



Universidade do Minho
Escola de Ciências

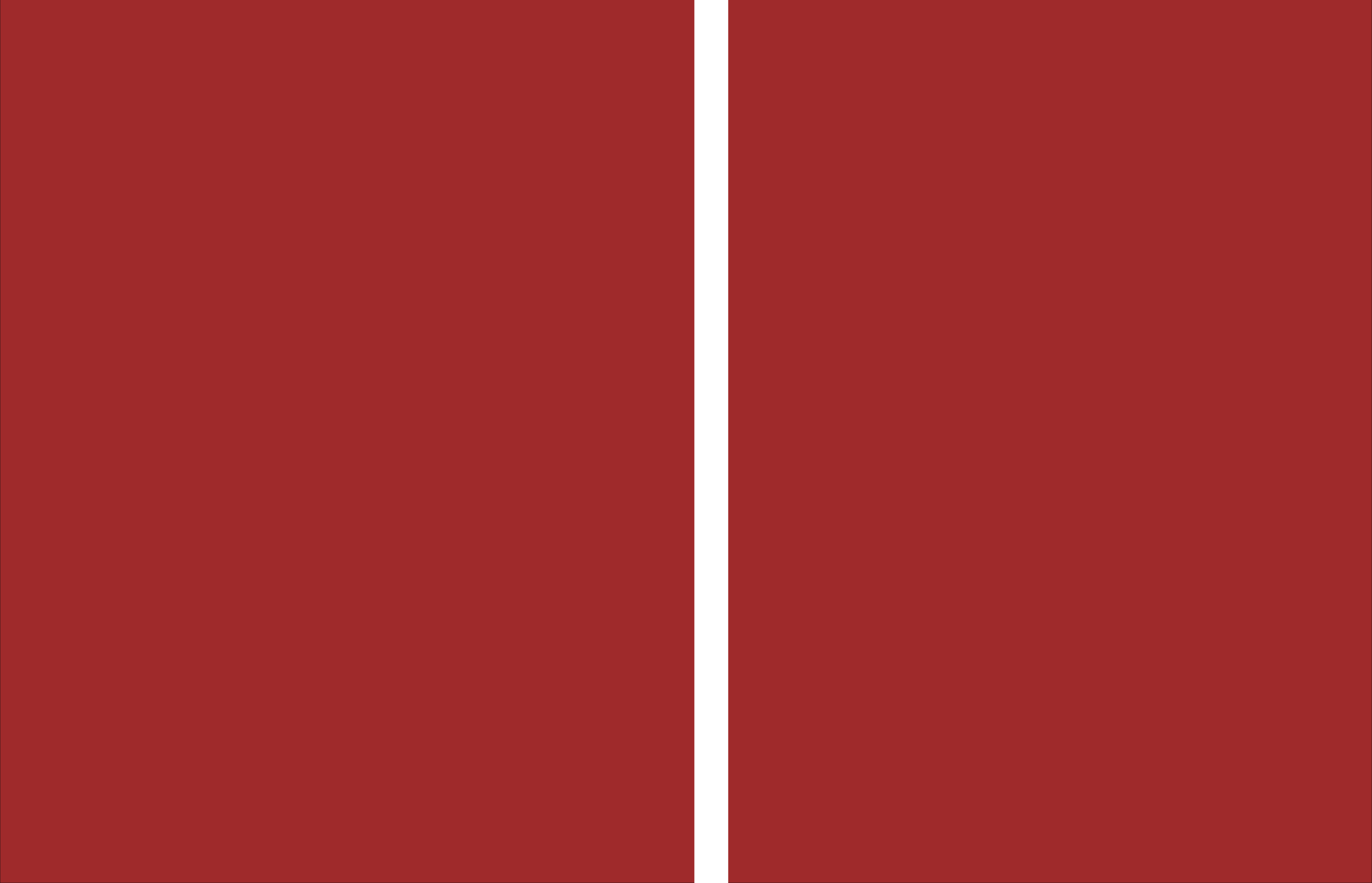
Salmon Landi Júnior

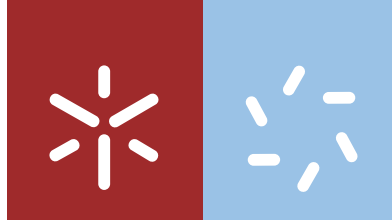
Tratamento de efluentes industriais através de processos fotocatalíticos com dióxido de titânio

Salmon Landi Júnior · **Tratamento de efluentes industriais através de processos fotocatalíticos com dióxido de titânio**

UMinho | 2019

outubro de 2019





Universidade do Minho
Escola de Ciências

Salmon Landi Júnior

**Tratamento de efluentes industriais através
de processos fotocatalíticos com dióxido de
titânio**

Tese de Doutoramento
Doutoramento em Ciências
Especialidade em Física

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Joaquim Oliveira Carneiro
e do
Professor Doutor Pier Parpot

outubro de 2019

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e as boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição

CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

AGRADECIMENTOS

À Capes pelo suporte financeiro.

Ao Professor Fabiano Guimarães do Instituto Federal Goiano e à Professora Estelita Vaz da Universidade do Minho pela implementação da parceria entre estas duas instituições.

Ao Professor Mikhail Vasilevskiy por ter-se deslocado à Urutaí-GO com as propostas de projetos de interesse do Centro de Física da Universidade do Minho.

Ao Professor Joaquim Carneiro pelo apoio necessário para a minha candidatura à uma bolsa de doutoramento no âmbito do programa Ciências sem Fronteiras da Capes e pela exímia orientação durante todo o trabalho.

Ao Professor Pier Parpot pelas discussões sempre muito esclarecedoras.

Aos Professores Maria Isabel e António Maurício pelo apoio durante a realização dos trabalhos colaborativos.

Aos técnicos de laboratório Adão e César, da Escola de Ciências, e Anabela Pereira, da Engenharia Têxtil, pelo apoio e simpatia.

Aos colegas de laboratório Ana Correia, Davide Silva, Filipa Fernandes e Mariana Pastor pela boa convivência no ambiente de trabalho e, especialmente, à Marta Ferreira e ao amigo Iran Segundo pelos trabalhos desenvolvidos de forma produtiva.

À Filipa Fernandes pelos ensinamentos sobre práticas laboratoriais.

Aos meus pais por tudo que representam.

À minha esposa Lorena pelo companheirismo durante 15 anos.

À todos vocês, o meu muito obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATRAVÉS DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Corantes utilizados por diferentes segmentos industriais são substâncias potencialmente perigosas para os organismos que necessitam de água para a sua sobrevivência, já que os rios são os principais destinos dos efluentes industriais. Importa referir que os processos convencionais utilizados no âmbito do tratamento de águas são ineficientes para a destruição deste tipo de substância. Por outro lado, devido à possibilidade de utilização da energia solar como fonte de activação, a fotocatalise baseada em materiais semicondutores tem mostrado ser bastante eficaz na degradação de uma variedade de substâncias orgânicas, incluindo os corantes. No âmbito do desenvolvimento desta tese, utilizou-se o dióxido de titânio (TiO_2) como material semiconductor associado ao óxido de grafeno reduzido ou então com a sílica e o zeólito HY. A combinação destes materiais, visou obter uma melhor eficiência fotocatalítica do TiO_2 alcançada por diferentes mecanismos. Os fotocatalisadores foram investigados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento, dentre outras técnicas, e posteriormente imobilizados em substratos têxteis de algodão. Importa realçar que a funcionalização de materiais flexíveis como por exemplo os têxteis, tem por objectivo a obtenção de superfícies autolimpantes de elevada adaptabilidade geométrica, pelo que apresentam um enorme potencial no âmbito da remediação ambiental e por isso, constituiu-se como a estratégia adoptada neste trabalho. A atividade fotocatalítica dos têxteis funcionalizados foi avaliada através da degradação de uma solução aquosa do corante Rodamina B sujeita à acção de luz artificial que simula o espectro solar. Em seguida, as soluções dos corantes tratadas foram analisadas por diferentes técnicas, de modo a (i) observar a diminuição ao longo do tempo da concentração da solução aquosa do corante, (ii) obter o teor de carbono orgânico remanescente, (iii) identificar os produtos resultantes das reacções de fotodegradação e (iv) aferir a citotoxicidade das soluções aquosas dos corantes antes e após o tratamento fotocatalítico em células do tecido epitelial humano.

Palavras chave: corantes têxteis, dióxido de titânio, fotocatalise, semiconductor.

THE INDUSTRIAL EFFLUENTS TREATMENT VIA PHOTOCATALYTIC MEANS WITH TITANIUM DIOXIDE

Dyes used by different industrial segments are potentially hazardous substances to the organisms that need water in order to survive, since rivers are the main destinations of industrial effluents. It should be noted that usual means utilized in the water treatment sphere are ineffectual for the destruction of this type of chemical substance. Secondly, due to the possibility of solar energy usage as an activation source, the photocatalysis based on semiconductor material has proven to be quite effective on the degradation of an organic substances' variety, including colorants. On this thesis' development scope, titanium dioxide (TiO_2) was used either as a semiconductor material related to the reduced graphene oxide or along with silica and HY zeolite. These materials combination aimed to obtain a better TiO_2 photocatalytic efficiency achieved through different mechanisms. Photocatalysts were looked over via Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, among other techniques, and held immobile onto textile cotton substrates afterwards. It is worth noting that the functionality of flexible materials such as the textile envisages the acquisition of self-cleaning surfaces containing high geometrical adjustability by which exhibit an enormous capacity when it comes to environmental remediation and as a result, established itself as a strategy fostered in this scholarly work. The photocatalytic activity of functionalized textiles was assessed through an aqueous solution deterioration of Rhodamine B dye subject to the action of artificial light which simulates the solar spectrum. Subsequently, the treated solutions of the colorants were analysed by making use of different techniques, in such way as to (i) observe the gradual decrease of the aqueous solution's concentration in the dye, (ii) obtain the residual organic carbon's level, (iii) detect the products resulting from photodegradation reactions and (iv) gauge the cytotoxicity pertaining to the dye's aqueous solutions before and after the photocatalytic treatment on human epithelial tissue's cells.

Keywords: textile dyes, titanium dioxide, photocatalysis, semiconductor.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÓNIMOS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações gerais.....	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Organização da tese	5
CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE	6
2.1. Corantes têxteis	6
2.2. Tratamento de águas residuais	8
2.3. Características e propriedades do dióxido de titânio.....	13
2.4. Combinação TiO ₂ -grafeno	16
2.5. Combinação TiO ₂ -zeólito	19
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISES	22
3.1. Microscopia eletrônica de varrimento	22
3.2. Difração de raios-X.....	25
3.3. Espectrofotometria no UV-visível.....	32
3.4. Espectroscopia por refletância difusa	38
3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	40
3.6. Espectrometria de massa acoplada à cromatografia líquida	42
CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	46
4.1. TiO ₂ -OGR	46
4.2. SiO ₂ -TiO ₂ e SiO ₂ -TiO ₂ -HY	61
4.3. TiO ₂ nano, TiO ₂ nano-SiO ₂ e TiO ₂ nano-SiO ₂ -HY	76
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS PARALELOS/FUTUROS	92
BIBLIOGRAFIA.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÓNIMOS

a ou a_0 – Parâmetro de rede

A – Absorvância

A_0 – Absorvância inicial

b – Comprimento do caminho óptico

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Concentração

C_0 – Concentração inicial

CCD – Charge coupled device

CO – Cotton

d – Distância interplanar

e^-/h^+ – Par elétron/lacuna

e_{BC}^- – Elétron excitado para a banda de condução

E_g – Hiato energético

ET – Detetor Everhart e Thornley

$F(R)$ – Função de Kubelka-Munk

$h\nu$ – Energia do fóton

k – Coeficiente de absorção

K – Fator de correção na equação de Debye-Scherrer

k_{ap} – Constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem

$K\alpha$ – Radiação emitida pela transição eletrônica interna da camada L para a camada K

$K\beta$ – Radiação emitida pela transição eletrônica interna da camada M para a camada K

m/z – Massa/carga

OG – Óxido de grafeno

OGR – Óxido de grafeno reduzido

P25 – Mistura das fases cristalinas de anatase (maioritariamente) e de rutilo

PDA – Photodiode detector array

POA – Processos oxidativos avançados

R – Refletância

R_{∞} – Refletância de uma camada de espessura infinita

RhB – Rodamina B

s – Coeficiente de espalhamento

S_{BET} – Área BET

S_{meso} – Área mesoporosa

sp^2 – Hibridização envolvendo uma orbital s e duas orbitais p

Si/Al – Número de átomos de Si/número de átomos de Al

sim – Selected ion monitoring

sol-gel – Rota de síntese que ocorre a transição do sistema “sol” para o sistema “gel”

t – Tamanho da cristalite ou instante de tempo

TL – Detetor “through the lens”

UV – Ultravioleta

vis – Visível

V_{micro} – Volume microporoso

V_p – Volume poroso

w – Número de onda

β – Largura a meia altura

ε – Absorvidade

η – Eficiência fotocatalítica

λ – Comprimento de onda

θ – Ângulo de Bragg

π – Orbital molecular ligante

π^* – Orbital molecular antiligante

Lista de Figuras

Fig. 1: Disponibilidade da água potável no mundo em 2015 (adaptado de [2]).	1
Fig. 2: Artigos sobre "Fotocatálise" e " TiO_2 " desde 1980. Fonte: Scopus, 03/01/2017.	4
Fig. 3: Estrutura de dois corantes – os grupos auxóchromos (SO_3Na , à esquerda e HOOC à direita) modificam as cores observadas (adaptado de [12]).	6
Fig. 4: À esquerda: estrutura molecular da rodamina B. À direita: estrutura da rodamina B em solução aquosa – a cor azul (vermelha) representa a carga negativa (positiva).	7
Fig. 5: Esquema da central de tratamento de águas de Alto Seveso (adaptado de [6]).	9
Fig. 6: Tecnologias baseadas nos processos oxidativos avançados (adaptado de [40]).	10
Fig. 7: Níveis de energia para sistemas com diferentes quantidades de átomos (N) (adaptado de [41]).	11
Fig. 8: a) Iões de flúor ligados à superfície do TiO_2 melhoram a produção de radicais OH^\bullet (adaptado de [42]). b) Transferência dos portadores de carga entre o CdS (fotoexcitado por luz visível) e o TiO_2 (adaptado de [43]). Alteração da refletância na região visível em função da: c) dopagem com átomos de ferro (adaptado de [35]) e (d) diminuição do tamanho das nanopartículas de TiO_2 (adaptado de [41]).	13
Fig. 9: Estrutura cristalina da fase rutilo e da fase anatase. As esferas brancas representam os átomos de oxigénio e as cinzentas os de titânio (adaptado de [44]).	14
Fig. 10: Densidades de estado das diferentes orbitais atômicas calculadas a partir do modelo Tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade. A linha tracejada representa o valor da energia de Fermi referente à cada fase. [Adaptado da tese de mestrado em Física defendida por Catarina Ferreira, em 2016, Universidade do Minho.]	15
Fig. 11: Intensidade da luz solar e da absorção do TiO_2 na região UV-vis (adaptado de [3]).	16
Fig. 12: À esquerda: abstração do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (adaptado de [52]). À direita: grupos de oxigénio e azoto na superfície de materiais à base de carbono (adaptado de [53]).	17
Fig. 13: Estruturas do zeólito Y e do ZSM-5 a partir de unidades básicas (adaptado de [68]).	20
Fig. 14: a) Célula unitária do NaCl, b) planos reticulares, c) vista lateral de dois planos vizinhos. Neste contexto, a distância interplanar (d) é igual a metade da aresta da célula unitária (a_0) do cristal.	27
Fig. 15: a) Espectros de absorvância para soluções aquosas do corante RhB com diferentes concentrações. b) Curva de calibração correspondente, em que os valores apresentados no eixo vertical do gráfico referem-se aos valores de absorvância máxima (em $l = 554 \text{ nm}$).	34

Fig. 16: Primeira página do artigo publicado referente aos trabalhos experimentais que se iniciaram em janeiro de 2015.	46
Fig. 17: Fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos. Os substratos têxteis (C) são fixados no porta-amostra (support). Uma bomba peristáltica (pump) permite que a solução do corante (dye) circule através do fotorreator. A lâmpada e a caixa de madeira não estão representadas nesta figura.	49
Fig. 18: Composição da fase móvel em função do tempo durante a passagem pela coluna cromatográfica.	50
Fig. 19: Difractogramas de raios-X das nanopartículas de TiO_2	50
Fig. 20: Difractogramas do OG e do OGR comparados com os picos esperados do sulfato de sódio e do ditionito de sódio.	51
Fig. 21: Potencial zeta do TiO_2 , do OGR e do OG para diferentes valores de pH da dispersão coloidal.	52
Fig. 22: Espectros no infravermelho do OG e do OGR para diferentes valores do pH.	53
Fig. 23: Curvas de Bode para os têxteis funcionalizados com diferentes quantidades de revestimentos de OGR.	54
Fig. 24: Espectros de refletância difusa para as diferentes amostras produzidas.	54
Fig. 25: Transformada de Kubelka-Munk em função da energia do fóton incidente para diferentes têxteis funcionalizados com OGR e TiO_2	55
Fig. 26: Imagens de microscopia eletrônica para diferentes amostras: a) algodão não funcionalizado, b), c), d) CO-1RGO, e), f) CO-3RGO, g), h) 1RGO/1 TiO_2 , i, j) 1RGO/2 TiO_2 , k) 1RGO/1 TiO_2 (após lavagem) e l) 1RGO/2 TiO_2 (após lavagem).	56
Fig. 27: Curvas de absorvância da solução aquosa de RhB tratada com a amostra CO-3RGO/1 TiO_2	57
Fig. 28: Eficiência fotocatalítica de diferentes amostras. *Resultados obtidos após o processo de lavagem a quente.	58
Fig. 29: Cromatogramas correspondendo aos detetores de absorvância no UV-vis (a preto) e de massa no modo sim (a vermelho) da solução tratada com a amostra CO-3RGO/1 TiO_2	59
Fig. 30: Primeira página do artigo publicado referente aos ensaios que se iniciaram em janeiro de 2016.	61
Fig. 31: Tratamento térmico dos compósitos sintetizados.	62
Fig. 32: Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do zeólito HY e de compósitos sintetizados.	64
Fig. 33: Difractogramas de raios-X do zeólito HY e de diferentes compósitos sintetizados.	66

Fig. 34: Espectros de refletância difusa e suas respectivas transformadas de Kubelka-Munk para as amostras ST e STH-750.	68
Fig. 35: Micrografias de algodão têxtil revestido com os compósitos a) ST, b) ST-400 e c) STH-400.	69
Fig. 36: Diminuição da concentração de RhB no escuro (-4 h < tempo < 0) e sob irradiação similar a solar (0 < tempo < 2 h).	70
Fig. 37: Espectros de UV-vis da solução aquosa de RhB sob irradiação de luz similar à luz solar na presença de algodão têxtil revestido com o compósito ST-400.	71
Fig. 38: Concentração relativa do carbono orgânico total e de RhB após 2 h de irradiação para as soluções de RhB tratadas com têxteis de algodão revestidos com os compósitos STH-400 e ST-400. No canto superior direito é possível observar a aparência da solução original de RhB (à esquerda) e o aspeto das soluções tratadas com os compósitos STH-400 (ao centro) e ST-400 (à direita).	72
Fig. 39: Cromatogramas “full scan” no modo positivo da solução de RhB após 2 h de irradiação na presença de algodão têxtil revestido com os compósitos STH-400 (curva em preto) e ST-400 (curva em vermelho). No centro do gráfico inferior são apresentados os cromatogramas dos picos extraídos do ião RhB.	73
Fig. 40: Esquema de ancoragem dos compósitos sobre as fibras de algodão têxtil e o mecanismo fotocatalítico de degradação da molécula de RhB na presença dos compósitos ST (sem o fundo) e STH (com o fundo).	74
Fig. 41: Primeira página do artigo publicado que se refere aos trabalhos experimentais finalizados em meados do ano de 2017.	76
Fig. 42: Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do zeólito HY e de diferentes compósitos sintetizados.	79
Fig. 43: Difractogramas de raios-X do HY e dos compósitos sintetizados.	80
Fig. 44: Transformada de Kubelka-Munk do TiO ₂ e dos compósitos sintetizados.	82
Fig. 45: Imagens de microscopia eletrónica de varrimento dos fotocatalisadores: (a) TiO ₂ nano, (b) TiO ₂ nano-SiO ₂ e (c) TiO ₂ nano-SiO ₂ -0,25HY depositados sobre as fibras de algodão têxtil (aumento de 5000x) e (d) a morfologia das nanopartículas de TiO ₂ e (e) do compósito TiO ₂ nano-SiO ₂ -0,25HY (aumento de 50.000x). (f) Análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia do TiO ₂ nano-SiO ₂ -0,25HY.	82
Fig. 46: Descoloração da solução de RhB sob irradiação de luz similar a solar.	84
Fig. 47: Diminuição da concentração de RhB em função do tempo de irradiação considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.	85

Fig. 48: Curvas de absorvâncias após 5 h de irradiação para os diferentes tratamentos comparadas com a curva de absorvância da solução original.	86
Fig. 49: Descoloração das soluções de RhB após 5 h de irradiação para diferentes tratamentos em função do número de ciclos de ensaios realizados.	87
Fig. 50: Cromatogramas de corrente iônica total das soluções de RhB após serem irradiadas por 5 h na presença de têxteis de algodão revestidos com três diferentes fotocatalisadores. Os picos (a-e) referem-se ao do ião RhB e dos intermediários que perderam grupos etilos em sequência.	88
Fig. 51: Viabilidade celular em queratinócitos da pele humana (NCTC 2544) avaliada com ensaios de MTT, após 24 h e 48 h de incubação em meio contendo quatro concentrações de RhB (0,015, 0,025, 0,050 e 0,075 ppm) em solução não tratada e tratada com substratos têxteis revestidos com diferentes fotocatalisadores. As células incubadas em meio de cultura foram usadas como controle negativo e aquelas que foram incubadas com 30% de DSMO serviram de controle positivo de citotoxicidade.	90
Fig. 52: Trabalhos publicados em colaboração com os pesquisadores do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Trabalhos científicos realizados sobre a aplicação do TiO_2 -OGR em fotocatalise.	18
Tabela 2: Trabalhos sobre combinações de TiO_2 com zeólitos relacionados à fotocatalise.	21
Tabela 3: Razões Si/Al do zeólito HY obtidas por três métodos diferentes.	65
Tabela 4: Propriedades texturais do SiO_2 , do HY e de alguns compósitos sintetizados.	67
Tabela 5: Hiato energético dos compósitos sintetizados.	67
Tabela 6: Propriedades físicas dos materiais puros e dos compósitos sintetizados.	81

Capítulo 1 – Introdução

1.1.Considerações gerais

O crescimento acelerado da urbanização e da industrialização está a inflamar um dos graves problemas que atualmente assolam a vida na Terra: a procura crescente de água. De acordo com a avaliação realizada pela “United Nations International Children's Emergency Fund” (UNICEF) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2003, cerca de um sexto da população global, em que 91% era oriunda da Ásia ou África, não tinha acesso a água potável [1]. Embora os dados estatísticos de 2015 tenham indicado que esta fração passou a ser de um décimo, uma em cada três pessoas (cerca de 2,4 bilhões) ainda vivia sob condições de nenhum saneamento ambiental [2]. A Fig. 1 ilustra a disponibilidade geográfica do acesso à água potável em 2015.

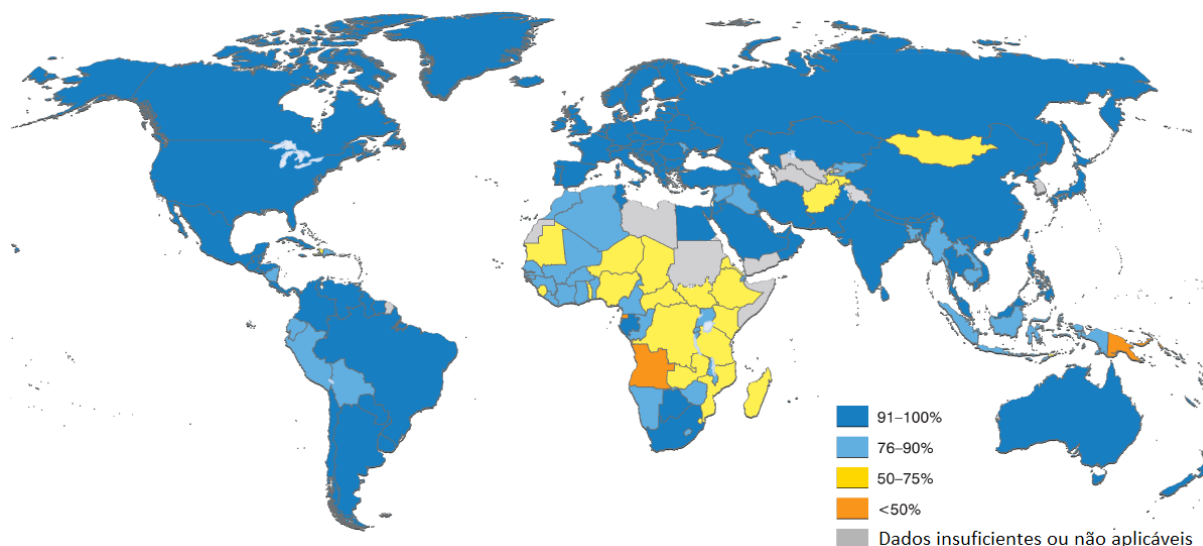


Fig. 1: Disponibilidade da água potável no mundo em 2015 (adaptado de [2]).

Embora o Brasil figure entre os países com elevada disponibilidade de água potável, centros altamente industrializados como a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), composta por mais de 21 milhões de pessoas, não estão imunes à falta de água. Em 2014, por exemplo, mais de 60% da população da RMSP foi profundamente afetada com a queda da pressão de água e o com seu abastecimento irregular.

Não bastasse a indisponibilidade de água em determinadas regiões, alguns estudos apontam ainda que na primeira década do século XXI, quase quatro mil crianças morriam diariamente devido a doenças transmitidas através da água ou de excrementos humanos [3].

Este problema ainda é mais agravado pela descarga de agentes contaminantes nos cursos de água e por isso, os cientistas antevêm que este quadro tende a piorar num futuro próximo [4]. Poluentes de origem industrial ou doméstico descarregados em rios, lagos ou solos contendo substâncias perigosas tais como metais pesados, pesticidas, fertilizantes, corantes, antibióticos dentre outros, reduzem consideravelmente a qualidade da água mesmo em baixas concentrações.

Neste sentido, há uma década e meia, o Parlamento Europeu conjuntamente com o Conselho da União Europeia proibiram, aos países membros, o uso de alguns corantes devido ao risco de cancro associado às aminas aromáticas formadas a partir da clivagem da ligação azoto ($-N=N$) nestes corantes [5]. Por conseguinte, é fortemente desejado e incentivado o desenvolvimento de tecnologias que visem melhorar a qualidade da água descartada no ambiente, sendo o aumento da eficiência do tratamento de efluentes uma alternativa absolutamente imprescindível.

No domínio de produtos afectos ao vestuário, as estimativas mais recentes indicam um consumo de aproximadamente 100–200 L de água para cada quilograma de tecido produzido em escala industrial [6]. O volume de água utilizado depende dos diferentes tipos de tecidos, procedimentos e equipamentos de lavagem e enxaguamento utilizados durante a sua produção [7].

Não bastasse a enorme quantidade de água utilizada no processo de fabrico dos materiais têxteis, dados relativos ao seu processo de tingimento comportam também desafios a serem superados pela indústria. Com efeito, devido à incompleta fixação, as perdas de corantes variam de 2–50%, ou seja, até metade da quantidade de corante utilizado em determinados banhos de tingimento podem compor o efluente têxtil [8]. Estas perdas dependem do tipo da fibra e do corante a ser aplicado e, considerando que a produção anual de corantes e pigmentos têxteis é da ordem de 10^5 toneladas [9], é inquestionável o enorme potencial poluidor dos efluentes oriundos deste tipo de atividade. Enfatiza-se ainda, a presença de detergentes, surfactantes, emulsionantes e outros compostos auxiliares empregues nas etapas de lavagem, tingimento ou acabamento dos têxteis que também compõem o efluente têxtil.

As tecnologias convencionais para o tratamento de efluentes baseadas em métodos físicos, tais como a adsorção, floculação, sedimentação ou filtração não possuem a capacidade de eliminar os agentes poluentes [4]. Por isso, grande parte dos poluentes retidos por estes processos tem como destino os aterros sanitários, fazendo com que o poluente seja apenas transferido de lugar – da água para o solo. Por outro lado, as tecnologias baseadas em processos químicos ou biológicos são mais interessantes, já que, em princípio, podem destruir o poluente transformando-o, na situação mais ideal, em espécies inócuas ao ambiente, tais como H_2O , CO_2 e iões inorgânicos. Atendendo a que, cada método

de tratamento possui limitações intrínsecas, a combinação de pelo menos dois deles tem mostrado ser uma boa opção para o tratamento de efluentes [10–12].

Há duas décadas, os denominados processos de oxidação avançada (POA) têm sido largamente aplicados para promover a remoção de diferentes poluentes orgânicos em água [13]. Estes processos inovadores são baseados na produção de espécies altamente reativas (H_2O_2 , OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, O_3) que podem decompor uma variedade de poluentes orgânicos recalcitrantes [14]. Realça-se a degradação de pesticidas [15], herbicidas [16], corantes [17], medicamentos [18], ou mesmo na inativação de micro-organismos patogênicos [19] e a purificação do ar [20]. De entre as tecnologias abrangidas pelos POA, a fotocatalise heterogênea baseada na utilização de materiais semicondutores, tem mostrado ser muito adequada para aplicações de cariz ambiental [13]. Neste processo, quando um semicondutor é irradiado por fótons com energia igual ou superior ao seu hiato energético, elétrões são excitados da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, formando os designados pares eletrão/lacuna (e^-/h^+). Os pares e^-/h^+ que não sofram o processo de recombinação e alcancem a superfície do catalisador (i. e. o semicondutor) poderão ser transferidos para as moléculas adsorvidas na sua superfície (tais como OH^- e O_2), iniciando assim, reações de oxidação e redução que poderão culminar na degradação de poluentes variados.

Pelas razões expostas no parágrafo anterior, a fotocatalise tem suscitado o interesse crescente da comunidade científica, já que é consubstanciado pelo número crescente de publicações, o qual já ultrapassou a casa dos 50 mil artigos em menos de 60 anos, desde as primeiras publicações da década de 1960 [21] (

Fig. 2). Estes dados foram obtidos a partir de uma pesquisa realizada em 03/01/2017, na base de dados SCOPUS, a qual também revelou que em 2016 foram publicados quase um artigo por hora envolvendo a fotocatalise, onde cerca de 40% do seu número total estavam relacionados com a utilização de dióxido de titânio (TiO_2) (

Fig. 2).

Apesar de ter o hiato energético na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético e apresentar uma taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ relativamente elevada, o TiO_2 é considerado um semicondutor promissor e tem sido exaustivamente aplicado numa ampla variedade de estudos visando a degradação de diferentes tipos de agentes poluentes [18,22–25].

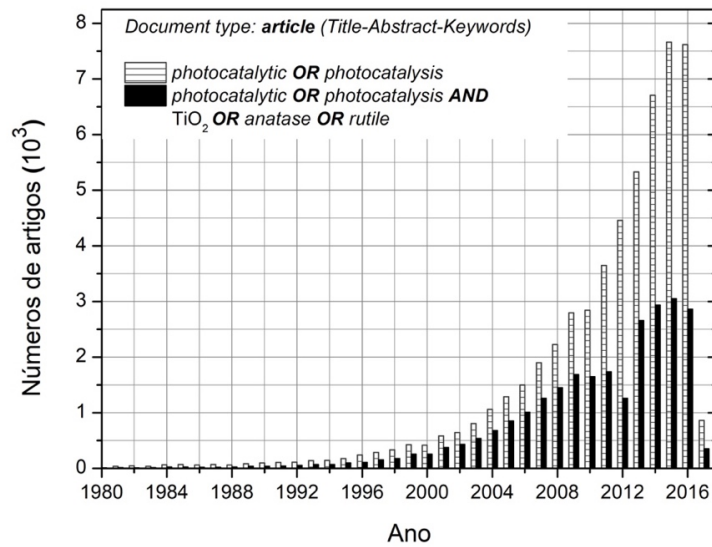


Fig. 2: Artigos sobre "Fotocatálise" e "TiO₂" desde 1980. Fonte: Scopus, 03/01/2017.

A razão da enorme utilização do TiO₂ decorre do facto de se tratar de um material não-tóxico, por apresentar elevada estabilidade química, além de grande disponibilidade no mercado e baixo custo [26]. Contudo, apesar das condições atrativas do TiO₂, apenas cerca de 5% da radiação solar que alcança a superfície da Terra é capaz de promover a geração dos pares e⁻/h⁺. Por esta razão, a otimização das suas propriedades superficiais (sobretudo a adsorção) e ópticas (diminuição do hiato energético) tem sido objeto de grande esforço em matéria de investigação científica com o intuito de melhor aproveitar a radiação solar nos processos fotocatalíticos [27–29].

Por outro lado, quando se lida com materiais semicondutores em solução aquosa, observa-se habitualmente a ocorrência de um processo de aglomeração dos pós e com o decorrer do tempo, a formação de um precipitado – o que provoca uma redução na sua eficiência fotocatalítica. Além disso, a necessidade de reutilização destes materiais em estações de tratamento de efluentes já construídas, dita que a sua impregnação em suportes baratos e altamente flexíveis (como são por exemplo os têxteis), e, por conseguinte, de fácil adaptação geométrica, constitua uma importante alternativa para uma possível implementação à escala industrial.

1.2. Objetivos

Este trabalho objetivou, principalmente:

- i) a síntese de compósitos à base de dióxido de titânio com materiais que melhoram sua eficiência fotocatalítica, seja reduzindo a recombinação dos pares elétron/lacuna, ou aumentando a sua área superficial ou ainda reduzindo o seu hiato energético;
- ii) a funcionalização de algodão têxtil com os fotocatalisadores sintetizados e a correspondente avaliação do grau de fixação à superfície do algodão;
- iii) o estudo da eficiência fotocatalítica dos têxteis funcionalizados na degradação de corantes utilizados na indústria têxtil sob condição de iluminação com luz semelhante à luz solar;
- iv) a análise por espectroscopia de massa dos produtos da fotodegradação, assim como a avaliação da citotoxicidade destes mesmos produtos.

1.3. Organização da tese

Após a visão geral exposta no Capítulo 1, o trabalho foi estruturado de modo a contemplar cinco capítulos visando a consecução das seguintes tarefas:

- i) Capítulo 2 – apresentar uma discussão mais detalhada acerca dos corantes têxteis, dos processos de oxidação avançada e dos materiais utilizados na síntese dos compósitos;
- ii) Capítulo 3 – abordar o princípio físico e as ideias gerais das técnicas experimentais utilizadas no âmbito deste trabalho;
- iii) Capítulo 4 – descrever os procedimentos experimentais, apresentar os resultados obtidos, assim como a discussão e a conclusão acerca dos três trabalhos publicados em revistas científicas com fator de impacto e que são fruto do trabalho desenvolvido no âmbito deste doutoramento;
- iv) Capítulo 5 – apresentar as considerações finais, os trabalhos desenvolvidos paralelamente a esta tese e as perspectivas futuras.

Capítulo 2 – Estado da arte

2.1. Corantes têxteis

Utilizados atualmente para colorir fibras naturais ou sintéticas, os corantes têxteis são aplicados pelo menos desde o período da antiga civilização egípcia, como testemunhado pela existência de amostras de tecidos datadas de 2500 a.C. Apesar da enorme variedade de corantes e pigmentos sintéticos associados à indústria têxtil, cerca de 10.000 tipos diferentes [30], esta realidade é drasticamente diferente daquela de há pouco mais do que 150 anos, em que se utilizavam pigmentos naturais oriundos de diversos tipos de vegetais, insetos ou minerais. A transição de técnicas e materiais rudimentares, em que os procedimentos eram mantidos em segredo, até aos mais sofisticados processos utilizados atualmente pela indústria têxtil, ocorreu quando o químico Willian Perkin, em 1856, sintetizou o primeiro corante em laboratório [31].

Apesar da enorme variedade de corantes disponíveis no mercado, os corantes têxteis podem ser divididos em poucos grupos associados a características específicas, tais como a estrutura química (antraquinona, azo, xanteno, dentre outras) ou a forma como se fixam às fibras (reativos, diretos, aniônicos, dispersivos, dentre outros). A molécula de um corante utilizado pela indústria têxtil possui duas componentes importantes: pelo menos um grupo insaturado (responsável pela cor), denominado por cromóforo e outra responsável pela interação do corante com o substrato têxtil.

Entre os principais cromóforos encontram-se os grupos carbonilo, nitro e azoto. Por outro lado, no que concerne à fixação entre corante e fibra, geralmente obtida em solução aquosa, podem estar envolvidas quatro tipos de interações fundamentais: ligações iónicas, de hidrogénio, de van der Waals e covalentes [32]. Além disso, também é possível encontrar diferentes grupos substituintes na estrutura do corante que intensificam e/ou modificam a cor observada e que são apelidados por grupos auxócromos. Aminas, hidroxilos e metóxilos constituem grupos auxócromos típicos. A Fig. 3 mostra a influência de grupos auxócromos na cor de dois corantes azo.

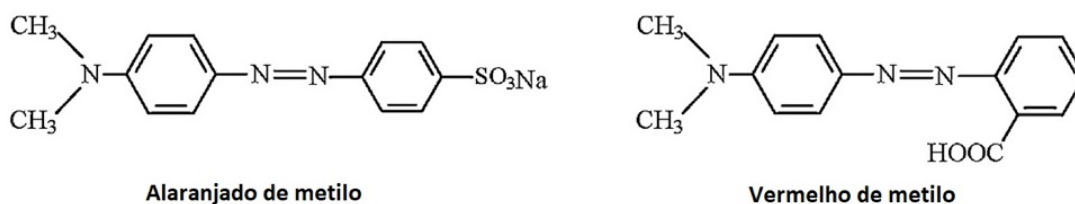


Fig. 3: Estrutura de dois corantes – os grupos auxócromos (SO_3Na , à esquerda e HOOC à direita) modificam as cores observadas (adaptado de [12]).

As principais etapas durante o processo de tingimento dos materiais têxteis são essencialmente as seguintes: a montagem, a fixação e o tratamento final, em que reações químicas são responsáveis pela fixação dos corantes às fibras. Entretanto, a operação final que consiste na utilização de banhos correntes para efectuar a remoção do excesso de corante não fixado à fibra, além de outros aditivos utilizados no processo de tingimento, conduz a uma inevitável contaminação de ambientes aquáticos, já que estes constituem os principais destinos destes efluentes industriais.

Com efeito, estima-se que 10–15% da produção anual de corantes seja descarregada nos cursos da água [33], afetando a sua transparência e a solubilidade de gases – propriedades essenciais para a manutenção e desenvolvimento da vida aquática. Além disso, quando são descarregados nos sistemas aquáticos, ocorrem várias reações com os corantes que conduzem à formação de novos compostos que podem ser ainda mais tóxicos para o meio do que o corante original [34]. Seja pelo aumento da consciencialização ou pela existência de regulação e leis ambientais cada vez mais rígidas, a comunidade científica tem procurado desenvolver novos métodos e materiais cada vez mais eficientes para efectuar o tratamento dos efluentes adstritos à indústria têxtil.

Neste trabalho, procurou-se essencialmente promover a degradação fotocatalítica de soluções aquosas preparadas com o corante denominado por rodamina B (RhB, Fig. 4), já que se trata de um corante muito utilizado pela indústria têxtil. Os dois grupos etilos ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) localizados em cada lado da molécula de RhB, representados por asteriscos na Fig. 4, influenciam o seu espectro de absorvância. Consequentemente, tais grupos correspondem aos grupos auxóchromos desta molécula. Importa enfatizar que a RhB é um corante catiónico comumente encontrado em efluentes têxteis de países desenvolvidos [35] e ainda causador de alguns efeitos nocivos tais como dor nos olhos e nos peitos, toxicidade reprodutiva, neurotoxicidade e ainda o sarcoma [33].

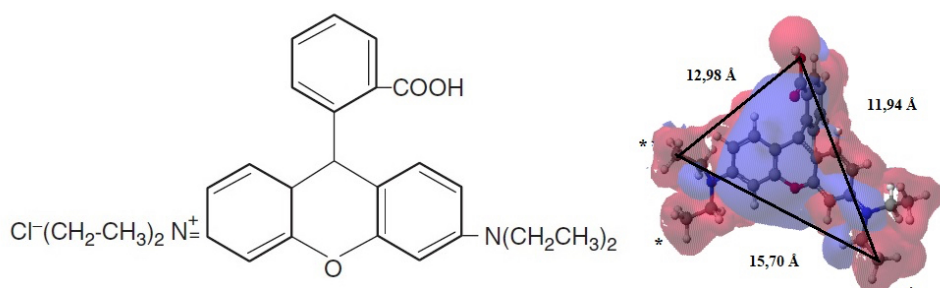


Fig. 4: À esquerda: estrutura molecular da rodamina B. À direita: estrutura da rodamina B em solução aquosa – a cor azul (vermelha) representa a carga negativa (positiva).

2.2. Tratamento de águas residuais

- Visão geral

A diversidade de etapas, de matérias-primas e de esquemas de produção utilizados na produção dos materiais têxteis dificultam substancialmente a caracterização dos efluentes e a selecção de tecnologias específicas para realizar o tratamento de águas residuais oriundas deste tipo de atividade [36]. Na verdade, tem sido observado que qualquer método de tratamento aplicado individualmente é incapaz de remover efetivamente os diversos poluentes presentes nos efluentes têxteis [6].

Neste sentido, diversos investigadores têm procurado associar diferentes métodos de tratamento de efluentes com o intuito de obter uma degradação mais avançada dos diversos poluentes. Para o caso particular dos corantes, Harrelkas et al. utilizaram processos fotocatalíticos combinando com a acção de bactérias anaeróbicas [10]. Por outro lado, Arslan-Alaton et al. trabalharam com o processo Fenton¹ em combinação com lodos ativados [11]. Estes trabalhos, e de um modo geral, mostram que é possível obter-se melhores resultados em relação à remoção da cor e diminuição da carência química de oxigénio quando se utiliza mais do que um tipo de método para efectuar o tratamento do efluente em questão.

A Fig. 5 corresponde a um esquema da estação de tratamento de águas da cidade de Alto Seveso em Itália. Realça-se que o efluente doméstico é tratado conjuntamente com o efluente que advém das indústrias têxteis. Deste modo, após ser sujeito a alguns tratamentos preliminares que visam a remoção de fiapos, pedaços de tecidos, entre outros, o efluente é posteriormente submetido a um tratamento biológico e segue para a parte final na qual se intensifica a perda de cor (clarificação). Este exemplo mostra a necessidade de se realizar um tratamento específico para alcançar a remoção da cor dos efluentes têxteis, já que as etapas convencionais de tratamento, tais como coagulação, floculação, filtração, lodo e carvão ativados não permitem a completa degradação destes poluentes.

¹ Formação do radical hidroxilo a partir da degradação do H₂O₂ catalisada pelo Fe²⁺.

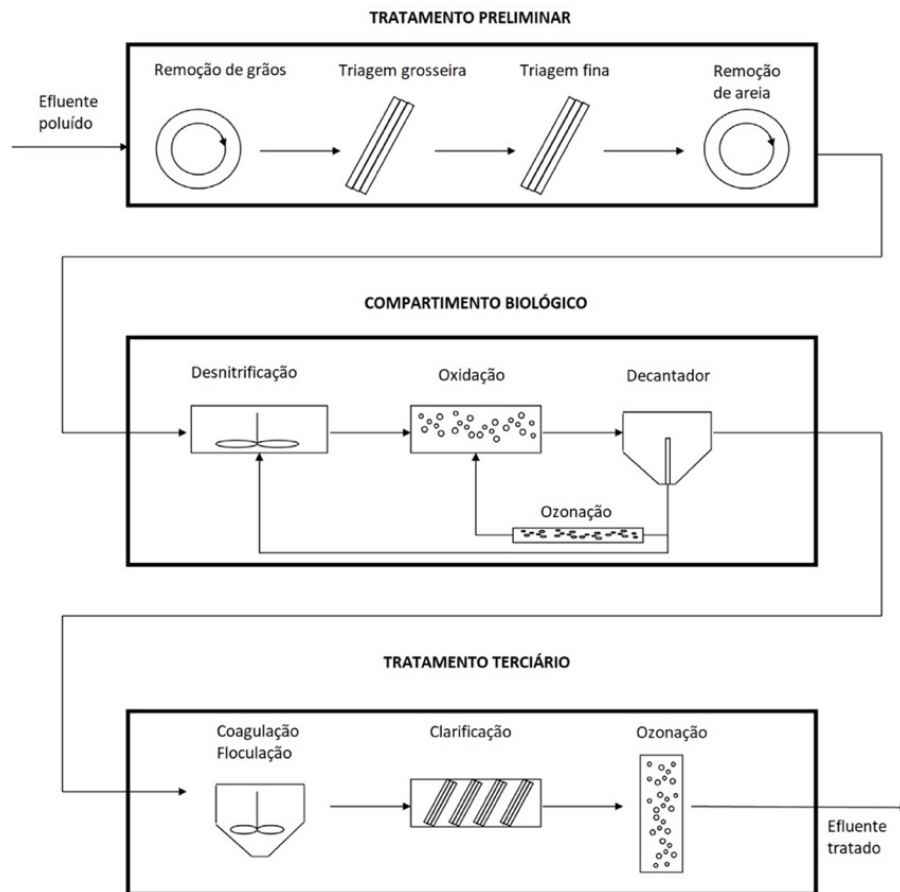


Fig. 5: Esquema da central de tratamento de águas de Alto Seveso (adaptado de [6]).

Por apresentarem um alto poder de destruição para uma grande variedade de compostos orgânicos, os processos oxidativos avançados têm sido amplamente aplicados pela comunidade científica e apontados como tecnologias muito promissoras para garantir o tratamento eficaz de efluentes [37]. A próxima secção aborda algumas especificidades referentes a estes processos.

- Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) já foram definidos como aqueles que, embora usem diferentes reagentes, têm todos a mesma característica: a produção de radicais OH^\bullet [38]. Entretanto, diversos trabalhos referem que nem sempre ocorre a formação destes radicais livres. Por exemplo, Jia et al. utilizaram a técnica de ressonância de spin eletrónico e comprovaram que a degradação fotocatalítica do corante rodamina B na presença dos semicondutores CdS e Ag_2S ocorreu sem a participação do radical OH^\bullet [39]. Por esse motivo, atualmente, os POAs são entendidos como aqueles cuja principal característica consiste na produção de espécies oxidantes altamente reativas, as quais atacam de modo não seletivo uma ampla gama de moléculas orgânicas [37].

A Fig. 6 esquematiza alguns dos principais POAs aplicados hoje em dia, os quais se baseiam na catálise homogénea² ou heterogénea, na presença ou não de luz e que envolvem tipicamente a participação do H_2O_2 , O_3 , H_2O_2/Fe^{2+} , nano e/ou micropartículas, entre outros. Outros exemplos de POAs assim como informação mais detalhada de cada um, podem ser consultados na referência [40].

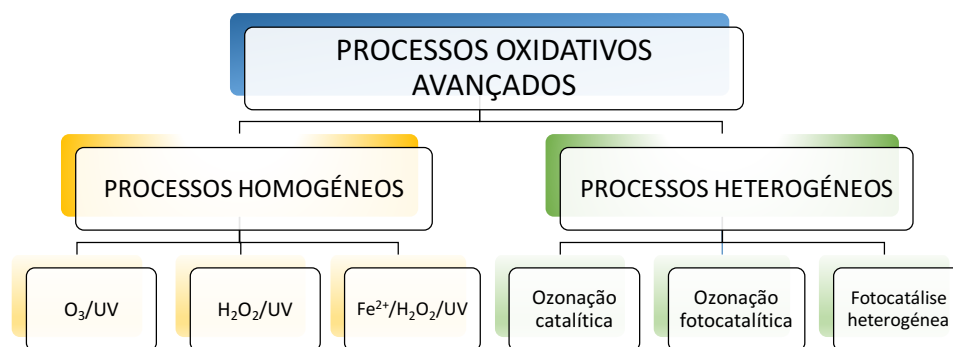


Fig. 6. Tecnologias baseadas nos processos oxidativos avançados (adaptado de [40]).

A fotocatalise heterogénea baseada na utilização de materiais semicondutores assumiu uma maior expressão após as experiências realizadas por K. Honda e A. Fujishima, em 1972, envolvendo a eletrólise da H_2O em O_2 e H_2 numa célula fotoeletroquímica com um ânodo de TiO_2 (irradiado com luz UV) e um cátodo de platina. A partir desta data, a fotocatalise (utilizando TiO_2 , ZnO , CdS , de entre outros) tem vindo a ser extensivamente estudada. Em seguida apresenta-se uma breve discussão sobre este método.

- Fotocatálise heterogénea na presença de materiais semicondutores

De acordo com a mecânica quântica, os eletrões nos átomos são caracterizados por funções de onda, também denominadas por orbitais atómicas, as quais estão associadas a níveis de energia discretos. Quando dois átomos se associam por uma ligação covalente, formando uma molécula, as orbitais de cada eletrão envolvido na ligação combinam-se, gerando duas novas orbitais, denominadas por orbitais ligante e antiligante, ou também por HOMO e LUMO, que são os acrónimos em inglês para “orbital molecular mais alto ocupado” e “orbital molecular mais baixo não ocupado”, respetivamente. Nesta terminologia, as palavras “alto” e “baixo” remetem à escala energética das orbitais envolvidas.

Quando um número muito grande de átomos se associam formando uma partícula semicondutora macroscópica, em certas zonas – denominadas por bandas, os níveis de energia estarão muito próximos uns dos outros de forma que praticamente não haverá uma separação entre eles, ou seja, formarão um contínuo de energia. A última banda ocupada e a primeira desocupada são designadas por banda de

² Quando não há a presença de catalisadores na forma sólida, ao contrário da heterogénea.

valência (BV) e por banda de condução (BC), respetivamente. A Fig. 7 ilustra os níveis de energia e a formação de bandas de energia em função da quantidade de átomos que constituem um determinado sistema em análise.

A separação energética entre a BV e a BC, denominada por hiato energético (do inglês, *energy band gap*, E_g), está diretamente relacionada com as propriedades ópticas dos materiais semicondutores, em particular, com o seu espectro de absorção.

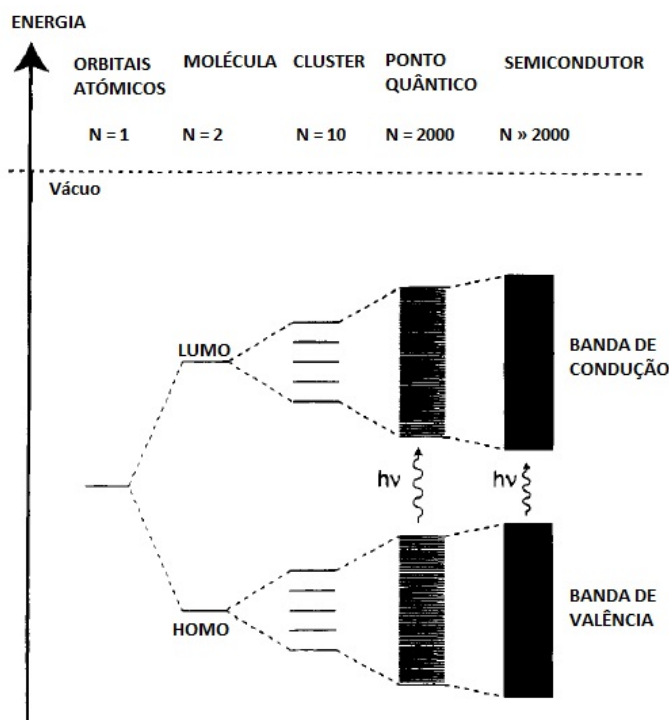


Fig. 7: Níveis de energia para sistemas com diferentes quantidades de átomos (N) (adaptado de [41]).

Tal acontece porque, dependendo do comprimento de onda do fóton incidente, numa questão de um intervalo de tempo da ordem dos fentossegundos, um elétron na BV pode ser promovido para a BC, criando um par elétron-lacuna (e^-/h^+) [4]. Tal par pode sofrer um processo de recombinação ou então ser transferido para espécies específicas, formando radicais altamente reativos e iniciando reações de oxidação e redução que culminarão na degradação de compostos orgânicos que estejam adsorvidos à superfície do semicondutor ou eventualmente próximos da sua superfície.

O oxigénio molecular (O_2) que se encontra dissolvido nos efluentes industriais pode actuar como um poderoso agente oxidante ao capturar o elétron da BC (e_{BC}^-) do semicondutor (Eq. 1). Imediatamente após esta captura, o anião superóxido ($O_2^{\bullet-}$) assim formado pode também protonar e formar o radical HO_2^{\bullet} (Eq. 2).



Como em muitos dos processos fotocatalíticos o radical OH^{\bullet} é um dos principais agentes oxidantes, a sua presença pode ser postulada a partir da reação entre dois radicais HO_2^{\bullet} .

Entretanto, como pode ser observado pelas Eqs. 3 e 4, uma única reação não é suficiente para descrever o processo [3].



Com efeito, na presença de luz UV com comprimento de onda menor do que 300 nm, o peróxido de hidrogénio também pode formar o radical OH^{\bullet} [3] (Eq. 5).



Entretanto, a lacuna (h^+) na BV pode produzir o radical OH^{\bullet} ao reagir com a água (Eq. 6) ou oxidar diretamente o poluente orgânico [39].



As Eqs. 1–6 indicam prováveis reações para a formação de espécies reativas de oxigénio ($\text{O}_2^{\bullet -}$, OH^{\bullet} , HO_2^{\bullet}) responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas, transformando-as em moléculas de menor dimensão ou ainda culminando até com a total mineralização.

Neste contexto, foi necessário aplicar estratégias visando promover a diminuição da recombinação do par e^-/h^+ e ainda estender a faixa de absorção de radiação eletromagnética dos semicondutores. Diferentes estratégias têm sido amplamente reportadas e são sobretudo aquelas que envolvem um processo de dopagem do semicondutor, ou então através de uma combinação de semicondutores de natureza diferente, ou pela alteração da dimensão das partículas, ou ainda através do uso de corantes ou iões ligados à superfície do semicondutor, entre outras [26]. A Fig. 8 ilustra algumas destas estratégias de modificação.

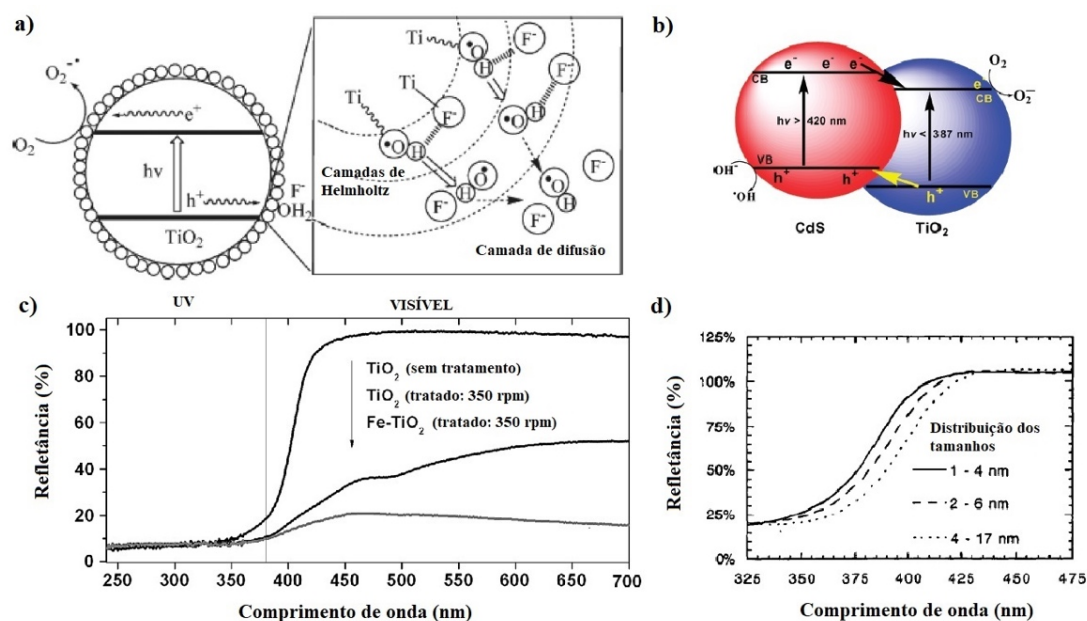


Fig. 8: a) Iões de flúor ligados à superfície do TiO₂ melhoram a produção de radicais OH[•] (adaptado de [42]). b) Transferência dos portadores de carga entre o CdS (fotoexcitado por luz visível) e o TiO₂ (adaptado de [43]). Alteração da refletância na região visível em função da: c) dopagem com átomos de ferro (adaptado de [35]) e d) diminuição do tamanho das nanopartículas de TiO₂ (adaptado de [41]).

É importante realçar que as Eqs. 1 – 6 são gerais, ou sejam, não explicam os intrincados mecanismos que podem estar presentes em diferentes sistemas (semicondutores). Neste sentido, alguns detalhes mais específicos relacionados com as características, propriedades e aplicações do dióxido de titânio são apresentados na próxima secção.

2.3. Características e propriedades do dióxido de titânio

O dióxido de titânio cristaliza-se principalmente em três diferentes fases cristalinas: rutilo (tetragonal, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), anatase (tetragonal, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e brookite (romboédrica, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) [44]. Entretanto, somente as fases rutilo e anatase desempenham um papel importante nas aplicações envolvendo o TiO₂ e por isso somente estas duas fases serão abordadas ao longo desta secção. Ambas estruturas são constituídas por blocos formados por um átomo de titânio (Ti) rodeado por seis de oxigénio (O) numa configuração de octaedro. A Fig. 9 mostra as células unitárias do TiO₂, onde a célula correspondente à fase do rutilo possui 6 átomos (2 de Ti e 4 de O), enquanto a célula da anatase possui 12 átomos (4 de Ti e 8 de O).

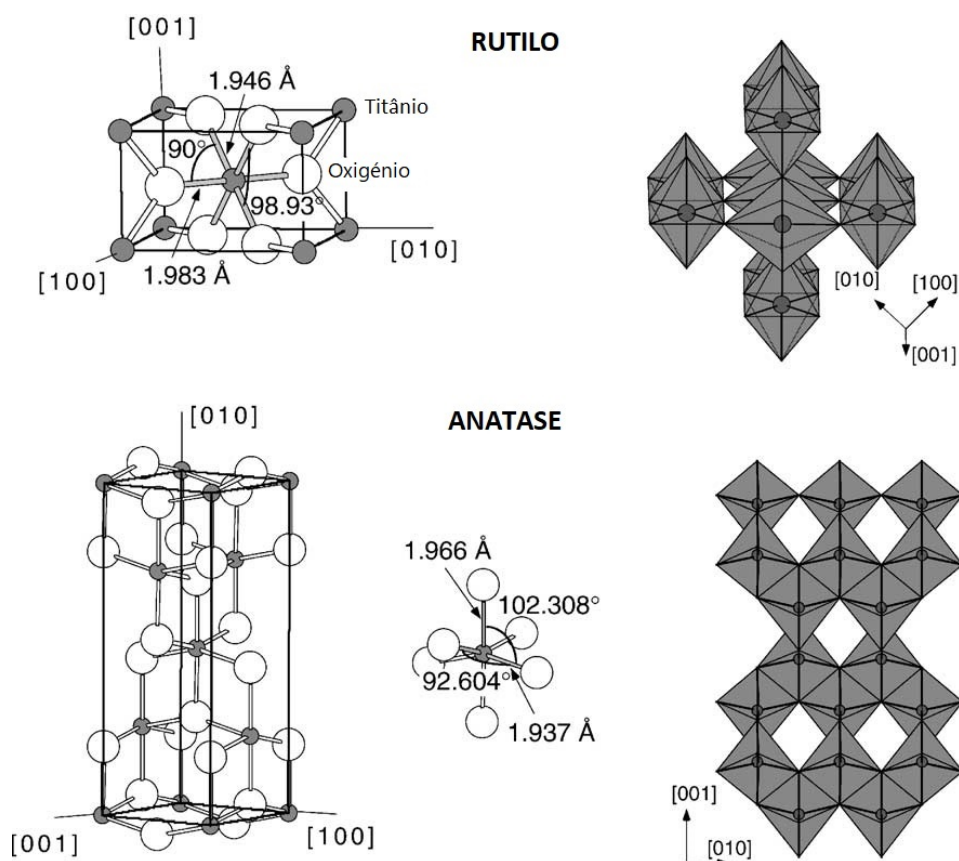


Fig. 9: Estrutura cristalina da fase rutílo e da fase anatase. As esferas brancas representam os átomos de oxigênio e as cinzentas os de titânio (adaptado de [44]).

De acordo com Fujishima et al. [45], os octaedros do rutílo são ortorrômbicos ligeiramente distorcidos e cada um está ligado a outros 8 octaedros vizinhos, enquanto que na fase anatase os octaedros são ortorrômbicos distorcidos e cada um está ligado a outros 10 octaedros vizinhos. As diferenças na estrutura cristalina da anatase e do rutílo são responsáveis pelas diferentes estruturas de bandas eletrônicas e, conseqüentemente, influenciam as suas eficiências fotocatalíticas [46].

Yoshio Nosaka e Atsuko Nosaka [47] propuseram uma série de reações que ocorrem na superfície do TiO_2 após a foto-geração do par e^-/h^+ , em que a diferente distância entre os átomos de Ti no rutílo e na anatase pode provocar rotas distintas na produção dos radicais OH^\bullet . Os autores também concordam com Kim et al. [48], os quais afirmam que a fase rutílo tem uma maior capacidade em adsorver os radicais OH^\bullet localizados próximo da sua superfície, enquanto que na fase anatase existe uma distância radial maior em que estes radicais se encontram dispersos (camada de difusão de OH^\bullet). Desta forma, os autores explicam os melhores rendimentos fotocatalíticos observados para a fase anatase quando comparado com a fase rutílo.

A presença de uma pequena quantidade de vazios de oxigénio na sua estrutura, os quais são compensados pela presença de centros Ti^{3+} , confere ao TiO_2 a classificação de semiconductor do tipo n [49]. Além disso, alguns cálculos baseados na teoria dos funcionais de densidade sugerem que a parte inferior da banda de condução do TiO_2 seja formada principalmente pelas orbitais 3d do Ti^{4+} , enquanto que a banda de valência pelas orbitais 2p do oxigénio [46]. A Fig. 10 mostra a contribuição de cada orbital atômica para a densidade de estados total das fases rutilo e anatase, considerando cada um dos elementos constituintes (Ti e O).

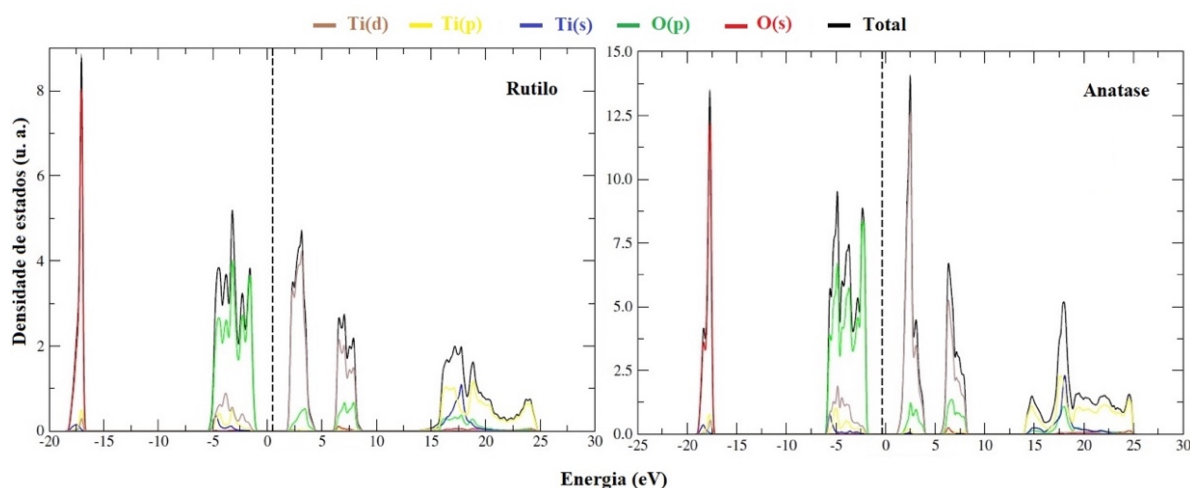


Fig. 10: Densidades de estado das diferentes orbitais atômicas calculadas a partir do modelo Tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade. A linha tracejada representa o valor da energia de Fermi referente à cada fase. [Adaptado da tese de mestrado em Física defendida por Catarina Ferreira, em 2016, Universidade do Minho.]

Quando o máximo da banda de valência de um semiconductor não coincide com o mínimo da sua banda de condução, diz-se que a transição eletrónica é do tipo indireta, pois envolve a absorção de um fóton e de um fonão para que seja possível a produção do par e^-/h^+ . De acordo com Kumar et al. [50] a fase anatase apresenta um hiato energético do tipo direto (isto é, transição eletrónica da BV para BC sem a participação de um fonão) no intervalo de 3,77–3,85 eV e um hiato energético do tipo indireto com um valor de 3,23 eV. Por isso, o TiO_2 na fase de anatase é considerado um semiconductor do tipo indireto. Já quanto a fase rutilo, a transição eletrónica da BV para BC é do tipo direto com um valor de hiato energético direto 3,06 eV, sendo ligeiramente inferior ao hiato indireto (3,10 eV).

Por outro lado, tem vindo a ser observado que uma combinação das fases anatase e rutilo apresenta melhor rendimento fotocatalítico do que quando se utiliza apenas qualquer uma delas isoladamente. Por esse motivo, a maneira pela qual o TiO_2 é mais comumente comercializado é na forma de pós sendo

designado por P25, o qual utiliza uma combinação que varia de 80–90% da fase anatase onde a restante percentagem corresponde à fase de rutilo [44].

Independente da fase utilizada ou da combinação entre elas, infere-se que o TiO_2 absorve luz com comprimento de onda menor do que 387 nm, portanto, fora da região visível do espectro eletromagnético. Na Fig. 11, a região de interseção das curvas de absorção do TiO_2 e de emissão solar corresponde à faixa em que o TiO_2 pode ser ativado pela radiação do Sol. Esta situação sugere a necessidade de se alterar as propriedades eletrónicas e ópticas deste material, as quais, por exemplo, podem ser obtidas com a combinação do TiO_2 com o grafeno – tema abordado na próxima secção.

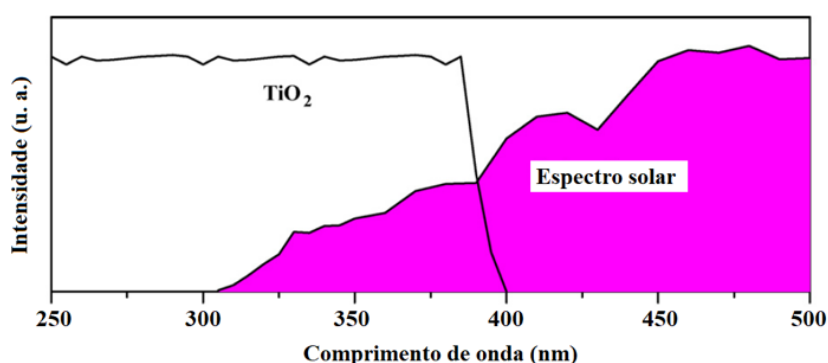


Fig. 11: Intensidade da luz solar e da absorção do TiO_2 na região UV-vis (adaptado de [3]).

2.4. Combinação TiO_2 –grafeno

- Características e propriedades do grafeno

De entre os diversos materiais que podem ser associados com o TiO_2 , aqueles constituídos por átomos de carbono têm sido largamente aplicados por apresentarem propriedades singulares, além da sua elevada estabilidade química em meios ácidos e alcalinos. Em particular, a associação que decorre da combinação do TiO_2 com o óxido de grafeno³ ou com o óxido de grafeno reduzido, como será explicado adiante, tem proporcionado a obtenção de compósitos com propriedades fortemente desejadas em processos fotocatalíticos [51].

A conversão química é um dos principais processos de síntese destes materiais com estrutura praticamente planar; inicialmente, a grafite em pó é sujeira a um processo de oxidação em meio ácido, geralmente com o KMnO_4 e uma mistura de H_2SO_4 e H_3PO_4 . Desta forma, as folhas de grafeno adquirem grupos funcionais contendo oxigénio, tais como hidroxilo, carboxilo, carbonilo, entre outros – o material

³ Rede hexagonal planar formada por uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 .

resultante é muitas vezes denominado por óxido de grafeno [50]. Tais grupos funcionais provocam distorções na rede do grafeno, o que conduz à uma deterioração das propriedades de interesse anteriormente mencionadas. Entretanto, a organização estrutural pode ser praticamente reestabelecida por processos de redução, tais como, processos do tipo térmico, químico, eletroquímico, fototérmico, sonoquímico, entre outros. O material resultante é denominado de óxido de grafeno reduzido (OGR), cujo processo de síntese está ilustrado na Fig. 12.

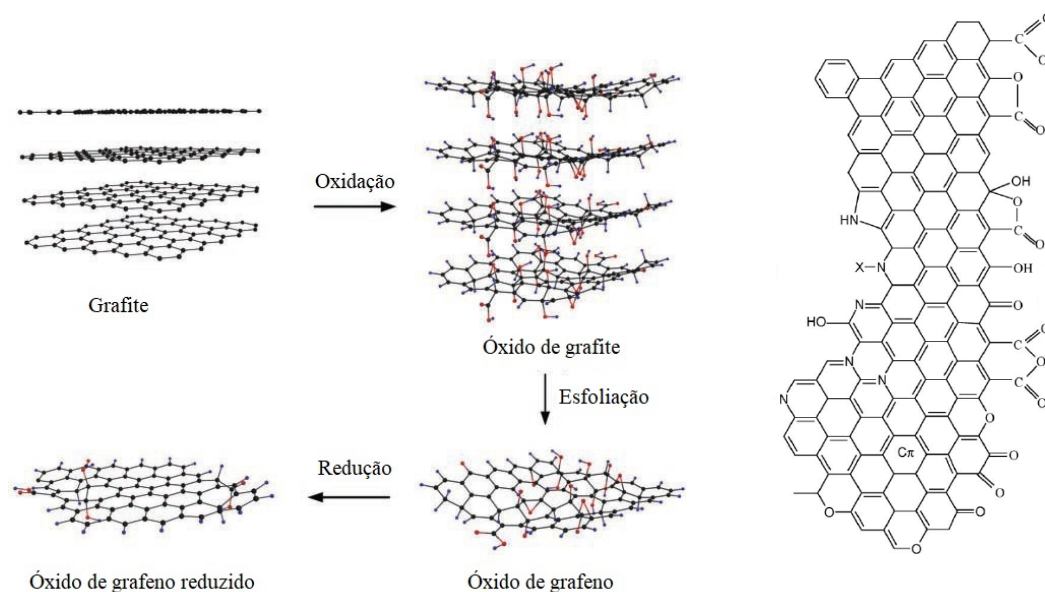


Fig. 12: À esquerda: abstração do processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (adaptado de [52]). À direita: grupos de oxigênio e azoto na superfície de materiais à base de carbono (adaptado de [53]).

- Atividade fotocatalítica da associação TiO_2 – grafeno

Vários investigadores concordam que o bom desempenho no que concerne à degradação fotocatalítica de diferentes poluentes por materiais compósitos à base de OGR- TiO_2 advém, principalmente, de algumas propriedades incomuns destes materiais, tais como a elevada área superficial e a elevada mobilidade eletrônica [54,55].

Realça-se ainda, a diversidade de grupos funcionais de oxigênio e azoto, os quais funcionam como sítios ativos para a adsorção dos poluentes, favorecendo a sua degradação [51]. Além disso, a estrutura eletrônica heterogénea do OGR possui uma variedade de estados eletrônicos que resultam de diferentes configurações de átomos de carbono hibridizados tipo sp^2 e sp^3 , os quais permitem que o OGR atue como dador de elétrões para o TiO_2 , como observado por fotoluminescência [56]. A separação efetiva

dos pares e^-/h^+ gerados no TiO_2 e a redução do hiato energético deste semiconductor também são características relevantes que advêm da associação destes dois materiais [57].

Por outro lado, estes sistemas também têm suscitado o interesse de investigadores em estudos mais fundamentais, os quais têm verificado que a presença do grafeno pode de facto provocar uma redução do hiato energético do TiO_2 [58], em concordância com as observações experimentais [56,59]. A Tabela 1 apresenta alguns resultados extraídos da literatura e relacionados com os sistemas TiO_2 -OGR para aplicações em fotocatalise.

Tabela 1: Trabalhos científicos realizados sobre a aplicação do TiO_2 -OGR em fotocatalise.

Método de síntese / Aplicação	Características relevantes
Mistura / Degradação do corante azul de metileno sob luz visível.	O P25 foi adicionado ao OG em solução aquosa. O sistema foi submetido à acção de ultrassons durante 1 h e depois secado à temperatura de 30 °C. O pó obtido foi calcinado a 300 °C durante 2 h sob atmosfera de árgon [56].
Mistura / Degradação do corante amarelo reativo 145	Sobre uma placa de Ti foram depositados filmes de TiO_2 e OG por via eletroquímica utilizando uma mistura de OG e K_2TiF_6 [60].
Sol-gel / Degradação da bactéria E. Coli. em solução aquosa sob luz solar.	A partir do $TiCl_4$, os filmes de TiO_2 foram preparados e tratados a 450 °C durante 1 h. A solução de OG foi espalhada sobre os filmes. O sistema foi aquecido a 60 °C durante 24 h e em seguida sujeito a 400 °C durante 30 min. A fotorredução do OG foi alcançada com irradiação de luz UV [61].
Sol-gel / Degradação do corante azul de metileno sob luz UV.	Sob agitação, butóxido de titânio foi adicionado a uma suspensão de OG em etanol. Após a adição de água, a suspensão final foi refluxada durante 6 h. Posteriormente, aos processos de filtragem e secagem, o produto resultante foi tratado a 400 °C durante 4 h [62].
Hidrotermal /	Butóxido de titânio (IV), OG e H_2SO_4 foram adicionados a uma solução de etanol e água, aquecidos a 80 °C. Após secagem, o compósito obtido foi adicionado em uma solução de água e

Degradação do corante rodamina B sob luz UV.	dimetilformamida e levado em autoclave à temperatura de 200 °C [63].
Hidrotérmico / Degradação do corante rodamina B sob luz UV.	OG foi adicionado numa solução de água-etilenoglicol e dispersado por ultrassons. Polivinilpirrolidona foi acrescentado à solução, a qual permaneceu sob agitação durante 2 h. Uma solução de TTIP e HCl foi lentamente adicionada à anterior, a solução resultante foi submetida a 150 °C durante 24 h numa autoclave [64].
Hidrotérmico / Degradação do fungicida pentaclorofenol sob luz UV.	OG foi dispersado por ultrassons em água destilada. Sob agitação, partículas P25 foram adicionadas à solução. A suspensão obtida foi tratada a 180 °C durante 6 h numa autoclave [65].

Por último, perante os diversos resultados apresentados na literatura, destaca-se que a eficácia da atividade fotocatalítica dos compósitos de OGR-TiO₂ depende consideravelmente de ajustes da concentração destes materiais, do método de preparação do compósito, assim como das condições utilizadas durante a fotocatalise, tais como a concentração do poluente, o pH da solução, a potência e o espectro da lâmpada, entre outros factores.

2.5. Combinação TiO₂-zeólito

- Características e propriedades dos zeólitos

Os zeólitos são materiais cristalinos formados por tetraedros de SiO₄ e AlO₄ (unidades básicas) unidos através dos seus átomos de oxigénio formando estruturas tridimensionais altamente porosas [66]. Desta forma, estes aluminosilicatos são materiais com uma elevada área superficial, por vezes oriundas de cavidades, como nos zeólitos do tipo Y, ou noutros casos, por canais, como nos zeólitos ZSM-5 (Fig. 13). A estrutura constituída por átomos apenas de silício, é neutra. Entretanto, a presença de átomos de alumínio no arranjo espacial, origina uma macroestrutura inorgânica com uma rede cristalina carregada negativamente, em que estas cargas eléctricas são contra-balanceadas por catiões presentes nos zeólitos. Estes catiões, assim como a estrutura cristalina e a proporção de átomos de átomos de Si e de Al influenciam profundamente as propriedades dos zeólitos [67].

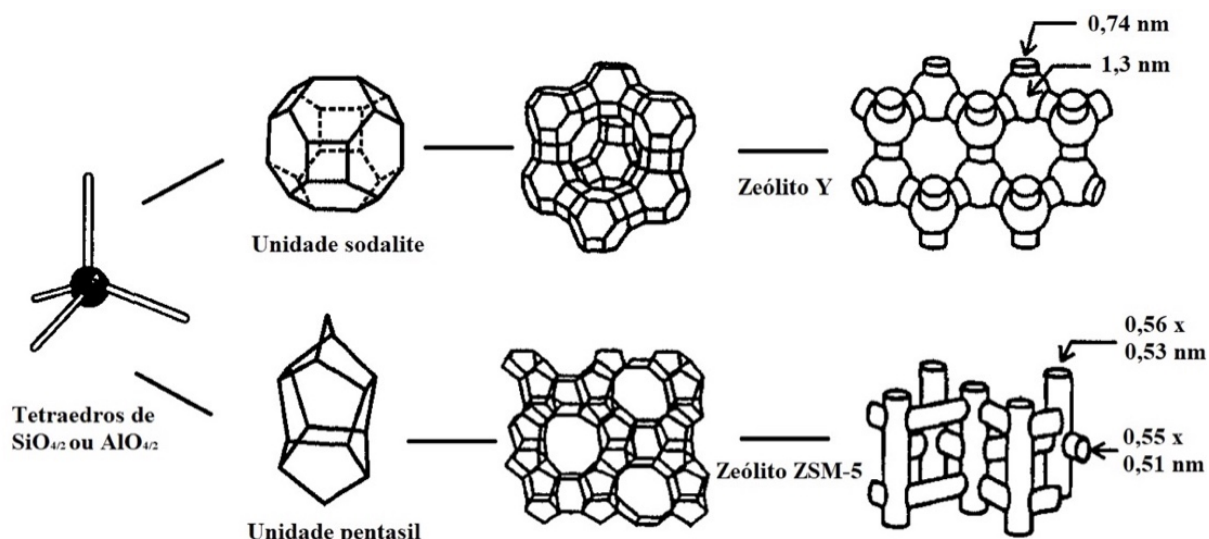


Fig. 13: Estruturas do zeólito Y e do ZSM-5 a partir de unidades básicas (adaptado de [68]).

Importa realçar que no âmbito dos trabalhos desenvolvidos para esta tese, a estratégia adoptada consistiu em modificar o número de “sítios” ácidos localizados no zeólito comercial Y, o qual geralmente é sintetizado na forma “Na⁺” ou “NH₄⁺” (caso aqui adoptado) e transformado na forma “H⁺” por alguma acção específica. Um procedimento habitualmente utilizado para a obtenção do zeólito HY consiste na calcinação do NH₄Y, pois assim, o amónio é convertido em NH₃, que sofre dessorção, e em H⁺, que se liga à estrutura, aumentando a quantidade de sítios ácidos no zeólito. A presença destes centros ácidos, de cargas positivas e negativas ao longo da sua estrutura, de uma elevada área superficial e uma elevada estabilidade térmica fazem dos zeólitos importantes materiais para a síntese de compósitos fotocatalíticos, como será exposto na próxima secção.

- Atividade fotocatalítica do TiO₂ – zeólito

Recentemente, tem-se investigado diversos materiais com o intuito de actuarem como meios de suporte para os materiais semicondutores. De entre os mais utilizados, encontram-se os zeólitos, não só pelas características mencionadas anteriormente, mas principalmente pela capacidade de alterá-las em função da aplicação desejada. Neste sentido, importa enfatizar que: (i) a elevada área superficial proporcionada pela estrutura dos zeólitos pode promover uma eficiente ancoragem das nanopartículas fotocatalisadoras e reduzindo a sua aglomeração, (ii) as cargas elétricas presentes nestes materiais podem contribuir para que as moléculas alvo se aproximem do fotocatalisador e também (iii) reduzir a recombinação dos portadores foto gerados e finalmente, (iv) a presença de centros ácidos podem contribuir para a degradação catalítica das moléculas alvo [69].

A Tabela 2 sintetiza algumas aplicações em fotocatalise de sistemas baseados em zeólitos e TiO_2 .

Tabela 2: Trabalhos sobre combinações de TiO_2 com zeólitos relacionados à fotocatalise.

Tipo de zeólito	Sistema	Aplicação
Y	TiO_2/Y	Degradação de até 92% do corante Alaranjado de Metilo em solução aquosa [70].
Y	TiO_2/Y	Remoção de 84% do carbono orgânico total de águas residuais de indústria têxtil [71].
ZSM-5	(Ni ou Fe)- TiO_2 /ZSM-5	Degradação de quase 100% do corante Amarelo-GX em solução aquosa [72].
ZSM-5	$\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$	Degradação de até 96% de paracetamol em solução aquosa [73].
Clinoptilolite	ZnO- TiO_2 / Clinoptilolite	Degradação de até 20% de fenol em amostras de águas residuais de industrias do Irão [74].
4A	$\text{TiO}_2\text{-4A}$	Degradação de quase 100% do corante Azul de Metileno em solução aquosa [75].

Capítulo 3 – Técnicas de caracterização e métodos de análises

Este capítulo aborda os princípios de diferentes técnicas de caracterização, assim como os equipamentos utilizados ao longo dos trabalhos experimentais desenvolvidos no âmbito desta tese. Tais técnicas objetivaram a caracterização dos compósitos sintetizados, dos substratos têxteis funcionalizados bem como as soluções aquosas dos corantes antes e após o tratamento fotocatalítico. Neste sentido, discute em seguida, de forma concisa, a microscopia eletrônica de varrimento, a técnica de difração de raios-X, a espectrofotometria no UV-visível por transmitância e por refletância difusa, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e, por último, a espectrometria de massa acoplada à com a cromatografia líquida de alta eficiência.

3.1. Microscopia eletrônica de varrimento⁴

Introdução

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varrimento consiste essencialmente na utilização de um feixe de elétrons que percorre/varre uma pequena região da superfície de uma determinada amostra. A formação da imagem num microscópio eletrônico depende da interpretação dos diferentes sinais produzidos a partir da interação entre a amostra e o feixe de elétrons incidente. Estas interações podem ser divididas em duas grandes categorias: as interações elásticas e as inelásticas [76].

O espalhamento elástico resulta da deflexão dos elétrons incidentes pelos núcleos atômicos ou pelos elétrons das camadas mais externas com energia similar a dos elétrons do feixe incidente. Esta espécie de interação é caracterizada por uma fraca perda de energia durante a colisão do feixe incidente com a amostra e também por um elevado ângulo de espalhamento do feixe incidente. Por outro lado, o espalhamento inelástico resulta numa substancial transferência de energia do feixe incidente para a amostra.

De entre a variedade de sinais produzidos pela interação do feixe incidente com a amostra, destacam-se os elétrons secundários, os elétrons retrodifundidos (que sofreram espalhamento com um ângulo superior a 90°), a emissão de raios-X característico, os elétrons Auger, entre outros. Em seguida, enunciam-se alguns aspectos importantes acerca dois tipos de sinais que foram utilizados nos trabalhos experimentais realizados no âmbito desta tese; seja para a análise morfológica dos tecidos

⁴ Baseado nas referências [77,79].

funcionalizados ou dos fotocatalisadores sintetizados ou ainda para um estudo qualitativo e semi-quantitativo dos elementos químicos presentes nas amostras investigadas.

- Eletrões secundários

Os eletrões secundários são resultantes da ionização de átomos da amostra a ser estudada pelo feixe de eletrões incidente e constituem uma fração considerável do sinal produzido em microscopia eletrónica. Por apresentarem baixa energia cinética (< 50 eV), os eletrões secundários só conseguem escapar a partir de uma região imediatamente abaixo da superfície da amostra, ou seja, o seu livre percurso médio varia entre 2 a 5 nm, e por este motivo, são habitualmente usados para a obtenção de informações topográficas (morfológica) com boa resolução. Importa referir que todas as imagens apresentadas nos trabalhos publicados no âmbito desta tese foram obtidas a partir da deteção de eletrões secundários.

- Raios-X característicos

Quando um eletrão localizado numa camada interna é ejetado de um átomo devido ao eletrão do feixe incidente, um terceiro eletrão, localizado numa camada mais externa do átomo que sofreu a ionização, poderá vir a ocupar o vazio previamente formado. A transição do eletrão que se localizava numa camada mais externa para uma camada mais interna é muitas vezes acompanhada da emissão de um fóton de raios-X pelo átomo da amostra. Por conseguinte, quando um elevado número de átomos de um mesmo elemento químico participa deste processo de emissão de fótons, obtém-se a produção de um intenso feixe de raios-X, cuja energia, que se estende por uma estreita faixa, depende apenas da diferença de energia entre as duas camadas eletrónicas envolvidas. Neste sentido, a deteção dos raios-X produzidos, denominado por pico característico, fornece informações de natureza qualitativa e quantitativa acerca dos elementos químicos envolvidos e, constitui a base da espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

Em seguida, apresenta-se uma breve discussão sobre alguns dos principais componentes do microscópio eletrónico utilizado nos trabalhos experimentais desenvolvidos no âmbito desta tese, assim como a função desempenhada por cada um destes componentes.

Instrumentação

Instalado no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais (SEMAT) da Universidade do Minho – Campus Azurém, o microscópio eletrónico de varrimento de ultra alta resolução com emissão

de campo (Nova NanoSEM – FEI 200) conta ainda com um sistema integrado para microanálise por raios-X (espectroscopia de raios-X por dispersão em energia).

- Canhão de eletrões

A fim de se obterem imagens com elevada resolução, importa enfatizar que os microscópios eletrónicos necessitam de um feixe de eletrões estável, com energia ajustável e com uma baixa dispersão. Neste sentido, os microscópios mais sofisticados, como o que está alocado ao SEMAT, utilizam um canhão de emissão de eletrões por campos elétricos. Estes dispositivos utilizam um monocristal, geralmente de tungstênio, com uma ponta muito afilada que actua como fonte de eletrões, os quais são extraídos e acelerados pela aplicação de campos elétricos estáticos.

- Sistemas de lentes

As lentes são um componente que têm a função de direcionar o feixe produzido no canhão de eletrões até a amostra. São assim designadas em alusão aos dispositivos utilizados para focar a luz nos microscópios ópticos, pois na realidade tratam-se de eletroímãs. Desta forma, a trajetória dos eletrões pode ser facilmente alterada pela acção de campos magnéticos ajustando o valor da corrente elétrica aplicada às bobinas dos eletroímãs. Duas lentes magnéticas, uma denominada por lente condensadora e a outra por lente objetiva, são utilizadas para colimar o feixe de eletrões para uma pequena região da amostra.

- Câmara da amostra

Um sistema de ultra alto vácuo é indispensável para assegurar o bom funcionamento dos microscópios eletrónicos, pois evita o espalhamento angular do feixe incidente e também a contaminação do canhão de eletrões e de outros componentes. O microscópio do SEMAT permite manter a pressão no interior da câmara onde se insere as amostras sob uma pressão inferior a 2 mbar, em baixa resolução, ou ainda menor do que 10^{-4} mbar, quando se pretende alcançar uma elevada resolução. É importante enfatizar que o microscópio Nova NanoSEM – FEI 200 permite analisar o valor máximo de oito amostras sem que exista a necessidade de se proceder à reabertura da câmara.

- Detetores

De entre os detetores utilizados para a análise dos eletrões secundários, destaca-se o detetor de Everhart e Thornley (ET) – um fotomultiplicador cintilador constituído essencialmente por três componentes: (i) o cintilador – que converte os eletrões que atingem o detetor num sinal luminoso, (ii)

ductos – que conduzem o sinal luminoso e (iii) o fotomultiplicador – que converte novamente a luz em elétrons, os quais são conduzidos até um circuito eletrônico para detecção. Após a passagem pelo fotomultiplicador, os elétrons existem em número suficientemente elevado para a geração de uma boa relação sinal/ruído.

Quando localizado entre a lente objetiva e a amostra (configuração padrão), o detetor de elétrons secundários de Everhart e Thornley é denominado simplesmente por detetor ET. Por outro lado, quando o detetor de Everhart e Thornley está posicionado acima da lente objetiva, então recebe a designação de detetor “through the lens” (TL). Esta distinção está relacionada com a origem dos elétrons secundários capturados em cada uma das duas situações. Tal condição deve-se ao facto de que alguns dos elétrons retrodifundidos (elétrons espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos) pela amostra podem colidir com as peças metálicas da lente objetiva e produzirem outros elétrons secundários. Tais elétrons são muitas vezes recolhidos pelos detetores ET na configuração padrão, prejudicando a formação da imagem, porém não atingem os detetores TL. Importa referir que todas as micrografias apresentadas no capítulo 4 foram obtidas com a utilização dos detetores ET ou TL.

3.2. Difração de raios-X⁵

Introdução

O fenómeno físico denominado por difração ocorre quando uma onda (mecânica, eletromagnética ou de matéria) encontra uma fenda ou um obstáculo que possui pelo menos uma das suas dimensões com a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da onda incidente. Neste caso, os vários segmentos da frente de onda espalham-se (difratam) e sofrem um fenómeno de interferência. Sendo os raios-X ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem dos angströms (10^{-10} m) é tecnicamente impensável construir fendas com dimensão geométrica desta ordem de grandeza, pois os próprios diâmetros atômicos encontram-se situados neste intervalo.

Entretanto, em 1912 o alemão Max von Laue mostrou que as estruturas com um certo grau de organização, tais como os cristais, permitem a observação do fenómeno de difração dos raios-X. Desde então, os raios-X têm vindo a ser utilizados como sondas com o intuito de extrair informações acerca da estrutura atômica dos sólidos. Especificamente, na área dos materiais, a difração de raios-X constitui uma poderosa técnica de caracterização que permite determinar as fases cristalinas de um sólido, as dimensões da célula unitária (menor estrutura que repetida no espaço reproduz o arranjo cristalino),

⁵ Baseado na referência [80].

assim como o tamanho médio da cristalite (menor região dentro de uma partícula com planos cristalinos paralelos).

Quando um feixe de raios-X penetra num sólido qualquer, os raios-X são espalhados em todas as direções pelos átomos do material. Se o material em análise for amorfo, o feixe espalhado sofrerá interferência destrutiva em praticamente todas as direções e pouca informação poderá ser extraída dessa experiência. Por outro lado, quando se tratar de um material com uma certa distribuição espacial regular dos seus átomos, o feixe emergente dará origem a máximos e mínimos de interferência segundo determinadas direções.

A difração de raios-X pode ser entendida de uma maneira muito didática, a partir de um modelo proposto pelo inglês Willian Lawrence Bragg, o qual apesar de não corresponder ao que de facto ocorre na realidade, o modelo justifica-se pela sua simplicidade e pelo resultado final produzido. A condição de Bragg, por vezes também denominada por lei de Bragg, fornece a posição correta dos máximos de intensidade dos raios-X difratados, mesmo não tendo em consideração a estrutura eletrónica dos átomos responsáveis pelo processo de espalhamento.

Neste modelo, o fenómeno da difração é interpretado como se o feixe de raios-X incidente fosse refletido specularmente por uma família de planos reticulares do cristal (Fig. 14a), ou seja, por planos paralelos e separados por uma distância “d” que contém os átomos da rede cristalina (Fig. 14b). Desta forma, ocorrerá interferência construtiva, se a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos for um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) dos raios-X (condição de Bragg), o que de acordo com a Fig. 14c, corresponde à seguinte relação,

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad \text{(Equação 7)}$$

onde θ é o ângulo entre o feixe de raios-X incidente e o plano reticular.

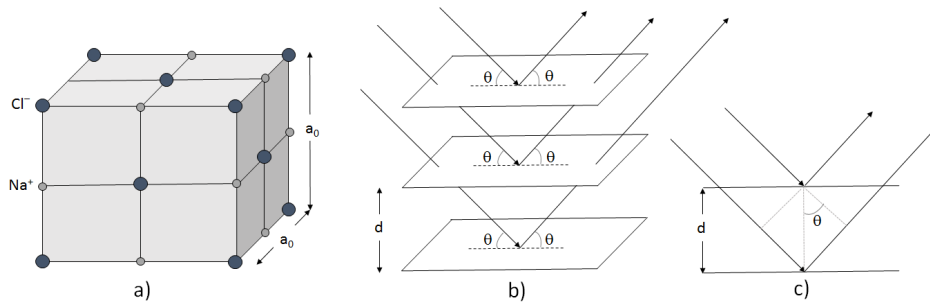


Fig. 14: a) Célula unitária do NaCl, b) planos reticulares, c) vista lateral de dois planos vizinhos. Neste contexto, a distância interplanar (d) é igual a metade da aresta da célula unitária (a_0) do cristal.

Discute-se em seguida, um resultado importante deduzido pelos físicos Peter Debye e Paul Scherrer, conhecido como equação de Debye-Scherrer, ou por vezes denominado somente por equação de Scherrer. Esta equação relaciona a dimensão ortogonal de planos cristalinos paralelos (cristalite) com a largura a meia altura do pico de reflexão do difratograma correspondente. Na verdade, a microscopia eletrônica corresponde à a técnica mais indicada para a determinação do tamanho de partículas para amostras na forma de pó, como as que foram sintetizadas nos trabalhos desenvolvidos no âmbito desta tese. Porém, as medidas da largura a meia altura obtidas a partir dos picos de difratogramas de raios-X são frequentemente utilizadas para se obter informações semi-quantitativas, isto é, valores com uma razoável exatidão do tamanho dos cristais [77] – como explicado adiante.

Se um cristal com uma determinada orientação contém $n + 1$ planos paralelos ao longo de uma espessura t , então pode-se escrever,

$$t = nd. \quad (\text{Equação 8})$$

Considerando-se que o feixe de raios-X incida sobre o cristal exatamente segundo o ângulo de Bragg para a primeira ordem de reflexão ($n = 1$), então, tomando os dois primeiros planos (denominados por 0 e 1), a Eq. 7 permite escrever:

$$2d \sin \theta = \lambda. \quad (\text{Equação 9})$$

Aplicando o mesmo raciocínio anterior, mas considerando os planos 0 e 2 ($n = 2$), obtém-se:

$$2 \times 2d \sin \theta = 2\lambda. \quad (\text{Equação 10})$$

Analogamente, para os planos 0 e $n/2$, tem-se interferência construtiva se:

$$(n/2) \times 2d \sin \theta = (n/2)\lambda. \quad (\text{Equação 11})$$

Por outro lado, a condição de interferência destrutiva para um ângulo $\theta + \delta\theta$ envolvendo os planos 0 e $n/2$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$2d(n/2) \sin(\theta + \delta\theta) = (n/2 + 1/2)\lambda. \quad (\text{Equação 12})$$

Considerando o incremento $\delta\theta$ como correspondendo a um pequeno desvio do ângulo θ e expandindo a função seno através de uma série de Taylor até a primeira ordem, a Eq. 12 pode ser reescrita como:

$$2d(n/2)(\sin \theta + \cos \theta \delta\theta) = (n/2 + 1/2)\lambda. \quad (\text{Equação 13})$$

Os dois primeiros termos de cada lado da Eq. 13 podem ser cancelados, pois satisfazem a condição de Bragg na forma da Eq. 11. Após este cancelamento, a Eq. 13 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$2dn \cos \theta \delta\theta = \lambda, \quad (\text{Equação 14})$$

a qual combinada com a Eq. 8, fornece a equação de Debye-Scherrer:

$$t = \lambda/2\delta\theta \cos \theta. \quad (\text{Equação 15})$$

A Eq. 15 mostra que a largura do pico de reflexão a meia altura ($\beta \approx 2\delta\theta$) pode ser utilizada para calcular o tamanho da cristalite (t), ou também para estimar, de modo não muito rigoroso, o tamanho da partícula.

Importa realçar que no estudo de amostras policristalinas na forma de pós, é habitual aplicar-se à Eq. 15 um fator de correção (K), não significativamente diferente de 1, e que tem em consideração a forma das partículas. Deste modo, alguns autores costumam escrever a equação de Debye-Scherrer de acordo com a seguinte expressão:

$$t = K\lambda/\beta \cos \theta. \quad (\text{Equação 16})$$

No âmbito das análises efectuadas nesta tese foi assumido que $K = 1$ e sendo fixo o comprimento de onda dos raios-X utilizados ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a Eq. 16 permite calcular o tamanho da cristalite a partir da determinação do ângulo de Bragg e da largura do pico a meia altura dos difratogramas obtidos. Importa enfatizar que o tamanho da cristalite, em geral não corresponde ao tamanho da partícula propriamente dita, pois a estrutura de um cristal real, dificilmente possui planos

perfeitamente paralelos ao longo de toda a extensão do cristal. Na verdade, existem blocos ligeiramente inclinados uns em relação aos outros, em que dentro de cada um destes blocos os planos cristalinos são de facto paralelos. Esta organização nos cristais é denominada por estrutura de mosaicos.

Como já anteriormente mencionado, a técnica de difração de raios-X permite também efectuar a determinação dos parâmetros de rede da célula unitária do cristal. Para o caso do zeólito Y que possui estrutura cúbica, o seu parâmetro de rede (a) está relacionado com a razão entre o número de átomos de silício e de alumínio (Si/Al) da célula unitária, através da seguinte equação empírica [78]:

$$x = 5,348a - 12,898, \quad (\text{Equação 17})$$

em que o valor do parâmetro de rede da célula unitária deve ser expresso em nanómetros e $x = (1 + \text{Si/Al})^{-1}$.

Os valores da razão Si/Al apresentados no capítulo 4 foram calculados a partir do parâmetro a extraído das curvas de ajuste dos difratogramas obtidos experimentalmente utilizando o método de Rietveld. Estes ajustes foram realizados pelo técnico operador do equipamento de difração de Raios-X (Bruker D8 Discover), afecto a um laboratório do Serviço de Caracterização de Materiais (SEMAT) da Universidade do Minho no Campus Azurém.

Para efeito de comparação, as razões Si/Al também foram calculadas utilizando a equação de Breck e Flanigen, porém o parâmetro de rede foi calculado a partir dos picos de reflexão (533), (642) e (555) de acordo com o método descrito em pela norma ASTM D 3942-80 [66].

Em seguida, facultar-se uma breve descrição referente a alguns dos principais componentes que integram o equipamento de difração de raios-X, o Bruker D8 Discover, utilizado para efectuar a análise das amostras em estudo.

Instrumentação

Nos ensaios realizados, o tubo de raios-X permaneceu fixo segundo uma determinada orientação; as amostras, em forma de pó, foram fixadas numa plataforma que girava segundo um determinado ângulo (passo), enquanto o detetor girava com o dobro desse mesmo ângulo e durante o mesmo intervalo de tempo, ou seja, o detetor tem o dobro da velocidade angular da plataforma giratória. Importa realçar que o passo está relacionado com a resolução dos picos, enquanto que o tempo de rotação da amostra e do detetor (configuração denominada $\theta-2\theta$) ou do tubo de raios-X e do detetor (configuração denominada $\theta-\theta$) relaciona-se com a razão sinal-ruído.

- Fonte de raios-X

A radiação eletromagnética na faixa dos raios-X pode ser produzida pela desaceleração abrupta de partículas eletricamente carregadas movendo-se com elevada energia cinética em direção a um alvo específico. Para o efeito, utiliza-se um feixe de elétrons provenientes de um filamento de tungstênio aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. Posteriormente, estes elétrons termiônicos produzidos são acelerados em direção a um alvo metálico através da aplicação de uma diferença de potencial da ordem de algumas dezenas de quilovolt (kV).

No equipamento do SEMAT, o alvo é constituído por cobre, a corrente no filamento pode ser ajustada no intervalo entre 10–60 mA e a diferença de potencial responsável pela aceleração dos elétrons pode variar entre 20–60 kV. Em termos quantitativos, para uma diferença de potencial de 30 kV, o módulo da velocidade alcançada pelos elétrons imediatamente antes da colisão com o alvo é de aproximadamente um terço do valor da velocidade da luz no vácuo. Perante a enorme quantidade de energia envolvida, o bloco (também metálico) onde o alvo é fixado necessita de ser constantemente arrefecido com água a fim de evitar o seu superaquecimento.

De uma maneira geral, a redução da energia cinética dos elétrons que colidem com os átomos do alvo ocorre de forma gradual e por conseguinte, este processo de desaceleração dos elétrons conduz à produção de um conjunto de fotões de raios-X com diferentes comprimentos de onda. Por este motivo, o espectro produzido é designado por espectro contínuo de raios-X, em oposição ao espectro característico, que foi mencionado na secção anterior.

Entretanto, ocorre uma situação particular em que a energia cinética de alguns dos elétrons que formam o feixe incidente pode ser totalmente perdida em apenas uma única colisão. Neste caso, são produzidos fotões de raios-X com a máxima energia disponível ou, correspondentemente, com o menor comprimento de onda possível.

Em relação ao espectro característico dos raios-X, há uma nomenclatura que importa mencionar. Por exemplo, se um elétron da camada K de um determinado átomo for ejetado (devido à energia absorvida dos elétrons que compõem o feixe incidente), o vazio assim formado poderá ser ocupado por um elétron mais externo localizado na camada L (mais provável), M (menos provável) ou N (menos provável ainda). Tal como anteriormente mencionado, a energia (excedente) envolvida nestas transições eletrónicas internas é libertada sob a forma de fotões de raios-X. Neste caso, os elétrons oriundos da camada L originam um feixe de raios-X denominado por linha $K\alpha$, mais intenso que aqueles que realizaram a transição a partir da camada M (linha $K\beta$). Por ser quase 90 vezes mais intensa do que os raios-X de comprimentos de onda adjacente do espectro contínuo e por estar compreendida numa faixa

muito estreita de comprimento de onda (menor do que 0,001 Å – valor a meia altura), a linha $K\alpha$ é amplamente utilizada no âmbito da caracterização de materiais. Para o caso do equipamento de raios-X que foi utilizado (Bruker D8 Discover,), o comprimento de onda da radiação $K\alpha$ é igual a 1,5406 Å (radiação característica dos átomos de cobre).

- Filtros

A caracterização de materiais pela técnica de difração de raios-X será tanto mais eficiente quanto mais monocromática for a radiação utilizada. Entretanto, o feixe oriundo do alvo possui não apenas a intensa linha $K\alpha$, mas também uma linha $K\beta$ de menor intensidade, além do espectro contínuo de raios-X. A intensidade das componentes indesejadas ($K\beta$ e espectro contínuo) pode ser suficientemente reduzida por elementos denominados por filtros. Idealmente, os filtros deveriam ser constituídos por um material que fosse somente transparente para a radiação $K\alpha$. Na prática, para o alvo de cobre, utilizam-se filtros de níquel, com os quais é possível obter-se uma redução na intensidade da linha $K\alpha$ de aproximadamente 40% do seu valor original. Deste modo, a razão entre as intensidades da linha $K\beta$ em relação a $K\alpha$ (que inicialmente era cerca de 1/8) diminui acentuadamente para 1/500 no feixe transmitido pelo filtro, o que se considera um nível de redução muito satisfatório.

- Detetor

Há dois detetores disponíveis no equipamento do SEMAT, os quais operam baseados em princípios distintos: o primeiro, um detetor a cintilação (ou cintilador) ligado a um tubo fotomultiplicador e o segundo, de silício (modelo LynxEye) que é um dos mais modernos da atualidade.

Os detetores a cintilação exploram a capacidade de os raios-X produzirem um certo brilho quando interagem com determinadas substâncias, tais como os cristais de NaI ou KI, por exemplo. O brilho, que na realidade se trata de fótons na região do visível, é proporcional à intensidade dos raios-X incidentes, ou seja, ao número de fótons difratados pela amostra e que incidem no detetor. Apesar de ser fraco, o sinal pode ser convenientemente amplificado pelo tubo fotomultiplicador por um fator superior a 10^6 .

Tal como ocorre com os outros detetores, a resposta é proporcional à energia dos fótons de raios-X incidentes, porém a resolução dos detetores baseados em materiais semicondutores é muito superior à que se regista para qualquer outro tipo de detetor. Para o detetor de silício do modelo LynxEye, verifica-se que um único fóton de raios-X é capaz de produzir, por meio de excitações sucessivas, mais de dois mil pares elétron-lacuna no silício antes de ser completamente absorvido. Esta situação ocorre porque a energia referente à linha $K\alpha$ do cobre é, aproximadamente igual a 8,0 keV, e considerando o hiato

energético do silício igual a 3,9 eV, o número de pares criados poderá variar em torno dos 2050 ($\cong 8000/3,9$) [79].

Se entre as faces opostas do cristal de silício for estabelecida e mantida uma diferença de potencial, então é possível recolher os eletrões e as lacunas produzidas, os quais geram um pequeno pulso num circuito eléctrico externo, o qual posteriormente é amplificado por um transistor de efeito de campo. A intensidade do pulso amplificado é proporcional ao número de fotões de raios-X incidente no detetor. A resposta final do detetor é fornecida após a passagem dos pulsos por circuito constituído por um condensador (C), uma resistência (R) e um amperímetro (A) ligados em série. Os pulsos carregam o condensador e, após a sua passagem, as cargas tendem a atingir uma situação de equilíbrio ao fluírem pela resistência, num intervalo de tempo característico do circuito RC. Deste modo, o amperímetro faculta a resposta dos raios-X envolvidos no processo de geração dos pares electrão-lacuna, isto é, uma corrente eléctrica cuja intensidade é proporcional a taxa média de pulsos produzidos no detetor em função da posição angular do mesmo.

3.3. Espectrofotometria no UV-visível⁶

Introdução

A espectrofotometria no UV-visível baseia-se em fenómenos oriundos da interacção entre a matéria e a radiação os quais, no contexto desta secção, serão descritos em termos da grandeza denominada absorvância (definida mais adiante).

No estudo de soluções líquidas coloridas, tais como as soluções corantes utilizadas neste trabalho, faz-se passar luz através de um recipiente transparente que contém a amostra e que é denominado por cuvete. Como consequência, a radiação emergente (transmitida) é menos intensa do que a radiação incidente. Esta redução é provocada por diferentes fenómenos, tais como: reflexão nas faces da cuvete, absorção pelas paredes da cuvete ou por sujidades eventualmente presentes na sua superfície, dispersão e absorção da luz por partículas em suspensão, ou ainda, devido à absorção de luz pela espécie a ser analisada na amostra (informação de maior interesse).

Com o intuito de compensar os efeitos que não estejam relacionados com a absorção da radiação incidente pelas moléculas alvo presentes na solução em estudo, a intensidade do feixe transmitido pela solução é comparada com a do feixe transmitido por uma cuvete de mesmo material contendo apenas

⁶ Baseado na referência [82].

o líquido utilizado como solvente na preparação da solução a ser estudada (o branco). O equipamento que permite realizar este tipo de análise é denominado por espectrofotómetro.

Um modelo físico relacionado com o processo de absorção considera que a redução da intensidade do feixe incidente (dl) devido a uma camada de material absorvente de espessura infinitesimal é proporcional à intensidade do feixe incidente (I , medida em W/m^2), à concentração das espécies absorventes (C) e à espessura da camada (dx):

$$dl = -kI C dx, \quad \text{(Equação 18)}$$

onde k é uma constante de proporcionalidade e o sinal negativo indica que a intensidade transmitida diminui com o aumento da espessura da camada absorvente [80]. A Eq. 18 pode ser reescrita e integrada em ambos os lados a fim de se obter uma expressão mais apropriada,

$$-\int_{I_0}^I dl/I = \int_0^b kC dx \quad \text{(Equação 19)}$$

$$\ln I_0/I = kCb. \quad \text{(Equação 20)}$$

Utilizando uma das propriedades da função logarítmica, a Eq. 20 pode ser escrita como:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{\ln 10} Cb. \quad \text{(Equação 21)}$$

O termo que consta no lado esquerdo da Eq. 21 é denominado por absorvância (A). Trata-se de uma grandeza adimensional⁷ e consiste na resposta fornecida pelos espectrofotómetros. Por outro lado, o fator $k/\ln 10$, denominado por absorvidade molar, ou absortividade molar, ou ainda coeficiente de extinção (ϵ), está relacionado com o tipo da espécie absorvente presente na solução. Por último, o parâmetro “ b ” corresponde à distância percorrida pela luz incidente quando atravessa a amostra, comumente designado por comprimento do caminho óptico. Tais resultados podem ser escritos através de uma equação mais sintetizada que é habitualmente conhecida por lei de Lambert-Beer, ou por vezes, apenas por lei de Beer:

$$A = \epsilon b C \quad \text{Equação (22)}$$

⁷ Embora alguns autores utilizem “unidades de absorvância” (u. a.).

Verifica-se que o modelo apresentado anteriormente descreve bastante bem os resultados experimentais, principalmente quando a concentração das espécies presentes em solução não é demasiadamente elevada.

Desta forma, a absorvância da amostra, medida num determinado comprimento de onda, pode ser utilizada para determinar a concentração da solução em estudo, desde que previamente se efectue uma curva de “A” em função de “C”, denominada por curva de calibração, conforme se observa na Fig. 15.

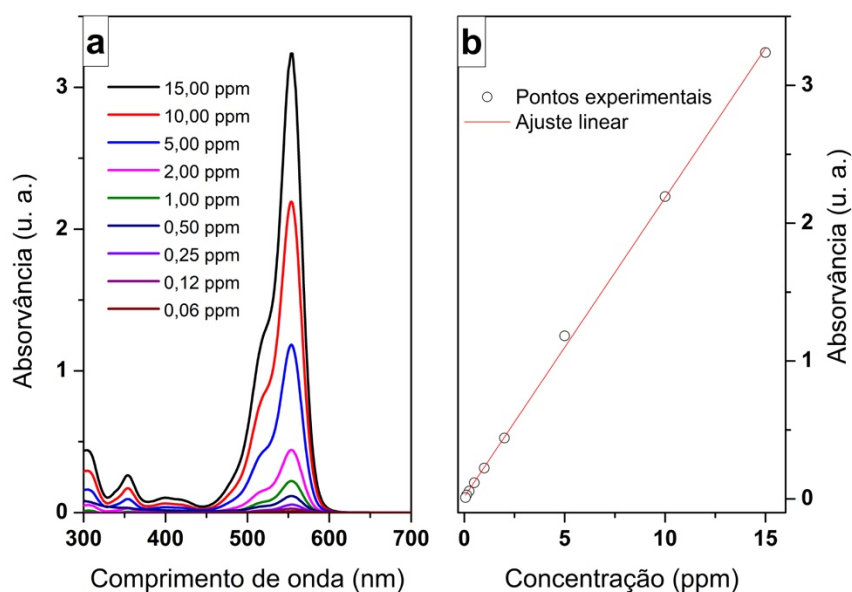


Fig. 15: a) Espectros de absorvância para soluções aquosas do corante RhB com diferentes concentrações. b) Curva de calibração correspondente, em que os valores apresentados no eixo vertical do gráfico referem-se aos valores de absorvância máxima (em $\lambda = 554$ nm).

Alternativamente, atendendo à relação linear observada entre a absorvância e a concentração (Fig. 15) é possível concluir que

$$A/A_0 = C/C_0, \quad \text{Equação (23)}$$

onde A_0 e C_0 referem-se aos valores da absorvância e concentração inicial da solução aquosa do corante, respetivamente, e A e C são os valores destas grandezas referentes a um instante de tempo qualquer.

Sendo assim, alguns autores monitorizam no tempo a diminuição da concentração de um determinado composto através da razão C/C_0 , a qual começa em 1 (um) e pode mesmo chegar a valores nulos – situação ideal obtida quando todas as moléculas do soluto em estudo sofrerem algum

tipo de quebra de ligações. Por outro lado, há autores que preferem utilizar uma grandeza designada por eficiência fotocatalítica (η), sendo ainda também denominada por descoloração:

$$\eta = (C_0 - C)/C_0 = [1 - (C/C_0)] = [1 - (A/A_0)], \quad \text{Equação (24)}$$

a qual por sua vez, começa em zero e pode alcançar um máximo igual a 1 (ou 100%).

Atendendo a que o semicondutor funciona como um (foto)catalisador, a sua concentração mantém-se constante durante a reação de degradação do poluente alvo. Por isso, a capacidade fotocatalítica dos materiais semicondutores pode adicionalmente ser avaliada por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{ap}C, \quad \text{Equação (25)}$$

o que, após o processo de integração, conduz à seguinte expressão:

$$\ln (C/C_0) = -k_{ap}t, \quad \text{Equação (26)}$$

onde, t é o tempo de reação e k_{ap} a constante de velocidade do modelo.

Desde já, enfatiza-se que em os todos trabalhos publicados relacionados com esta tese, os quais estão apresentados no capítulo seguinte, C_0 representa a concentração da solução aquosa do corante no instante em que a lâmpada foi ligada e C a sua concentração num instante posterior. Além disso, todas as razões A/A_0 foram avaliadas para o comprimento de onda onde ocorre a absorvância máxima já que, neste caso, obtém-se uma maior sensibilidade (máximo de resposta para uma dada concentração da solução aquosa do corante) e também uma diminuição do efeito de sobreposição causado pelo espectro de absorvância devido à presença de eventuais espécies formadas pela degradação da molécula alvo.

Em seguida, apresenta-se uma breve descrição referente a alguns dos principais componentes do espectrofotómetro (3101 PC, Shimadzu) utilizado nos trabalhos experimentais realizados no âmbito do desenvolvimento desta tese. Este equipamento está alocado ao Laboratório de Optoeletrónica da Universidade do Minho no Campus Azurém.

Instrumentação

Como mencionado, a espectrofotometria no UV-visível aplicada ao estudo de líquidos ou gases consiste em medir a intensidade da luz que atravessa a amostra e compará-la com a intensidade da luz sem a presença da amostra (sinal de referência). Neste sentido, enunciam-se os componentes que são comuns a todos os espectrofotômetros: (1) fonte de radiação, (2) monocromador, (3) compartimento de amostras, (4) detetores, (5) processadores de sinal. Em seguida, apresenta-se uma descrição resumida destes quatro primeiros elementos.

- Fonte

Uma fonte que seja adequada para realizar estudos espectroscópicos deve emitir uma radiação que seja suficientemente intensa para permitir uma maior facilidade na detecção do sinal. Além disso, a potência de saída deve permanecer estável durante períodos razoáveis de tempo, o que requer uma boa estabilidade da rede elétrica de alimentação.

Tipicamente, para cobrir o espectro de radiação que se estenda desde o visível ao ultravioleta (UV), empregam-se duas lâmpadas como fonte de radiação: normalmente uma lâmpada de descarga de deutério fornece uma radiação com comprimento de onda compreendido no intervalo dos 160 – 350 nm. A segunda lâmpada, pode ser constituída por um filamento de tungstênio, a qual cobre uma região dos 350 – 2200 nm. Durante a realização de um ensaio que utilize radiação que se estenda dos 300 – 700 nm, por exemplo, é perfeitamente possível perceber um som característico emitido pelo equipamento indicando o momento em que uma das lâmpadas se apaga e a outra se acende.

Para que se possa estudar o comportamento de uma molécula sujeita à acção de radiação com comprimentos de onda específicos, a luz produzida por cada uma das lâmpadas é separada em bandas estreitas de comprimentos de onda antes de ser direcionada até a amostra. O componente responsável por restringir os comprimentos de onda que atingem a amostra é o monocromador.

- Monocromadores

Os monocromadores atuais utilizam uma rede de difração, que opera por reflexão ou por transmissão, a fim de promover a dispersão da radiação nos seus diversos comprimentos de onda. Estes componentes também possuem espelhos côncavos que são responsáveis por focar a radiação sobre a rede de difração e depois desta para uma fenda cuja abertura está voltada para a amostra em estudo.

A partir do software que opera o equipamento, é possível controlar a largura da abertura da fenda de saída do monocromador. Neste sentido, uma fenda que tenha uma abertura muito grande permite

que mais fótons atinjam o detetor, o que conseqüentemente resulta numa maior precisão da medida, já que permite um aumento da relação sinal/ruído.

No entanto, existem casos em que a amostra possui bandas de absorção em comprimentos de onda muito próximos um do outro e, nesta situação, a utilização de uma fenda que tenha uma abertura muito grande poderá suprimir detalhes importantes do espectro de absorvância da amostra, devido a uma maior contribuição de interferências no sinal obtido. Por isso, o técnico que opere o equipamento deve procurar obter uma largura da fenda que seja suficientemente grande para permitir que o máximo de radiação atinja o detetor, e simultaneamente, deve também garantir que esta não provoque distorções no espectro.

- Compartimento de amostras

Como mencionado anteriormente as amostras líquidas são inseridas em um compartimento denominado cuvete. A qual deve absorver o mínimo de radiação possível na faixa de interesse, ou seja, nos comprimentos de onda absorvidos pela amostra em estudo.

Em geral, as cüvetes possuem o formato cilíndrico e uma base retangular, mas também é possível encontrar cüvetes de base circular. As mais caras são feitas em quartzo (transparente ao UV) ou vidro (transparente na região visível), mas também é possível obter cüvetes de plástico (transparente na região visível) a um custo bem mais acessível.

- Detetores

Um detetor precisa ter a capacidade de produzir um sinal elétrico ao ser atingido por fótons. A fim de cumprir este propósito, os equipamentos modernos contam principalmente com dois tipos de sensores: um conjunto de fotodiodos ou um dispositivo de carga acoplada (CCD – do inglês charge coupled device). Ambos permitem o registo do espectro inteiro (absorvância em função do comprimento de onda da radiação incidente) em uma fração de segundo.

O conjunto de fotodiodos (PDA – do inglês photodiode array) é formado por uma série de fileiras constituídas de silício do tipo p (Si dopado com um elemento trivalente) inseridas numa matriz de silício do tipo n (Si dopado com um elemento pentavalente). Mais de 1000 fileiras (denominadas por junções pn) podem ser dispostas lado a lado formando um dispositivo (um chip) com pouco mais de 2 cm de largura por 5 cm de comprimento, capaz de monitorizar simultaneamente todos os comprimentos de onda separados e que passaram pela fenda de saída do monocromador.

Sob polarização inversa, os pares e/h^+ produzidos pela radiação visível ou UV migram para regiões opostas neutralizando as cargas localizadas nas junções pn (zona de depleção). A leitura do sinal é efectuada no final do processo a partir da corrente necessária para manter polarização inicial.

Os CCDs são detetores que formam um arranjo bidimensional podendo ser constituídos por mais de 20 mil detetores individuais (pixels) à base de silício (do tipo p ou n) ocupando uma área total menor do que $7 \times 9 \text{ cm}^2$. As cargas fotogeradas na matriz de Si migram para eléctrodos localizados nos pixels, sendo que cada pixel pode comportar até 10^6 portadores de carga. Posteriormente, a carga em cada pixel é transferida para um amplificador e processada por um dispositivo eletrónico.

3.4. Espectroscopia por refletância difusa

A espectroscopia por refletância difusa é uma técnica baseada no mesmo fenómeno ondulatório que nos permite observar a maioria dos objectos que nos rodeiam: a reflexão difusa. A reflexão difusa ocorre quando a luz atinge uma superfície rugosa, como a obra Mona Lisa de da Vinci ou a superfície de um pó finamente dividido, como é o caso dos fotocatalisadores sintetizados nos trabalhos desta tese. Admite-se que a reflexão especular ocorra em cada ponto da superfície, entretanto, como as suas imperfeições estão orientadas aleatoriamente, a radiação é refletida difusamente, ou seja, em todas as direcções e, em geral, a sua intensidade é isotrópica.

Existe um modelo que é amplamente utilizado para tratar quantitativamente a intensidade da luz (monocromática) refletida difusamente em função do seu comprimento de onda. Esse modelo foi inicialmente desenvolvido por Kubelka e Munk e publicado originalmente em Alemão no ano de 1931. Num trabalho científico mais recente [81], os autores durante as suas discussões sobre este modelo, mostram que a razão entre os coeficientes de absorção (k) e de espalhamento (s) pode ser escrita de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad \text{Equação (27)}$$

onde R_∞ é a refletância (razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a intensidade de luz incidente na amostra). O índice “ ∞ ” na refletância, que é uma grandeza fornecida pelo equipamento, refere-se ao valor da espessura da amostra, que foi admitido como sendo infinito na derivação da Eq. 27. Fisicamente, isto significa que uma camada adicional de material não provoca uma alteração significativa no valor da refletância. A razão k/s é na maioria das vezes representada por $F(R_\infty)$ (ou simplesmente por $F(R)$) e é denominada por função (ou transformada) de Kubelka-Munk.

Por outro lado, para materiais em que a transição eletrónica seja do tipo indirecta permitida (como é o caso do TiO_2), a dependência do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), pode ser, aproximadamente, escrita como [66]:

$$k = \frac{\mathbb{C}(h\nu - E_g)^2}{h\nu}, \quad \text{Equação (28)}$$

onde \mathbb{C} é uma constante que depende do material.

Combinando as Eqs. (27) e (28), obtém-se (para transições do tipo indirecta permitida, do Inglês indirect allowed transition) a seguinte relação para a função de Kubelka-Munk:

$$[h\nu F(R)]^{\frac{1}{2}} \propto (h\nu - E_g). \quad \text{Equação (29)}$$

Em geral, o procedimento a implementar para calcular o hiato energético (E_g) do material semiconductor consiste, em primeiro lugar, na obtenção de uma curva $[h\nu F(R)]^{\frac{1}{2}}$ em função de $h\nu$. Em seguida, efectua-se a primeira derivada dessa curva de modo a identificar o seu ponto de inflexão. Esta operação é facilmente executada através da utilização de alguns softwares disponíveis no mercado, como por exemplo o OriginPro, amplamente utilizado pela comunidade científica visando a representação gráfica de resultados experimentais, funções ou outras operações de cálculo matemático avançado. O ponto de inflexão da curva $[h\nu F(R)]^{\frac{1}{2}}$ vs $h\nu$ corresponde ao ponto relativamente ao qual o valor da primeira derivada da curva começa a diminuir após ter vindo previamente a aumentar. Posteriormente, seleccionam-se um conjunto dos pontos experimentais da curva próximos do ponto de inflexão (e que também inclui o seu ponto de inflexão) que apresentem um “andamento” aproximadamente linear, conforme prevê o modelo adotado (Eq. 29) e, pelo método de regressão linear, calcula-se o declive da recta (e ordenada na origem) que ajusta esses pontos experimentais seleccionados. Em seguida, sob a curva $[h\nu F(R)]^{\frac{1}{2}}$ vs $h\nu$, desenha-se a recta que é tangente ao ponto de inflexão dessa curva. O valor $h\nu$ no ponto de intersecção da recta tangente e o eixo das abcissas (eixo da energia, $h\nu$) é o valor do hiato de energético, E_g (nesse ponto, o valor da ordenada da curva é nulo e por isso, $h\nu = E_g$, conforme prevê a Eq. 29).

O equipamento utilizado para as análises por espectroscopia por refletância difusa é o mesmo espectrofotómetro descrito na secção anterior, exceto pela circunstância de que o porta-amostra para as cuvetes é substituído por um acessório denominado por esfera integradora, cuja função é enviar aos

detetores a luz refletida difusamente pela amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente.

3.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier⁸

Introdução

De acordo com a descrição quântica, os átomos que participam nas ligações químicas possuem diferentes frequências naturais de vibração formando um espectro de níveis discretos de energia, cuja separação se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Por consequência, as transições entre estes níveis, denominados por níveis vibracionais, podem ocorrer com a absorção de energia na faixa do infravermelho [82].

As diferenças de energia entre os níveis vibracionais correspondem a um intervalo de número de onda⁹ entre 10^2 e 10^4 cm^{-1} . Contudo, para que as transições vibracionais sejam induzidas é necessário que a radiação seja capaz de provocar variação no tempo do momento de dipolo eléctrico da ligação. Tal condição não acontece, por exemplo, com as moléculas diatómicas homonucleares (O_2 , N_2 , etc.), e por conseguinte, essas moléculas não apresentam espectros vibracionais no infravermelho.

Um das aplicações da espectroscopia no infravermelho refere-se à identificação de grupos funcionais ou de ligações entre átomos específicos presentes num determinado composto. Essa tarefa é possível de ser realizada porque os átomos do grupo funcional que absorvem energia na região do infravermelho, fazem-no quase que independentemente das partes restantes da molécula. Um exemplo que se pode invocar, refere-se ao grupo funcional – OH, que apresenta uma banda de absorção em torno dos 3400 cm^{-1} , independente da substância em que ele esteja inserido. Outro exemplo, está relacionado com um dos trabalhos desenvolvidos no âmbito desta tese, no qual se preparou um compósito a partir dos precursores do SiO_2 e do TiO_2 , como será explicado no próximo capítulo. A banda de absorção em torno dos 936 cm^{-1} , observada por espectroscopia no infravermelho, confirma a existência de ligações do tipo Si-O-Ti, assegurando que um compósito à base de SiO_2 - TiO_2 foi de facto sintetizado.

Existem ainda diversos trabalhos que também aplicam a espectroscopia no infravermelho para a determinação da razão entre o número de átomos de silício e de alumínio (Si/Al) da célula unitária do zeólito HY [83] já que, a banda localizada entre 570 – 600 cm^{-1} tem mostrado ser muito sensível à razão

⁸ Baseado na referência [84].

⁹ Número de onda é uma grandeza definida como sendo o inverso do comprimento de onda.

Si/Al presente na estrutura do zeólito. A equação empírica utilizada para efectuar o cálculo da razão (Si/Al) da célula unitária do zeólito HY é expressa da seguinte forma:

$$x = 3,857 - 0,00621w_D \quad \text{Equação (30)}$$

onde $x = (1 + \text{Si/Al})^{-1}$ e w_D é o número de onda compreendido entre os 570 – 600 cm^{-1} , ao qual corresponde um dos modos de vibração específico dos anéis que compõem a estrutura do zeólito HY [76].

Em seguida, descreve-se sucintamente os principais componentes do espectrómetro de infravermelho (Bomem MB104) utilizado nos trabalhos experimentais desenvolvidos no âmbito desta tese. O equipamento (de feixe único), está instalado no Departamento de Química da Universidade do Minho – Campus Gualtar e emprega um interferómetro de Michelson e Morley para a aquisição dos espectros. Para cada amostra investigada, utilizou-se a média de 32 espectros (ou “scans”) e uma resolução de 4 cm^{-1} . Cada um dos espectros resulta da operação matemática conhecida como transformada de Fourier, de onde advém a nomenclatura espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Instrumentação

Os componentes essenciais deste tipo de espectrómetro são os seguintes: fonte de radiação, interferómetro, porta-amostra e detetor. Devido a presença de moléculas no ar atmosférico que absorvem energia na região do infravermelho, como por exemplo a água e o dióxido de carbono, em equipamentos de feixe único, antes de cada análise é necessário adquirir um espectro sem a presença da amostra, normalmente denominado por “background”, o qual será utilizado para eliminar as bandas de absorção que não são provenientes da amostra em estudo.

- Fonte de radiação

Em geral, utilizam-se lâmpadas incandescentes constituídas por um filamento de carboneto de silício ou misturas de óxidos de terras raras. Por vezes, com o intuito de ampliar a gama de radiação produzida, utilizam-se lasers de CO_2 .

- Interferómetro de Michelson e Morley

O feixe de radiação produzido pela lâmpada é dividido igualmente em dois feixes por um espelho semitransparente. Em seguida, cada um desses feixes percorre caminhos com direções separadas por um ângulo de 90° e percorrem distâncias geralmente diferentes. Posteriormente, após a reflexão em

espelhos (um fixo e o outro móvel), os feixes voltam a se encontrar no divisor de feixes e uma fração de cada um deles segue para a amostra e depois para o detetor. Entretanto, o movimento do espelho móvel produz um padrão de interferência que depende da diferença do caminho (δ) percorrido pelos dois feixes.

Mostra-se que a intensidade da onda resultante no detetor é proporcional a uma função trigonométrica do tipo $\cos(2\pi w\delta)$, sendo a “constante” de proporcionalidade dependente do número de onda (w), da intensidade da fonte de radiação, da eficiência do divisor de feixes (que dificilmente fornece 50% de transmissão e 50% de reflexão) e ainda da resposta do detetor. A integração deste sinal em δ (mais concretamente, a transformada de Fourier), produz uma resposta (geralmente a transmitância) que é uma função de w , ou seja, o espectro de infravermelho da amostra.

- Porta-amostra

Conforme anteriormente mencionado, a radiação que emerge do interferómetro dirige-se até o porta-amostra – suporte onde as amostras estão inseridas. Para o caso de amostras sólidas, que é a condição das amostras estudadas nesta tese, procedeu-se à produção de pastilhas, as quais foram obtidas a partir de uma cuidadosa homogeneização de 1 mg da amostra a ser analisada e 99 mg de KBr com o auxílio de um almofariz. Em seguida, a mistura foi submetida a uma elevada pressão por meio de uma prensa hidráulica. O resultado final deste processo traduz-se na obtenção de um disco translúcido com pouco mais de 1 cm de diâmetro e cerca de 0,5 mm de espessura. Posteriormente, o disco foi cuidadosamente inserido no porta-amostra para se adquirir o seu espectro.

- Detetores

Este componente pode funcionar pelo efeito da radiação infravermelha em materiais piroelétricos como o sulfato de triglicina deuterada (que é o caso do detetor do espectrômetro em utilizado nos trabalhos desta tese) ou então, em equipamentos mais modernos, o detetor funciona por efeito da fotocondutividade de semicondutores (antimoneto de índio ou telureto de mercúrio de cádmio).

3.6. Espectrometria de massa acoplada à cromatografia líquida¹⁰

Introdução

A espectrometria de massa é uma técnica utilizada para a investigação das massas de átomos, moléculas ou ainda de fragmentos de moléculas. O princípio desta técnica consiste em transformar as espécies de interesse presentes numa solução em iões na fase gasosa, os quais posteriormente são

¹⁰ Baseado na referência [84].

acelerados por um campo elétrico e separados, por exemplo, devido à acção de um campo magnético, de acordo com a razão entre a sua massa e a sua carga elétrica (m/z).

Se a carga do ião for +1 ou -1, então m/z será numericamente igual a massa do ião correspondente. Por outro lado, se a carga do ião for +2, m/z será igual a metade da massa do ião. Os iões produzidos são conduzidos até o detetor e o sinal registado é processado por um computador. O resultado desta análise é o espectro de massa – um gráfico da quantidade (número) de iões em função da sua razão m/z , em que a área de cada pico é proporcional à quantidade relativa dos iões.

A solução a ser analisada pode ser diretamente injetada na câmara de ionização. Entretanto, as unidades mais modernas de injeção da amostra utilizam um cromatógrafo (líquido ou gasoso) acoplado ao espectrómetro de massa. Importa realçar que existe a possibilidade de as substâncias eluírem da coluna cromatográfica já eletricamente carregadas, ou seja, antes mesmo de alcançarem a câmara de ionização do espectrómetro. Esta situação pode ocorrer porque, dependendo do pH do meio, o analito pode formar uma base protonada, ou um ácido ionizado ou ainda sofrer complexação com iões estáveis comumente encontrados em soluções aquosas, tais como Na^+ , K^+ , HCO_2^- , entre outros [84].

Importa ainda mencionar que há casos em que diferentes substâncias ionizadas são detetadas em instantes de tempo muito próximos, o que prejudica a identificação destes iões. Nestes casos, a monitorização seletiva de iões, circunstância em que o espectrómetro de massa é ajustado para monitorizar apenas alguns valores de m/z , possibilita uma maior seletividade na deteção de iões específicos. Por exemplo, sabe-se que o corante rodamina B (Fig. 4) é um sal iónico (479,02 g/mol), logo em solução aquosa o ião cloreto dissocia-se da restante da molécula (443,57 g/mol). Consequentemente, o ião com m/z em torno de 443 (cuja carga é igual +1, devido à separação do ião Cl^-) por ser monitorizado seletivamente (modo sim – selected ion monitoring) nas soluções de RhB (original e tratadas) em função do tempo. Este método foi aplicado no trabalho apresentado na secção 4.1.2, Fig. 29).

Apresenta-se em seguida, uma breve descrição referente aos principais componentes do espectrómetro de massa (Thermo Finnigan Lxq) utilizado nos trabalhos desta tese, o qual está instalado no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química da Universidade do Minho no Campus de Gualtar.

Instrumentação

De uma maneira geral, os espectrómetros de massa possuem cinco componentes principais: (1) a unidade de introdução da amostra, (2) a fonte de ionização, (3) o analisador de massas, (4) os detectores e (5) um sistema de aquisição de dados. Em seguida, apresenta-se a descrição resumida destes quatro primeiros elementos.

- Introdução da amostra

O cromatógrafo acoplado ao espectrómetro de massa possibilita que uma mistura complexa, constituída por diferentes substâncias presentes na amostra a ser analisada, possa ser previamente separada pela coluna do cromatógrafo. Esta condição, permite que muitas destas substâncias sejam inseridas na câmara de ionização em momentos diferentes, propiciando a detecção individual de muitos destes constituintes. Nas experiências realizadas para esta tese, o cromatógrafo foi equipado com uma coluna de fase reversa do tipo C18, apropriada para a detecção de espécies de baixa polaridade.

- Ionização por electronebulização (do Inglês, *electrospray ionization*, ESI)

No método de ionização por *electrospray* ou electronebulização de iões, a solução a ser estudada, após eluir pela coluna cromatográfica, segue para um tubo capilar (em geral de aço inox). A aplicação de uma elevada diferença de potencial à saída do tubo capilar conjuntamente com a introdução de um fluxo de gás em contracorrente, geralmente o N₂ (utilizado para diminuir os aglomerados de iões indesejáveis que se formam (“clusters”), assim como para facilitar o processo de eliminação do solvente usado na dissolução da amostra), produz um aerossol de gotículas electricamente carregadas dentro da câmara de ionização.

As gotículas carregadas são expulsas da câmara de ionização e enfrentam o fluxo em contracorrente de N₂, o qual provoca a evaporação gradual do solvente e, conseqüentemente, a redução do volume das gotículas. Quando o volume da gotícula atinge um valor suficientemente pequeno, as forças repulsivas de origem eletrostática vencem a tensão superficial do líquido conduzindo a uma fragmentação da gotícula em gotículas ainda menores – a denominada explosão coulombica. Este processo continua até que sejam obtidos iões na fase gasosa (livres do solvente), os quais são posteriormente acelerados por uma elevada diferença de potencial antes de entrarem no analisador de massas.

- Análise de massas

Nos primeiros espectrómetros, os iões eram separados de acordo com suas razões m/z por um campo magnético (analisador de setor magnético). Entretanto, os equipamentos modernos, como o que se utilizou para os trabalhos desta tese, possuem um analisador de massa do tipo “ion trap” linear.

Neste tipo de analisador, utiliza-se um conjunto de eletrodos (que combina uma diferença de potencial eléctrico constante e uma voltagem alternada), para confinar os iões no analisador, mantendo-os em órbitas estáveis. A ejeção radial e sucessiva de iões de acordo com a sua razão m/z é efectuada ajustando-se a voltagem nos eletrodos, permitindo assim a obtenção de sinais no modo full scan.

- Detecção dos iões

O detetor é constituído de um circuito multiplicador de electrões. Por colisão com a parede do detetor, cada ião provoca a ejeção de um electrão. Entretanto, o electrão ejetado colide com outro electrão, e provoca a sua ejeção e assim por diante, até obter-se um grande número de electrões que constituem a corrente a ser medida. O resultado final é um espectro que regista a quantidade (abundância) do ião detetado, a qual é proporcional à intensidade da corrente eléctrica aferida, em função da respectiva razão m/z do ião.

Capítulo 4 – Procedimento experimental, resultados, discussão e conclusões

Este capítulo aborda os procedimentos experimentais, os resultados, as discussões e as conclusões das atividades desenvolvidas nos diferentes laboratórios da Universidade do Minho (Campus Azurém e de Gualtar) e da Universidade do Porto. As três secções deste capítulo estão dispostas de forma a corresponder cronologicamente aos trabalhos realizados no âmbito desta tese. Além disso, cada secção está directamente relacionada com um artigo científico publicado.

4.1. TiO₂-OGR

Esta secção refere-se aos primeiros ensaios experimentais realizados no âmbito desta tese, os quais deram origem ao trabalho publicado na revista *Water, Air & Soil Pollution* (Springer, fator de impacto igual a 1,769 – Fig. 16).

Water Air Soil Pollut (2017) 228: 335
DOI 10.1007/s11270-017-3533-z



Functionalization of Cotton by RGO/TiO₂ to Enhance Photodegradation of Rhodamine B Under Simulated Solar Irradiation

S. Landi Jr · J. O. Carneiro · F. Fernandes · P. Parpot · J. Molina · F. Cases · J. Fernández · J. G. Santos · G. M. B. Soares · V. Teixeira · A. P. Samantilleke

Received: 10 February 2017 / Accepted: 7 August 2017 / Published online: 17 August 2017
© Springer International Publishing AG 2017

Abstract Reduced graphene oxide (RGO) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were immobilized on cotton textile substrates to produce self-cleaning textiles. Varying number of layers of RGO and TiO₂ nanoparticles were coated by a facile method, and their photocatalytic potential was evaluated by measuring the degradation rate of rhodamine B (Rh-B) in an aqueous solution in a photoreactor under simulated solar irradiation. X-ray diffraction (XRD) and zeta potential measurements of starting materials were studied as they are crucial for innovative methods of functionalization. The study confirms that it is possible to ensure a good adhesion of nanoparticles on textile samples without the use of a resin. The application of varying number of RGO and

TiO₂ coatings has influence on photocatalytic properties of functionalized cotton textile substrates. The energy band gap of the samples reduces from 3.25 to ~3.20 eV with the number of RGO coatings. All five de-ethylated intermediates of Rh-B during the photocatalytic degradation were identified using a high-performance liquid chromatography–mass spectrometry method. The experimental results show that, in general, the higher the number of RGO coatings is, the higher the photocatalytic efficiency (η) of the functionalized substrate is (η =87% for three RGO coatings on TiO₂).

Keywords Rhodamine B · Reduced graphene oxide · Titanium dioxide · Photocatalysis

S. Landi Jr. · J. O. Carneiro (✉) · F. Fernandes · V. Teixeira · A. P. Samantilleke (✉)
Center/Department of Physics, University of Minho, Campus of Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal
e-mail: carneiro@fisica.uminho.pt; amara@fisica.uminho.pt

S. Landi Jr.
Instituto Federal Goiano, 75901-970, Rio Verde, Goiás, Brazil

P. Parpot
Chemistry Department, University of Minho, Gualtar Campus, 4710-057 Braga, Portugal

J. Molina · F. Cases · J. Fernández
Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, EPS de Alcoy, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy, Spain

J. G. Santos · G. M. B. Soares
Department of Textile, University of Minho, Campus of Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

1 Introduction

TiO₂ or titania has no absorption in the visible region of electromagnetic spectrum. Many studies have been carried out to investigate titania's ability to produce certain chemical reactions under UV light irradiation (Gaya and Abdullah 2008). In recent years, several studies aimed to improve photocatalytic property of TiO₂ nanostructures by controlling their size, morphology, and degree of crystallization, as well as by doping with other materials have been reported (Chen et al. 2010). Many reports in the field of TiO₂ photocatalysis have investigated the degradation of pollutants such as pesticides (Janin et al. 2013), dyes (Zhao et al. 2007; Wang et al. 2012), and pharmaceuticals (He et al. 2016), using the energy from the sun. In all the studies, two principal challenges

Fig. 16: Primeira página do artigo publicado referente aos trabalhos experimentais que se iniciaram em janeiro de 2015.

4.1.1. Procedimento Experimental

- Funcionalização dos substratos têxteis

Lavagem dos substratos – Inicialmente procedeu-se à lavagem dos têxteis de algodão (12,5 x 12,5 cm²) com uma solução (1 g/L) de um detergente não iónico (Kieralon OLB) durante 1 h à temperatura de 70 °C e com uma razão solução/têxtil (massa:massa) igual a 50:1. Posteriormente, enxaguou-se abundantemente as amostras com água destilada e finalmente deixou-se secar durante 24 h à temperatura ambiente.

Síntese do óxido de grafeno reduzido sobre os têxteis – Inicialmente submeteu-se à acção de ultrassons 1 g de óxido de grafeno em 1 L de água destilada durante 1 h. Em seguida, os têxteis de algodão (previamente lavados) permaneceram na solução aquosa de OG durante 1 h a fim de permitir a adsorção das folhas de OG sobre as fibras do algodão. Após a secagem à temperatura ambiente, inseriu-se as amostras numa solução (50 mM) a 90 °C contendo um agente redutor (ditionito de sódio, Na₂S₂O₄). Após um tempo de residência nesta solução de 30 min, retiram-se as amostras para realizar a sua secagem à temperatura ambiente. Desta forma, obtiveram-se amostras com um número diferente de revestimentos (1 – 3) de óxido de grafeno reduzido (OGR) repetindo-se os procedimentos acima mencionados.

Síntese do TiO₂ sobre os têxteis revestidos com óxido de grafeno – Posteriormente à funcionalização com o OGR, os têxteis foram inseridos numa solução aquosa de TiO₂ (4 g/L, pH = 2,5). Após ter decorrido 1 min, submeteram-se os têxteis a uma pressão de aproximadamente 2 bar através da utilização de rolos horizontais sujeitos à uma rotação de 9 rpm. Finalmente, as amostras foram colocadas numa estufa à temperatura de 100 °C e durante 10 min.

Os têxteis funcionalizados receberam a seguinte nomenclatura: CO-n₁RGO/n₂TiO₂, em que CO, n₁ e n₂ referem-se, respetivamente, ao substrato utilizado (algodão, do inglês cotton), e ao número de revestimentos de OGR (1 – 3) e de TiO₂ (0 – 2).

- Caracterização dos pós de OG, OGR e TiO₂

As características estruturais dos pós de OG, OGR e TiO₂ foram aferidas através do uso de um difratômetro de raios-X na geometria Bragg-Brentano. Além disso, foi ainda investigado o comportamento eletrocinético destes pós em solução aquosa através de medidas do valor do potencial zeta (pH de 2 – 10), obtidas através da utilização do equipamento Zetasizer NS 2007, Malvern.

- Caracterização dos têxteis funcionalizados

A presença de diferentes quantidades de OGR depositado sobre os substratos têxteis pode ser confirmada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Nestes ensaios, submetem-se os têxteis ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) a uma voltagem sinusoidal com amplitude de 10 mV e com uma frequência compreendida no intervalo de $10^2 - 10^6$ Hz. Estes ensaios foram realizados por J. Molina, F. Cases e J. Fernández, da Universidade Politécnica de Valência e também colaboradores do grupo de investigação onde me encontrava inserido. A fim de realizar a caracterização óptica dos substratos têxteis, foi utilizado um espectrofotómetro equipado com uma esfera integradora. Nestes ensaios, utilizou-se o sulfato de bário como referência. Adicionalmente, foi ainda examinada a morfologia das amostras e a sua correspondente composição química foi aferida por espectroscopia de raios – X por dispersão em energia, tendo sido ambos os ensaios realizados com um microscópio eletrónico de varrimento.

- Degradação fotocatalítica

No que concerne à realização dos ensaios de degradação fotocatalítica, foi utilizado o corante rodamina B (RhB) em solução aquosa (4 mg/L) e um fotorreator (home-made) construído especificamente para o efeito, conforme representado esquematicamente na Fig. 17, o qual é fundamentalmente constituído por:

- i) uma caixa de madeira que protege a amostra da luz ambiente;
- ii) uma lâmpada de 300 W, localizada a cerca de 25 cm acima da superfície da amostra, que simula o espectro solar;
- iii) um porta-amostra para alocar os substratos têxteis;
- iv) um sistema hidráulico simples que permite circulação da solução do corante através do fotorreator.

Antes da realização de cada ensaio, fez-se circular pelo sistema um volume de 400 mL da solução de RhB durante 20 min no escuro, a fim de se obter o equilíbrio adsorção-dessorção das moléculas do corante sobre os substratos têxteis. Após este período, ligou-se a lâmpada e em intervalos de tempo regulares, retiraram-se alíquotas de 3,5 mL de solução que foram subsequentemente submetidas a um processo de centrifugação (6000 rpm durante 10 min) e ao fim do qual, a absorvância do sobrenadante foi examinada através da utilização de um espectrofotómetro.

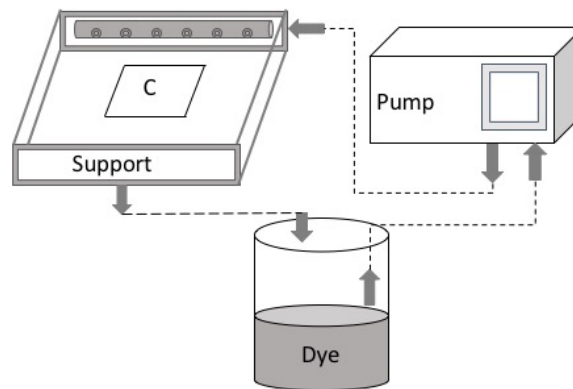


Fig. 17: Fotorreator utilizado nos ensaios fotocatalíticos. Os substratos têxteis (C) são fixados no porta-amostra (support). Uma bomba peristáltica (pump) permite que a solução do corante (dye) circule através do fotorreator. A lâmpada e a caixa de madeira não estão representadas nesta figura.

- Adesão das nanopartículas de TiO_2

Após a realização dos ensaios de degradação fotocatalítica, os têxteis foram submetidos a um agressivo processo de lavagem, totalizando cinco ciclos, em que para cada um deles, foram utilizados 200 mL de uma solução aquosa do detergente Diadavin ANE (massa do tecido : massa de detergente = 10:1) à temperatura de 60 °C. O equipamento utilizado para este propósito está instalado no Laboratório da Engenharia Têxtil da Universidade do Minho e é comumente conhecido como “sobe e desce”, justamente porque as amostras realizam este tipo de movimento continuamente. Após este procedimento, foram realizados novos ensaios de fotodegradação com os têxteis e determinou-se as novas eficiências fotocatalíticas.

- Espectroscopia de massa acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência

Os compostos orgânicos oriundos do processo de fotocatalise da solução de RhB foram identificados através de um espectrómetro de massa acoplado a um cromatógrafo equipado com uma coluna de fase reversa (Kinetex® 2,6 μm C18, 100 x 4,6 mm) e com dois detetores em série: o primeiro, de absorvância no UV-vis (PDA – discutido na secção 3.1) e o segundo, um detetor de massa operando no modo sim com ionização positiva (previamente discutido na secção 3.6). Utilizou-se como fase móvel uma solução aquosa de ácido acético (0,1%, volume/volume) e metanol a uma taxa de 0,3 mL/min e gradiente conforme representado na Fig. 18.

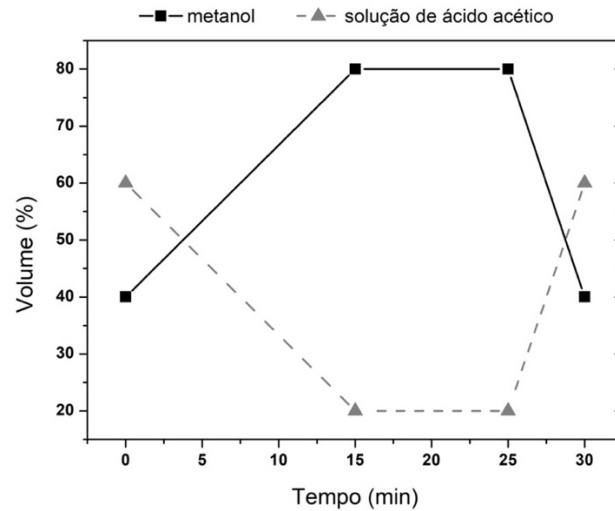


Fig. 18: Composição da fase móvel em função do tempo durante a passagem pela coluna cromatográfica.

4.1.2. Resultados e discussão

- Caracterização dos pós de OGR e TiO_2

A difração de raios-X (Fig. 19) permitiu observar a presença de picos referentes às fases cristalinas anatase e rutilo de acordo com os dados reportados em JCPDS (21-1272 e 21-1276), confirmando que as nanopartículas de TiO_2 são constituídas por uma mistura destas duas fases cristalinas.

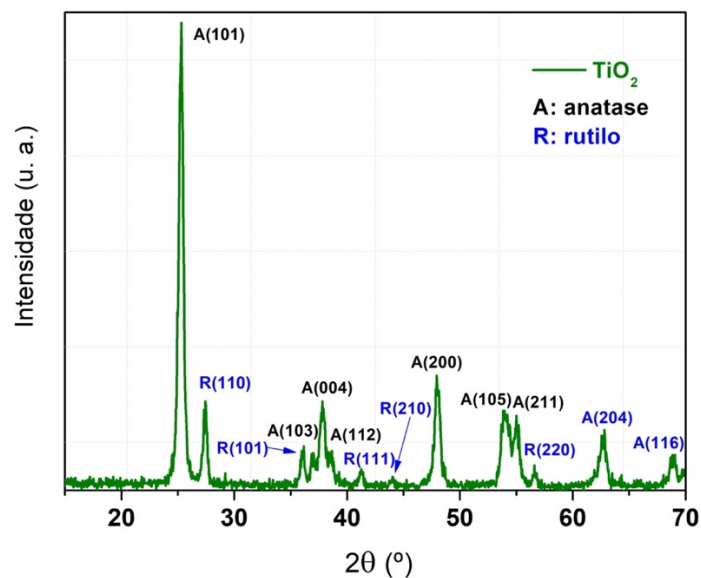


Fig. 19: Difratogramas de raios-X das nanopartículas de TiO_2 .

A Fig. 20 mostra os espectros de difração de raios-X obtidos para os pós de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido, conjuntamente com as posições que eram esperadas para os picos do sulfato de sódio e do ditionito de sódio. O pico referente ao plano (002) característico do OG foi observado para a posição angular $2\theta = 11,5^\circ$ [85], em boa concordância com os valores reportados na literatura [86]. Importa enfatizar que a posição angular referente a este pico pode variar ligeiramente dependendo da quantidade de grupos funcionais presentes em ambos os lados nas camadas do óxido de grafeno [87]. Além deste pico característico, está ainda presente um outro pico, centrado em torno de 43° , o qual pode ser atribuído ao plano (100) do carbono com estrutura hexagonal (grafite: G) [88].

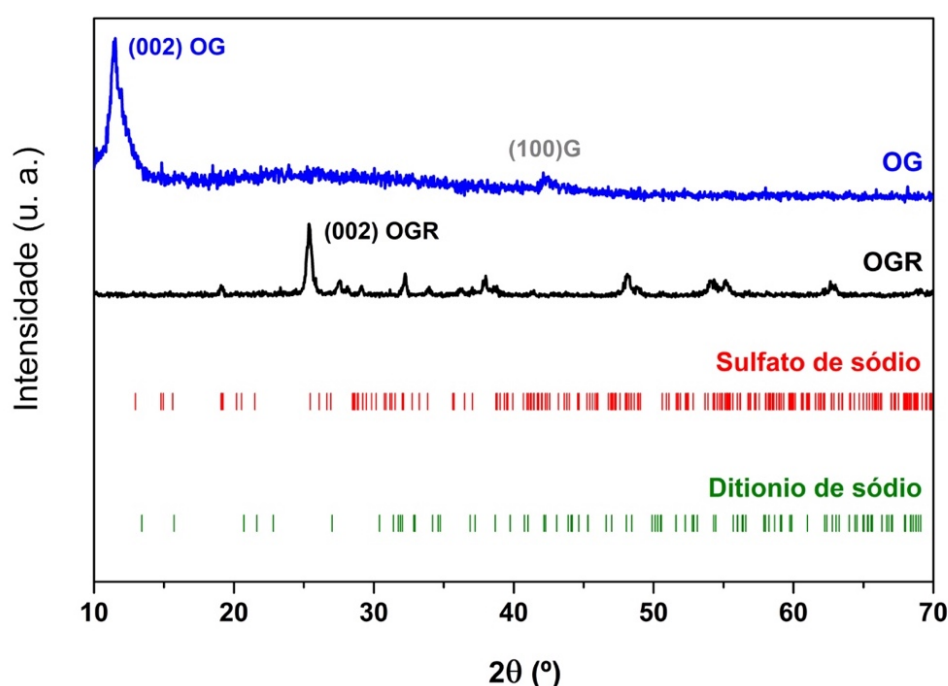


Fig. 20: Difrátogramas do OG e do OGR comparados com os picos esperados do sulfato de sódio e do ditionito de sódio.

Por outro lado, no que concerne ao OGR, o seu difratograma mostra que a intensidade do pico (002) do OG reduziu significativamente, para além de que apareceu ainda um outro pico posicionado em torno de $25,4^\circ$, o qual pode ser atribuído ao plano (002) do OGR [89]. Este fenómeno foi também observado em vários outros trabalhos, sugerindo que o OG sofreu um processo de redução [89]. Além disso, é possível observar vários outros picos de menor intensidade (não assinalados), os quais são provavelmente oriundos do agente redutor.

O ponto isoelétrico obtido para as nanopartículas de TiO_2 em solução aquosa foi de aproximadamente 5,2 enquanto que para o OGR, o seu ponto isoelétrico manteve-se praticamente estável para o intervalo de pH de 2 – 10, com uma carga superficial sempre negativa (Fig. 21). A carga superficial do OGR também se manteve negativa no intervalo de pH estudado, porém os valores do potencial zeta indicam que as forças repulsivas entre as folhas de OGR são de baixa intensidade, sugerindo uma menor quantidade de grupos oxigenados à sua superfície, ou seja, indicando a ocorrência da redução do OG. Por outro lado, a instabilidade coloidal observada devido aos baixos valores do potencial zeta para o OGR, pode ter provocado um agrupamento das folhas de RGO, formando estruturas hexagonais empilhadas (grafite) como apontou os resultados de difração de raios-X.

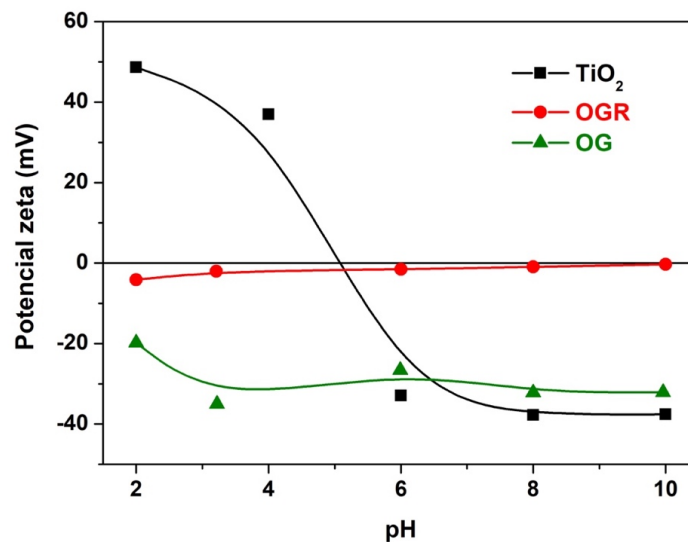


Fig. 21: Potencial zeta do TiO_2 , do OGR e do OG para diferentes valores de pH da dispersão coloidal.

Além disso, importa ainda referir que os resultados mostrados na Fig. 21 fundamentaram a estratégia utilizada para a funcionalização dos têxteis com o OGR e o TiO_2 : após a adsorção do OG sobre as fibras de algodão e, posteriormente, sua redução com o ditionito de sódio, mergulhou-se os têxteis em uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 a um $\text{pH} < 5,2$, favorecendo-se assim, uma força atrativa entre o TiO_2 e o OGR.

As principais bandas no espectro de infravermelho do OG e do OGR estão identificadas na Fig. 22. Como já era esperado, várias destas bandas indicam a presença de grupos funcionais oxigenados localizados nestes materiais. Além disso, para o OGR, observa-se ainda uma diminuição da intensidade de várias destas bandas quando comparadas com as bandas do OG. Este resultado, sugere também a ocorrência da redução do OG.

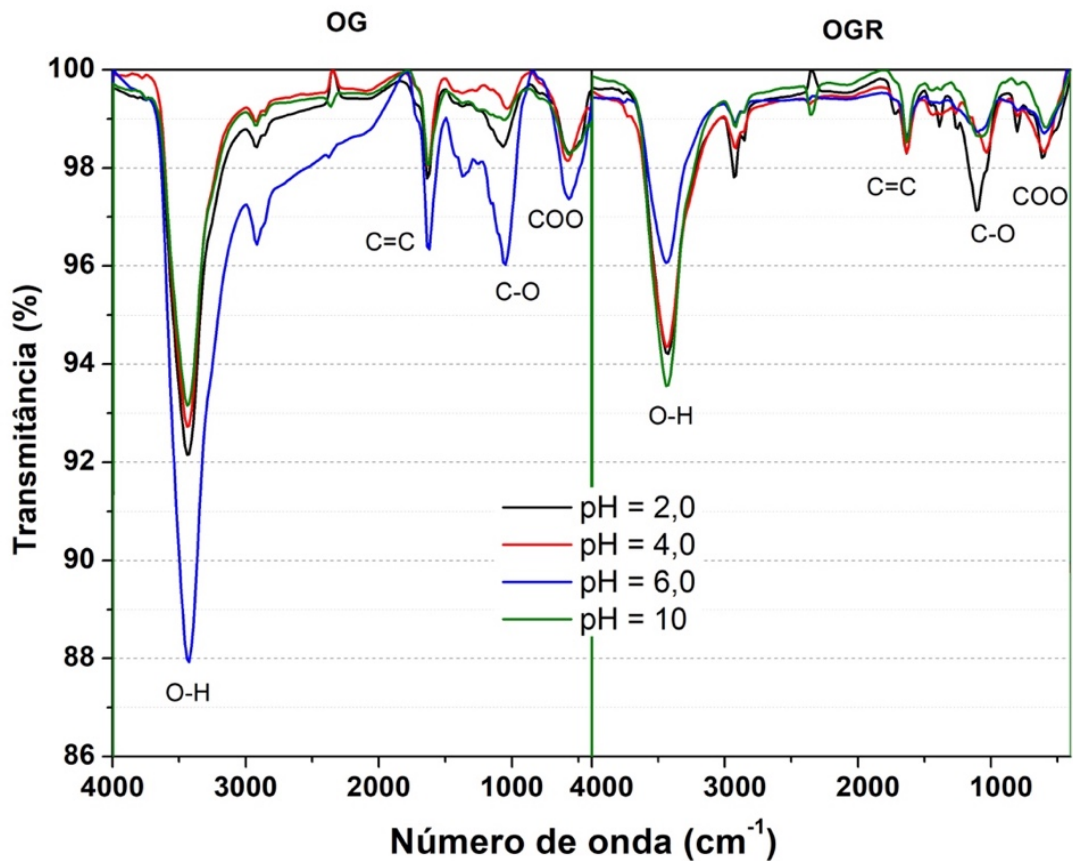


Fig. 22: Espectros no infravermelho do OG e do OGR para diferentes valores do pH.

- Caracterização dos têxteis funcionalizados

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em aplicar um campo elétrico oscilante, o qual induz uma corrente elétrica também oscilante, a qual está relacionada com a impedância (Z) da amostra para uma determinada frequência do sinal aplicado. Por isso, a utilização desta técnica de caracterização permite determinar o módulo da impedância ($|Z|$) em função da frequência do sinal aplicado. Analisando a Fig. 23, é possível observar-se que ocorre uma redução no módulo da impedância com o aumento do número de camadas de OGR sobre os têxteis, sugerindo que de facto houve um aumento gradual de OGR depositado sobre as amostras, pois este material apresenta uma boa condutividade eléctrica (baixa impedância).

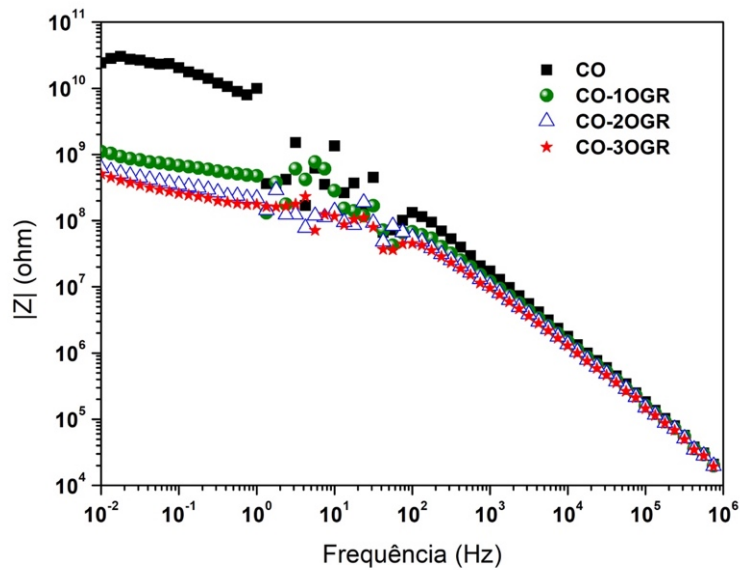


Fig. 23: Curvas de Bode para os têxteis funcionalizados com diferentes quantidades de revestimentos de OGR.

Os espectros de refletância difusa do algodão não funcionalizado e para as amostras funcionalizadas com diferentes quantidades de OGR são apresentados na Fig. 24. Devido à sua cor branca, o algodão não funcionalizado apresentou uma elevada refletância em praticamente todo o intervalo do espectro de luz visível.

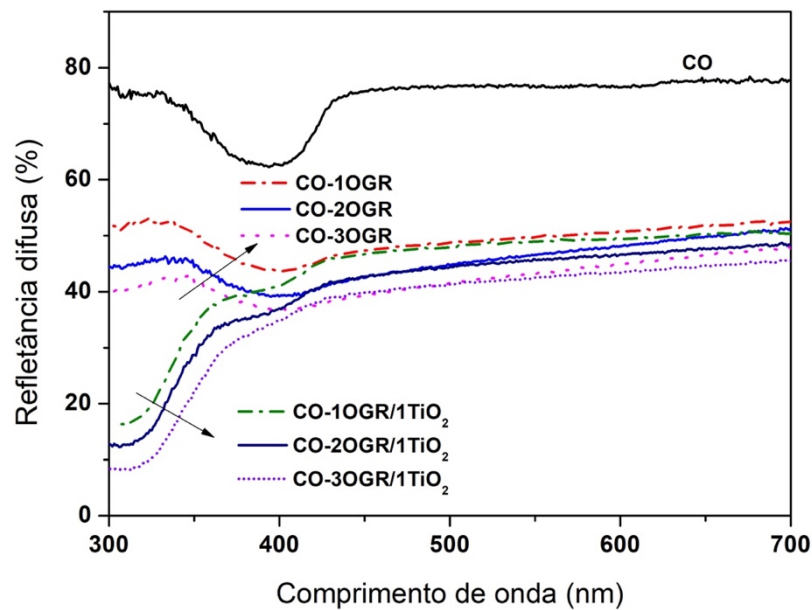


Fig. 24: Espectros de refletância difusa para as diferentes amostras produzidas.

Após a funcionalização do algodão com o OGR, a sua cor passou de branco a cinza, o que naturalmente provocou uma maior absorção na região visível do espectro eletromagnético. O espectro de refletância difusa na Fig. 24, confirma também a presença de nanopartículas de TiO_2 sobre as amostras de $\text{CO-n}_1\text{OGR}$ já que, é claramente observado uma forte absorção na região do UV que é característica deste material semiconductor.

A Fig. 25 mostra a transformada de Kubelka-Munk e o respetivo hiato energético (E_g) das nanopartículas de TiO_2 sobre as amostras de $\text{CO-n}_1\text{OGR}$. Observa-se que ocorreu uma ligeira redução do valor de E_g com o aumento da quantidade de OGR sobre os têxteis. É provável que esta redução esteja relacionada com a criação de níveis energéticos entre as BV e BC do TiO_2 devido a presença do OGR (conforme a secção 2.4).

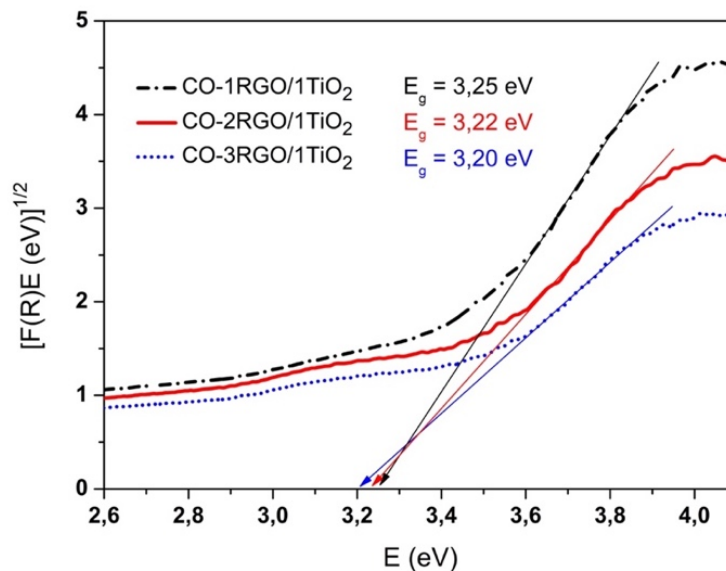


Fig. 25: Transformada de Kubelka-Munk em função da energia do fóton incidente para diferentes têxteis funcionalizados com OGR e TiO_2 .

- Microscopia eletrónica de varrimento

A Fig. 26 exhibe imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento do algodão têxtil não funcionalizado e de amostras $\text{CO-n}_1\text{OGR/n}_2\text{TiO}_2$. Em grande ampliação, é possível verificar-se que a superfície das fibras apresenta sulcos dispostos longitudinalmente (Fig. 26a). Uma análise mais detalhada, revela que as fibras estão regularmente cobertas mesmo com apenas um revestimento de OGR (Fig. 26b–d). Por outro lado, as amostras com três revestimentos de OGR apresentaram aglomerados de folhas de grafeno em determinadas regiões (Fig. 26e–f).

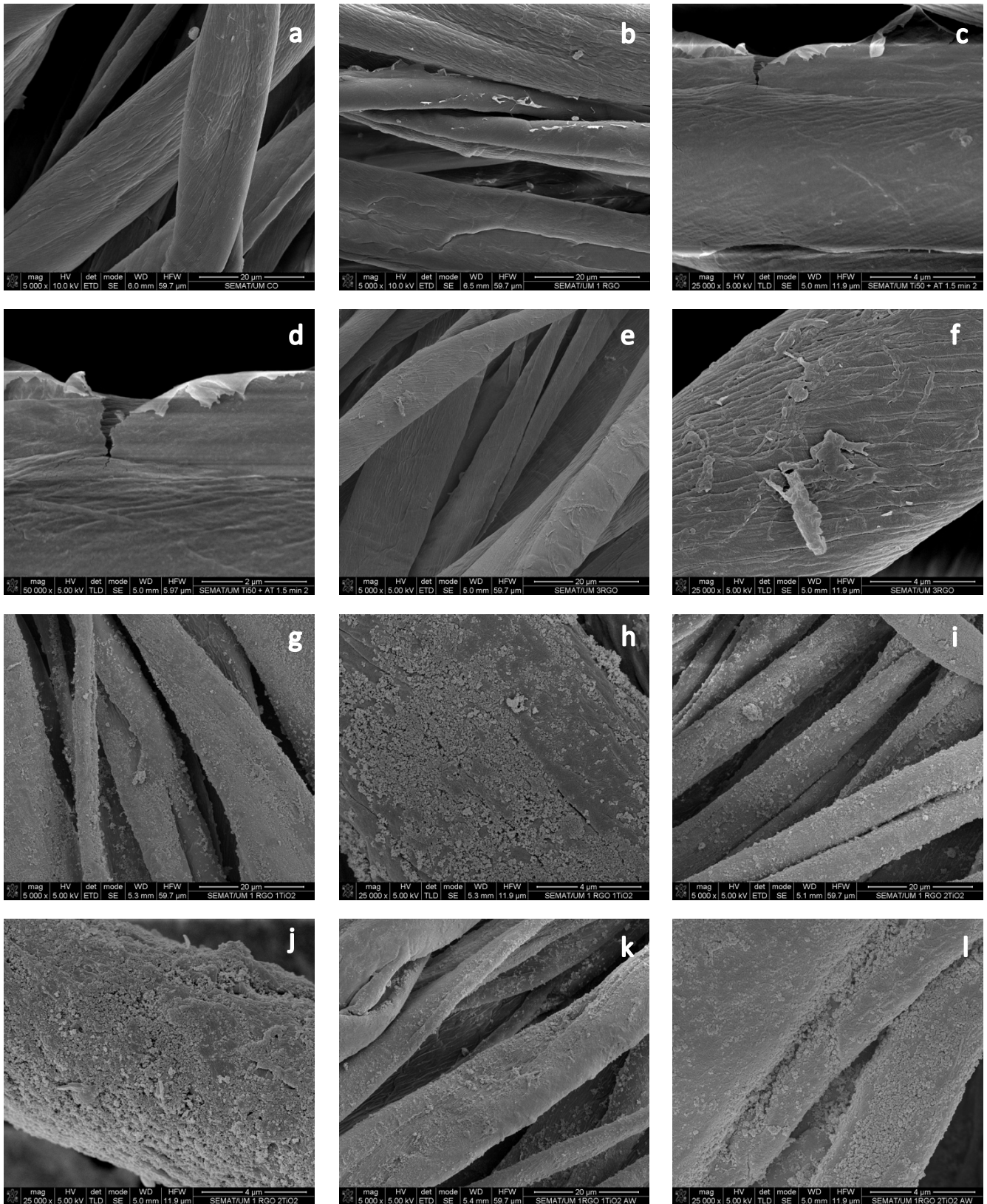


Fig. 26: Imagens de microscopia eletrônica para diferentes amostras: a) algodão não funcionalizado, b), c), d) CO-1RGO, e), f) CO-3RGO, g), h) 1RGO/1TiO₂, i), j) 1RGO/2TiO₂, k) 1RGO/1TiO₂ (após lavagem) e l) 1RG/2TiO₂ (após lavagem).

Após a funcionalização com um revestimento de TiO_2 , observa-se que as superfícies tratadas ficaram completamente cobertas com as nanopartículas (Fig. 26g–h) e que o aumento do número de revestimentos de TiO_2 não alterou substancialmente a sua dispersão (Fig. 26i–j). Além disso, importa referir que mesmo após o processo de lavagem (cinco ciclos a $60\text{ }^\circ\text{C}$), ainda é possível observar um grande número de nanopartículas de TiO_2 sobre as fibras revestidas com OGR sugerindo que terá ocorrido uma boa adesão do TiO_2 sobre o OGR (Fig. 26k–l).

- Degradação fotocatalítica

A atividade fotocatalítica para todas as amostras foi avaliada em termos da degradação de uma solução aquosa de RhB (4 ppm) sob irradiação de luz semelhante à luz solar. A Fig. 27 mostra, para diferentes tempos de irradiação, os espectros de absorção da solução fotodegradada na presença da amostra CO-30GR/1 TiO_2 .

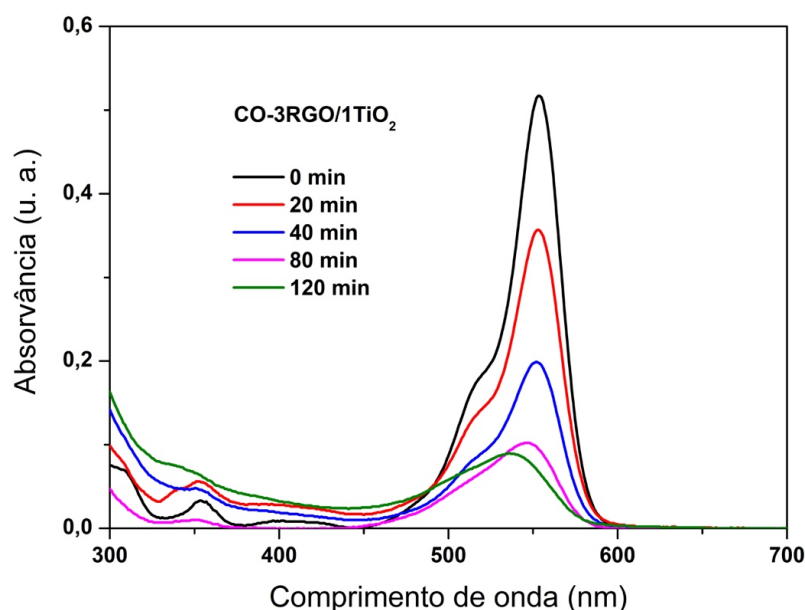


Fig. 27: Curvas de absorvância da solução aquosa de RhB tratada com a amostra CO-3RGO/1 TiO_2 .

Como pode ser observado, o pico de absorção máxima (localizado em 554 nm) diminuiu progressivamente durante o tempo de irradiação. Com efeito, após ter decorrido o intervalo de tempo de 120 min, a eficiência fotocatalítica atingiu cerca de 87%. Para todas as amostras a absorção máxima exibiu deslocamentos hipsocrômicos, isto é, deslocamentos para menores comprimentos de onda, sugerindo a formação de compostos intermediários decorrentes do processo de N-de-etilação (perda sucessiva dos grupos etilos pela molécula de RhB).

A Fig. 28 mostra a eficiência fotocatalítica (η) para as diferentes amostras e avaliada durante 120 min de irradiação. A informação extraída da Fig. 28 permite enfatizar os seguintes aspectos:

- I. o aumento do número de camadas de OGR provocou apenas um ligeiro aumento da η ;
- II. a presença das nanopartículas de TiO_2 melhorou significativamente o desempenho dos têxteis;
- III. uma ou duas camadas de TiO_2 apresentaram valores similares para a η ;
- IV. mesmo após o rigoroso processo de lavagem dos têxteis (conforme descrito na secção 4.1.1), a eficiência fotocatalítica ainda permaneceu elevada (curva de tendência com símbolo em estrela na Fig. 28, cujo código está destacado com o símbolo asterisco).

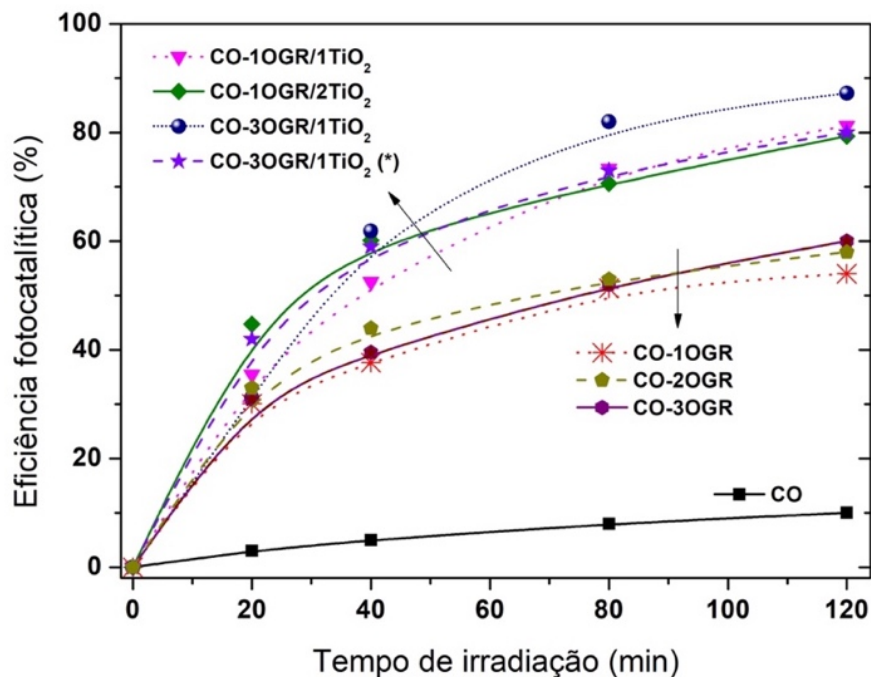


Fig. 28: Eficiência fotocatalítica de diferentes amostras. *Resultados obtidos após o processo de lavagem a quente.

- Espectroscopia de massa

A Fig. 29 mostra os compostos orgânicos separados pela coluna cromatográfica e detetados através de suas absorvâncias na região UV-vis (curva em preto) ou pelas suas respectivas razões m/z (curva em vermelho).

O pico correspondente ao tempo de retenção igual a 22,3 min refere-se ao íão da RhB ($m/z = 443$). A área muito reduzida deste pico e registada no final do tratamento, confirma também a ocorrência de uma elevada taxa de conversão das moléculas de RhB. Os cinco picos destacados pelo símbolo asterisco referem-se aos compostos de N-de-etilação cuja massa pode ser obtida pela diferença de 28 u sucessivamente, a partir do íão da RhB, ou seja, são aqueles que perderam, respetivamente, 1, 2 (dois isômeros), 3 e 4 grupos etilos. Observa-se também a presença de um pico em 5,3 min, o qual indica a presença de compostos de polaridade elevada, normalmente de menor massa e geralmente separados por uma coluna com fase estacionária mais polar ou ainda por cromatografia gasosa.

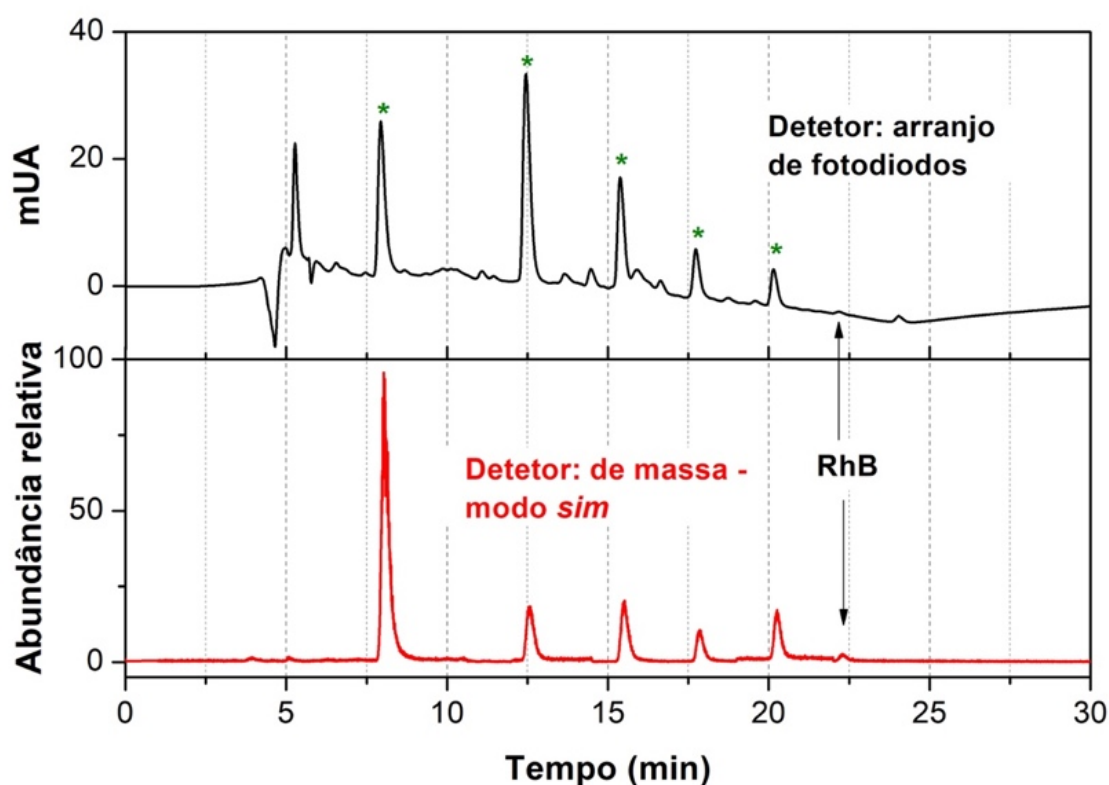


Fig. 29: Cromatogramas correspondendo aos detetores de absorvância no UV-vis (a preto) e de massa no modo sim (a vermelho) da solução tratada com a amostra CO-3RGO/1TiO₂.

4.1.3. Conclusões referentes ao artigo I

No âmbito do desenvolvimento do trabalho conducente à publicação do artigo I, é possível realçar que foi desenvolvido com sucesso um novo método de deposição de nanopartículas de TiO₂ sobre algodão têxtil revestido com óxido de grafeno reduzido baseado no comportamento eletrocinético destes

materiais. Além disso, a capacidade fotocatalítica destes têxteis foram avaliadas pela degradação de uma solução aquosa de rodamina B. As principais conclusões deste trabalho são apresentadas em seguida.

- A difração de raios-X mostrou que o TiO_2 é constituído por uma mistura das fases cristalinas de anatase e rutilo.
- A redução do pico em $2\theta = 11,5^\circ$ do difratograma de raios-X do OG e o aparecimento de um outro pico em torno de $2\theta = 25,4^\circ$ no difratograma de raios-X do OGR sugerem a ocorrência da redução do OG.
- A diminuição das bandas dos grupos funcionais oxigenados nos espectros de infravermelho também sugere que o OG foi reduzido.
- A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que o procedimento utilizado para cobrir as fibras de algodão com OGR, objectivamente proporcionou a deposição de diferentes quantidades de OG sobre os têxteis.
- As micrografias de microscopia eletrónica de varrimento mostraram que as nanopartículas de TiO_2 fixaram-se de maneira uniforme sobre as fibras têxteis de algodão revestidas com o OGR e que houve pouca perda de material mesmo após a realização do processo de lavagem a quente.
- Uma, duas ou três deposições OGR (ou uma ou duas de TiO_2) não alteraram significativamente a eficiência fotocatalítica das amostras na degradação da solução aquosa de RhB durante os 120 min de irradiação. Porém, o rendimento da combinação OGR- TiO_2 foi muito superior quando comparado com a utilização de apenas OGR.
- A espectrofotometria no UV-vis e a espectroscopia de massa acoplada à cromatografia de alta eficiência demonstraram a presença de compostos oriundos do processo de N-de-etilação da molécula de RhB.

4.2. SiO₂-TiO₂ e SiO₂-TiO₂-HY

Esta secção refere-se às atividades experimentais que se iniciaram em janeiro de 2016 em colaboração com os professores António Maurício e Isabel Neves, ambos pertencentes ao Centro de Química da Escola de Ciências da Universidade do Minho. Estes estudos culminaram com um trabalho publicado na revista *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (Elsevier, fator de impacto igual a 2,891 – Fig. 30).

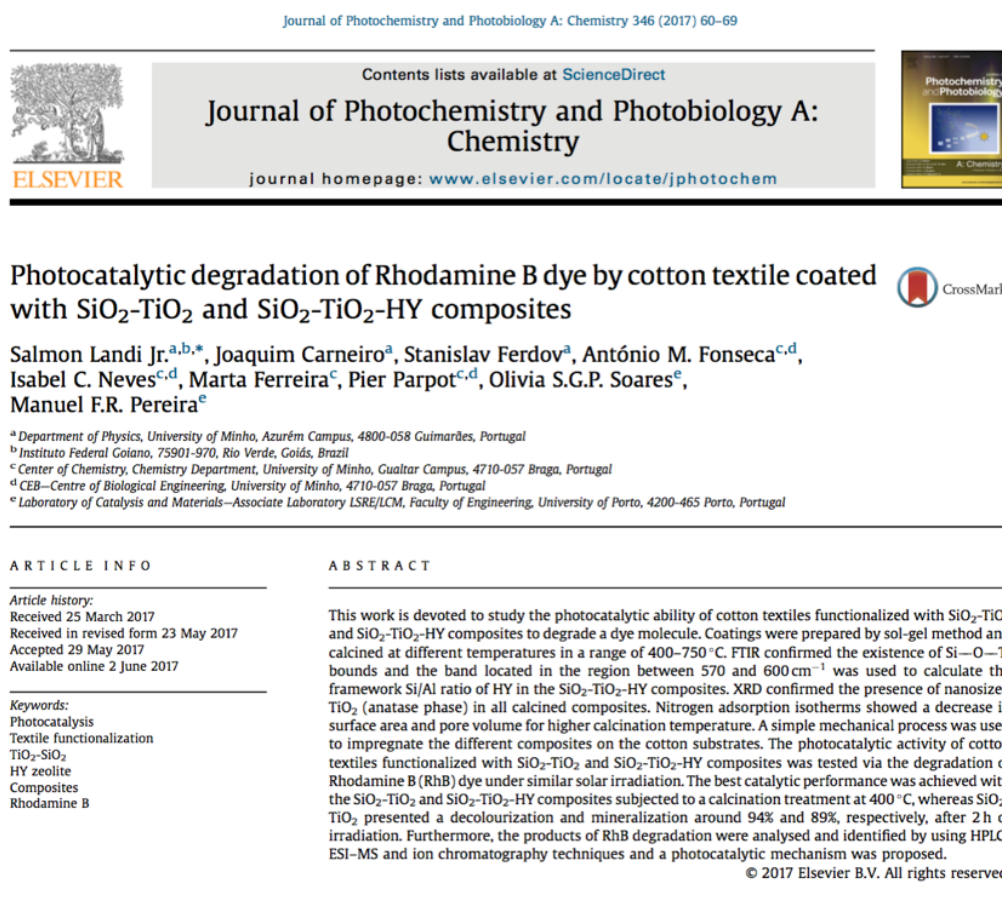


Fig. 30: Primeira página do artigo publicado referente aos ensaios que se iniciaram em janeiro de 2016.

4.2.1. Procedimento Experimental

- Preparação dos compósitos

Esta etapa visou a preparação de compósitos a base de SiO_2 , TiO_2 e zeólito HY a partir do método sol-gel descrito por Díaz et al. [90]. Inicialmente, adicionou-se ortossilicato de tetraetilo, um precursor do SiO_2 , água ultrapura e etanol num balão de duas tubuladuras com a razão molar 1:43:3, respetivamente. Num gobelé separado, misturaram-se 2,96 mL de etanol e de tetraisopropóxido de titânio, um precursor do TiO_2 . Com o auxílio de uma seringa, esta mistura foi adicionada gota a gota para dentro do balão durante uma hora sob constante agitação. O valor do pH foi ajustado para 9,0 com hidróxido de amónio. Acrescentou-se o zeólito HY de a forma que o seu peso correspondesse a 25% da soma dos pesos dos precursores do SiO_2 e do TiO_2 . A solução obtida foi sujeita a refluxo à temperatura de 70 °C e durante 6 h. Posteriormente, a utilização de uma estufa à temperatura de 80 °C permitiu secar o gel obtido durante 24 h. Por último, recorrendo-se a um forno, foi possível submeter o compósito a um tratamento térmico a 400, 500, 600 ou 750 °C durante 5 h e cujas curvas de gradientes de temperaturas são apresentadas na Fig. 31.

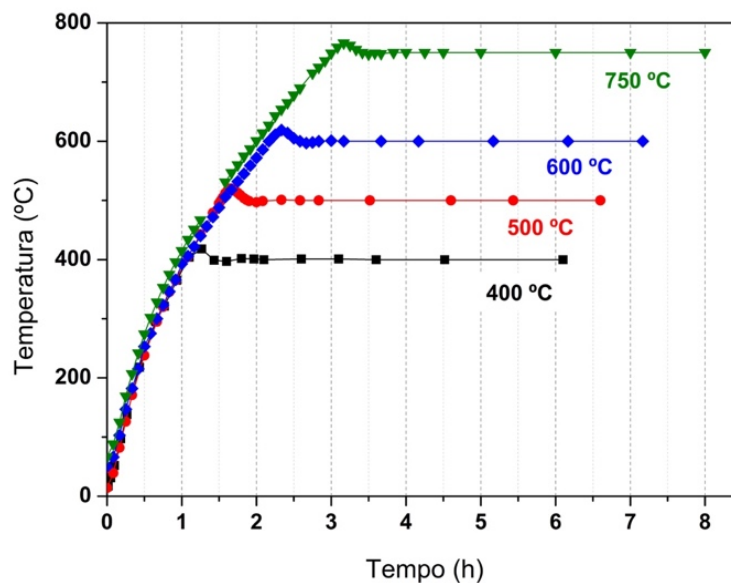


Fig. 31: Tratamento térmico dos compósitos sintetizados.

Os compósitos sintetizados foram então catalogados com a seguinte nomenclatura: STH (não calcinado), STH-400 (calcinado a 400 °C), STH-500 (calcinado a 500 °C), STH-600 (calcinado a 600 °C) e STH-750 (calcinado a 750 °C). Além disso, também foram obtidos compósitos sem a presença de zeólito, os quais, por sua vez, não incluíram nos seus códigos a letra “H”.

- Caracterização dos compósitos

A aquisição dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos foi efectuada no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} através da média de 32 varrimentos e resolução de 4 cm^{-1} . A caracterização da textura dos compósitos foi efectuada com base nas isotermas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Os padrões de difração por raios-X foram registrados para posições angulares compreendidas no intervalo $2\theta = 5 - 65^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de 1 s por passo.

- Funcionalização dos têxteis

A fim de se proceder à funcionalização dos têxteis foi necessário preparar uma suspensão dos compósitos em metanol (1,00 g/L), na qual os têxteis de algodão ($10 \times 10\text{ cm}^2$), previamente lavados conforme a secção 4.1.1, permaneceram durante 1 min. Após secagem à temperatura ambiente, repetiu-se o procedimento acima referido por mais três vezes. Por último, os têxteis foram colocados dentro de um forno à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min.

- Caracterização óptica e morfológica dos têxteis revestidos

A caracterização óptica dos têxteis revestidos pelos compósitos, designadamente seu o hiato energético, foi efectuada através da aquisição dos espectros de refletância difusa, conforme secção 3.7, tomando-se como linha de base uma amostra de algodão não funcionalizada. Por outro lado, as características morfológicas dos têxteis funcionalizados foram aferidas através da utilização de microscopia eletrónica de varrimento.

- Atividade fotocatalítica e métodos analíticos

Inicialmente, a fim de se alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção, obrigou-se a circular pelo fotorreator (Fig. 17) um volume de 400 mL de solução de RhB (5 mg/L) durante 4 h no escuro. Imediatamente após, as amostras foram irradiadas durante 2 h. A avaliação da atividade fotocatalítica dos têxteis foi efectuada através do cálculo da razão C/C_0 , em que “ C_0 ” é a concentração da solução aquosa de rodamina B no instante em que a lâmpada foi ligada e “ C ” refere-se à sua concentração num instante posterior. Por outro lado, é importante referir que a análise do carbono orgânico total foi realizada pelo método do carbono orgânico não purgável. Estas experiências foram efectuadas no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, sob a supervisão dos investigadores Salomé Soares e Manuel Pereira. A identificação dos produtos da N-de-etilação foi efectuada por espectrometria de massa e por espectrofotometria no UV-vis (conforme secção 4.1.1.) e a quantificação da concentração de um dos produtos da fotodegradação (ácido oxálico) foi obtida por

cromatografia iônica (DX-100, Dionex). Por último, dois têxteis que apresentaram os menores valores de C/C_0 foram submetidos a novos ensaios de fotodegradação. Contudo, antes de se proceder a cada ensaio, as amostras foram lavadas em água/metanol a 70 °C durante 30 min em ultrassons.

4.2.2. Resultados e Discussão

- Caracterização das amostras

A Fig. 32 mostra os resultados de espectroscopia no infravermelho das amostras produzidas e do zeólito HY. É possível observar-se as bandas típicas das ligações Ti–O (557 cm^{-1}) para todos os compósitos sem a presença do zeólito. Os espectros das amostras sem a presença de HY também apresentaram uma fraca banda em torno dos 936 cm^{-1} (atribuída às ligações Si–O–Ti), a qual não pode ser detetada em nenhum espectro das amostras que continham o HY. Tal situação terá provavelmente ocorrido devido a uma sobreposição destas bandas com as intensas bandas da estrutura do zeólito (Fig. 32). Por outro lado, todos os compósitos apresentaram uma banda em torno de 2922 cm^{-1} , confirmando a existência das ligações terminais –OH [91]. Estes grupos podem eventualmente de-protonar favorecendo a adsorção de moléculas de RhB [90].

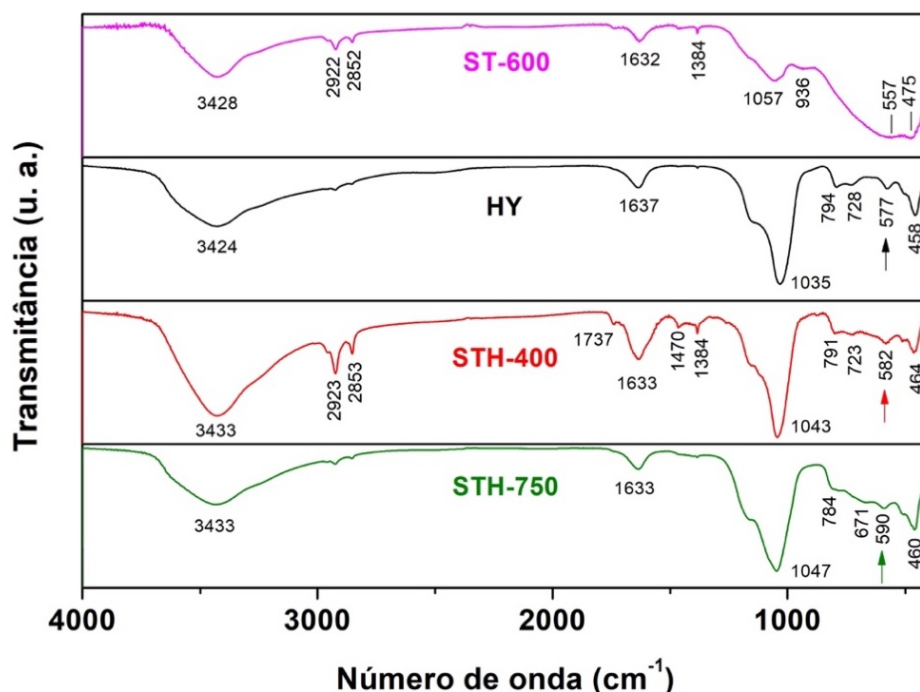


Fig. 32: Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do zeólito HY e de compósitos sintetizados.

A partir da Eq. 30 e do número de onda das bandas sinalizadas por setas (Fig. 32), foi possível obter-se as razões Si/Al estrutural para os compósitos com o HY (Tabela 3). Uma análise cuidadosa à Tabela 3 revela que os compósitos calcinados apresentaram um aumento na razão Si/Al, sugerindo assim a ocorrência de diminuição (perda) de alumínio pela estrutura do zeólito.

Tabela 3: Razões Si/Al do zeólito HY obtidas por três métodos diferentes.

Amostra	Razão Si/Al estrutural		
	Vibrações das ligações	ASTM D 3942-80	Análise de Rietveld
HY	2,7 ± 0,3	3,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1
STH	2,5 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1
STH-400	3,1 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1
STH-500	3,0 ± 0,2	3,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1
STH-600	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1
STH-750	3,9 ± 0,6	4,4 ± 0,2	4,0 ± 0,1

Os difratogramas de raios-X revelaram a presença do zeólito nos compósitos SiO₂-TiO₂-HY através de picos característicos da estrutura faujasite (Fig. 33). O difratograma do compósito ST não apresentou nenhum pico de difração (dados não mostrados), por isso, conclui-se que este material não apresenta cristalinidade. Entretanto, devido ao processo de tratamento térmico, observou-se a formação de TiO₂ (anatase), com picos mais definidos nos compósitos sintetizados sem o HY e para as temperaturas de calcinação mais elevadas.

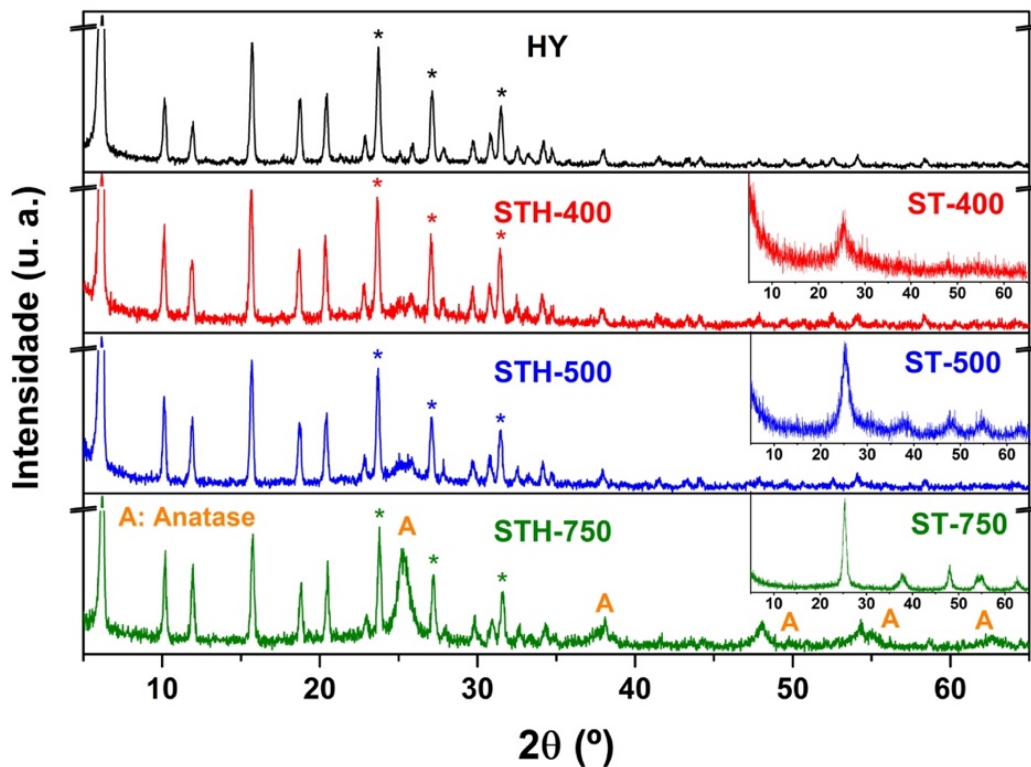


Fig. 33: Difratogramas de raios-X do zeólito HY e de diferentes compósitos sintetizados.

A posição dos picos assinalados por asteriscos, também permitiu determinar a razão Si/Al presente na estrutura do zeólito (conforme descrito na secção 3.2), onde os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3. O efeito da temperatura de calcinação também foi estudado pela análise de Rietveld de todos os compósitos sintetizados, a qual forneceu valores para o parâmetro da célula unitária, que por sua vez, também possibilitou calcular a razão Si/Al estrutural (Eq. 17).

De uma forma geral, a Tabela 3 mostra uma boa consistência entre os valores Si/Al obtidos pelos diferentes métodos. Contudo, verifica-se que a razão Si/Al para a amostra STH é menor do que para o zeólito puro. Esta situação provavelmente é devida à hidratação do zeólito presente no compósito STH durante o processo de síntese, já que este fenómeno conduz a um aumento no seu parâmetro de rede. Por outro lado, a calcinação provoca um fenómeno inverso, sugerindo ainda uma diminuição (perda) da quantidade alumínio pela estrutura do zeólito – reduzindo assim o número de sítios ácidos de Bronsted.

A Tabela 4 as propriedades texturais do SiO_2 , do HY e de alguns dos compósitos sintetizados. Analisando a Tabela 4 é possível constatar que a presença do zeólito aumentou a área superficial (S_{BET}), bem como o volume poroso total (V_p) dos compósitos. Além disso, o aumento da temperatura de

calcinação modificou as propriedades texturais dos compósitos, já que se verifica ter ocorrido uma redução da S_{BET} , do V_p assim como do volume microporoso (V_{micro}), especialmente para aqueles que não contêm o zeólito. A exceção recai na amostra ST-600, a qual apresentou um valor de S_{meso} muito peculiar.

Tabela 4: Propriedades texturais do SiO_2 , do HY e de alguns compósitos sintetizados.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)
SiO_2	28	30	0	0,053
HY	737	26	0,298	0,328
ST	492	30	0,249	0,295
ST-400	209	26	0,131	0,170
ST-600	108	108	0	0,100
STH	621	34	0,273	0,326
STH-400	527	31	0,243	0,292
STH-500	491	28	0,209	0,255

O hiato energético (E_g) dos fotocatalisadores sobre os têxteis foi calculado a partir dos dados experimentais obtidos por espectroscopia difusa no UV-vis (Tabela 5). Observa-se que a presença do zeólito nos compósitos não afetou os valores de E_g . Por outro lado, os valores de E_g de todos os compósitos sintetizados são maiores do que o valor de E_g calculado para a fase cristalina de anatase. Este resultado também tem sido reportado em sistemas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [92], embora os mecanismos subjacentes ainda não tenham sido cabalmente esclarecidos.

Tabela 5: Hiato energético dos compósitos sintetizados.

Amostra	E_g (eV)
ST / STH	$3,58 \pm 0,16$ / $3,51 \pm 0,11$
ST-400 / STH-400	$3,43 \pm 0,06$ / $3,46 \pm 0,16$
ST-500 / STH-500	$3,41 \pm 0,02$ / $3,38 \pm 0,06$
ST-600 / STH-600	$3,41 \pm 0,04$ / $3,36 \pm 0,10$
ST-750 / STH-750	$3,38 \pm 0,05$ / $3,36 \pm 0,18$

A Fig. 34 mostra a transformada de Kubelka-Munk em função da energia do fóton incidente e o correspondente espectro de refletância difusa para as amostras que apresentaram o menor (STH-750) e o maior (ST) valor de E_g . Estes compósitos exibiram espectros de refletância difusa muito semelhantes para comprimentos de onda superiores a 350 nm e conseqüentemente seus os hiatos energéticos são também muito semelhantes.

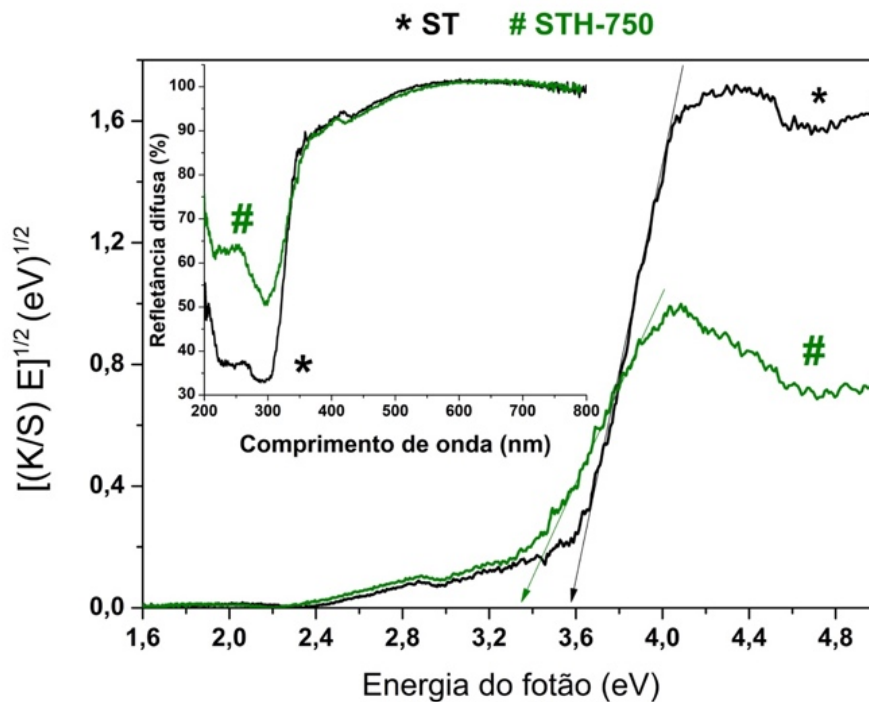


Fig. 34: Espectros de refletância difusa e suas respectivas transformadas de Kubelka-Munk para as amostras ST e STH-750.

No que concerne aos aspectos de natureza morfológica, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento revelaram que os fotocatalisadores estão aleatoriamente distribuídos sobre as fibras, mas que tendem a se aglomerarem, especialmente aqueles que contém o zeólito (Fig. 35). Além disso, observa-se que os diferentes compósitos não exibiram o mesmo grau de dispersão sobre as fibras. De uma maneira geral, as fibras estão melhor revestidas com os compósitos da série SiO₂-TiO₂.

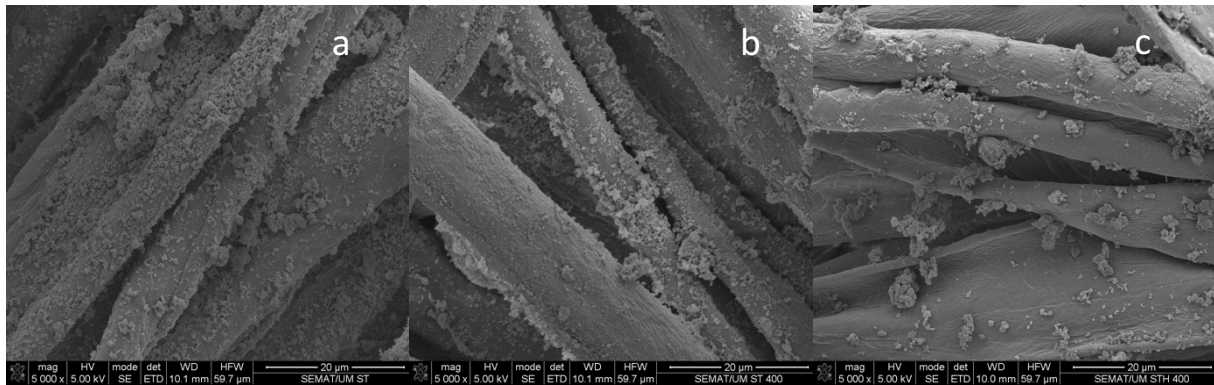


Fig. 35: Micrografias de algodão têxtil revestido com os compostos a) ST, b) ST-400 e c) STH-400.

As micrografias sugerem, portanto, que o processo de fixação dos compostos da série $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-HY}$ é menos efetivo do que para os compostos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Uma possível explicação acerca deste pressuposto, sustenta-se na formação de grandes aglomerados pelos compostos com o HY. O peso excessivo de tais aglomerados pode ser superior à força de ligação entre estes e as fibras, deixando assim, grandes áreas das fibras expostas.

- Resultados dos ensaios fotocatalíticos

A Fig. 36 mostra os valores da razão de C/C_0 , no escuro (durante 4 h, para tempos negativos) e sob irradiação (durante 2 h, para tempos positivos). De uma forma geral, os têxteis com as mais elevadas capacidades de adsorção também apresentaram as maiores capacidades de degradação fotocatalítica. Além disso, verifica-se que para uma mesma temperatura de calcinação, os compostos sem a presença do zeólito mostraram maiores capacidades de adsorção quando comparado àqueles com o HY. Tal situação pode ter ocorrido devido ao facto de que a abertura do poro do HY (cerca de 0,74 nm – Fig. 13) possa ser bem inferior à menor dimensão da molécula de RhB (cerca de 1,19 nm – Fig. 4). Além disso, também é possível observar que as amostras tratadas a temperaturas acima dos 500 °C, exibiram menores capacidades de adsorção, como sugerem os resultados de adsorção de N_2 (Tabela 4).

Em particular, a Fig. 36a mostra a variação de C/C_0 para a solução de RhB sem contato com um substrato têxtil (curva representada pela cor preta) e para a solução de RhB na presença de algodão têxtil não funcionalizado, onde é possível observar que a degradação destas soluções atingiu cerca de 5% e 8% (após 2 h), respetivamente – o que pode ser atribuído ao fenómeno de fotólise. Por outro lado, as amostras revestidas com SiO_2 e HY apresentaram uma eficiência de 33% e 38%, respetivamente. Estes materiais não são fotocatalíticos, mas possuem sítios ácidos de Bronsted que se podem de-protonar para um extenso intervalo de pH [93]. Este efeito pode aumentar a adsorção de moléculas de RhB sobre a

superfície destes materiais ou ainda favorecer a degradação de moléculas de RhB a partir dos iões libertados.

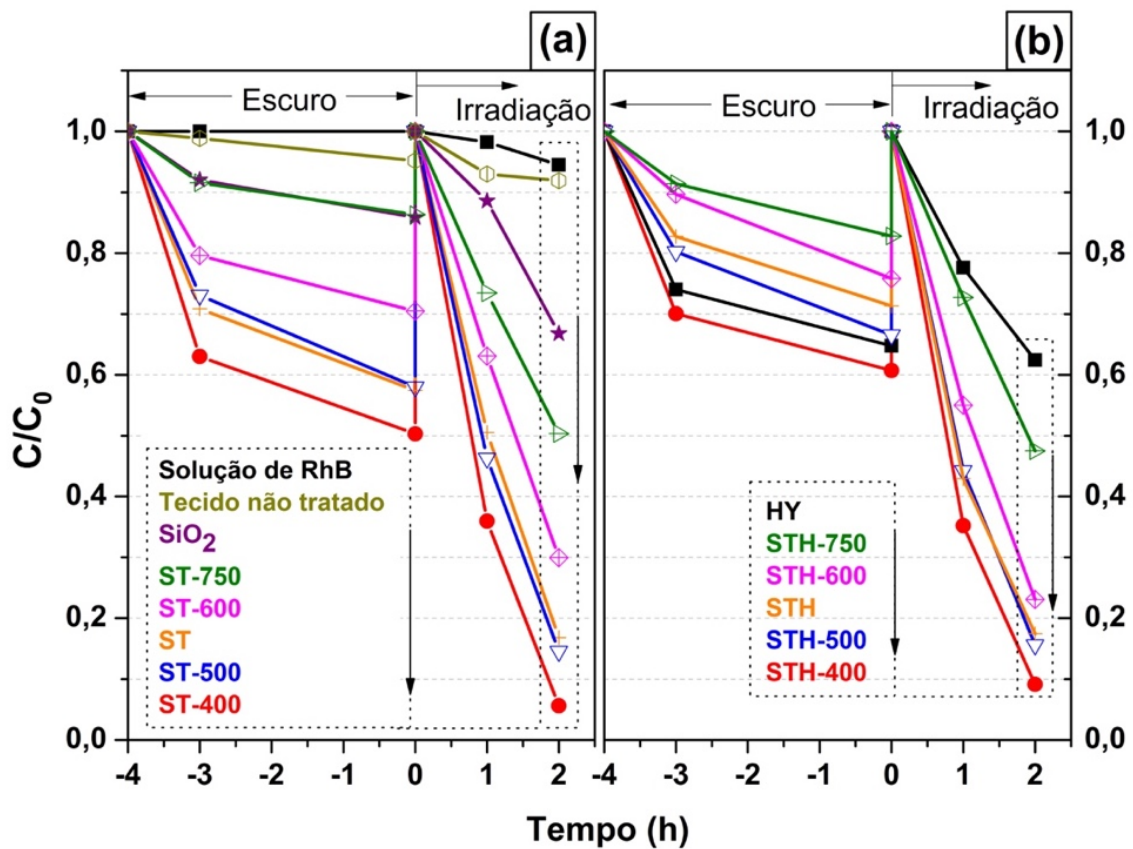


Fig. 36: Diminuição da concentração de RhB no escuro ($-4 \text{ h} < \text{tempo} < 0$) e sob irradiação similar a solar ($0 < \text{tempo} < 2 \text{ h}$).

Além disso, constatou-se ainda que as elevadas temperaturas de calcinação ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$) foram prejudiciais ao desempenho das amostras. Por outro lado, para temperaturas mais moderadas, o rendimento sofreu um ligeiro incremento. Adicionalmente, também é possível observar-se que a presença do zeólito não favoreceu o rendimento fotocatalítico dos têxteis funcionalizados para o intervalo de tempo analisado, podendo esta situação dever-se à menor quantidade de material depositado sobre as fibras têxteis (Fig. 35), ou ainda pela formação de TiO_2 no interior das cavidades do zeólito HY [75], o que o torna indisponível para a degradação das moléculas de RhB, uma vez que estas são maiores do que a dimensão da abertura dos poros do HY.

A variação temporal do espectro de UV-vis da solução tratada com substrato têxtil revestido com o composto ST-400 está apresentada na Fig. 37. A análise do espectro revela que durante a primeira hora de irradiação, a diminuição do valor máximo da absorvância praticamente ocorreu sem nenhum

deslocamento (hipsocrômico ou batocrômico) do seu correspondente comprimento de onda, sugerindo assim que o processo dominante decorra da quebra da estrutura do cromóforo da molécula de RhB. Na hora subsequente, verifica-se que a absorvância máxima ocorre em torno do comprimento de onda 498 nm, sugerindo a presença de espécies que advêm da perda dos quatro grupos etilos pela RhB.

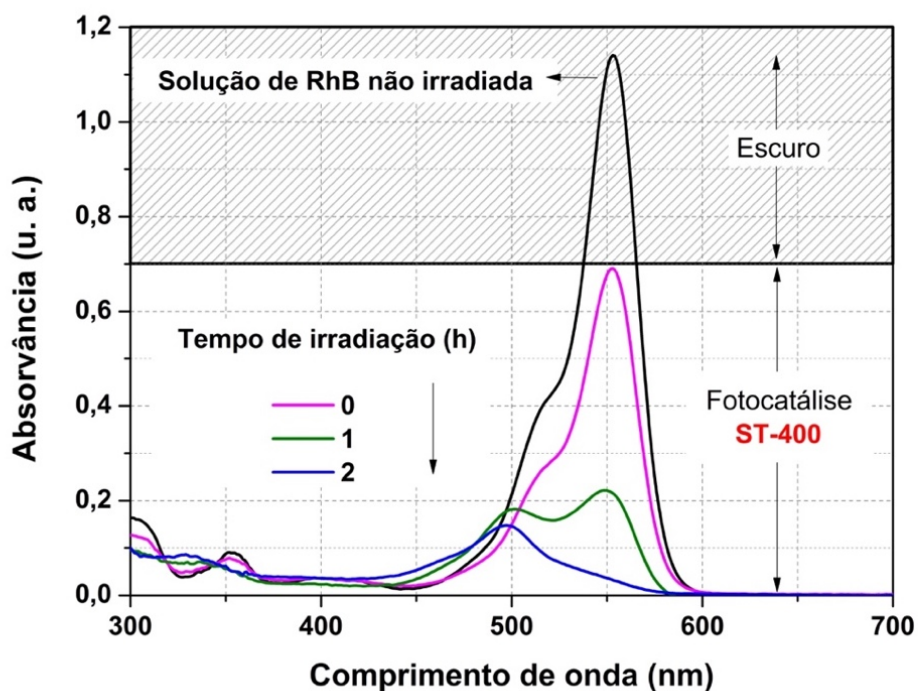


Fig. 37: Espectros de UV-vis da solução aquosa de RhB sob irradiação de luz similar à luz solar na presença de algodão têxtil revestido com o composto ST-400.

Embora o rendimento fotocatalítico das amostras ST-400 e STH-400, após 2 h de irradiação, tenham apresentados valores semelhantes, 94% e 86%, respetivamente, os resultados obtidos a partir das análises do carbono orgânico total foram bastante diferentes (Fig. 38); correspondendo a 11% (ST-400) e 57% (STH-400) do seu valor inicial. Por outro lado, as diferentes razões de C/C_0 obtidas por espectrofotometria e pela análise de carbono orgânico total confirmam a presença de produtos intermediários devido à incompleta degradação das moléculas de RhB.

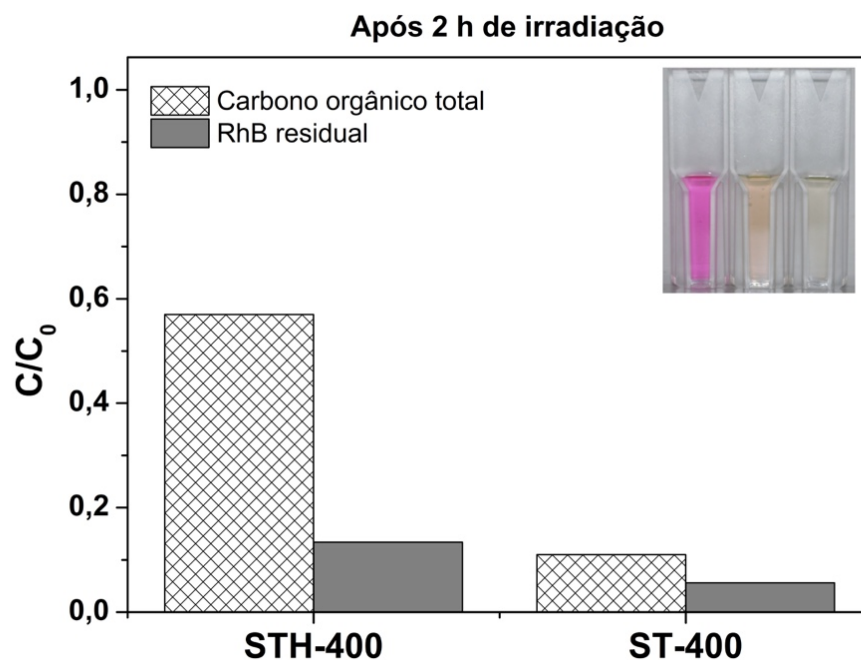


Fig. 38: Concentração relativa do carbono orgânico total e de RhB após 2 h de irradiação para as soluções de RhB tratadas com têxteis de algodão revestidos com os compósitos STH-400 e ST-400. No canto superior direito é possível observar a aparência da solução original de RhB (à esquerda) e o aspeto das soluções tratadas com os compósitos STH-400 (ao centro) e ST-400 (à direita).

Os produtos da degradação da RhB foram analisados e identificados por espectrometria de massa/cromatografia líquida de alta eficiência (em que a composição do eluente está mostrado na Fig. 18) e também por cromatografia iônica. A Fig. 39 mostra picos de iões que diferem por 28 u em sequência, indicando a perda sequencial de grupos etilos a partir da molécula de RhB, a qual aparece em $t = 18,5$ min. Embora o cromatograma apresentado com cor vermelha mostre um pico alargado centrado em $t = 19$ min e mais intenso do que o mostrado no cromatograma apresentado com cor preta, os cromatogramas extraídos para $m/z = 443$ comprovam que para o tratamento com a amostra ST-400, a quantidade de RhB é inferior à quantidade do corante tratado com a amostra STH-400, confirmando assim os resultados obtidos por espectrofotometria no UV-vis. A Fig. 39 também mostra que a solução tratada com a amostra ST-400 contém uma menor concentração de produtos N-de-etilados quando comparada com a solução tratada com a amostra STH-400. Por outro lado, as áreas dos picos com os tempos de retenção situados no intervalo entre 2 min e 4 min, atribuídos aos produtos da degradação, são ligeiramente superiores para a solução tratada com a amostra ST-400, indicando assim que para este tratamento a clivagem de ligações C-C ocorre com maior facilidade.

Além disso, a clivagem de ligações C – C foi confirmada pela presença de iões com m/z igual a 97, 155, 179 e 195. Adicionalmente, a concentração de ácido oxálico (analisado por cromatografia iónica e cujos dados não são apresentados) presente nas soluções tratadas com as amostras ST-400 e STH-400 foi de 0,18 e 0,49 mg/L, respetivamente. Estes resultados demonstram que a RhB sofreu um processo de degradação avançada, já que o ácido oxálico é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular $H_2C_2O_4$.

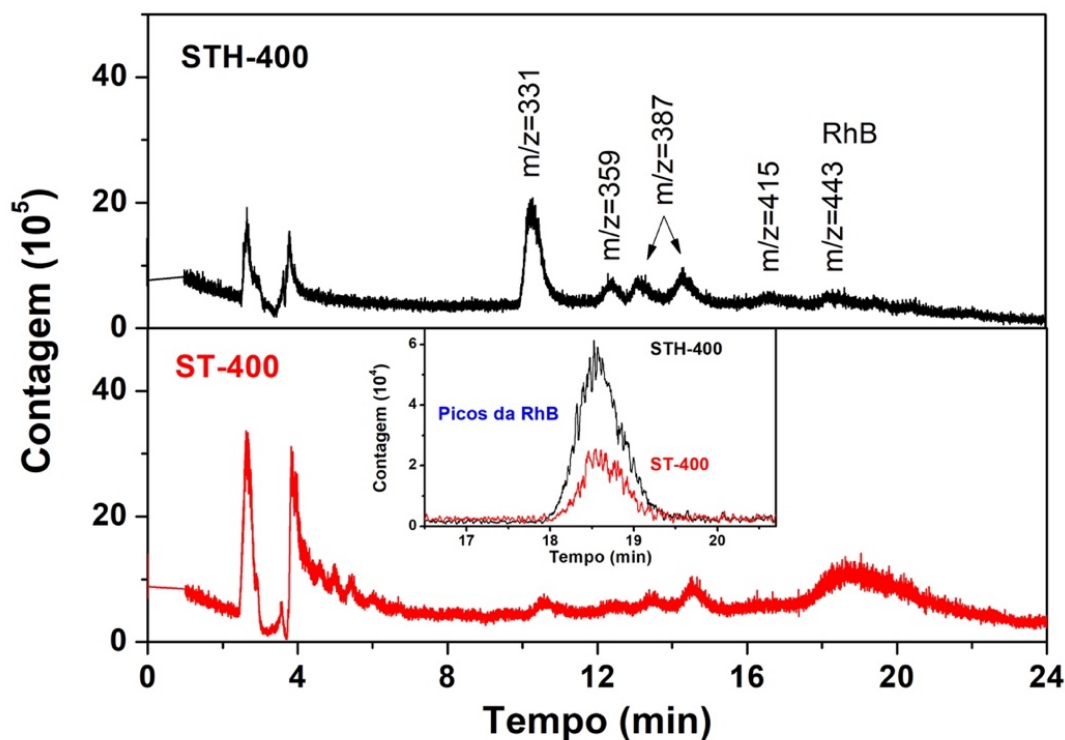


Fig. 39: Cromatogramas “full scan” no modo positivo da solução de RhB após 2 h de irradiação na presença de algodão têxtil revestido com os compósitos STH-400 (curva em preto) e ST-400 (curva em vermelho). No centro do gráfico inferior são apresentados os cromatogramas dos picos extraídos do ião RhB.

- Mecanismos de interacção propostos

Tendo com base os resultados discutidos previamente, propôs-se um provável mecanismo referente à ancoragem dos compósitos sobre as fibras e um outro relativo à degradação do corante RhB (Fig. 40). É sabido que a estrutura da celulose possui vários grupos OH, os quais são capazes de formar ligações estáveis com os compósitos durante o processo de cura dos têxteis [94]. Por outro lado, o mecanismo de degradação fotocatalítica depende do comprimento de onda da radiação incidente. Fótons incidentes com comprimento de onda situados na região do visível (553 nm: máximo da absorvância da RhB) do

espectro eletromagnético têm a capacidade de excitar elétrons do anel aromático presentes na molécula de RhB ($\pi \rightarrow \pi^*$) [95–97], os quais podem ser transferidos para a banda de condução do TiO_2 , culminando numa elevada probabilidade de degradação da molécula de RhB. Por seu turno, a incidência de luz ultravioleta no intervalo de 330 nm – 390 nm (considerando as incertezas do hiato energético – Tabela 5), possibilita a geração de pares elétron/lacuna, os quais podem produzir espécies fortemente reativas, de acordo com exposto nos capítulos 1 e 2, conduzindo assim à degradação da molécula RhB e dos seus produtos intermediários.

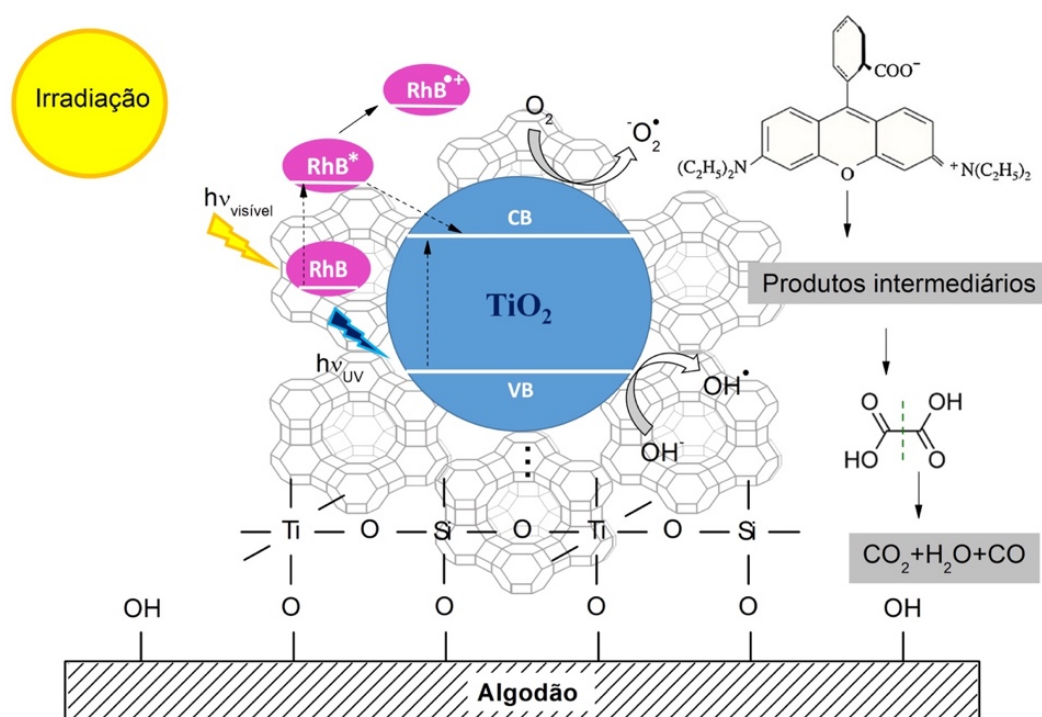


Fig. 40: Esquema de ancoragem dos compósitos sobre as fibras de algodão têxtil e o mecanismo fotocatalítico de degradação da molécula de RhB na presença dos compósitos ST (sem o fundo) e STH (com o fundo).

4.2.3. Conclusões referentes ao artigo II

Materiais com propriedades fotocatalíticas foram produzidos através da funcionalização de algodão têxtil com materiais compósitos sintetizados à base de TiO_2 , sílica e zeólito HY, sujeitos a diferentes temperaturas de calcinação. No âmbito do desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se como modelo de agente poluente o corante RhB e de acordo com os resultados apresentados, é possível enfatizar as conclusões mencionadas em seguida.

- A espectrometria no infravermelho e a difração por raios-X, sugerem que o aumento da temperatura de calcinação conduz à perda gradual de alumínio pela estrutura do HY. Tal perda pode estar relacionada com a diminuição da quantidade de centros ácidos no zeólito – prejudicando assim a eficiência fotocatalíticas das amostras sujeitas às temperaturas mais severas.
- A temperatura de calcinação de 400 °C favoreceu a formação do TiO₂ na fase anatase, não tendo simultaneamente provocado grandes alterações nas propriedades texturais – o que pode explicar as melhores eficiências fotocatalíticas registradas para as amostras ST-400 e STH-400.
- Os espectros de UV-vis, as análises de carbono e os resultados de cromatografia sugerem que as moléculas de RhB não só perderam grupos etilos, mas também sofreram uma degradação avançada da sua estrutura.

4.3. TiO₂ nano, TiO₂ nano-SiO₂ e TiO₂ nano-SiO₂-HY

O terceiro e último tópico deste capítulo refere-se às experiências concluídas em meados de 2017, as quais culminaram no trabalho publicado na revista Journal of Materials Research and Technology (Elsevier, fator de impacto igual a 3,398 – Fig. 41).

J MATER RES TECHNOL. 2019;8(2):1933-1943



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Materials Research and Technology
www.jmrt.com.br



Original Article

Photocatalytic performance of N-doped TiO₂ nano-SiO₂-HY nanocomposites immobilized over cotton fabrics



**Salmon Landi Jr.^{a,b,*}, Joaquim Carneiro^a, Olivia S.G.P. Soares^c, Manuel F.R. Pereira^c,
Andreia C. Gomes^d, Artur Ribeiro^e, António M. Fonseca^{e,f}, Pier Parpot^{e,f},
Isabel C. Neves^{e,f}**

^a Department of Physics, University of Minho, Azurém Campus, Guimarães 4800-058, Portugal
^b Instituto Federal Goiano, 75901-970 Rio Verde, Goiás, Brazil
^c Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE/LCM, Faculty of Engineering, University of Porto, 4200-465 Porto, Portugal
^d Centre of Molecular and Environmental Biology, University of Minho, 4710 – 057 Braga, Portugal
^e Centre of Biological Engineering, University of Minho, 4710-057 Braga, Portugal
^f Centre of Chemistry, Chemistry Department, University of Minho, Gualtar Campus, Braga 4710-057, Portugal

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Article history: Received 15 January 2018 Accepted 4 June 2018 Available online 23 February 2019</p> <p>Keywords: Photocatalysis Textile functionalization TiO₂-SiO₂ HY zeolite Rhodamine B Cytotoxic</p>	<p>This work reports the synthesis of nanocomposite photocatalytic materials based on nitrogen-doped TiO₂ nano, SiO₂ and different percentages of HY zeolite (0, 12, 25 and 50%). These materials were characterized by using Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy. The nanocomposites, which presented an energy band gap of about 3.03 eV, were immobilized on cotton fabric and their self-cleaning properties were investigated by decolourization of rhodamine B (RhB) dye in aqueous solution under simulated solar irradiation. The fabrics coated with the photocatalysts, containing and not containing zeolites, showed the same RhB decolourization (about 95%) after 5 h, excluding the situation where a large amount of HY (50%) was used in the nanocomposites. However, results obtained from high performance liquid chromatography analysis depicted that in the presence of the HY zeolite a more effective RhB degradation was achieved. In fact, even after the use of five consecutive cycles, the RhB decolourization remained high (about 85%). Generally, the photodegradation of RhB solution in the presence of cotton fabrics functionalized with TiO₂ nano, TiO₂ nano-SiO₂ and TiO₂ nano-SiO₂-0.25 HY resulted in the formation of products that exhibited a similar cytotoxic effect when compared to the untreated RhB solution and subjected to the same tested concentrations and incubation times.</p> <p>Published by Elsevier Editora Ltda. on behalf of Brazilian Metallurgical, Materials and Mining Association. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).</p>

* Corresponding author.
 E-mail: salmon.landi@ifgoiano.edu.br (S. Landi Jr.).
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.025>
 2238-7854/Published by Elsevier Editora Ltda. on behalf of Brazilian Metallurgical, Materials and Mining Association. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Fig. 41: Primeira página do artigo publicado que se refere aos trabalhos experimentais finalizados em meados do ano de 2017.

4.3.1. Procedimento Experimental

- Preparação e caracterização dos compósitos e dos têxteis autolimpantes

O primeiro passo consistiu na realização da hidrólise de 2,3 g de ortossilicato de tetraetilo (um precursor do SiO_2) na presença de 0,44 g de nanopartículas comerciais de TiO_2 , 1,2 mL de etanol, 1,0 mL de água ultrapura e 0,5 mL de hidróxido de amónio (NH_4OH). Posteriormente ao início do refluxo, adicionou-se o zeólito HY sob agitação magnética durante 6 h à temperatura de 70 °C. Foram utilizadas diferentes quantidades do zeólito HY: 0, 12, 25 e 50% em relação a soma das massas do precursor do SiO_2 e do TiO_2 , os quais foram codificados por $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2\text{-0,12HY}$, $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$ e $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2\text{-0,50HY}$, respetivamente. Os compósitos sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, adsorção-dessorção de N_2 , refletância difusa, microscopia eletrónica de varrimento e por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

A funcionalização dos têxteis de algodão ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) foi efectuada a partir da execução dos seguintes passos:

- (i) inicialmente preparou-se uma suspensão do fotocatalisador em metanol (1 g/L), a qual permaneceu em ultrassons por 15 min;
- (ii) em seguida, os têxteis ficaram mergulhados nesta suspensão durante 15 min;
- (iii) neste passo, o equipamento de ultrassons foi desligado, enquanto os têxteis ainda permaneciam mergulhados na suspensão por mais 1 min;
- (iv) os têxteis foram retirados e deixou-se secá-los à temperatura ambiente. O passo (iii) foi repetido por mais duas vezes na mesma suspensão e finalmente submeteu-se os têxteis a um processo de cura num forno a 100 °C durante 10 min.

- Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos diferentes têxteis foi avaliada pela degradação de uma solução aquosa de RhB (5 mg/L) sob irradiação similar à solar. Para o efeito, os têxteis foram inseridos conjuntamente com 20 mL da solução do corante em gobelés (posteriormente selados com um filme flexível que apresentou pelo menos 90% de transmitância no intervalo de 300–800 nm). Em seguida, os gobelés foram dispostos ao longo de um círculo cujo centro estava localizado diretamente abaixo da lâmpada

que estava posicionada a cerca de 30 cm acima dos têxteis a analisar. Por último, as soluções permaneceram durante 1 h no escuro e 5 h sob irradiação.

- Métodos analíticos

A degradação das soluções aquosas de RhB foi monitorizada a partir dos valores registrados dos máximos da absorvância adquiridos em intervalos de tempo regulares. Para o efeito, a lâmpada foi inicialmente desligada e extraíram-se de cada gobelé alíquotas (3,0 mL) da solução corante de modo a submetê-las a um processo de centrifugação (6000 rpm durante 10 min). Em seguida, a absorvância do sobrenadante foi examinada através da utilização de um espectrofotómetro. Após a realização deste procedimento, a solução de RhB (dentro da cuvete pertencente ao espectrofotómetro) foi novamente colocada para dentro do gobelé inicial. A partir das soluções fotodegradadas durante 5 h, foi possível proceder-se à identificação dos intermediários da RhB através de espectrometria de massa associada à cromatografia líquida de alta eficiência com ionização por “electrospray” no modo positivo.

- Viabilidade celular pelo ensaio de MTT

A fim de medir a citotoxicidade das soluções de RhB antes e após o tratamento fotocatalítico em cultura de células da linhagem NCTC 2455 (queratinócitos da pele humana), foi utilizado o ensaio de redução do reagente brometo de 3-(4,5-dimetiliazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio (MTT). Um dia antes da realização das experiências, depositaram-se as células (10^{15} células/mL) em placas de cultura com 48 compartimentos. Após terem decorrido 24 h, as células foram expostas a quatro concentrações (15, 25, 50 e 75 ppb) de RhB, obtidas antes e após o tratamento fotocatalítico. Para efeitos de natureza comparativa, utilizou-se o dimetilsulfóxido (DMSO, 30% do volume total) e as células sem a adição de nenhum composto como os controlos positivo e negativo, respetivamente. Durante este ensaio, as células foram mantidas a 37 °C sob atmosfera humidificada com 5% de CO₂ e 95% de ar. A atividade metabólica celular foi determinada após 24 h e 48 h de incubação, a partir da execução do seguinte procedimento: em cada poço, removeu-se o meio com RhB e adicionou-se a solução com o reagente MTT (mg/mL). As células permaneceram durante 2 h sob as mesmas condições de temperatura e humidade referidas anteriormente. Após este período, a solução de MTT foi cuidadosamente retirada dos poços e dissolveu-se os cristais de formazan numa solução de DMSO/etanol (1:1, v:v). Estes cristais são formados pela acumulação do MTT no interior das células e posteriormente transportados para fora por exocitose; consequentemente somente as células vivas têm a capacidade de participar destes mecanismos. Neste sentido, a coloração das soluções obtidas após a dissolução dos cristais comparada com a do controle negativo é comumente utilizada como ensaio de viabilidade celular.

4.3.2. Resultados e Discussão

- Caracterização dos compósitos

Neste trabalho os compósitos foram preparados a partir de nanopartículas de TiO_2 , de um precursor do SiO_2 e do zeólito do tipo HY (na forma ácida com razão $\text{Si}/\text{Al} = 2,80$). Os espectros no infravermelho destes compósitos apresentaram bandas intensas de absorção devido às ligações presentes no HY (Fig. 42).

Como já havia sido mencionado, o modo de vibração localizado entre os 570 cm^{-1} e 600 cm^{-1} é muito sensível a mudanças na estrutura do HY e pode ser utilizado para calcular a razão Si/Al . Esta banda não sofreu nenhum deslocamento, por consequência todos os compósitos apresentaram a mesma razão Si/Al (2,75), sugerindo que o processo de síntese não afetou a estrutura do zeólito. Por outro lado, somente para os compósitos sem a presença de HY foi possível detetar a presença das ligações Si-O-Ti (940 cm^{-1}).

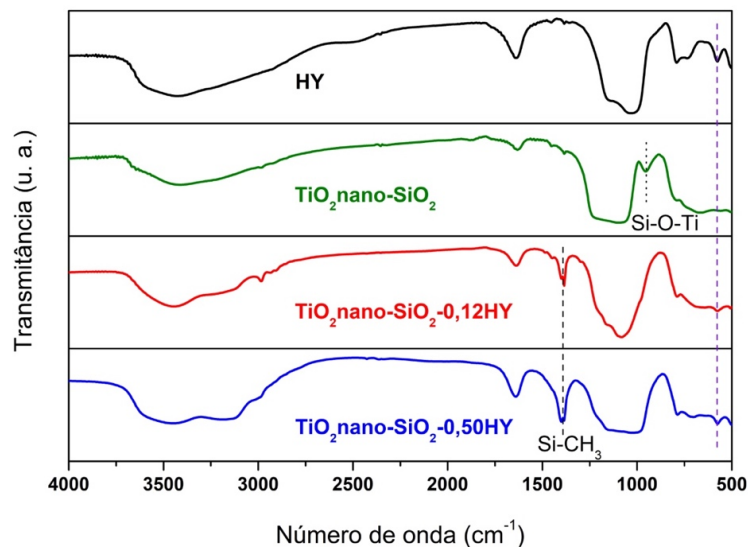


Fig. 42: Resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do zeólito HY e de diferentes compósitos sintetizados.

Já no que concerne aos picos de difração dos compósitos foi possível verificar que as nanopartículas de TiO_2 contêm, efectivamente, uma mistura das fases cristalinas de anatase (JCPDS, nº 21-1272) e de rutilo (JCPDS, nº 21-1276). Além disso, as intensidades de seus picos de difração confirmam que a anatase é a fase cristalina dominante (Fig. 43).

O parâmetro de célula do HY (estrutura cúbica de face centrada) foi determinado a partir das posições angulares dos picos de difração (5 3 3), (6 4 2) e (5 5 5) usando o método ASTM D 3942-80. Em sequência, a razão Si/Al estrutural foi determinada a partir da equação de Breck e Flanigen, conforme procedimento mencionado na secção 3.2. Estes três picos apresentaram os mesmos ângulos de difração tanto para os difratogramas do HY quanto para os dos compósitos, confirmando que a estrutura do zeólito não sofreu dealuminação durante a síntese dos fotocatalisadores. Além disso, o valor da razão Si/Al (2,87) está em perfeita concordância com o valor esperado.

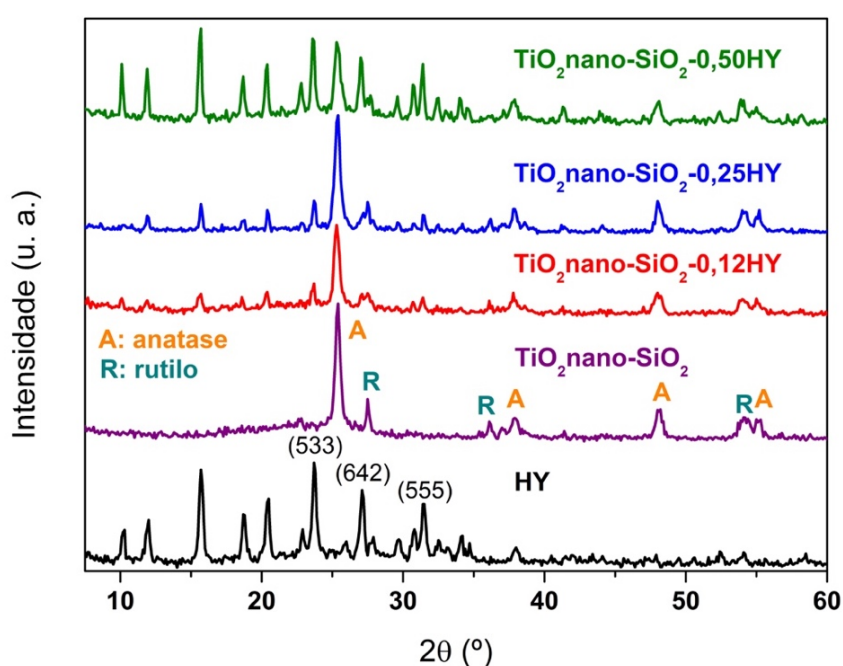


Fig. 43: Difratogramas de raios-X do HY e dos compósitos sintetizados.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 à temperatura de -196°C revelaram que a presença do HY aumentou a área superficial bem como o volume poroso total nos compósitos (Tabela 6). É possível observar que a amostra $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$ apresenta área superficial, $S_{\text{BET}} = 53 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a amostra $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,12HY}$ apresenta um valor igual a $430 \text{ m}^2/\text{g}$, evidenciando que mesmo usando uma pequena quantidade de zeólito, este material aumenta muito significativamente a S_{BET} . Por outro lado, a síntese dos compósitos conduz a uma diminuição da microporosidade (V_{micro}) do HY, o que provavelmente poderá estar relacionado com a natureza mesoporosa dos materiais $\text{TiO}_2\text{ nano}$ e $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$.

Tabela 6: Propriedades físicas dos materiais puros e dos compósitos sintetizados.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{micro} (m^3/g)	$V_{\text{P } P/P_0=0,95}$ (m^3/g)
TiO ₂ nano	41	41	0,000	0,079
TiO ₂ nano-SiO ₂	53	49	0,001	0,111
HY	665	25	0,302	0,359
TiO ₂ nano-SiO ₂ -0,12HY	430	317	0,050	0,386
TiO ₂ nano-SiO ₂ -0,50HY	497	263	0,097	0,348

Os espectros de refletância difusa foram cuidadosamente determinados, de forma a contemplar as exigências requeridas pela teoria de Kubelka-Munk [98–101]. O valor obtido para E_g referente às nanopartículas de TiO₂ foi de 3,19 eV (Fig. 44), concordando com o valor reportado na literatura. Por outro lado, considerando as incertezas (calculadas pelos parâmetros que advêm do ajuste linear), todos os compósitos apresentaram o mesmo valor para o E_g , os quais são ainda substancialmente inferiores ao valor para o TiO₂, sugerindo que o TiO₂ terá sofrido dopagem com azoto durante a síntese dos nanocompósitos.

A Fig. 44 também apresenta o menor valor de R^2 (0,998) obtido entre os cinco ajustes realizados, evidenciando uma excelente linearidade e confirmando a consistência das propriedades ópticas obtidas para os fotocatalisadores estudados.

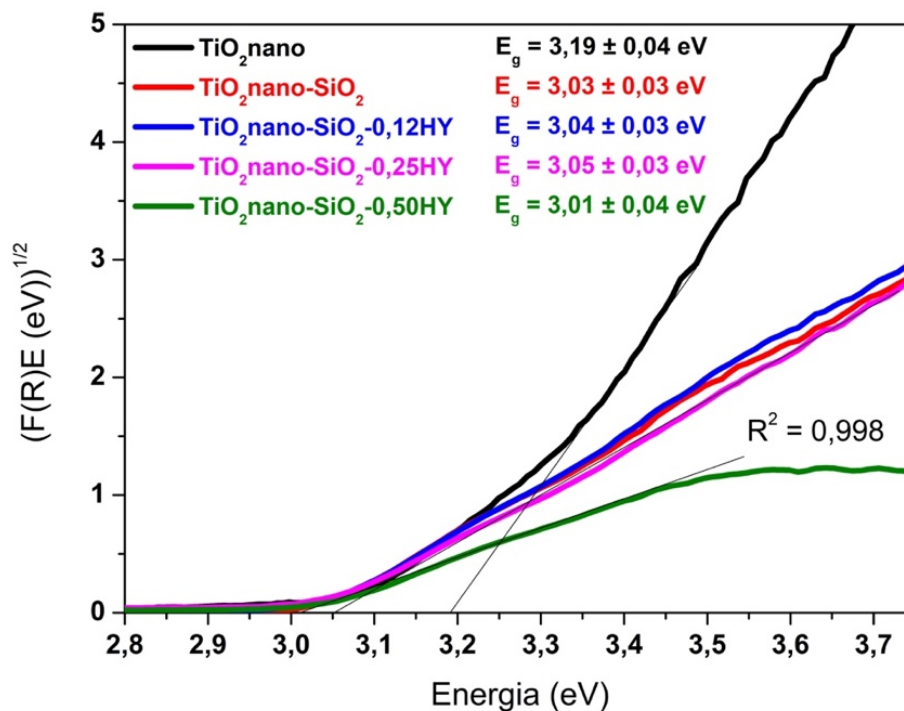


Fig. 44: Transformada de Kubelka-Munk do TiO₂ e dos compostos sintetizados.

As imagens de microscopia eletrônica de varrimento mostram diferenças significativas em relação à dispersão dos fotocatalisadores sobre as fibras de algodão. Observa-se que a funcionalização utilizando somente as nanopartículas de TiO₂ (Fig. 45a) ocorre de forma mais eficaz do que a funcionalização realizada com os compostos sintetizados (Fig. 45b e c). Em particular, os compostos sintetizados que incluem na sua constituição o zeólito HY tendem a formar grandes aglomerados, como também verificado no trabalho apresentado na secção 4.2, o que provavelmente dificulta a sua ancoragem às fibras de algodão e que, por conseguinte, traduz-se numa desvantagem para a eficiência dos processos fotocatalíticos. As morfologias do TiO₂ e do composto TiO₂ nano-SiO₂-0,25HY estão também ilustradas na Fig. 45d e Fig. 45e, respetivamente. A análise realizada à Fig. 45d revelou que as nanopartículas de TiO₂ possuem um diâmetro médio de 40 ± 7 nm, o qual é muito maior do que a abertura do poro do zeólito. Por consequência, as nanopartículas podem-se impregnar apenas na superfície externa do HY, tal como é mostrado na Fig. 45e.

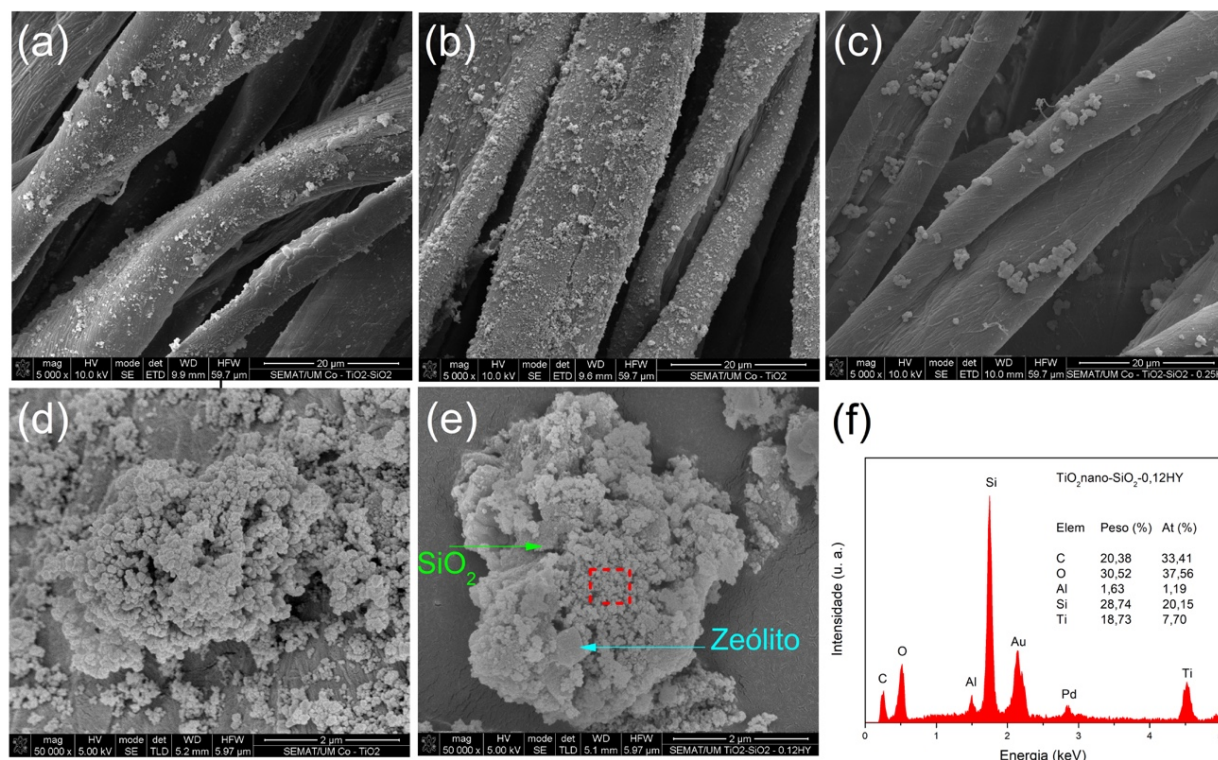


Fig. 45: Imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos fotocatalisadores: (a) TiO_2 nano, (b) TiO_2 nano- SiO_2 e (c) TiO_2 nano- SiO_2 -0,25HY depositados sobre as fibras de algodão têxtil (aumento de 5000x) e (d) a morfologia das nanopartículas de TiO_2 e (e) do composto TiO_2 nano- SiO_2 -0,25HY (aumento de 50.000x). (f) Análise por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia do TiO_2 nano- SiO_2 -0,25HY.

Por último, a Fig. 45f apresenta os resultados de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia referente à área retangular destacada a vermelho pontilhado e que está indicada na Fig. 45e. Embora somente as nanopartículas de TiO_2 estejam visíveis, a presença do zeólito e do SiO_2 é comprovada pela quantificação dos átomos de Si e de Al na análise realizada. Este resultado confirma que para os compostos baseados em TiO_2 , SiO_2 e HY, as nanopartículas de TiO_2 estão impregnadas sobre a superfície do HY.

Com efeito, esta é a ideia essencial subjacente a este trabalho, ou seja, assegurar que os produtos intermediários oriundos da fotodegradação ocorrida na superfície do TiO_2 sejam também atacados pelos centros ácidos presentes no HY, tendo o SiO_2 actuado como uma espécie de ligante entre estes dois materiais.

- Degradação fotocatalítica da RhB

A habilidade fotocatalítica dos têxteis foram avaliadas pela descoloração da solução de RhB (Eq. 24) e pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Eq. 26). A análise da Fig. 46 permite verificar que a solução que não foi submetida a qualquer tipo de tratamento sofreu uma descoloração de aproximadamente 10% após 5 h de iluminação, o que significa que a radiação utilizada é capaz de quebrar a molécula de RhB (fotólise). Por outro lado, a solução em contacto com o têxtil não funcionalizado sofreu uma descoloração de 26%, podendo este incremento em relação do valor da descoloração estar relacionado com a produção do radical superóxido a partir do oxigénio molecular adsorvido nas fibras de algodão.

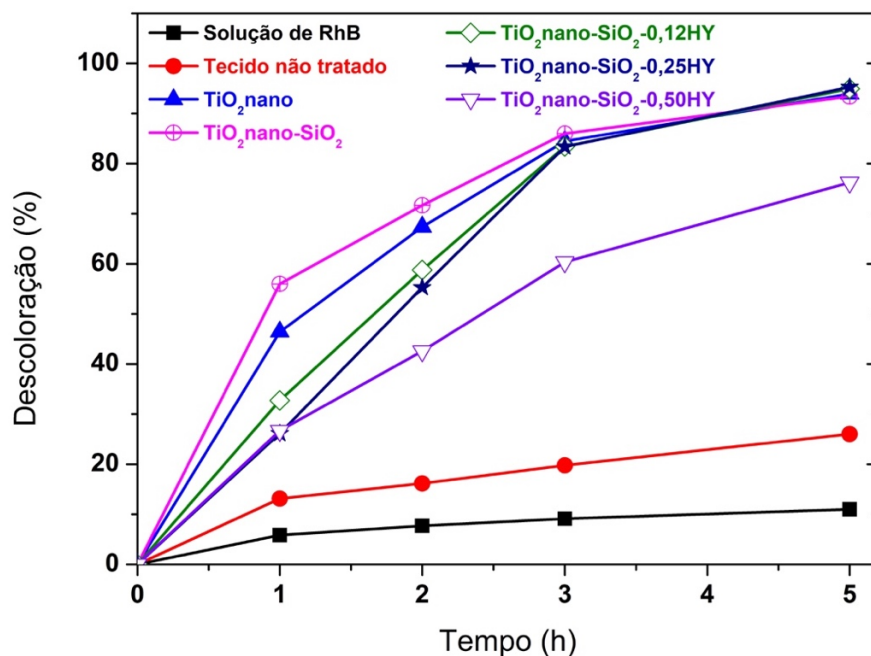


Fig. 46: Descoloração da solução de RhB sob irradiação de luz similar a solar.

Entretanto, os têxteis revestidos com os fotocatalisadores TiO₂ nano, TiO₂ nano-SiO₂, TiO₂ nano-SiO₂-0,12HY e TiO₂ nano-SiO₂-0,25HY apresentaram a mesma eficiência fotocatalítica após o intervalo de tempo de 5 h (Fig. 46).

A Fig. 47 mostra os valores de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de irradiação para os diferentes tratamentos, onde a ocorrência de uma relação linear entre estas variáveis indica que a descoloração de RhB pode ser descrita por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

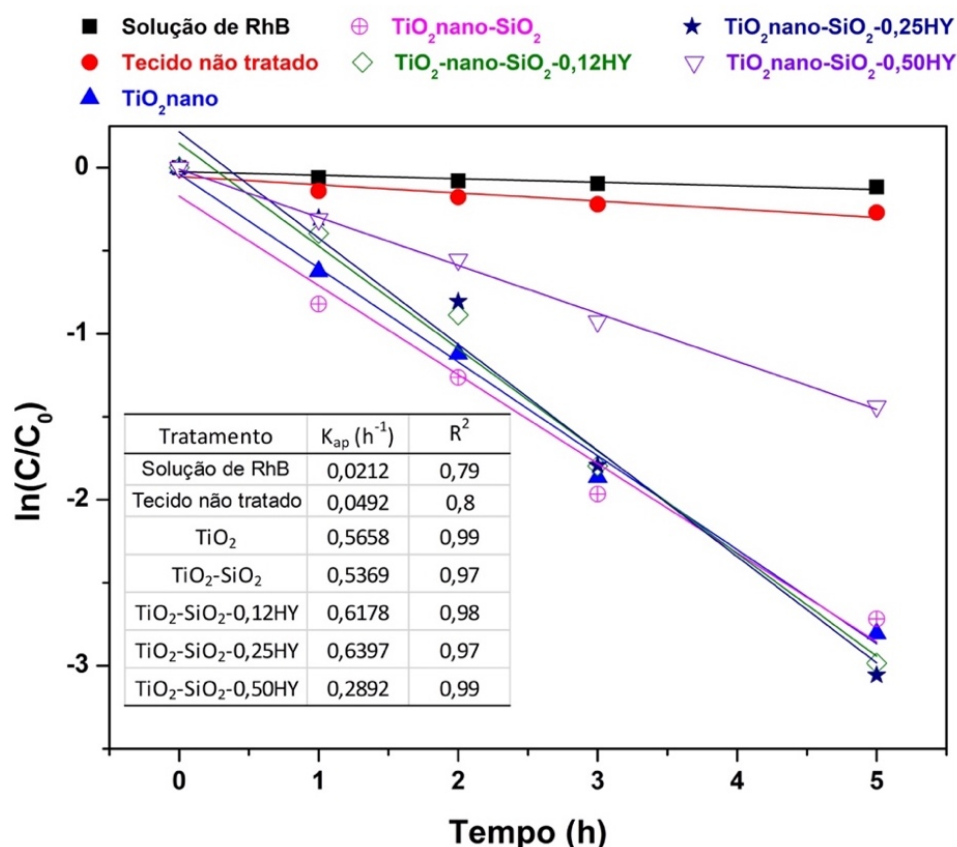


Fig. 47: Diminuição da concentração de RhB em função do tempo de irradiação considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

A análise à Fig. 47 permite ainda verificar que as taxas de descoloração para os tratamentos envolvendo os têxteis funcionalizados possuem a mesma ordem de grandeza, com exceção àquela relacionada com a amostra $\text{TiO}_2\text{-nano-SiO}_2\text{-0,50HY}$. Os resultados revelam que, para o intervalo de tempo estudado, pequenas quantidades de HY adicionadas aos compósitos não impactam negativamente no processo de descoloração das soluções aquosas de RhB.

Apesar de algumas amostras apresentarem a mesma descoloração após ter decorrido o intervalo de tempo de 5 h, os espectros de absorvância das soluções mostram certas peculiaridades, como pode ser observado na Fig. 48. Com efeito, as soluções tratadas com os compósitos contendo 12% e 25% de HY apresentaram comportamentos ópticos muito semelhantes. Entretanto, as soluções sujeitas aos tratamentos sem o zeólito mostraram diferenças significativas, principalmente para aquelas que sofreram somente o tratamento com as nanopartículas de TiO_2 . Tal como foi já mencionado neste capítulo, os espectros das soluções tratadas com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{-nano}$, $\text{TiO}_2\text{-nano-SiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-nano-SiO}_2\text{-HY}$ sugerem a presença de produtos que ainda detêm preservada a estrutura do cromóforo da RhB.

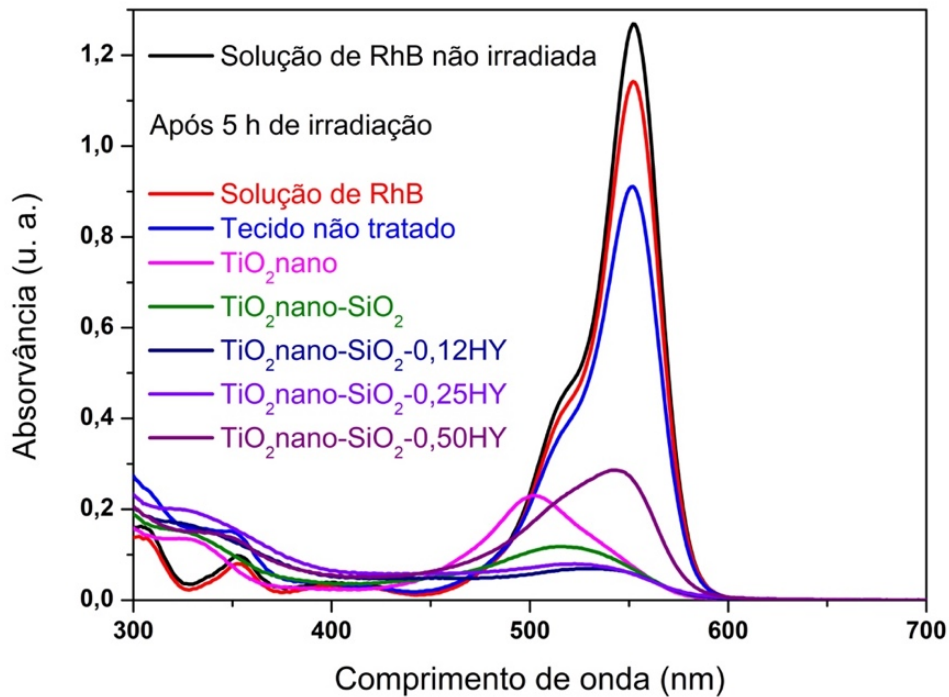


Fig. 48: Curvas de absorvâncias após 5 h de irradiação para os diferentes tratamentos comparadas com a curva de absorvância da solução original.

A estabilidade dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{ nano}$, $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$ sobre os têxteis de algodão foi testada através da realização consecutiva de ensaios de degradação fotocatalítica. A Fig. 49 mostra que apenas ocorreu uma ligeira redução na eficiência fotocatalítica destas amostras mesmo após a realização de cinco ciclos de ensaios de degradação fotocatalítica onde o tempo de cada ciclo correspondeu a 5 h.

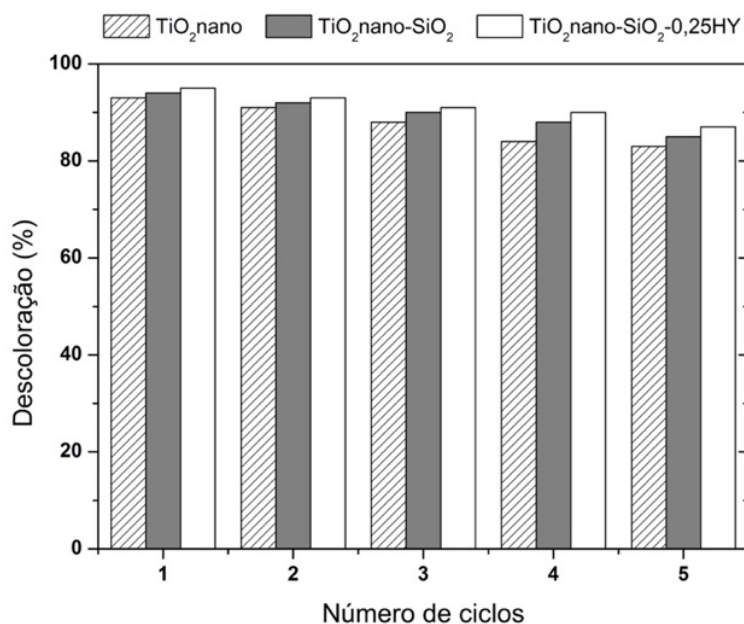


Fig. 49: Descoloração das soluções de RhB após 5 h de irradiação para diferentes tratamentos em função do número de ciclos de ensaios realizados.

- Produtos e mecanismos da degradação fotocatalítica

As soluções aquosas de RhB sujeitas aos diferentes tratamentos foram analisadas por espectrometria de massa associada à cromatografia líquida de alta eficiência no modo de ionização positivo. Devido à inexistência de padrões apropriados, estas análises permitiram apenas a realização de um estudo comparativo da concentração entre os diferentes N-de-etilados através de razões entre as áreas dos picos correspondentes. A Fig. 50 mostra os cromatogramas das soluções tratadas na presença de algodão têxtil revestido com os fotocatalisadores TiO₂ nano, TiO₂ nano-SiO₂ e TiO₂ nano-SiO₂-0,25HY.

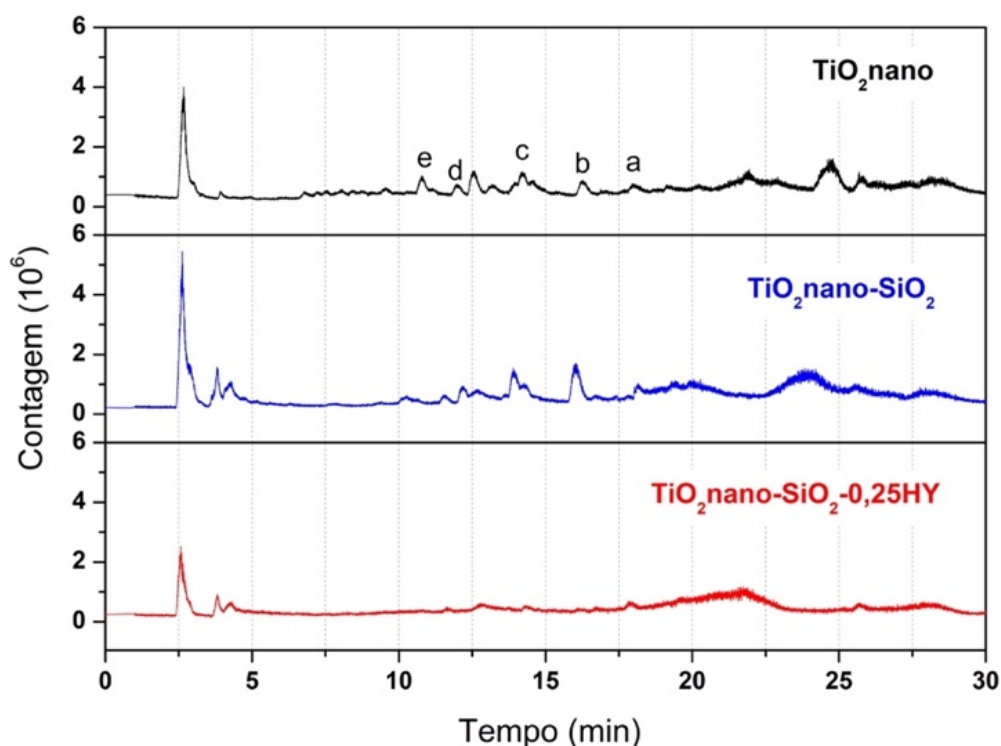


Fig. 50: Cromatogramas de corrente iônica total das soluções de RhB após serem irradiadas por 5 h na presença de têxteis de algodão revestidos com três diferentes fotocatalisadores. Os picos (a-e) referem-se ao do ião RhB e dos intermediários que perderam grupos etilos em sequência.

Os picos dos iões “a-e” diferem por 28 unidades de massa, o que é consistente com a perda sequencial de grupos etilos pelo ião RhB (pico “a”). Além disso, as áreas dos picos “a” calculadas para os três cromatogramas apresentados na Fig. 50 foram muito semelhantes, denotando que a concentração de RhB nas três soluções analisadas é praticamente a mesma. Este resultado está de acordo com os que foram obtidos por espectroscopia no UV-vis (Fig. 46).

Por outro lado, as áreas dos picos “b-e” mostraram diferenças significativas, nomeadamente (i) a concentração dos iões completamente N-de-etilados ($m/z = 331$, pico “e”) é bastante mais elevada na solução tratada com o TiO_2 apenas, (ii) a concentração dos intermediários que possuem $m/z = 387$ (pico “c”) e $m/z = 415$ (pico “b”) é mais elevada para a solução tratada com o composto $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$ e (iii) o cromatograma que se refere à solução tratada com o composto $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$, mostrou que todos os intermediários oriundos da N-de-etilação da RhB existem em menor concentração do que quando comparado ao das outras soluções, indicando que a presença do zeólito HY melhorou a degradação da RhB após 5 h de ensaio.

Atendendo a que a reação de degradação ocorre num sistema fechado (sem aeração), é de se esperar que os radicais superóxidos não tenham uma participação significativa na degradação da RhB, sendo, portanto, as lacunas as principais responsáveis pelo mecanismo fotocatalítico. Tendo por base esta suposição (plausível) assim como os resultados anteriormente discutidos, propõe-se o seguinte mecanismo para a degradação fotocatalítica da RhB, promovida pelos têxteis revestidos com os fotocatalisadores sintetizados: (i) pares elétron/lacuna são criados pela radiação UV e visível; (ii) as lacunas podem ser transferidas para a água produzindo radicais hidroxilos; (iii) as moléculas de RhB podem transferir elétrões para a BC do semiconductor através da absorção de luz visível com comprimento de onda de 553 nm e (iv) os centros ácidos presentes no zeólito HY contribuem para a degradação dos produtos intermediários formados.

- Viabilidade celular

A fim de avaliar o efeito citotóxico das soluções de RhB antes e após o tratamento fotocatalítico com os têxteis funcionalizados com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{ nano}$, $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$, utilizou-se como modelo as células da pele humana (queratinócitos, NCTC 2455). A Fig. 51 mostra uma diminuição da viabilidade celular com o aumento da concentração de RhB para todos os tratamentos. Contudo, este efeito foi mais pronunciado ao fim do período de 48 h de exposição, sobretudo para as soluções tratadas com os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$. De uma maneira geral, para uma mesma concentração da solução aquosa de RhB e mesmo tempo de incubação, a viabilidade celular aferida referente às soluções submetidas ao tratamento fotocatalítico com os têxteis funcionalizados com os compósitos $\text{TiO}_2\text{ nano}$, $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{ nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$ apresentou valores similares àquela referente ao tratamento com a solução original de RhB.

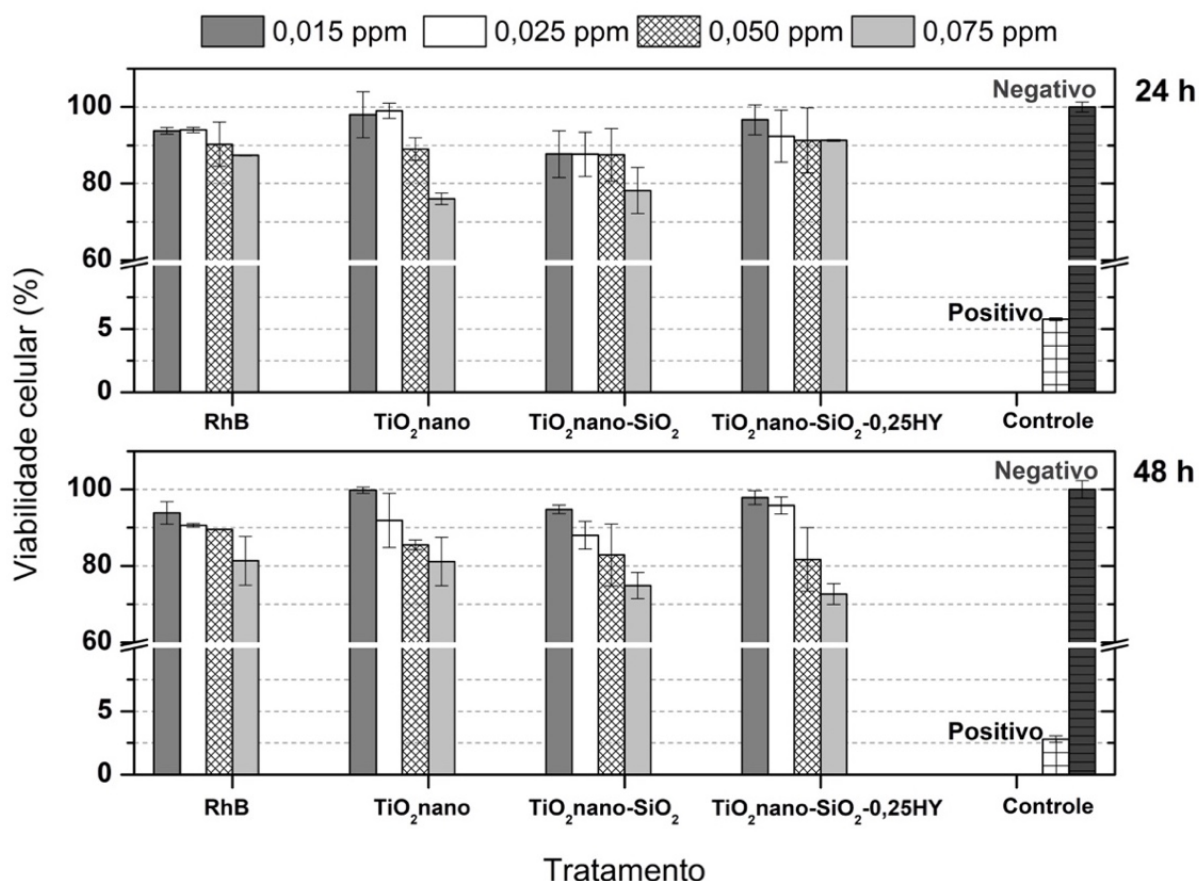


Fig. 51: Viabilidade celular em queratinócitos da pele humana (NCTC 2544) avaliada com ensaios de MTT, após 24 h e 48 h de incubação em meio contendo quatro concentrações de RhB (0,015, 0,025, 0,050 e 0,075 ppm) em solução não tratada e tratada com substratos têxteis revestidos com diferentes fotocatalisadores. As células incubadas em meio de cultura foram usadas como controle negativo e aquelas que foram incubadas com 30% de DMSO serviram de controle positivo de citotoxicidade.

4.3.3. Conclusões referentes ao artigo III

Nanocompósitos fotocatalíticos à base de nanopartículas de TiO₂ dopadas com azoto, sílica e zeólito HY foram sintetizados e impregnados em algodão têxtil. O corante RhB em solução aquosa (5 ppm) foi utilizado como poluente modelo e, de acordo com os resultados discutidos ao longo desta secção, podem-se enunciar as seguintes principais conclusões.

- A difração por raios-X e a espectroscopia no infravermelho mostraram que a estrutura do zeólito não foi alterada pela síntese dos nanocompósitos.
- A análise dos espectros de refletância difusa sugerem que o TiO₂ sofreu um processo de dopagem.

- As micrografias e as análises de energia dispersiva de raios-X revelaram que as nanopartículas encontram-se sobre a superfície externa do zeólito HY, sugerindo que o SiO_2 funciona como um tipo de ligante entre estes dois materiais.
- As amostras funcionalizadas com os fotocatalisadores TiO_2 nano, TiO_2 nano- SiO_2 , TiO_2 nano- SiO_2 -0,12HY e TiO_2 nano- SiO_2 -0,25HY apresentaram rendimentos fotocatalíticos idênticos no que concerne à descoloração da solução de RhB após 5 h de irradiação. Entretanto, a presença do zeólito HY favoreceu a degradação dos produtos intermediários da molécula de RhB.
- O tratamento fotocatalítico com as amostras TiO_2 nano, TiO_2 nano- SiO_2 , TiO_2 nano- SiO_2 -0,25HY conduziu à formação de espécies que não apresentaram um efeito citotóxico (para as células testadas) muito maior do que o registrado para a solução original de RhB, considerando as mesmas concentrações e tempos de incubação.

Capítulo 5 – Considerações finais e trabalhos paralelos/futuros

- Considerações finais

No âmbito do desenvolvimento desta tese, procurou-se obter substratos têxteis revestidos com fotocatalisadores à base de dióxido de titânio e, entre os resultados obtidos, é possível realçar os seguintes aspectos:

(i) desenvolveu-se um novo procedimento experimental visando a funcionalização de algodão têxtil com OGR e nanopartículas de TiO_2 , as quais apresentaram um excelente grau de fixação sobre as fibras têxteis previamente revestidas com o OGR – após ter decorrido 2 h de irradiação de luz (similar à luz solar), a eficiência fotocatalítica referente à fotodegradação de uma solução aquosa de RhB apresentou um ligeiro aumento com o número crescente de deposições (1, 2 e 3) de OGR sobre os têxteis – a combinação do OGR com o TiO_2 aumentou significativamente a eficiência fotocatalítica das amostras, alcançando para o caso da amostra CO-3OGR-1TiO₂ (secção 4.1) o valor aproximado de 90% e 80% antes e após a realização do processo de lavagem a quente, respetivamente.;

(ii) verificou-se existir uma temperatura de calcinação que promove a formação de TiO_2 na fase anatase e que simultaneamente não prejudica as propriedades texturais dos compósitos produzidos à base de TiO_2 , SiO_2 e do zeólito HY – constatou-se que na presença dos têxteis de algodão revestidos com os fotocatalisadores ST-400 e STH-400, os quais apresentaram as menores concentrações residuais do poluente alvo (ou seja, C/C_0 igual a 6% e 14% após 2 h de irradiação, respetivamente), as moléculas de RhB (poluente alvo) perderam os seus grupos etilo e também sofreram uma degradação pronunciada da sua estrutura (secção 4.2);

(iii) existem situações em que o zeólito HY combinado com as nanopartículas de TiO_2 e com o SiO_2 podem melhorar o desempenho de têxteis autolimpantes – observou-se que até ao final das primeiras 3h de tratamento fotocatalítico, promovido pelos têxteis de algodão revestidos, a descoloração sofrida pelas soluções aquosas de RhB foi praticamente a mesma não obstante o revestimento dos têxteis consistir na utilização de diferentes fotocatalisadores, ou seja, os compósitos TiO_2nano , $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2\text{-0,12HY}$ e $\text{TiO}_2\text{nano-SiO}_2\text{-0,25HY}$; no entanto, a presença do zeólito HY promoveu a degradação dos compostos intermédios oriundos do processo de N-de-etilação da RhB. Com efeito, os ensaios de viabilidade celular mostraram que as soluções aquosas de RhB tratadas com os diferentes fotocatalisadores apresentaram um efeito citotóxico para as células da pele humana (queratinócitos) não muito diferente ao obtido para a original solução aquosa de RhB. (secção 4.3).

- Trabalhos paralelos

No decorrer das atividades realizadas no âmbito do período da minha estadia nos Departamentos de Física e Química da Universidade do Minho, tive o privilégio de conhecer o amigo brasileiro Iran Gomes da Rocha Segundo, orientado pela Professora Elisabete Freitas do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho e pelo Professor Joaquim Carneiro do Departamento de Física da mesma universidade, com os quais tenho colaborado em diversos estudos relacionados com a funcionalização de misturas asfálticas com propriedades fotocatalíticas. O trabalho desenvolvido já produziu um conjunto importante de resultados que foram publicados em prestigiadas revistas científicas internacionais, tais como as que se mostram na

Fig. 52.

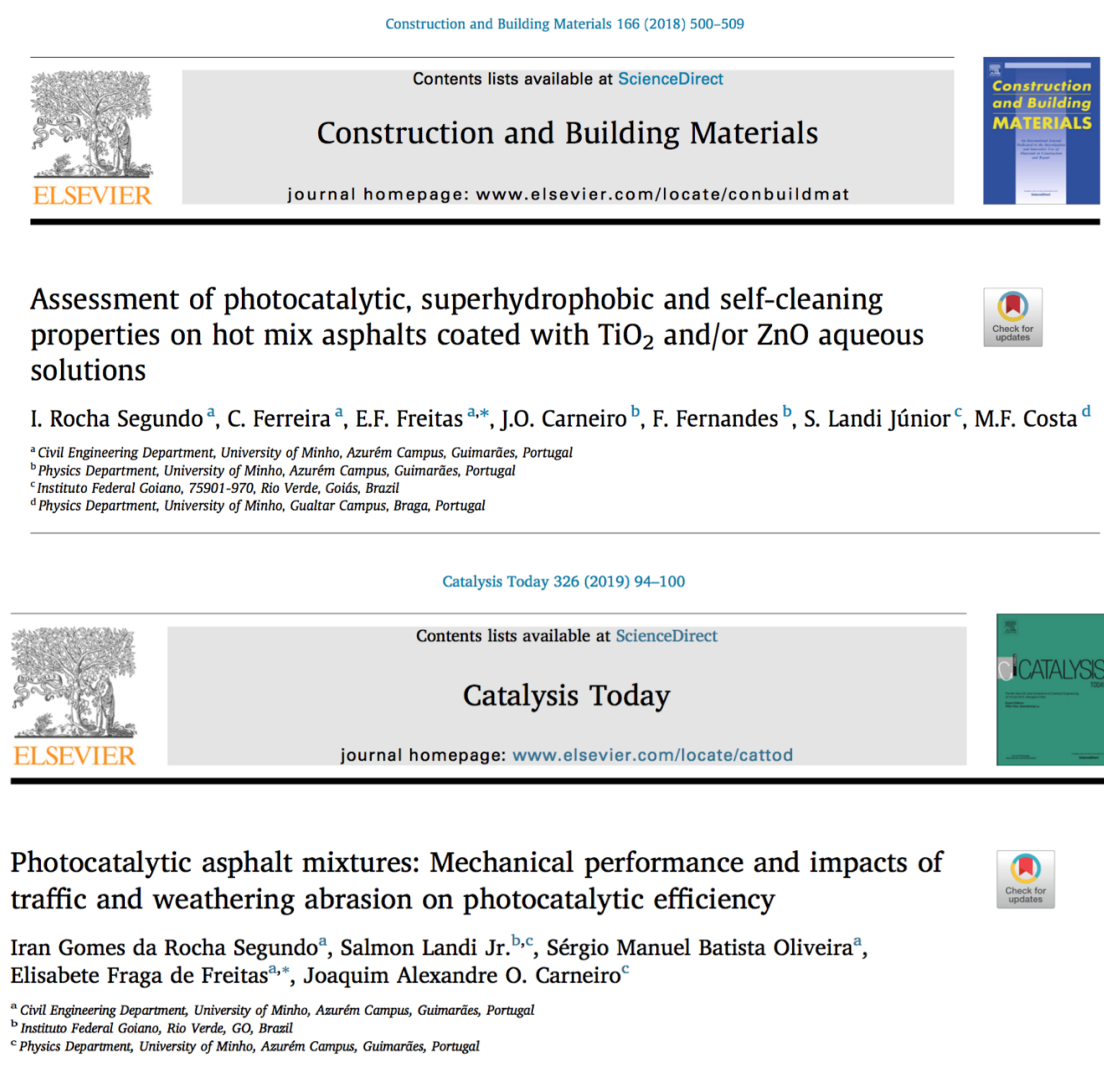


Fig. 52: Trabalhos publicados em colaboração com os pesquisadores do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

Além disso, tive ainda a satisfação em colaborar com a realização de trabalhos experimentais no âmbito do desenvolvimento da tese de Mestrado do estudante Davide Silva, o qual também foi orientado pelo Professor Joaquim Carneiro. Nestes estudos, realizou-se a funcionalização de diferentes tipos de substratos têxteis com a capacidade de promover a degradação fotocatalítica de petróleo bruto sob irradiação de luz similar à luz solar. Estes trabalhos culminaram com uma menção honrosa atribuída pelo colégio de engenharia de materiais da ordem dos engenheiros de Portugal.

- Trabalhos futuros

Com o intuito de prosseguir com as atividades desenvolvidas, pretende-se que sejam realizados trabalhos adicionais relacionados com a funcionalização de substratos têxteis com materiais fotocatalíticos, realçando-se alguns aspetos que se enunciam em seguida.

i) Por melhor que se consiga alcançar uma boa adesão do material fotocatalisador impregnado sobre os substratos têxteis, é provável que ao longo do tempo ocorram algumas perdas do fotocatalisador e que, terá manifestamente um impacto negativo no que concerne à eficácia do tratamento realizado sobre o efluente a ser considerado. Deste modo, a eventual utilização de materiais magnéticos na síntese dos compósitos pode constituir uma alternativa interessante, já que a captura dos materiais que eventualmente se desprendam dos têxteis poderia ser efectuada através da simples utilização de eletroímãs [102–105].

ii) Atualmente, no âmbito da temática adstrita à fotocatalise, a publicação de trabalhos em revistas muito reconhecidas e prestigiadas impõe que seja realizada uma caracterização rigorosa dos compósitos sintetizados. Desta forma, a microscopia eletrónica de transmissão e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X têm sido as técnicas mais utilizadas para a consecução deste propósito e, neste contexto, devem ser tidas em consideração no desenvolvimento dos próximos trabalhos [106,107].

iii) Acresce ainda referir que existem espécies que “capturam” especificamente os eletrões ou as lacunas fotogeradas no material semiconductor, ou ainda que inibem a acção de determinados radicais livres. Essas espécies, que em inglês se denominam por “*scavengers*”, fornecem informações importantes acerca do mecanismo de degradação do poluente em estudo [76]. Neste sentido, a utilização destas espécies nos ensaios de fotodegradação optimizaria o trabalho desenvolvido e por conseguinte, importa ser futuramente investigado.

iv) Por último, nas dependências do Laboratório de Sementes do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, instituição na qual ocupo o cargo de professor efetivo desde 2009, pretende-se que sejam realizados ensaios complementares acerca da toxicidade de soluções aquosas submetidas a ensaios

fotocatalíticos, visando especificamente estudar a influência destas soluções tratadas sobre a taxa de germinação e o crescimento da raiz em sementes de alface [76].

Bibliografía

- [1] WHO and Unicef, *Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report* (2000).
- [2] WHO/UNICEF, *World Heal. Organ.* 90 (2015).
- [3] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Catal. Today* **147**, 1 (2009).
- [4] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, *Water Res.* **44**, 2997 (2010).
- [5] EU, *Communities* **2002**, 201 (2002).
- [6] A. M. Lotito, M. De Sanctis, C. Di Iaconi, and G. Bergna, *Water Res.* **54**, 337 (2014).
- [7] J. Meeting, O. F. The, C. Committee, T. H. E. Working, and P. On, 1 (2012).
- [8] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, and W. Delée, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74**, 1009 (1999).
- [9] S. B. Khan, M. Hou, S. Shuang, and Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **400**, 184 (2017).
- [10] F. Harrelkas, A. Paulo, M. M. Alves, L. El Khadir, O. Zahraa, M. N. Pons, and F. P. van der Zee, *Chemosphere* **72**, 1816 (2008).
- [11] I. Arslan-Alaton, B. H. Gursoy, and J. E. Schmidt, *Dye. Pigment.* **78**, 117 (2008).
- [12] K. Zhao, L. Feng, H. Lin, Y. Fu, B. Lin, W. Cui, S. Li, and J. Wei, *Catal. Today* **236**, 127 (2014).
- [13] P. Mohammadyari and A. Nezamzadeh-Ejhieh, *RSC Adv.* **5**, 75300 (2015).
- [14] D. Shahidi, R. Roy, and A. Azzouz, *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 277 (2015).
- [15] A. B. Baranda, O. Fundazuri, and I. Martínez De Marañón, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **286**, 29 (2014).
- [16] M. Antonopoulou and I. Konstantinou, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **294**, 110 (2014).
- [17] K. Guesh, Á. Mayoral, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, and I. Díaz, *Microporous Mesoporous Mater.* **225**, 88 (2016).
- [18] Y. He, N. B. Sutton, H. H. H. Rijnaarts, and A. A. M. Langenhoff, *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 132 (2016).

- [19] W. Wang, G. Huang, J. C. Yu, and P. K. Wong, *J. Environ. Sci. (China)* **34**, 232 (2015).
- [20] R. Zouzelka and J. Rathousky, *Appl. Catal. B Environ.* **217**, 466 (2017).
- [21] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **114**, 9919 (2014).
- [22] J. O. Carneiro, A. P. Samantilleke, P. Parpot, F. Fernandes, M. Pastor, A. Correia, E. A. Luís, A. A. C. Barros, and V. Teixeira, *J. Nanomater.* **2016**, 1 (2016).
- [23] V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, P. Ciambelli, and J. A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.* **188**, 134 (2016).
- [24] S. Murcia López, M. C. Hidalgo, J. a. Navío, and G. Colón, *J. Hazard. Mater.* **185**, 1425 (2011).
- [25] Y. Fan, G. Chen, D. Li, Y. Luo, N. Lock, A. P. Jensen, A. Mamakhel, J. Mi, S. B. Iversen, Q. Meng, and B. B. Iversen, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1 (2012).
- [26] F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, and R. Naidu, *Appl. Catal. A Gen.* **359**, 25 (2009).
- [27] L. Zang, **42**, 308 (2008).
- [28] I. Levchuk, M. Sillanpää, C. Guillard, D. Gregori, D. Chateau, and S. Parola, *Appl. Surf. Sci.* **383**, 367 (2016).
- [29] Q. Sun, X. Hu, S. Zheng, Z. Sun, S. Liu, and H. Li, *Powder Technol.* **274**, 88 (2015).
- [30] P. A. Carneiro, R. F. P. Nogueira, and M. V. B. Zanoni, *Dye. Pigment.* **74**, 127 (2006).
- [31] M. V. B. Zanoni and P. A. Carneiro, *Ciência Hoje* **29**, 61 (2001).
- [32] C. C. I. Guaratini and V. B. Zanoni, *Quim. Nova* **23**, 71 (1999).
- [33] Sukriti, J. Sharma, A. S. Chadha, V. Pruthi, P. Anand, J. Bhatia, and B. S. Kaith, *J. Environ. Manage.* **190**, 176 (2017).
- [34] D. Kalpana, N. Velmurugan, J. H. Shim, B. T. Oh, K. Senthil, and Y. S. Lee, *J. Environ. Manage.* **111**, 142 (2012).
- [35] J. O. Carneiro, S. Azevedo, F. Fernandes, E. Freitas, M. Pereira, C. J. Tavares, S. Lanceros-Méndez, and V. Teixeira, *J. Mater. Sci.* **49**, 7476 (2014).

- [36] V. M. Correia, T. Stephenson, and S. J. Judd, *Environ. Technol.* **15**, 917 (1994).
- [37] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 1 (2008).
- [38] R. Andreozzi, *Catal. Today* **53**, 51 (1999).
- [39] H. Jia, W. He, W. G. Wamer, X. Han, B. Zhang, S. Zhang, Z. Zheng, Y. Xiang, and J.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C* **118**, 21447 (2014).
- [40] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, G. Madzivire, and L. F. Petrik, *Water. Air. Soil Pollut.* **225**, (2014).
- [41] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [42] S. G. Kumar and L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13211 (2011).
- [43] N. Serpone and a. V. Emeline, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 673 (2012).
- [44] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [45] A. Fujishima, T. Rao, and D. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **1**, 1 (2000).
- [46] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 130226090752004 (2013).
- [47] Y. Nosaka and A. Nosaka, *ACS Energy Lett.* **1**, 356 (2016).
- [48] W. Kim, T. Tachikawa, G. Moon, T. Majima, and W. Choi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **14036** (2014).
- [49] M. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2**, 1231 (2009).
- [50] A. F. Khan, M. Mehmood, S. K. Durrani, M. L. Ali, and N. a. Rahim, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **29**, 161 (2014).
- [51] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, *ACS Nano* **4**, 380 (2010).
- [52] H. Bai, C. Li, and G. Shi, *Adv. Mater.* **23**, 1089 (2011).
- [53] J. L. Figueiredo, M. Fernando, and R. Pereira, *Catal. Today* **150**, 2 (n.d.).
- [54] F. Wang and K. Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **345**, 101 (2011).
- [55] N. R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, L. Sana, and M. Ahmed, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 659 (2013).
- [56] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P.

- Falaras, and A. M. T. Silva, *Appl. Catal. B Environ.* **123–124**, 241 (2012).
- [57] M. Faraldos and A. Bahamonde, *Catal. Today* **285**, 13 (2017).
- [58] S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, and A. M. T. Silva, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 3676 (2012).
- [59] Y. Zhang and C. Pan, *J. Mater. Sci.* **46**, 2622 (2011).
- [60] A. Guimarães De Oliveira, J. P. Nascimento, H. De Fátima Gorgulho, P. B. Martelli, C. A. Furtado, and J. L. Figueiredo, *J. Alloys Compd.* **654**, 514 (2016).
- [61] O. Akhavan and E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20214 (2009).
- [62] Y. Haldorai, A. Rengaraj, C. H. Kwak, Y. S. Huh, and Y. K. Han, *Synth. Met.* **198**, 10 (2014).
- [63] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, and H. Dai, *Nano Res.* **3**, 701 (2010).
- [64] Y. Wang, Z. Mo, P. Zhang, C. Zhang, L. Han, R. Guo, H. Gou, X. Wei, and R. Hu, *Mater. Des.* **99**, 378 (2016).
- [65] Y. Zhang, Z. Zhou, T. Chen, H. Wang, and W. Lu, *J. Environ. Sci. (China)* **26**, 2114 (2014).
- [66] A. C. Lopes, M. P. Silva, R. Gonçalves, M. F. R. Pereira, G. Botelho, M. Fonseca, S. Lanceros-mendez, and I. C. Neves, *J. Phys. Chem. C* **114**, 14446 (2010).
- [67] I. Kuzniarska-Biernacka, P. Parpot, C. Oliveira, A. R. Silva, M. J. Alves, A. M. Fonseca, and I. C. Neves, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19042 (2014).
- [68] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **131**, 175 (2000).
- [69] J. Esmaili-Hafshejani and A. Nezamzadeh-Ejehieh, *J. Hazard. Mater.* **316**, 194 (2016).
- [70] K. Guesh, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, and I. Díaz, *Appl. Surf. Sci.* **378**, 473 (2016).
- [71] K. Guesh, Á. Mayoral, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, and I. Díaz, *Microporous Mesoporous Mater.* **225**, 88 (2016).
- [72] M. Khatamian, S. Hashemian, A. Yavari, and M. Saket, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **177**, 1623 (2012).
- [73] C. T. Chang, J. J. Wang, T. Ouyang, Q. Zhang, and Y. H. Jing, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **196**, 53 (2015).

- [74] A. Nezamzadeh-Ejhieh and M. Bahrami, *Desalin. Water Treat.* **55**, 1096 (2015).
- [75] R. Nagarjuna, S. Roy, and R. Ganesan, *Microporous Mesoporous Mater.* **211**, 1 (2015).
- [76] W. Zhou and Z. L. Wang, editors, *Scanning Microscopy for Nanotechnology : Techniques and Applications* (Springer New York LLC, New York, 2007).
- [77] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2010).
- [78] J. A. Kaduk and J. Faber, *Rigaku J.* **12**, 14 (1995).
- [79] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice-Hall, Englewood Cliff, 2001).
- [80] D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *FUNDAMENTALS OF ANALYTICAL CHEMISTRY*, 9th ed. (Thomson Brooks/Cole, Florence, KY, 2013).
- [81] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York and London, 1972).
- [82] D. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 6th ed. (W. H. Freeman, New York, n.d.).
- [83] E. M. FLANIGEN, H. KHATAMI, and H. A. SZYMANSKI, 201 (1974).
- [84] W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, 3rd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2006).
- [85] T. N. Blanton and D. Majumdar, *Powder Diffr.* **27**, 104 (2012).
- [86] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, *Carbon N. Y.* **45**, 1686 (2007).
- [87] L. Ma, X. Shen, Z. Ji, S. Wang, H. Zhou, and G. Zhu, *Electrochim. Acta* **146**, 525 (2014).
- [88] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 10694 (2011).
- [89] R. Díaz, S. Macías, and E. Cázares, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **35**, 13 (2005).
- [90] T. Kuzniatsova, Y. Kim, K. Shqau, P. K. Dutta, and H. Verweij, *Microporous Mesoporous Mater.* **103**, 102 (2007).
- [91] B. Xu, J. Ding, L. Feng, Y. Ding, F. Ge, and Z. Cai, *Surf. Coatings Technol.* **262**, 70 (2015).
- [92] E. Pakdel and W. A. Daoud, *J. Colloid Interface Sci.* **401**, 1 (2013).

- [93] L. Vafayi and S. Gharibe, **5**, 365 (2015).
- [94] V. Džimbeg-malčić, Ž. Barbarić-mikočević, and K. Itrić, *Tech. Gaz.* **18**, 117 (2011).
- [95] T. Dong, P. Wang, and P. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 20607 (2018).
- [96] K. Wang, X. Xu, L. Lu, A. Li, X. Han, Y. Wu, J. Miao, and Y. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **715**, 129 (2019).
- [97] S. B. Atla, W.-R. Lin, T.-C. Chien, M.-J. Tseng, J.-C. Shu, C.-C. Chen, and C.-Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **216**, 380 (2018).
- [98] A. Kumar, A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, F. J. Stadler, A. A. Ghfar, P. Dhiman, and R. V. Saini, *J. Clean. Prod.* **165**, 431 (2017).
- [99] S. Wang, C.-Y. Huang, L. Pan, Y. Chen, X. Zhang, Fazal-e-Aleem, and J.-J. Zou, *Catal. Today* (2018).
- [100] C. Zhou, C. Lai, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, L. Hu, W. Xiong, M. Chen, J. Wang, Y. Yang, and L. Jiang, *Appl. Catal. B Environ.* **238**, 6 (2018).
- [101] T. H. Huy, D. P. Bui, F. Kang, Y.-F. Wang, S.-H. Liu, C. M. Thi, S.-J. You, G.-M. Chang, and V. V. Pham, *Chemosphere* **215**, 323 (2019).
- [102] J. Lu, J. Sun, X. Chen, S. Tian, D. Chen, C. He, and Y. Xiong, *Chem. Eng. J.* **358**, 48 (2019).
- [103] R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D. W. Bahnemann, and J. H. Pan, *Catal. Today* (2018).
- [104] W. Peng, Y. Lin, Z. Wan, H. Ji, W. Ma, and J. Zhao, *Catal. Today* (2018).
- [105] F. Meng, Y. Liu, J. Wang, X. Tan, H. Sun, S. Liu, and S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **532**, 321 (2018).
- [106] S.-M. Lee, R. Radhakrishnan, S.-M. Kang, J.-H. Kim, I.-Y. Lee, B.-K. Moon, B.-W. Yoon, and I.-J. Lee, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **122**, 230 (2015).
- [107] M. D. Gerber, T. Lucia, L. Correa, J. E. P. Neto, and É. K. Correa, *Sci. Total Environ.* **592**, 86 (2017).