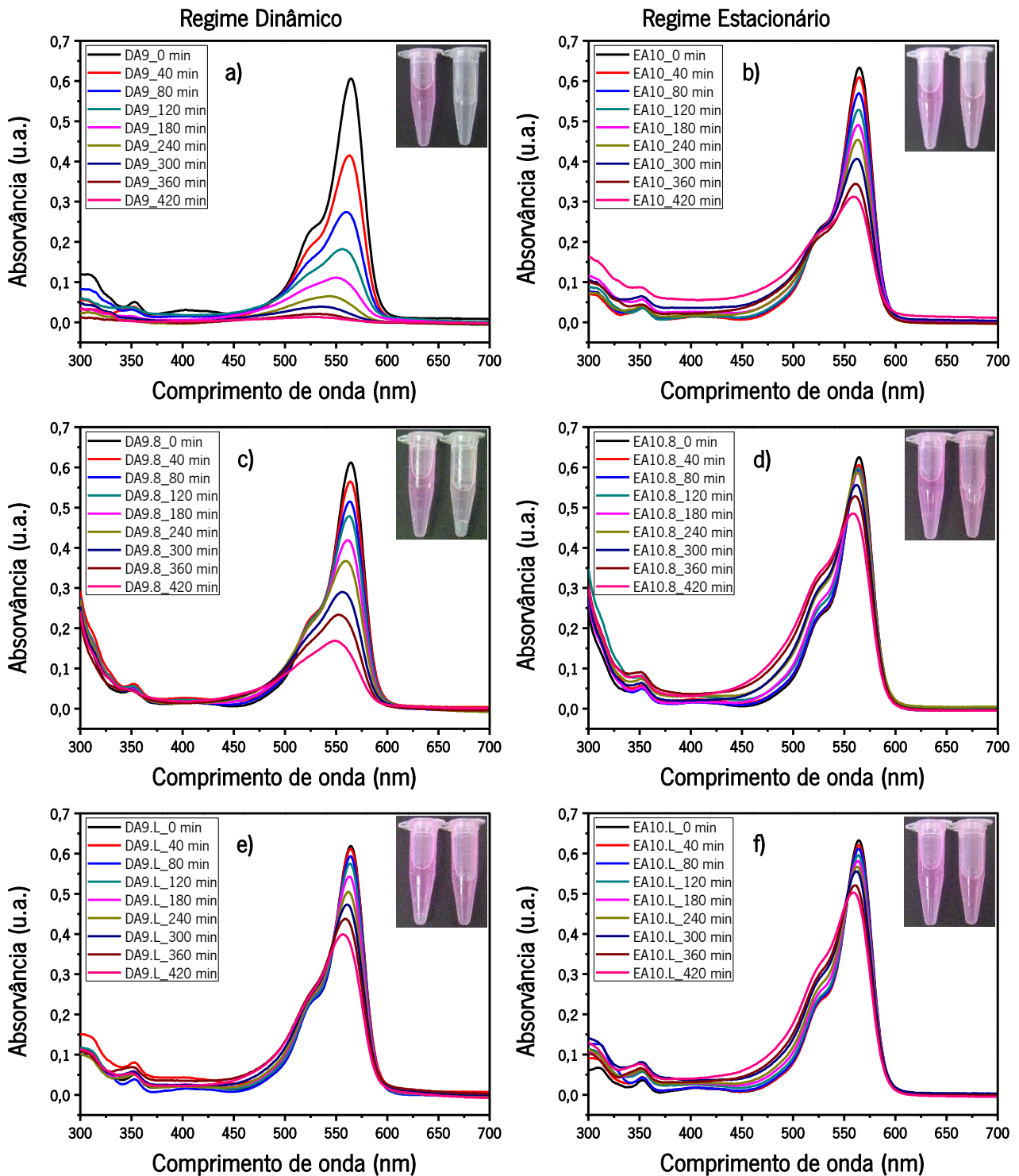
A Tabela 14 permite observar a eficiência fotocatalítica obtida para os tecidos 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1.

**Tabela 14:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respetivos espetros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DA1s	97,28%	EA2s	68,26%
DA1s.8	90,05%	EA2s.8	65,25%
DA1s.L	43,52%	EA2s.L	0,337%

Com o decorrer do tempo (fotodegradação aos 0 dias vs fotodegradação aos 8 dias) verifica-se que a eficiência fotocatalítica se mantém praticamente inalterada. No entanto, a lavagem dos tecidos (cinco lavagens a 60°C) mostrou ser demasiado abrasiva, uma vez que a eficiência de fotocatalise apresenta valores bastante inferiores. Os valores de eficiência fotocatalítica para o regime dinâmico são superiores ao regime estacionário corroborando, desta forma, os resultados mencionados anteriormente (Figura 47).

Os espectros de absorvância dos substratos têxteis  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  de 100% algodão funcionalizados pelo Método 2 e posteriormente sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico e estacionário são apresentados na Figura 49.



**Figura 49:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de 100% algodão  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Verifica-se novamente que as curvas de absorvância diminuem ao longo do tempo de ensaio e que para o regime dinâmico esta diminuição é superior quando comparada com o regime estacionário, pelos motivos referidos nos espectros de absorção anteriores.

A Tabela 15 mostra os valores da eficiência fotocatalítica, obtida para os tecidos 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos espectros de absorvância.

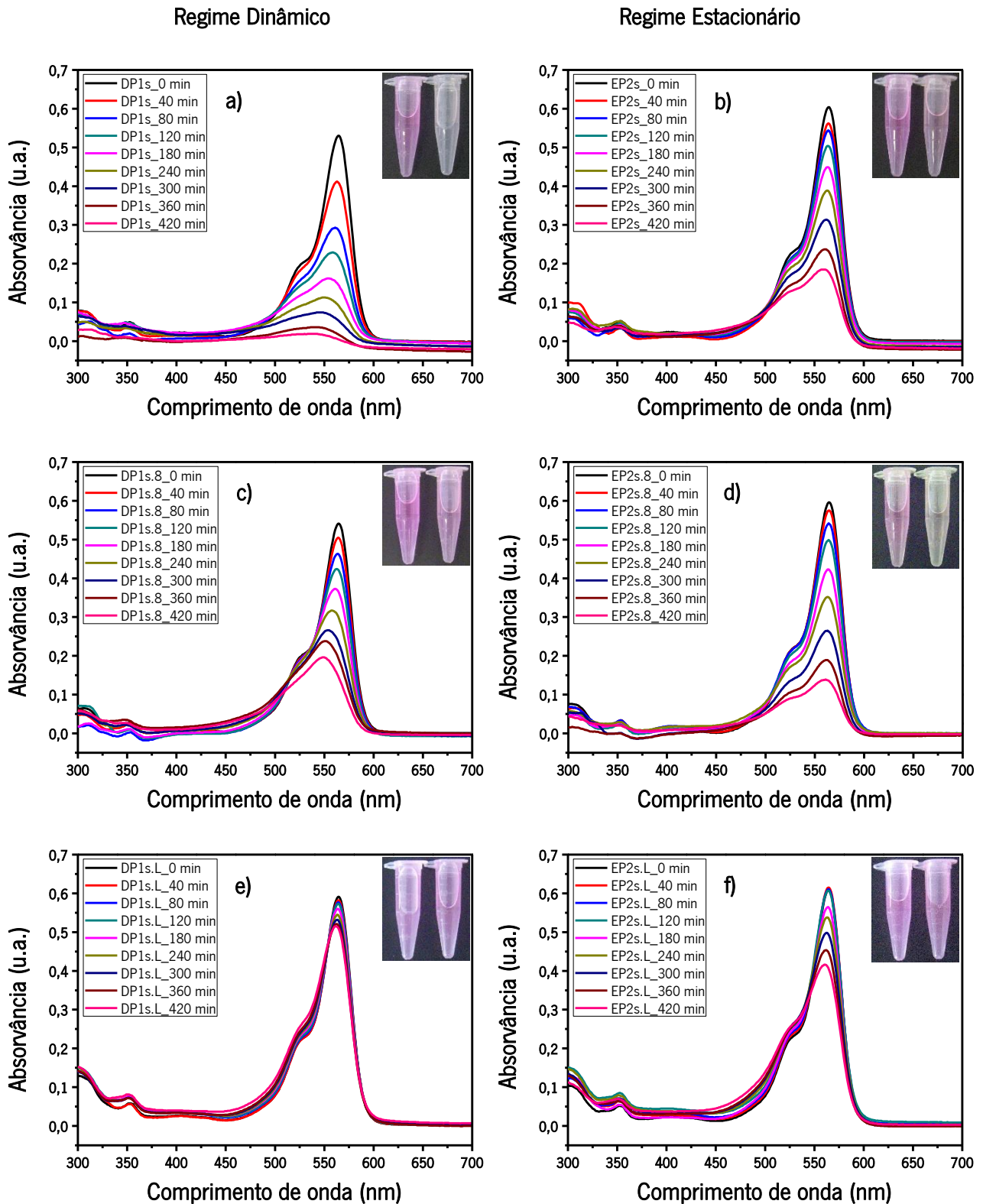
**Tabela 15:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respetivos espetros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DA9	99,01%	EA10	52,13%
DA9.8	77,94%	EA10.8	25,28%
DA9.L	39,58%	EA10.L	23,38%

Através da análise da Tabela 15 é possível verificar que, para a fotodegradação aos 8 dias, os valores de eficiência fotocatalítica diminuem para os dois regimes. Esta diminuição justifica-se, possivelmente, pela libertação de nanopartículas dos tecidos. Após a fotodegradação dos tecidos lavados, a eficiência fotocatalítica apresenta uma queda mais abrupta para o caso do regime dinâmico do que para o regime estacionário podendo indicar que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se encontram melhor fixadas na superfície dos tecidos sujeitos a fotodegradação em regime estacionário do que em dinâmico.

Comparando a eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis 100% algodão funcionalizados pelo Método 1 com o Método 2, pode observar-se que ambos os métodos se apresentaram eficientes embora ligeiramente melhores para o Método 1. Deste modo, os tecidos poderão ser funcionalizados com os diferentes métodos consoante a aplicação a que irão ser sujeitos.

Os espectros de absorvância dos substratos têxteis de PLA funcionalizados pelo Método 1 após serem submetidos aos diversos processos de fotodegradação são expostos na Figura 50.



**Figura 50:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Todos os espectros de absorvância apresentam uma diminuição dos picos máximos ao longo do tempo. Esta diminuição é superior em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias. Para a fotodegradação aos 8 dias e para a fotodegradação após lavagem dos tecidos a diminuição dos picos de absorvância é superior em regime estacionário.

A Tabela 16 permite observar a eficiência fotocatalítica obtida para os tecidos de PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1.

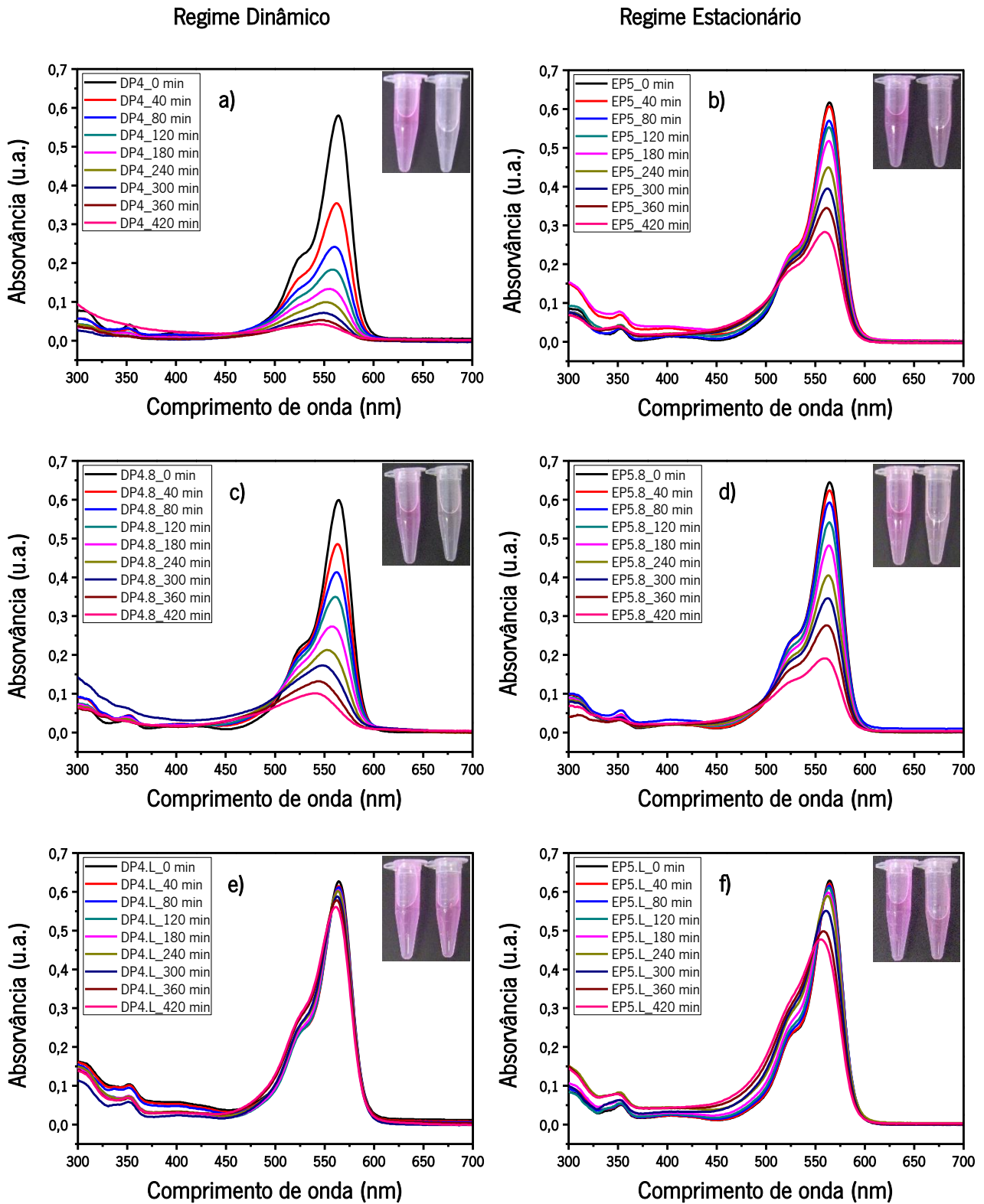
**Tabela 16:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respetivos espetros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DP1s	99,06%	EP2s	70,36%
DP1s.8	72,64%	EP2s.8	77,18%
DP1s.L	13,54%	EP2s.L	33,11%

Tal como é possível aferir, a fotodegradação no regime estacionário sofre um ligeiro aumento comparando a fotodegradação aos 0 dias com a fotodegradação aos 8 dias. Isto não era espectável, contudo isto pode justificar-se, possivelmente, pelo PLA apresentar um maior espaçamento entre as fibras (Figura 43), o que provoca um aumento localizado de zonas de fixação de nanopartículas. Isto significa que, quanto mais tempo o tecido se encontrar imerso numa solução aquosa, maior será a relaxação das fibras e, conseqüentemente, maior será a exposição das nanopartículas. Após a fotodegradação dos tecidos lavados existe um decréscimo acentuado da eficiência fotocatalítica, pese embora o facto, de que uma vez mais, a fixação das nanopartículas aparentemente é mais eficiente em regime estacionário.

A Figura 51 apresenta os espectros de absorvância dos substratos têxteis de PLA funcionalizados pelo Método 2 após fotodegradação.





**Figura 51:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Todos os espectros de absorvância exibem uma diminuição dos picos máximos ao longo do tempo. Esta diminuição é superior em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias e para a fotodegradação aos 8 dias. Para a fotodegradação após lavagem dos tecidos a diminuição dos picos de absorvância é superior em regime estacionário.

As eficiências fotocatalíticas dos substratos de PLA funcionalizados pelo Método 2 e posteriormente submetidos a fotodegradação são demonstrados na Tabela 17.

**Tabela 17:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respetivos espectros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DP4	94,66%	EP5	55,27%
DP4.8	89,82%	EP5.8	71,16%
DP4.L	11,80%	EP5.L	30,05%

Através da Tabela 17 observa-se que após a fotodegradação dos tecidos lavados existe um decréscimo acentuado de eficiência fotocatalítica, pese embora o facto, de que uma vez mais, a fixação das nanopartículas aparentemente é mais eficiente em regime estacionário.

Os espectros de absorvância dos substratos têxteis intertela com dimensões 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1 e posteriormente sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico e estacionário são expostos na Figura 52.

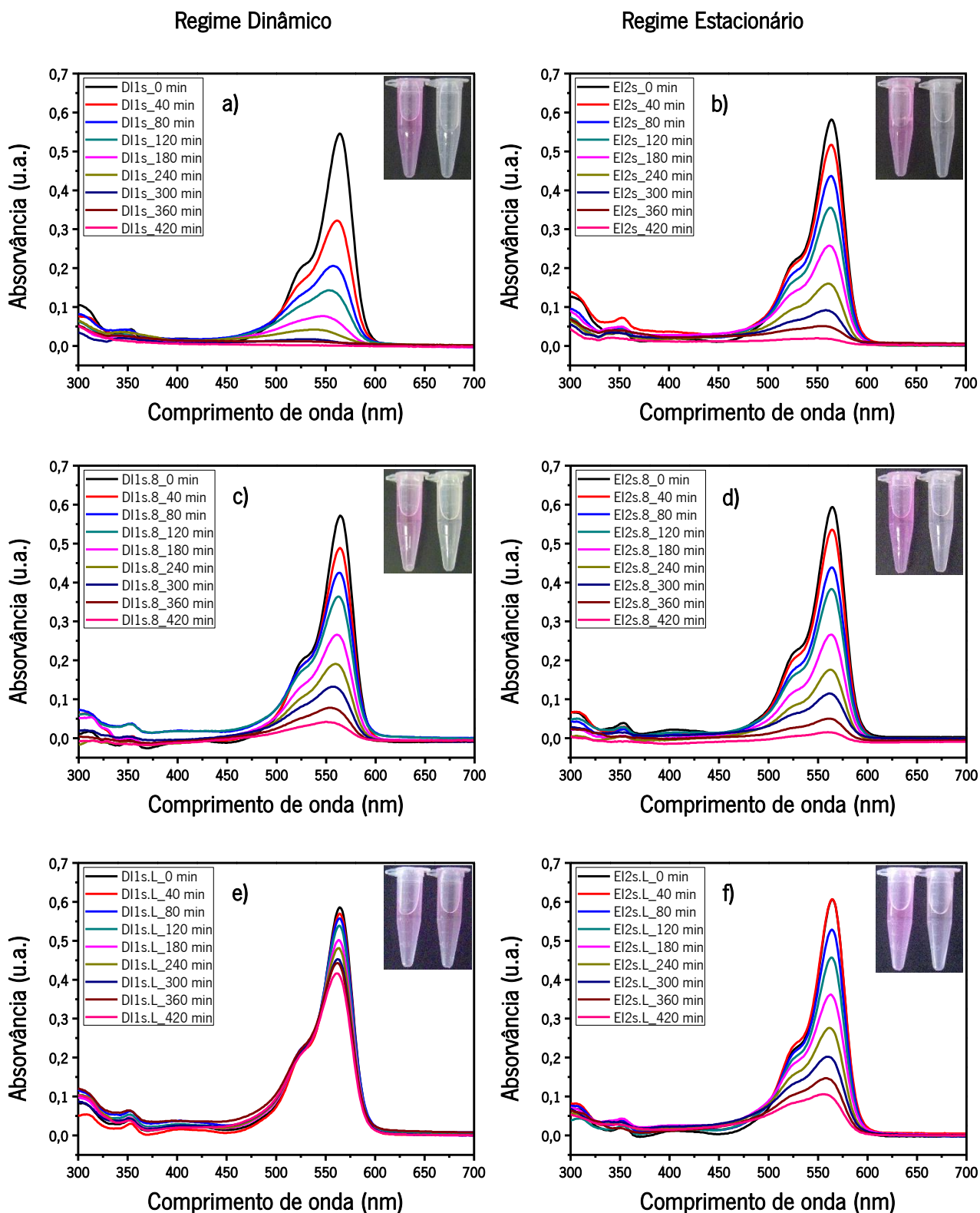


Figura 52: Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Todos os espectros de absorvância ostentam uma diminuição dos picos máximos ao longo do tempo. Esta diminuição é superior em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias. Para a fotodegradação aos 8 dias e para a fotodegradação após lavagem dos tecidos, a diminuição dos picos de absorvância é superior em regime estacionário.

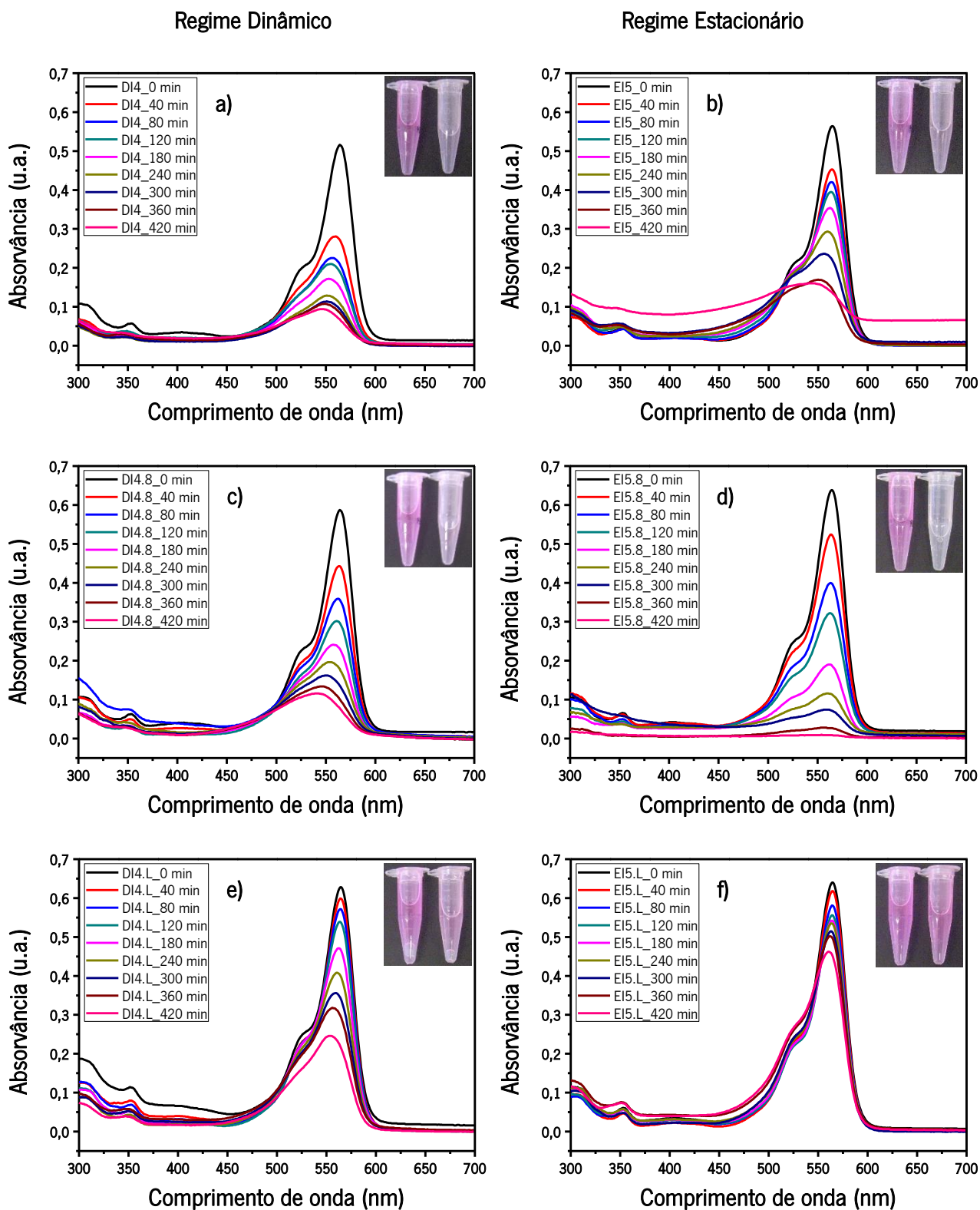
Através da Tabela 18 é possível observar a eficiência fotocatalítica, obtida para a intertela com 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizada pelo Método 1, calculada a partir dos espectros de absorvância.

**Tabela 18:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 1, calculada a partir dos respetivos espetros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DI1s	99,82%	EI2s	96,91%
DI1s.8	94,06%	EI2s.8	97,47%
DI1s.L	29,86%	EI2s.L	83,83%

Tal como é possível aferir a fotodegradação no regime estacionário sofre um ligeiro aumento comparando a fotodegradação aos 0 dias com a fotodegradação aos 8 dias. Isto não era espectável, contudo isto pode justificar-se, possivelmente, pela intertela apresentar um maior espaçamento entre as fibras (Figura 43) o que provoca um aumento localizado de zonas de fixação de nanopartículas. Isto significa que, quanto mais tempo o tecido se encontrar imerso numa solução aquosa, maior será a relaxação das fibras e, conseqüentemente, maior será a exposição das nanopartículas. Após a fotodegradação dos tecidos lavados, existe um decréscimo acentuado de eficiência fotocatalítica, pese embora o facto, de que uma vez mais, a fixação das nanopartículas aparentemente é mais eficiente em regime estacionário.

A Figura 53 demonstra os espectros de absorvância da intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizada pelo Método 2 sujeitos a fotodegradação.



**Figura 53:** Espectros de absorvância UV-Vis para os substratos têxteis de intertela  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  funcionalizados pelo Método 2: a) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias; b) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 0 dias; c) Em regime dinâmico para a fotodegradação aos 8 dias; d) Em regime estacionário para a fotodegradação aos 8 dias; e) Em regime dinâmico para a fotodegradação após lavagem de tecidos; f) Em regime estacionário para a fotodegradação após lavagem de tecidos.

Todos os espectros de absorvância ostentam uma diminuição dos picos máximos ao longo do tempo. Esta diminuição é superior em regime dinâmico para a fotodegradação aos 0 dias e para a fotodegradação após lavagem dos tecidos. Para a fotodegradação aos 8 dias a diminuição dos picos de absorvância é superior em regime estacionário o que pode ser justificado pela maior relaxação das fibras quando imersas no corante e, conseqüentemente, maior será a exposição das nanopartículas. Neste caso, o regime dinâmico apresenta-se mais eficiente depois da fotodegradação nos tecidos sujeitos a lavagem, uma vez que a intertela possui cola numa das faces.

As eficiências fotocatalíticas dos substratos de intertela funcionalizados pelo Método 2 e posteriormente submetidos a fotodegradação são demonstrados na Tabela 19.

**Tabela 19:** Eficiência fotocatalítica dos substratos têxteis intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2, calculada a partir dos respectivos espectros de absorvância.

Regime Dinâmico		Regime Estacionário	
Amostra	Eficiência Fotocatalítica	Amostra	Eficiência Fotocatalítica
DI4	86,82%	EI5	75,71%
DI4.8	86,71%	EI5.8	98,59%
DI4.L	65,13%	EI5.L	28,91%

Os valores de eficiência fotocatalítica estão de acordo com o referido anteriormente para a Figura 53.

A análise dos espectros de absorvância da solução aquosa de RB permite avaliar a variação da concentração,  $C$ , em função do tempo. Na Figura 54 apresenta-se um gráfico exemplificativo de  $C/C_0$  em função do tempo, para o substrato têxtil 100% algodão funcionalizado pelo Método 2 após as diferentes fotodegradações em regime estacionário onde é possível calcular a velocidade de fotodegradação.

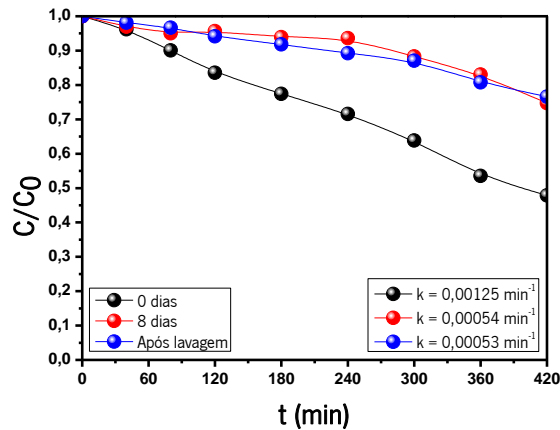


Figura 54: Gráfico de  $C/C_0$  do substrato têxtil 100% algodão funcionalizado pelo Método 2 após todas as fotodegradações em regime estacionário.

A velocidade da reação foi calculada através da Equação 12 e apresentada a título meramente exemplificativo. Para o efeito foi efetuado um ajuste por regressão linear dos valores experimentais relativos ao substrato têxtil 100% algodão funcionalizado pelo Método 2 para as diferentes fotodegradações em regime estacionário. Esta amostra apresenta velocidades com valores semelhantes a  $k = 0,00125$ ,  $k = 0,00054$  e  $k = 0,00053 \text{ min}^{-1}$ .

A Figura 55 mostra o espectro de refletância difusa obtido para os tecidos de PLA padrão, funcionalizados pelo Método 1 e 2 e após fotodegradação dos tecidos lavados em regime dinâmico e estacionário.

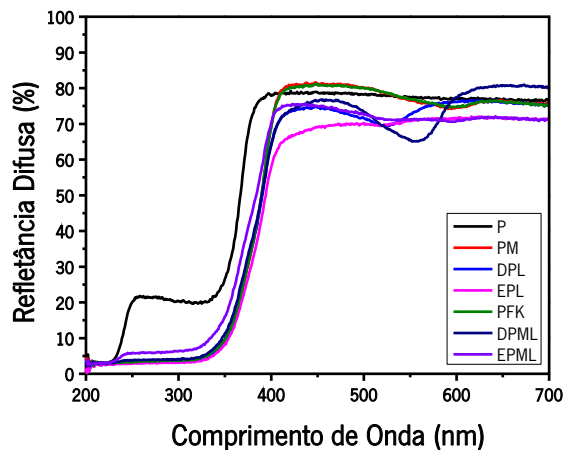


Figura 55: Espectro de refletância difusa para os substratos têxteis de PLA padrão, funcionalizado pelo Método 1 e 2 e após fotodegradação dos tecidos lavados em regime dinâmico e estacionário.

Após a funcionalização dos substratos têxteis de PLA, quer pelo Método 1 quer pelo Método 2, a refletância difusa apresenta um aumento devido à incorporação de nanopartículas de

TiO<sub>2</sub>. Em relação às amostras submetidas a fotodegradação, após lavagem em regime dinâmico apresentam uma ligeira bossa que pode estar correlacionada com o facto de o tensoativo poder estar ainda presente no substrato. Em regime estacionário, verifica-se um decréscimo da refletância difusa devido à presença do corante à superfície.

### 5.7. Cromatografia

A técnica de cromatografia inclui variados métodos de análise que permitem efetuar um estudo qualitativo e quantitativo dos compostos químicos degradados e formados durante o processo de fotodegradação. Para se obterem resultados fidedignos e fundamentados é necessário recorrer à análise através de vários métodos e proceder à combinação dos resultados provenientes.

Neste trabalho foram executadas a cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC UV-Vis) em duas colunas diferentes e cromatografia iónica (IC). Da combinação de resultados surgiram os dados apresentados em seguida.

#### 5.7.1. Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC UV-Vis)

A cromatografia líquida de elevada eficiência foi efetuada, inicialmente, com uma coluna de fase reversa e com um detetor UV-Vis. Todos os equipamentos e parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20:** Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar HPLC UV-Vis.

<b>Nome do equipamento</b>	Bomba: Jasco PU-2080 Plus – Intelligent HPLC Pump Detetor: Jasco 870-UV – Intelligent UV/VIS Detector
<b>Coluna</b>	Grace Smart RP 18 5 $\mu$
<b>Eluente</b>	Acetonitrilo/Solução tampão pH 5 (ácido acético/acetato de sódio (1:1))
<b>Fluxo</b>	0,6 mL/min
<b>Pressão</b>	81 – 83 MPa
<b>Comprimento de onda</b>	564 nm



As primeiras medições efetuadas foram as de amostras padrão para a construção da curva de calibração. Para isso, foram preparadas soluções com 7 concentrações diferentes, num intervalo de concentrações que compreenda a concentração inicial do corante, utilizada no ensaio de fotodegradação, e as concentrações espectáveis para os produtos no final do ensaio. A Figura 56 ilustra as soluções utilizadas para a curva de calibração.

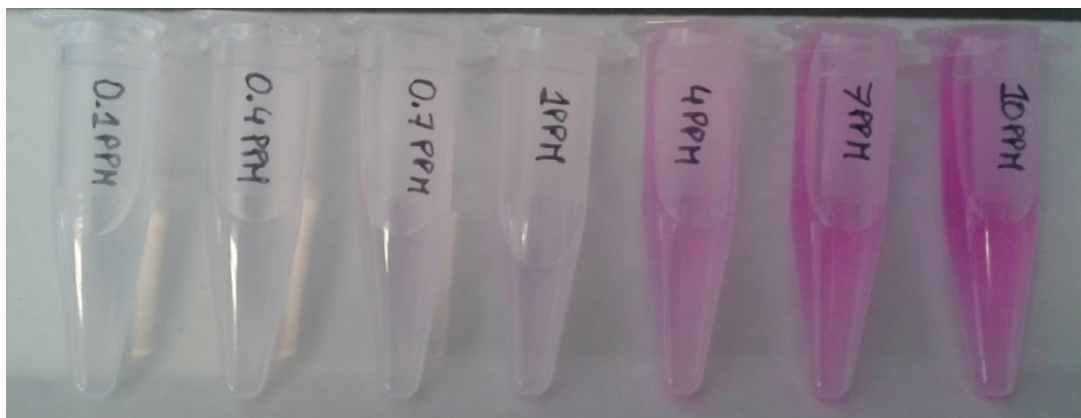


Figura 56: Amostras injetadas para obter a curva de calibração.

Para a realização da curva de calibração, foi necessário proceder às medições de tempo de retenção dos compostos pertencentes às concentrações previamente estabelecidas (Figura 56). Após essa obtenção dos picos (Figura 57), a curva de calibração foi construída através das áreas registadas (Tabela 21) para cada concentração e colocadas num gráfico em função da respetiva concentração.

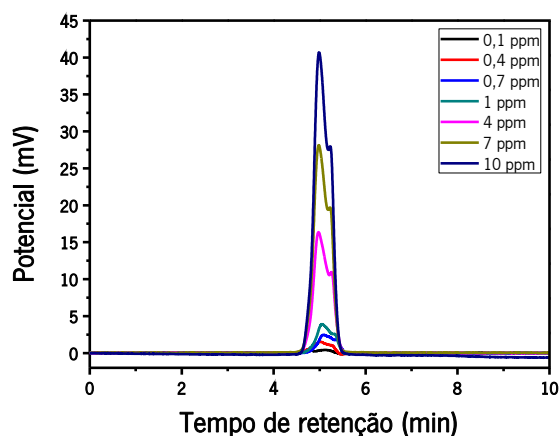
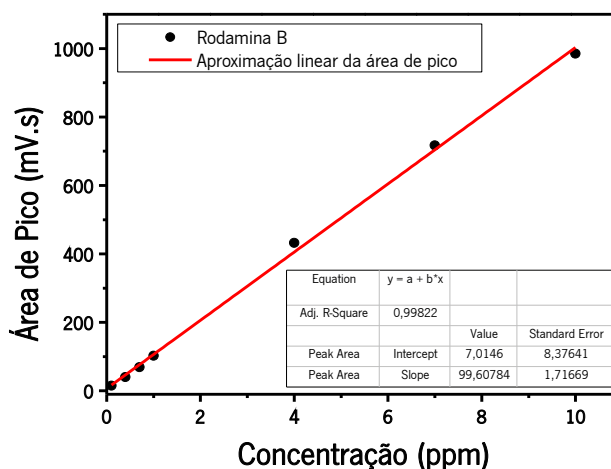


Figura 57: Curva potencial vs tempo de retenção.

Tabela 21: Dados necessários para a construção da curva de calibração e respetiva curva de calibração.

Concentração (ppm)	Área do pico (mV.s)
0,1	15,00
0,4	40,08
0,7	68,78
1,0	102,4
4,0	432,0
7,0	716,8
10	985,0



Através da curva de calibração, construída com as áreas integradas dos picos medidos, foi possível obter uma equação que permite, mediante a área do pico obtido para uma amostra após o teste de fotodegradação, determinar a sua concentração (inicialmente desconhecida). A equação obtida foi:

$$y = 99,60784x + 7,0146 \quad \text{(Equação 20)}$$

onde y é a área do pico e x a concentração da amostra em análise.

As amostras analisadas estão apresentadas na Tabela 22, sendo que foram escolhidas apenas as alíquotas iniciais e finais (a 0 min e 420 min de tempo de irradiação). No entanto, e devido ao volume de gráficos resultantes, serão apresentados apenas os das amostras que obtiveram melhor e pior eficiência fotocatalítica.

Tabela 22: Amostras analisadas por HPLC UV-Vis com a coluna de fase reversa.

Amostras testadas em Fotodegradação	Regime de Fotodegradação	Método de deposição	Tratamentos iniciais e subsequentes
Vidro Liso	Dinâmico e Estacionário	1 e 2	0 dias
Vidro Jateado			

100% Algodão	Dinâmico e Estacionário	1 e 2	0 dias / 8 dias / Após Lavagem
PLA			
Intertela			

A Figura 58 apresenta os cromatogramas de HPLC UV-Vis dos compostos formados na fotodegradação nos substratos de vidro funcionalizados pelo Método 1 e Método 2 sujeitos a fotodegradação em regime estacionário aos 0 min e aos 420 min.

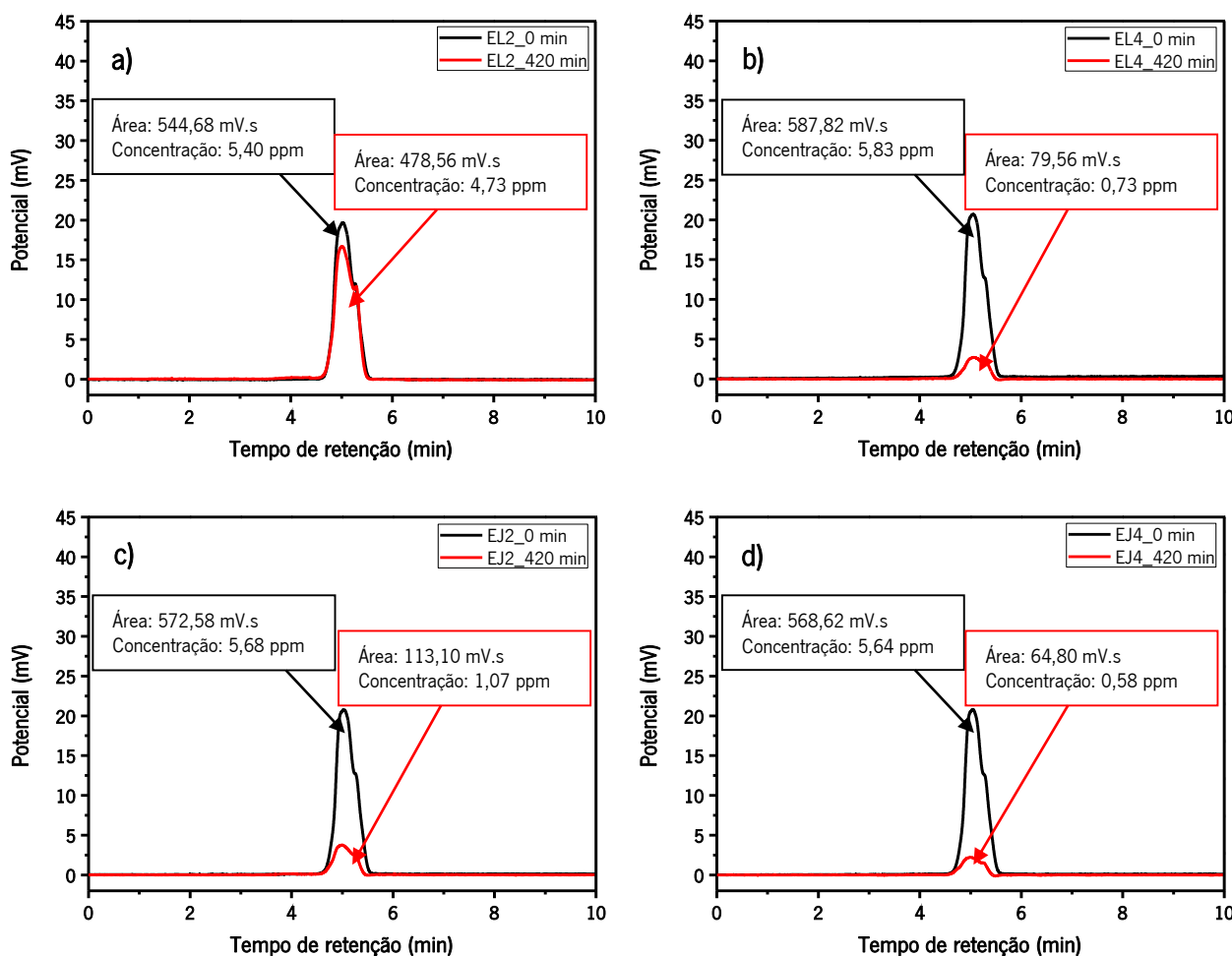
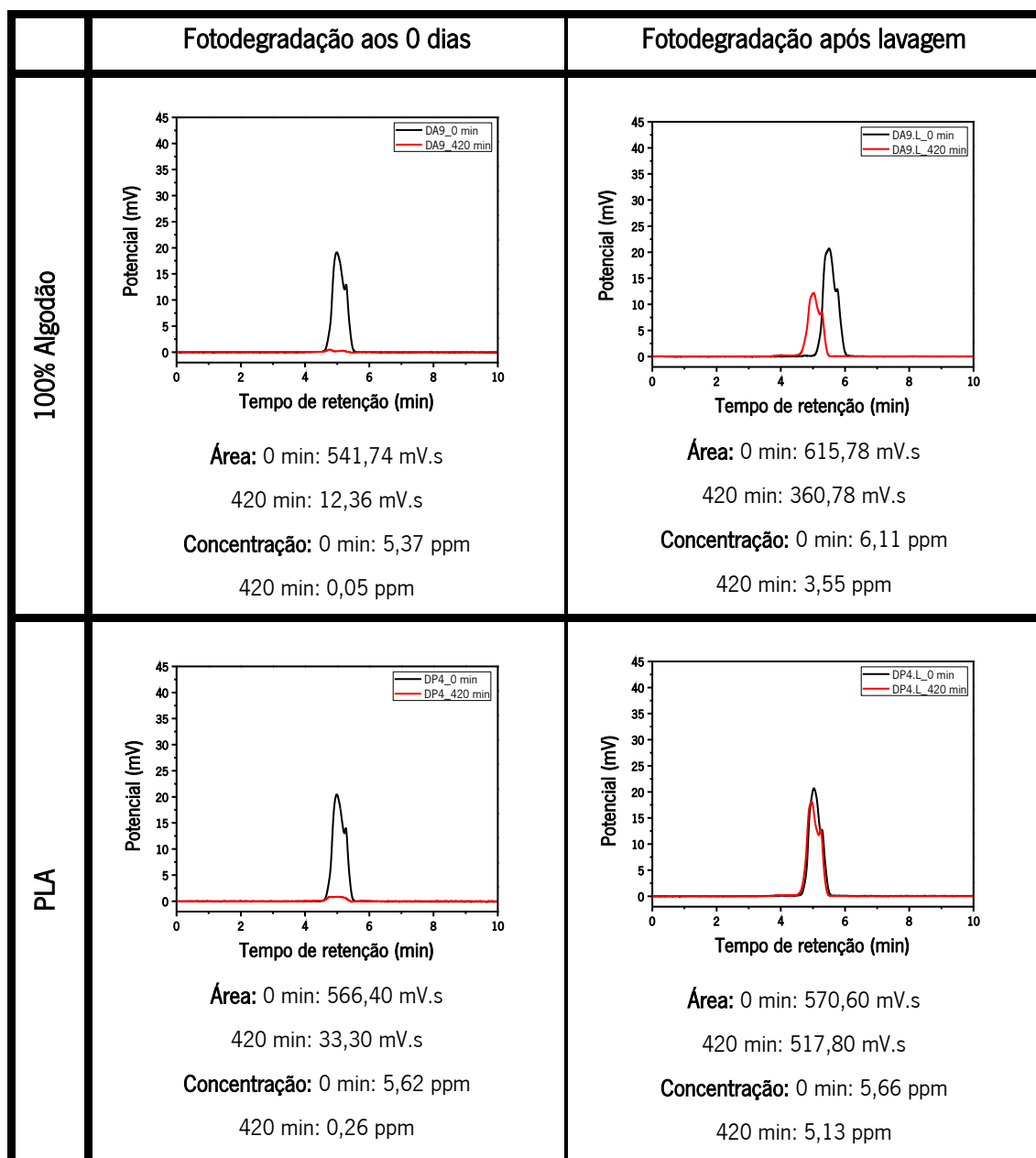


Figura 58: Cromatogramas UV-Vis dos substratos de vidro 12,5 cm × 12,5 cm sujeitos a fotodegradação em regime estacionário: a) liso funcionalizado pelo Método 1; b) liso funcionalizado pelo Método 2; c) jateado funcionalizado pelo Método 1; d) jateado funcionalizado pelo Método 2.

No que concerne à Figura 58, é necessário ter em atenção que esta caracterização não permite obter dados absolutos uma vez que não permite a identificação formal dos produtos. No entanto, é possível confirmar a degradação fotocatalítica da RB ostentada na diminuição da área do pico detetado porque a RB fotodegradada aos 420 min apresenta sempre uma área de pico

menor do que a amostra de RB aos 0 min. Nesta figura também é apresentada a concentração de cada amostra calculada através da Equação 20. Através desta técnica também é possível averiguar que o vidro que apresentou menor eficiência fotocatalítica (EL2 com 9,9% de eficiência fotocatalítica) apresenta uma menor diferença entre a área obtida aos 0 min e a área obtida aos 420 min.

Os cromatogramas de HPLC adquiridos para os substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2 e posteriormente sujeitos a fotodegradação aos 0 dias e após lavagem são demonstrados na Figura 59.



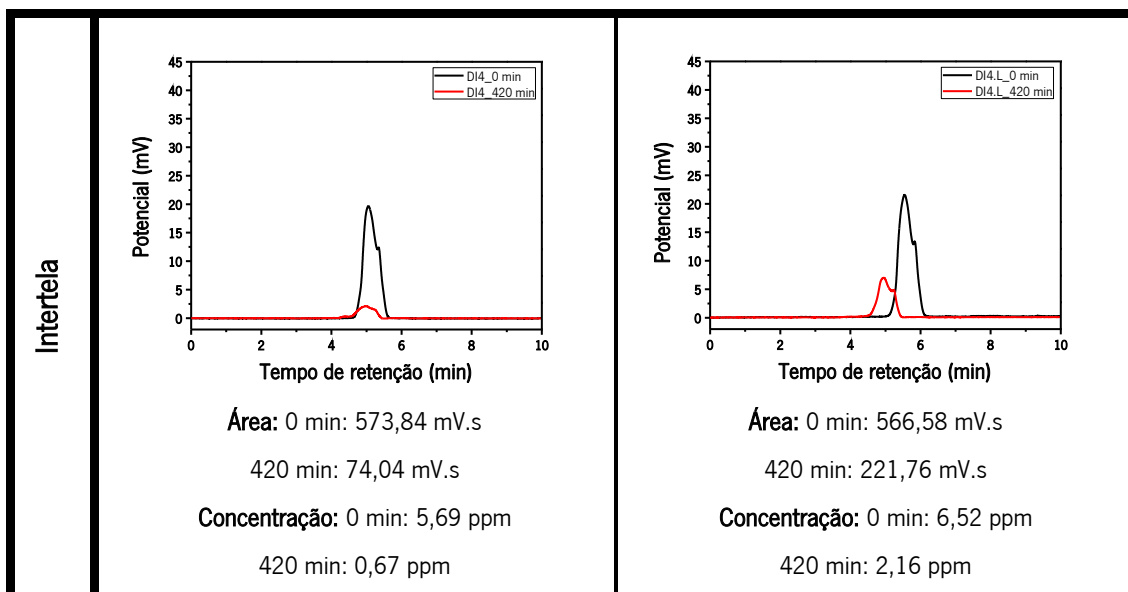


Figura 59: Cromatogramas UV-Vis dos substratos têxteis 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2 sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico.

A Figura 59 também permite concluir que os substratos têxteis degradam de forma eficiente a RB através da diminuição da área do pico dos 0 para os 420 min. A RB é degradada de forma mais eficiente na fotodegradação aos 0 dias do que na fotodegradação após lavagem comprovando, mais uma vez, os dados supracitados. A deslocação verificada em alguns picos (comparativamente entre 0 min e 420 min) poderá estar relacionada com a produção de novo eluente para as últimas medidas efetuadas.

### 5.7.2. Cromatografia Iônica (IC)

Após análise de HPLC realizou-se o estudo através de cromatografia iônica (IC) de forma a detetar quais os compostos cogrupos ácidos formados após o ensaio de fotodegradação. Esta deteção é qualitativa e é feita através da comparação dos cromatogramas obtidos para as amostras em análise com os cromatogramas obtidos para padrões (amostras com tempos de retenção conhecidos). Esta análise destina-se à determinação de compostos de degradação de baixo peso molecular. Para a realização desta análise foram estipulados alguns parâmetros (ver Tabela 23).

Tabela 23: Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar cromatografia iônica.

Nome do equipamento	Marca: Dionex Modelo: DX-100 Ion Chromatograph
Coluna	Ionpac AS11-HC
Eluente	0,5 g NaOH (hidróxido de Sódio da <i>Fisher Chemical</i> ) + 1 L de água

Os gráficos apresentados pertencem à amostra intertela sujeita a ensaio de fotodegradação em regime dinâmico (funcionalizada pelo método 2). A escolha de apenas uma amostra deteve-se com o curto espaço de tempo para a série de testes efetuados. Os primeiros dados obtidos foram medidos apenas para as alíquotas inicial e final com o objetivo de analisar os compostos presentes inicialmente e formados após as 7h de fotodegradação.

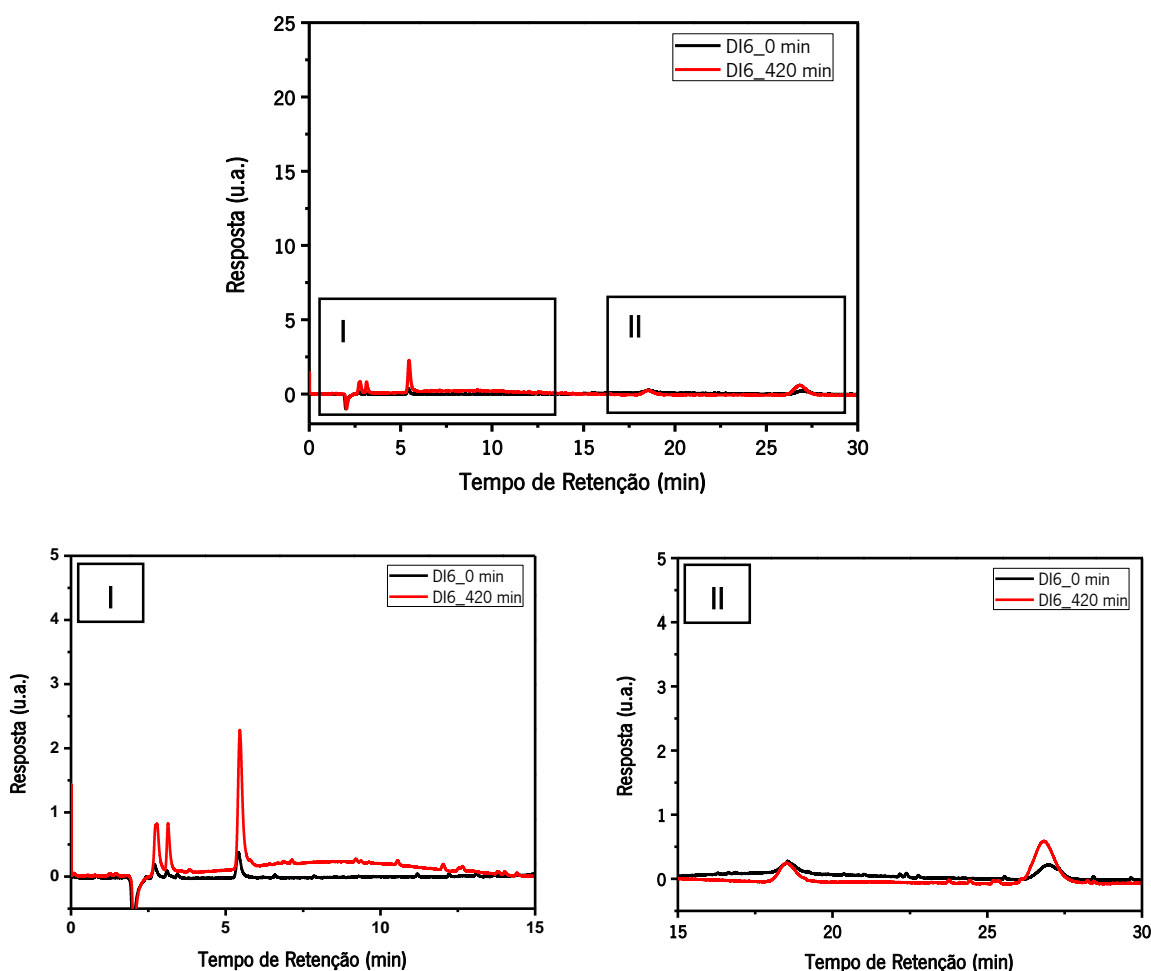


Figura 60: Cromatogramas IC do substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 sujeito a fotodegradação em regime dinâmico.

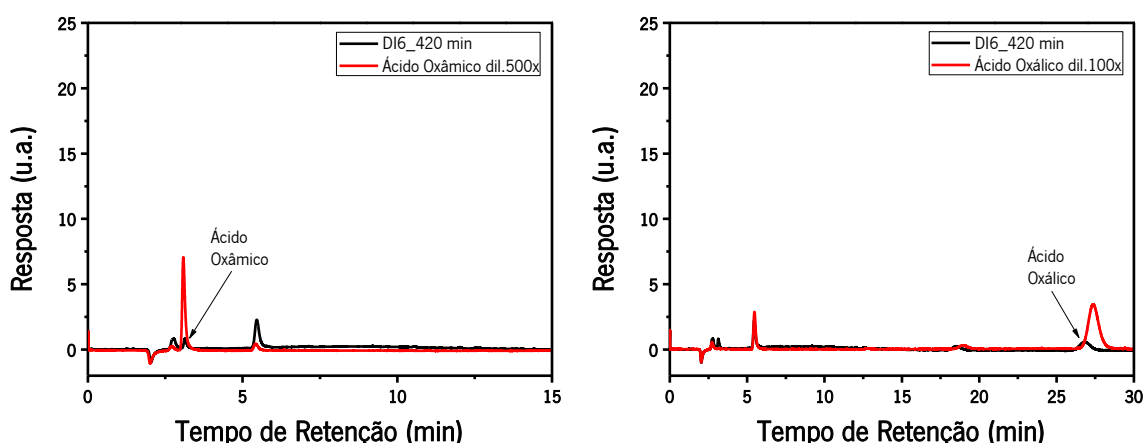
Este cromatograma da amostra DI6 (Figura 60) apresenta 5 picos, cujos tempos de retenção são 2,75 min, 3,14 min, 5,47 min, 18,52 min e 26,83 min. Estes picos indicam que após a fotodegradação ocorre a formação de novos compostos que inicialmente existiam em quantidade reduzida. Este fenômeno pode ser explicado pelo aumento de compostos aniônicos que indica a transformação da RB inicial em ácidos carboxílicos.

Para a identificação destes picos injetaram-se amostras padrão conhecidas, previamente preparadas. Os padrões preparados estão expostos na Tabela 24.

Tabela 24: Padrões escolhidos para identificar os possíveis compostos presentes nas amostras.

Padrão	Concentração (mM)	Diluição	Massa (g)/ Volume (µL)	Volume final (mL)
Ácido Oxálico	5	100×	0,01580 g	25
Ácido Oxâmico	10	500×	0,02226 g	
Ácido Tartárico	25	500×	0,09475 g	
Ácido Tartrônico	25	500×	0,07576 g	
Ácido Acético	10	100×	14,3 µL	
Carbonato de Sódio	10	120×	0,0265 g	

Apesar de terem sido injetados todos os padrões acima referidos, apenas serão apresentados os cromatogramas dos picos dos padrões que coincidem com os picos da amostra (ver Figura 61).



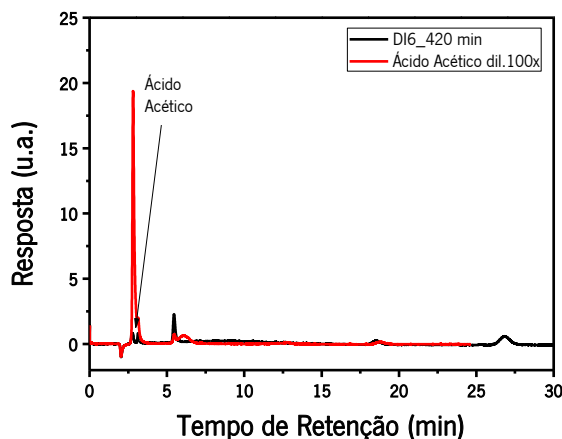


Figura 61: Cromatogramas IC do substrato têxtil 12,5 cm × 12,5 cm DI6\_420 min com os padrões oxâmico, oxálico e acético.

Através da Figura 61 apresentada anteriormente é possível constatar a provável existência de ácidos acético, oxâmico e oxálico na amostra após fotodegradação. No entanto, e de forma a poder chegar a um resultado mais válido, os primeiros picos que aparecem demasiado juntos, devem ser separados. Para isso esta técnica foi complementada com uma análise de cromatografia líquida semelhante à inicial, mas com uma segunda coluna específica para compostos ácidos e com detecção UV.

### 5.7.3. Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC UV-Vis)

Esta técnica é igual à técnica descrita anteriormente variando apenas a coluna. A coluna utilizada nestas análises é uma coluna específica para a separação de ácidos carboxílicos e álcoois. A Tabela 25 indica os parâmetros utilizados.

Tabela 25: Equipamentos e parâmetros utilizados para efetuar HPLC UV-Vis.

Nome do equipamento	Marca: Jasco Modelo do detetor: UV-975 Intelligent UV/VIS Detector Modelo da bomba: PU-980 Intelligent HPLC Pump
Coluna	Aminex HPX-87H, 30 cm, RI: Jasco
Eluente	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7,2x10 <sup>-4</sup> M (20 µL de ácido sulfúrico/500 mL de H <sub>2</sub> O)



Fluxo	0,6 mL/min
Pressão	99 – 100 Kg.cm <sup>2</sup>
Comprimento de onda	210 nm

Desta forma, foram injetados, neste equipamento, os padrões que por cromatografia iônica pareciam existir na amostra fotodegradada. Os padrões ácido acético, oxâmico e oxálico apresentaram os seguintes gráficos (Figura 62).

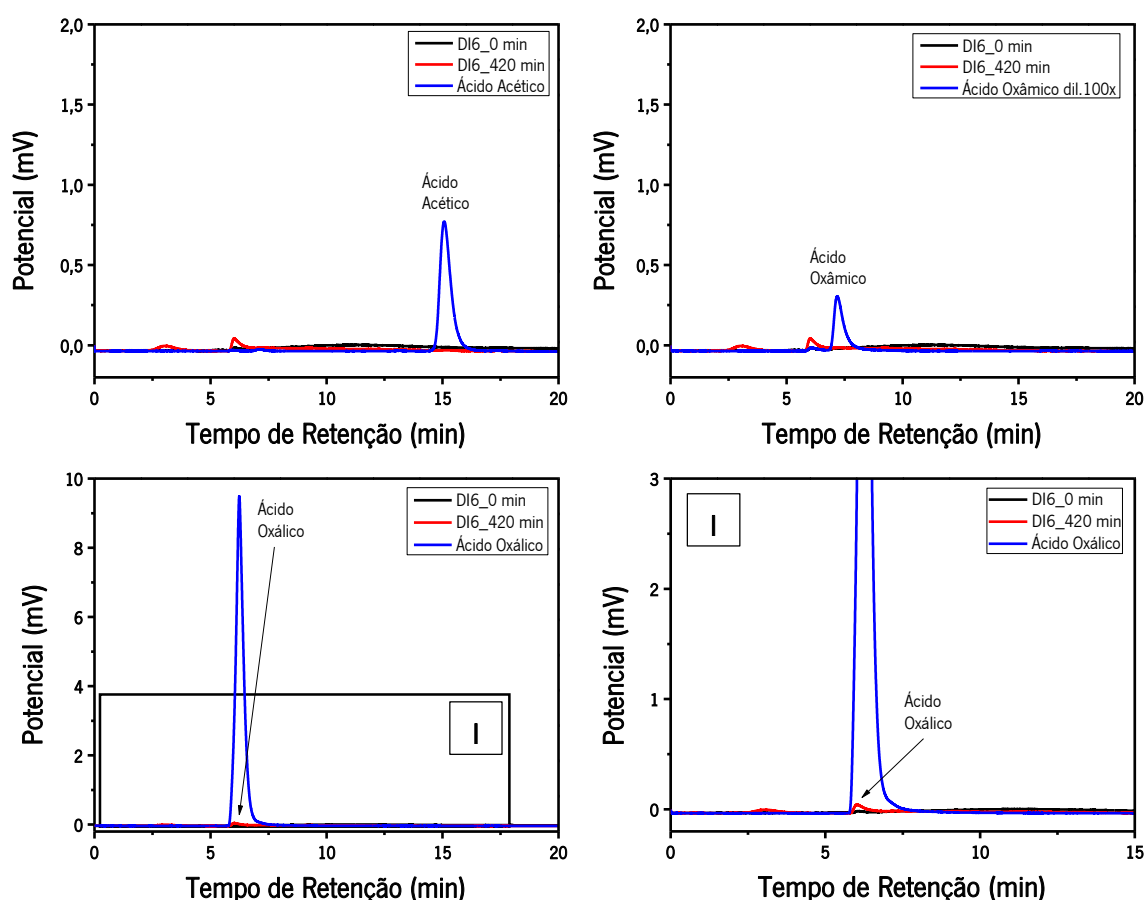


Figura 62: Cromatogramas UV-Vis do substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizados pelo Método 2 sujeitos a fotodegradação em regime dinâmico.

Através desta análise é possível verificar que os ácidos oxâmico e acético não estão presentes, mas o ácido oxálico coincide com os picos das amostras, assim como na análise de cromatografia iônica. A combinação destes resultados permitem constatar que existe a forte possibilidade de as amostras fotodegradadas conterem este composto.

A formação deste composto comprova a degradação do corante, uma vez que este composto é a última forma oxidada antes de se atingir os compostos inócuos água e dióxido de

carbono. Através da desidratação intramolecular do ácido oxálico é possível formar água e dióxido de carbono (Figura 63). No entanto, para ser possível atingir tais compostos, talvez fosse necessário o prolongamento do ensaio de fotodegradação ou a utilização de outro método (processos oxidativos mais agressivos). Contudo, fica provado que o método de degradação aplicado tem potencial para alcançar níveis de degradação de corantes elevados.

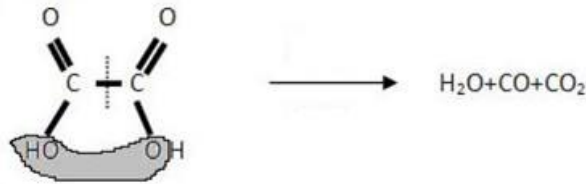


Figura 63: Esquema representativo da desidratação intramolecular do ácido oxálico.

### 5.8. Coordenadas de Cor

A Figura 64 expõe a coordenada  $L^*$  (luminosidade) para os substratos têxteis  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  segundo os processos a que foram submetidos. Assim, P significa substrato têxtil padrão (apenas lavado), SF corresponde ao substrato funcionalizado, FA8D refere-se ao substrato após fotodegradação aos 8 dias e, por último, FAL define o substrato fotodegradado após ter sido sujeito a uma etapa de lavagem. Neste contexto, e como todos os gráficos exibiram o mesmo comportamento, apenas é demonstrado um gráfico representativo do comportamento dos substratos têxteis funcionalizados pelo Método 1 sujeitos, posteriormente, a fotodegradação em regime dinâmico.

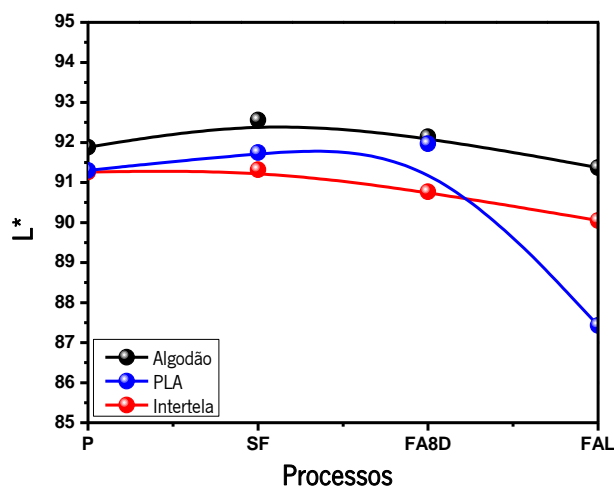


Figura 64: Variação da coordenada de cor  $L^*$  dos substratos têxteis  $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$  de acordo com o decorrer dos processos a que foi sujeito.

Os substratos têxteis padrão apresentam aproximadamente o mesmo valor da coordenada de cor  $L^*$ . Quando os tecidos são sujeitos à funcionalização, as nanopartículas preenchem os locais mais vazios dos substratos têxteis e assim, o valor de  $L^*$  aumenta. Após a fotodegradação aos 8 dias,  $L^*$  volta a diminuir uma vez que já contém RB na sua constituição da fotodegradação aos 0 dias e aos 8 dias. A diminuição da coordenada  $L^*$  após fotodegradação dos tecidos lavados pode estar relacionada com a elevada temperatura utilizada na fase de lavagem e, como consequência, as fibras podem ter-se degradado.

### 5.9. Ângulo de Contacto

As imagens da Figura 65 demonstram os resultados obtidos relativamente ao ângulo de contacto realizado para os substratos de vidro.

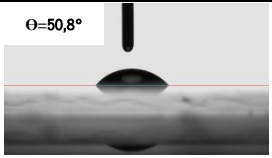
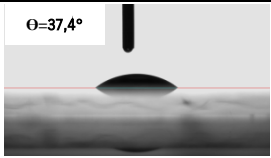


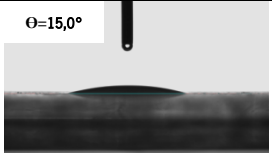
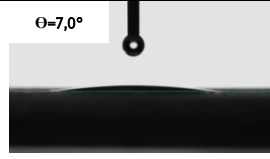
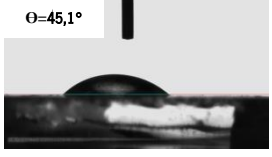
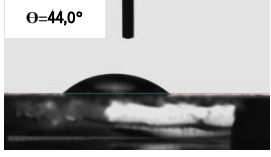

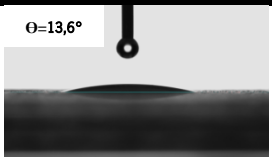
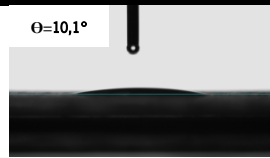
Método 1				
	Vidro Liso		Vidro Jateado	
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Padrão				
Funcionalizado				
Fotodegradado				
Método 2				
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Funcionalizado				



Figura 65: Ângulo de contacto obtido para os substratos de vidro de 12,5 cm × 12,5 cm apenas em regime estacionário.

A realização deste ensaio demonstra que a amostra padrão do substrato de vidro liso é hidrofílica, enquanto os substratos padrão de vidro jateado apresentam um comportamento superhidrofílico.

Após a funcionalização pelo Método 1, todos os vidros apresentam um comportamento superhidrofílico ( $\theta < 15^\circ$ ), o que pode indicar grande adsorção de água por parte das nanopartículas. Todas as amostras adsorvem a gota em menos de 60 segundos.

Após a fotodegradação dos vidros funcionalizados pelo Método 1, observam-se dois efeitos: no caso do vidro liso, devido à remoção das nanopartículas (comprovado pelo EDS (amostra VL2 ou L2)), o comportamento deste tende a aproximar-se do comportamento do vidro padrão. No caso do vidro jateado, verifica-se um ligeiro aumento no ângulo de contacto da gota com a superfície, comparativamente com o vidro apenas funcionalizado. No entanto, este não é tão próximo ao do vidro jateado padrão. Este fenómeno pode ser explicado pela remoção das nanopartículas (quer durante o teste de adesão, quer durante a fotodegradação) mas apenas parcial. Todas as amostras adsorveram a gota em menos de 60 segundos, à exceção da amostra lisa cujo ângulo de aproxima da amostra padrão.

Após funcionalização (Método 2) os vidros tornam-se superhidrofílicos ( $\theta < 13,6^\circ$ ) o que pode indicar a grande adsorção de água (5  $\mu\text{L}$ ) por parte das nanopartículas.

Após fotodegradação, tanto o vidro liso como o jateado apresentam valores ligeiramente superiores à das amostras funcionalizadas. Este comportamento pode ser explicado pelo mesmo motivo referido para o Método 1.

A Tabela 26 apresenta os valores do ângulo de contacto realizado para os substratos têxteis. As imagens do ângulo de contacto referentes aos substratos têxteis são demonstradas no Anexo 2.

Tabela 26: Ângulo de contacto obtido para os substratos de têxteis de 12,5 cm × 12,5 cm apenas em regime dinâmico.

Método 1						
	100% Algodão		PLA		Intertela	
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Padrão	0°	0°	132,7°	124,7°	124,5°	121,7°
Funcionalizado	0°	0°	0°	0°	0°	0°
Após Fotodegradações	91,60°	70,70°	118,2°	0°	132,7°	120,4°
Método 2						
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Funcionalizado	24,60°	0°	0°	0°	0°	0°
Após Fotodegradações	31,30°	0°	140,1°	0°	124,9°	121,0°

A tabela anterior permite afirmar que a amostra padrão do substrato têxtil 100% algodão apresenta um comportamento superhidrofílico, enquanto os substratos padrão de PLA e intertela revelam um comportamento hidrofóbico. Este tipo de comportamento pode ser atribuído à natureza das fibras que constituem os substratos têxteis, uma vez que o algodão possui fibras naturais e o PLA e a intertela são constituídos por fibras sintéticas (poliéster).

Com a funcionalização dos substratos têxteis recorrendo ao Método 1 pode observar-se que todos os tecidos se tornaram superhidrofílicos, o que pode indicar grande adsorção de água (5 µL) por parte das nanopartículas.

Após a fotodegradação dos substratos têxteis lavados (previamente funcionalizados pelo Método 1), o tecido 100% algodão obteve um comportamento muito próximo do hidrofóbico ( $\theta=91,60^\circ$ ) devido à presença do tensoativo com que se efetua a lavagem. No caso do PLA, este revela um comportamento intermédio entre a amostra padrão (hidrofóbica) e a amostra

funcionalizada (hidrofílica) porque a lavagem promove a remoção de nanopartículas, mas não as elimina completamente (provado previamente por SEM e por absorvância). A elevada remoção de nanopartículas da intertela, confirmada por SEM e absorvância, aproxima o comportamento do tecido após fotodegradação ao comportamento do tecido padrão tornando-o novamente hidrofóbico.

A funcionalização através do Método 2, faz com que o tecido 100% algodão se torne ligeiramente menos superhidrofílico ( $\theta=24,60^\circ$ ), podendo o KOH estar a atacar a superfície deste substrato (fibra natural). O PLA e a intertela tornam-se superhidrofílicos o que pode indicar a grande adsorção de água por parte das nanopartículas.

Após a lavagem e fotodegradação dos tecidos funcionalizados pelo Método 2, verifica-se um aumento do ângulo de contacto para o substrato de algodão, podendo novamente afirmar-se que está presente o tensoativo proveniente da etapa de lavagem. O PLA apresenta um comportamento intermédio entre a amostra padrão (hidrofóbica) e a amostra funcionalizada (hidrofílica), como observado anteriormente. A intertela apresenta um comportamento como descrito anteriormente para o Método 1.



**CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES**

No âmbito desta dissertação foram funcionalizados dois diferentes tipos de substratos, nomeadamente, substratos de vidro e têxteis. A funcionalização foi realizada com recurso a duas técnicas, no que concerne aos vidros a técnica utilizada foi *dip-coating* (mergulho) e relativamente aos substratos têxteis foi efetuada foudardagem. Em ambos os tipos de substratos utilizou-se uma solução de nanopartículas com concentração equivalente a 20 g/L.

De acordo com o resultado referente à análise estrutural foi possível verificar que as principais fases cristalinas das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> correspondem à fase anatase e rutilo.

Foi efetuado um estudo prévio que visou a avaliação do efeito do pH da solução aquosa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, de modo a promover a interação entre a solução de TiO<sub>2</sub> e o corante (RB). Os resultados mostraram claramente que a concentração é um facto preponderante no que concerne à carga superficial existente nas nanopartículas, alterando de forma significativa a forma da curva. Neste contexto, para esta concentração, os resultados mostram que o PIE é obtido para um pH de aproximadamente 2. Adicionalmente, observa-se que para uma concentração desta dimensão, os valores de PZ são sempre positivos o que revela ser um índice a ter em atenção numa futura aplicação em superfícies com carga preferencial negativa.

Os substratos de vidro borossilicato foram sujeitos a alteração de superfície, pelo que, foram utilizados vidros lisos e vidros jateados. Após jateamento, verificou-se que estes apresentavam menor massa em comparação com os vidros lisos. Numa fase inicial, os vidros jateados revelam uma maior funcionalização pelos valores obtidos de massa depositada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ( $\Delta M$ ). Contudo, após teste de adesão, a percentagem residual de TiO<sub>2</sub> que permanece nos substratos foi inferior para o vidro jateado.

Os substratos têxteis utilizados foram, o 100% algodão, o PLA e a intertela. Nestas amostras foram utilizados dois métodos distintos de funcionalização. O Método 1 centra-se numa solução aquosa com um composto molhante, enquanto o Método 2 utiliza uma solução de KOH para ativar os grupos OH<sup>-</sup> na superfície dos tecidos. No que concerne à diferença de massa, o método que mostrou maior massa depositada foi o Método 1.

Os substratos modificados foram caracterizados utilizando Microscopia Eletrónica de Varrimento. As micrografias obtidas mostram claramente a fixação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na superfície. Por outro lado, também se constatou que a incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> não provoca alterações superficiais relevantes, comprovada igualmente por refletância difusa e



coordenada de cor L\*. Entretanto através dos diferentes espectros de EDS foi possível provar a presença de TiO<sub>2</sub> na superfície dos substratos.

Através do cálculo referente à eficiência do mecanismo de fotodegradação, inferiu-se que os valores mais elevados foram obtidos para os substratos de vidro em regime estacionário e para os substratos têxteis em regime dinâmico, 90,89% e 99,82% respectivamente.

Após lavagem dos substratos têxteis (cinco lavagens a 60°C), verificou-se a remoção das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, diminuindo deste modo a eficiência fotocatalítica.

Pela análise dos compostos químicos através de cromatografia (HPLC e IC), foi possível verificar a presença de ácido oxálico. Este composto é o composto imediatamente antecedente aos compostos esperados (água e dióxido de carbono). Esta conclusão permite afirmar que este método de fixação de nanopartículas e estes substratos têxteis apresentam um potencial elevado para degradação de corantes.

Em contexto real, os substratos têxteis vão estar permanentemente sujeitos a ação cíclica de desgaste, promovida pela passagem de efluentes. Tendo em consideração a possível aplicação em contexto real deste tipo de substratos (têxteis e vidros), poder-se-ão estabelecer as seguintes tomadas de decisão:

Cenário 1: Os tecidos que mostram melhor capacidade de fotodegradação em regime dinâmico serão aplicados à saída de esgotos;

Cenário 2: Os tecidos que mostram melhor capacidade em regime estacionário serão aplicados em tanques de tratamento de efluentes.

Cenário 3: Os vidros poderão ser aplicados em condutas de ar (purificação de ar).

## CAPÍTULO 7 – TRABALHOS FUTUROS

Os resultados aqui apresentados devem ser entendidos como preliminares, atendendo a que constituem as primeiras ações experimentais e que terão que ser aperfeiçoadas. Atendendo a que a relação custo benefício é cada vez mais entendida como preponderante numa aplicação, a otimização da quantidade de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> deve ser estudada para que conduza aos mesmos valores de rendimento fotocatalítico.

Por outro lado, atendendo a que o TiO<sub>2</sub> absorve luz preferencialmente na região do UV do espectro eletromagnético condiciona o seu campo de aplicações. Uma possível solução consiste na redução do hiato de energia do TiO<sub>2</sub>, diminuindo assim a energia que é necessário fornecer para que o efeito fotocatalítico ocorra, também, na presença de luz visível. A estratégia a adotar poderá traduzir-se na dopagem do material semiconductor através da introdução de elementos de transição de modo a evitar a armadilha de elétrons e/ou lacunas e, conseqüentemente, aumentar a eficiência do processo de fotodegradação. Embora este efeito seja importante, acresce ainda enfatizar que a incorporação de um agente dopante na malha do TiO<sub>2</sub> reduz substancialmente o custo associado à utilização única do TiO<sub>2</sub>.

A concentração inicial de corante também poderia ser alvo de estudo para que o processo de fotodegradação se tornasse ainda mais eficiente.

Outro estudo a efetuar, prende-se com o número de lavagens e sua temperatura de modo a manter os valores de eficiência fotocatalítica obtidos nesta tese.

Num contexto futurista e promissor, torna-se ainda viável a incorporação de ZnO para aplicações combinadas de fotodegradação e atividade antimicrobiana.



CAPÍTULO 8 – BIBLIOGRAFIA

- [1] Kunz A, Peralta-Zamora P, Moraes SG de, Durán N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim Nova* 2002;25:78–82.
- [2] Silva MC, Corrêa AD, Torres JA, Amorim MT. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). *Quim Nova* 2012;35:889–94.
- [3] Soares G. Aplicação de sistemas enzimáticos à degradação de corantes têxteis. Universidade do Minho, 2000.
- [4] Li D, Zheng H, Wang Q, Wang X, Jiang W, Zhang Z, et al. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO<sub>2</sub>-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution. *Sep Purif Technol* 2014;123:130–8.
- [5] Perlman H. How much water is there on, in, and above the Earth? *USGS Sci a Chang World* 2014.
- [6] Ocean. NOAA - Natl Ocean Atmos Adm n.d.
- [7] Water Conservation Statistics. Benefits-of-Recycling 2014.
- [8] Aqua Bodies. Heal Hydration 2010:13–38.
- [9] Natarajan TS, Thomas M, Natarajan K, Bajaj HC, Tayade RJ. Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem Eng J* 2011;169:126–34.
- [10] Khataee AR, Pons MN, Zahraa O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *J Hazard Mater* 2009;168:451–7.
- [11] Dallago R, Smaniotto A, Oliveira L. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quim Nova* 2005;28:433–7.
- [12] Harrelkas F, Paulo A, Alves MM, El Khadir L, Zahraa O, Pons MN, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008;72:1816–22.
- [13] Pereira L, Pereira R, Oliveira CS, Apostol L, Gavrilescu M, Pons M, et al. UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes. *Photochem Photobiol* 2013;89:33–9.
- [14] Abdel-Messih MF, Ahmed MA, El-Sayed AS. Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol-gel method. *J Photochem Photobiol A Chem* 2013;260:1–8.

- [15] Thapa R, Maiti S, Rana TH, Maiti UN, Chattopadhyay KK. Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B. *J Mol Catal A Chem* 2012;363-364:223–9.
- [16] Wilhelm P, Stephan D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres. *J Photochem Photobiol A Chem* 2007;185:19–25.
- [17] Carneiro JO, Teixeira V, Carvalho P, Azevedo S. Self-cleaning smart nanocoatings. *Nanocoatings ultra-thin Film*, 2011, p. 397–413.
- [18] Lin Y, Jiang Z, Zhu C, Hu X, Zhang X, Zhu H, et al. Electronic and optical performances of Si and Fe-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A photocatalyst for the degradation of methylene blue. *Appl Catal B Environ* 2013;142-143:38–44.
- [19] Wilhelm P, Stephan D. On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements. *J Colloid Interface Sci* 2006;293:88–92.
- [20] Carneiro JO, Azevedo S, Teixeira V, Fernandes F, Freitas E, Silva H, et al. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Constr Build Mater* 2013;38:594–601.
- [21] Watanabe T, Nakajima a, Wang R, Minabe M, Koizumi S, Fujishima a, et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* 1999;351:260–3.
- [22] Chen F, Zhao J, Hidaka H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. *Int J Photoenergy* 2003;05:209–17.
- [23] Zimmermann M, Temel B, Garnweitner G. Parameter studies of the synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Effect on particle formation and size. *Chem Eng Process Process Intensif* 2013;74:83–9.
- [24] Kądzioła K, Piwoński I, Kisiełowska A, Szczukocki D, Krawczyk B, Sielski J. The photoactivity of titanium dioxide coatings with silver nanoparticles prepared by sol–gel and reactive magnetron sputtering methods – comparative studies. *Appl Surf Sci* 2014;288:503–12.
- [25] Michalcik Z, Horakova M, Spatenka P, Klementova S, Zlamal M, Martin N. Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films. *Int J Photoenergy* 2012;2012:1–8.
- [26] Thompson TL. *Photocatalysis on titanium dioxide surfaces*. University of Pittsburgh, 2006.
- [27] Diebold U. *The surface science of titanium dioxide*. *Surf Sci Rep* 2003;48:53–229.
- [28] Mo S, Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Phys Rev B* 1995;51:23–32.

- [29] Nakata K, Fujishima A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2012;13:169–89.
- [30] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. *A Historical Overview and Future Prospects* 2007;17.
- [31] Khataee A, Mansoori GA. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2011.
- [32] Carp O, Huisman C, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 2004;32:33–177.
- [33] Kangarlou H, Rafizadeh S. Study the optical properties of titanium oxide thin films deposited on glass substrate at different deposition angles by resistive evaporation method. *Opt - Int J Light Electron Opt* 2013;124:2787–90.
- [34] Inagaki M, Nonaka R, Tryba B, Morawski AW. Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity. *Chemosphere* 2006;64:437–45.
- [35] Valh J, Marechal A, Vajnhandl S, Jeric T, Simon E. Water in the Textile Industry. In: Hanaki K, Vereijken T, editors. *Treatise Water Sci.*, Maribor: Elsevier B.V.; 2011, p. 685–706.
- [36] Lang A. *Dyes and Pigments: New Research*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2009.
- [37] Chiang T-L, Wang Y-C, Ding W-H. Trace Determination of Rhodamine B and Rhodamine 6G Dyes in Aqueous Samples by Solid-phase Extraction and High-performance Liquid Chromatography Coupled with Fluorescence Detection. *J Chinese Chem Soc* 2011;59:515–9.
- [38] Gagliardi L, Orsi D De, Cavazzutti G, Multari G, Tonelli D. HPLC Determination of Rhodamine B (C. I. 45170) in Cosmetic Products. *Chromatographia* 1996;43:76–8.
- [39] Qu P, Zhao J, Shen T, Hidaka H. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO<sub>2</sub> colloidal solution. *J Mol Catal A Chem* 1998;129:257–68.
- [40] Hofstraat J, Steendijk M, Vriezekolk G. Determination of rhodamine WT in surface water by solid-phase extraction and HPLC with fluorescence detection. *Water Res* 1991;25:883–90.
- [41] Fan Y, Chen G, Li D, Luo Y, Lock N, Jensen AP, et al. Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on TiO<sub>2</sub> Prepared in Supercritical Fluids. *Int J Photoenergy* 2012;2012:1–7.
- [42] Smith WF. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3rd ed. Lisboa: McGraw-Hill; 1998.
- [43] Yuranova T, Mosteo R, Bandara J, Laub D, Kiwi J. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. *J Mol Catal A Chem* 2006;244:160–7.

- [44] Patra JK, Gouda S. Application of nanotechnology in textile engineering : An overview. *J Eng Technol Res* 2013;5:104–11.
- [45] Wong YWH, Yuen CWM, Leung MYS, Ku SKA, Lam HLI. SELECTED APPLICATIONS OF NANOTECHNOLOGY IN TEXTILES. *AUTEX Res J* 2006;6:1–8.
- [46] Sawhney APS, Condon B, Singh KV, Pang SS, Li G, Hui D. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Text Res J* 2008;78:731–9.
- [47] Grosso D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J Mater Chem* 2011;21:17033.
- [48] Brinker C, Frye G, Hurd A, Ashley C. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* 1991;201:97–108.
- [49] Neves J. Manual de Estamparia Têxtil. Guimarães: Gráfigamelas; 2000.
- [50] Araújo M, Castro EM. Manual de Engenharia Têxtil. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 1986.
- [51] Ermrich M, Opper D. X-RAY POWDER DIFFRACTION: XRD for the analyst. 2nd ed. Almelo, The Netherlands: PANalytical; 2013.
- [52] Ejiri S, Sasaki T, Hirose Y. X-ray stress measurement for TiN films evaporated by PVD. *Thin Solid Films* 1997;307:178–82.
- [53] Scintag. Chapter 7: Basics of X-ray Diffraction. Cupertino, U.S.A.: 1999.
- [54] Engineering M. X Ray Diffraction/Crystal Structure n.d.
- [55] Guinebretière R. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London, UK: Iste, Ltd; 2007.
- [56] Morris C, Sieve B, Bullen H. Basic Theory: Instrument Design. *Introd to X-Ray Diffr* n.d.
- [57] The cathode ray (an electron beam). *The Electron Microprobe Method* n.d.
- [58] Hunter RJ. Introduction. *Zeta Potential Colloid Sci.*, London: Academic Press; 1988, p. 1–10.
- [59] Nowacka M, Ambrozewicz D, Jesionowski T. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Ph-POSS Functional Hybrids: Preparation and Characterisation. *J Nanomater* 2013;2013:1–10.
- [60] Zeta Potential - An Introduction in 30 Minutes. Malvern Instruments Ltd 2014:1–6.
- [61] Zeta Potential – Electrophoresis. Escubed Ltd n.d.:2.
- [62] An Overview of the Zeta Potential. *Part Sci* 2012;2:1–4.
- [63] Paint Formulations and the Need for Zeta Potential. *Paint Coatings Ind* 2014.

- [64] Zeta Potential Layout for SZ-100. Horiba Sci 2014.
- [65] Bacsik Z. Malvern Instruments zetasizer nano series 2013.
- [66] Leng Y. MATERIALS CHARACTERIZATION: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. Singapore: John Wiley & Sons, Ltd; 2008.
- [67] Amelinckx S, Dyck D, Landuyt J, Tendeloo G. Electron Microscopy: Principles and Fundamentals. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 2008.
- [68] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum; 2003.
- [69] Example: Mechanism of Scanning electron microscopy. Texample.net 2013.
- [70] Dedavid B, Gomes C, Machado G. Microscopia Eletronica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: Edipucrs; 2007.
- [71] Unilever. Modern Chemical Techniques - 4. Ultraviolet/visible spectroscopy. R Soc Chem n.d.:92–115.
- [72] Harris D. Quantitative Chemical Analysis. 8th ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2010.
- [73] UV Vis Spectrophotometer n.d.
- [74] Meyer V. Practical High-Performance Liquid Chromatography. 5th ed. St. Gallen, Switzerland: 2013.
- [75] Harvey D. Modern Analytical Chemistry. 1st ed. United States of America: James M. Smith; 2000.
- [76] How Does High Performance Liquid Chromatography Work? Waters Sci What's Possible 2014.
- [77] Minolta K. Precise color communication: color control from perception to instrumentation. Konica Minolta Sens Inc 2007.
- [78] Bicchierini M, Davalli A, Sacchetti R, Paganelli S. Colorimetric analysis of silicone cosmetic prostheses for upper-limb amputees. J Rehabil Res Dev 2005;42:655–64.
- [79] A Guide to Understanding Color Communication. X-Rite 2007.
- [80] Colorimetria. Quimanil Corantes E Aux 2010.
- [81] Adamson AW. Physical chemistry of surfaces. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd; 1990.



- [82] Woodward BRP, Ph D. Contact Angle Measurements Using the Drop Shape Method n.d.:1–8.
- [83] Contact angle. Krus Adv Your Surf Sci 2014.
- [84] Information on Contact Angle. Ramé-Hart 2014.
- [85] Carneiro JO, Azevedo S, Fernandes F, Freitas E, Pereira M, Tavares CJ, et al. Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by ball-milling process: the influence of process parameters on the structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties. *J Mater Sci* 2014;49:7476–88.
- [86] Sun J, Gao L, Zhang Q. Synthesizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatase Titania Nanoparticles. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1677–82.

## ANEXOS

### Anexo 1: Designação e descrição de todas as amostras produzidas no âmbito desta tese

Nome da amostra	Observações
VL1	Vidro liso funcionalizado pelo Método 1 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico (nos espectros de absorção também denominado DL1)
VL2	Vidro liso funcionalizado pelo Método 1 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário (nos espectros de absorção também denominado EL2)
VL3	Vidro liso funcionalizado pelo Método 2 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico (nos espectros de absorção também denominado DL3)
VL4	Vidro liso funcionalizado pelo Método 2 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário (nos espectros de absorção também denominado EL4)
VJ1	Vidro jateado funcionalizado pelo Método 1 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico (nos espectros de absorção também denominado DJ1)
VJ2	Vidro jateado funcionalizado pelo Método 1 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário (nos espectros de absorção também denominado EJ2)
VJ3	Vidro jateado funcionalizado pelo Método 2 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico (nos espectros de absorção também denominado DJ3)
VJ4	Vidro jateado funcionalizado pelo Método 2 e posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário (nos espectros de absorção também denominado EJ4)
100A1_7	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A1_8	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A1_9	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A1_10	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A1_11	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A1_12	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_7	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário

100A2_8	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_9	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_10	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_11	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_12	Substrato têxtil 100% algodão 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_1	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_2	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_3	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_7	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_8	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_9	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 1, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_1	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_2	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_3	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 1, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_7	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_8	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_9	Substrato têxtil PLA 10 cm × 5 cm funcionalizado pelo Método 2, Variável 2, posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário

100A1_12,5_1	Substrato têxtil 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
100A1_12,5_2	Substrato têxtil 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
100A2_12,5_9	Substrato têxtil 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
100A2_12,5_10	Substrato têxtil 100% algodão 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA1_12,5_1	Substrato têxtil PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
PLA1_12,5_2	Substrato têxtil PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
PLA2_12,5_4	Substrato têxtil PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
PLA2_12,5_5	Substrato têxtil PLA 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
Int1_12,5_1	Substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
Int1_12,5_2	Substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 1 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
Int2_12,5_4	Substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime dinâmico
Int2_12,5_5	Substrato têxtil intertela 12,5 cm × 12,5 cm funcionalizado pelo Método 2 posteriormente sujeito a fotodegradação em regime estacionário
DA1s	Amostra 100A1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DA1s.8	Amostra 100A1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico
DA1s.L	Amostra 100A1_12,5_1 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico
EA2s	Amostra 100A1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EA2s.8	Amostra 100A1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EA2s.L	Amostra 100A1_12,5_2 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário
DA9	Amostra 100A2_12,5_9 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DA9.8	Amostra 100A2_12,5_9 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico

DA9.L	Amostra 100A2_12,5_9 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico
EA10	Amostra 100A2_12,5_10 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EA10.8	Amostra 100A2_12,5_10 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EA10.L	Amostra 100A2_12,5_10 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário
DP1s	Amostra PLA1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DP1s.8	Amostra PLA1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico
DP1s.L	Amostra PLA1_12,5_1 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico
EP2s	Amostra PLA1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EP2s.8	Amostra PLA1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EP2s.L	Amostra PLA1_12,5_2 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário
DP4	Amostra PLA2_12,5_4 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DP4.8	Amostra PLA2_12,5_4 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico
DP4.L	Amostra PLA2_12,5_4 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico
EP5	Amostra PLA2_12,5_5 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EP5.8	Amostra PLA2_12,5_5 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EP5.L	Amostra PLA2_12,5_5 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário
DI1s	Amostra Int1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DI1s.8	Amostra Int1_12,5_1 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico
DI1s.L	Amostra Int1_12,5_1 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico
EI2s	Amostra Int1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EI2s.8	Amostra Int1_12,5_2 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EI2s.L	Amostra Int1_12,5_2 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário
DI4	Amostra Int2_12,5_4 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico
DI4.8	Amostra Int2_12,5_4 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime dinâmico
DI4.L	Amostra Int2_12,5_4 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime dinâmico

DI6	Amostra Int2_12,5_6 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime dinâmico utilizada apenas para a caracterização por cromatografia.
EI5	Amostra Int2_12,5_5 sujeita a fotodegradação aos 0 dias, em regime estacionário
EI5.8	Amostra Int2_12,5_5 sujeita a fotodegradação aos 8 dias, em regime estacionário
EI5.L	Amostra Int2_12,5_5 sujeita a fotodegradação após lavagem dos tecidos, em regime estacionário

Anexo 2: Ângulo de contacto obtido para os substratos têxteis de 12,5 cm × 12,5 cm apenas em regime dinâmico

Método 1						
	100% Algodão		PLA		Intertela	
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Padrão			$\theta=132,7^\circ$ 	$\theta=124,7^\circ$ 	$\theta=124,5^\circ$ 	$\theta=121,7^\circ$ 
Funcionalizado						
Após Fotodegradações	$\theta=91,60^\circ$ 	$\theta=70,70^\circ$ 	$\theta=118,2^\circ$ 		$\theta=132,7^\circ$ 	$\theta=120,4^\circ$ 
Método 2						
	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s	t = 0 s	t = 60 s
Funcionalizado	$\theta=24,60^\circ$ 					
Após Fotodegradações	$\theta=31,30^\circ$ 		$\theta=140,1^\circ$ 		$\theta=124,9^\circ$ 	$\theta=121,0^\circ$ 