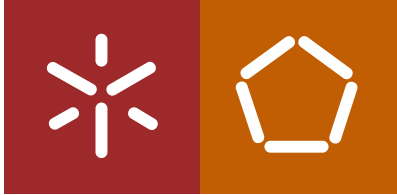




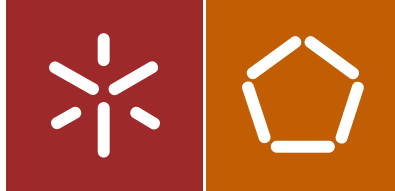
Desenvolvimento de microcápsulas ativadas por radiação solar para aplicação em painéis cerâmicos exteriores.

António David Martins Ribeiro

Universidade do Minho
Escola de Engenharia



revigres®



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

António David Martins Ribeiro

Desenvolvimento de microcápsulas ativadas
por radiação solar para aplicação em painéis
cerâmicos exteriores.

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

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Carlos Tavares
Engenheiro Pedro S. Marcos

Declaração

Nome: António David Martins Ribeiro

Endereço eletrónico: david.ribeiro@live.com.pt

Telemóvel: 918205825

Número do cartão de cidadão: 14166276

Título da dissertação: **Desenvolvimento de microcápsulas ativadas por radiação solar para aplicação em painéis cerâmicos exteriores**

Orientadores: Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

Engenheiro Pedro S. Marcos

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

Declaro sob compromisso de honra que a dissertação/trabalho de projeto agora entregue corresponde à que foi aprovada pelo júri constituído pela Universidade do Minho. Concordo que a minha dissertação/trabalho de projeto seja colocada no repositório da Universidade do Minho com o seguinte estatuto:

1. Disponibilidade imediata do trabalho para o acesso Universal.

Universidade do Minho, Guimarães;

Assinatura:

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que tornaram este projeto possível. Em primeiro lugar gostaria expressar o meu agradecimento ao meu orientador, professor Carlos Tavares, que de várias maneiras me ofereceu apoio, orientação, amizade, e esclarecimento de dúvidas necessários ao longo do trabalho, pois sem ele este projeto não teria sido possível. Os meus especiais agradecimentos também aos investigadores Juliana Marques e Filipe Correia, por me terem acolhido e dado a conhecer o Departamento de Física da Universidade do Minho. O seu apoio e amizade foram indispensáveis no desenvolvimento deste projeto. Gostaria também de agradecer a todo o *staff* da Universidade do Minho, da Universidade do Porto e do Instituto de Higiene e Medicina Tropical que de maneira direta ou indireta ajudaram no desenvolvimento desta tese, bem como à empresa Revigrés por ter tornado este projeto possível.

Gostaria também de agradecer aos meus amigos mais próximos e à minha família por todo o apoio, amizade e dileção que me deram ao longo da vida. Por último, mas não menos importante, os meus especiais agradecimentos aos meus padrinhos que tornaram, nas horas mais difíceis, todo o meu percurso académico possível, bem como aos meus pais e irmãos por todo o seu amor e dedicação, e me tornarem na pessoa que hoje sou.

Resumo

O desenvolvimento de microcápsulas poliméricas tem vindo a crescer nos últimos anos, e as suas aplicações são cada vez mais variadas. Neste projeto pretende-se desenvolver microcápsulas poliméricas com repelente de mosquitos no seu interior, que será libertado sob radiação solar através de reações fotocatalíticas promovidas por nanopartículas de dióxido de titânio à superfície das microcápsulas. Pretende-se ainda alargar o leque de aplicações desta tecnologia, aplicando a mesma a painéis cerâmicos da empresa Revigrés.

O trabalho foi dividido em três partes, começando pela síntese das microcápsulas poliméricas contendo óleo de citronela com propriedades repelentes de mosquitos, seguida da produção das nanopartículas com propriedades fotocatalíticas e por fim a aplicação do produto no cerâmico e sua caracterização.

Numa fase inicial do projeto foram sintetizadas microcápsulas de poliamida, que já tinham sido produzidas anteriormente na Universidade do Minho. No entanto, os resultados mostraram que este tipo de polímero não conferia resistência mecânica suficiente para a aplicação pretendida. Com base nestes testes preliminares realizaram-se ensaios utilizando outros polímeros para a parede das microcápsulas, na tentativa de obter um produto com melhores propriedades mecânicas. Foram sintetizadas microcápsulas de ureia-formaldeído e melanina-ureia-formaldeído, utilizando vários parâmetros durante o processo de síntese, sem resultados satisfatórios. Por fim, após diversos estudos, foi possível produzir microcápsulas com parede de poliuretano que apresentaram excelentes propriedades mecânicas. Para a caracterização das microcápsulas foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

A segunda fase do projeto incidiu na produção e caracterização de materiais fotocatalíticos, nomeadamente nanopartículas de dióxido de titânio. O método utilizado foi a síntese por sol-gel seguida de um tratamento hidrotérmico. Foram produzidas seis amostras, dopadas e não dopadas com azoto utilizando diferentes pH durante a produção das mesmas. Para aferir a capacidade fotocatalítica das nanopartículas, foram realizados ensaios de degradação do corante azul-de-metileno e ensaios de fluorescência para quantificar a produção de radicais livres, resultantes do processo de fotocatalise. Realizaram-se também ensaios de refletância para determinar a energia de hiato do dióxido de titânio, bem como ensaios BET para determinar a área de superfície específica e ainda ensaios de difração de raios-X para analisar cristalograficamente as amostras.

Procedeu-se à funcionalização das microcápsulas com as nanopartículas e à sua análise. As microcápsulas finais foram submetidas a ensaios de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) para determinar se efetivamente ocorria libertação do óleo de citronela, utilizado como agente de repelência. Foram comparados os resultados entre cápsulas sem e com nanopartículas, bem como cápsulas sem e com nanopartículas submetidas a radiação UV. Os resultados mostraram que microcápsulas funcionalizadas com as nanopartículas de dióxido de titânio e submetidas à radiação obtiveram uma maior eficiência de libertação de repelente do que as outras amostras.

Na fase seguinte deste projeto, as microcápsulas foram depositadas no cerâmico. De notar que o cerâmico funcionalizado com as microcápsulas não liberta repelente por um tempo ilimitado, pelo que se tinha como objetivo encontrar um método de deposição simples, que permita a posterior aplicação periódica pelo utilizador final. Assim, foi utilizada uma pistola de ar comprimido capaz de dispersar as cápsulas no painel. De modo a pulverizar as mesmas no cerâmico foi necessário dispersá-las numa solução com um ligante de modo a garantir que as mesmas se ligavam ao cerâmico. Utilizaram-se dois tipos de ligantes encontrados no mercado, o Baypret® USV e Baypret® PU, dissolvidos a várias concentrações em água e álcool. Concluiu-se que a melhor solução foi a Baypret® USV a 20% de concentração, pois obteve uma melhor dispersão das cápsulas e o melhor aspeto final.

Por fim, as cápsulas foram testadas em mosquitos vivos, no Instituto de Higiene e Medicina Tropical em Lisboa. Foi testada a capacidade repelente das cápsulas, bem como a sua capacidade dissuasora de oviposição. Estes testes permitiram concluir que as microcápsulas têm um efeito repelente e capacidade dissuasora de oviposição nos mosquitos, mostrando que as mesmas são efetivamente capazes de libertar o conteúdo no seu interior.

Abstract

The development of polymeric microcapsules has grown in the past few years, with more and more applications. In this project we intend to develop polymeric microcapsules with insecticide, which will be released through photocatalytic reactions promoted by titanium dioxide nanoparticles present in the surface of the capsules. Also, we intend to broaden the number of applications for this technology, applying it to ceramic panels produced by Revigrés.

The following work was divided in three parts, being the first the development of microcapsules with citronella oil, a common insecticide in their interior, followed by the production of the nanoparticles, and ending in the final applications of the product in the ceramic.

In the first phase of the project polyamide microcapsules were produced, since this type of capsules was already being investigated in the University of Minho and the production parameters were already well known. The results were not as expected due to the low mechanical resistance of these capsules, which would cause them to collapse when applied to the ceramic. So, other types of capsules were produced using different polymers, such as urea-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde with no satisfactory results. After several weeks of studies and uses of different polymers, polyurethane capsules were produced with enough mechanical strength to be used in the ceramics. Optical and scanning electron microscopy were used to characterize the capsules.

The second phase was focused in the production and characterization of the titanium dioxide nanoparticles. These were produced using sol-gel method, followed by hydrothermal treatment. Six samples were produced, three of which were doped with nitrogen, using different pH values during the production. To evaluate the nanoparticles photocatalytic ability, photocatalytic degradation of methylene blue aqueous suspension and 7-hydroxycoumarin fluorescence test took place. Also, reflectance tests were made to evaluate the gap energy of titanium dioxide, as well as BET to assess the specific surface area and X-ray diffraction to analyse the crystallography of the samples.

The next step was to functionalise the capsules with the nanoparticles and analyse them. The capsules were submitted to gas-chromatography coupled with mass-spectroscopy to determine if there was release of the insecticide to the environment. Four samples were studied: (i) simple microcapsules, (ii) microcapsules submitted to ultraviolet radiation, (iii) microcapsules

functionalised with the nanoparticles and (iv) microcapsules functionalised with the nanoparticles and submitted to ultraviolet radiation. The results were promising, since the functionalised capsules submitted to radiation showed a great improvement in the quantity of released product.

In the last stage of this project the ceramic plates were coated with the capsules. Note that the microcapsules coating doesn't realise insecticide through an unlimited time, and an occasional coating must be done by the final user. So, the coating process should be simple and anyone should be able to do it. As such, the chosen process was done using a compressed air gun. This process is very simple, cheap and fast. Two types of binders were used to assure the binding of the capsules to the wall. Baypret® USV and Baypret® PU dissolved in different concentrations in water and alcohol were used. The best solution, was 20% Baypret® USV dissolved in alcohol, as it had the best dispersion and final look.

Lastly, the microcapsules were tested in mosquitos, at Tropical Hygiene and Medicine Institute in Lisbon. Their repellent and oviposition dissuasion effects were tested. It was concluded that, the capsules have a repellent effect as well as an oviposition distortion effect, showing that there are, in fact, capable of release the product inside.

Símbolos e abreviaturas

2-PrOH - 2-propanol

ASE - Área De Superfície Específica

BC - Banda De Condução

BFI – Índice de redução de refeição sanguínea

BD - Butanodiol

BET- Análise Brunauer–Emmett–Teller

BV - Banda de Valência

CB - Clorobenzeno

CdS - Sulfeto de Cádmio

COCl - Dicloreto de ácido sebácico

CPTP – Condições padrão de temperatura e pressão

DETA - Dietilenotriamina

EDA - Etilenodiamina

eV - Eletrão-volt

Fe₂O₃ - Óxido de Ferro

GC-MS - Gas chromatography–mass spectrometry (Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massa)

H⁺ - Protão

h⁺ - lacuna

HLB - Hydrophilic-lipophilic Balance (Equilíbrio Hidrofílico-lipofílico)

hν – Energia do fóton

ICDD - International Centre for Diffraction Data

IpTi - Isopropóxido De Titânio

IRE – Índice de repelência

keV - 10^3 elétron-volt

K-M - Kubelka Munk

MEV- Microscópio Eletrónico de Varrimento

$O_2 \bullet^-$ - Radical Oxigénio

$\bullet OH$ - Radical Hidroxilo

$^1O_2$ - Oxigénio Singlete

SDS - Dodecil Sulfato De Sódio

TiO₂ - Dióxido de Titânio

UV - Radiação Ultravioleta

ZnO - Óxido de Zinco

ZnS - Sulfeto de Zinco

Índice

Declaração	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Símbolos e abreviaturas	ix
Índice.....	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de tabelas	xvi
1. Introdução	19
2. Estado da arte.....	21
2.1. Microencapsulação.....	21
2.1.1. Porquê do uso desta tecnologia	21
2.1.2. Vantagens da microencapsulação	21
2.1.3. Aplicações	22
2.1.4. Classificação das microcápsulas	23
2.1.5. Emulsões	24
2.1.6. Técnicas de microencapsulação.....	25
2.1.7. Métodos de libertação do agente ativo.....	32
2.2. Fotocatálise.....	34
2.2.1. Materiais semicondutores	34
2.2.2. Fotocatálise heterogénea	36
2.2.3. Fatores que afetam a eficiência das reações fotocatalíticas.....	39
2.2.4. Melhorar a eficiência fotocatalítica de um semicondutor	40
2.3. Dióxido de titânio (TiO ₂)	41

2.3.1.	Vantagens do TiO_2	41
2.3.2.	Propriedades do dióxido de titânio.....	41
2.3.3.	Aplicações.....	42
2.3.4.	Melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2	42
2.4.	Métodos de caracterização.....	44
2.4.1.	Microscopia eletrônica de varrimento.....	44
2.4.2.	Teoria Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	45
2.4.3.	Cálculo da energia de hiato (gap).....	47
2.4.4.	Difração de raios-X.....	48
2.4.5.	Fluorescência da cumarina.....	50
2.4.6.	Tratamento térmico.....	51
2.4.7.	Cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS).....	52
3.	Procedimento experimental.....	55
3.1.	Síntese.....	55
3.1.1.	Nanopartículas de TiO_2	55
3.1.2.	Microcápsulas poliméricas.....	56
3.2.	Ensaio de caracterização.....	61
3.2.1.	Caracterização das nanopartículas.....	61
3.2.2.	Caracterização das microcápsulas.....	70
3.2.3.	Caracterização das microcápsulas com nanopartículas.....	71
3.2.4.	Caracterização do produto final.....	73
4.	Resultados experimentais.....	75
4.1.	Caracterização das nanopartículas.....	75
4.2.	Caracterização das microcápsulas.....	90
4.3.	Caracterização das microcápsulas com nanopartículas.....	93
5.	Deposição no cerâmico.....	97

5.1. Deposição	97
5.2. Caracterização do produto final	99
5.2.1. Caracterização visual	99
5.2.2. Caracterização da eficiência (Testes in-vitro).....	99
6. Conclusão final	101
Bibliografia	103
Anexos	111
Anexo 1.....	112
Anexo 2.....	115
Anexo 3.....	118
Anexo 4.....	121
Anexo 5.....	124
Anexo 6.....	126
Amostras 20%	126
Amostras 50%	128

Índice de Figuras

Figura 1- Esquematização de uma microcápsula[4].....	21
Figura 2- Esquematização dos três tipos de microcápsulas quanto à morfologia. [4]	23
Figura 3- Esquematização do processo de rápida expansão de fluidos supercríticos. [4].....	26
Figura 4- Representação da formação de microcápsulas por meio da técnica evaporação do solvente (adaptada de [6])	27
Figura 5- Esquema do funcionamento do processo de atomização (adaptada de [4])	28
Figura 6- Esquema do processo de leito fluidizado, a- spray aplicado no topo, b-spray aplicado em baixo, c- spray aplicado tangencialmente (retirada de [4])	29
Figura 7- Esquematização do processo de co-extrusão. (adaptado de [6])	30

Figura 8- Esquema da síntese de microcápsulas de poliuretano por polimerização interfacial com agitação mecânica (adaptada de [37])	32
Figura 9- Funcionamento do papel químico. Através de ação mecânica de uma caneta as microcápsulas quebram, transferindo a tinta para o papel inferior, criando uma cópia do documento. [39].....	33
Figura 10- Representação das bandas de condução e valência dos metais, semicondutores e isoladores.....	34
Figura 11- Esquema de recombinação direta e recombinação indireta. [adaptada de [43]]	35
Figura 12- Esquematização do processo de fotocatalise [Adaptada de [45]]	37
Figura 13- Estruturas cristalinas da Anatase (A) e Rutilo (B), com os átomos de titânio representados a cinzento, e os átomos de oxigénio representados a vermelho. [adaptada de [66]]	41
Figura 14- Representação esquemática de um SEM, mostrando o emissor de eletrões, as lentes de focagem e o detetor. [73].....	45
Figura 15- Seis tipos de gráficos possíveis de obter numa análise BET.....	46
Figura 16- Exemplo de um gráfico obtido com $[FR \propto h\nu]$ em função da energia do fotão. ..	48
Figura 17- Esquematização da difração de raios-X.	49
Figura 18- Exemplo de um gráfico de difração de raios-X.....	49
Figura 19- Estrutura química da cumarina.....	50
Figura 20- Reação entre a cumarina e o radical $\bullet\text{OH}$, formando 7-hidroxycumarina.	51
Figura 21- Esquematização de um autoclave contendo a solução do precursor do TiO_2	52
Figura 22- Esquema de um aparelho de cromatografia gasosa.	53
Figura 23- Hélice e agitador mecânico utilizados para a formação das emulsões.	57
Figura 24-Equipamento Bruker AXS utilizado para ensaios de caracterização XRD. [90]	61
Figura 25- Equipamento utilizado para as análises BET, Quantachrome Instruments Autosorb-1.62	
Figura 26- Espectrofotómetro de Absorção Shimadzu, Modelo UV-2501 PC.	63
Figura 27- Equipamento utilizado para os ensaios de avaliação fotocatalítica e fluorescência. A- Espectrofotómetro B -LED de excitação e porta-amostras C - Agitador magnético D - Fonte de radiação	63
Figura 28- Cuvete de vidro onde é colocada a solução.....	64
Figura 29- A) UV light Meter YK – 35 UV da Lutron.....	65
Figura 30- Exemplo de um gráfico obtido através do espectrofotómetro.	66

Figura 31- Valores de absorbância obtidos para as amostras com concentração conhecida previamente.	67
Figura 32- Curva de calibração a utilizar nos ensaios de fotocatalise.	67
Figura 33- Exemplo de uma solução fluorescente colocada no porta-amostras.	68
Figura 34- Exemplo de um gráfico obtido num ensaio de fluorescência, após 180 minutos.	69
Figura 35- Microscópio eletrónico utilizado na caracterização das microcápsulas. [SEMAT]	70
Figura 36- Aparelho de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa Varian 4000 performance.	71
Figura 37- Vial onde são colocadas as amostras a analisar no GC-MS.	71
Figura 38- Gráficos obtidos por difração de raios-X para as amostras de TiO_2	76
Figura 39- Gráficos obtidos pelos ensaios BET para as amostras de nanopartículas de TiO_2	78
Figura 40- Gráfico da $[FR \propto h\nu]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH3}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$	79
Figura 41- Gráfico da $[\{ [F(R_{\infty}) h\nu] \}]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH6}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$	80
Figura 42- Gráfico da $[\{ [F(R_{\infty}) h\nu] \}]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH3}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$	80
Figura 43- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$ em função do tempo.	82
Figura 44- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$ em função do tempo.	82
Figura 45- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH9}$ em função do tempo.	83
Figura 46- Estrutura molecular do azul-de-metileno.	83
Figura 47- Gráficos representativos da diminuição da concentração de corante ao longo do tempo para as amostras não dopadas.	84
Figura 48- Gráficos representativos da diminuição de corante ao longo do tempo para as amostras dopadas	85
Figura 49- Ensaio de fluorescência da amostra $\text{TiO}_2\text{-pH3}$	87
Figura 50- Ensaio de fluorescência da amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$	87
Figura 51- Ensaio de fluorescência da amostra $\text{TiO}_2\text{-pH6}$	88

Figura 52-Ensaios de fluorescência da amostra NTiO ₂ -pH6.	88
Figura 53-Ensaios de fluorescência da amostra TiO ₂ -pH9.....	89
Figura 54-Ensaios de fluorescência da amostra NTiO ₂ -pH9	89
Figura 55- Imagem obtida por SEM das microcápsulas de poliuretano.....	90
Figura 56- Imagens obtidas por SEM das microcápsulas de poliuretano.....	90
Figura 57- Imagem obtida por SEM das microcápsulas sujeitas a pressão mecânica.	91
Figura 58- Imagem obtida por SEM focando a parede quebrada de uma microcápsula.	92
Figura 59- Gráficos obtidos através do ensaio de cromatografia gasosa.	93
Figura 60- Áreas dos dois picos para cada uma das amostras.	94
Figura 61- Pistola de ar LVLP (low volume, low pressure).	97
Figura 62- Painel cerâmico (15x15 cm) cinzento disponibilizado pela empresa Revigrés Lda....	98
Figura 63- Percentagem média (± dp), de fêmeas que atingem o compartimento B, no túnel controle e teste.....	100

Índice de tabelas

Tabela 1- Aplicação de um surfactante em função do seu HLB.	25
Tabela 2- Classificação dos diferentes métodos de síntese das microcápsulas (Adaptada de [4], [6], [16])	26
Tabela 3- Parâmetros da síntese das várias nanopartículas de TiO ₂	56
Tabela 4- Primeiros quatro ensaios para a síntese de microcápsulas de poliamida, onde foram utilizadas velocidades de agitação diferentes durante a polimerização e aminas.	58
Tabela 5- Ensaios onde a concentração de EDA e DETA foi aumentada.	58
Tabela 6- Ensaios onde houve alteração na quantidade de COCl e citronela.....	59
Tabela 7- Descrição das amostras preparadas para análise GC-MS.....	72
Tabela 8- Tamanho médio da cristalite obtido através da lei de Scherrer aplicada à difração de raios-x.	76
Tabela 9- Valores da ASE para as diferentes amostras de TiO ₂	78
Tabela 10- Valores dos pontos de interseção das retas tangentes com o eixo horizontal (Egap)	81
Tabela 11- Valores das cinéticas das reações fotocatalíticas para cada amostra de TiO ₂	85

Tabela 12- Posturas médias, obtidas por fêmeas de <i>Anopheles stephensi</i> , na presença de recipientes com água e solução.	95
Tabela 13- IRE e BFI obtidos nos quatro ensaios e respetivo estudo estatístico.	100
Tabela 14- Percentagem de fêmeas que atingiram o compartimento B, no túnel controlo e teste.	100

1. Introdução

Doenças transmitidas por mosquitos, como malária e febre-amarela, são ainda um grande problema em países em desenvolvimento. Devido à pobreza e localização remota de algumas povoações torna-se difícil a aplicação de repelentes. Assim, foi proposto pela empresa de revestimentos cerâmicos Revigrés a criação de um pavimento cerâmico que fosse capaz de libertar repelente de forma contínua ao longo do tempo, com o objetivo de facilitar o combate a este tipo de doenças em zonas remotas onde é difícil fazer chegar repelente regularmente. Este conceito permite que não seja necessária a sua aplicação regular após a instalação dos painéis cerâmicos.

Investigações na encapsulação de componentes em microcápsulas de polímero e a sua libertação contínua por meio de ativação de radiação ultravioleta (UV) já estão a ser conduzidas na Universidade do Minho [1]–[3]. Com base em trabalhos já desenvolvidos, é proposto com esta tese a produção de microcápsulas poliméricas capazes de libertar repelente do seu interior através de ativação solar, e ainda a funcionalização dos painéis cerâmicos utilizando essas microcápsulas, de modo a criar uma superfície com propriedades repelentes.

2. Estado da arte

2.1. Microencapsulação

2.1.1. Porquê do uso desta tecnologia

A microencapsulação é uma técnica onde um gás, um líquido ou um sólido, é encapsulado de modo a proteger o mesmo do ambiente circundante. Como o nome indica, as cápsulas formadas por esta técnica possuem dimensões micrométricas, sendo o material no seu interior designado por núcleo ou agente ativo, e o material exterior designado por parede ou membrana. [4]–[6] A Figura 1 esquematiza o aspeto de uma microcápsula.

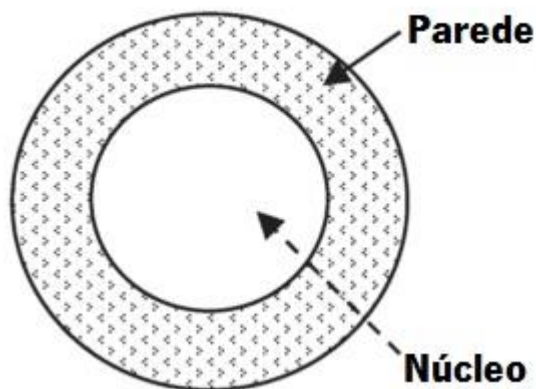


Figura 1- Esquematização de uma microcápsula[4]

Nesta secção serão descritas as vantagens do processo de microencapsulação, aplicações das microcápsulas, classificação das microcápsulas, técnicas de microencapsulação e métodos de libertação do agente ativo.

2.1.2. Vantagens da microencapsulação

O processo de microencapsulação garante que o material do núcleo não interage com o ambiente circundante, o que afere inúmeras vantagens a esta técnica:

- Libertação controlada do agente ativo ao longo do tempo;
- Maior segurança no manuseamento de materiais tóxicos ou muito reativos;

- Mascaram odores ou sabores (indústria alimentar);
- Proteger o ambiente do agente ativo;
- Aumento do tempo de vida do agente ativo, protegendo o mesmo do ambiente.

[4]–[7]

A principal vantagem do uso das microcápsulas no âmbito deste projeto é a libertação controlada ao longo do tempo do agente ativo, permitindo assim que o repelente seja libertado continuamente por longos períodos de tempo.

2.1.3. Aplicações

Tecnologias de microencapsulação estão em constante desenvolvimento e investigação devido às diferentes áreas de aplicação das microcápsulas. Uma das primeiras aplicações da tecnologia de microencapsulação foi na indústria farmacêutica, pois permite uma libertação contínua e controlada dos medicamentos. A aspirina, por exemplo, em doses diretas pode provocar sangramento, e é por isso encapsulada em celulose para permitir uma libertação contínua e controlada da mesma. [6]

Outra aplicação muito comum é na agricultura, onde as cápsulas são utilizadas para a libertação de repelentes ou para a libertação de hormonas femininas que confundem os insetos macho, diminuindo assim a probabilidade de os mesmos se reproduzirem. [6]

Na indústria alimentar a encapsulação permite a adição de vitaminas e minerais sem comprometer o sabor, odor ou cor do produto final. É também possível encapsular certos componentes de modo a aumentar a validade do produto.

Por fim, uma última aplicação da microencapsulação é em materiais autorregenerativos. Estes materiais são compostos por uma matriz, normalmente polimérica, com microcápsulas no seu interior. Quando o material é perfurado ou ocorre uma fenda, as microcápsulas quebram, libertando um polímero que ao reagir com o ar endurece, preenchendo assim a fenda criada. Estes materiais são cada vez mais utilizados na indústria militar e até mesmo em telemóveis. [4]

2.1.4. Classificação das microcápsulas

As microcápsulas podem ser classificadas em três categorias distintas, mononuclear, polinuclear ou matriz (Figura 2). O que distingue estas três categorias é o modo como o agente ativo está disperso no interior da microcápsula. As microcápsulas mononucleares possuem um único núcleo envolto por uma parede, ao passo que as polinucleares possuem vários núcleos no seu interior. Nas microcápsulas tipo matriz o agente ativo está disperso homogeneamente na matriz do material. O tipo de microcápsulas formadas depende do método de produção e das condições experimentais durante o processo [4]–[9].

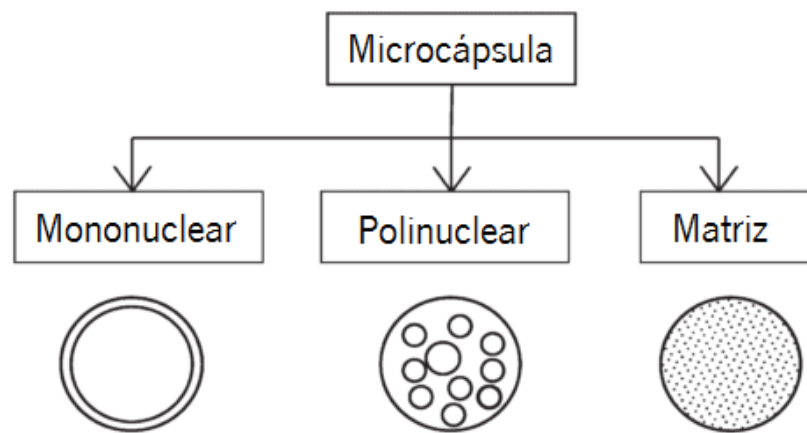


Figura 2- Esquematização dos três tipos de microcápsulas quanto à morfologia. [4]

Outra característica muito importante das microcápsulas é a permeabilidade da parede, que também pode ser classificada em três categorias distintas, impermeável, semipermeável ou permeável. As microcápsulas com parede permeável permitem a libertação contínua do agente ativo, onde a velocidade de libertação é controlada principalmente através da espessura da parede. Já as microcápsulas com parede semipermeável são permeáveis apenas a alguns compostos, o que permite que estas cápsulas absorvam certos compostos do ambiente para serem libertados noutros meios, por exemplo. No caso de a parede ser impermeável o agente ativo não é capaz de atravessar a parede, e só pode ser libertado quando ocorre rutura da mesma.[4], [10] Vários são os métodos de rutura da parede, que são discutidos mais à frente.

2.1.5. Emulsões

A microencapsulação está diretamente associada ao fenómeno de emulsificação, sendo que não é possível falar nas técnicas de microencapsulação sem uma introdução ao conceito de emulsão, suas características, e a importância das mesmas para muitas das técnicas de microencapsulação aqui referidas. Uma emulsão é composta por duas fases, óleo e água, imiscíveis. Através de uma deformação mecânica é possível dispersar uma das fases (fase dispersa) na outra fase (fase contínua), de modo a formar pequenas gotas dispersas. São estas gotas que irão formar as microcápsulas. Assim, é importante obter uma emulsão estável onde as gotas possuam um tamanho uniforme e constante. [11], [12] Uma emulsão em que a fase dispersa é um óleo e a fase contínua é aquosa designa-se por emulsão óleo em água (o/w), ao passo que o inverso se designa por emulsão água em óleo (w/o).

Existem atualmente vários métodos para formar uma emulsão, como homogeneizadores, ultrassons, aerossol para líquido, e agitação mecânica, sendo este último o escolhido neste trabalho já que é o mais facilmente reproduzível a nível industrial. Para a formação da emulsão é necessário romper a interface entre as duas fases imiscíveis. A agitação mecânica por si só não é suficiente para formar cápsulas micrométricas, e para tal, é necessário diminuir a tensão superficial, algo que é atingido através do uso de surfactantes. [10]

Existem três propriedades a ter em conta numa emulsão:

- 1- Capacidade da emulsão: máxima quantidade de fase dispersa que se pode ter sem obter agregação;
- 2- Estabilidade da emulsão: caracterizada pela separação das fases, que é influenciada principalmente pelo fenómeno de sedimentação. A diferença de densidades entre as duas fases promove a sua separação, pois a fase menos densa tende a migrar para o topo da emulsão.
- 3- Tamanho das gotas: o tamanho das gotas influencia diretamente o tamanho final das microcápsulas.

Para ajudar a obter uma emulsão estável recorreu-se ao uso de surfactantes (estabilizadores/tensioativos). Existem centenas de surfactantes disponíveis no mercado, sendo que para ajudar na escolha do surfactante mais adequado para uma determinada emulsão foi

criado o índice de equilíbrio-hidrofílico-lipofílico (HLB). Este índice expressa a relação entre a lipofilicidade e hidrofilicidade de um surfactante. De um modo geral, um componente com um caráter lipofílico possui um HLB baixo (menor que 9) ao passo que um surfactante com um caráter hidrofílico possui um HLB alto (maior que 11). Este índice permite também misturar dois surfactantes e calcular o HLB dessa mesma mistura. Supondo que temos uma mistura com 80% de um surfactante com HLB=5 e 20% um com HLB=10. O HLB da mistura final será: [13]

$$5 \times 0,8 + 10 \times 0,2 = 6$$

Na preparação de uma emulsão, dependendo do objetivo final, emulsão de água em óleo ou óleo em água, o surfactante a escolher difere; e é aqui que o HLB ajuda na escolha do mesmo. A tabela 1 apresenta os valores aproximados de HLB que deverá ter um surfactante dependendo do objetivo final. [14]

Tabela 1- Aplicação de um surfactante em função do seu HLB.

HLB	Aplicação
4-6	Emulsão W/O
7-9	Agente de molhabilidade
8-18	Emulsão O/W
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

De realçar que estes valores são aproximados e apenas dão uma ideia da aplicação de um surfactante. Assim, se o objetivo é criar uma emulsão de óleo em água deve-se utilizar um surfactante com um HLB entre 8-18.

2.1.6. Técnicas de microencapsulação

Vários são os métodos de encapsulação descritos na literatura [4]–[6], [10], [15]–[17] A escolha do método de encapsulação depende em grande parte dos materiais a usar e no produto final pretendido. Cada método apresenta as suas vantagens e desvantagens, e cada um permite apenas o uso de certos materiais. [5] Devido ao elevado número de métodos existentes estes foram divididos em duas categorias: métodos químicos e métodos físicos, sendo este último subdividido, por alguns autores, em métodos físico-químicos e físico-mecânicos.[4] Os processos químicos envolvem a polimerização de monómeros ou pré-polímeros durante o processo de síntese das cápsulas, ao passo que nos métodos físicos o polímero é adicionado inicialmente [6],

[10]. A classificação das técnicas de microencapsulação é muito difícil pois alguns métodos são híbridos de dois ou mais métodos e usam mecanismos diferentes ao mesmo tempo.[10] A Tabela 2 apresenta a classificação dos principais métodos existentes atualmente.[9]

Tabela 2- Classificação dos diferentes métodos de síntese das microcápsulas (Adaptada de [4], [6], [16])

Processos químicos	Processos físicos	
	Físico-químicos	Físico-mecânicos
Policondensação	Coacervação simples	Atomização
Polimerização por emulsão	Coacervação complexa	Co-extrusão
Polimerização por suspensão	Camada-a-camada (L-B-L)	Encapsulação por vácuo
Dispersão	Sol-gel	Deposição electrostática
Polimerização Interfacial	Evaporação do solvente	Leito fluidizado
Polimerização in-situ	Processos baseados em fluidos supercríticos	Técnicas de centrifugação

Processos físico-químicos

Rápida expansão de fluidos supercríticos

Neste processo um fluido supercrítico contendo o agente ativo e o polímero é mantido a alta temperatura e/ou pressão (dependendo do fluido a utilizar) e de seguida libertado por uma pequena abertura como exemplificado na Figura 3. A súbita descida da pressão e temperatura provoca a dessolvatação do polímero que deposita à volta do agente ativo, formando assim as cápsulas. [4], [6], [17], [18]

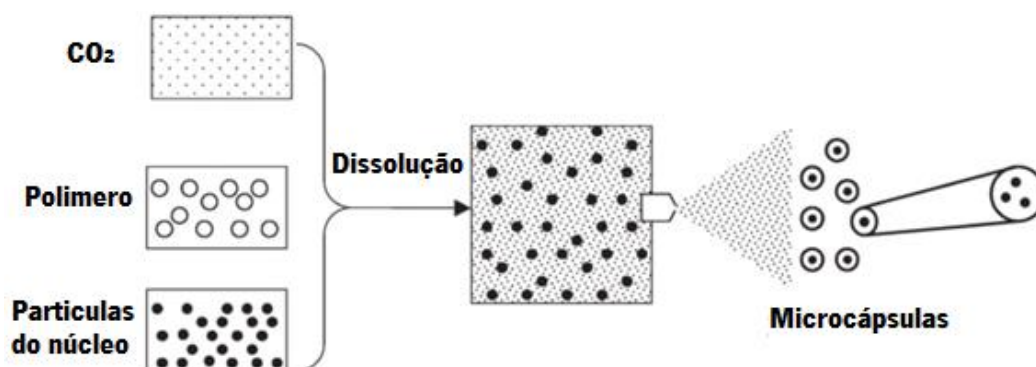


Figura 3- Esquematização do processo de rápida expansão de fluidos supercríticos. [4]

O fluido supercrítico mais utilizado é o CO₂ pois possui uma temperatura supercrítica baixa (31°C), não é tóxico, é facilmente obtido, tem baixo custo e elevada pureza. Este processo é muito

vantajoso pois evita o uso de solventes orgânicos e permite encapsular uma elevada gama de agentes ativos como pesticidas, pigmentos, vitaminas, produtos farmacêuticos e tintas. [6] No entanto o custo inicial do equipamento necessário é muito elevado e são poucos os polímeros solúveis em fluidos supercríticos. [4]

Evaporação do solvente

Nesta técnica de microencapsulação o polímero que irá formar a parede é dissolvido num solvente orgânico imiscível em água, juntamente com o agente ativo a encapsular. Esta solução é então colocada, gota a gota, numa outra solução aquosa contendo um estabilizador e agitada mecanicamente. Devido à imiscibilidade das duas soluções, pequenas gotas da primeira solução formam-se no interior da solução aquosa. De seguida a temperatura é aumentada de modo a evaporar o solvente orgânico. À medida que isto acontece o polímero endurece, encapsulando o agente ativo no seu interior. [6], [7], [19]–[22]

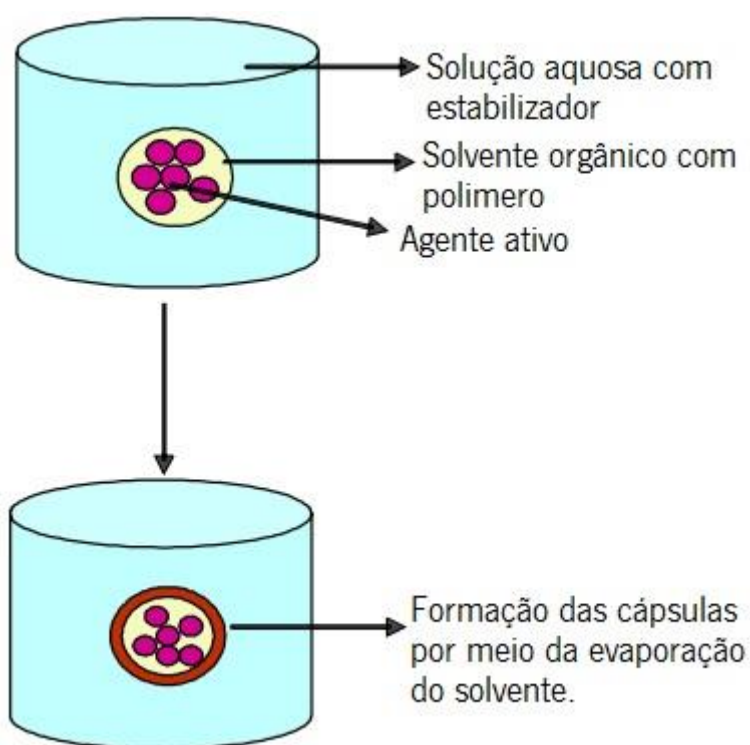


Figura 4- Representação da formação de microcápsulas por meio da técnica evaporação do solvente (adaptada de [6])

As microcápsulas desenvolvidas a partir deste método possuem normalmente uma estrutura polinuclear como se pode ver na Figura 4, e apenas é possível utilizando polímeros hidrofóbicos como é o caso dos polímeros da classe do poliéster.

Processos físico-mecânicos

Atomização

A atomização é um dos métodos mais utilizados atualmente na indústria devido ao seu baixo custo e rapidez. [17] É um processo relativamente simples que começa com uma emulsão do agente ativo numa solução de polímero. Esta emulsão é então atomizada para uma câmara de ar quente ou um gás neutro como azoto (Figura 5).[15] Devido à elevada temperatura o solvente evapora, fazendo com que o polímero envolva o agente ativo formando as microcápsulas. [4], [6], [7], [17], [23]–[25]

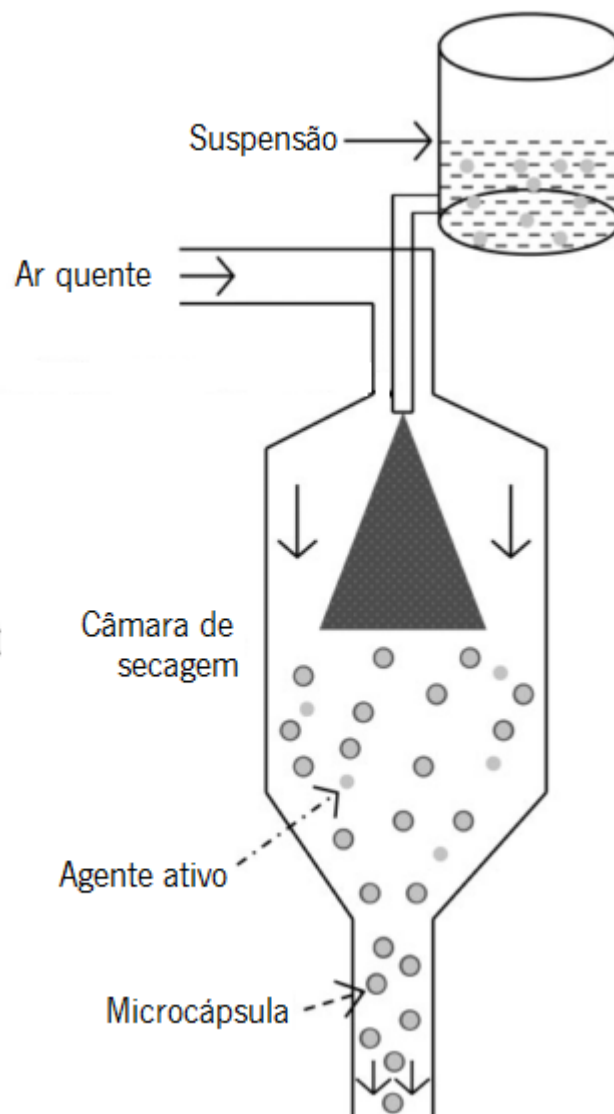


Figura 5- Esquema do funcionamento do processo de atomização (adaptada de [4])

Leito fluidizado

Este método apenas pode ser utilizado para encapsular sólidos ou líquidos absorvidos em sólidos porosos, e é muito utilizado na indústria farmacêutica.[6], [17] As partículas a encapsular são suspensas em ar e de seguida cobertas por um aerossol contendo o polímero que formará a parede da cápsula. Posteriormente as partículas vão para uma zona onde são arrefecidas ou aquecidas de modo a ocorrer a polimerização e a formação da parede. Este ciclo é repetido as vezes necessárias até que a espessura da parede atinja os valores requeridos. [4], [6], [7], [17]

Existem várias variações deste método consoante o ângulo a que o aerossol é aplicado, como e pode ver na Figura 6. O método mais utilizado é o método com o aerossol aplicado no topo, pois as direções opostas a que o aerossol e as partículas viajam permitem uma maior eficiência e menor probabilidade de ocorrer agregação das partículas. [26]

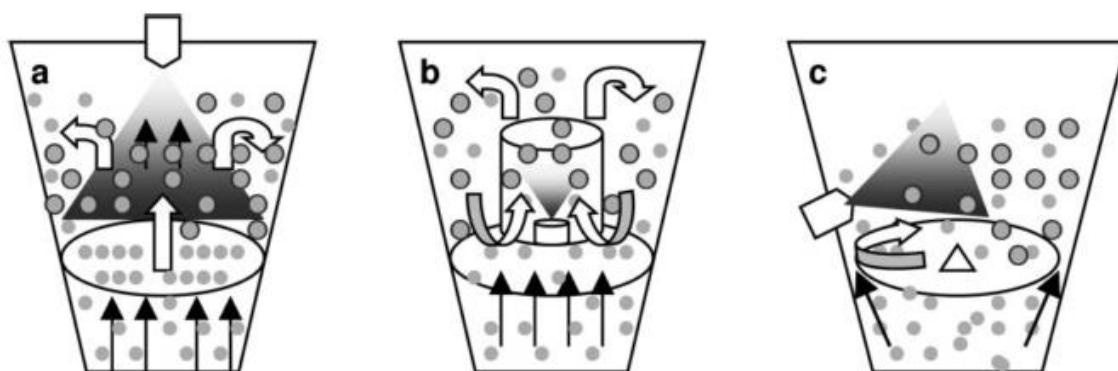


Figura 6- Esquema do processo de leito fluidizado, a- spray aplicado no topo, b-spray aplicado em baixo, c- spray aplicado tangencialmente (retirada de [4])

Co-extrusão

No processamento por co-extrusão o agente ativo e o material que irá formar a parede passam por uma extrusora, como exemplificado na Figura 7. Ao atingir a fiação da extrusora o material é submetido a vibrações que irão gerar gotas que irão formar as cápsulas. [27]

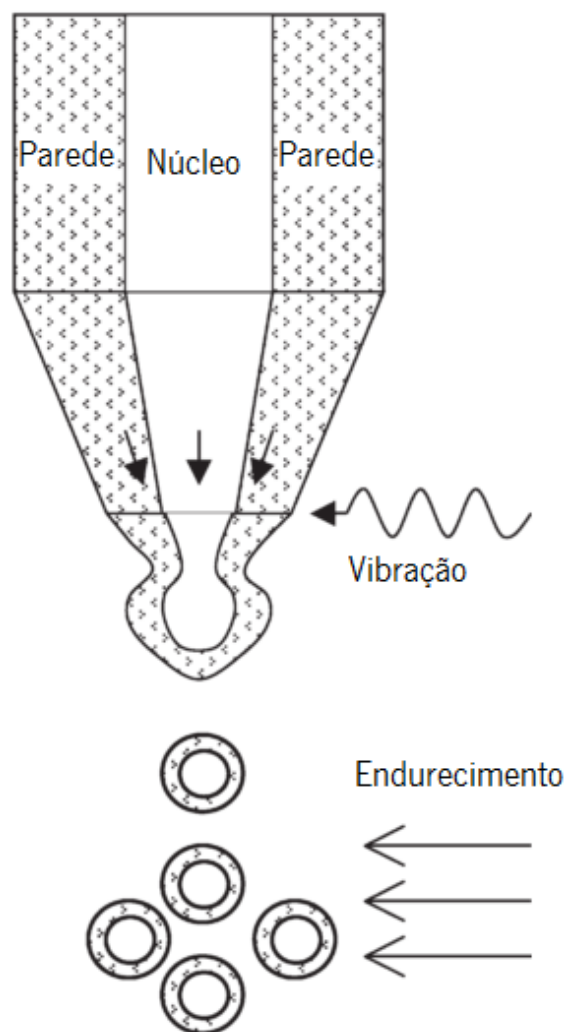


Figura 7- Esquematização do processo de co-extrusão. (adaptado de [6])

Processos químicos

Polimerização in-situ

Para este método é formada uma emulsão contendo uma fase contínua com os monómeros ou pré-polímeros, e uma fase dispersa contendo o agente ativo. A formação da parede da cápsula ocorre devido a reações entre monómeros presentes apenas na fase contínua. A grande vantagem deste método em relação ao método da polimerização interfacial (explicado de seguida) é a ausência da adição de reagentes no agente ativo, evitando assim possíveis reações entre os dois, tornando esta técnica muito útil quando o agente ativo é demasiado reativo. [7], [17], [28]–[30]

Polimerização interfacial

A polimerização interfacial é o método mais comum para a encapsulação de pesticidas, e permite encapsular usando uma grande variedade de polímeros como poliuretano, poliureia, poliamida e poliéster. [31] Permite também um elevado controlo das propriedades físicas e químicas das microcápsulas, para além de ser um método simples, económico e fácil de industrializar. Para além destas vantagens, a polimerização interfacial está bem estudada na Universidade do Minho, e é por isso o método de microencapsulação utilizado neste trabalho. [1]–[3]

As propriedades finais das microcápsulas podem ser ajustadas variando os parâmetros da reação como concentração e carácter químico dos monómeros, tipo de solvente, temperatura da reação, duração do tempo de emulsificação e tempo de polimerização, velocidade de agitação mecânica e concentração de surfactante. [9], [32]–[35]

A polimerização interfacial consiste em criar uma emulsão de duas fases imiscíveis, em que o agente ativo está presente na fase dispersa. Dependendo da afinidade com a água do agente a encapsular a emulsão pode ser óleo em água (o/w) ou água em óleo (w/o). A emulsão pode ser obtida de muitas maneiras, sendo utilizado neste caso agitação mecânica. [17]

Encontra-se presente em cada fase um monómero capaz de reagir com o monómero presente na outra fase. Atingidas as condições da reação, os monómeros reagem entre si na interface criando assim a parede da cápsula. Após esta reação inicial, a cinética da reação é controlada pela difusão dos monómeros na parede do polímero, e o tamanho final das cápsulas é dependente do tamanho das gotas da fase dispersa.[36] É também adicionado à fase contínua um surfactante que irá estabilizar a emulsão, evitando que as gotas se aglomerem.

O poliuretano usado como parede das microcápsulas sintetizadas é obtido normalmente através da reação química entre um isocianato e um diol. A Figura 8 representa um esquema da polimerização interfacial do poliuretano utilizado para este trabalho. A fase contínua é composta por água, goma-arábica (surfactante) e butanodiol (monómero aquoso), ao passo que a fase dispersa é composta pelo agente ativo (óleo de citronela), pré-polímero comercial (DL 75-isocianato) e um solvente orgânico (clorobenzeno).

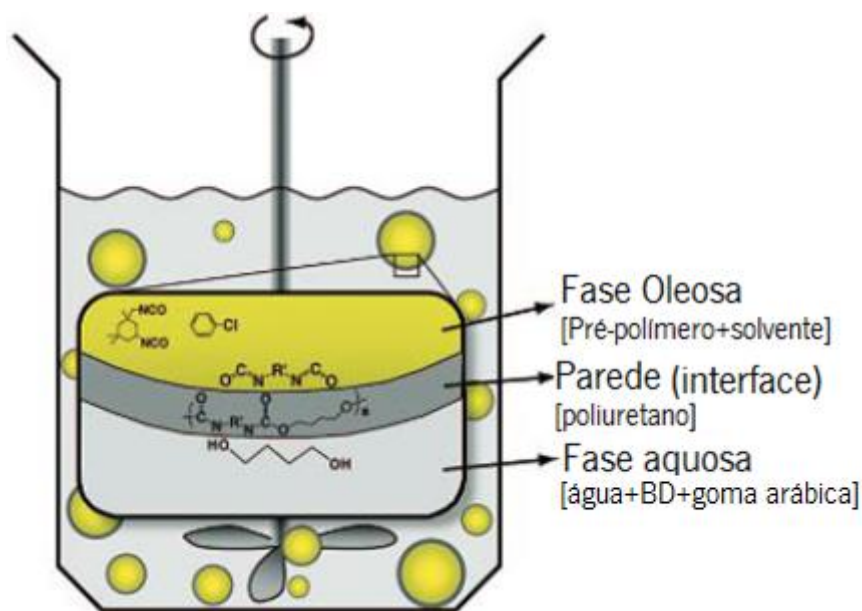


Figura 8- Esquema da síntese de microcápsulas de poliuretano por polimerização interfacial com agitação mecânica (adaptada de [37])

Este processo permite obter cápsulas mononucleares ou polinucleares dependendo da solubilidade do polímero na fase dispersa, sendo as primeiras obtidas caso o polímero seja insolúvel. [6] Como já foi mencionado, o tamanho final das cápsulas é influenciado pelo tamanho das gotas na emulsão. Assim, para obter cápsulas com boa qualidade final é imperativo obter uma emulsão homogênea e com o tamanho das gotas pretendido. No âmbito deste trabalho, a obtenção da emulsão será feita através de agitação mecânica utilizando uma hélice. A velocidade de rotação da hélice, tempo de rotação e viscosidade relativa das duas fases são fatores que influenciam o tamanho final das cápsulas. As duas grandes limitações deste processo são a obtenção de uma boa distribuição de tamanhos das cápsulas, e a possibilidade do agente ativo reagir com o monômero presente nessa fase. [17]

2.1.7. Métodos de libertação do agente ativo

A libertação controlada do agente ativo pode ser obtida através de vários métodos, que variam dependendo da natureza da aplicação. Os primeiros métodos a ser utilizados baseavam-se na rutura física da parede da cápsula por ação mecânica externa. A primeira aplicação das microcápsulas a nível industrial foi no papel químico onde a ação mecânica da caneta ao escrever quebra as microcápsulas na parte inferior do papel, libertando assim a tinta para o papel de baixo, criando uma cópia do documento, como se pode ver na Figura 9.[9][38]

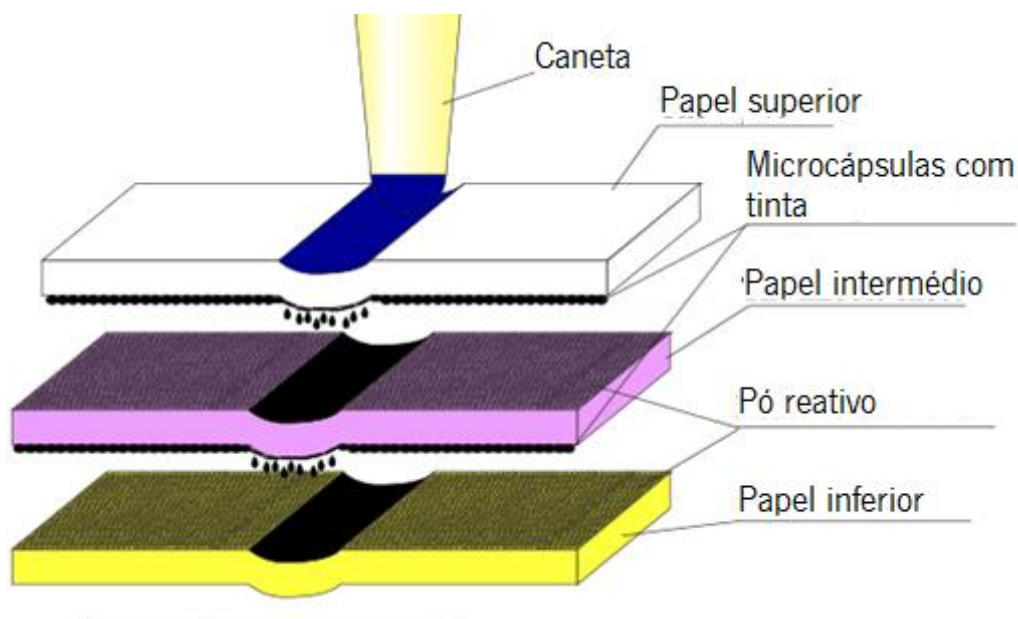


Figura 9- Funcionamento do papel químico. Através de ação mecânica de uma caneta as microcápsulas quebram, transferindo a tinta para o papel inferior, criando uma cópia do documento. [39]

À medida que as aplicações das microcápsulas foram variando, também os métodos de libertação do seu conteúdo variou. Em aplicações para tintas ou revestimentos autorregenerativos, a propagação de uma fenda quebra as microcápsulas no interior da tinta, fazendo com que as mesmas libertem o material no seu interior, que irá preencher a fenda e solidificar. [6] Na indústria agrícola, a libertação de repelentes pode dar-se por meio de degradação da parede das cápsulas, ou por aumento da temperatura que faz com que as mesmas rebentem devido ao aumento do seu volume. [40] Já na indústria farmacêutica, o método de libertação mais utilizado é a difusão dos compostos através da parede da cápsula, devido à permeabilidade da mesma. [5] Outros métodos menos comuns passam pela fusão da cápsula, ou a degradação das mesmas por indução de estímulos elétricos ou magnéticos. [40]

No âmbito deste projeto a libertação dar-se-á através da degradação da parede polimérica da microcápsula usando um catalisador ativado por radiação, o TiO_2 . A presença de nanopartículas de dióxido de titânio na superfície das microcápsulas permite a clivagem das ligações da cadeia polimérica, libertando assim o agente ativo encapsulado. Este mecanismo é explicado em maior detalhe mais à frente.

2.2. Fotocatálise

Fotocatálise é o nome que se dá ao processo de aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador [41]. Pode ser dividida em duas categorias, fotocatalise homogénea, onde os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase, ou fotocatalise heterogénea, onde o catalisador se encontra numa fase distinta dos reagentes, normalmente no estado sólido. Este trabalho foca-se na fotocatalise heterogénea. [42]

2.2.1. Materiais semicondutores

Um material semiconductor caracteriza-se por possuir uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução relativamente pequena, a que se dá o nome de energia de hiato (*gap*). Devido a esta baixa energia de *gap* os semicondutores têm um comportamento isolador ou condutor, dependendo das condições presentes. A sua energia de *gap* é muito inferior em comparação com um isolador, e com o aumento da temperatura a probabilidade dos eletrões passarem da banda de valência para a banda de condução aumenta, aumentando assim a condutividade do material, ao contrário dos metais em que a condutividade diminui com o aumento da temperatura. Ocorre um fenómeno semelhante quando estes materiais são sujeitos a radiação com energia superior à energia de *gap*, pois os fotões são capazes de excitar os eletrões fazendo com que estes “saltem” para a banda de condução.

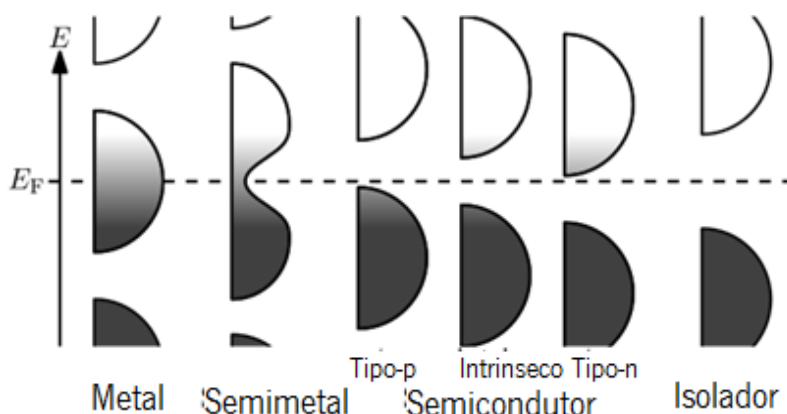


Figura 10- Representação das bandas de condução e valência dos metais, semicondutores e isoladores.

Como se pode ver na Figura 10, nos materiais metálicos a banda de condução está parcialmente preenchida com eletrões, o que permite grande mobilidade dos mesmos, conferindo boas propriedades condutoras a este tipo de materiais. Já nos materiais isoladores e

semicondutores, a banda de valência encontra-se completamente preenchida com elétrons ao passo que a banda de condução está vazia. A diferença entre estes dois materiais está na diferença de energia entre as duas bandas. A baixa energia de *gap* confere aos semicondutores as suas propriedades únicas.

Os semicondutores podem ser classificados quanto ao tipo de estrutura de banda. Nos semicondutores de *gap* direto, o ponto de maior energia da banda de valência e o ponto de menor energia da banda de condução possuem o mesmo momento (Figura 11). Significa isto que quando um elétron passa da banda de condução para a banda de valência emite um fóton com a mesma energia que a energia de *gap*, e vice-versa. No caso dos semicondutores de *gap* indireto, o momento não é o mesmo, e durante o processo é produzido um fonão com menor energia juntamente com um fonão (de grosso modo, calor). Este último caso é indesejável, pois há desperdício de energia diminuindo a eficiência do processo de fotocatalise.

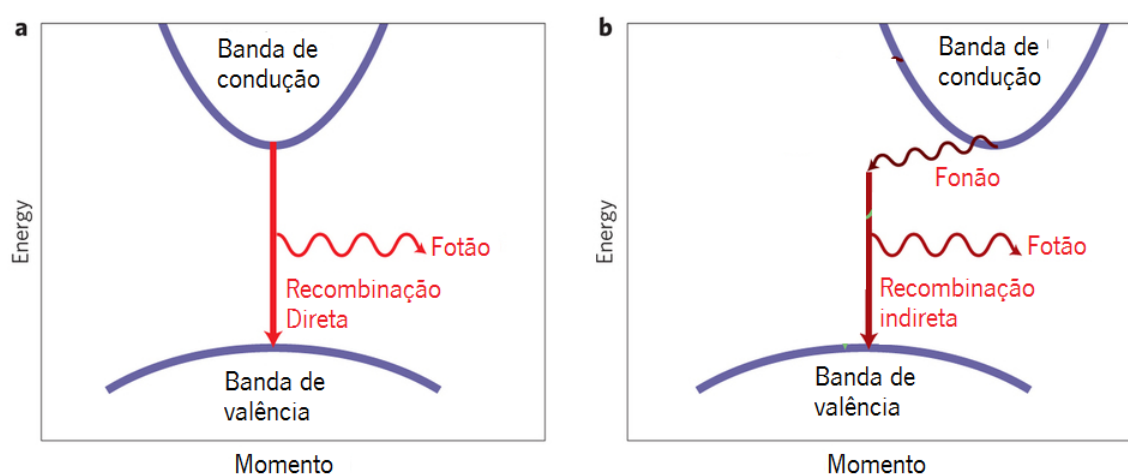


Figura 11- Esquema de recombinação direta e recombinação indireta. [adaptada de [43]]

No caso do dióxido de titânio (anatase), a energia de *gap* é de 3,2 eV o que significa que um fóton terá de possuir uma energia maior que 3,2 eV de modo a excitar um elétron. Assim, o comprimento de onda desse fóton deverá ser menor que 390 nm, comprimento de onda esse que corresponde à luz ultravioleta. Esta é uma das grandes desvantagens do uso de TiO_2 como material fotocatalítico, e vários esforços estão a ser realizados de modo a diminuir a energia de *gap* (para absorver no espectro visível), como será discutido mais à frente. [41]

2.2.2. Fotocatálise heterogénea

A degradação de hidrocarbonetos, como por exemplo os polímeros, é uma reação que ocorre naturalmente, no entanto a cinética é muito baixa. A adição de um catalisador permite aumentar a cinética da reação, permitindo assim a libertação do repelente como referido anteriormente. A fotocatalise heterogénea consiste em colocar um semicondutor em contacto com um meio de reação liquido ou gasoso, tipicamente água e oxigénio, tal como o ar. Aquando da incidência de luz com energia maior que a energia de gap do semicondutor, formam-se estados excitados no semicondutor que irão reagir com a água e oxigénio formando radicais que serão capazes de degradar o polímero, i.e. abrir as microcápsulas de modo a libertar o seu conteúdo. [44]

A Figura 12 esquematiza o processo de fotocatalise, que pode ser reduzido em cinco passos distintos:

- 1- Transferência dos reagentes da fase líquida ou gasosa para a superfície do catalisador;
- 2- Adsorção de um dos reagentes;
- 3- Reação da fase adsorvida;
 - 3.1- Formação de pares eletrão-lacuna no semicondutor;
 - 3.2- Separação dos pares eletrão-lacuna;
 - 3.3- Reações de redução e oxidação;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da interface. [42], [45]–[47]

É no passo número 3 que ocorrem as reações de fotocatalise, tão importantes para ocorrer a libertação do conteúdo das microcápsulas, pelo que este passo é aqui explicado em maior detalhe.

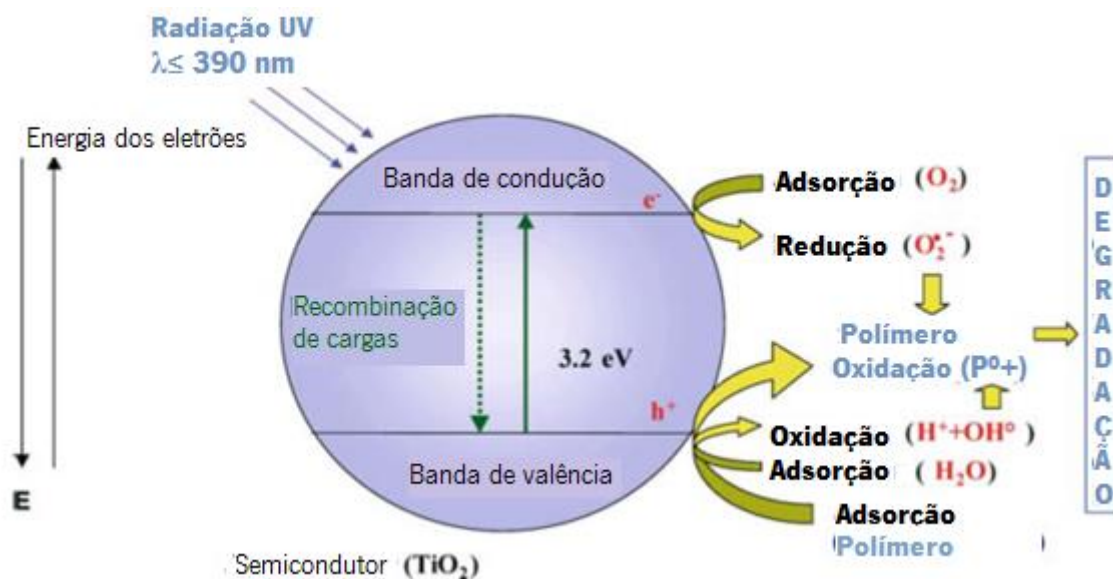


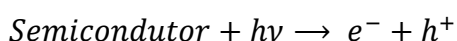
Figura 12- Esquematização do processo de fotocatálise [Adaptada de [45]]

Passo 3: Reação da fase adsorvida

É neste passo que ocorrem todas as reações e o mesmo pode ser decomposto em três passos distintos.

Passo 3.1: Formação dos pares elétron-lacuna no semicondutor

Um par elétron-lacuna é formado quando um fóton com energia suficiente excita um elétron, de modo a promover a deslocação do mesmo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Equação 1). Os pares elétron-lacuna têm uma energia potencial específica correspondente aos seus níveis termodinâmicos, E_{BC} para os elétrons e E_{BV} para as lacunas. Como já foi referido, a diferença entre estes dois níveis de energia dá-se o nome de energia de *gap*. Caso o fóton incidente possua uma energia menor que a energia de *gap*, não ocorre a criação do par elétron-lacuna e por conseguinte não ocorre a fotocatálise. Se a energia do fóton incidente for maior, ocorre a formação do par elétron-lacuna, sendo que a restante energia de sobra será dissipada como calor.



Equação 1

Passo 3.2: Separação dos pares elétron-lacuna

Quando ocorre a formação de um par elétron-lacuna há a probabilidade de estes se recombinarem, pelo que o mesmo deve ser dissociado na superfície do semicondutor antes que ocorra recombinação. A velocidade a que este processo ocorre varia de material para material. Num metal, por exemplo, o par recombina quase imediatamente, ao passo que nos semicondutores este processo demora algum tempo (tempo de recombinação), o que permite a difusão do par elétron-lacuna para a superfície do material, onde vão ocorrer as reações fotocatalíticas. Na anatase, o par elétron-lacuna percorre em média 10 nm antes de recombinar. Se ocorrer recombinação, a energia armazenada pelo par elétron-lacuna é libertada sob a forma de calor (Equação 2), [41], [44]



Onde ΔE é a energia libertada sob a forma de calor. [46]

Passo 3.3: Reações de redução-oxidação

Neste processo, as reações de redução ou oxidação dos materiais adsorvidos na superfície do semicondutor são induzidas pelos eletrões e lacunas do mesmo. As lacunas da banda de valência (h^{+}) oxidam as moléculas dadoras (Equação 3) ao passo que os eletrões da banda de condução (e^{-}) reduzem as moléculas aceitadoras (Equação 4). [44], [48], [49]



De notar que o primeiro processo (Equação 3) só ocorre caso a banda de valência do dador tenha uma energia potencial mais elevada que a banda do semicondutor, do mesmo modo, a banda de condução do semicondutor deve ter uma energia potencial mais elevada que a da molécula aceitadora de modo a ocorrer o segundo processo (Equação 4). [50]

Os semicondutores metal-óxido (como por exemplo o TiO_2) possuem um elevado poder de oxidação, e conseguem reagir com a água naturalmente presente na superfície produzindo radicais hidroxilo ($\bullet OH$) altamente reativos (Equação 5). São capazes também de reagir com o oxigénio formando iões superóxidos ($O_2 \bullet^{-}$) (Equação 6), que ao reagir novamente com semicondutor

formam moléculas de oxigénio singleto ($^1O_2$) (Equação 7) altamente reativas também elas capazes de degradar o polímero. [44], [48], [51], [52]



2.2.3. Fatores que afetam a eficiência das reações fotocatalíticas

A eficiência fotocatalítica de uma amostra depende muito de três fatores, (i) as propriedades de absorção da luz, como coeficiente e espectro de absorção, (ii) a cinética de oxidação ou redução à superfície e (iii) a velocidade de recombinação do par eletrão-lacuna. [53] Por sua vez, estes fatores dependem largamente da área de superfície específica da amostra, dos defeitos cristalinos, tamanho da cristalite e das partículas e impurezas presentes no material. [41], [53]–[56] Por exemplo, quanto maior for o tempo de recombinação maior será a probabilidade do par eletrão-lacuna chegar à superfície do semicondutor. Assim, aumentar o tempo de recombinação é uma prioridade. Para tal é necessário diminuir o número de impurezas e defeitos cristalinos. [54]

No entanto, a influência que estas propriedades têm sob a atividade fotocatalítica não é completamente compreendida.[57] O aumento da área de superfície específica levaria a uma atividade fotocatalítica maior, na medida em que há uma maior superfície e mais locais de adsorção para ocorrer as reações fotocatalíticas. Por outro lado, o aumento da área aumenta também a probabilidade de haver recombinação (já que a superfície é um defeito). [53] Estudos realizados por *Andrew Mills e Bo Sun* comprovam este efeito [58], [59]. Quanto maior a cristalinidade menores serão os defeitos, o que aumenta a atividade fotocatalítica do material. Tratamentos térmicos permitem obter materiais cristalinos, no entanto também aumentam a probabilidade de nanopartículas se agregarem, diminuindo assim a área de superfície, que por sua vez diminuirá a eficiência fotocatalítica. [41], [53], [59]

Estas conclusões levam a crer que não é trivial encontrar um compromisso entre as propriedades físicas do material e a sua atividade fotocatalítica, o que dificulta a escolha dos parâmetros de síntese destes materiais.

2.2.4. Melhorar a eficiência fotocatalítica de um semicondutor

Várias estratégias são adotadas de modo a melhorar a eficiência fotocatalítica de um semicondutor. Estas técnicas podem passar por alterar a morfologia do material, como porosidade ou a área de superfície específica, ou alterar a estrutura química por meio de dopagem.

A morfologia mais comum do TiO_2 fotocatalítico são as nanopartículas e, como já foi referido anteriormente, a alteração da morfologia afeta imenso a eficiência fotocatalítica de um dado material, e encontrar um bom compromisso é sempre difícil. Nano estruturas unidimensionais como nanotubos já foram sintetizadas por síntese hidrotérmica e anodização eletroquímica. Estas estruturas apresentam também grandes vantagens, como estabilidade dimensional, boa reprodutibilidade e baixa recombinação dos pares elétron-lacuna. [44], [53], [60]

A dopagem é também alvo de grande investigação, principalmente no dióxido de titânio. Dado que umas das grandes desvantagens deste semicondutor é a sua elevada energia de gap, são várias as tentativas de diminuir a mesma através de dopagem, sendo o azoto o elemento mais promissor na dopagem do TiO_2 . [61]–[64]

2.3. Dióxido de titânio (TiO₂)

2.3.1. Vantagens do TiO₂

Existem muitos semicondutores passíveis de serem utilizados para fotocatalise heterogênea, como ZnO, ZnS, CdS, Fe₂O₃ e TiO₂. Idealmente um material fotocatalítico, para além de possuir boa eficiência nos processos de degradação de materiais orgânicos, deve ser: (i) não-tóxico, (ii) fácil de manusear, (iii) quimicamente e biologicamente inerte na ausência de luz e (iv) facilmente obtido a baixo custo. [41], [48] O dióxido de titânio apresenta todas estas características, o que o torna o material de escolha para este tipo de aplicações.

No entanto, apresenta uma enorme desvantagem, a sua elevada energia de gap (3.2 eV). Significa isto que o TiO₂ apresenta atividade fotocatalítica apenas sob radiação ultravioleta. No entanto, as vantagens referidas anteriormente compensam esta desvantagem, tornando o TiO₂ o material mais utilizado para este fim.

2.3.2. Propriedades do dióxido de titânio

O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas que ocorrem naturalmente, broquita, anatase e rutilo, sendo as duas últimas as mais comuns. Tanto a anatase como o rutilo possuem uma estrutura cristalina tetragonal, representadas na Figura 13. [65]

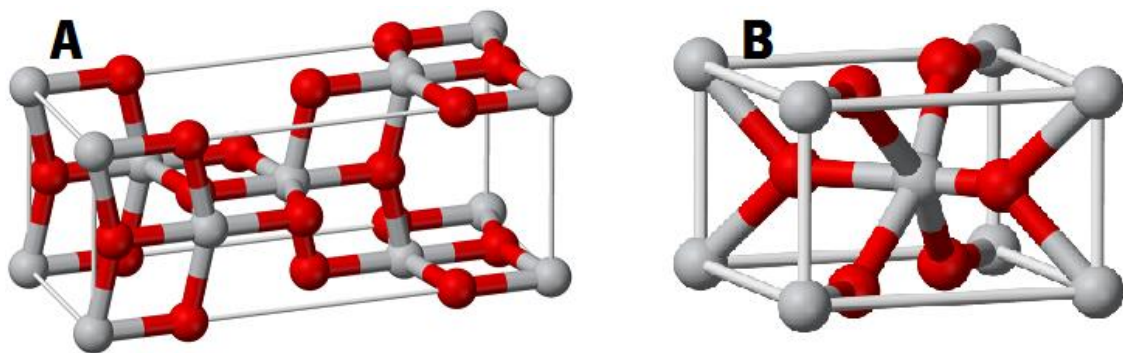


Figura 13- Estruturas cristalinas da Anatase (A) e Rutilo (B), com os átomos de titânio representados a cinzento, e os átomos de oxigênio representados a vermelho. [adaptada de [66]]

A atividade fotocatalítica para além de variar significativamente com a mudança do tamanho das partículas, a área de superfície específica das mesmas, a porosidade e a distribuição de tamanhos, é também muito influenciada pela estrutura cristalina do TiO₂. Apesar da menor

energia de gap do rutilo (3,0 eV) em comparação com a anatase (3,2 eV) [44], [61], [64], [67], esta última apresenta melhor eficiência fotocatalítica, e será por isso a estrutura a sintetizar para este trabalho.[45], [46], [51], [52] Acredita-se que esta maior eficiência fotocatalítica seja explicada pelo facto de o tempo de recombinação do par eletrão-lacuna ser maior na anatase do que no rutilo, que, aliado a uma maior mobilidade dos eletrões, permite ao par eletrão-lacuna percorrer uma maior distância, aumentando assim a probabilidade do mesmo alcançar a superfície do material, permitindo a ocorrência de reações fotocatalíticas. Para além disso, a anatase possui uma maior capacidade de adsorção de espécies químicas na superfície, aumentando assim o número de pontos onde podem ocorrer reações de fotocatalise. [68], [69] O semiconductor fotocatalítico comercial de referência é o *Evonik Aeroxide® P25*, que consiste em 70% de anatase e 30% de rutilo. [55], [59], [67]

2.3.3. Aplicações

A aplicação mais comum do dióxido de titânio é como pigmento branco para tintas (rutilo), no entanto outras aplicações são utilizadas, tais como revestimento anticorrosivo, sensores de gás [48], produção de água através da hidrólise e como material biocompatível em implantes [70]. No entanto, a aplicação que é maior alvo de investigação atualmente, e utilizada neste projeto, é a utilização do dióxido de titânio como catalisador heterogéneo por via da fotocatalise. Esta capacidade permite ao dióxido de titânio degradar materiais orgânicos quando sob radiação UV, o que permite a criação de revestimentos anticorrosivos, sistemas de purificação de água ou gases e até a degradação de petróleo derramado no ambiente.[41]

2.3.4. Melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2

Apesar de a anatase possuir uma maior eficiência fotocatalítica que o rutilo, é possível atingir uma maior eficiência quando as duas fases estão presentes. Assim, um material composto por anatase e rutilo apresenta melhores propriedades de degradação fotocatalítica do que a anatase pura. Isto acontece porque o rutilo funciona como um sorvedouro de eletrões, recebendo os eletrões excitados da anatase evitando assim que estes recombinem com as respetivas lacunas. O rácio entre anatase e rutilo que melhores capacidades fotocatalíticas apresenta é 70%-30% respetivamente, e é uma das razões para a excelente eficiência do P25. [54], [58], [69], [71]

Para além do aumento do tempo de recombinação, diminuir a energia de *gap* também é um dos métodos utilizados para aumentar a capacidade fotocatalítica do dióxido de titânio. Como já foi referido, isto é conseguido através da dopagem, principalmente utilizando azoto. [61]–[64] No entanto dopar TiO_2 é um processo complicado e, como se verá neste trabalho, o aumento da eficiência fotocatalítica do TiO_2 dopado nem sempre se deve à diminuição da energia de *gap* mas sim devido a outros fatores.

A área de superfície específica (ASE) de um conjunto de nanopartículas influencia a sua eficiência fotocatalítica. Quanto maior for o valor, maior será a área de contacto entre o TiO_2 e o ambiente, havendo assim maior probabilidade de uma molécula adsorver na sua superfície. [44], [53], [56] Este valor é normalmente calculado em metros quadrados por grama (m^2/g) e pode chegar ultrapassar os $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Para atingir valores da ASE tão elevados obtém-se partículas com dimensões na ordem dos 10 nm. Para além do aumento da ASE, obter partículas mais pequenas significa que o par eletrão-lacuna tem mais probabilidade de chegar à superfície sem que ocorra recombinação, aumentando a atividade fotocatalítica.

2.4. Métodos de caracterização

2.4.1. Microscopia eletrónica de varrimento

A grande desvantagem de um microscópio ótico é a limitada ampliação que este permite, pois a mesma está limitada pelo comprimento de onda da luz. Para melhor analisar as microcápsulas utiliza-se um microscópio eletrónico de varrimento (MEV), que permite obter imagens com uma maior ampliação, até cerca de um milhão de vezes. Outra grande vantagem desta técnica é a profundidade de campo, o que significa que as imagens obtidas têm aspeto tridimensional.

O método de obtenção das imagens passa por irradiar uma pequena secção da amostra com um raio de eletrões, e analisar a interação destes com a amostra. Desta interação resultam vários sinais, nomeadamente eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões de Auger, raios-X característicos, e outros fotões de energias variadas, sendo que cada sinal fornece informação distinta dos outros sinais como composição química, topografia, etc. Cada secção irradiada pelo feixe de eletrões corresponde a um *pixel* na imagem. Assim, para obter uma imagem a amostra é varrida pelo feixe de eletrões de modo a criar a imagem, daí o nome da técnica. [72]

A Figura 14 demonstra de um modo simplificado a estrutura de um SEM. É criada uma grande diferença de potencial entre o emissor de eletrões e a amostra (10-30 keV) o que faz com que os eletrões saiam do emissor em direção à amostra. De seguida passam por uma série de lentes óticas e magnéticas e atingem a amostra numa área muito pequena. Geralmente, quanto menor esta área, maior a resolução final da imagem. Para a produção de imagens, o sinal que se pretende detetar são os eletrões secundários. Estes eletrões são produzidos devido à interação dos átomos da amostra com os eletrões emitidos. Quando os eletrões secundários atingem o detetor, o sinal é amplificado e enviado para o ecrã, obtendo-se assim uma imagem. [73]

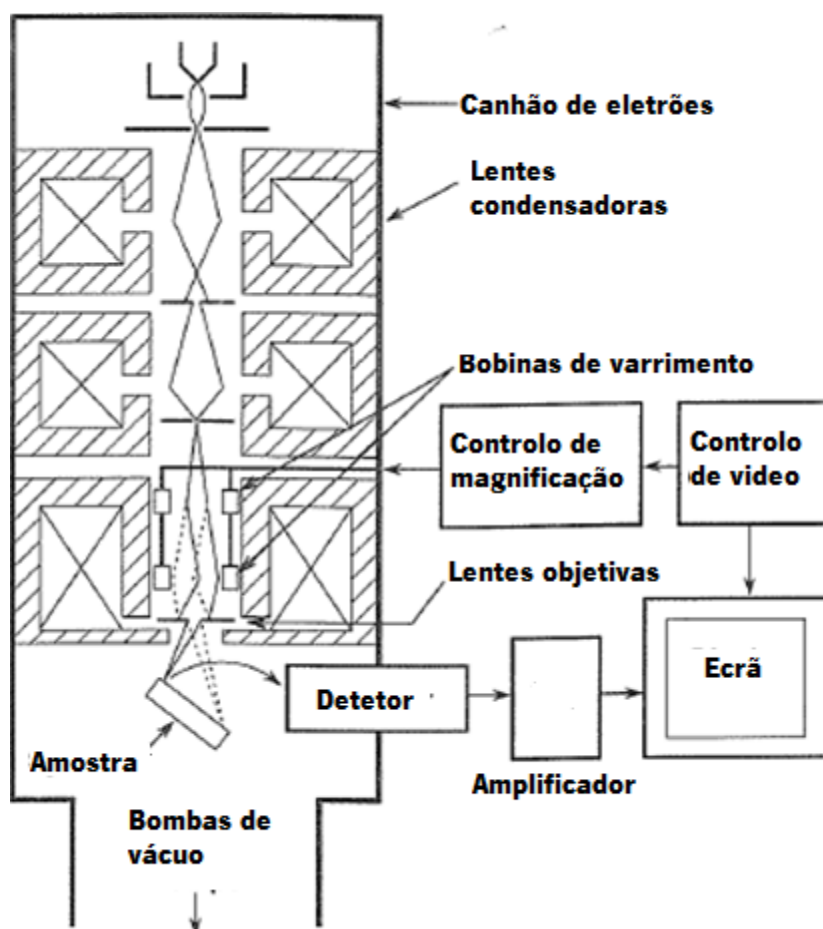


Figura 14- Representação esquemática de um SEM, mostrando o emissor de eletrões, as lentes de focagem e o detetor. [73]

2.4.2. Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A área de superfície específica é um importante parâmetro nas nanopartículas de dióxido de titânio, pois influencia grandemente a eficiência fotocatalítica das mesmas. A teoria de Brunauer-Emmett-Teller permite calcular a área de superfície específica de uma amostra através da adsorção de um gás inerte na superfície da mesma.

A técnica de adsorção física consiste em expor uma amostra cuidadosamente preparada a um gás inerte. A preparação da amostra passa por remover todas as moléculas que possam estar adsorvidas na sua superfície, aquecendo a amostra sob vácuo durante 6-12h. A análise é tipicamente feita à temperatura de liquefação do gás. Quando uma molécula do gás encontra a superfície da amostra é atraída pela mesma, e adsorvida. À medida que a pressão aumenta, a probabilidade das moléculas de gás colidirem com a superfície da amostra aumenta, aumentando também a quantidade de moléculas adsorvidas. Assim, o número de moléculas adsorvidas

aumenta em função da pressão do gás. A energia envolvida no processo de adsorção física é muito baixa, pelo que ocorre dessorção das moléculas quando a pressão é diminuída. [74]–[77]

Durante a análise, a pressão é aumentada até à pressão de vapor e de seguida é novamente diminuída. É então obtido um gráfico, onde o número de moléculas adsorvidas é função da pressão relativa, sendo o valor 1 a pressão de vapor do gás. A forma do gráfico obtido é uma impressão digital da textura da amostra. Segundo a classificação BRUNAUER, DEMING, TELLER (BDDT) existem seis tipos de gráficos que correspondem a seis tipos de morfologias diferentes. [77]

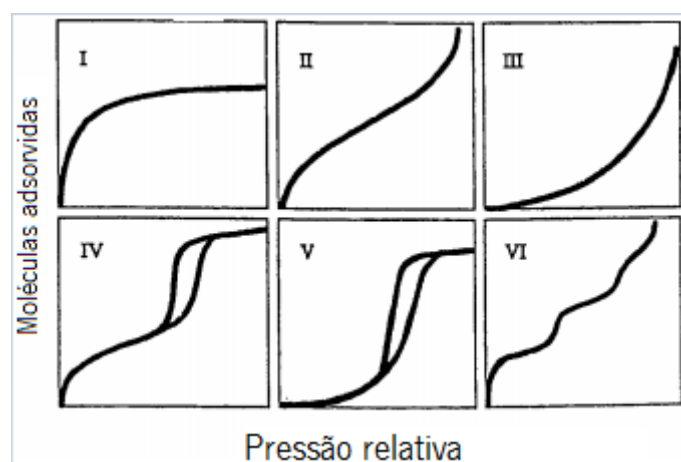


Figura 15- Seis tipos de gráficos possíveis de obter numa análise BET.

Os gráficos do tipo I caracterizam-se por apresentarem uma zona horizontal e interceptarem o eixo da pressão relativa aproximadamente na vertical. Neste tipo de material os poros são tão estreitos que são completamente preenchidos a pressões relativamente baixas ($<0,1 P_r$), criando o declive acentuado na zona inicial do gráfico. Como os poros representam grande parte da superfície, praticamente não ocorre adsorção posteriormente, formando assim a zona horizontal do gráfico. Este tipo de gráfico é associado a materiais com poros que não excedem os 2 nm. O gráfico do tipo II é característico de materiais não porosos ou pós. O gráfico do tipo III é característico de materiais onde não ocorre a formação de uma monocamada na superfície da amostra, pois a interação entre as moléculas do gás e as moléculas adsorvidas é mais forte que a interação das moléculas do gás com a amostra, fazendo com que só ocorra adsorção a pressões relativas mais elevadas. Os materiais do tipo IV e V são muito semelhantes aos materiais do tipo II e III respetivamente, no entanto durante a diminuição da pressão ocorre o fenómeno de histerese, devido à forma dos poros. São normalmente associados a materiais mesoporosos (poros entre os 2-100 nm). Por fim, os materiais do tipo VI são materiais com uma superfície

perfeitamente plana e não porosa, onde cada “degrau” do gráfico corresponde a uma nova monocamada.

2.4.3. Cálculo da energia de hiato (*gap*)

Kubelka e Munk (K-M) desenvolveram uma teoria que permite relacionar a energia de *gap* com o espectro de refletância difusa de uma amostra. Para tal, a amostra deverá ser suficientemente espessa de modo a ocorrer apenas os fenômenos de refletância e absorbância, evitando assim a influência da refletância da porta amostras. A equação é expressa da seguinte forma:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{Equação 8}$$

Onde K e S são os coeficientes de absorção e dispersão K-M, $F(R_{\infty})$ é a função de remissão de Kubelka-Munk e R_{∞} é a razão entre a refletância da amostra e da referência.

A energia de *gap* e o coeficiente de absorção estão relacionados segundo a seguinte equação:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

Onde, α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ a energia do fóton, C_1 uma constante de proporcionalidade e E_g a energia de *gap* do material. No caso de um material refletir a radiação de forma difusa, ou no caso em que é incidida luz num ângulo de 60° , o coeficiente de absorção de K-M é igual ao dobro do coeficiente de absorção desse material e o coeficiente de difração K-M é constante. Assim, é possível deduzir a seguinte equação a partir das equações anteriores:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 10}$$

De notar, que caso o semiconductor seja de *gap* indireto como no caso da anatase a potência passa de 2 para $\frac{1}{2}$ ficando a equação:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2} = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 11}$$

Assim, obtendo a função de remissão de K-M a partir da primeira equação é possível criar um gráfico de Tauc, onde $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2}$ é função da energia do fóton ($h\nu$) e retirar a energia de

$gap (E_g)$. [78] Tal é feito extrapolando uma linha tangente à secção reta do gráfico, e obtendo o ponto de interseção da tangente com o eixo horizontal, ou seja $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = 0$ (Figura 16).

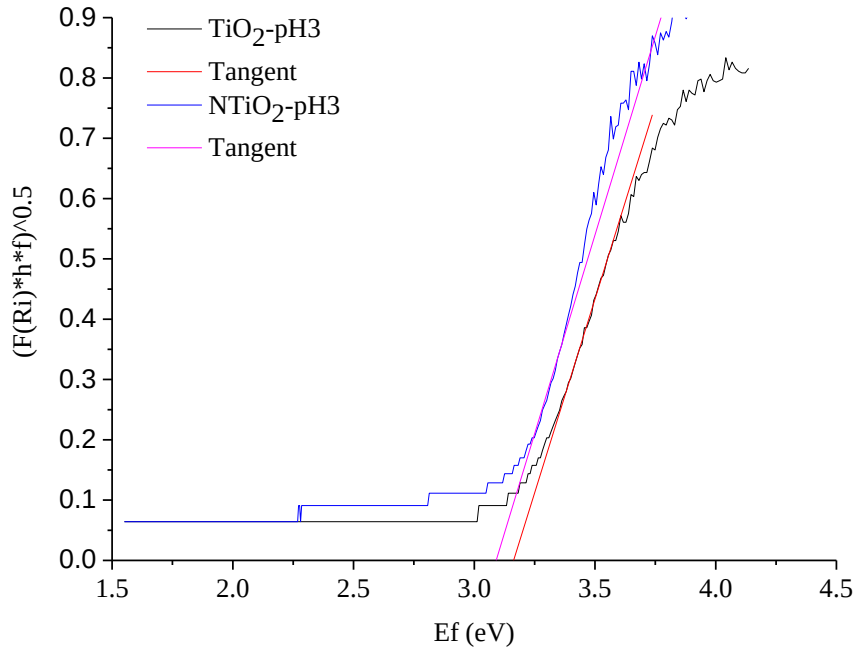


Figura 16- Exemplo de um gráfico obtido com $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ em função da energia do fóton.

2.4.4. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica muito utilizada para entender qual o tipo de cristal compõe o material. Quando os raios-X atingem um material são difratados pelos elétrons desse material de forma elástica, ou seja, o fóton difratado possui a mesma energia e fase do fóton incidente. Para a maior parte dos ângulos de incidência dos raios-X, após difração ocorre o fenômeno de interferência destrutiva, onde os fótons se cancelam entre si. No entanto, para ângulos específicos (dependendo de cada cristal), pode ocorrer interferência construtiva aumentando assim a intensidade do sinal difratado. Este fenômeno é explicado pela lei de Bragg:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Equação 12

Onde, d é o espaçamento entre os planos atômicos do cristal, θ é o ângulo incidente, λ o comprimento de onda do fóton incidente, e n representa a ordem de difração (número inteiro). A

Figura 17 esquematiza visualmente este processo.

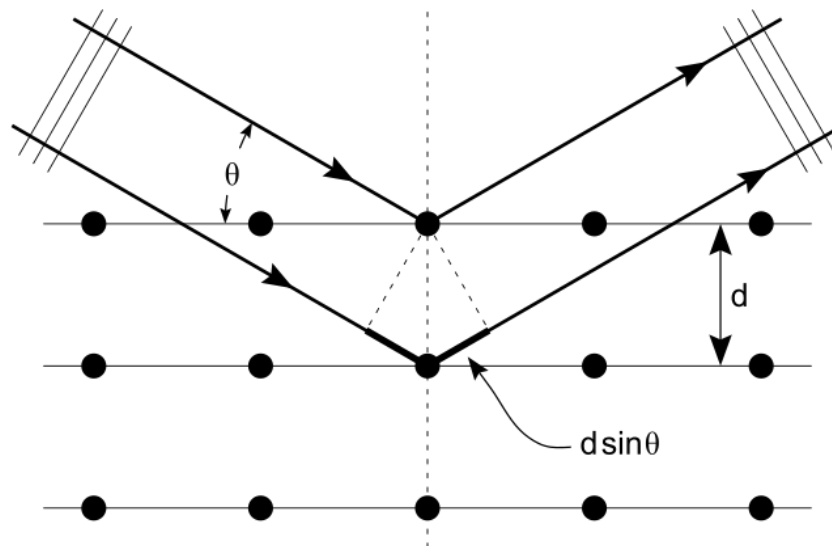


Figura 17- Esquemática da difração de raios-X.

Variando o ângulo de incidência dos raios-X e avaliando se ocorre interferência construtiva ou não (dependendo da intensidade do sinal difratado) é possível saber assim o tipo de estrutura cristalina.[79][80]

A Figura 18 representa um exemplo de um gráfico obtido por difração de raios-X. Os picos correspondem a ângulos em que ocorreu difração construtiva.

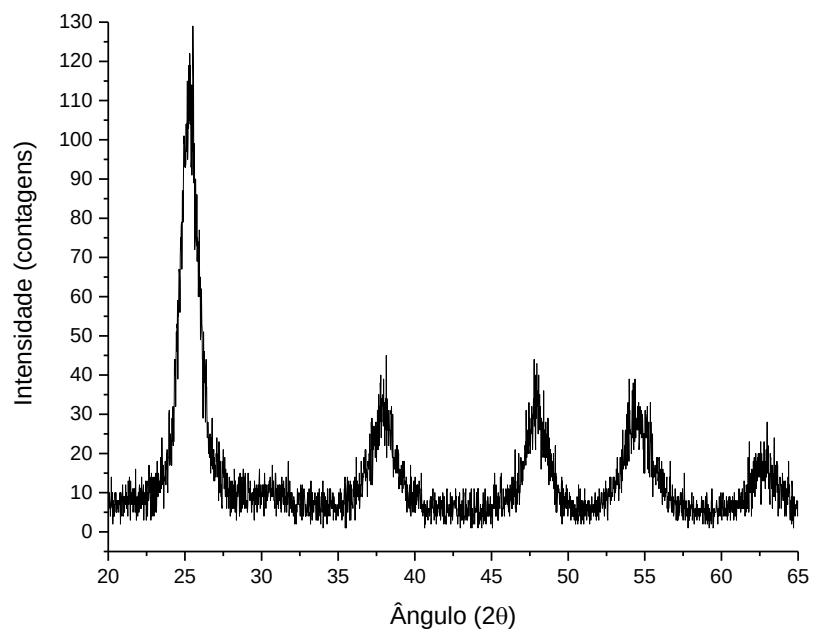


Figura 18- Exemplo de um gráfico de difração de raios-X.

Para além da informação referente ao tipo de estrutura cristalina, é também possível obter através dum gráfico de difração o tamanho médio da cristalite através da largura a meia altura de um pico, usando a lei de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 13}$$

Onde, D_{hkl} é o tamanho médio da cristalite, K é uma constante de forma, λ é o comprimento de onda dos raios-X, θ é o ângulo de difração e β é a largura a meia altura do pico. De notar que os valores obtidos por esta fórmula não são completamente confiáveis, pois há vários fatores que contribuem para o alargamento do pico como deslocações, zonas de tensão e heterogeneidades químicas. A sua aplicação também só é recomendada ao pico de maior intensidade de modo a diminuir o erro do cálculo. [79], [80]

2.4.5. Fluorescência da cumarina

A cumarina é uma molécula com uma estrutura aromática, como representado na Figura 19. É uma substância natural encontrada em muitas plantas, e apresenta propriedades fluorescentes muito interessantes. [81], [82]

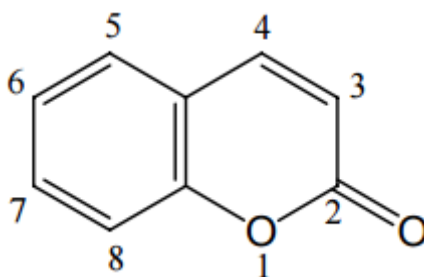


Figura 19- Estrutura química da cumarina.

Como já foi referido, quando ocorre fotocatalise, são produzidos radicais $\bullet\text{OH}$. Estes radicais reagem com a cumarina, ligando-se ao carbono 7 do anel benzénico, formando assim 7-hidroxycumarina como representado na Figura 20. [83]

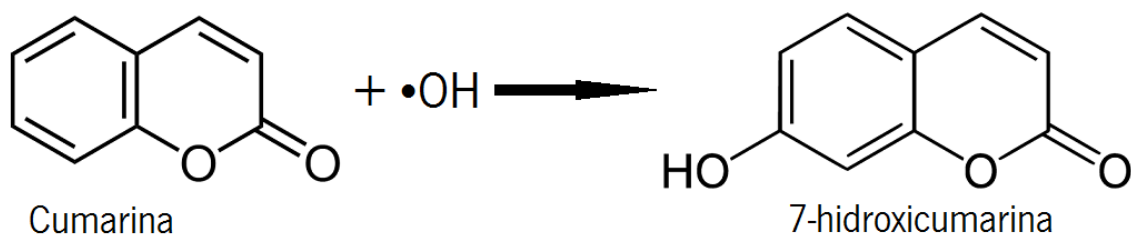


Figura 20- Reação entre a cumarina e o radical $\bullet\text{OH}$, formando 7-hidroxicumarina.

Este novo produto é fluorescente, e assim é possível aferir se realmente ocorreram reações de fotocatalise. À medida que mais radicais $\bullet\text{OH}$ se formam mais 7-hidroxicumarina se forma também, aumentando a intensidade da fluorescência da solução. A fluorescência é então medida por um espectrofotômetro, e espera-se que ao longo do tempo a intensidade da mesma aumente. [84]

2.4.6. Tratamento térmico

O tratamento térmico é essencial na síntese das nanopartículas de TiO_2 , que sintetizado pelo método sol-gel apresenta uma estrutura amorfa. De modo a aumentar a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio submete-se a um tratamento térmico que irá reorganizar a estrutura atômica, cristalizando-o na forma de anatase. [46], [57]

Normalmente para haver formação de anatase as temperaturas a atingir no tratamento térmico rondariam os 500°C . No entanto o aumento da pressão permite reduzir a temperatura. Assim, a solução precursora do TiO_2 é colocada num autoclave (Figura 21). Com o aumento da temperatura a pressão dentro da autoclave também aumenta, permitindo que o tratamento térmico seja efetuado a apenas 200°C .

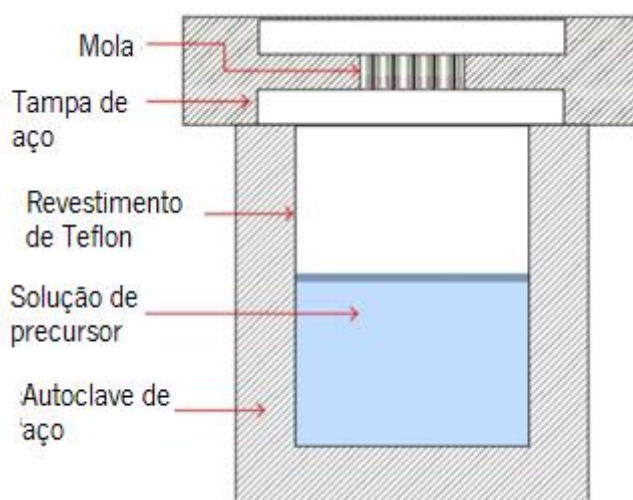


Figura 21- Esquematização de um autoclave contendo a solução do precursor do TiO_2 .

2.4.7. Cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS)

O ensaio de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa permite detetar os vários componentes químicos de uma amostra. Será utilizado neste trabalho para detetar se as microcápsulas são capazes de libertar o repelente presente no seu interior. Como o nome indica, um aparelho GC-MS é capaz de realizar cromatografia gasosa e espectroscopia de massa.

Uma análise de cromatografia gasosa permite detetar os vários componentes químicos de uma amostra devido aos seus diferentes pontos de volatilização. Um gás neutro, normalmente hélio ou azoto, é transportado através do aparelho, atravessando o controlo de fluxo, a coluna e o detetor. Este gás tem como objetivo transportar a amostra através da coluna para o detetor para ser analisada (Figura 22). O principal componente é a coluna, que é composta por uma parede de sílica revestida com um líquido bastante viscoso. Quando a amostra é injetada é rapidamente volatilizada, e transportada pelo gás através da coluna, que se encontra no interior de um forno com temperatura controlada. Inicialmente a temperatura é baixa, e vai aumentando ao longo do tempo. Significa isto, que os componentes mais voláteis da amostra irão atravessar a coluna mais rapidamente, ao passo que os componentes menos voláteis ficarão retidos na parede viscosa da coluna. À medida que a temperatura aumenta, os restantes componentes volatilizam, o que lhes permite serem arrastados pelo gás até ao detetor.

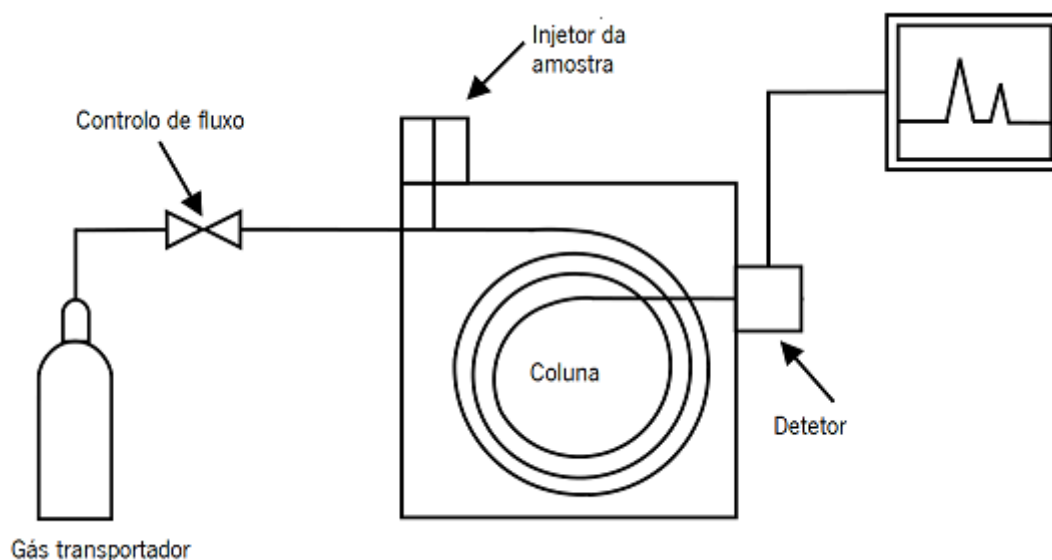


Figura 22- Esquema de um aparelho de cromatografia gasosa.

Esta análise permite então saber quais os componentes presentes na amostra, pois diferentes componentes chegarão em alturas diferentes ao detetor. Obtém-se finalmente um gráfico com contagens relativas em função do tempo. Comparando esse gráfico com a base de dados do aparelho é possível saber quais os componentes presentes na amostra. Por vezes ocorre que dois componentes chegam ao detetor ao mesmo tempo, o que significa que o aparelho não consegue distinguir os mesmos. Por essa razão, a cromatografia gasosa costuma estar acoplada a um aparelho de espectroscopia de massa. [85], [86]

Após passarem pelo detetor, os compostos são bombardeados por eletrões altamente energéticos (70 eV), de modo a ionizar as moléculas. Estes iões são então conduzidos através de um campo eletromagnético que os filtra consoante a sua massa. Deste modo é possível separar um ou mais componentes que tenham passado pelo detetor ao mesmo tempo, através da sua massa. [86], [87]

3. Procedimento experimental

3.1. Síntese

3.1.1. Nanopartículas de TiO_2

As nanopartículas de dióxido de titânio foram sintetizadas utilizando o método sol-gel com tratamento hidrotérmico. Foram sintetizadas seis amostras, sendo que metade foram dopadas com azoto. Para além disso, o pH das soluções precursoras foi alterado para cada amostra, obtendo-se assim seis amostras distintas:

TiO_2 -pH3 - nanopartículas de dióxido de titânio com solução a pH3.

TiO_2 -pH6 - nanopartículas de dióxido de titânio com solução a pH6.

TiO_2 -pH9 - nanopartículas de dióxido de titânio com solução a pH9.

N- TiO_2 -pH3 - nanopartículas de dióxido de titânio dopado com azoto com solução a pH3.

N- TiO_2 -pH6 - nanopartículas de dióxido de titânio dopado com azoto com solução a pH6.

N- TiO_2 -pH9 - nanopartículas de dióxido de titânio dopado com azoto com solução a pH9.

O processo de síntese inicia-se com uma solução coloidal de 2-propanol (2-PrOH) em água, com pH ajustado usando soda caustica (NaOH) ou ácido nítrico (HNO_3). De seguida essa solução é misturada usando agitação magnética com isopropóxido de titânio (IpTi), precursor do titânio, durante 48h, o que formará o sol-gel. Nas amostras dopadas coloca-se também nesta fase etilenodiamina, o precursor do azoto. Volvidas as 48h o sol-gel é submetido a um tratamento hidrotérmico de 2h a 200°C. Por fim, procede-se à lavagem das nanopartículas com 2-PrOH e posterior secagem, para garantir a remoção de todos os reagentes residuais.

Tabela 3- Parâmetros da síntese das várias nanopartículas de TiO_2 .

Nanopartículas de TiO_2	Nanopartículas N-TiO_2
<i>Solução coloidal:</i>	<i>Solução coloidal:</i>
1) 20,25 ml H_2O + 2,25 ml 2-PrOH	1) 20,25 ml H_2O + 2,25 ml 2-PrOH
2) Agitação magnética 600 rpm/1h	2) Agitação magnética 600 rpm/1h
3) Ajuste pH (3, 6 ou 9) com NaOH 1M ou HNO_3 6M	3) Ajuste pH (3, 6 ou 9) com NaOH 1M ou HNO_3 6M
<i>Sol-gel:</i>	<i>Sol-gel:</i>
4) 2,5 ml solução coloidal + 2 ml IpTi	4) 2,5 ml solução coloidal + 6 ml Etilenodiamina + 2 ml IpTi
5) Agitação magnética 600 rpm/48h	5) Agitação magnética 600 rpm/48h
<i>Tratamento Hidrotérmico:</i>	<i>Tratamento Hidrotérmico:</i>
6) Sol-gel + 15 ml 2-PrOH + 5 ml H_2O	6) Sol-gel + 15 ml 2-PrOH + 5 ml H_2O
7) Forno 200°C / 2h	7) Forno 200°C / 2h
<i>Recolha, lavagem e secagem:</i>	<i>Recolha, lavagem e secagem:</i>
8) Lavagem com 2-PrOH	8) Lavagem com 2-PrOH
9) Centrifugação	9) Centrifugação
10) Forno 50°C/3h	10) Forno 50° C/3h

3.1.2. Microcápsulas poliméricas

As cápsulas produzidas neste trabalho possuem no seu interior óleo de citronela. Este óleo possui capacidades repelentes, ou seja, repele os mosquitos e outros insetos sem os matar. O tipo de óleo de citronela aqui utilizado é conhecido como citronela tipo Java que consiste em citronelal, geraniol, acetato de geraniol e limoneno. [88], [89] Foi escolhido este repelente pois é um dos mais adequados e é não tóxico para humanos.

Todas as cápsulas foram sintetizadas utilizando o método de polimerização interfacial. Este método exige a formação de emulsões que foram obtidas através de agitação mecânica, utilizando uma hélice acoplada ao agitador BOECO OSD-20, como mostrado na Figura 23.



Figura 23- Hélice e agitador mecânico utilizados para a formação das emulsões.

Microcápsulas de poliamida

A síntese das microcápsulas de poliamida segue os seguintes passos genéricos:

- 1- Agitar mecanicamente o estabilizante durante 2 minutos a 800 rpm (rotações por minuto);
- 2- Juntar a fase orgânica gota a gota, agitando mecanicamente, e deixar 3 minutos a agitar (agitação para criar a emulsão);
- 3- Colocar gota a gota a fase aquosa com agitação (agitação durante a fase de polimerização).

As cápsulas de poliamida formam-se devido à reação do dicloreto de ácido sebacoílo (COCl) com uma amina (EDA - etilenodiamina ou DETA - dietilenotriamina) para formar a poliamida. Foram realizados quatro ensaios iniciais utilizando as duas aminas e utilizando duas velocidades de rotação diferentes durante a polimerização de modo a escolher quais as melhores condições para formar as microcápsulas (Tabela 4).

Tabela 4- Primeiros quatro ensaios para a síntese de microcápsulas de poliamida, onde foram utilizadas velocidades de agitação diferentes durante a polimerização e aminas.

	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio
Estabilizante	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)
Fase orgânica	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)
Fase aquosa	50 ml EDA (0,389 mol/dm ³)	50 ml DETA (0,37 mol/dm ³)	50 ml EDA (0,389 mol/dm ³)	50 ml DETA (0,37 mol/dm ³)
Emulsificação	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Polimerização	400 rpm	400 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Observações	Cápsulas esféricas com tamanho entre 100-300 µm, com bastantes fragmentos na suspensão	Cápsulas esféricas com tamanho entre 200-300 µm, com alguns fragmentos na suspensão	Cápsulas esféricas com tamanho entre 50-200 µm, com alguns fragmentos na suspensão	Cápsulas esféricas com tamanho entre 100-300 µm, sem fragmentos na suspensão.

Concluiu-se nos primeiros quatro ensaios que o aumento da velocidade de rotação diminuiu o tamanho das microcápsulas ao mesmo tempo que diminuiu também os fragmentos de polímero que se encontram em suspensão. Assim, os ensaios seguintes utilizaram a velocidade de 1000 rpm durante a polimerização.

Os seguintes ensaios, mostrados na Tabela 5, foram realizados com o objetivo de entender qual a influência da concentração de EDA e DETA na formação das microcápsulas. As concentrações utilizadas nestes ensaios foram aumentadas relativamente aos ensaios anteriores.

Tabela 5- Ensaios onde a concentração de EDA e DETA foi aumentada.

	EDA	DETA
Estabilizante	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)
Fase orgânica	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)	(1 ml COCl + 250 µL Citronela.)
Fase aquosa	50 ml EDA (0,899 mol/dm ³)	50 ml DETA (0,925 mol/dm ³)
Emulsificação	1000 rpm	1000 rpm
Polimerização	1000 rpm	1000 rpm
Observações	Cápsulas resistentes, com um pouco de aglomeração e tamanho médio de 200 µm.	Cápsulas muito grandes (300-400 µm). Agente ativo não parece encapsulado.

Concluiu-se com estes ensaios que as cápsulas sintetizadas com DETA possuem um tamanho demasiado grande, e que o aumento da concentração de EDA obteve resultados muito positivos. Neste caso, as cápsulas apresentam uma maior resistência, um tamanho médio de 200 μm e não ocorreu a formação de fragmentos de polímero na suspensão.

Na Tabela 6, é estudado o efeito da alteração na quantidade de COCl e de óleo de citronela. As primeiras colunas comparam a influência da alteração da quantidade COCl, ao passo que as duas últimas comparam a influência na alteração da quantidade de citronela.

Tabela 6- Ensaios onde houve alteração na quantidade de COCl e citronela.

	EDA	EDA	EDA / 500 μL Citr	EDA / 1000 μL Citr
Estabilizante	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)	50 ml PVA (2%)
Fase orgânica	(2 ml COCl + 250 μL Citronela)	(1 ml COCl + 250 μL Citronela)	(1 ml COCl + 500 μL Citronela)	(1 ml COCl + 1000 μL Citronela)
Fase aquosa	50 ml EDA (0.389 mol/dm ³)	50 ml EDA (0.899 mol/dm ³)	50 ml EDA (0.899 mol/dm ³)	50 ml EDA (0.899 mol/dm ³)
Emulsificação	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Polimerização	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Observações	Ocorreu aglomeração das cápsulas, e formou-se muito polímero disperso na suspensão.	Ensaio já realizado anteriormente (Tabela 5).	Cheiro a citronela mais intenso, o que leva a concluir que ficou muita citronela por encapsular.	Cheiro a citronela mais intenso, o que leva a concluir que ficou muita citronela por encapsular.

Concluiu-se que o aumento da quantidade de COCl não obteve resultados positivos, pois ocorreu uma maior aglomeração das cápsulas e houve um aumento da quantidade de polímero disperso na solução. Nas amostras onde a quantidade de citronela foi aumentada, o cheiro é mais intenso o que leva a crer que grande parte da citronela não foi encapsula e ficou na suspensão.

Com este tipo de microcápsulas não se obtiveram os resultados desejados quando aplicadas na superfície do cerâmico. A sua baixa resistência mecânica provocava o colapso das cápsulas aquando da deposição, tornando-as inutilizáveis. Assim, realizaram-se mais ensaios utilizando polímeros diferentes numa tentativa de criar cápsulas com resistência mecânica mais elevada.

Poliuretano

Para a síntese das cápsulas de poliuretano seguiram-se os seguintes passos:

- 1- Misturar durante 10 minutos com agitação magnética 2g de DL 75 com 5 ml de clorobenzeno (pré-polímero/fase oleosa);
- 2- Adicionar à mistura anterior 2 ml de agente ativo;
- 3- Preparar separadamente 120 ml de surfactante (goma arábica 10%) e agitar mecanicamente a 400 rpm durante 10 minutos;
- 4- Adicionar o pré-polímero à goma-arábica (fase aquosa) e agitar mecanicamente a 600 rpm durante 15 minutos;
- 5- Aumentar a temperatura para 60-65°C e adicionar 2,5 ml de 1,4-butano-diol.
- 6- Deixar polimerizar durante 1h.

O primeiro passo tem como objetivo diluir o DL 75, já que é um composto muito viscoso o que dificultaria a sua dispersão na fase aquosa. No segundo passo é adicionado o agente ativo ao DL 75, para assegurar que fica dissolvido no pré-polímero. O passo três tem como objetivo dissolver a goma-arábica (pó) em água. A goma-arábica funciona como estabilizante, assegurando que a emulsão será estável. De seguida o pré-polímero juntamente com o agente ativo é adicionado na goma-arábica e, devido à imiscibilidade dos dois, forma-se uma emulsão com o pré-polímero disperso na goma-arábica. Por fim, a emulsão é aquecida até 60-65°C e adicionado 1,4-butano-diol para ocorrer a polimerização.

Os resultados deste ensaio foram bastante promissores, pois as cápsulas formaram-se à primeira tentativa. Para além disso, as cápsulas de poliuretano apresentam um tamanho e forma uniforme ao mesmo tempo que possuem uma resistência mecânica elevada. Concluiu-se então que seriam estas as cápsulas a utilizar com o objetivo final de incorporação no cerâmico. A caracterização por microscopia ótica e eletrónica destas microcápsulas é discutida mais à frente.

3.2. Ensaios de caracterização

3.2.1. Caracterização das nanopartículas

Difração de Raios-X

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Investigação SEMAT/UM, e tem como objetivo caracterizar a estrutura cristalina das amostras e determinar o tamanho da cristalite. Para tal foi utilizado o aparelho *Bruker AXS* (Figura 24).

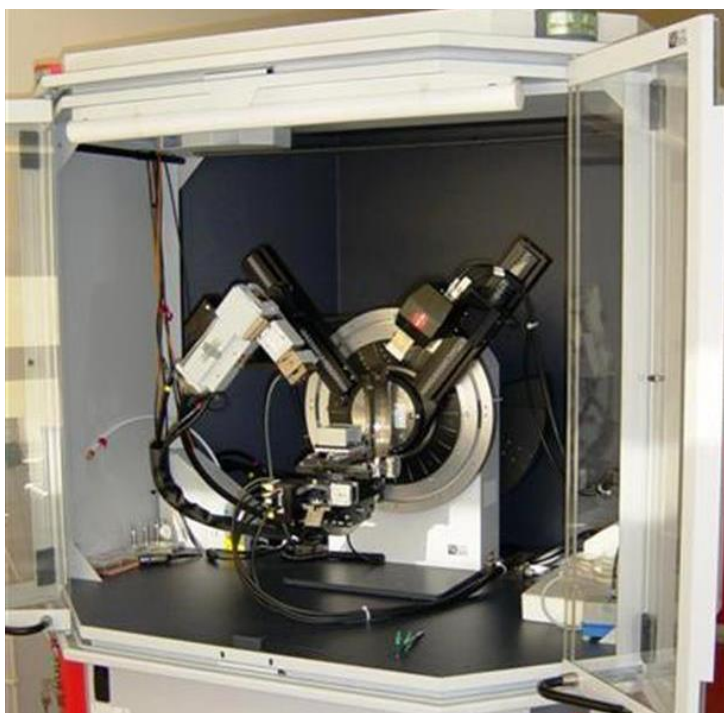


Figura 24-Equipamento Bruker AXS utilizado para ensaios de caracterização XRD. [90]

Para análise dos dados foi utilizado o *software Topas*, que efetua uma análise de Rietveld para ajustar uma função ao difratograma experimental, o que permite calcular o tamanho das cristalites e também a percentagem relativa de cada estrutura cristalina.

Ensaio BET

Os ensaios para calcular a área de superfície específica foram realizados na Universidade do Porto, no equipamento Quantachrome Instruments Autosorb-1 (Figura 25).



Figura 25- Equipamento utilizado para as análises BET, Quantachrome Instruments Autosorb-1.

A preparação das amostras passa por sujeitar as mesmas a alto vácuo durante 2h a 20°C. Este processo garante que não ficam átomos adsorvidos na superfície da amostra, pois a sua presença iria afetar os resultados finais. De seguida, procede-se à análise BET, utilizando azoto como o gás que será adsorvido pois é um gás estável e a área que cada molécula de azoto ocupa na superfície da amostra é bem conhecida. Isto permite então saber a área de superfície específica da amostra sabendo o número de moléculas adsorvidas na sua superfície.

Refletância

Os ensaios de refletância foram realizados no Laboratório de Optoelectrónica do Departamento de Física da Universidade do Minho, utilizando o Espectrofotómetro Shimadzu, Modelo UV-2501 PC (Figura 26).

A finalidade deste ensaio é calcular a energia de gap do dióxido de titânio, através da relação Kubelka-Munk. Para isso, a amostra deverá possuir uma espessura suficientemente elevada de modo a tornar a transmitância nula. A amostra é colocada numa esfera integradora com uma amostra referência de sulfato de bário (BaSO_4), pois tem a capacidade de refletir a luz quase na sua totalidade em todo o espetro em que é realizado o ensaio (300-800 nm).



Figura 26- Espectrofotômetro de Absorção Shimadzu, Modelo UV-2501 PC.

Reator Fotocatalítico

À semelhança dos ensaios de refletância, os ensaios de avaliação fotocatalítica foram também realizados no Laboratório de Optoelectrônica do Departamento de Física da Universidade do Minho. O equipamento é constituído por uma fonte de radiação UV/Visível/NIR Hamamatsu K. K. Modelo L10761, uma fonte de excitação LED-UVA (365 nm), um espectrofotômetro UV/Visível Scan-Spec HR da Scansci, e um agitador magnético HI 190 M (Figura 27).

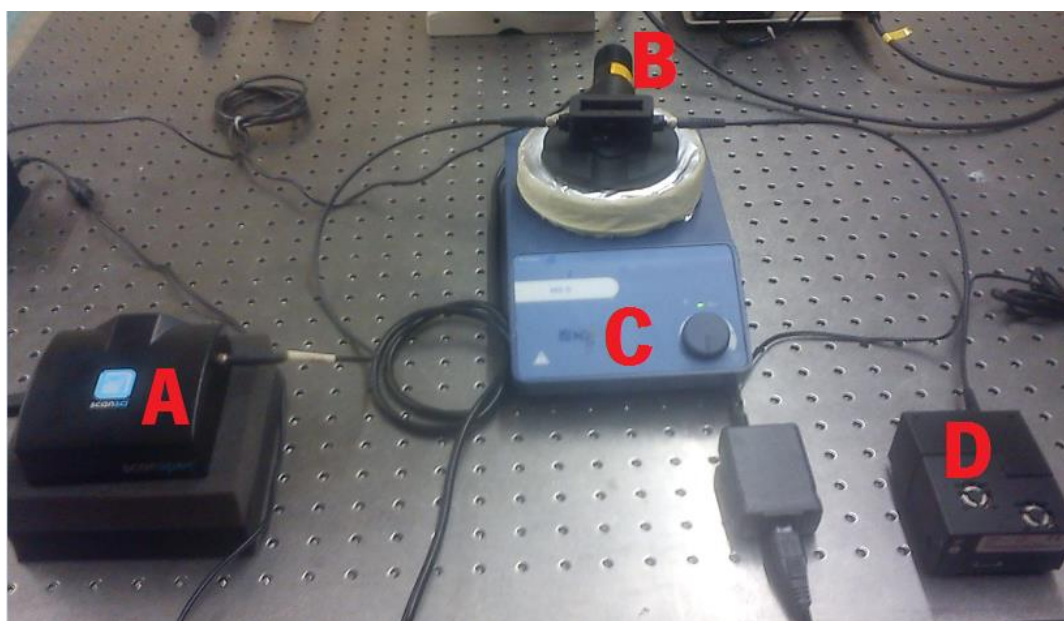


Figura 27- Equipamento utilizado para os ensaios de avaliação fotocatalítica e fluorescência. **A**-Espectrofotômetro **B**-LED de excitação e porta-amostras **C**- Agitador magnético **D**- Fonte de radiação

Esta montagem experimental tem como objetivo medir a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . Para tal, é realizado um ensaio onde se mede a capacidade do dióxido de titânio de degradar um corante orgânico, neste caso azul-de-metileno, sob radiação ultravioleta.

Sabe-se que o fenómeno de fotocatalise não é o único a ocorrer durante este ensaio, ocorrendo também adsorção do corante na superfície das nanopartículas. Assim, antes da realização dos ensaios fotocatalíticos, foram realizados ensaios com a fonte de excitação (LED UV-A) desligada de modo a calcular a quantidade de corante que é adsorvido pelas nanopartículas. Para estes ensaios, foi preparada uma solução de azul-de-metileno com concentração $1 \times 10^{-5} M$, juntamente com $1,75 \times 10^{-4} g$ de TiO_2 para cada amostra (seis amostras no total). À medida que ocorre a adsorção do corante na superfície das nanopartículas, a solução fica cada vez mais transparente, sendo assim possível medir a capacidade de adsorção das partículas. Atingido o ponto de saturação, ou seja, o ponto onde não ocorre mais adsorção de corante por parte das nanopartículas, a solução é substituída e é então realizado o ensaio fotocatalítico.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, foram criadas seis soluções (uma para cada amostra de TiO_2) de azul-de-metileno com concentração de $1 \times 10^{-5} M$, juntamente com $1,75 \times 10^{-4} g$ de TiO_2 (utilizados nos ensaios anteriores) por mililitro de solução. De seguida foram vertidos 12 ml da solução numa cuvete de vidro (Figura 28) que foi colocada no porta-amostras. Em dois lados opostos da cuvete encontram-se duas fibras óticas que estão ligadas à fonte de radiação e ao espectrofotómetro. Consoante a transmitância da solução, mais ou menos luz proveniente da fonte de radiação é capaz de a atravessar, sendo esse valor lido pelo espectrofotómetro. Para além disso, o reator possui uma fonte de excitação LED UV-A, centrado a 365 nm, com o objetivo de excitar as nanopartículas de modo a ocorrerem reações fotocatalíticas.

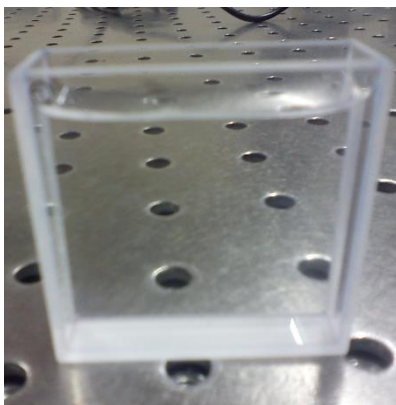


Figura 28- Cuvete de vidro onde é colocada a solução.

A irradiância do LED UV-A foi ajustada de modo a simular a irradiância solar no espectro UV (2 mW/cm^2). Para tal, foi utilizado um medidor de irradiância *UV light Meter YK – 35 UV da Lutron* (Figura 29).

Ao longo do tempo, o corante degrada devido às reações fotocatalíticas, fazendo com que a solução perca cor e fique transparente, aumentando assim a transmitância da mesma. Utilizando curvas de calibração é possível saber a um dado instante a concentração de corante na solução, permitindo assim o cálculo da cinética da reação de degradação.



Figura 29- A) UV light Meter YK – 35 UV da Lutron

A Figura 30 demonstra o tipo de gráfico obtido neste ensaio. O primeiro pico corresponde à luz emitida pelo LED UV-A, daí que a absorbância apresente um valor negativo. Já o segundo pico, corresponde aos comprimentos de onda que são absorvidos pela solução de azul-de-metileno. É neste segundo pico que a análise dos dados se irá focar, pois o valor da absorbância da solução está diretamente relacionada com a quantidade de corante presente na mesma. Espera-se portanto, que ao longo dos ensaios a altura do segundo pico desça gradualmente à medida que o corante degrada.

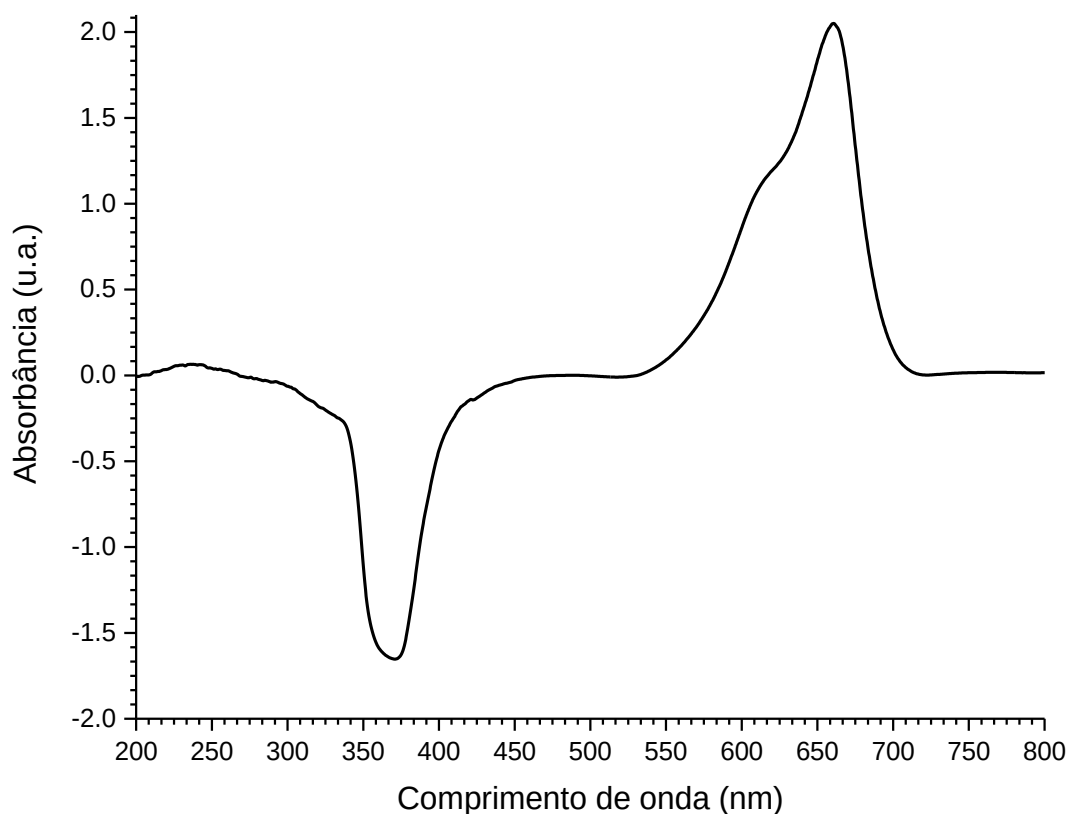


Figura 30- Exemplo de um gráfico obtido através do espectrofotômetro.

Os gráficos obtidos nestes ensaios estão presentes no Anexo 3, com os valores do comprimento de onda entre 450-750 nm, pois é nesta zona do espectro que ocorre absorção da luz por parte do corante azul-de-metileno. De notar que para cada amostra foram obtidos os gráficos a tempos diferentes, devido às diferenças na atividade fotocatalítica entre as várias amostras. Por exemplo, a amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH9}$ degradou o corante quase por completo em apenas 30 minutos, em contraste com a amostra $\text{TiO}_2\text{-pH9}$ que demorou 240 minutos. Assim, para a amostra dopada, foram obtidos gráficos de 4 em 4 minutos sensivelmente, ao passo que na amostra não dopada apenas foi necessário obter gráficos de 30 em 30 minutos.

De modo a criar as curvas de calibração foram efetuados ensaios a seis amostras com concentrações conhecidas, obtendo os gráficos de absorbância presentes na Figura 31.

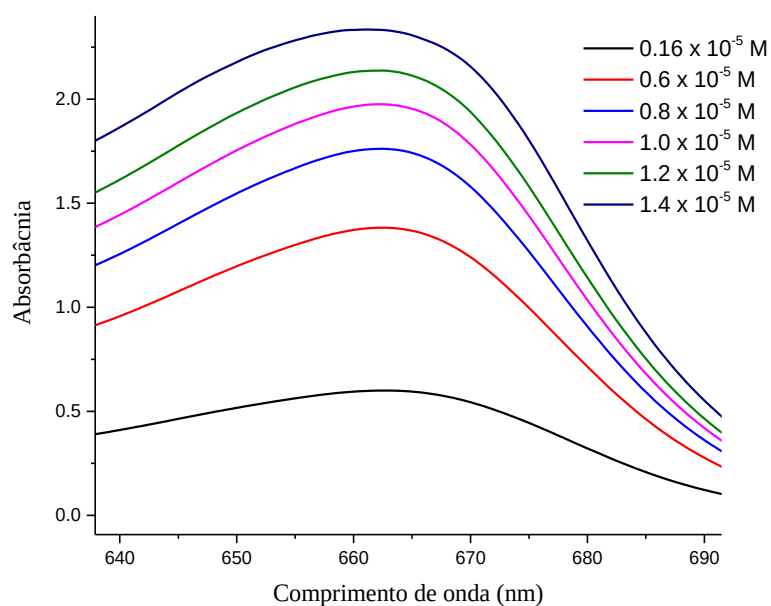


Figura 31- Valores de absorbância obtidos para as amostras com concentração conhecida previamente.

Determinou-se então os valores máximos dos picos do gráfico da Figura 31. Criando um gráfico com os valores máximos de absorbância de cada pico em função da concentração da solução, é possível obter uma curva de calibração.

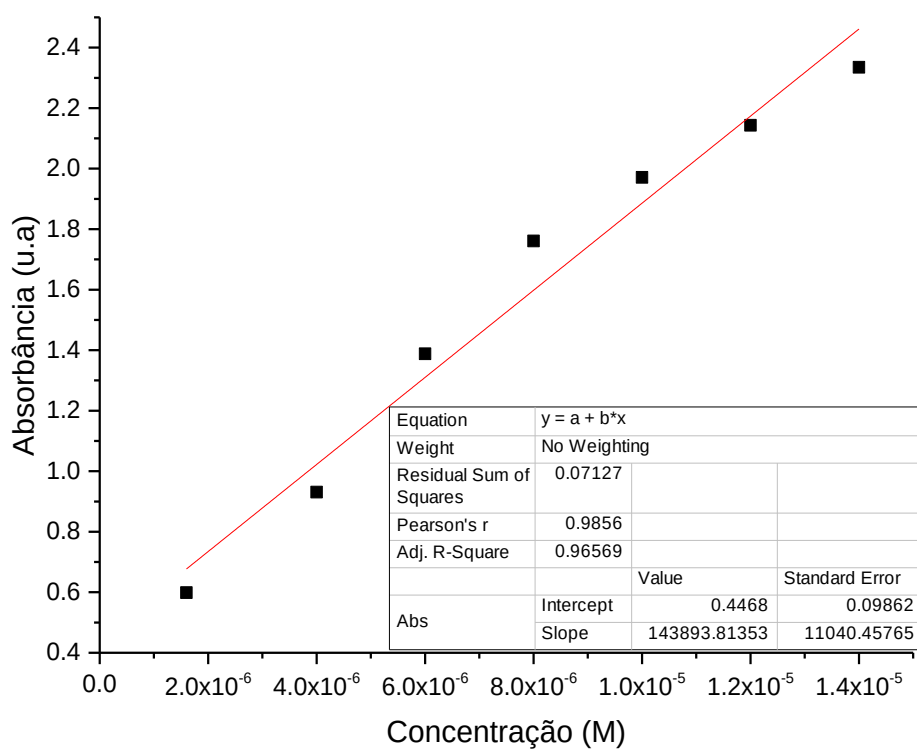


Figura 32- Curva de calibração a utilizar nos ensaios de fotocatalise.

Os pontos então obtidos foram ajustados linearmente, obtendo a reta visível no gráfico da Figura 32. Com esta reta é então possível saber a concentração de uma determinada amostra através da absorbância da mesma. Como se pode ver, o ajuste não foi o melhor ($R^2=0.96569$), pelo que é necessário ter em conta este erro.

Fluorescência

Os ensaios de fluorescência foram realizados na mesma montagem experimental que os ensaios de fotocatalise, no entanto, neste caso a fonte de radiação LED UV-A está desligada.

Foram preparadas seis soluções de cumarina com concentração $1 \times 10^{-3} M$. Cada uma das soluções foi colocada num cuvette de 12 ml juntamente com 12 mg de nanopartículas de TiO_2 . À semelhança dos ensaios de eficiência fotocatalítica, cada uma das soluções possui nanopartículas distintas, correspondentes às nanopartículas já sintetizadas anteriormente.

Como foi explicado no capítulo anterior, a luz emitida pelo LED UV-A origina radicais $OH \bullet$, que ao reagir com a cumarina formam 7-hidroxycumarina. Este produto tem a característica de ser fluorescente (Figura 33), o que permite uma medição direta da quantidade do mesmo através do espectrofotómetro, pois quanto maior for a quantidade de 7-hidroxycumarina maior é a intensidade da luz emitida.



Figura 33- Exemplo de uma solução fluorescente colocada no porta-amostras.

O gráfico típico deste ensaio está representado na Figura 34. O primeiro pico aparece devido à luz emitida pela fonte de excitação (LED), ao passo que o segundo pico corresponde à fluorescência da 7-hidroxycumarina. Espera-se então que o segundo pico aumente de intensidade ao longo do tempo.

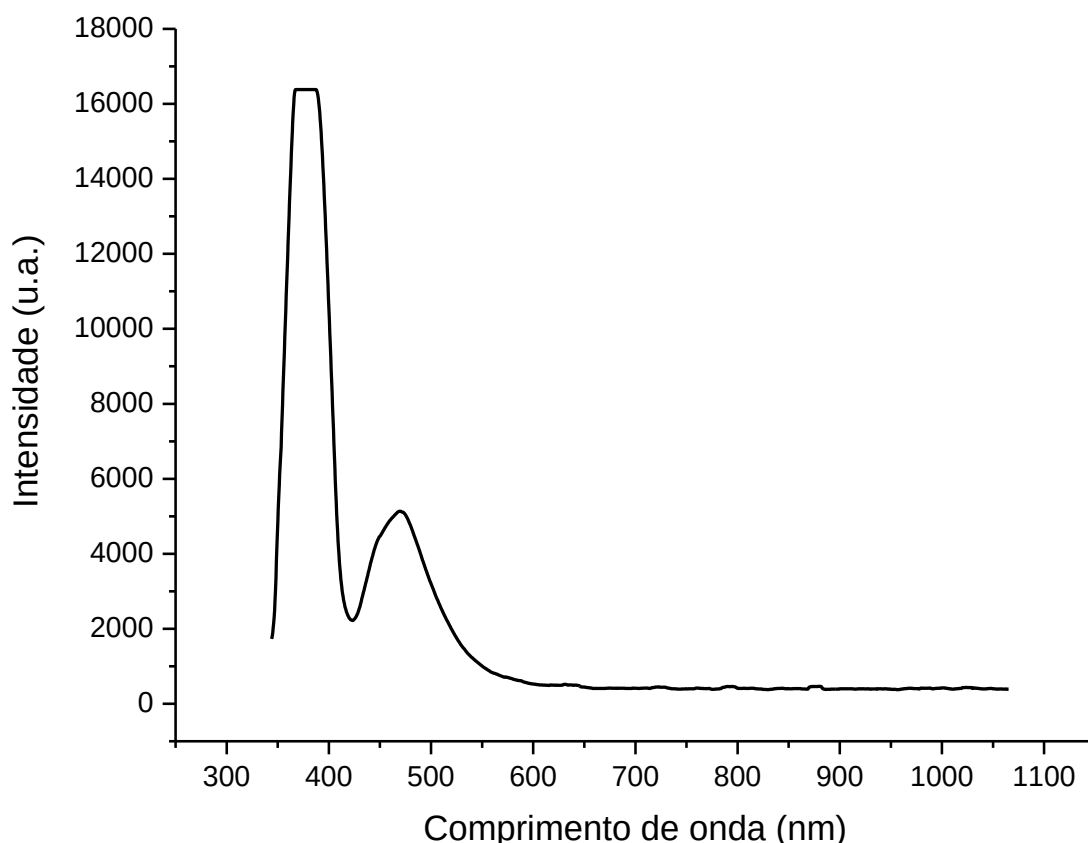


Figura 34- Exemplo de um gráfico obtido num ensaio de fluorescência, após 180 minutos.

É importante referir que devido à dispersão das nanopartículas nas soluções é impossível obter os valores de fluorescência, pois estas bloqueiam a radiação. Assim, de 30 em 30 minutos cada solução foi cuidadosamente centrifugada de modo a remover as nanopartículas e ser assim possível obter os valores de fluorescência. Como seria de esperar, este processo origina alguns erros experimentais, pelo que esta técnica terá apenas um valor qualitativo da eficiência das nanopartículas.

3.2.2. Caracterização das microcápsulas

Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM)

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Investigação do SEMAT/UM, utilizando o microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução com emissão de campo *FEI Nova NanoSEM 200* (Figura 35).



Figura 35- Microscópio eletrónico utilizado na caracterização das microcápsulas. [SEMAT]

Esta técnica permite uma visualização mais detalhada das microcápsulas, permitindo uma melhor caracterização visual das mesmas. Devido às baixas ampliações utilizadas (do ponto de vista da microscopia eletrónica) não foi necessária uma preparação muito extensiva das amostras, como se observa noutros casos onde é necessário revestir as amostras com ouro, por exemplo. Para além disso, a caracterização foi realizada em baixo vácuo, garantindo a integridade estrutural das microcápsulas.

3.2.3. Caracterização das microcápsulas com nanopartículas

Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massa (GC-MS)

Este ensaio foi realizado no Departamento de Química da Universidade do Minho no campus de Gualtar, utilizando o aparelho *Varian 4000 Performance* (Figura 36).

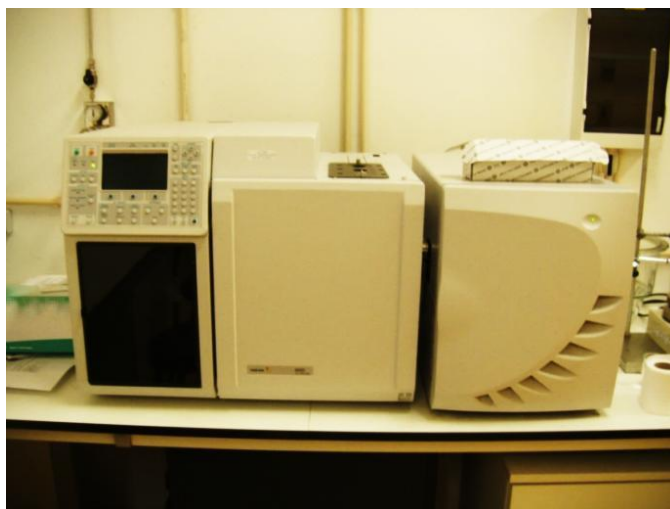


Figura 36- Aparelho de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa Varian 4000 performance.

A preparação das amostras passa por colocar uma quantidade predefinida de microcápsulas num *vial* (Figura 37), que ao longo do tempo vão libertando o agente ativo. Para efetuar a análise, é inserida uma seringa que recolhe uma amostra de ar do interior do *vial*, que é depois injetado no aparelho GC-MS. Foram preparadas quatro amostras distintas, com o objetivo de entender qual a influência da radiação e do dióxido de titânio na libertação do repelente.



Figura 37-Vial onde são colocadas as amostras a analisar no GC-MS.

Tabela 7- Descrição das amostras preparadas para análise GC-MS.

	Amostra 1 (MC)	Amostra 2 (MC+TiO₂)	Amostra 3 (MC+UV)	Amostra 4 (MC+UV+TiO₂)
Microcápsulas	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Dióxido de titânio (N-TiO₂-pH9)	——	0,05 g	——	0,05 g
Radiação	——	——	2h	2h

Para a primeira amostra, controlo, foram colocados 0,5 g de cápsulas no *via*/. Para a segunda amostra, pretende-se aferir a influência da adição de dióxido de titânio, pelo que se colocou 0,05 g juntamente com as cápsulas. A terceira amostra pretende avaliar o efeito de radiação, ao passo que na última amostra foi colocado TiO₂ juntamente com as cápsulas e as mesmas foram submetidas a radiação. Ambas as amostras (3 e 4) foram colocadas sob radiação durante 2 horas. As nanopartículas utilizadas foram as N-TiO₂-pH9 pois, como se verá mais à frente, foram as que melhores resultados obtiveram a nível de eficiência fotocatalítica. De notar que todas as amostras foram preparadas um dia antes da análise, e o tempo entre a colocação das microcápsulas no *via*/e a sua análise foi igual para todas as amostras.

Testes in vitro (dissuasão de postura)

Os ensaios de dissuasão de postura foram realizados no Instituto de Higiene e Medicina Tropical (IHMT). Para tal, foi estabelecida e mantida, sob condições padronizadas de colonização, um colónia de *Anopheles stephensi* (principal espécie de mosquito transportadora de malária), por um número indeterminado de gerações em condições de humidade relativa (70±5%HR), temperatura (27±2°C) e fotoperíodo (12h luz / 12h escuro), nos insectários da Unidade de Ensino e Investigação de Parasitologia Médica, do IHMT, Lisboa.

Este estudo tem como objetivo medir o efeito dissuasor da oviposição por parte das microcápsulas. Para tal, a um grupo de número indeterminado de fêmeas mosquito entre os 3 e 4 dias de idade foi dada a oportunidade de realizarem alimentação sanguínea em *Mus musculus* (rato doméstico), previamente anestesiados segundo legislação europeia (86/609/EEC) e nacional (dec- lei 129/92 de 2 Jun., port. N° 100/92 23 Out.). Após alimentação sanguínea, dez fêmeas engorgitadas (apresentam o abdómen dilatado devido à alimentação sanguínea) e cinco

machos do mesmo grupo foram transferidos para a gaiola de teste (20x20x20 cm) revestida por rede tule. Dois dias após a alimentação sanguínea, foram introduzidas duas tinas de vidro contendo 50 ml de água de torneira desclorada (controle) e suspensão de partículas em água (teste). Três suspensões foram utilizadas, com concentrações de microcápsulas de 30%, 15% e 7,5%. As tinas de teste foram sujeitas a 60 minutos de exposição UV-A em caixa estanque à luz exterior. Após 24h, as tinas foram removidas das gaiolas de teste e o seu conteúdo filtrado em papel de filtro para captação dos possíveis ovos presentes, para posterior contagem.

3.2.4. Caracterização do produto final

Testes in-vitro

Para a caracterização final do produto, os painéis cerâmicos revestidos com as microcápsulas foram analisados no IHMT. Devido à natureza do teste não foi possível realizar os mesmos em painéis cerâmicos. Em substituição foram utilizados têxteis revestidos com as microcápsulas, que deverão ter o mesmo efeito que os cerâmicos, sendo que os resultados seriam válidos para estes últimos.

À semelhança dos ensaios de dissuasão de postura, foi estabelecida e mantida, sob condições padronizadas de colonização, uma colónia de *Anopheles stephensi*.

Foi utilizado o sistema túnel, segundo as recomendações da OSM (organização mundial da saúde), para avaliar a capacidade repelente das microcápsulas. [91] Este método permite avaliar o comportamento dos mosquitos, durante a procura de um hospedeiro, perante materiais tratados com substâncias tóxicas, fornecendo informações sobre possíveis efeitos de repelência e inibição da refeição sanguínea. [92] O sistema é composto por duas caixas retangulares (25 cm de altura, 21 cm de largura e 60 cm de comprimento) acrílicas, denominadas de controle e teste. Cada caixa permite a sua divisão, utilizando os têxteis perfurados, em duas câmaras A e B. No compartimento B de cada caixa foi introduzido um exemplar de *Rattus norvegicus* (*rato comum*), estirpe *Winstler*, anestesiado segundo a legislação previamente mencionada, como isco e fonte de alimentação sanguínea. No compartimento A, foram libertadas 100 fêmeas de *Anopheles stephensi*, com 3 a 5 dias de vida, privadas de alimentação no dia anterior ao ensaio. Os ensaios decorreram durante 60 minutos, durante os quais foram registados o número de fêmeas que passaram do compartimento A para o B, ao 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Ao fim da

experiência, o número de mosquitos vivos e mortos, alimentados e não alimentados, em ambos os compartimentos foram capturados e contados. Com base nos dados foi calculado o índice de repelência (IRE) e redução de refeição sanguínea (BFI).

$$IRE = 100 - \frac{tratados \times 100}{controle}$$

Onde, “tratados” representa a proporção de fêmeas que atingiram o compartimento B no túnel teste, e “controle” representa a proporção de fêmeas que atingiram o compartimento B do túnel de controle.

$$BFI = 100 - \frac{tratados \times 100}{controle}$$

Onde, “tratados” representa a proporção de fêmeas alimentadas capturadas no túnel teste e “controle” representa a proporção de fêmeas alimentadas capturadas no túnel de controle.

Foram realizadas quatro experiências com têxteis com uma área de 320 cm², impregnados com microcápsulas funcionalizadas com TiO₂, para além do teste controle onde o têxtil não foi impregnado. Cada um dos têxteis possuía entre 30 a 35 furos com 1,1 a 1,3 cm de diâmetro. Os ensaios decorreram em condições idênticas às do insectário.

4. Resultados experimentais

4.1. Caracterização das nanopartículas

Difração de Raios-X

Todas as amostras de nanopartículas TiO_2 foram submetidas a experiências de difração de raios-X de modo a determinar o tamanho médio da cristalite bem como a sua composição relativamente às fases presentes (anatase, rutilo ou *broquita*).

Os gráficos obtidos por difração de raios-x apresentam-se na Figura 38, juntamente com o ajuste obtido através do software Bruker Topas (linha vermelha). São claramente visíveis picos de difração próximos dos ângulos 25° , 37° , 49° e 55° o que, comparando com as fichas cristalográficas do ICDD (Anexo 1), indica a presença de Anatase. A clara ausência de picos nos ângulos 27° e 40° prova que as fases Rutilo e Broquita não se encontram presentes nas amostras.

À primeira vista, devido à escala utilizada, parece não haver picos nas amostras $\text{NTiO}_2\text{pH6}$ e $\text{NTiO}_2\text{pH9}$, no entanto, consultando o Anexo 2 é possível detetar os picos referentes à fase Anatase.

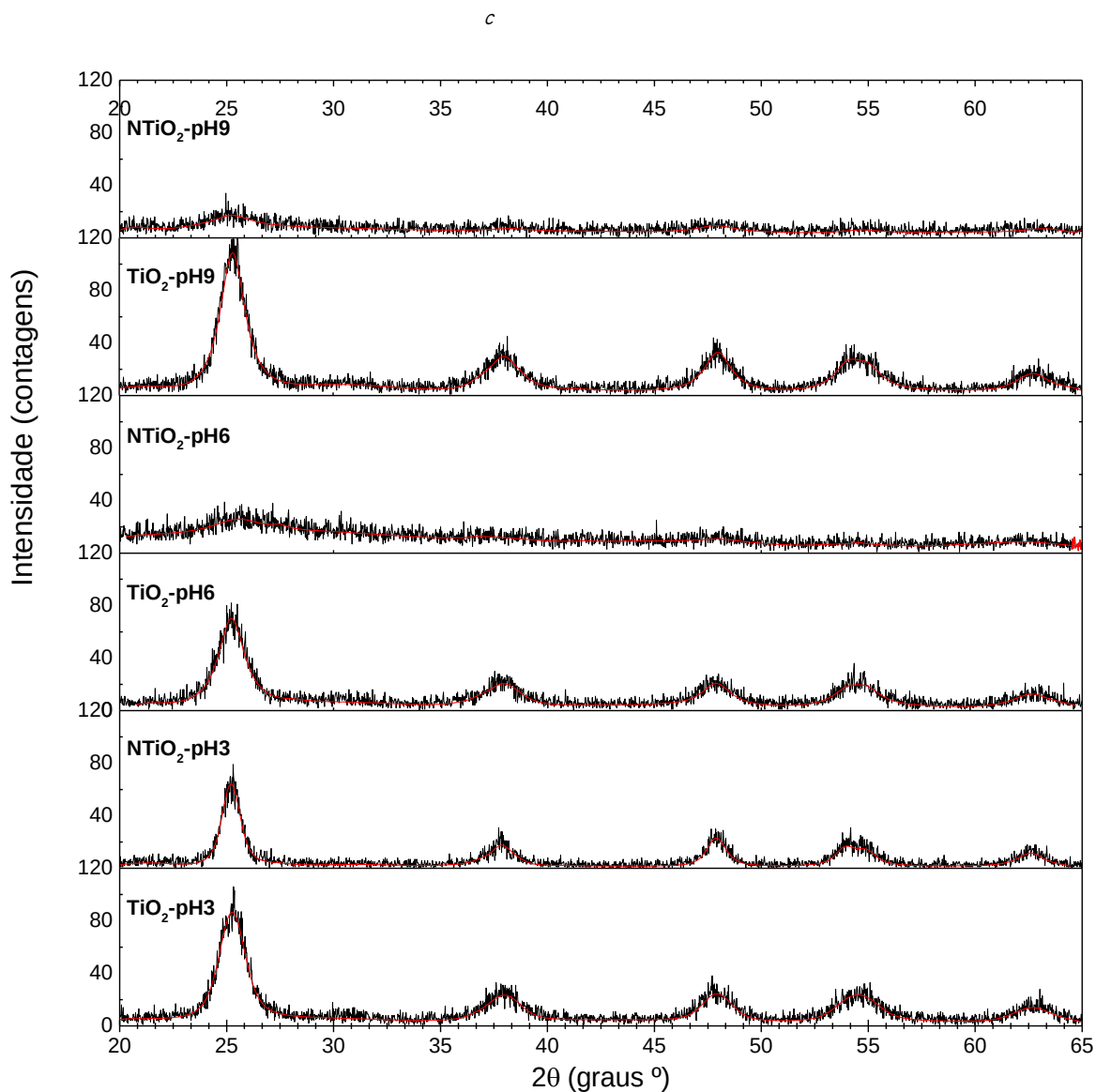


Figura 38- Gráficos obtidos por difração de raios-X para as amostras de TiO₂.

Tabela 8- Tamanho médio da cristalite obtido através da lei de Scherrer aplicada à difração de raios-x.

Amostra	Tamanho médio da cristalite (nm)
NTiO ₂ pH9	<10
TiO ₂ pH9	<10
NTiO ₂ pH6	<10
TiO ₂ pH6	<10
NTiO ₂ pH3	13
TiO ₂ pH3	11

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para o tamanho médio da cristalite obtidos através da lei de Scherrer. As amostras sintetizadas com pH3 apresentam um tamanho de cristalite maior que as restantes, sem grandes diferenças no entanto. Devido à natureza empírica da lei de Scherrer, apenas é possível concluir que as restantes amostras possuem um tamanho de cristalite menor que 10 nm. No entanto, a grande largura dos picos presentes nos XRD das amostras NTiO₂-pH6 e NTiO₂-pH9 em comparação com as amostras TiO₂-pH6 e TiO₂-pH9, leva a crer que as primeiras apresentam um tamanho de cristalite muito inferior em comparação com as amostras não dopadas. É necessário ter em atenção que o tamanho de cristalite não é igual ao tamanho das partículas, e os dois valores não estão relacionados entre si.

BET- Calculo da área de superfície específica

Os gráficos obtidos pela análise BET estão representados na Figura 39, e os respetivos valores da área de superfície específica na Tabela 9. De notar que o valor da área de superfície específica (ASE) da amostra P25 é o valor referido pelo fornecedor.

Seguindo a classificação das amostras demonstrada no Capítulo 2.4.2 (página 45), as amostras TiO₂-pH6 e TiO₂-pH9 são do tipo II, levando a concluir que são amostras pouco porosas. A presença de alguma histerese leva a crer que possam existir alguns poros de pequenas dimensões, mas em pouca quantidade. Já as amostras restantes são todas do tipo V, e os maiores níveis de histerese evidenciam a presença de mesoporos.

As amostras TiO₂-pH3 e NTiO₂-pH3 apresentam áreas de superfície específica muito semelhantes, no entanto as amostras dopadas exibem mais histerese indicando que os poros são mais estreitos, daí o ligeiro aumento da ASE.

As nanopartículas NTiO₂-pH9 possuem uma ASE muito mais elevada que as amostras não dopadas. Isto é facilmente explicado pela maior quantidade de poros presentes na amostra dopada, como é evidenciado no gráfico NTiO₂-pH9 (tipo V).

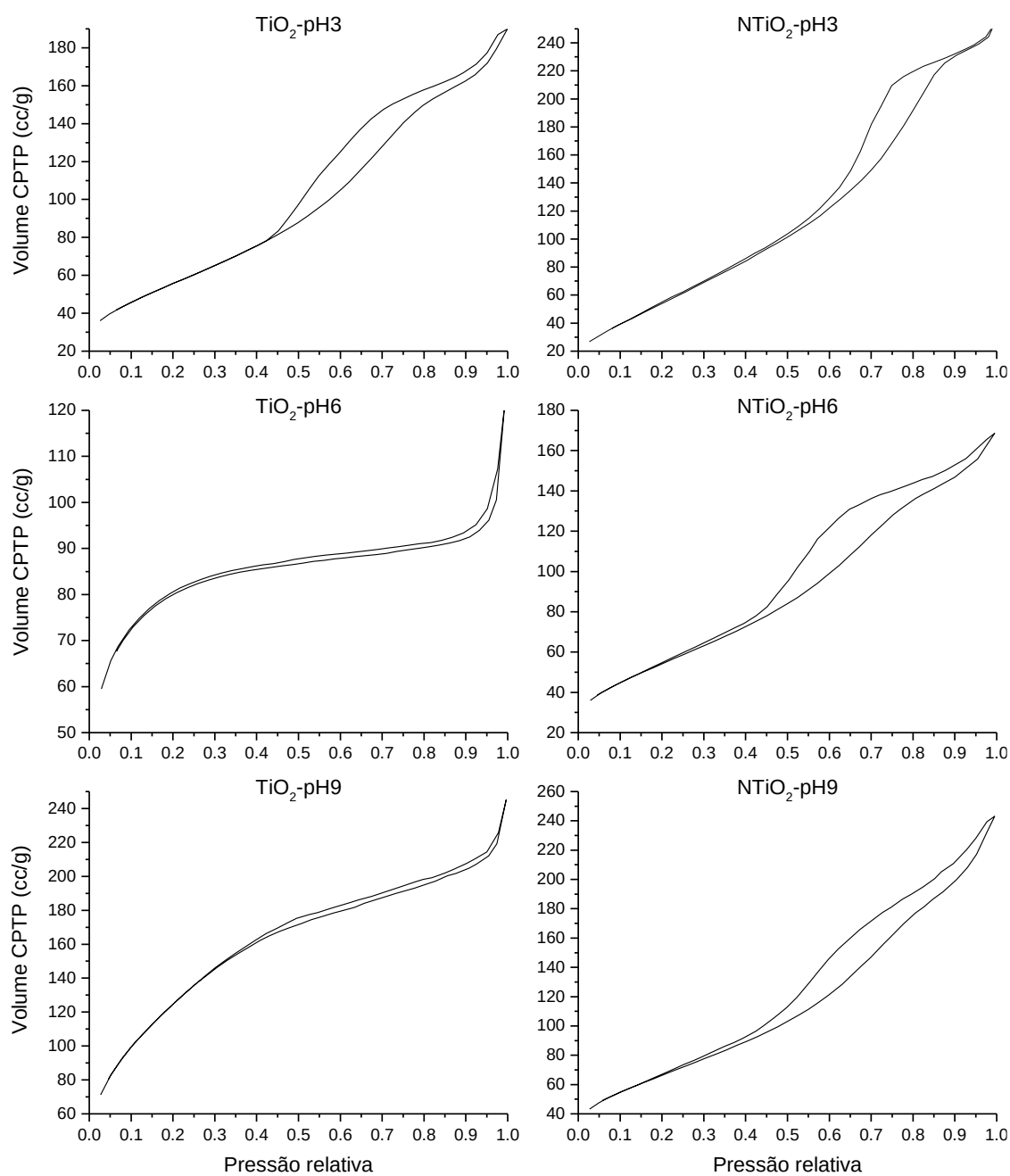


Figura 39- Gráficos obtidos pelos ensaios BET para as amostras de nanopartículas de TiO_2 .

Tabela 9- Valores da ASE para as diferentes amostras de TiO_2 .		
Amostra de TiO_2	Área de superfície específica (m^2/g)	
	Não dopadas	Dopadas
pH3	206	216
pH6	168	134
pH9	206	287

Já as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH6}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$ apresentam valores da ASE significativamente menores que as nanopartículas restantes. Isto pode ser explicado por uma maior aglomeração das mesmas, já que foram sintetizadas a um pH muito próximo do ponto isoelétrico ao passo que as nanopartículas sintetizadas a pH3 e pH9 possuem cargas superficiais, que diminuem a probabilidade de ocorrer aglomeração.

De um modo geral, os resultados desta análise foram bastante satisfatórios pois todas as amostras apresentam valores de ASE muito elevados em comparação com as amostras de referência P25. Quanto maior for o valor da ASE melhor, pois a eficiência fotocatalítica também aumenta.

Refletância/ E_{gap}

Foi calculada a energia de *gap* para todas as amostras de nanopartículas produzidas, como representado nos gráficos seguintes (Figura 40, Figura 41 e Figura 42). Como já foi mencionado anteriormente, segundo a teoria de Kubelka e Munk, a energia de *gap* é dada pela interseção das linhas tangentes (roxa e vermelha) com o eixo horizontal.

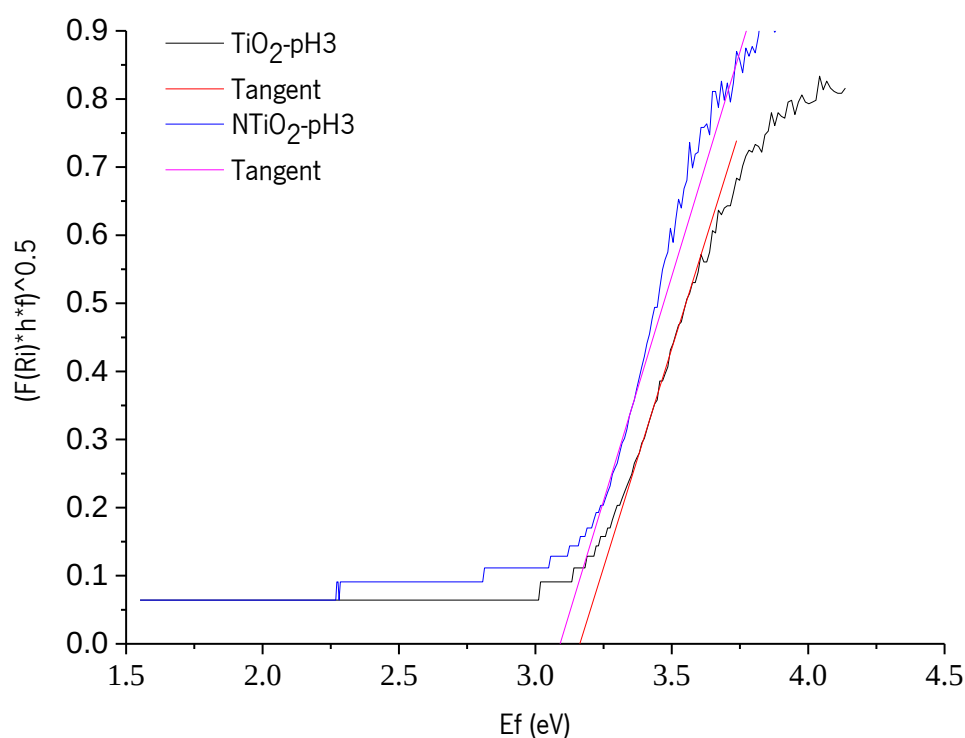


Figura 40- Gráfico da $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH3}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$.

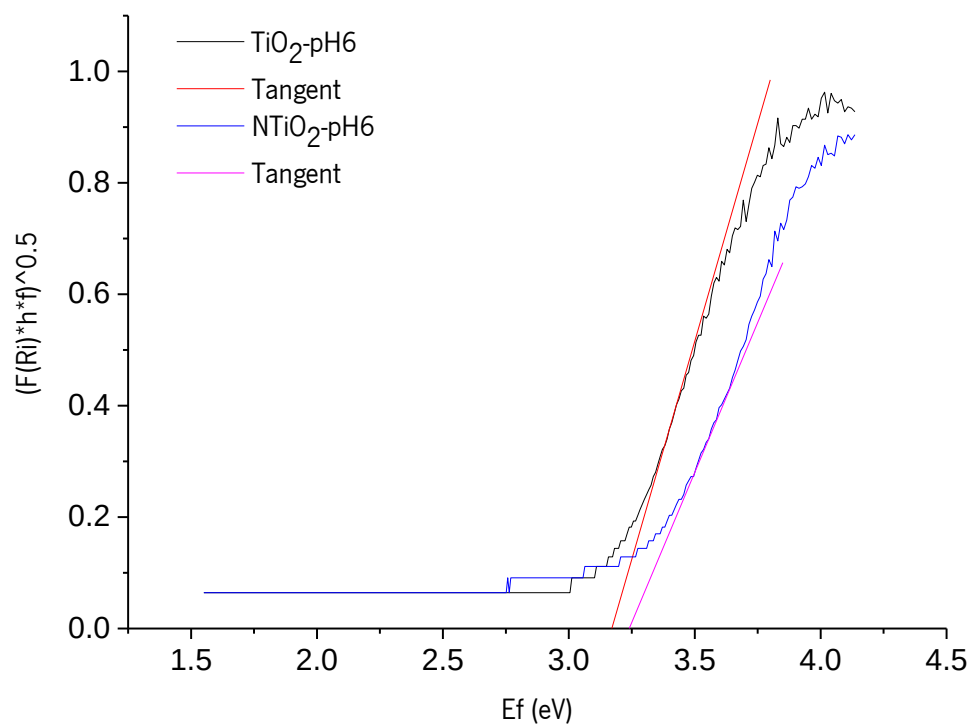


Figura 41- Gráfico da $\left[\left(F(R_{\infty}) \right) / h\nu \right]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH6}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$.

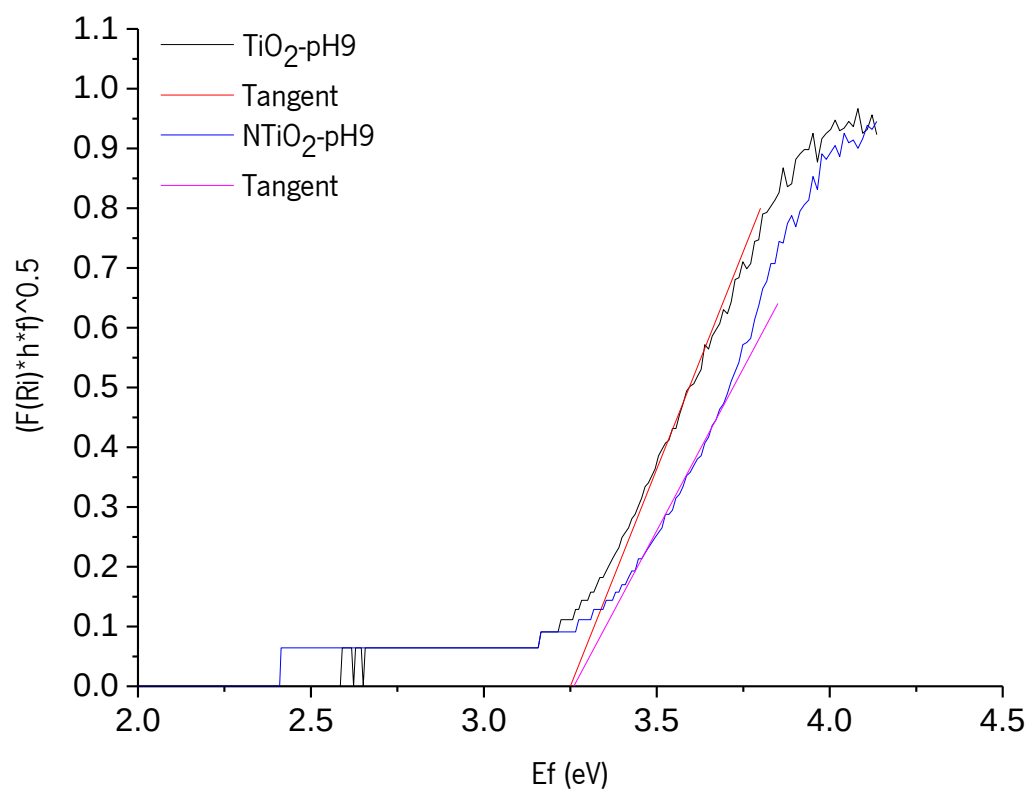


Figura 42- Gráfico da $\left[\left(F(R_{\infty}) \right) / h\nu \right]^{1/2}$ em função da energia do fóton, para as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH3}$ e $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$.

Tabela 10- Valores dos pontos de interseção das retas tangentes com o eixo horizontal (E_{gap})

Amostra de TiO_2	Energia de hiato (eV)	
	Não dopadas	Dopadas
pH3	3,09	3,16
pH6	3,17	3,24
pH9	3,25	3,26

A Tabela 10 apresenta os valores de interseção das retas tangentes com o eixo horizontal, ou seja, a energia de *gap*. Como se pode ver, e ao contrário do que seria de esperar, houve um ligeiro aumento da energia de *gap*. Este resultado sugere que não ocorreu ocupação substitucional dos átomos de oxigénio por parte dos átomos de azoto, mas sim ocupação intersticial dos espaços interatômicos. Apesar disso, como se verá nos resultados seguintes, houve um aumento da eficiência fotocatalítica das amostras dopadas em relação às amostras não dopadas, devido a outros fatores como área de superfície específica por exemplo.

Reator fotocatalítico

Os primeiros ensaios a serem realizados, como já mencionado, foram os ensaios para aferir a capacidade de absorbância das nanopartículas. Os gráficos obtidos nestes primeiros ensaios encontram-se presentes no Anexo 3, para os quais foram retirados os valores máximos dos picos que estão representados nos gráficos seguintes.

As amostras não dopadas apresentaram valores de adsorção muito baixos, pelo que as soluções de azul-de-metileno mantiveram-se praticamente inalteradas, sem mudanças de cor. Já as amostras dopadas apresentaram resultados muito mais positivos. Analisando as figuras seguintes, observa-se que a amostra $NTiO_2$ -pH3 adsorveu algum do corante ao fim de 1h30min. Já a amostra $NTiO_2$ -pH6 adsorveu o azul-de-metileno quase por completo em pouco menos de 30 minutos. Por fim, as nanopartículas $NTiO_2$ -pH9 foram tão eficientes que adsorveram a solução em apenas 8 minutos. Por esta razão, decidiu-se filtrar as partículas e adicionar novamente outra solução de corante, que foi novamente adsorvida em 20 minutos. A terceira solução foi também adsorvida rapidamente (pouco menos de 30 minutos). Por fim, na quarta solução as nanopartículas não foram capazes de adsorver todo o corante.

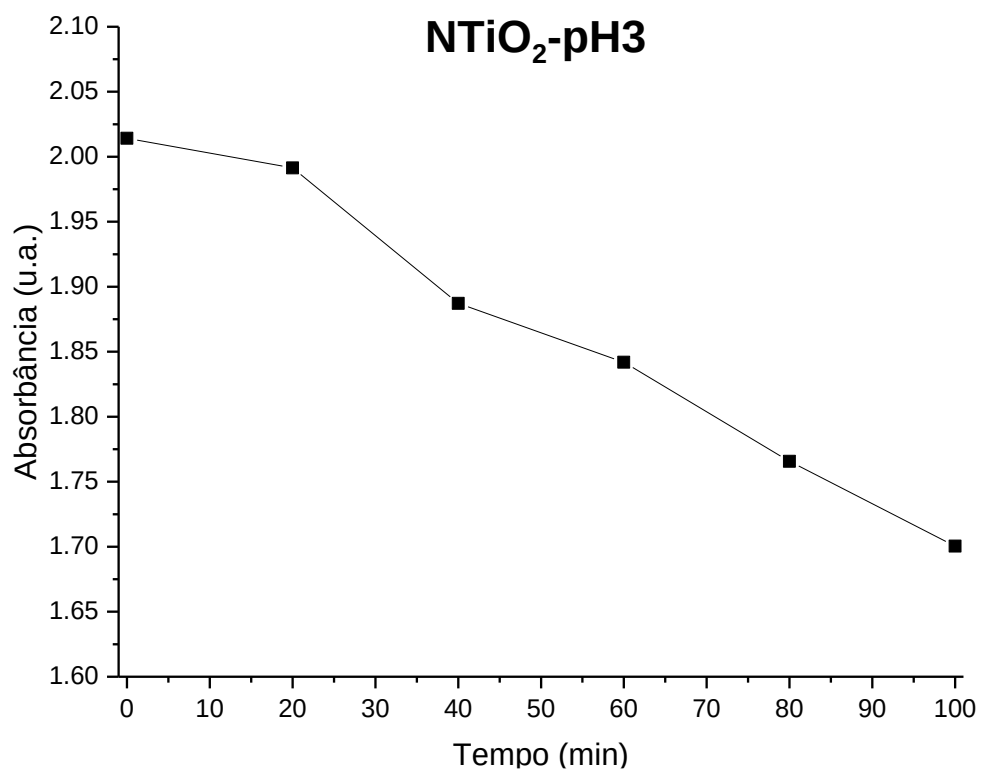


Figura 43- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra NTiO₂-pH3 em função do tempo.

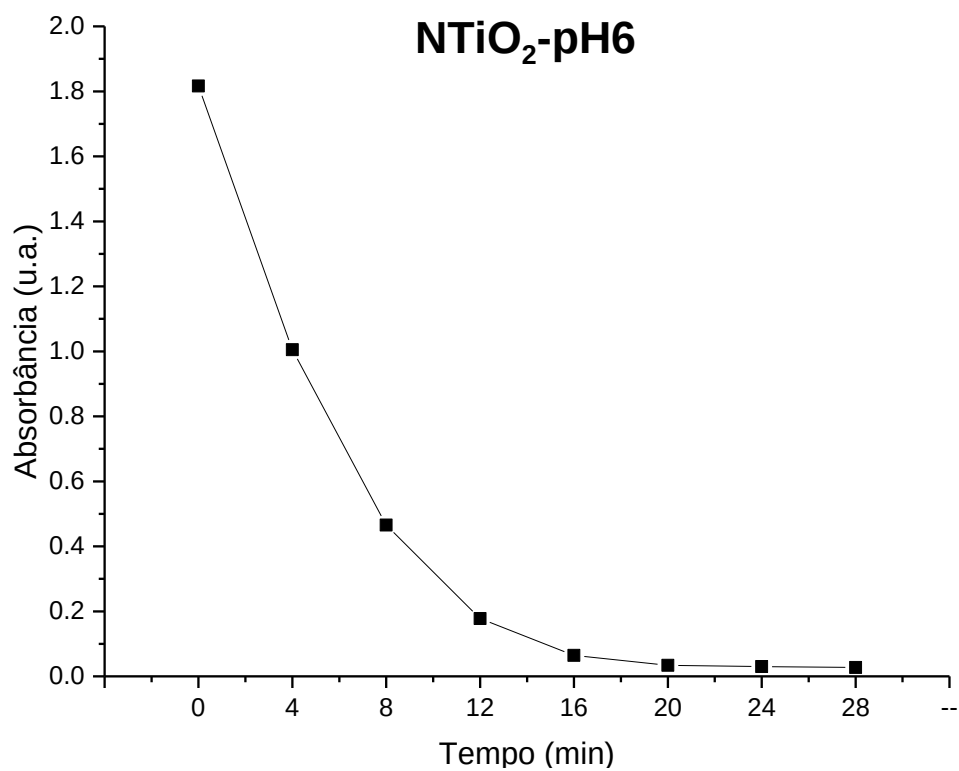


Figura 44- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra NTiO₂-pH6 em função do tempo.

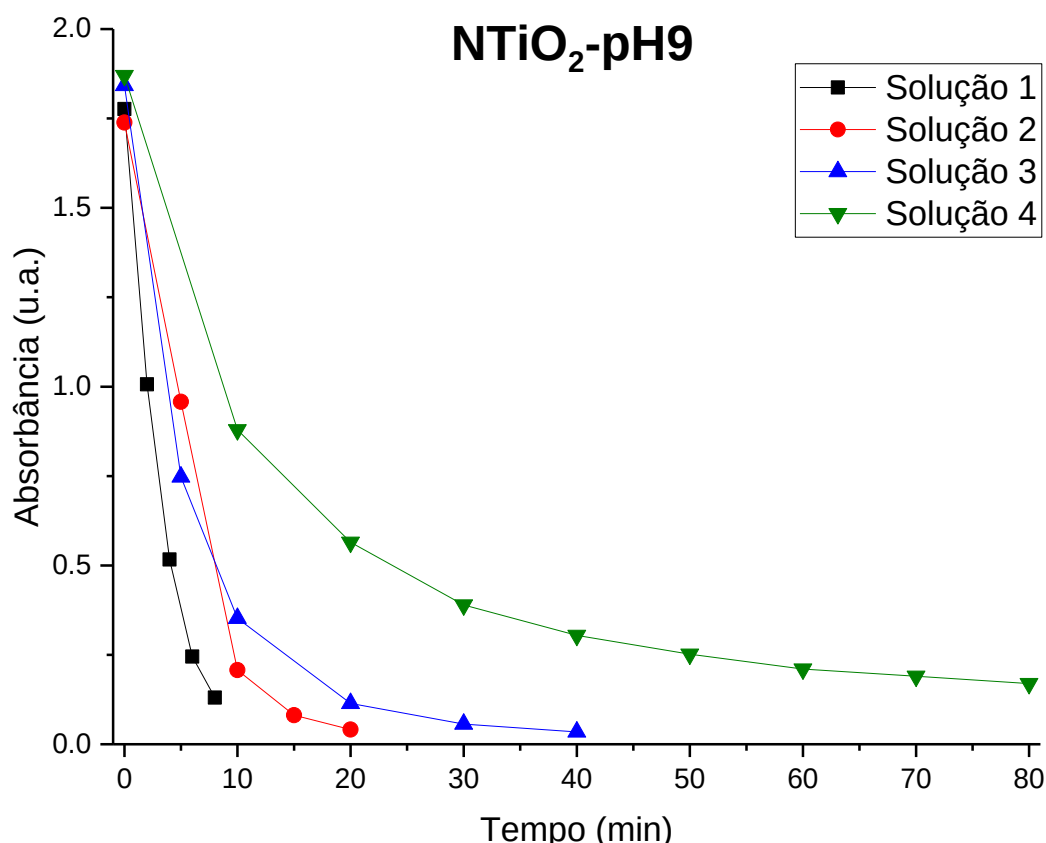


Figura 45- Valores máximos dos picos obtidos para a amostra NTiO₂-pH9 em função do tempo.

O aumento da capacidade de adsorção pode ser explicada pelas cargas superficiais à superfície das nanopartículas. As nanopartículas NTiO₂-pH3 possuem cargas superficiais positivas, ao passo que as NTiO₂-pH6 não possuem carga e a amostra NTiO₂-pH9 possui cargas superficiais negativas. Sendo que o corante uma molécula carregada positivamente (Figura 46) é natural que tenha mais afinidade para adsorver nas nanopartículas de NTiO₂-pH9. Este facto conjugado com a maior área de superfície das mesmas faz com que esta última amostra possua uma capacidade de adsorção muito mais elevada que as restantes.

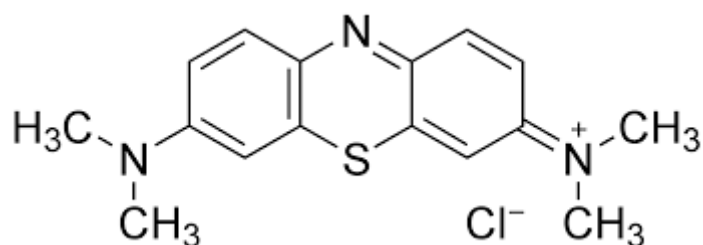


Figura 46- Estrutura molecular do azul-de-metileno.

De seguida, as amostras foram analisadas sob a radiação do LED para medir a sua capacidade de degradação do corante. Os gráficos seguintes (Figura 47 e Figura 48) foram obtidos através dos picos máximos dos gráficos apresentados no Anexo 4, utilizando a curva de calibração, obtendo-se assim um gráfico com a concentração relativa de corante em função do tempo.

Os gráficos apresentam a diminuição da concentração de corante ao longo do tempo para todas as amostras comparando-as com o P25 de referência. Como seria de esperar, a concentração de corante diminuiu em todos os casos devido à atividade fotocatalítica do TiO_2 .

A cinética das reações é dada pela seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -kt$$

Onde, $[C]$ é a concentração, $[C]_0$ é a concentração inicial, k é a cinética da reação e t é o tempo. Portanto, para calcular a cinética das reações basta criar um gráfico com $\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)$ em função do tempo para cada amostra, ajustar os pontos a uma reta e determinar o declive dessa reta, declive esse que será o valor a cinética da reação.

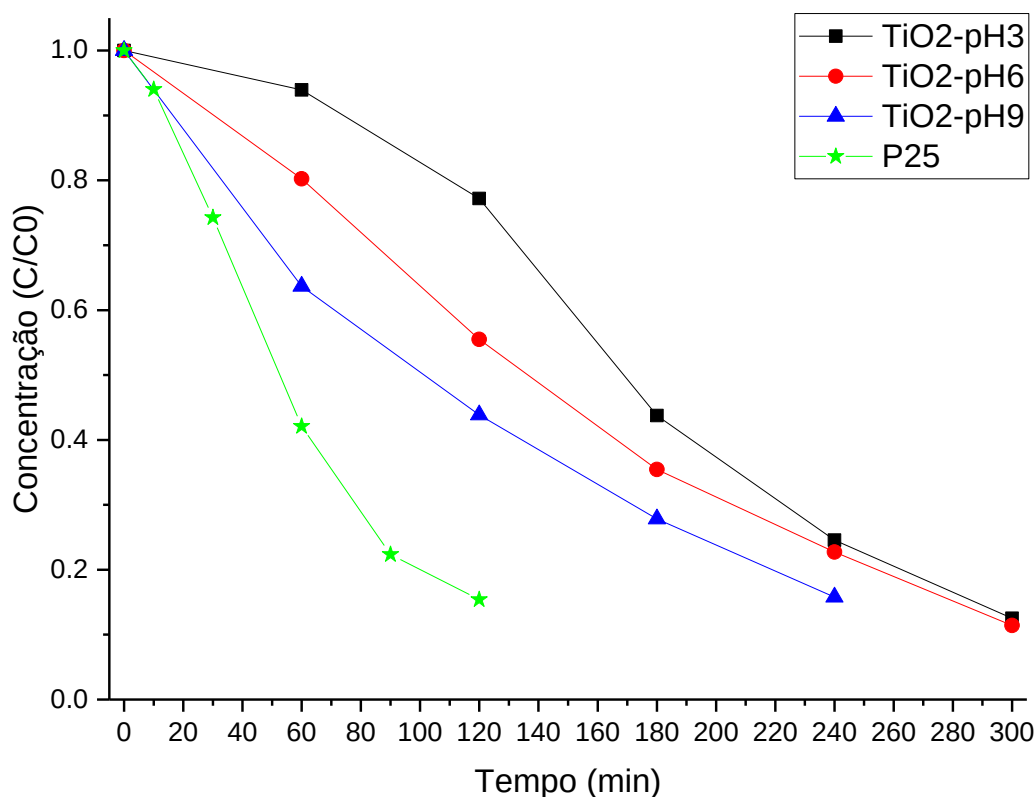


Figura 47- Gráficos representativos da diminuição da concentração de corante ao longo do tempo para as amostras não dopadas.

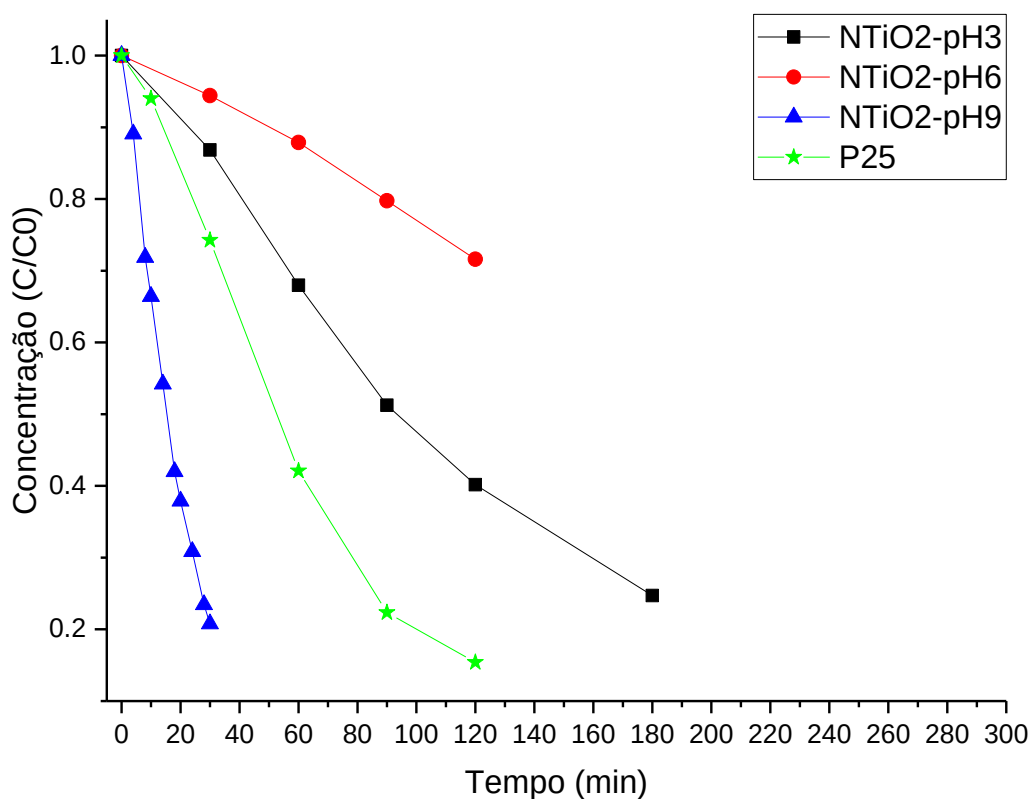


Figura 48- Gráficos representativos da diminuição de corante ao longo do tempo para as amostras dopadas

Os gráficos $\ln \left(\frac{[C]}{[C]_0} \right)$ em função do tempo estão presentes no Anexo 5, ao passo que as cinéticas de reação retiradas a partir do declive das retas ajustadas a esses mesmos gráficos estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11- Valores das constantes das cinéticas das reações fotocatalíticas para cada amostra de TiO_2 .

Amostra de TiO_2	Valores das constantes das cinéticas das reações (min^{-1})	
	Não dopadas	Dopadas
pH3	0,0071	0,0080
pH6	0,0071	0,0028
pH9	0,0075	0,0537
P25	0,0165	

Tanto as amostras pH3 como as amostras pH9 apresentaram melhorias significativas na cinética das reações, significando isto que as amostras dopadas são mais eficientes que as não dopadas. No entanto, para as amostras pH6 a cinética diminuiu. Estes resultados podem ser relacionados com os resultados BET, pois as nanopartículas $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$ apresentam uma menor ASE que as amostras $\text{TiO}_2\text{-pH6}$, o que diminui a sua eficiência fotocatalítica, ao passo que tanto

as amostras NTiO₂-pH3 como NTiO₂-pH9 apresentam maiores ASE que as nanopartículas TiO₂-pH3 e TiO₂-pH9, explicando assim a sua maior eficiência fotocatalítica.

Todavia, é a eficiência fotocatalítica das nanopartículas NTiO₂-pH9 que suscitou mais interesse, pois chegam a ser três vezes mais eficientes que as nanopartículas comerciais de referência P25, que por si só já apresentam excelentes propriedades fotocatalíticas. Como se pode observar na Figura 48 foram apenas necessários 30 minutos para as nanopartículas NTiO₂-pH9 degradarem o corante, ao passo que a amostra P25 necessitou de 120 minutos. Com base nestes resultados, decidiu-se utilizar a amostra NTiO₂-pH9 para funcionalizar as microcápsulas daqui em diante.

Fluorescência da 7-hidroxicumarina

Foi realizado um ensaio ao longo de 300 minutos para cada amostra dopada e não dopada. Como já foi referido, este ensaio apenas serve para dar mais uma certeza que realmente ocorrem reações de fotocatalise e assegurar que a diminuição da concentração de corante nos ensaios anteriores não se deu devido a outros fatores.

Devido à forma como estes ensaios foram realizados, nomeadamente o processo de centrifugação para remover as nanopartículas da solução para posterior análise, o erro experimental é relativamente elevado. Assim, estes ensaios não podem ser utilizados para comparar a eficiência fotocatalítica das amostras entre si, e devem ser analisados apenas como resultados qualitativos. Assim, não se pode comparar a eficiência fotocatalítica das amostras entre si como nos resultados de degradação de azul-de-metileno. No entanto, pode-se observar e concluir se há realmente um aumento da fluorescência das soluções ao longo do tempo.

Portanto, e atendendo aos resultados apresentados nos gráficos das páginas seguintes (páginas 87 a 89) observa-se que a fluorescência das soluções aumentou ao longo do tempo para todas as amostras, comprovando assim que ocorreram de facto reações de fotocatalise. No entanto, este aumento da fluorescência não é constante ao longo do tempo, devido aos erros experimentais já mencionados. Estes resultados funcionam como prova que ocorre formação de radicais livres, e que a degradação do corante nas análises anteriores de absorbância se deve à fotocatalise promovida pelo dióxido de titânio.

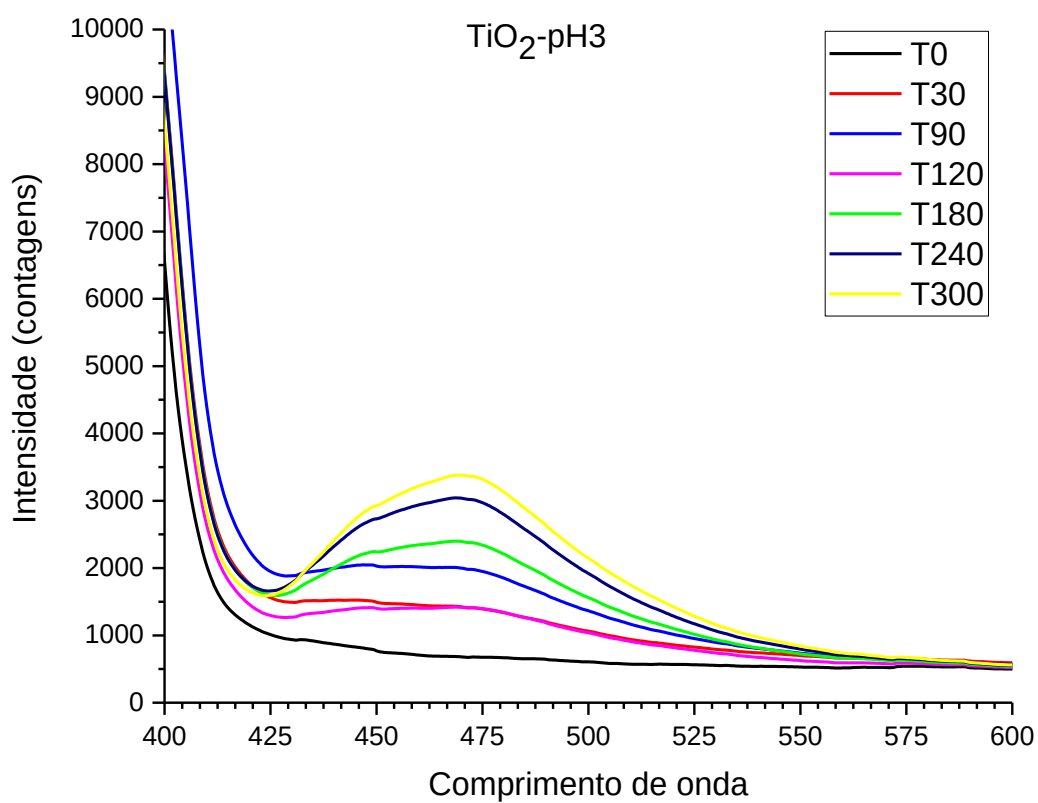


Figura 49-Ensaios de fluorescência da amostra $\text{TiO}_2\text{-pH3}$.

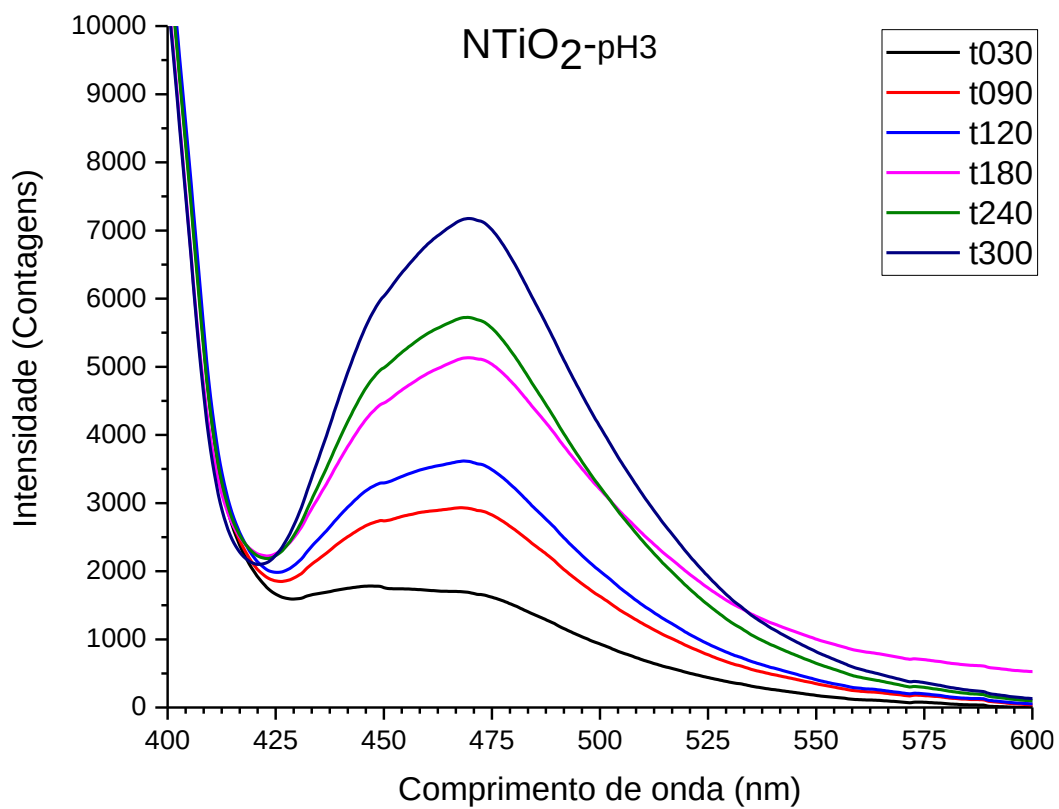


Figura 50-Ensaios de fluorescência da amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH3}$.

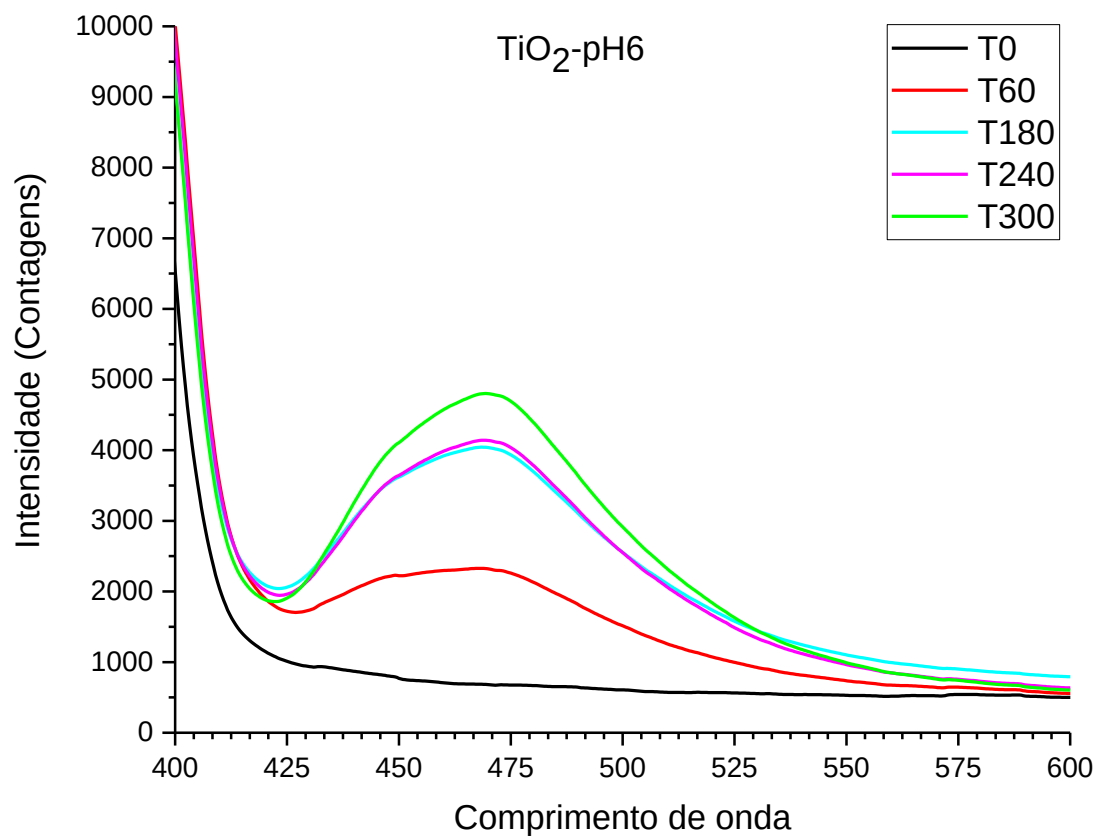


Figura 51-Ensaio de fluorescência da amostra $\text{TiO}_2\text{-pH6}$.

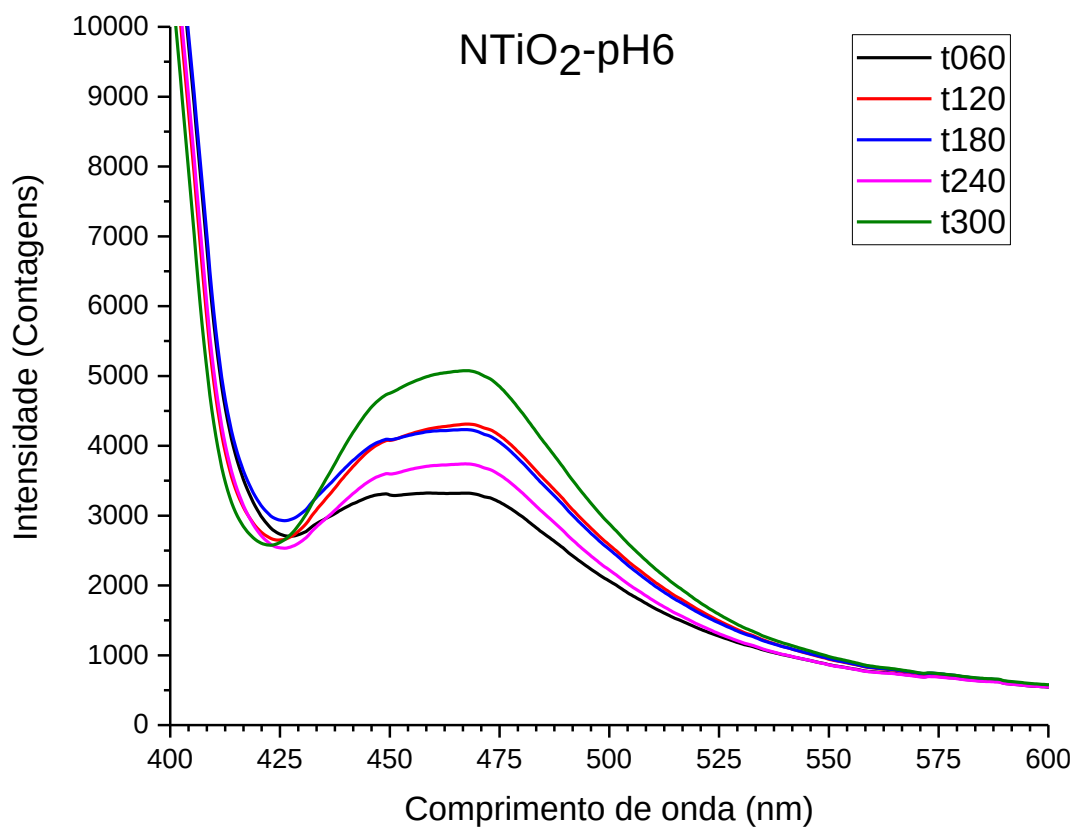


Figura 52-Ensaio de fluorescência da amostra $\text{NTiO}_2\text{-pH6}$.

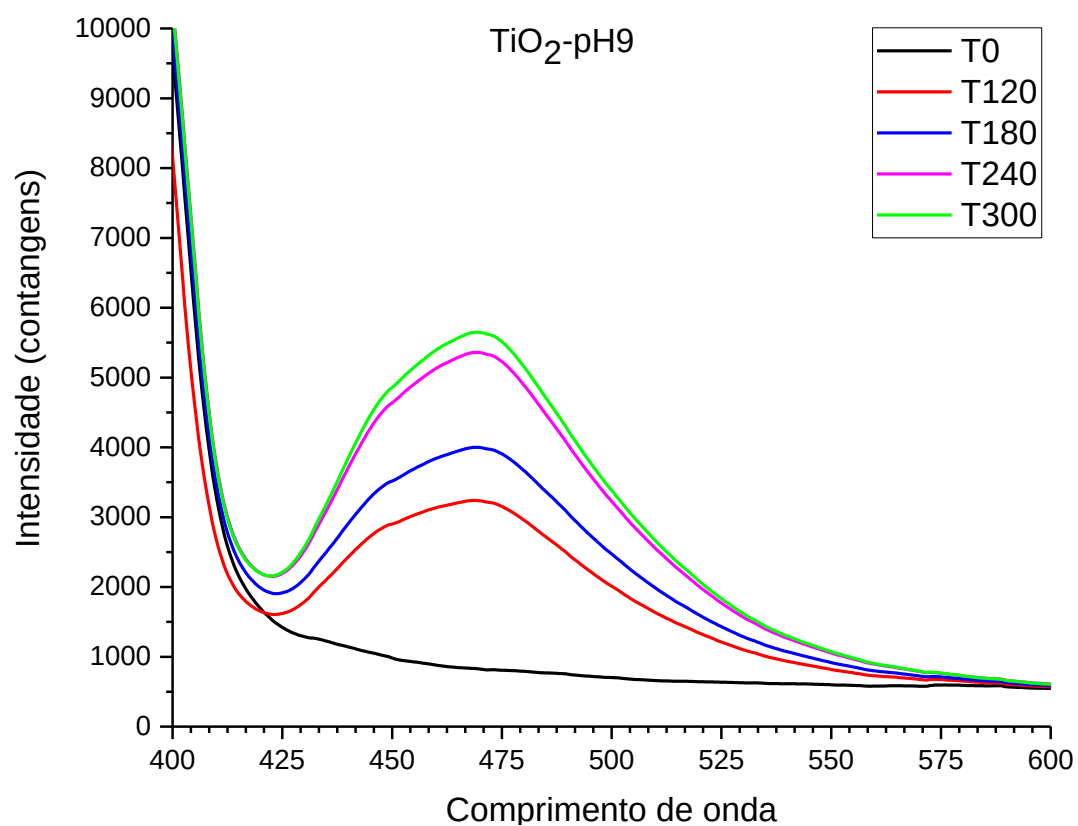


Figura 53-Ensaios de fluorescência da amostra TiO_2 -pH9.

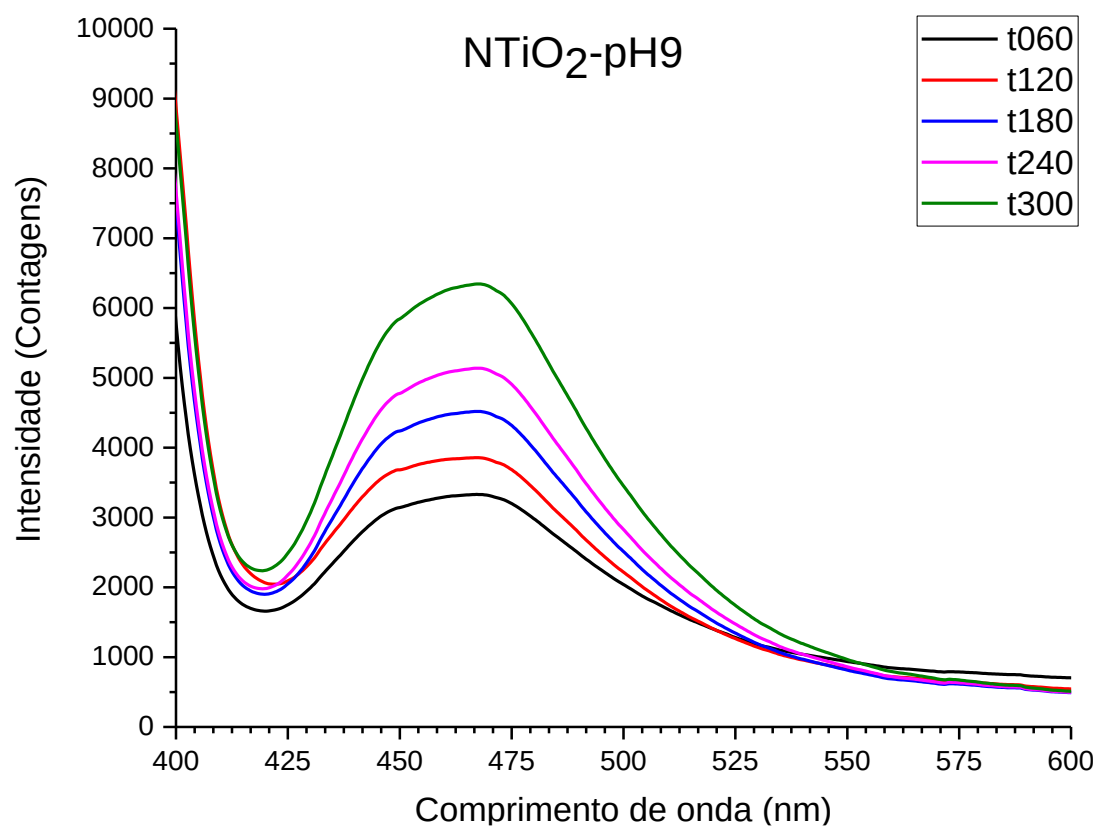


Figura 54-Ensaios de fluorescência da amostra NTiO_2 -pH9

4.2. Caracterização das microcápsulas

Microscópio Eletrônico de Varrimento (SEM)

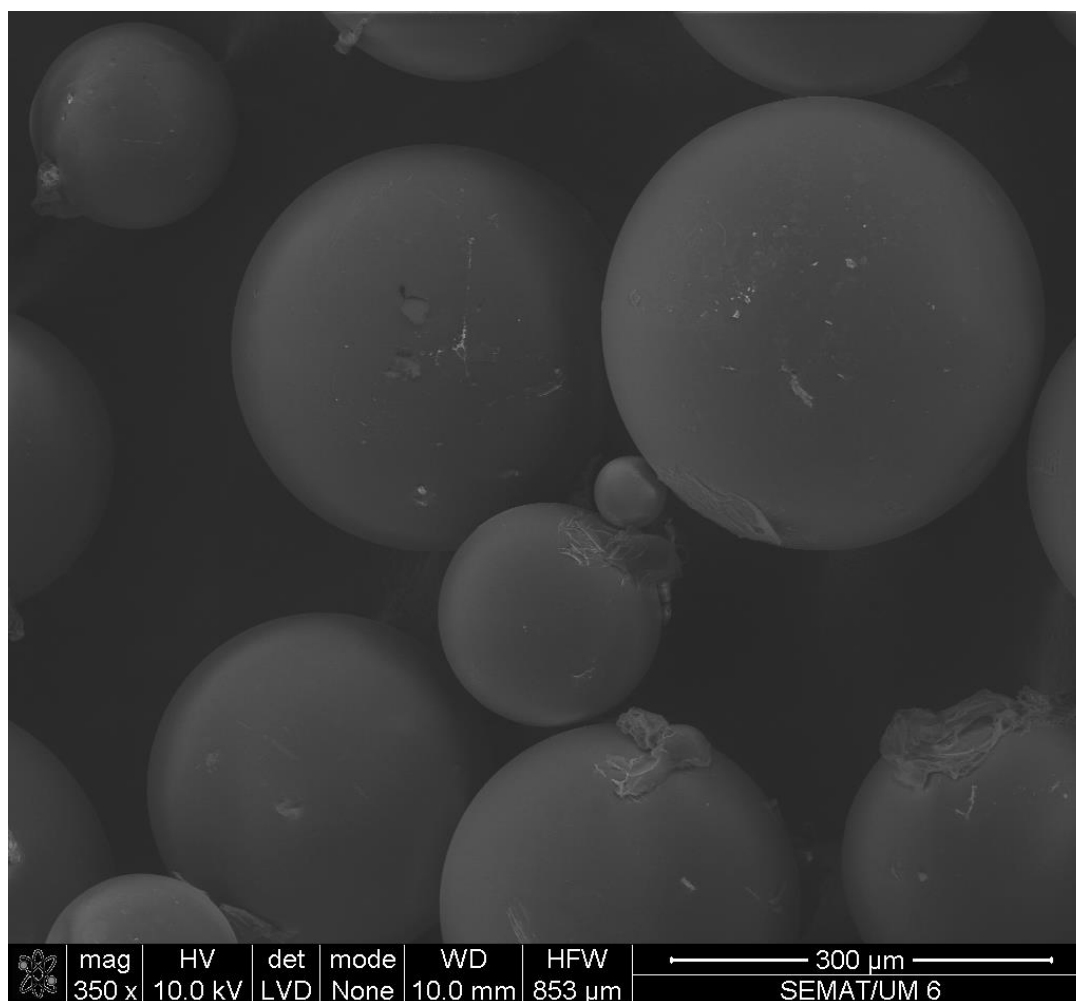


Figura 55- Imagem obtida por SEM das microcápsulas de poliuretano.

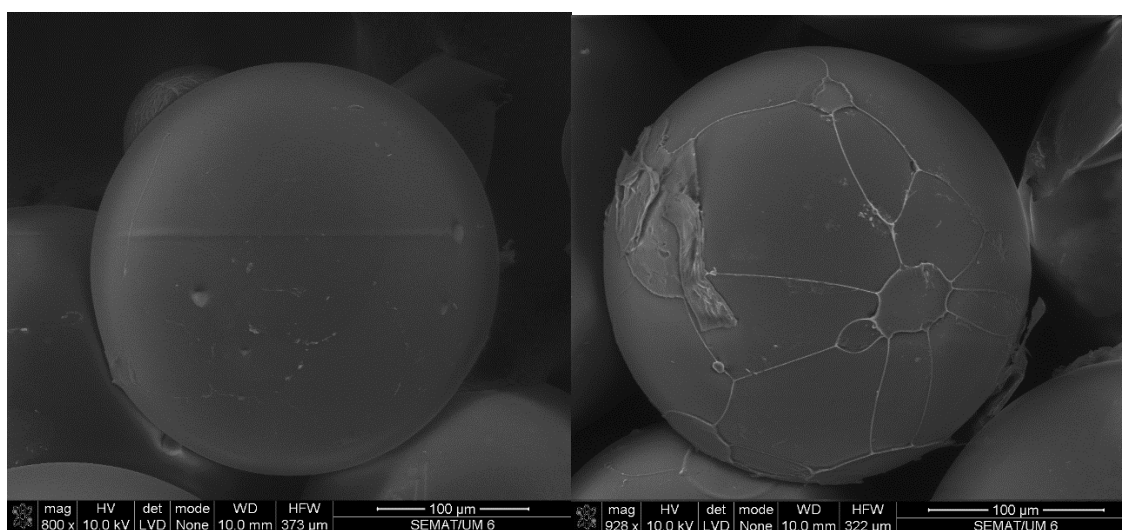


Figura 56- Imagens obtidas por SEM das microcápsulas de poliuretano.

As microcápsulas finais de poliuretano foram analisadas no microscópio eletrônico de varrimento de modo a obter uma imagem mais clara das mesmas. Esta análise permite examinar a morfologia das cápsulas, bem como as suas dimensões e obter uma imagem mais clara do seu aspeto.

Analisando as figuras anteriores (Figura 55 e Figura 56) percebe-se que as microcápsulas possuem uma parede lisa e forma esférica quase perfeita, com tamanho médio de 200 μm .

De modo a ter uma ideia melhor do aspeto interior das cápsulas e da espessura da parede das mesmas, as amostras seguintes (Figura 57 e Figura 58) foram sujeitas a pressão mecânica, utilizando uma espátula, até quebrarem. Conclui-se que se tratam de cápsulas mononucleares em que a parede tem uma espessura média inferior a 10 μm . Para além disso, muitas cápsulas não quebraram o que comprova a sua elevada resistência mecânica.

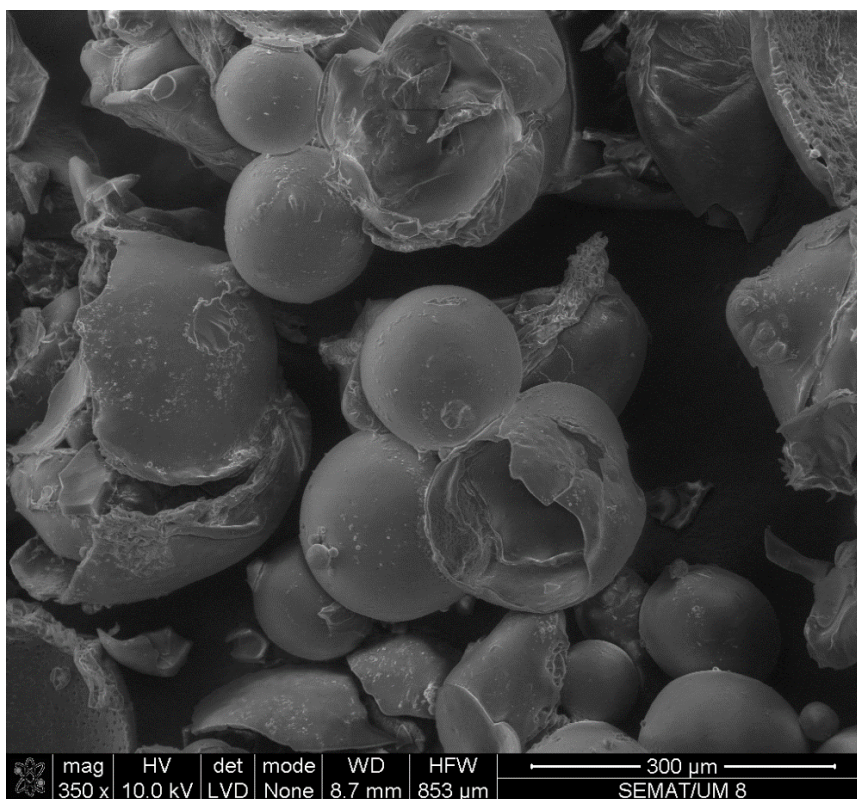


Figura 57- Imagem obtida por SEM das microcápsulas sujeitas a pressão mecânica.

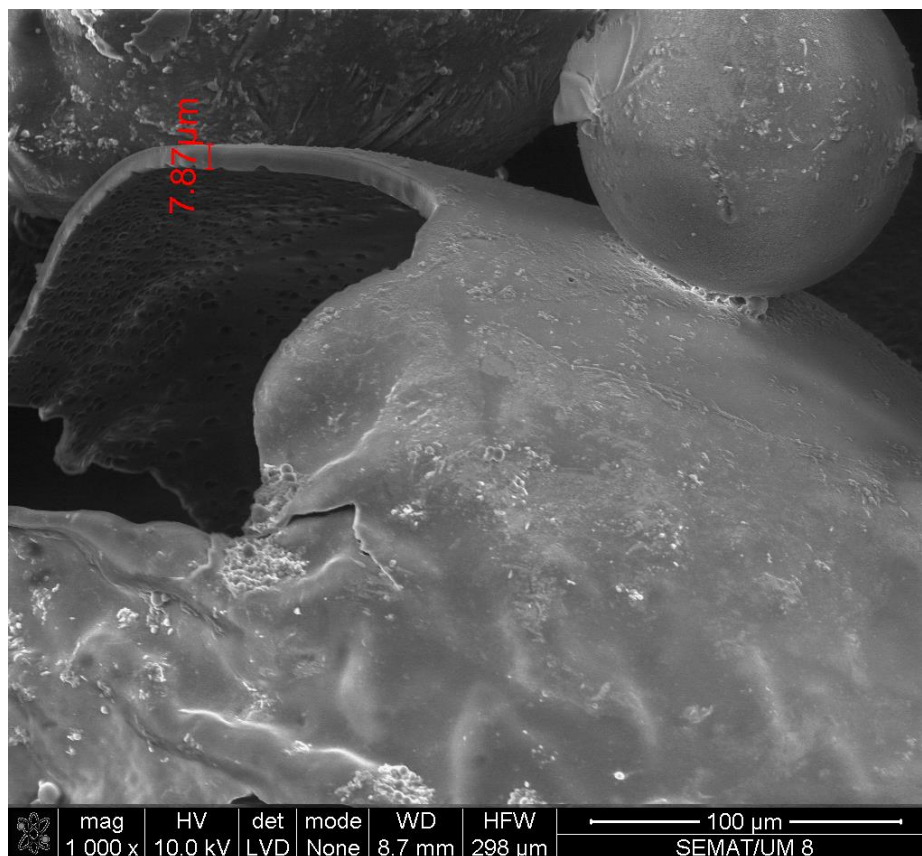


Figura 58- Imagem obtida por SEM focando a parede quebrada de uma microcápsula.

Os resultados das imagens obtidas por SEM foram bastante satisfatórios pois as microcápsulas possuem uma forma esférica, parede lisa e uma distribuição de tamanhos entre 50 μm e 300 μm.

4.3. Caracterização das microcápsulas com nanopartículas

Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massa (GC-MS)

A cromatografia gasosa com espectroscopia de massa tem como objetivo determinar a liberação de agente ativo. A Figura 59 apresenta os gráficos obtidos neste ensaio, para as quatro amostras testadas.

Foi avaliada a liberação de agente ativo das microcápsulas isoladas, das microcápsulas funcionalizadas com TiO_2 , das microcápsulas após radiação ultravioleta e das microcápsulas funcionalizadas após radiação ultravioleta.

Desde logo que se observa dois picos muito intensos aos minutos 6/7 e 9/10 que correspondem a limoneno e citronelal, dois dos principais compostos da citronela.

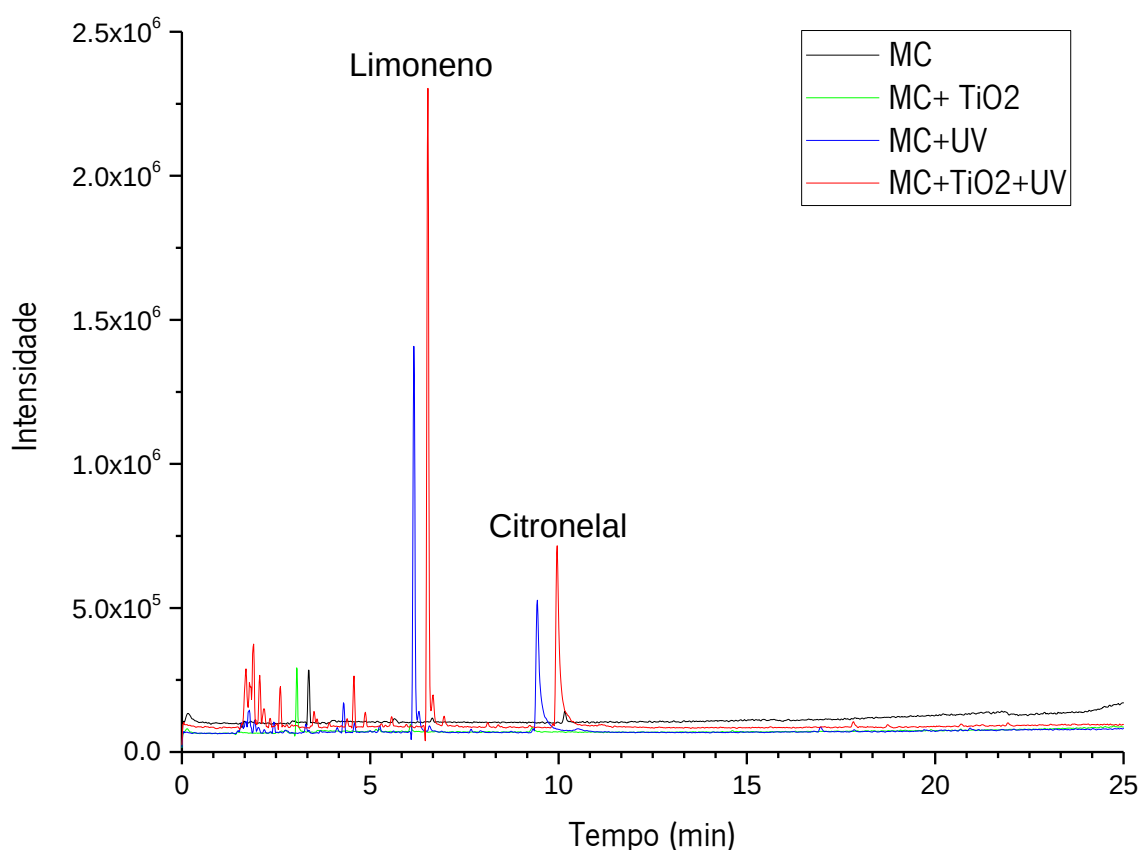


Figura 59- Gráficos obtidos através do ensaio de cromatografia gasosa.

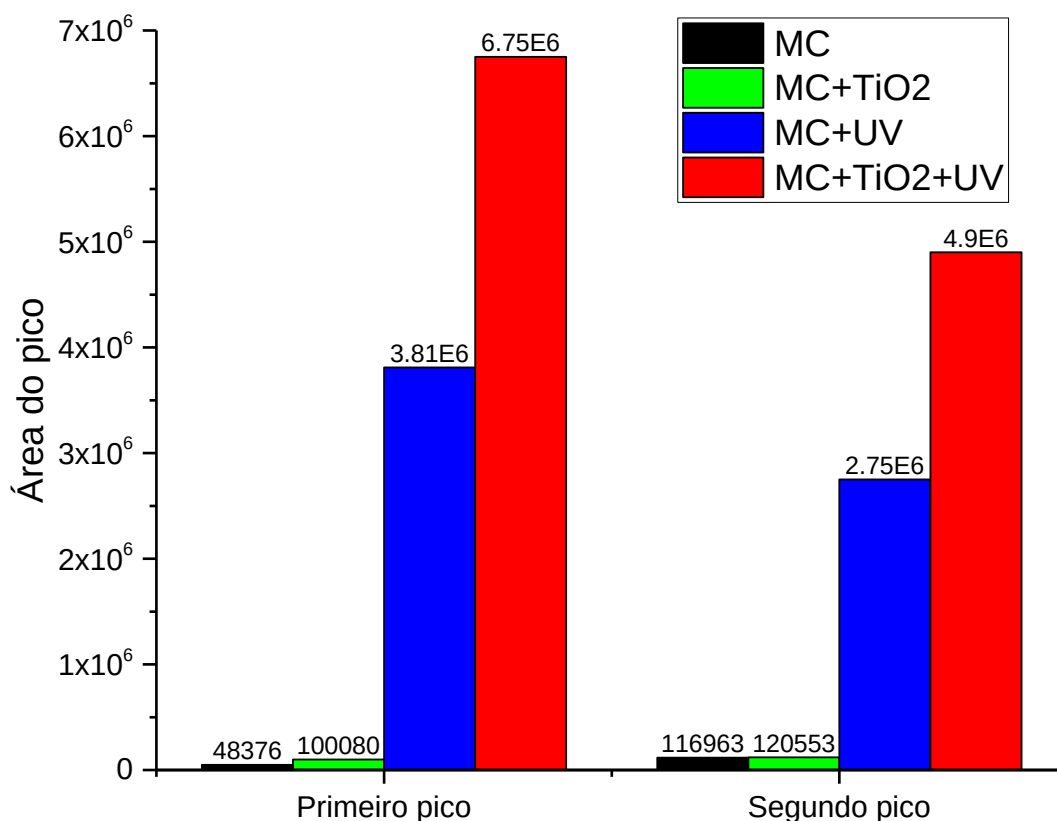


Figura 60- Áreas dos dois picos para cada uma das amostras.

De notar que a quantidade de agente ativo libertado não é dada pela intensidade do pico, mas sim pela sua área. A Figura 60 apresenta os valores das áreas dos dois picos mencionados anteriormente.

Esta análise permite concluir que há uma pequena libertação de agente ativo mesmo nas amostras só com microcápsulas. Isto deve-se muito provavelmente a uma certa permeabilidade do polímero ao repelente. A funcionalização com TiO₂ por si só não promoveu a libertação de repelente, como seria de esperar. Submeter as microcápsulas a radiação ultravioleta refletiu-se num aumento da libertação do repelente em 20 a 30 vezes mais em comparação com as amostras MC e MC+TiO₂. Isto acontece pois o polímero da parede da microcápsula degrada sob radiação ultravioleta, criando fissuras na parede da cápsula, o que leva a um aumento da quantidade de material libertado. A funcionalização das cápsulas aumentou quase para o dobro a quantidade de agente ativo libertado em comparação com as cápsulas não funcionalizadas. Estes resultados são promissores pois comprovam a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, e permitem concluir que é possível a libertação controlada do agente ativo

Testes in vitro (dissuasão de postura)

Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de oviposição. Os dados sugerem que as cápsulas possuem alguma capacidade dissuasora da oviposição. Porém, esta capacidade de dissuadir poderá estar relacionada, não com a atividade do repelente, alvo deste estudo, mas com as propriedades físicas da solução oferecida como líquido de postura, que tornaram estes recipientes pouco atraentes para as fêmeas. Futuros testes deverão ser realizados utilizando cápsulas vazias, para se puder avaliar se é de facto por causa do repelente que as fêmeas evitam este recipiente ou se é devido às propriedades físicas da solução.

Tabela 12- Posturas médias, obtidas por fêmeas de Anopheles stephensi, na presença de recipientes com água e solução.

Dose	Substrato de postura	Média	Desvio padrão
30%	Água	343,7	40,8
	Solução	0,0	0,0
15%	Água	264,7	242,2
	Solução	0,0	0,0
7,5%	Água	490,7	55,4
	Solução	24,3	37,9

5. Deposição no cerâmico

5.1. Deposição

A deposição das microcápsulas no cerâmico foi feita com uma pistola de ar comprimido LVLP (*low volume, low pressure*) (Figura 61), onde é depositada uma solução aquosa com as cápsulas dispersas na mesma. Foi escolhida esta pistola por ser um método fácil de garantir reprodutibilidade, mesmo a maior escala, apresentando bons resultados a nível de dispersão das cápsulas. O facto de ser uma pistola LP (*low pressure*) permite que as cápsulas possam ser dispersas a baixa velocidade, evitando assim que estas sejam danificadas no embate com a superfície. Existem três controlos possíveis de regular:

-Caudal: o caudal é regulado através de uma válvula na parte anterior da pistola, que controla a quantidade de solução que passa pelo bocal da pistola;

-Dispersão: a pistola permite também controlar a dispersão da solução; significa isto

que ajustando esta válvula é possível ajustar a largura do jato à saída do bocal;

-Pressão: esta válvula permite ajustar a pressão do ar de entrada, ajustando assim a velocidade a que sai a solução.

A pressão e o caudal foram ajustados para o valor mínimo, ao passo que a dispersão foi ajustada para o seu valor máximo.

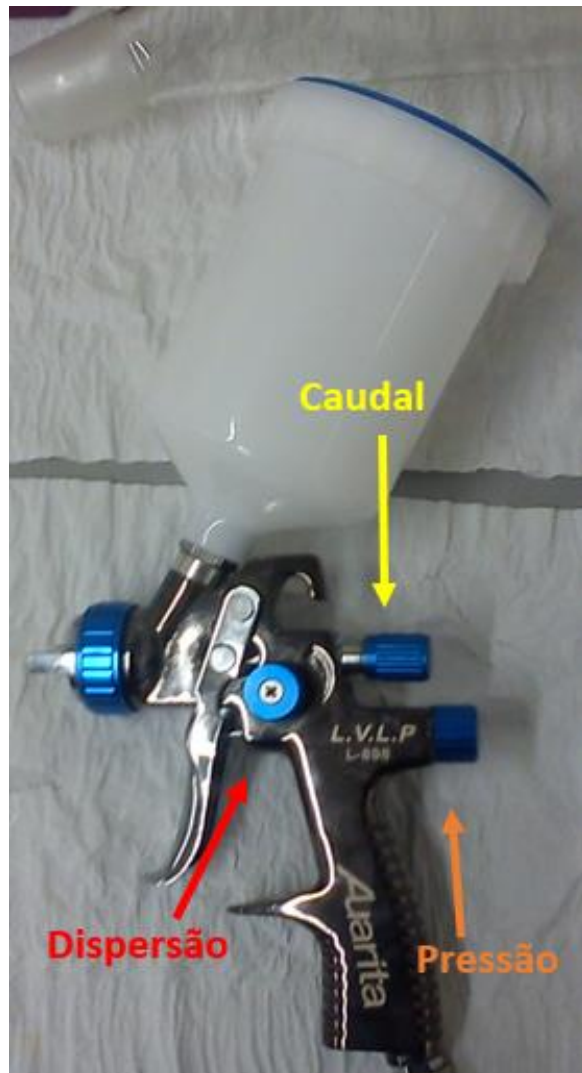


Figura 61- Pistola de ar LVLP (*low volume, low pressure*).

Foram usados dois ligantes em solução (água e álcool) Baypret® USV e Baypret® PU, com concentrações de 20% e 50%, perfazendo assim oito soluções diferentes. Foram preparados 10 ml para cada solução que foram dispersos em três painéis cerâmicos diferentes com dimensões de 15x15 cm, a uma distância de 30 cm dos painéis. Os painéis foram disponibilizados pela empresa Revigrés Lda. Como se pode observar na Figura 62 os painéis possuem uma cor acinzentada de modo a ser menos perceptível a presença das microcápsulas, que possuem uma cor muito semelhante. Foram disponibilizados e testados três tipos diferentes de painéis cerâmicos:

- 1- **Painéis naturais:** Não passam por qualquer tratamento após cozedura.
- 2- **Painéis polidos:** Após cozedura são polidos. Ao contrário do que se possa pensar, o polimento expõe a matriz do cerâmico, fazendo com que o cerâmico polido apresente microporosidades na superfície, ao contrário dos painéis naturais.
- 3- **Painéis polidos com impermeabilizante:** Estes painéis são tratados com impermeabilizantes após o polimento, de modo a cobrir as porosidades criadas durante esse processo. Isto evita que sujidade se acumule nos poros, e torna a superfície do cerâmico mais lisa.



Figura 62- Painei cerâmico (15x15 cm) cinzento disponibilizado pela empresa Revigrés Lda.

5.2. Caracterização do produto final

5.2.1. Caracterização visual

Verificou-se que as soluções com concentrações de ligante 50% tornaram a superfície do cerâmico mais viscosa ao toque, o que não aconteceu nas concentrações de 20%. Os ligantes apresentaram ser eficientes já que as cápsulas aderiram bem à superfície, e não alteraram muito o aspeto superficial do cerâmico. No entanto, como seria de esperar, a superfície ficou rugosa devido à presença das cápsulas.

Como se pode observar pelas imagens do Anexo 6, obteve-se uma melhor dispersão nas soluções com álcool. De um modo geral, as amostras cerâmicas naturais (sem polimento) apresentam piores resultados na adesão das microcápsulas na sua superfície, sendo as superfícies polidas sem o uso de impermeabilizante as que melhores resultados obtiveram. Nesta superfície, as cápsulas aderiram melhor, muito provavelmente devido à maior rugosidade e porosidade da mesma.

5.2.2. Caracterização da eficiência (Testes in-vitro)

Nesta experiência foram avaliados os têxteis revestidos com as microcápsulas. Os resultados da exposição dos mosquitos aos têxteis são apresentados na Tabela 13. O estudo estatístico foi realizado com o teste qui-quadrado (χ^2), e o valor de significância foi estabelecido a $p < 0,05$.

Em todos os ensaios os valores de IRE e BFI encontram-se acima dos 50%, o que é considerado aceitável, uma vez que estes valores devem atingir, pelo menos, 50% para o produto ser validado como eficiente. Estatisticamente, IRE apresentou sempre diferenças significantes entre o número de fêmeas capturadas no compartimento B do túnel de teste em comparação com o túnel de controlo. Já o BFI, embora com índice superior a 50% no ensaio 3, não se observou diferenças estatisticamente significativas entre o número de fêmeas alimentadas no compartimento B do túnel de testes em relação ao túnel controlo ($p = 0,163$).

Tabela 13- IRE e BFI obtidos nos quatro ensaios e respetivo estudo estatístico.

Teste	IRE	χ^2	P	BFI	χ^2	P
1	84.57	30.85	<0.0001	92.65	11.73	0.0006
2	100	ss	ss	100	ss	ss
3	70.70	5.53	0.0187	58.79	1.942	0.163
4	76.77	50.48	0.0001	82.55	7.076	0.0078

ss: não realizado por não apresentar relevância estatística p: valor de significância

Ao longo dos quatro ensaios, a percentagem de fêmeas que atingiu o compartimento B variou, como se pode ver na Tabela 14. No segundo teste, onde foram obtidos os melhores resultados (IRE=100% e BFI=100%), apenas foi observada a passagem de 10,7% de fêmeas para o compartimento B do túnel de controlo, valores que podem ser considerados reduzidos.

Tabela 14- Percentagem de fêmeas que atingiram o compartimento B, no túnel controlo e teste.

Túnel	Ensaio			
	1	2	3	4
Controlo	37.0%	10.7%	15.0%	64.5%
Teste	5.7%	0.0%	4.4%	15.0%

Na Figura 63 encontram-se as percentagens médias (e respetivos desvio padrão), de fêmeas que atingiram o compartimento B nos diferentes tempos de registo. Este dados permitem avaliar a capacidade do repelente ao longo do tempo. Nos primeiros minutos, a percentagem média de fêmeas que atingem o compartimento B em ambos os túneis apresentam pequenas diferenças, que vão aumentando ao longo do tempo. Isto sugere que o fator tempo de exposição ao composto em teste é determinante para o efeito repelente.

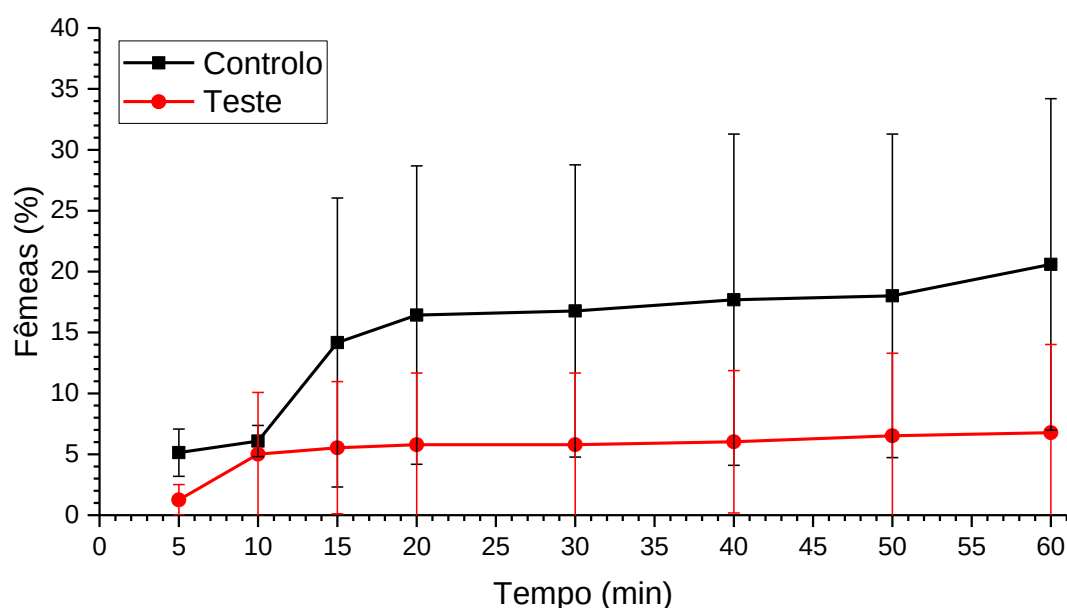


Figura 63- Percentagem média ($\pm$ dp), de fêmeas que atingem o compartimento B, no túnel controlo e teste.

6. Conclusão final

O presente trabalho teve como objetivo a criação de painéis cerâmicos com propriedades repelentes de mosquitos. Para tal, foi proposto a criação de microcápsulas ativadas por radiação ultravioleta capazes de libertar repelente, que seriam então depositadas na superfície do cerâmico.

A primeira fase do trabalho passou pela síntese das microcápsulas. Inicialmente foram sintetizadas microcápsulas de poliamida que provaram não possuir resistência mecânica suficiente para serem aplicadas no cerâmico. Aquando da deposição as cápsulas colapsavam sobre o seu próprio peso, tornando-as inaptas para a aplicação final requerida. Assim, procedeu-se à criação de microcápsulas de poliuretano, que apresentaram excelentes propriedades mecânicas, bem como um aspeto visual melhor. Decidiu-se então utilizar microcápsulas de poliuretano para o produto final.

A segunda fase centrou-se na síntese das nanopartículas, utilizando o método sol-gel seguido de tratamento hidrotérmico. Foram sintetizadas seis amostras, distintas pelo pH das soluções precursoras. Foram utilizados três níveis de pH diferentes, pH3, pH6 e pH9, duas soluções para cada pH. Para além disso, três soluções (uma para cada pH) continham um precursor de azoto de modo a dopar as nanopartículas.

Na terceira fase, todas as amostras foram submetidas a diversos testes de eficiência fotocatalítica, bem como ensaios de difração de raios-X, testes BET, e ensaios de refletância para determinar a energia de *gap* do dióxido de titânio. Através dos ensaios de degradação de azul-de-metileno concluiu-se que as melhores nanopartículas foram aquelas sintetizadas a pH9 e dopadas com azoto. Estes resultados puderam ser relacionados com a sua maior área de superfície específica obtida no ensaio BET, bem como pela maior adsorção de corante obtida ensaios de adsorção. Ao contrário do que se esperava, as amostras dopadas apresentaram maiores valores para a energia de *gap* do que as amostras não dopadas. Obteve-se tal resultado pois os átomos de azoto ocuparam os espaços interatômicos no cristal de dióxido de titânio, ao invés de substituírem os átomos de oxigénio. Apesar disso, a maior área de superfície específica bem como a maior capacidade de adsorção das amostras dopadas compensam a sua maior energia de *gap* conferindo assim às nanopartículas dopadas melhores eficiências fotocatalíticas.

A microscopia eletrônica de varrimento permitiu obter uma melhor imagem visual das microcápsulas. Foi possível observar que o tamanho médio das mesmas é de 150 μm , e que possuem uma morfologia esférica e superfície lisa. As microcápsulas foram então funcionalizadas com as nanopartículas mais eficientes, e sujeitas a ensaios de Cromatografia Gasosa acoplada a Espetrometria de Massa (GC-MS) e ensaios *in-vitro* com mosquitos. Concluiu-se através do GC-MS que funcionalizar as microcápsulas e submetê-las a radiação ultravioleta aumenta significativamente a liberação do repelente, e que as mesmas foram bem-sucedidas a repelir os mosquitos nos ensaios *in-vitro*.

De um modo geral, pode-se concluir que a criação de painéis cerâmicos capazes de repelir mosquitos foi bem-sucedida, no entanto muito trabalho pode ainda ser feito. O aspecto final do produto não é o ideal, pois as cápsulas são ainda visíveis a olho nu. Pode-se ainda focar trabalho futuro na criação de cápsulas de menor tamanho, bem como cápsulas com diferentes cores de modo a permitir o seu uso mais variado. A adesão das mesmas ao cerâmico pode também ser melhorada, já que os ligantes utilizados neste projeto conferiam aos painéis uma sensação ao toque um pouco pegajosa.

Concluindo, bons avanços foram realizados no que toca à síntese de nanopartículas com excelentes propriedades fotocatalíticas e microcápsulas com boas propriedades mecânicas, mas ainda muito trabalho futuro pode ser feito para melhorar o produto final.

Bibliografia

- [1] J. Marques, L. F. Oliveira, R. T. Pinto, P. J. G. Coutinho, P. Parpot, J. R. Góis, J. F. J. Coelho, F. D. Magalhães, and C. J. Tavares, "Release of volatile compounds from polymeric microcapsules mediated by photocatalytic nanoparticles," *Int. J. Photoenergy*, 2013.
- [2] L. F. Oliveira, J. Marques, P. J. G. Coutinho, P. Parpot, and C. J. Tavares, "Photocatalytic thin films coupled with polymeric microcapsules for the controlled-release of volatile agents upon solar activation," *J. Phys.*, 2013.
- [3] C. J. Macedo Tavares and F. J. Da Silva Pina, "Photocatalytic coating for the controlled release of volatile agents." International Patent WO 2011/012935 A2, February 3, 2011.
- [4] S. K. Ghosh, "Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective," *Funct. Coatings By Polym. Microencapsul.*, pp. 12–28, 2006.
- [5] H. Nigam, A. M. Tamboli, and M. S. M. Nainar, "Microencapsulation : Process , Techniques and Applications," *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, vol. 2, pp. 474–481, 2011.
- [6] R. Dubey, T. C. Shami, and K. U. Bhasker Rao, "Microencapsulation technology and applications," *Def. Sci. J.*, vol. 59, no. 1, pp. 82–95, 2009.
- [7] K. Keyan, T. Ramachandran, O. L. Shamugasundaram, M. Balasubramaniam, and RagavendraT., "Microencapsulation of PCMs in Textiles: A Review," *J. Text. Apparel, Technol. Manag.*, vol. 7, no. 3, pp. 1–10, 2012.
- [8] R. Arshady and M. H. George, "Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: A methodological survey," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 14, pp. 865–876, 1993.
- [9] R. Arshady, "Preparation and chemical applications," in *Microspheres microcapsules & liposomes*, 1st ed., vol. 1, Citus Book, Ed. London, 1999, pp. 55–81, 287–321, 419–438, 373–388.
- [10] E. Mathiowitz and M. R. Kreitz, "Microencapsulation," in *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*, 1st ed., M. J. Wiley, Ed. New York, 1999, pp. 493–504.
- [11] K. Shinoda and S. Frigberg, *Emulsion and Solubilization*, 1st ed. Nova Iorque: John Wiley, 1986.
- [12] I. Morrison and R. Sydney, *Colloidal dispersions : suspensions, emulsions, and foams*, 1st ed. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [13] Croda Europe Ltd, "Span and Tween." Yorkshire, 2009.

- [14] "The Hlb System, a time-saving guide to emulsifier selection," *ICI Americas Inc.* Wilmington, Delaware, 1976.
- [15] L. C. Marcuzzo, "Obtenção, Caracterização E Aplicação De Microcápsulas Em Espumas De Poliuretano Visando O Conforto Térmico Para Potencial Uso Na Tecnologia Assistiva," Tese de Mestrado, Faculdade de arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- [16] B. Neto, "Desenvolvimento de sistemas micro e nanoestruturados de quitosana/MDI para aplicações cosméticas," Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2009.
- [17] C. Teixeira, "Microencapsulation of Perfumes For Application in Textile Industry," Master Thesis, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, 2010.
- [18] H. Kröber and U. Teipel, "Microencapsulation of particles using supercritical carbon dioxide," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 2, pp. 215–219, 2005.
- [19] Y. Y. Yang, H. H. Chia, and T. S. Chung, "Effect of preparation temperature on the characteristics and release profiles of PLGA microspheres containing protein fabricated by double-emulsion solvent extraction/evaporation method," *J. Control. Release*, vol. 69, no. 1, pp. 81–96, 2000.
- [20] Y. Y. Yang, T. S. Chung, and N. Ping Ng, "Morphology, drug distribution, and in vitro release profiles of biodegradable polymeric microspheres containing protein fabricated by double-emulsion solvent extraction/evaporation method," *Biomaterials*, vol. 22, no. 3, pp. 231–241, 2001.
- [21] G. Hausberger and P. DeLuca, "Characterization of biodegradable poly(D,L-lactide-co-glycolide) polymers and microspheres," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 13, no. 6, pp. 747–760, 1995.
- [22] R. Arshady, "Microspheres and Microcapsules, a Survey of Manufacturing Techniques: Part III: Solvent Evaporation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 15, pp. 915–924, 1990.
- [23] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview," *Food Res. Int.*, vol. 40, no. 9, pp. 1107–1121, 2007.
- [24] A. Soottitantawat, H. Yoshii, T. Furuta, M. Ohkawara, and P. Linko, "Microencapsulation by Spray Drying : Influence of Emulsion Size on the retention of volatile compounds," *Food Eng. Phys. Prop.*, vol. 68, no. 7, pp. 2256–2262, 2003.
- [25] M. I Ré, "Microencapsulation By Spray Drying," *Dry. Technol.*, vol. 16, no. 6, pp. 1195–1236, 1998.

- [26] K. Dewettinck and a. Huyghebaert, "Fluidized bed coating in food technology," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4–5, pp. 163–168, 1999.
- [27] J. Honiger, R. Sarkis, M. Baudrimont, R. Delelo, N. Chafai, S. Benoist, K. Sarkis, P. Ballardur, J. Capeau, and B. Nordlinger, "Semiautomatic macroencapsulation of large numbers of porcine hepatocytes by coextrusion with a solution of AN69 polymer," *Biomaterials*, vol. 21, no. 12, pp. 1269–1274, 2000.
- [28] W. J. Luo, W. Yang, S. Jiang, J. M. Feng, and M. B. Yang, "Microencapsulation of decabromodiphenyl ether by in situ polymerization: Preparation and characterization," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 7, pp. 1359–1364, 2007.
- [29] H. Y. Lee, S. J. Lee, I. W. Cheong, and J. H. Kim, "Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio.," *J. Microencapsul.*, vol. 19, no. 5, pp. 559–569, 2002.
- [30] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene.," *J. Microencapsul.*, vol. 20, no. 6, pp. 719–730, 2003.
- [31] E. Jabbari, "Morphology and structure of microcapsules prepared by interfacial polycondensation of methylene bis(phenyl isocyanate) with hexamethylene diamine.," *J. Microencapsul.*, vol. 18, no. 6, pp. 801–809, 2001.
- [32] Y. Frere, L. Danicher, and P. Gramain, "Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 2, pp. 193–199, 1998.
- [33] K. Bouchemal, S. Briançon, P. Chaumont, H. Fessi, and N. Zydowicz, "Microencapsulation of dehydroepiandrosterone (DHEA) with poly(ortho ester) polymers by interfacial polycondensation.," *J. Microencapsul.*, vol. 20, no. 5, pp. 637–651, 2003.
- [34] C. Guo, L. Zhou, and J. Lv, "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [35] A. Toubeli and C. Kiparissides, "Synthesis and characterization of polyterephthalamide membranes for encapsulation use: Effect of the amine type and composition on the membrane permeability," *J. Memb. Sci.*, vol. 146, no. 1, pp. 15–29, 1998.
- [36] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, and J. Legrand, "Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation," *Powder Technol.*, vol. 130, no. 1–3, pp. 324–330, 2003.
- [37] Y. Jinglei, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, "Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 24, pp. 9650–9655, 2008.

- [38] W. Yin, "Development of Novel Microencapsulation Processes," Master Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Rochester, New York, USA, 2009.
- [39] "'Carbonless copy paper-en' by Юкатан - Own work. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbonless_copy_paper-en.svg#/media/File:Carbonless_copy_paper-en.svg." .
- [40] A. P. Esser-Kahn, S. a. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, "Triggered release from polymer capsules," *Macromolecules*, vol. 44, no. 14, pp. 5539–5553, 2011.
- [41] A. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013.
- [42] K. D. Burgess, "Self-Cleaning Titania-Polyurethane Composites," Master Thesis, Faculty of Graduate Studies, University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, 2007.
- [43] M. Fujita, "Silicon photonics: Nanocavity brightens silicon," *Nat Phot.*, vol. 7, no. 4, pp. 264–265, Apr. 2013.
- [44] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [45] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications," *Top. Catal.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, 2005.
- [46] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [47] K. Pirkanniemi and M. Sillanpää, "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review," *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1047–1060, 2002.
- [48] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [49] P. Kopf, E. Gilbert, and S. H. Eberle, "TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 136, no. 3, pp. 163–168, 2000.
- [50] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. a. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [51] A. Fujishima, X. Zhang, and D. a. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.

- [52] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.
- [53] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," in *Chemical Review*, American Chemical Society, 2007, pp. 2891–2959.
- [54] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [55] T. N. M. Cervantes, D. a M. Zaia, and H. De Santana, "Estudo da fotocatalise heterogénea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos," *Quim. Nova*, vol. 32, no. 9, pp. 2423–2428, 2009.
- [56] H. H. Mohamed and D. W. Bahnemann, "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, pp. 91–104, 2012.
- [57] J. Ryu and W. Choi, "Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 294–300, 2008.
- [58] B. Sun and P. G. Smirniotis, "Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation," *Catal. Today*, vol. 88, no. 1–2, pp. 49–59, 2003.
- [59] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin, and S. a. O'Neill, "Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalyst?," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 160, no. 3, pp. 213–224, 2003.
- [60] a G. Kontos, a I. Kontos, D. S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, and P. Falaras, "Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 4, p. 045603, 2009.
- [61] Y. T. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," in *Science*, 2001, pp. 269–271.
- [62] S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 40, pp. 4908–4911, 2003.
- [63] P. Anil Kumar Reddy, "Photocatalytic Degradation of Isoproturon Pesticide on C, N and S Doped TiO₂," *J. Water Resour. Prot.*, vol. 02, no. 03, pp. 235–244, 2010.
- [64] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk, and N. Serpone, "Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO₂s—Properties and Some Fundamental Issues," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, pp. 1–19, 2008.

- [65] J. L. Murray and H. a Wriedt, "The O-Ti (Oxygen-Titanium) System," vol. 8, no. 2, pp. 148–165, 1987.
- [66] Benjah-bmm27, "Rutile unit cell 3D balls and Anatase unit cell 3D balls." Wikimedia Commons.
- [67] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [68] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts," *J. Solid State Chem.*, vol. 92, no. 1, pp. 178–190, 1991.
- [69] D. C. Hurum, a G. Agrios, K. a Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, 2003.
- [70] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, 1st ed. Washington: Academic Press, 1996.
- [71] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, and X. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 112–118, 2006.
- [72] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field, *Electron backscatter diffraction in materials science*, 2nd ed. New York: Springer Science+Business Media, 2009.
- [73] G. Joseph, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, Sawyer, and J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edit. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [75] J. Zielinski and L. Kettle, "Physical Characterization : Surface Area and Porosity," no. April, pp. 1–7, 2013.
- [76] K. S. W. Sing, "Adsorption methods for the characterization of porous materials," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 3–11, 1998.
- [77] BRUNAUER S., DEMING L., DEMING E., and TELLER E., "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, p. 1723, 1940.
- [78] U. P. A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, A. Morales, E. Mora, and U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures," *Rev. Mex. Fis. S*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.

- [79] B. Cullity and S. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- [80] B. E. WARREN, *X-Ray Diffraction*. New York: Dover Publications, Inc., 1990.
- [81] J. Donovalová, M. Cigáň, H. Stankovičová, J. Gašpar, M. Danko, A. Gáplovský, and P. Hrdlovič, "Spectral properties of substituted coumarins in solution and polymer matrices," *Molecules*, vol. 17, no. 3, pp. 3259–3276, 2012.
- [82] B. D. Wagner, "The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems," *Molecules*, vol. 14, no. 1, pp. 210–237, 2009.
- [83] K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique," *Electrochem. commun.*, vol. 2, no. 3, pp. 207–210, 2000.
- [84] H. Guan, L. Zhu, H. Zhou, and H. Tang, "Rapid probing of photocatalytic activity on titania-based self-cleaning materials using 7-hydroxycoumarin fluorescent probe.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 608, no. 1, pp. 73–8, 2008.
- [85] I. Fowles, *Gas chromatography*, 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1995.
- [86] F. Karasek and R. Clement, *Basic gas chromatography - mass spectrometry: principles and techniques*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [87] H. Linskens and J. Jackson, *Gas chromatography - mass spectrometry*, 1st ed. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [88] M. Brown and a. a. Hebert, "Insect repellents: An overview," *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 36, no. 2, pp. 243–249, 1997.
- [89] U. Sakulku, O. Nuchuchua, N. Uawongyart, S. Puttipipatkachorn, A. Soottitantawat, and U. Ruktanonchai, "Characterization and mosquito repellent activity of citronella oil nanoemulsion," *Int. J. Pharm.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 105–111, 2009.
- [90] "Serviços de caracterização de materiais." .
- [91] C. Penetier, V. Corbel, P. Boko, A. Odjo, R. N'Guessan, B. Lapied, and J.-M. Hougard, "Synergy between repellents and non-pyrethroid insecticides strongly extends the efficacy of treated nets against *Anopheles gambiae*," *Malar. J.*, vol. 6, p. 38, 2007.
- [92] R. N'Guessana, B. Knolsc, C. Penetier, and M. Rowlanda, "DEET microencapsulation: a slow-release formulation enhancing the residual efficacy of bed nets against malaria vectors.," *Raphael N'Guessana Bart Knolsc Cedric Penetierb, d, Mark Rowlanda*, vol. 102, no. 3, pp. 259–262, 2008.

Anexos

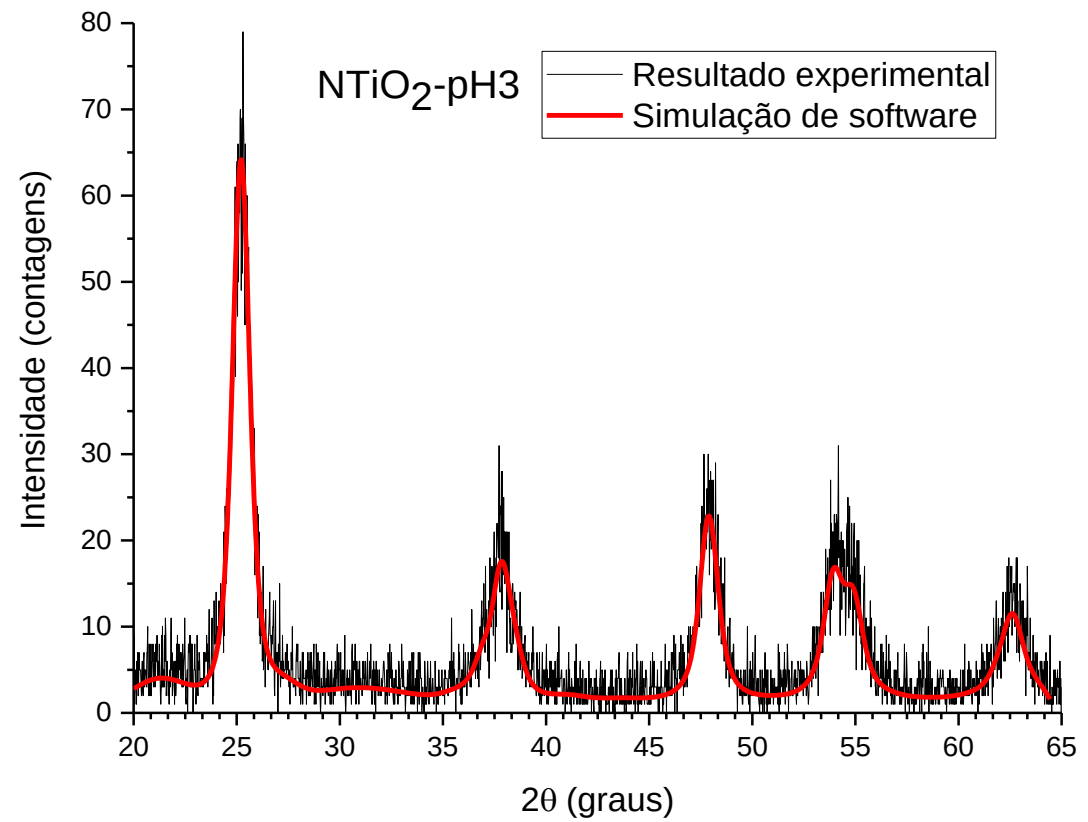
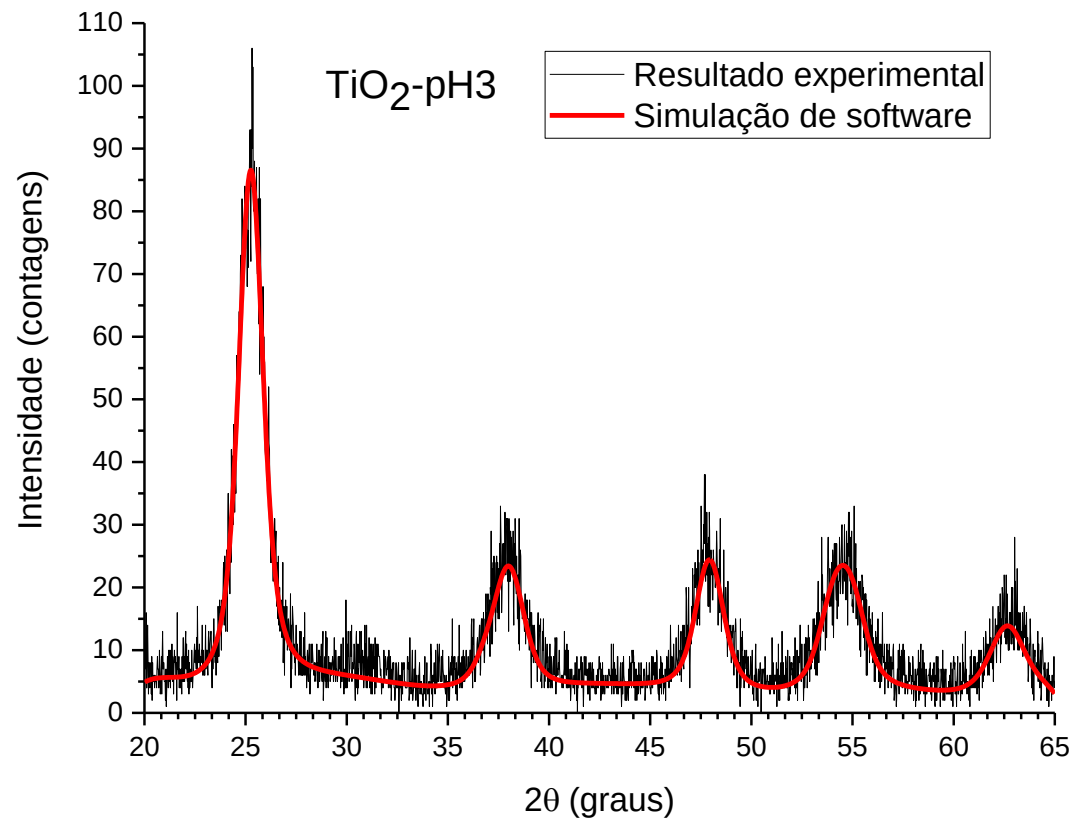
Anexo 1

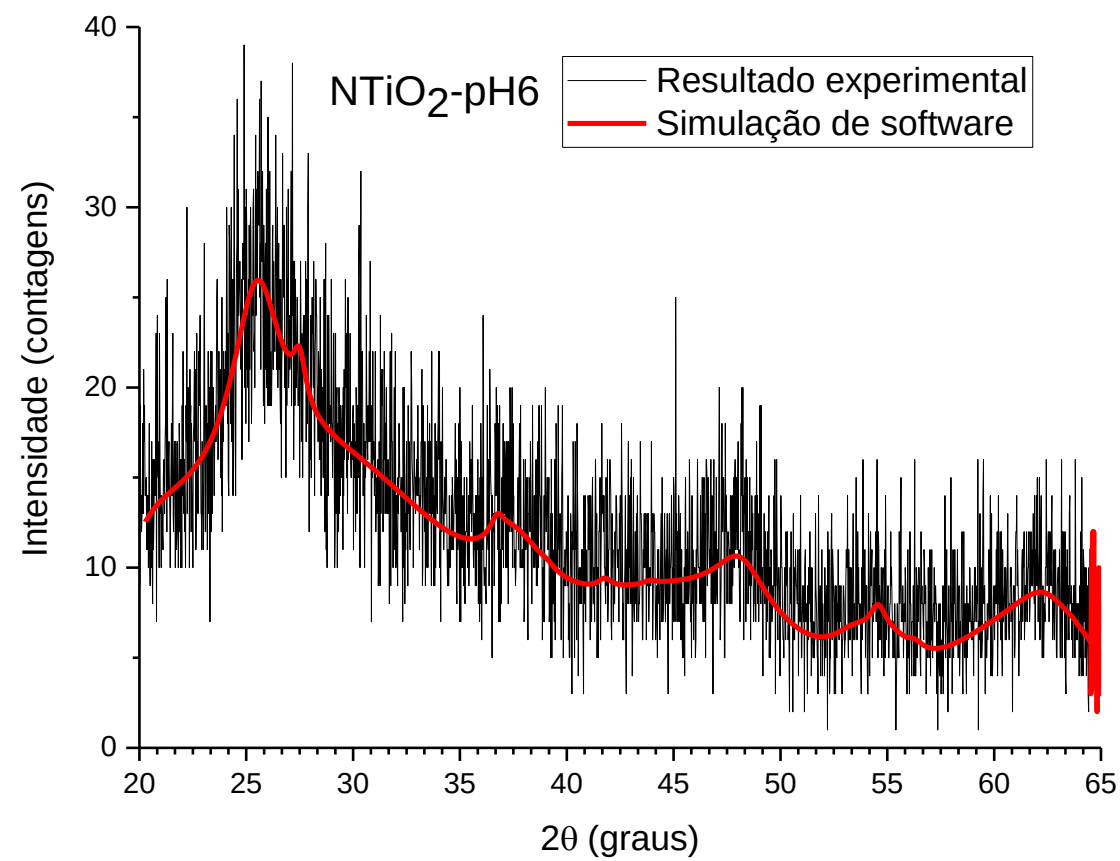
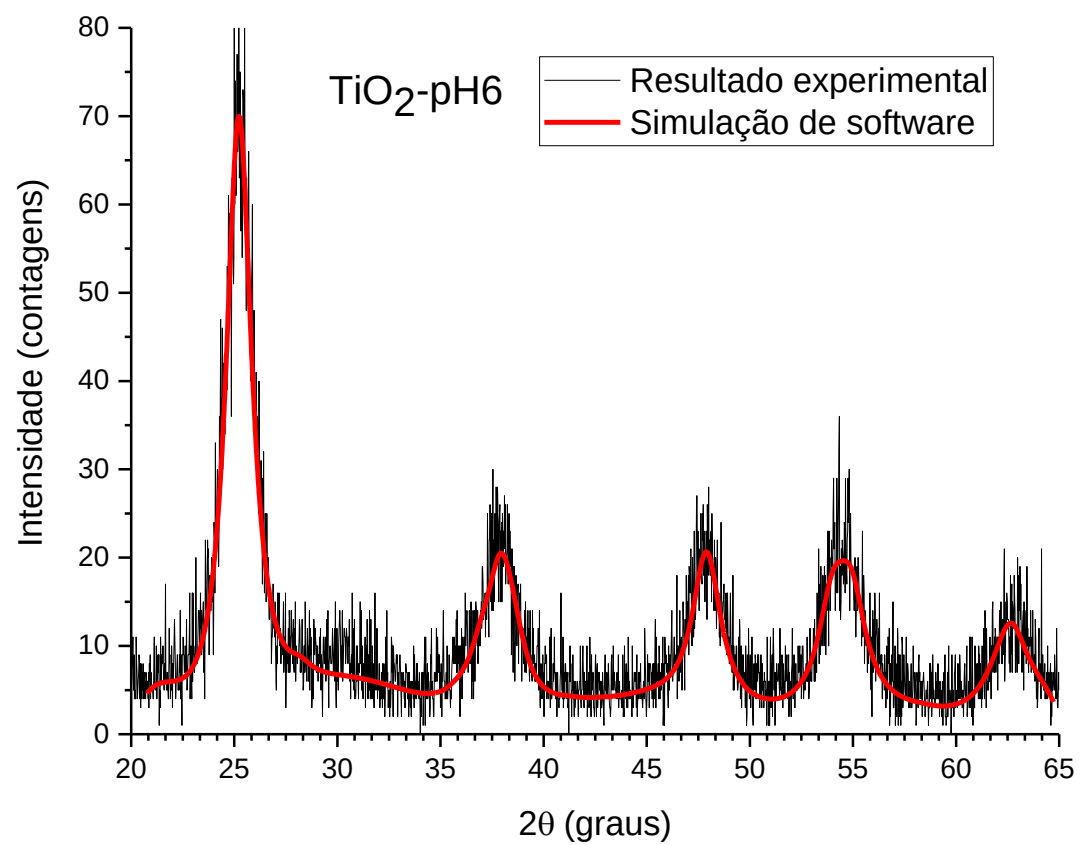
Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540598					Quality : High					
TiO ₂			2th	i	h	k	l					
Titanium Oxide Anatase, syn			25.281	100	1	0	1					
			36.947	10	1	0	3					
			37.801	20	0	0	4					
			38.576	10	1	1	2					
			48.050	35	2	0	0					
			53.891	20	1	0	5					
			55.062	20	2	1	1					
			62.121	4	2	1	3					
			62.690	14	2	0	4					
			68.762	6	1	1	6					
			70.311	6	2	2	0					
			74.031	2	1	0	7					
			75.032	10	2	1	5					
			76.020	4	3	0	1					
			80.727	2	0	0	8					
			82.139	2	3	0	3					
			82.662	6	2	2	4					
			83.149	4	3	1	2					
			93.220	2	2	1	7					
			94.181	4	3	0	5					
95.143	4	3	2	1								
98.318	2	1	0	9								
99.804	2	2	0	8								
101.221	2	3	2	3								
107.448	4	3	1	6								
108.963	4	4	0	0								
112.840	2	3	0	7								
113.861	2	3	2	5								
114.909	2	4	1	1								
118.439	4	2	1	9								
120.104	2	2	2	8								
121.725	2	4	1	3								
122.336	2	4	0	4								
131.035	2	4	2	0								
135.998	2	3	2	7								
137.391	4	4	1	5								
143.887	2	3	0	9								
150.039	4	4	2	4								
152.633	2	0	0	12								
Lattice : Body-centered tetragonal			Mol. weight = 79.90									
S.G. : I41/amd (141)			Volume [CD] = 136.31									
a = 3.78520		Z = 4	Dx = 3.893									
c = 9.51390			l/lcor = 3.30									
			General Comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional Patterns: See PDF 01-071-1166. Validated by calculated pattern. Color: Colorless. Polymorphism/Phase Transition: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									

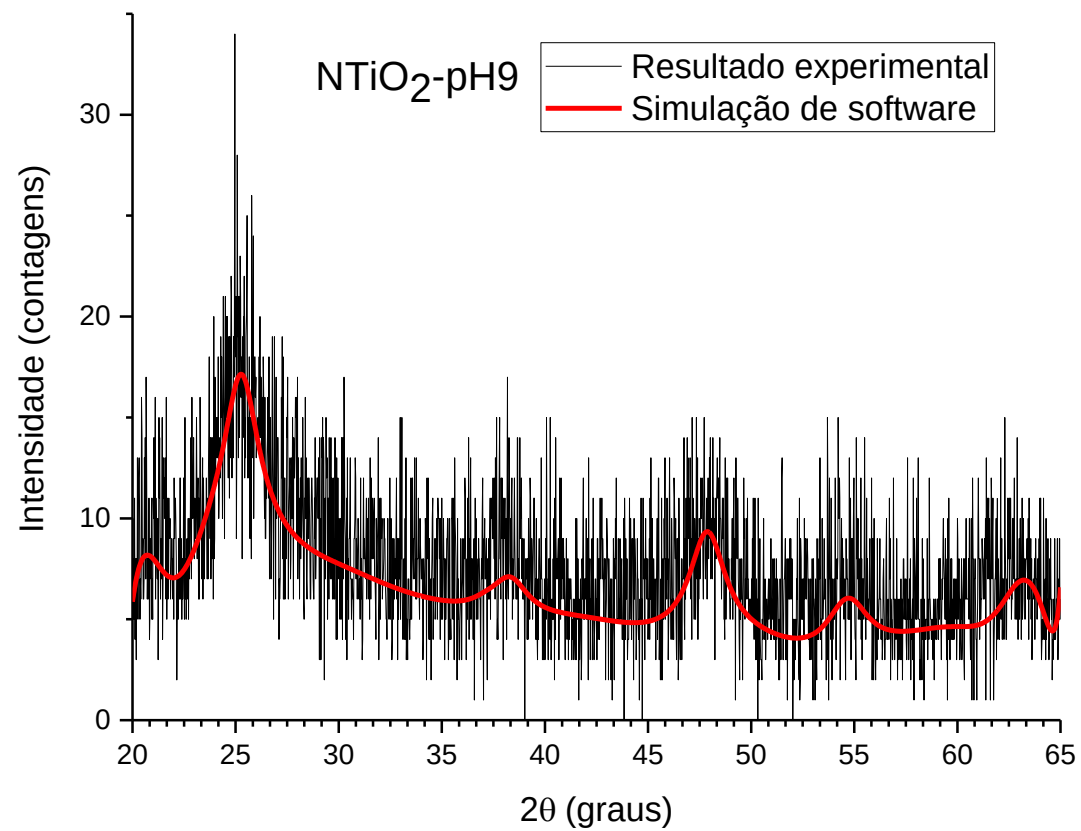
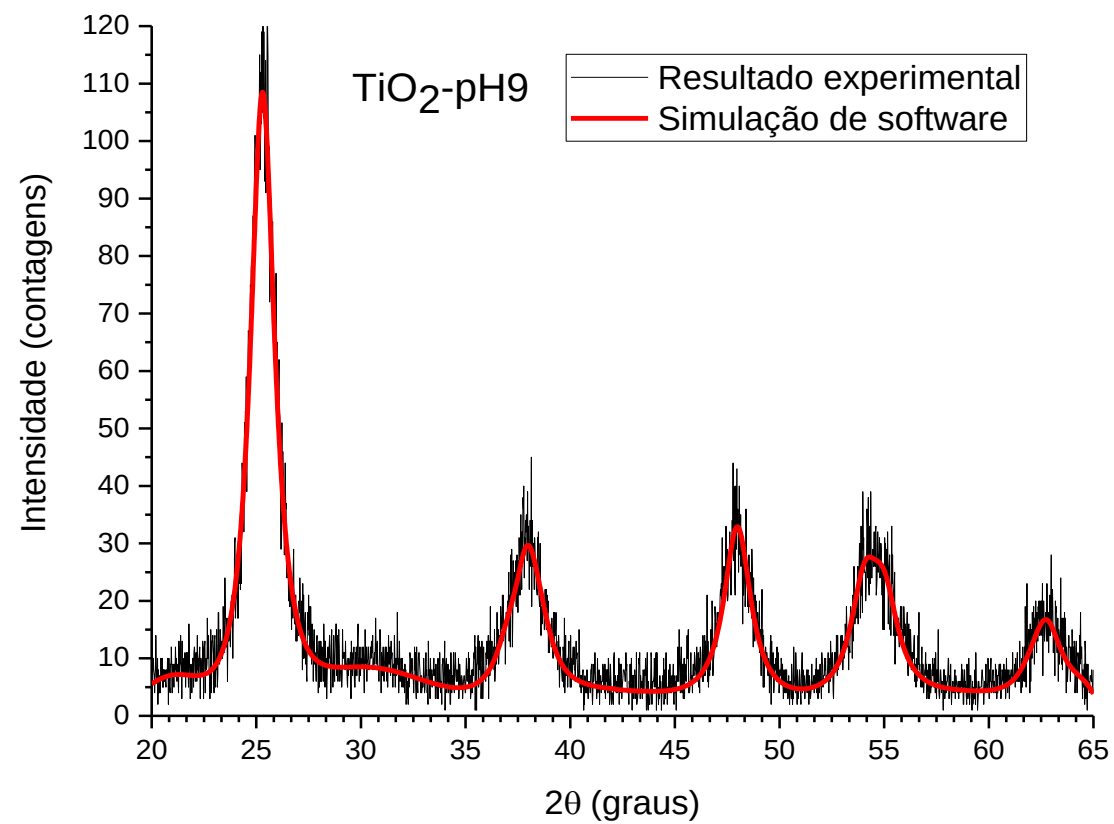
Pattern : 00-029-1360		Radiation = 1.540598					Quality : High					
TiO ₂ Titanium Oxide Brookite			2 θ	i	h	k	l					
			25.340	100	1	2	0					
			25.689	80	1	1	1					
			30.808	90	1	2	1					
			32.791	4	2	0	0					
			36.252	25	0	1	2					
			37.297	18	2	0	1					
			37.934	6	1	3	1					
			38.371	4	2	2	0					
			38.576	4	2	1	1					
			39.205	5	0	4	0					
			39.967	8	1	1	2					
			40.153	18	0	2	2					
			42.340	16	2	2	1					
			46.072	16	0	3	2					
			48.012	30	2	3	1					
			49.173	18	1	3	2					
			49.694	3	2	1	2					
			52.012	3	2	4	0					
			Lattice : Orthorhombic S.G. : Pcab (61) a = 5.45580 b = 9.18190 c = 5.14290 a/b = 0.59419 c/b = 0.56011		Mol. weight = 79.90							
Volume [CD] = 257.63												
Z = 8		Dx = 4.120										
		Dm = 4.140										
		54.205			20	3	2	0				
		55.234			30	2	4	1				
		55.711			5	1	5	1				
		57.176			13	1	1	3				
		57.685			2	2	3	2				
		59.991			7	1	2	3				
		62.065			10	0	5	2				
		63.065			4	1	6	0				
		63.415			9	3	1	2				
		63.643			12	2	5	1				
		64.104			12	2	0	3				
		64.603			6	1	3	3				
		65.002			10	2	1	3				
		65.876			9	1	6	1				
		68.768			5	4	0	0				
		70.432			8	3	3	2				
		71.490	3	4	0	1						
		71.931	2	2	3	3						
		73.648	2	0	0	4						
		76.948	10	0	2	4						
		79.024	2	4	3	1						
		79.283	1	1	2	4						
		83.643	4	3	3	3						
		84.287	2	0	8	0						
		84.724	2	4	4	1						
		86.743	4	0	4	4						
		95.590	3	5	2	1						
		*95.590	3	4	2	3						
		95.993	2	2	8	1						
		97.609	4	3	2	4						
		102.559	2	1	2	5						
		103.201	4	2	5	4						
		*103.201	4	3	7	2						
General Comments: Intensities verified by calculated pattern. Additional Patterns: To replace 00-016-0617 and validated by calculated pattern. See PDF 01-076-1934. Analysis: Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique (Chemical analysis (wt.%): "Ti O2" 80.7, "Nb2 O5" 14.1, FeO 5.53); Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Color: Black. Sample Source or Locality: Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.												

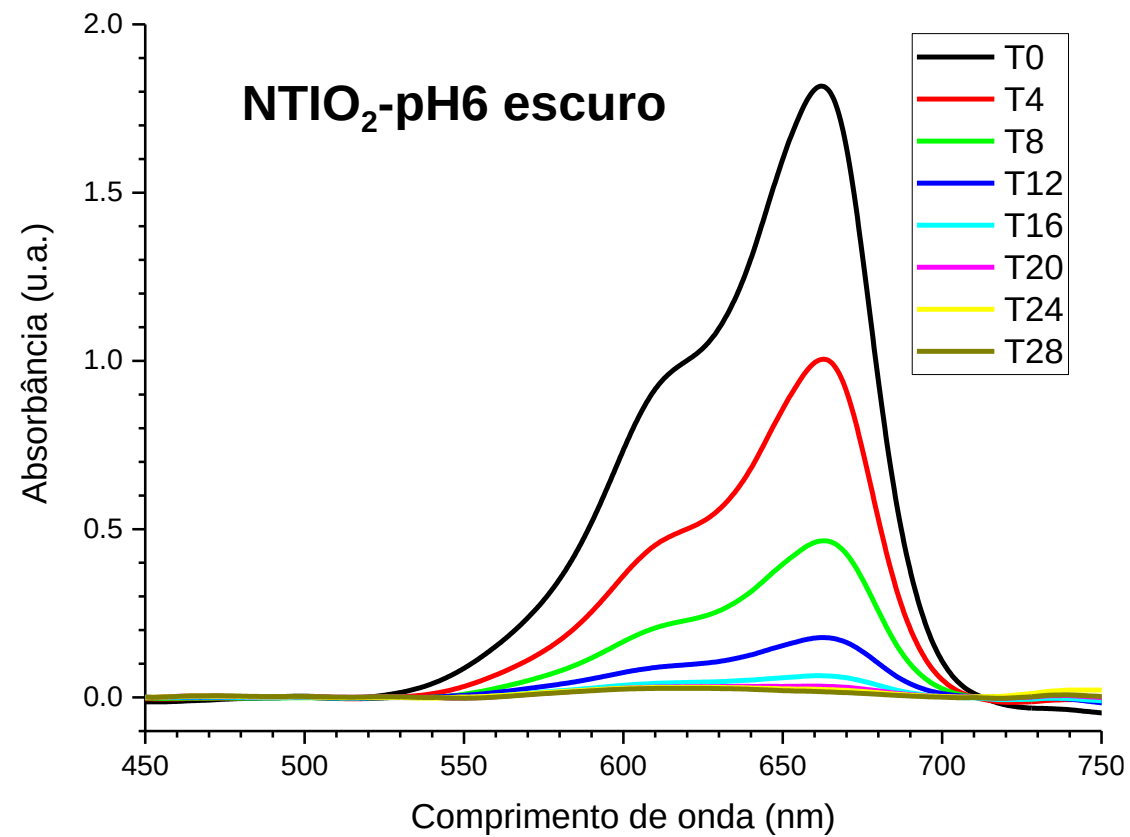
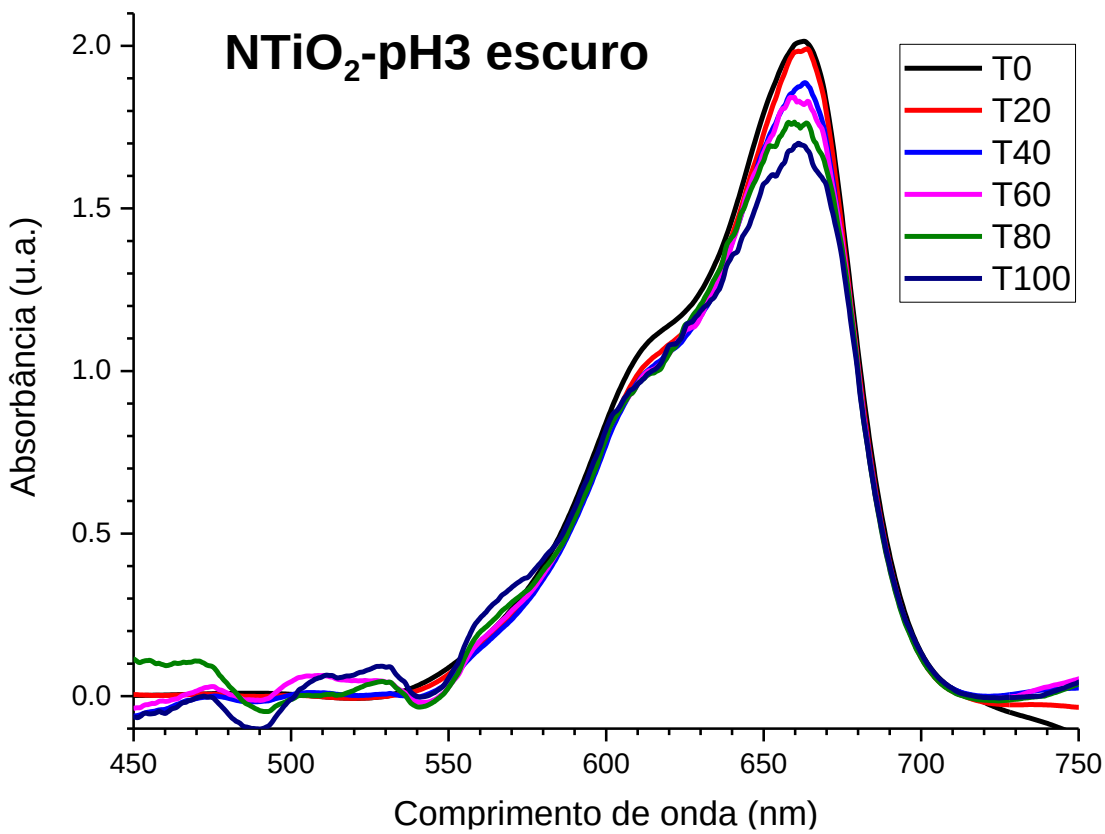
Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540598				Quality : High			
TiO ₂		2 θ	i	h	k	l			
		27.447	100	1	1	0			
		36.086	50	1	0	1			
		39.188	8	2	0	0			
		41.226	25	1	1	1			
		44.052	10	2	1	0			
		54.323	60	2	1	1			
		56.642	20	2	2	0			
		62.742	10	0	0	2			
		64.040	10	3	1	0			
		65.480	2	2	2	1			
		69.010	20	3	0	1			
		69.790	12	1	1	2			
		72.410	2	3	1	1			
		74.411	1	3	2	0			
		76.510	4	2	0	2			
		79.822	2	2	1	2			
		82.335	6	3	2	1			
		84.260	4	4	0	0			
		87.464	2	4	1	0			
		89.557	8	2	2	2			
		90.708	4	3	3	0			
		95.275	6	4	1	1			
		96.017	6	3	1	2			
		97.176	4	4	2	0			
		98.514	1	3	3	1			
		105.099	2	4	2	1			
		106.019	2	1	0	3			
		109.406	2	1	1	3			
		116.227	4	4	0	2			
		117.527	4	5	1	0			
		120.059	8	2	1	3			
		122.788	8	4	3	1			
		123.660	8	3	3	2			
		131.847	6	4	2	2			
		136.549	8	3	0	3			
		140.052	12	5	2	1			
		143.116	2	4	4	0			
		155.869	2	5	3	0			
Titanium Oxide <i>Also called:</i> titania, Rutile, syn									
Lattice : Tetragonal S.G. : P42/mnm (136)		Mol. weight = 79.90 Volume [CD] = 62.43							
a = 4.59330 c = 2.95920	Z = 2	Dx = 4.250 Dm = 4.230 Mcor = 3.40							
General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. Additional Patterns: Validated by calculated pattern. Analysis: No impurity over 0.001%. Color: White. Polymorphism/Phase Transition: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%—20.3, Disp. —Std. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Vickers Hardness Number: VHN100—1132-1187. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									

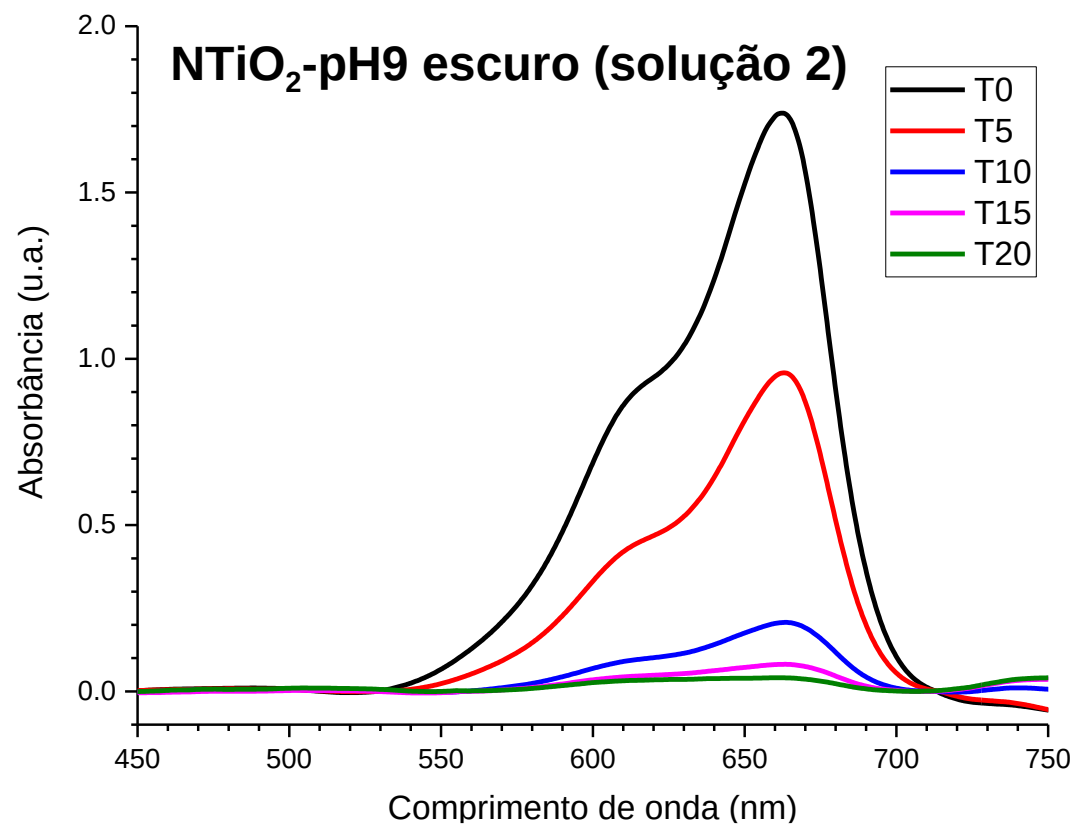
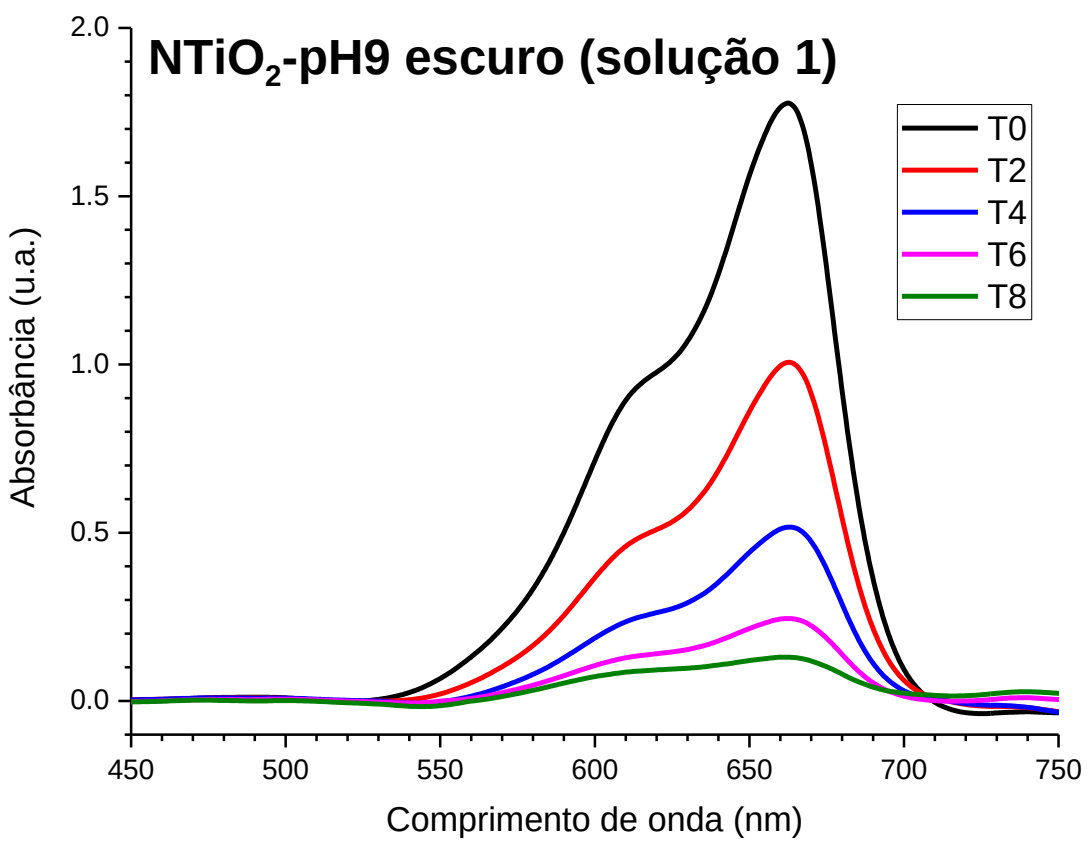
Anexo 2

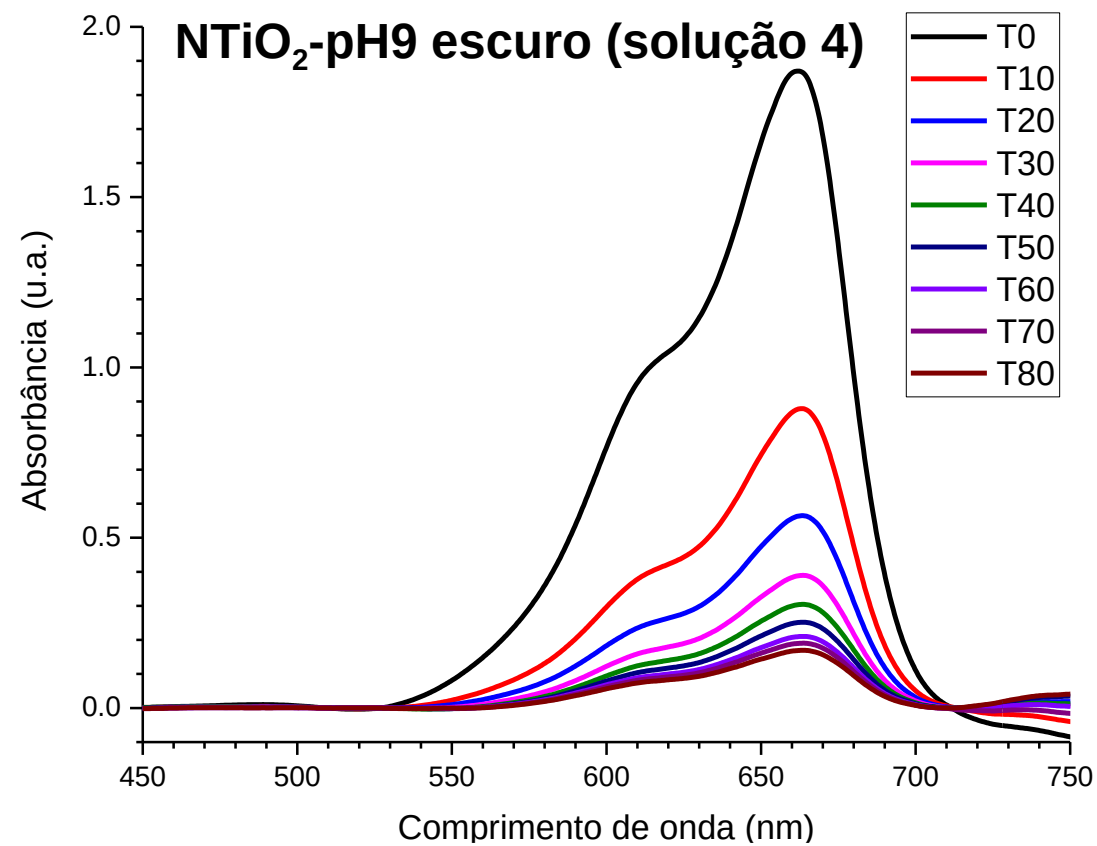
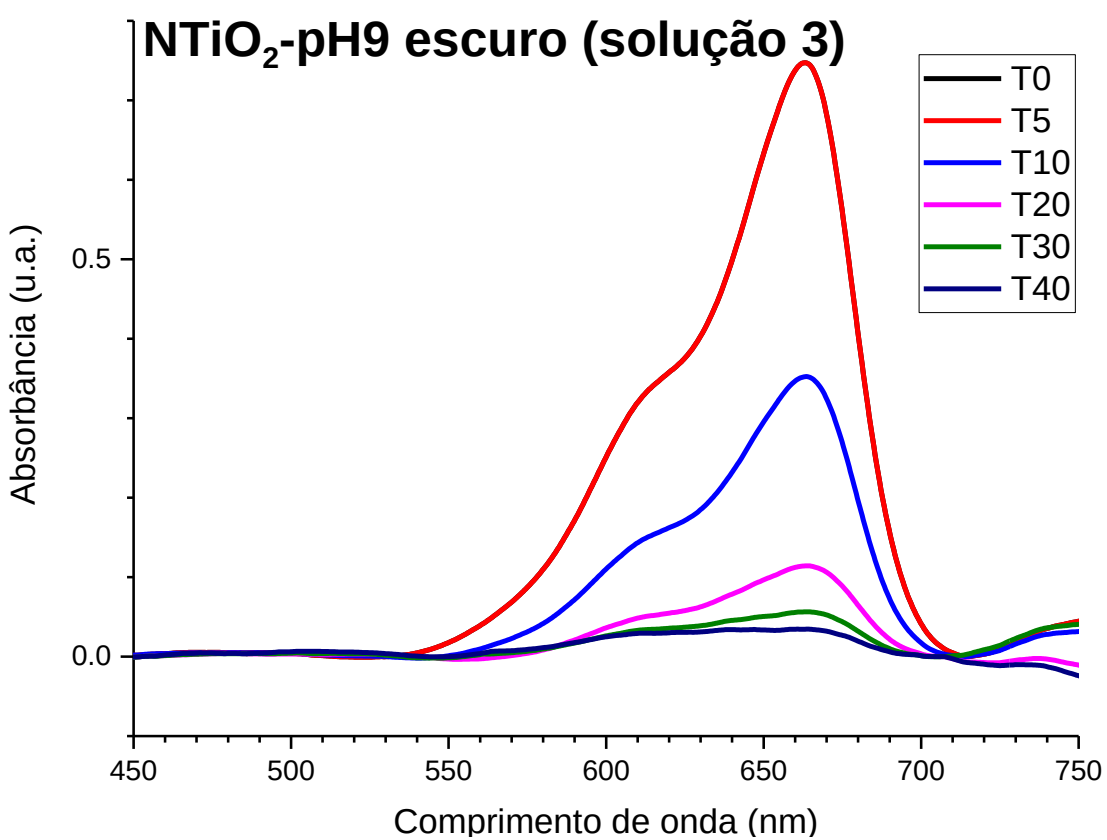


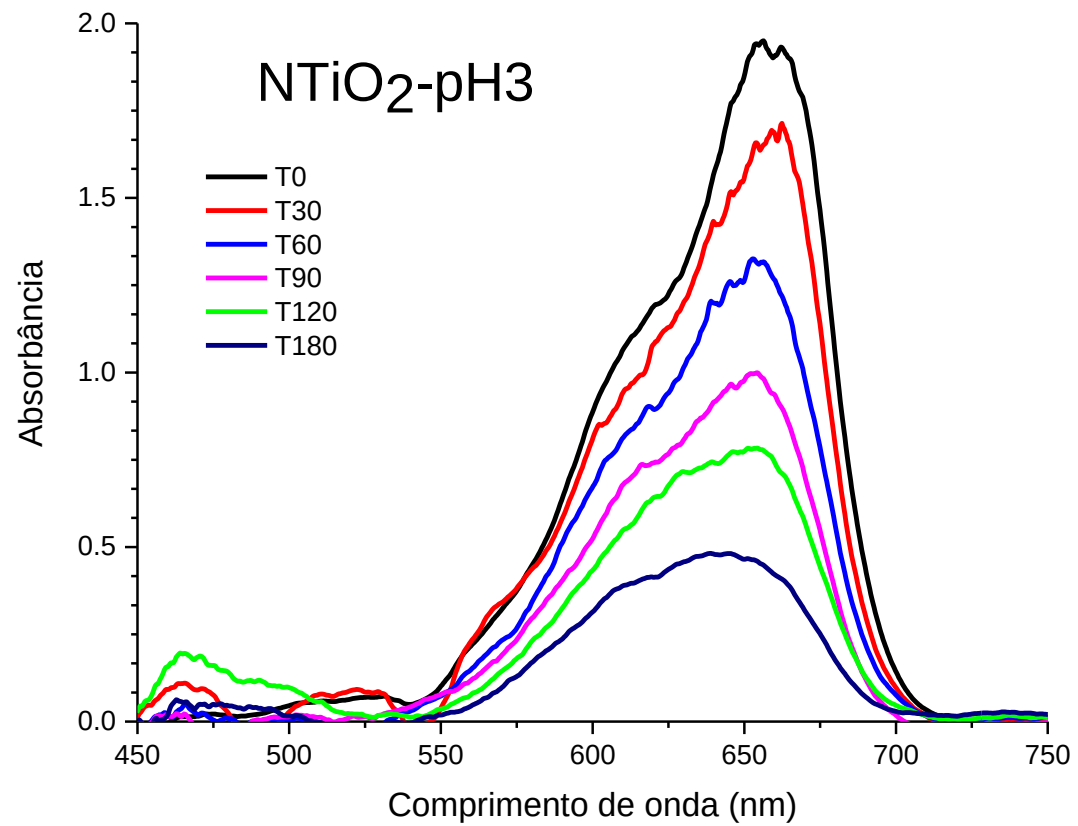
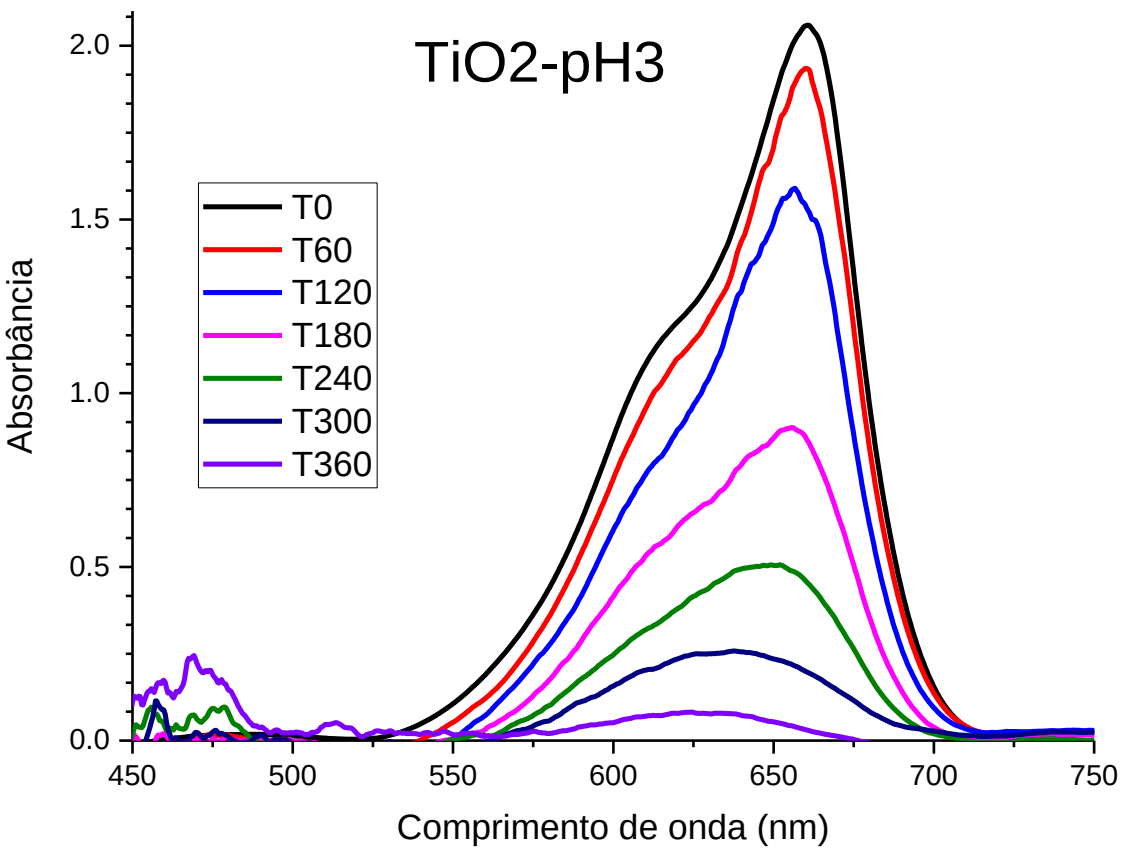


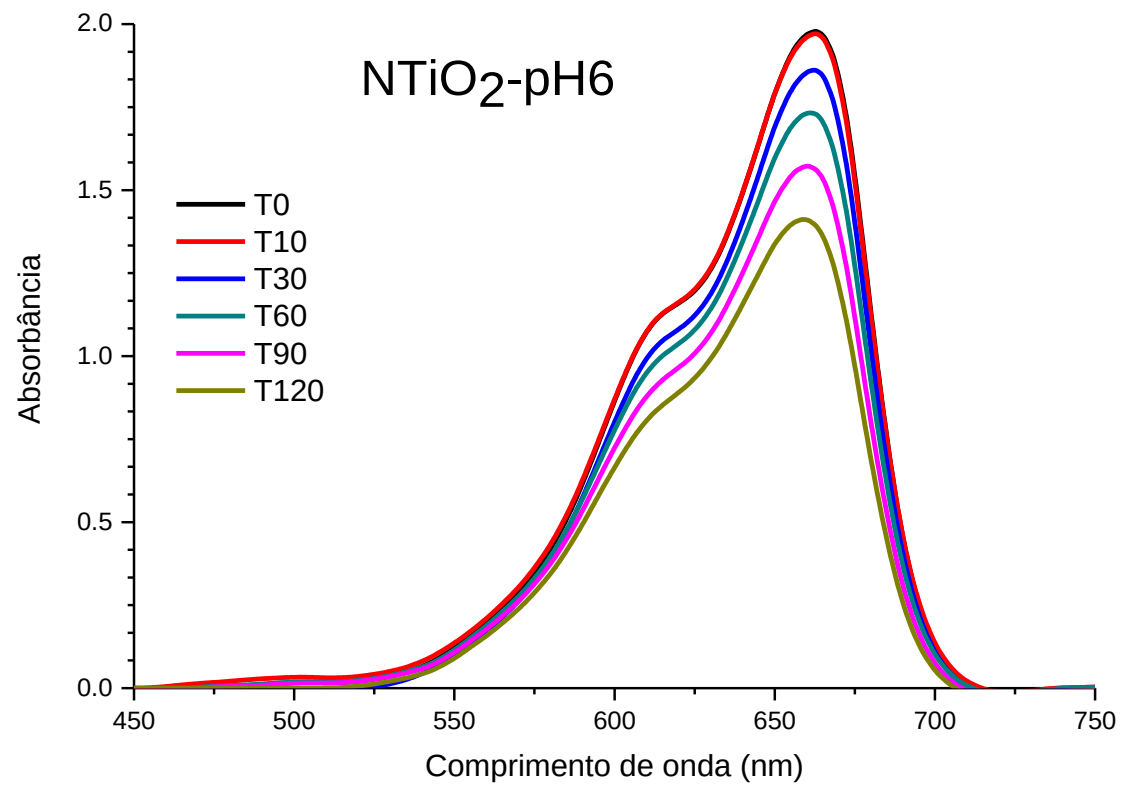
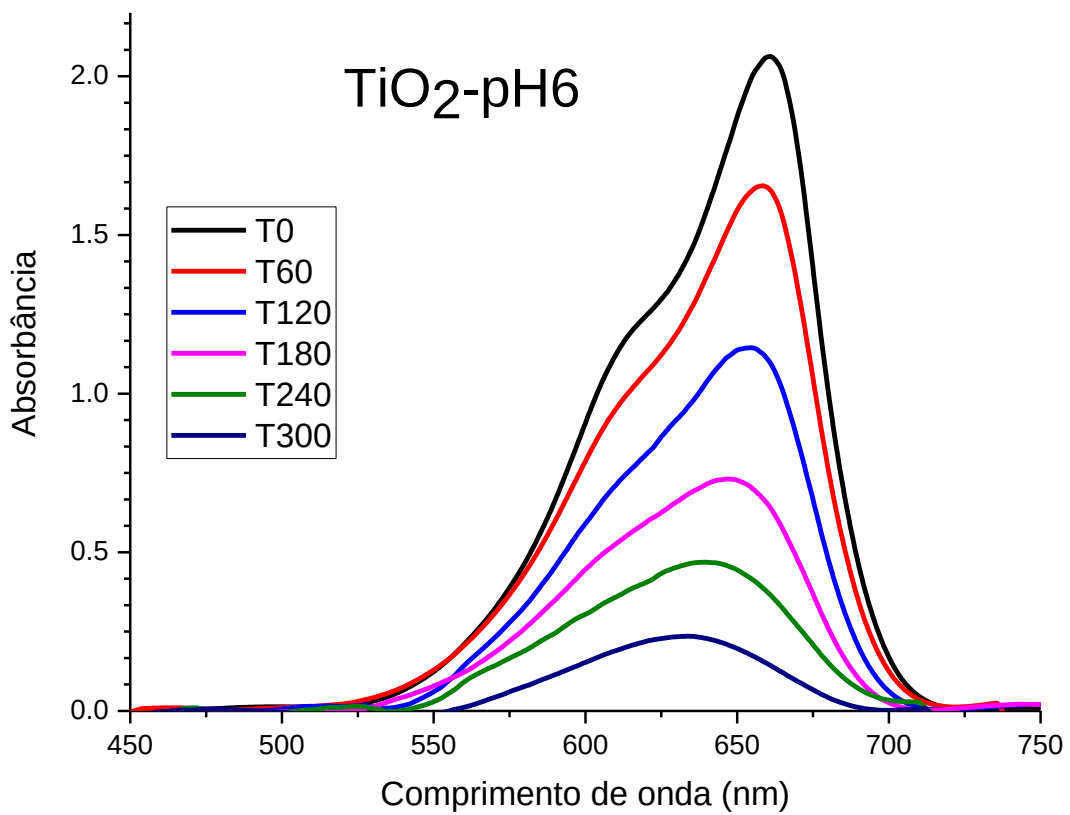


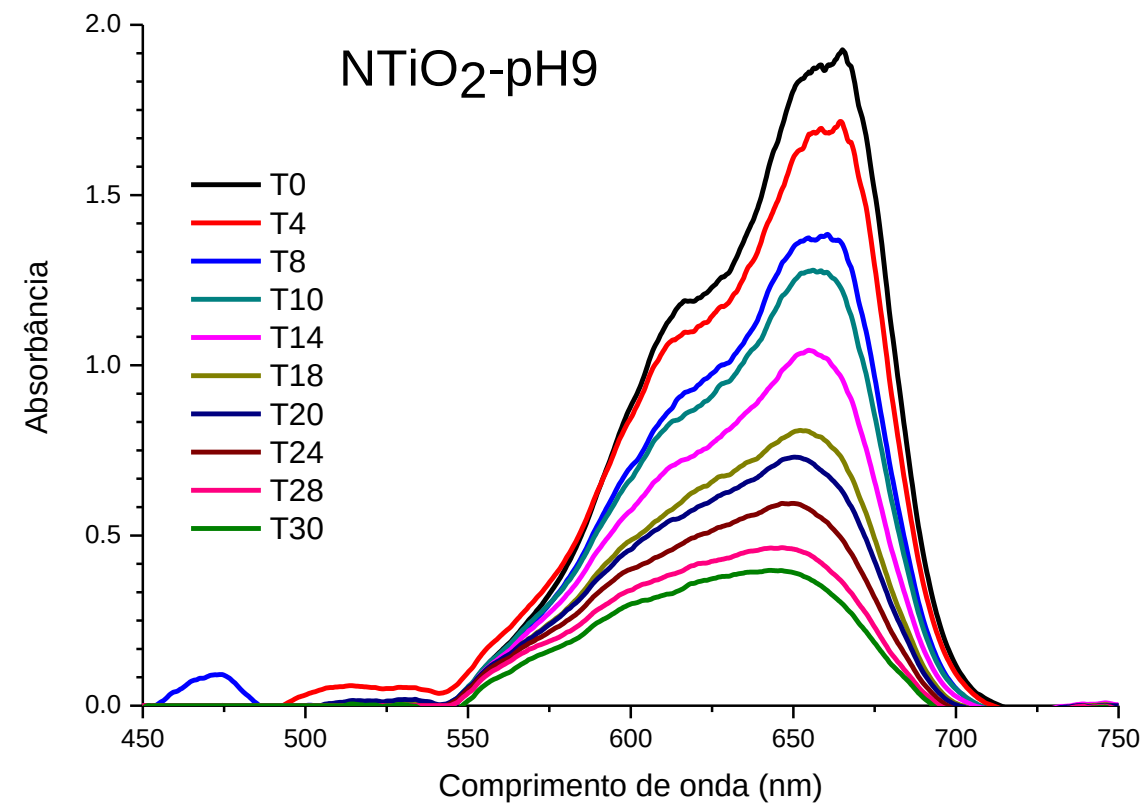
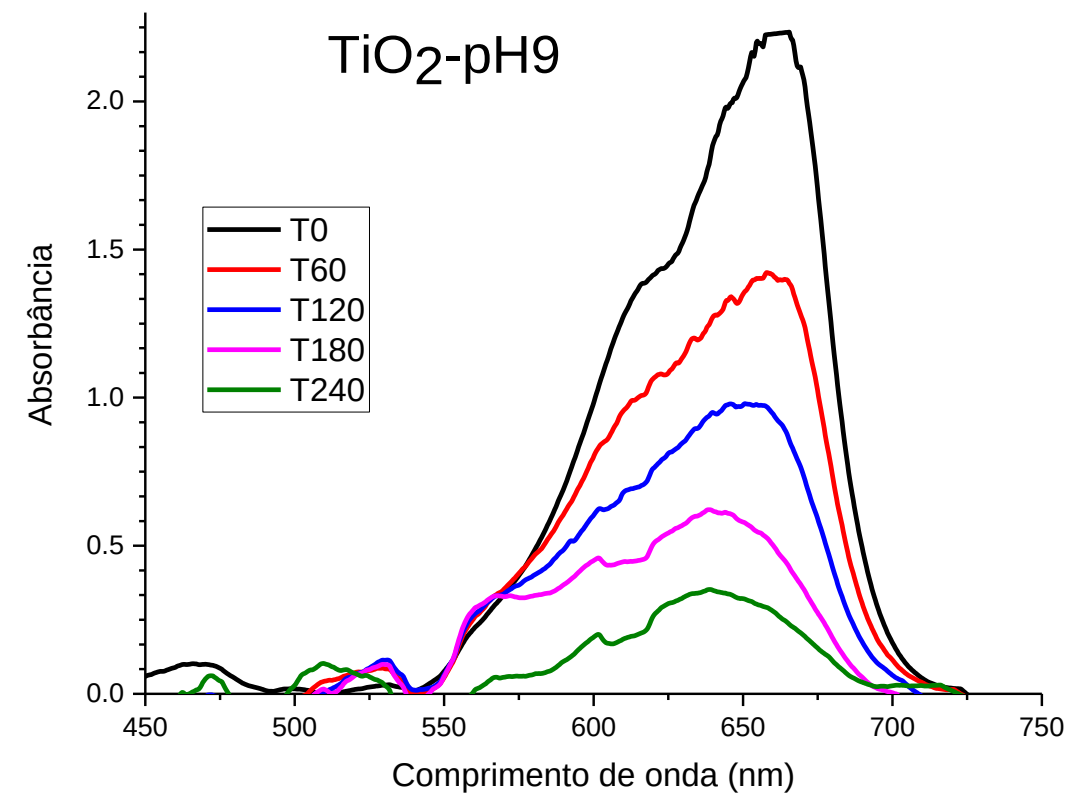




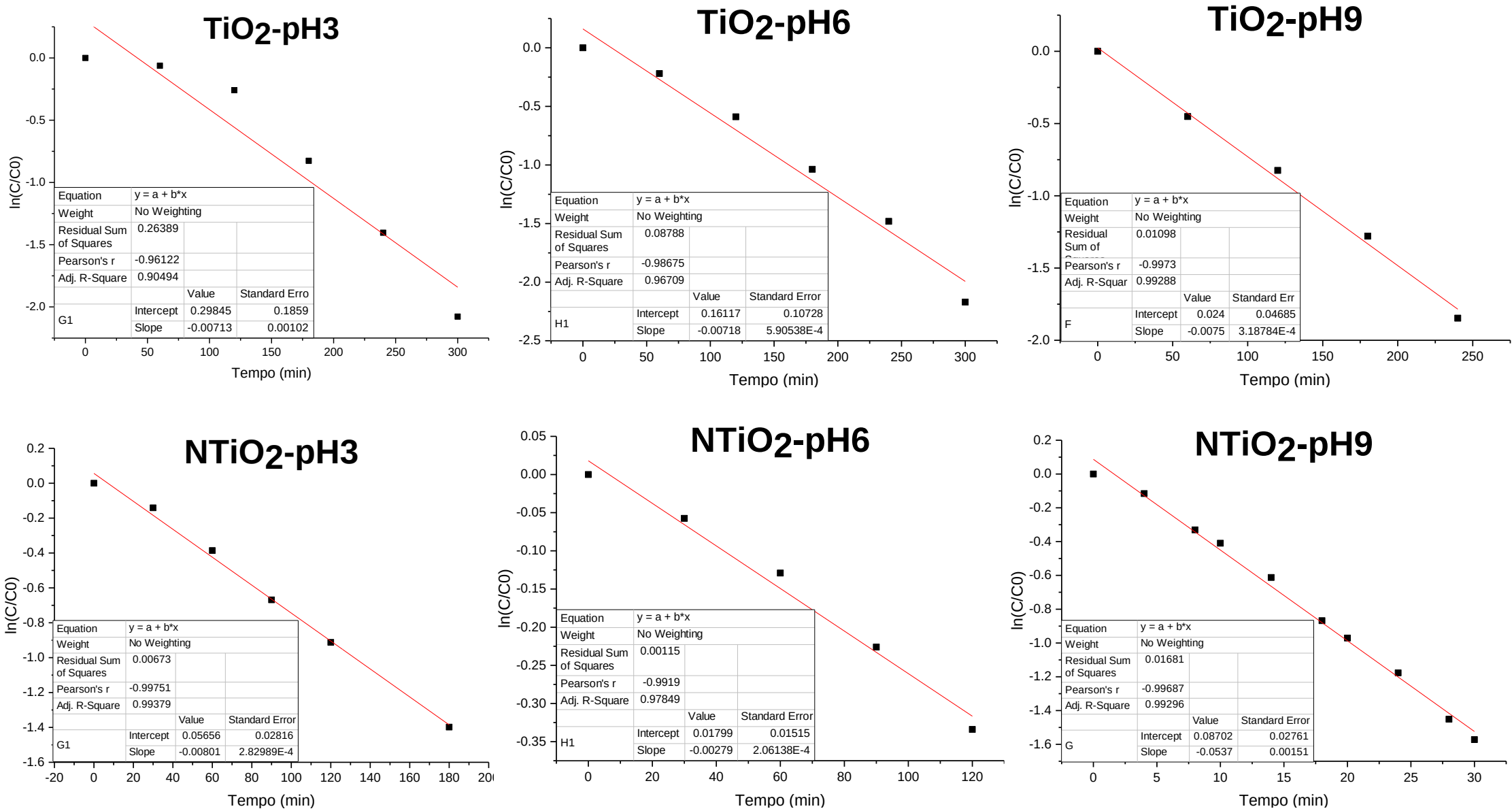




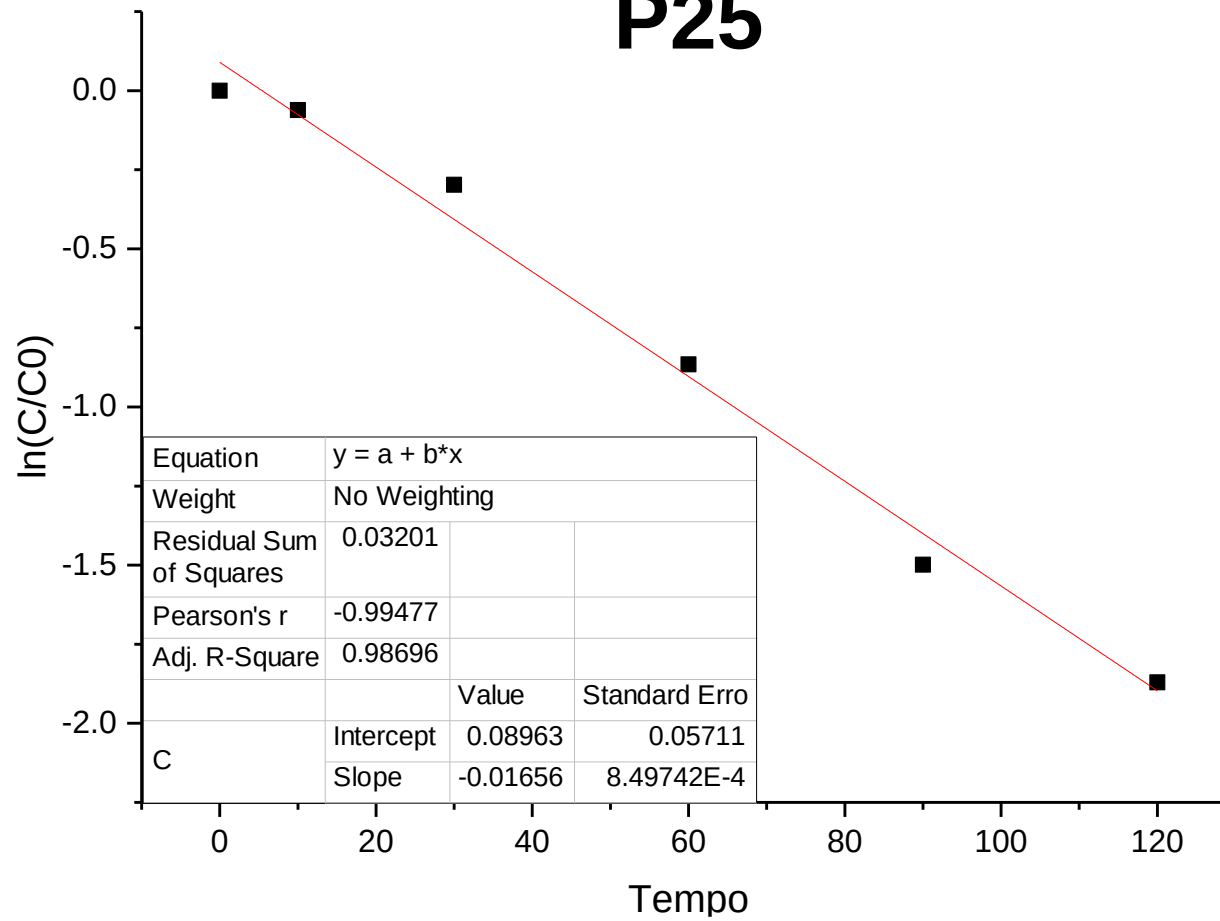




Anexo 5



P25



Anexo 6

Amostras 20%

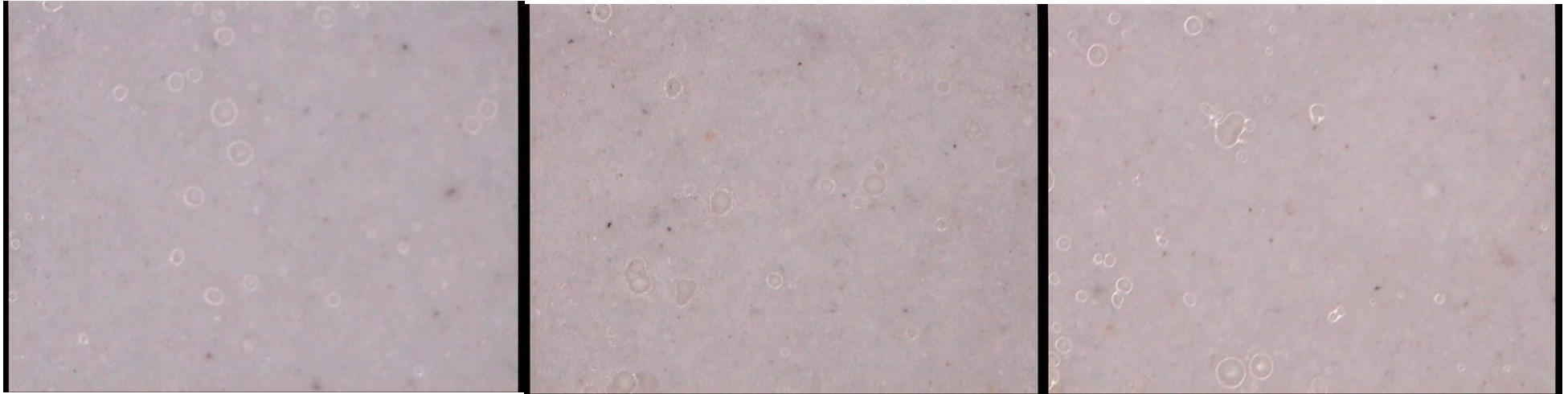
Água

PU

Polido com impermeabilizante

Natural, sem polimento

Polido sem impermeabilizante

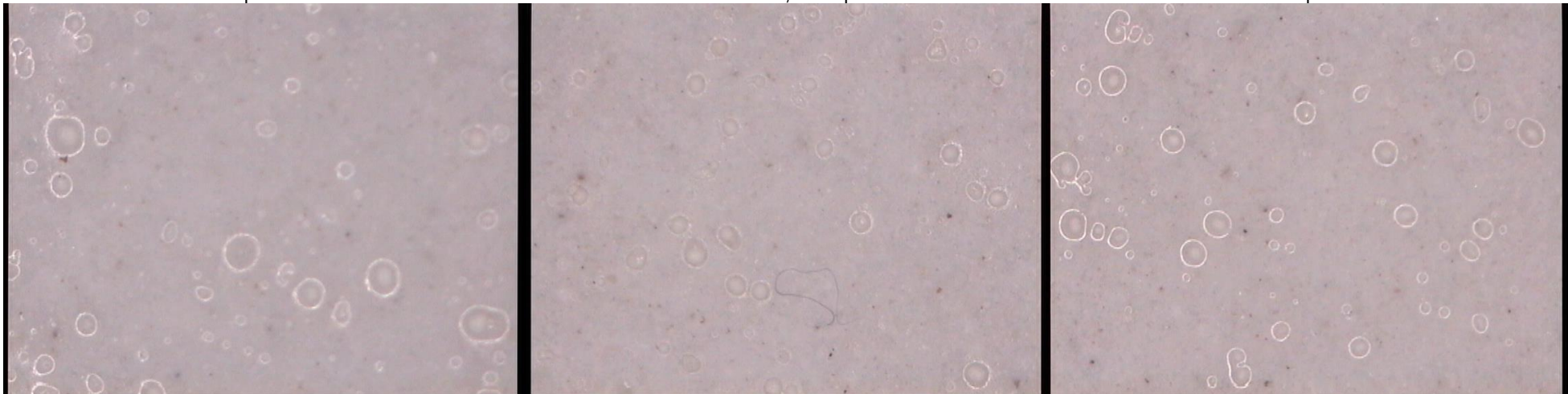


USV

Polido com impermeabilizante

Natural, sem polimento

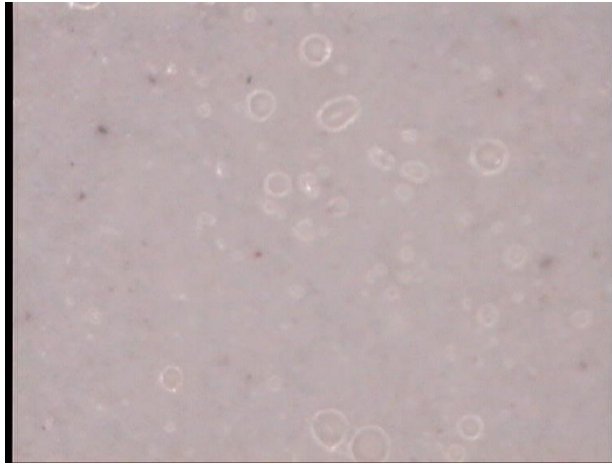
Polido sem impermeabilizante



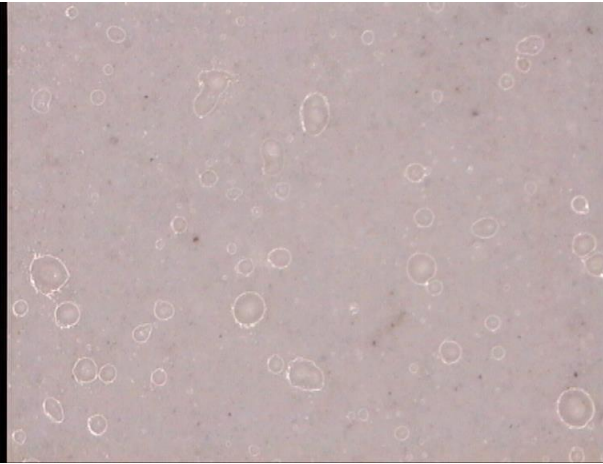
Álcool

PU

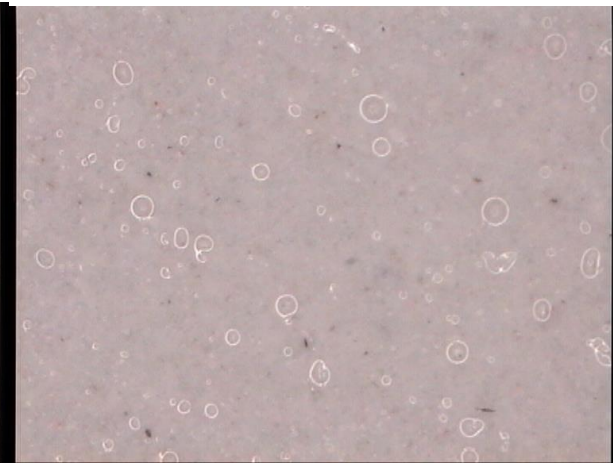
Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento

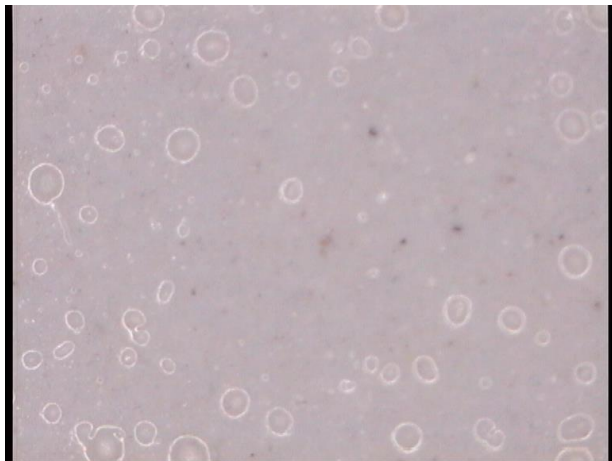


Polido sem impermeabilizante

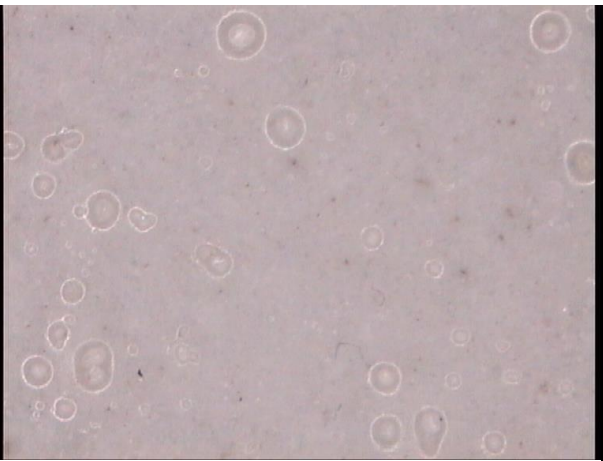


USV

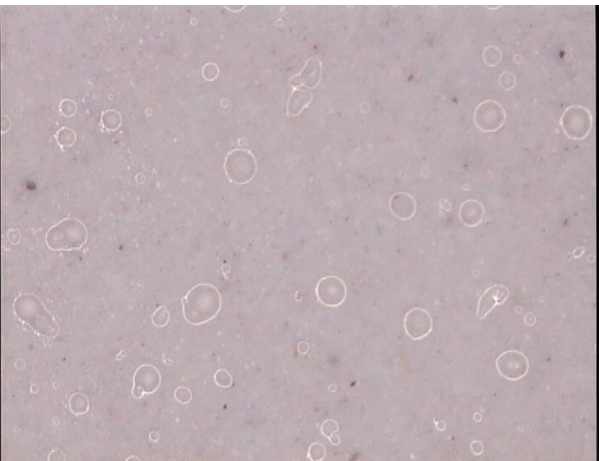
Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento



Polido sem impermeabilizante

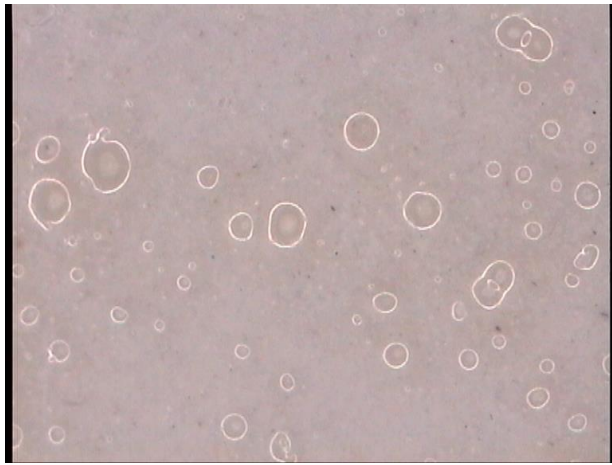


Amostras 50%

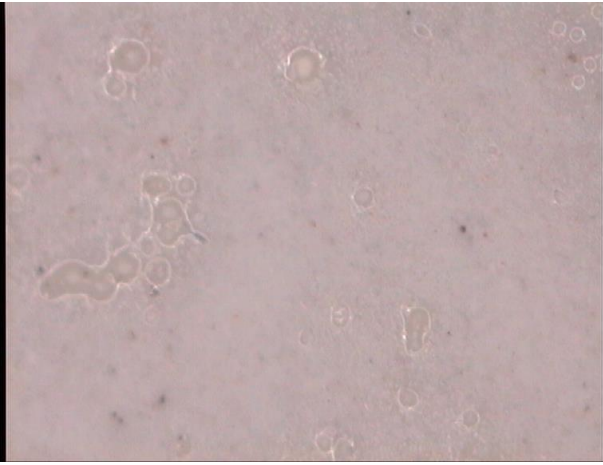
Água

PU

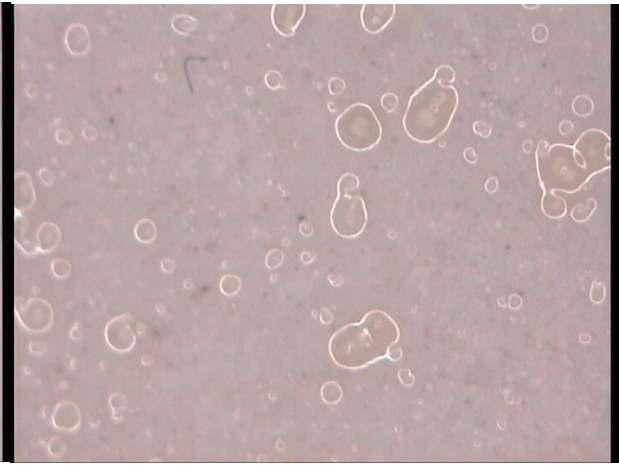
Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento

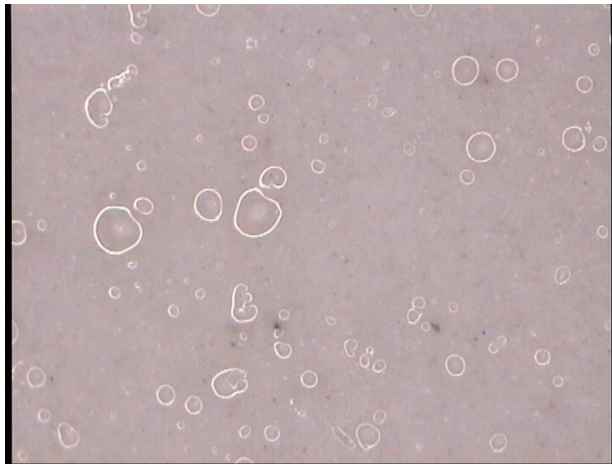


Polido sem impermeabilizante

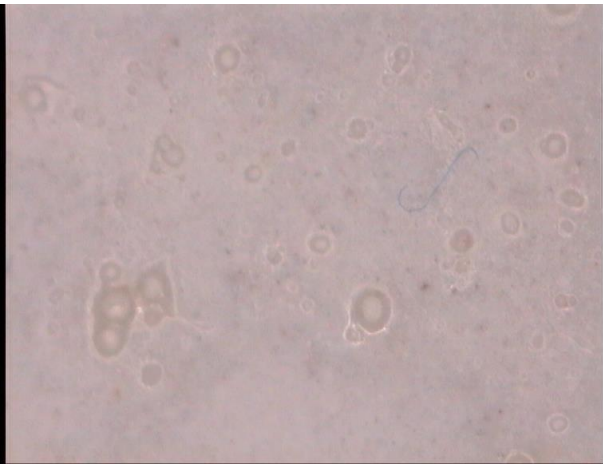


USV

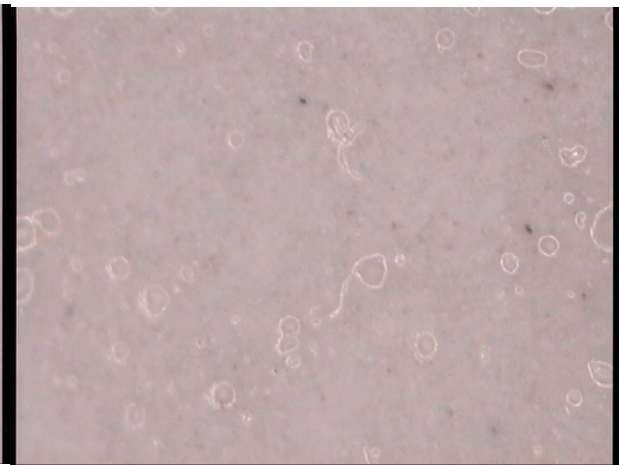
Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento



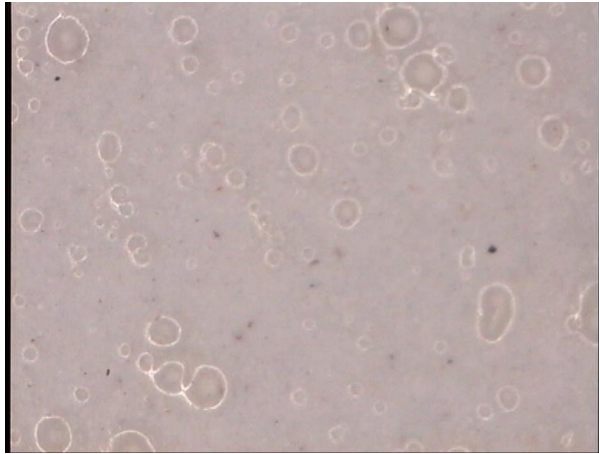
Polido sem impermeabilizante



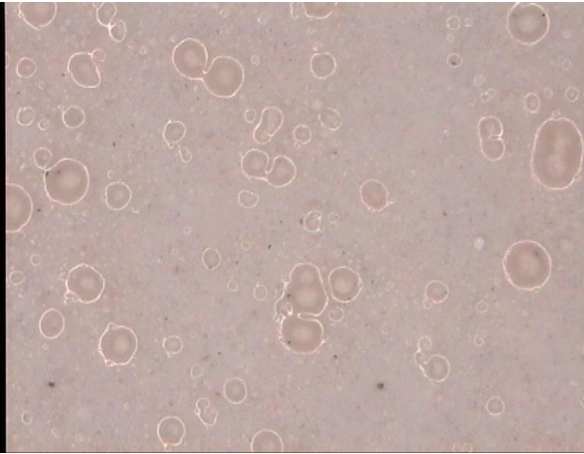
Álcool

PU

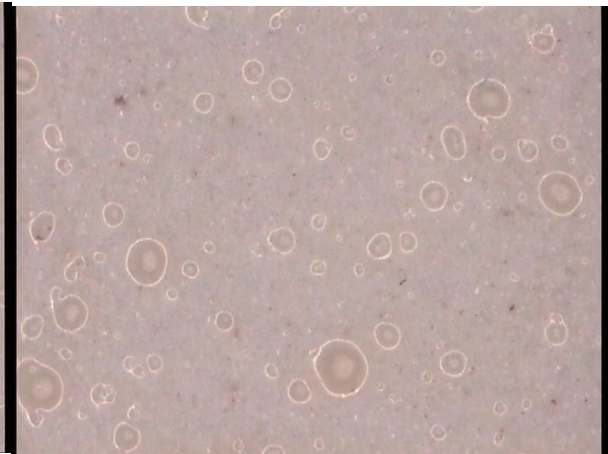
Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento

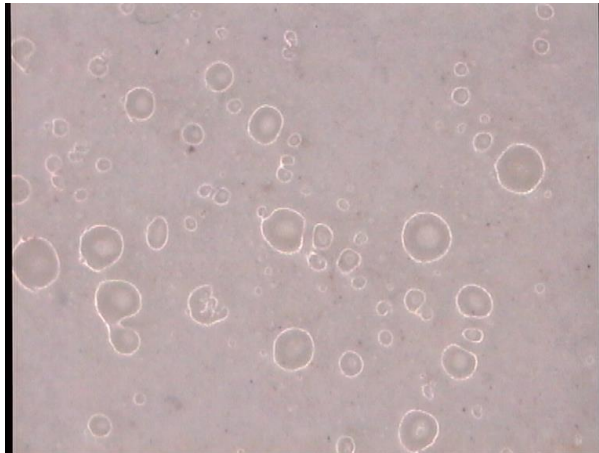


Polido sem impermeabilizante

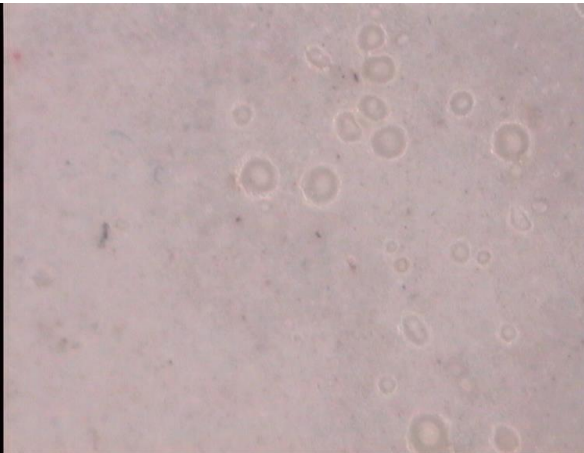


USV

Polido com impermeabilizante



Natural, sem polimento



Polido sem impermeabilizante

