



NYDIA MARGARITA HABRAN ESTEBAN

**Desenvolvimento de nanopós de TiO_2 anatásio para a
elaboração de revestimentos aderentes, super-hidrofílicos
e com alto desempenho fotocatalítico**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de
Processos Químicos e Metalúrgicos do
Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-
Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic
Co-orientador: Prof. Edisson Morgado Junior

Rio de Janeiro
Agosto de 2013



NYDIA MARGARITA HABRAN ESTEBAN

**Desenvolvimento de nanopós de TiO₂ anatásio para a
elaboração de revestimentos aderentes, super-hidrofílicos
e com alto desempenho fotocatalítico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais–PUC Rio

Prof. Edisson Morgado Junior

Co-Orientador

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo
Américo Miguêz de Mello

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia de Materiais–PUC Rio

Prof. Neuman Solange de Resende

Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenado Setorial de Pós-Graduação do Centro
Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 30 de Agosto de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Nydia Margarita Habran Esteban

Química formada na Universidade de Pamplona (UP), Norte de Santander-Colômbia, 2009.

Ficha Catalográfica

Habran Esteban, Nydia Margarita

Desenvolvimento de nanopós de TiO_2 anatásio para a elaboração de revestimentos aderentes, super-hidrofílicos e com alto desempenho fotocatalítico / Nydia Margarita Habran Esteban ; orientador: Bojan Marinkovic ; co-orientador: Edisson Morgado Junior. – 2013.

101 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Dióxido de titânio. 3. Revestimentos de TiO_2 . 4. Super-hidrofiliçidade. 5. Atividade fotocatalítica. 6. Abatimento de NO. 7. Abatimento de RodaminaB. I. Marinkovic, Bojan. II. Morgado Junior, Edisson. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

A mi mamá Doris Esteban y mis abuelitos Alfredo Esteban y Miryan Castillo Que son mi apoyo incondicional y mis fuerzas para conseguir concluir cada etapa de mi vida

Agradecimentos

A Deus por iluminar meu caminho me mostrando que por trás de cada tropeço ainda há esperança e por todas as manifestações de seu amor em minha vida na sua infinita bondade.

Ao meu orientador Professor Bojan Marinkovic pela paciência, ensinamentos, dedicação e confiança em mim depositada durante todo o mestrado.

Ao meu co-orientador Doutor Edison Morgado Junior pelos ensinamentos e contribuição na realização de meu trabalho experimental e interpretação dos resultados.

Ao financiamento da Petrobrás através da rede de desenvolvimento de catálise por meio do projeto “Degradação fotocatalítica de gases poluentes do processo FCC e desenvolvimento de fotocatalisadores para este fim”.

Ao Professor Marcelo Eduardo Huguenin e Dunieskys Gonzalez do departamento de física da PUC-Rio pela grande contribuição na realização dos análises por XPS, MET e a utilização do forno em vácuo.

Ao Doutor Marcos Fraga do INT pela colaboração na realização dos análises de XPS.

Ao professor Klaus Krambrock pela colaboração nas medições de EPR.

A minha colega Julia Bento Viol encarregada do laboratório de fotocatalise da PUC-Rio pelo acompanhamento no trabalho no laboratório e sobretudo pela amizade.

A Beatriz a encarregada do laboratório de química geral do departamento de Química da PUC-Rio pela grande colaboração no empréstimo de materiais e reagentes de laboratório.

Aos estudantes de iniciação científica Arnon Miranda e Thayana Lopes pelo apoio e acompanhamento na realização dos testes de laboratório.

Aos meus amigos que conheci durante o percurso do mestrado: Patricia Isabel Pontón, Julio Suni, Melissa Ferreira, Ana Paula, e Luciana Prisco pelos momentos compartilhados, conselhos, solidariedade e palavras de incentivo.

A meus amigos e colegas Colombianos que compartilharam comigo a saudade da nossa terra e das nossas famílias.

A meus grandes amigos Jessika Andrea Hernandez, Andrea Herrera e Johm Castellanos que me acompanharam nos momentos difíceis vividos longe de casa com suas palavras de ânimo e companhia.

À meus pais, meus irmãos, meus avos, Minhas Tias Patricia, Sandra, Liliana, Zulai e Zuleima Esteban, a meus primos Jessica e Edwar Rincon, Yuli e Diego Jimenes, Marcela e Brayan Barbosa por acreditarem em mim, pelo apoio recebido e pelas demonstrações de carinho durante esta etapa do mestrado longe de meu país e da minha casa. Obrigada família por demonstrar-me que o amor não distingue fronteiras.

A Nelson Vargas por chegar a minha vida no momento indicado para me apoiar e ensinar que as coisas podem ser melhores. Obrigada por reviver minha alegria a cada dia vivido junto com você.

Resumo

Habran, Margarita; Marinkovic, Bojan; Morgado Junior, Edison. **Desenvolvimento de nanopós de TiO_2 anatásio para a elaboração de revestimentos aderentes, super-hidrofílicos e com alto desempenho fotocatalítico.** Rio de Janeiro, 2013. 101p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho foi realizada a síntese do anatásio nanométrico partindo de um precursor comercial de baixo custo, passando pelo estágio intermediário de nanotubos de titanatos (TTNTs). Após a síntese alcalina hidrotérmica os TTNTs foram tratados termicamente a 550°C em atmosferas de ar (Amostras AM-1) e em vácuo (Amostra AM-2). As amostras AM-1 e AM-2 foram caracterizadas pelas técnicas de MET, DRX, BET, XPS, EPR, Potencial Zeta, TG, como também foram testadas as propriedades fotocatalíticas para o gás inorgânico NO e o corante orgânico têxtil Rodamina B. A amostra AM-1 foi imobilizada em suportes de vidro de soda-cal por meio das técnicas de impregnação, fazendo uso de uma solução contendo o precursor em etanol e imersão através da solução feita com PVA em água. Os revestimentos também foram caracterizados pelas técnicas de MET, DRX, MEV-FEG, UV-Vis, Ângulo de contato, testes de aderência, qualitativo e quantitativo de acordo com a norma ASTM D3359 – 09, além das suas propriedades fotocatalíticas terem sido testadas para o gás NO e o corante Rodamina B. A caracterização das amostras AM-1 e AM-2 conferiu a formação do anatásio nanométrico nas condições de síntese empregadas. A amostra AM-1 exibe uma excepcional atividade fotocatalítica para a degradação do gás NO em relação às amostras AM-2 e especialmente ao padrão fotocatalítico internacional, P-25 (Degussa). Foi possível imobilizar o nanopó AM-1 em substratos de vidro de soda-cal em condições de tratamento térmico em atmosfera de ar, obtendo-se revestimentos de ótima aderência, alta uniformidade, porosidade e elevada super-hidrofilicidade.

Palavras-chave

Dióxido de Titânio; Revestimentos de TiO_2 ; Super-hidrofilicidade; Atividade Fotocatalítica; Abatimento de NO; Abatimento de RodaminaB.

Abstract

Habran, Margarita; Marinkovic, Bojan (Advisor); Morgado Junior, Edison (Co-advisor). **Development of anatase TiO₂ nanopowders and their application in adherent, super-hydrophilic and photocatalytic nanocoatings.** Rio de Janeiro, 2013. 101p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the present work the synthesis of nanometric anatase was carried out from a low cost commercial precursor, which passes through an intermediary stage of titanate nanotubes (TTNTs). After the alkaline hydrothermal synthesis, the TTNTs were thermal treated at 550 °C in air atmosphere (AM-1 sample) and vacuum (AM-2 sample). AM-1 and AM-2 samples were characterized by TEM, XRD, BET, XPS, EPR, zeta potential and TGA as well as the photocatalytic degradation of NO gas and Rhodamine B organic textile dye were studied. AM-1 sample was immobilized onto soda-lime glass substrates by impregnation and immersion techniques using solutions of PVA-ethanol and PVA-water, respectively. The coatings were also characterized by TEM, XRD, SEM-FEG, UV-Vis spectroscopy, contact angle measurements and both qualitative and quantitative adherence tests based on ASTM D3359-09. Furthermore, the catalytic properties of the coatings were evaluated for NO and Rhodamine B dye degradation. The characterization of AM-1 and AM-2 samples confirmed the formation of nanometric anatase under the synthesis conditions used in this work. The AM-1 sample showed an exceptional photocatalytic activity for the NO degradation when compared with AM-2 sample and especially with the international photocatalytic standard: Degussa P-25. AM-1 nanopowder were immobilized on soda-lime glass substrates by the thermal treatment performed in an air atmosphere leading to the formation of coatings with excellent adherence, homogeneity, porosity and super-hydrophilicity.

Keywords

Titanium Dioxide; Coatings TiO₂; Super-hydrophilicity; Photocatalytic activity; abatement of NO; abatement of Rhodamine B.

Sumário

1 Introdução	19
2 Revisão Bibliográfica	21
2.1. Síntese alcalina hidrotérmica de nanotubos de titanatos e sua transformação em polimorfos de TiO_2	21
2.1.1. Influência dos íons de sódio (Na^+) nas propriedades dos TTNTs	22
2.1.2. Estabilidade térmica dos TTNTs com baixo teor de sódio	22
2.1.2.1 Tratamento Térmico em atmosfera de ar	23
2.1.2.2 Tratamento térmico em vácuo	24
2.2. Fotocatálise heterogênea como uma solução ambiental alternativa para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos.	25
2.3. Propriedades fotocatalíticas do TiO_2 derivado de TTNT	28
2.4. Imobilização de nanopartículas de TiO_2 em superfícies para a formação de revestimentos finos	30
2.4.1. Revestimentos de TiO_2 pelo método sol-gel por Imersão (Dip-Coating) e Rotação (Spin-Coating)	31
2.4.2. Produção de revestimentos finos em superfícies de vidro soda-cal	34
2.4.3. Superfícies altamente hidrofílicas dos revestimentos finos de TiO_2	35
3 Objetivos	40
3.1. Objetivo geral	40
3.2. Objetivos específicos	40

4 Materiais e Métodos	41
4.1. Síntese de nanópos com altas propriedades fotocatalíticas	41
4.1.1. Sínteses de TTNTs a partir de precursor de baixo custo	41
4.1.2. Tratamento térmico de transformação dos TTNTs em anatásio nanométrico	42
4.2. Caracterização de TTNTs e dos pós de TiO_2 obtidos por transformação térmica	42
4.2.1. Difração de raios-X (DRX)	42
4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
4.2.3. Medição da área superficial (BET)	43
4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA) do precursor KA-100	43
4.2.5. Análise por fluorescência de raios-X (FRX) do precursor KA-100	44
4.2.6. Determinação do ponto isoelétrico (PIE)	44
4.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	45
4.2.8. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	45
4.2.9. Teste de sedimentação	46
4.3. Atividade fotocatalítica do anatásio nanométrico	46
4.3.1. Fotodegradação de gás NO	46
4.3.2. Fotodegradação do corante Rodamina B	48
4.4. Imobilização de TiO_2 como revestimento em substrato de vidro	50
4.4.1. Revestimentos por imersão	50
4.4.2. Revestimentos por impregnação	51
4.5. Caracterização do TiO_2 imobilizado nos revestimentos	51
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)	51
4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	52
4.5.3. Difração de raios-X (DRX)	52
4.5.4. Transparência do revestimento	52
4.5.5. Ângulo de contato	53
4.5.6. Testes de aderência	54
4.5.6.1 Teste de Aderência por UV-Vis	54

4.5.6.2 Teste de aderência pelo método da fita de acordo com a norma ASTM D3359-09	54
4.6. Atividade fotocatalítica dos revestimentos de TiO_2	55
4.6.1. Fotodegradação do gás NO	55
4.6.2. Fotodegradação do corante rodamina B	55
5 Resultados e Discussão	57
5.1. Caracterização do precursor anátasio KA-100	57
5.2. Caracterização dos TTNTs	60
5.3. Caracterização do pó de TiO_2 tratado termicamente	61
5.3.1. Caracterização macroscópica dos produtos (AM-1 e AM-2) obtidos por meio de tratamento térmico dos TTNTs.	61
5.3.2. Difração de raios X (XRD)	62
5.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	63
5.3.4. Medidas da área superficial específica (BET)	64
5.3.5. Medição do potencial zeta	65
5.3.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	66
5.3.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	68
5.3.8. Teste de sedimentação	70
5.4. Atividade fotocatalítica do anatásio nanométrico	72
5.4.1. Fotodegradação do gás NO	72
5.4.2. Fotodegradação do corante Rodamina B	75
5.5. Imobilização de TiO_2 pela geração de revestimentos em substratos de vidro	76
5.6. Caracterização do TiO_2 imobilizado nos revestimentos	78
5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)	78
5.6.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	81
5.6.3. Difração de raios X (DRX)	83
5.6.4. Ultravioleta visível (UV-Vis)	84
5.6.5. Ângulo de contato	85
5.6.6. Teste de aderência	86

5.6.6.1 Teste de aderência por UV-Vis	86
5.6.6.2 Teste de aderência pelo método da fita de acordo com a norma ASTM D3359-09	89
5.7. Teste de Fotodegradação dos revestimentos	91
5.7.1. Fotodegradação do gás NO	91
6 Conclusões	93
7 Referencias Bibliográficas	96

Lista de figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática para a transformação térmica induzida do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [14].	24
Figura 2.2 - EPR de nanopartículas de TiO_2 tratado termicamente a 950 K em vácuo ($<10^{-5}$ Torr) [18].	25
Figura 2.3- Esquema ilustrativo da fotocatalises heterogênea [2].	27
Figura 2.4- Etapas do processo de revestimento por imersão (dip-coating) [33].	32
Figura 2.5- Esquema sequencial do estado estacionário pelo processo de imersão (dip-coated) [33].	33
Figura 2.6- Esquema sequencial da formação de revestimentos por rotação (spin-coating) [35].	34
Figura 2.7- (a) Superfície revestida com TiO_2 antes da irradiação com luz UV e (b) mesma superfície Super-hidrofílica após irradiada com luz UV [41].	36
Figura 2.8- Ilustração esquemática das mudanças reversíveis na superfície dos revestimentos de TiO_2 irradiados com luz UV e no escuro [40].	37
Figura 2.9- (a) Fotodegradação oxidativa, (b) Super-hidrofiliidade dos óxidos estudados [5].	38
Figura 4.1- (a) Fotorreator: (b) Três lâmpadas UV de 8W e (c) Reator tubular de sílica fundida grau UV; (d) Unidade fotocatalítica para degradação e monitoramento de gases poluentes.	48
Figura 4.2- Estrutura molecular da Rodamina B [48]	49
Figura 4.3- (a) sistema de fotodegradação para corantes em fase líquida equipado com lâmpada UV-Vis e sistema de circulação de água; (B) espectrofotômetro UV-Vis.	50
Figura 4.4- Imagem do revestimento feito por imersão com o nanopó AM-1 sobre uma lâmina de vidro tratada com HF.	53
Figura 5.1- Difratoograma do precursor anatásio KA-100.	58
Figura 5.2- imagem de MET do precursor TiO_2 anatásio KA-100.	58

Figura 5.3- Curva termogravimétrica e sua derivada, em função da temperatura, do precursor de partida anatásio KA-100.	59
Figura 5.4- imagens de MET dos TTNTs produto da síntese alcalina hidrotérmica.	60
Figura 5.5- Difratoograma da amostra de TTNTs.	60
Figura 5.6- (a) Produto AM-1 de cor branca, tratado em ar; (b) Produto AM-2 de cor cinza, tratado em vácuo.	61
Figura 5.7- Difratoograma da amostra AM-1.	62
Figura 5.8- Difratoograma da amostra AM-2.	63
Figura 5.9- Micrografias de MET das amostras (a- b) AM-1 e (c-d) AM-2.	64
Figura 5.10- Potencial zeta das amostras AM-1 e AM-2 em função do pH da suspensão aquosa dos nanopós.	66
Figura 5.11- Espetros de XPS do TiO_2 da amostra AM-1: (a) Survey da amostra AM-1, (b) a região do estado Ti 2p da amostra AM-1.	67
Figura 5.12- Espetros de XPS do TiO_2 da amostra AM-2: (a) Survey da amostra AM-2, (b) região do estado Ti 2p da amostra AM-2.	68
Figura 5.13- Espetros de EPR das amostras (a) AM-1 e (b) AM-2, obtidas no escuro e irradiadas com a luz UVA.	70
Figura 5.14- Teste de sedimentação para (a) o precursor anatásio KA-100 a pH natural de 8,08, (b) AM-1 e (c) AM-2 com pH em 8 ajustado longe do ponto isoelétrico.	71
Figura 5.15- Teste de sedimentação para (a) o precursor anatásio KA-100 a pH natural 8,08, (b) AM-1 a pH 6,90 e (c) AM-2 a PH 6,10 próximo ao ponto isoelétrico.	72
Figura 5.16- Gráfico da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com os nanopós AM-1, AM-2, o padrão de comparação P-25 e o material precursor anatásio KA-100.	73
Figura 5.17- Gráfico da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com os nanopós AM-1 produzidos a partir dos lotes 1 e 7.	73
Figura 5.18- Gráfico da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com o nanopó AM-2 do lote 1.	74

Figura 5.19- Gráfica da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com o nanopó AM-1 e A5 (millenium).	75
Figura 5.20- Descoloração da Rodamina B (transformada de 1ª ordem aparente) em função do tempo de irradiação para os nanopós AM-1, AM-2 e P-25.	76
Figura 5.21- Revestimentos obtidos pelas técnicas de impregnação e imersão aplicadas sobre lâminas de vidro soda cal tratadas com HF e lamina tratada com HF sem revestimento.	77
Figura 5.22- Micrografia de MEV-FEG dos revestimentos pela técnica de imersão das amostras (a), (b), (c) AM-1 e (d), (e), (f) P-25.	79
Figura 5.23- Imagens de MEV-FEG dos revestimentos pela técnica de impregnação das amostras (a – b – c) AM-1 e (d – e – f) P-25.	80
Figura 5.24- Imagens de MET dos revestimentos pela técnica de imersão das amostras (a – b) AM-1 e (c - d) P-25.	81
Figura 5.25- Imagens de MET dos revestimentos pela técnica de impregnação das amostras (a – b) AM-1 e (c – d)P-25.	82
Figura 5.26- Difrátogramas dos revestimentos suportados em vidro pelas técnicas de imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.	83
Figura 5.27- Espectros UV-Vis das laminas de vidro tratadas com HF e sem tratamento	84
Figura 5.28- Espectros UV-Vis dos revestimentos por imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.	85
Figura 5.29- Espectros UV-Vis dos revestimentos obtidos por imersão, após o tratamento em água pelos intervalos de tempo de 0 a 210 minutos (a) AM-1 e (b) P-25.	87
Figura 5.30- Espectros UV-Vis dos revestimentos obtidos por imersão, após o tratamento em água pelos intervalos de tempo de 0 a 210 minutos (a) AM-1 e (b) P-25.	88
Figura 5.31- Micrografias de 1x1 mm dos revestimentos feitos por imersão, após a aplicação do teste, das amostras (a) AM-1 e (c) P-25. Imagens correspondentes após o processamento digital (b) AM-1, e (d) P-25.	89

Figura 5.32- Micrografias de 1x1 mm dos revestimentos feitos por impregnação, após a aplicação do teste, das amostras (a) AM-1 e (c) P-25. Imagens correspondentes após o processamento digital (b) AM-1,e (d) P-25. 90

Figura 5.33- Curvas da fotodegradação do gás inorgânico NO com as amostras AM-1 e P-25 imobilizadas em perolas de vidro pelas técnicas de impregnação e imersão. 92

Lista de tabelas

Tabela 4.1- Classificação dos resultados do teste de aderência conforme a quantidade do material arrancado da superfície do revestimento, de acordo com a norma ASTM D3359–09.	56
Tabela 5.1- Análise de fluorescência de Raios-X do material precursor KA-100.	59
Tabela 5.2- Área específica das amostras estudadas.	65
Tabela 5.3- Taxas de descoloração (K) da solução de Rodamina B (absorbância a 554 nm).	76
Tabela 5.4- Dados de ângulo de contato para os revestimentos por imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.	86
Tabela 5.5- Massa aproximada em miligramas dos nanopós AM-1 e P-25 imobilizados nas microperolas de vidro.	91

Lista de abreviaturas

AC	Ângulo de contato
AM-1	Amostras tratadas em atmosferas de ar
AM-2	Amostras tratadas em atmosfera de vácuo
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BET	Área superficial
DRX	Difração de raios X
FCC	Craqueamento catalítico fluido
FRX	fluorescência de raios-X
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PDF	Powder Diffraction Files
PEG 6000	Polietilenoglicol 6000
PIE	Ponto isoelétrico
PM	Materiais particulados
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RPE	Espectroscopia de ressonância paramagnética Eletrônica
TGA	Análise termogravimétrica
TTNTs	Nanotubos de titanato
TTNTs/H	Nanotubos de titanato com alto teor de sódio
TTNTs/L	Nanotubos de titanato com baixo teor de sódio
U_0	Velocidade constante
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X