

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1. **Síntese alcalina hidrotérmica de nanotubos de titanatos e sua transformação em polimorfos de TiO<sub>2</sub>**

Apesar de já existir uma ampla pesquisa científica e trabalhos publicados sobre a estrutura cristalina, morfologia e diversas outras propriedades das nanoestruturas à base de óxidos de titânio, estes nanomateriais e entre eles, especificamente, os nanotubos de titanatos, Titanate NanoTubes (TTNTs) ainda são amplamente estudados visando-se seu eventual emprego em aplicações variadas que vão desde revestimentos anticorrosivos a nanocargas para otimização das propriedades físico-químicas de matrizes poliméricas. Entre as potenciais aplicações que estão sendo estudadas ressaltamos as aplicações para remediação ambiental devido ao alto potencial fotocatalítico destes nanomateriais.

Em contraste com os métodos de síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub> baseados no uso de moldes ou em métodos eletroquímicos, ambos tidos como procedimentos complexos que limitam o diâmetro mínimo dos nanotubos de titânio para ~50 nm e deste modo se caracterizam por uma área superficial relativamente baixa, Kasuga et al. [8] propuseram uma rota de síntese de TTNTs por meio de um procedimento relativamente simples, formando nanotubos com uma alta área específica. O método consiste em tratamento alcalino hidrotérmico numa autoclave selada com altas concentrações de NaOH e temperaturas entre 110-150 °C, de precursores cristalinos de TiO<sub>2</sub> (Anátasio ou rutilo) ou de uma mistura destes dois polimorfos de TiO<sub>2</sub>, resultando na obtenção de nanotubos com pequenos diâmetros externos de ≈ 10 nm e de alta cristalinidade [12, 13] .

A morfologia do produto final da síntese alcalina hidrotérmica pode variar em função da alteração dos parâmetros de síntese podendo ser formados nanobastões, nanofitas ou nanotubos. Vários autores evidenciaram que a formação dos TTNTs ocorre pela ruptura das ligações químicas em 3 dimensões do TiO<sub>2</sub> precursor para que as espécies de TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> precipitassem em estruturas lamelares de

titanatos (2-D), distintas do precursor, que finalmente são convertidas em nanotubos (1-D) por meio de um mecanismo de enrolamento de lamelas em nanotubos com múltiplas camadas [12]. Na literatura é demonstrado [12] que os TTNTs adotam sistema cristalino monoclinico, tendo formula química de trititanato  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x$  e  $n$  dependem do grau de sódio na estrutura dos TTNTs. Este elemento pode ser substituído, total ou parcialmente, durante o procedimento de lavagem ácida dos nanotubos com solução de HCl.

### 2.1.1.

#### **Influencia dos íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ) nas propriedades dos TTNTs**

Pesquisas realizadas [9] demonstraram que o teor de sódio influencia nas propriedades de estabilidade térmica dos nanotubos de titanato. Morgado *et al* [9] realizaram um estudo com três conteúdos diferentes de Na em TTNTs, alto, médio e baixo de 9,87; 6,39 e 1,22% em peso. Os autores reportaram que o sódio presente nos TTNTs preservava a estrutura de titanatos após o tratamento térmico até temperaturas mais altas quando comparado aos de baixo conteúdo de sódio. Fato comprovado quando as amostras de nanotubos com baixo teor de sódio (TTNTs/L) com composição próxima aos trititanatos  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  foram transformadas a  $\text{TiO}_2$  (B), um polimorfo raro de  $\text{TiO}_2$ , a temperaturas relativamente baixas ( $450^\circ\text{C}$ ) e em seguida ao anatásio (um polimorfo metaestável de  $\text{TiO}_2$ ) a  $550^\circ\text{C}$ . Por outro lado, as amostras com alto conteúdo de sódio (TTNTs/H) quando tratadas termicamente conservaram sua estrutura em lamelas até  $600^\circ\text{C}$ , enquanto acima desta o material se transforma em nanobastões de duas fases; Na-trititanato (lamelar) e Na-hexatitanato (estrutura que forma túneis) [9, 14].

### 2.1.2.

#### **Estabilidade térmica dos TTNTs com baixo teor de sódio**

Um parâmetro importante previamente investigado é a estabilidade térmica dos nanotubos de titanatos com baixo teor de sódio, já que suas propriedades físico-químicas e morfológicas são afetadas ao longo do processo de calcinação. É importante observar que quando os TTNTs sintetizados pela rota alcalina

hidrotérmica são protonizados através da lavagem ácida, sua estrutura cristalina e morfologia são mantidas, podendo sua fase ser descrita como  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [9, 15, 16].

### 2.1.2.1.

#### Tratamento térmico em atmosfera de ar

Estudos realizados [15, 16] mostraram que durante o tratamento térmico, em atmosfera de ar, o  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  se transforma, por meio de algumas fases intermediárias, primeiramente numa fase metaestável de  $\text{TiO}_2$  denominada de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a  $450^\circ\text{C}$ , e posteriormente no polimorfo anatásio em torno de  $550^\circ\text{C}$ , outra fase metaestável, resultando finalmente na formação de rutilo em temperaturas mais altas ainda. Em temperaturas mais baixas ( $< 450^\circ\text{C}$ ) os TTNTs passam por uma série de transformações estruturais, nas quais as camadas de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sofrem um rearranjo estrutural para uma estrutura em túnel de  $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  onde a maior parte da energia térmica aplicada está relacionada com a energia necessária para retirar as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  da estrutura ( $2 \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \Rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$ ), representado um evento endotérmico. A estrutura de  $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  na faixa de temperatura de 350 a  $400^\circ\text{C}$  se transforma em  $\text{TiO}_2(\text{B})$  através de um evento exotérmico, devido a formação de novas redes cristalinas durante o processo de recristalização, prevalecendo sobre o evento endotérmico de desidratação dos nanotubos. Este processo de transformação acontece em duas etapas envolvendo a formação de uma estrutura intermediária de dodecatitanato  $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ , antes da transformação final de baixa energia em  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . A sequência inteira de transformação de fases da  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  em função da temperatura está ilustrada a seguir, além de mostrada esquematicamente estas transformações no nível estrutural, Figura 2.1.



Morgado et al., [15] sugeriram a formação da estrutura em forma de túnel  $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$  como a fase que precede à nucleação da  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Finalmente, quando o material é calcinado a  $550^\circ\text{C}$  sofre uma conversão total para nanobastões de anatásio, atribuída a baixa estabilidade do  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [15, 16].

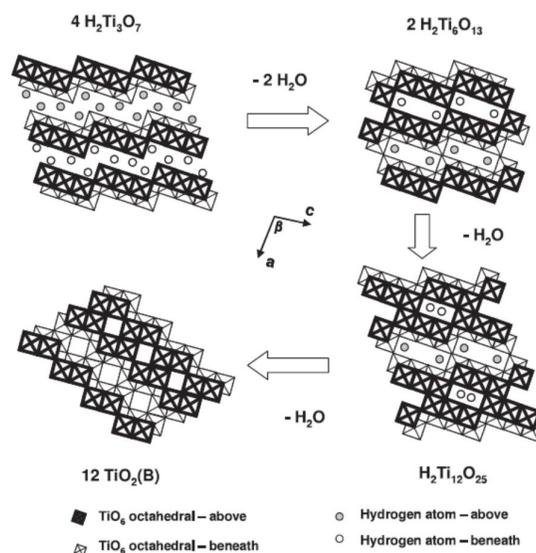
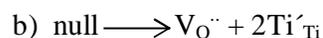
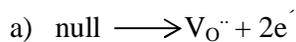


Figura 2.1 - Representação esquemática para a transformação térmica induzida do  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [14].

### 2.1.2.2.

#### Tratamento térmico em vácuo

O processo de calcinação do H-TTNT em vácuo está relacionado não apenas às transformações de fases descritas na seção anterior, mas também com a remoção parcial de oxigênio da rede cristalina e à indução térmica de uma espécie  $\text{TiO}_{2-x}$  não-estequiométrica. Este fenômeno é explicado quando o estado de valência dos íons com carga negativa  $\text{O}^{2-}$  da rede cristalina varia de -2 para 0 formando uma espécie neutra de  $\text{O}_2$  que é removida do sólido. Os elétrons restantes, que permaneceram no sólido, têm duas possibilidades: a) serem transferidos para a banda de condução ou b) formarem íons de titânio na forma paramagnética  $\text{Ti}^{+3}$ . De acordo com as reações químicas de defeitos, utilizando a nomenclatura Kroger-Vink, podemos descrever estas reações da seguinte forma:



O tipo de defeito  $\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\prime}$  pode ser observado através de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) [17, 18]. Um típico espectro de RPE de anatásio reduzido é mostrado na Figura 2.2 contendo essencialmente a espécie  $\text{Ti}^{3+}$  com os sinais relacionados na Figura 2.2c e 2.2d [19].

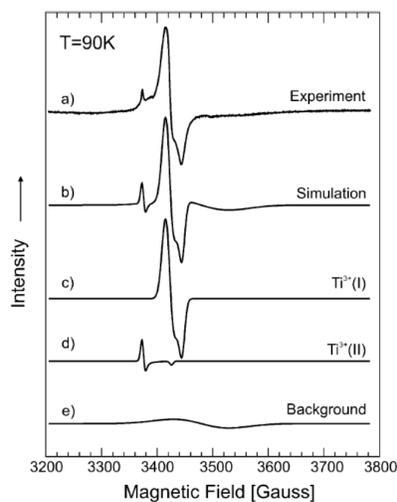


Figura 2.2 - EPR de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tratado termicamente a 950 K em vácuo ( $<10^{-5}$  Torr) [18].

## 2.2.

### **Fotocatálise heterogênea como uma solução ambiental alternativa para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos.**

Atualmente o recurso natural a água no mundo inteiro, encontra-se ameaçado pela presença de contaminantes, como consequência do aumento da população, da industrialização e da urbanização. A população mundial triplicou nos últimos séculos, portanto a demanda por este recurso renovável também aumentou [20].

O ser humano, por meio de suas atividades industriais, tem poluído águas atualmente em maior extensão que em outros tempos. O descarte nas fontes hídricas de contaminantes tais como corantes e compostos fenólicos que são prejudiciais para o meio ambiente e nocivos para o ser humano, são difíceis de serem degradados pela natureza [1].

Os corantes são usualmente os primeiros contaminantes a serem reconhecidos porque são altamente visíveis e indesejáveis na água. Na indústria têxtil é encontrada a maior demanda de corantes, na maioria de origem sintética. Estes corantes sintéticos são poluentes comuns dos efluentes, encontrados em pequenos traços com uma elevada solubilidade em água. A indústria do curtimento de couro, indústria de papel, de tinturas de cabelo e de células

fotoeletroquímicas também contribuem com a presença de corantes nas águas residuais. Muitos dos corantes usados na indústria são tóxicos ou carcinógenos, representando sérios problemas para os organismos vivos. Na sua maioria os países limitam a quantidade de poluentes que podem ser descartados ao meio ambiente, mas alguns corantes são de difícil descolorização e degradação devido a sua origem sintética e estrutura complexa. Estes corantes usualmente exibem estruturas variadas como, por exemplo: ácidos, bases, diazo, bases antraquinonas e complexos metálicos. Por esta razão os métodos tradicionais para o tratamento de águas residuais são ineficientes [1, 2].

Por outro lado, a poluição atmosférica afeta principalmente a qualidade do ar, interferindo de forma negativa sobre a saúde dos ecossistemas e do ser humano. Os principais poluentes atmosféricos associados aos problemas de saúde são os materiais particulados (PM), óxidos de enxofre  $SO_x$  e óxidos de nitrogênio  $NO_x$ . Atualmente estão disponíveis diversos estudos conduzidos na Europa, América do Norte e Ásia que apontam para a associação entre a poluição do ar nas grandes cidades e o número de internações hospitalares, relacionadas principalmente a doenças pulmonares, respiratórias e cardiovasculares [21- 23].

Os óxidos de nitrogênio,  $NO_x$ , são considerados os maiores poluentes atmosféricos, que participam na formação da chuva ácida em conjunto com os óxidos de enxofre, do efeito estufa e da poluição fotoquímica em presença do monóxido de carbono. Sobre a saúde humana o  $NO_x$  causa problemas do trato respiratório incluindo edemas pulmonares e a redução da capacidade do sangue de transformar a hemoglobina em metahemoglobina [4]. Os óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ) consistem principalmente nas espécies NO e  $NO_2$  emitidas pela exaustão dos carros, combustão do carvão e em plantas industriais, principalmente na indústria do refino do petróleo [10]. Deste modo, surgiu o interesse no desenvolvimento de métodos alternativos com potencial suficiente para o abatimento dos poluentes atmosféricos.

A questão da remediação ambiental é abordada há décadas por métodos convencionais para degradação ou transformação de substâncias tóxicas tais como incineração a altas temperaturas, digestão por lodo ativado e tratamentos físico-químicos convencionais. No caso da indústria têxtil os métodos convencionais de tratamento de efluentes, como coagulação/floculação, ultrafiltração e adsorção por carbono ativado, geralmente resultam apenas na transferência do composto tóxico

de um estado para outro, porém não o eliminam. De outra forma, os tratamentos biológicos são ineficientes para uma variedade de corantes [24].

Uma alternativa para a remediação ambiental, com elevado potencial no tratamento de poluentes em solução ou atmosféricos, é a fotocatalise heterogênea, também conhecida como processo oxidativo avançado (POA). A fotocatalise heterogênea, sugerida pela primeira vez em 1977 para o abatimento de cianetos [25], é baseada, principalmente, na formação dos radicais  $\cdot\text{OH}$ , pela excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em semicondutores irradiados pela radiação do espectro visível e/ou UV, e a interação das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ou grupos  $\text{OH}^-$  com os buracos eletrônicos da BV. Estes radicais  $\cdot\text{OH}$  em seguida reagem com os poluentes inorgânicos ou orgânicos fazendo sua degradação. Por outro lado, os elétrons na BC reduzem o oxigênio adsorvido sobre a superfície do catalisador gerando a espécie  $\text{O}_2^-$  como detalhado na Figura 2.3.

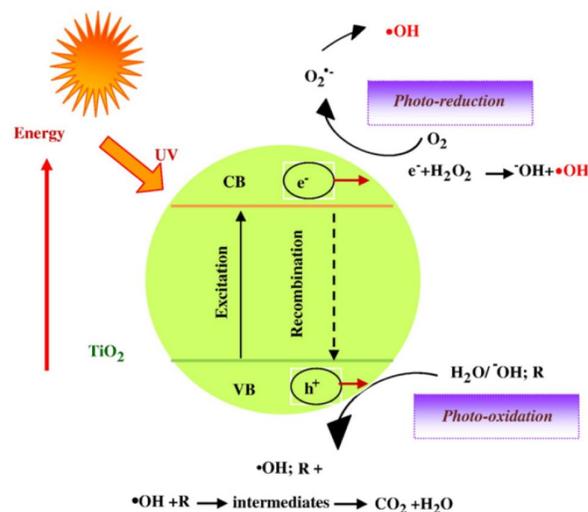


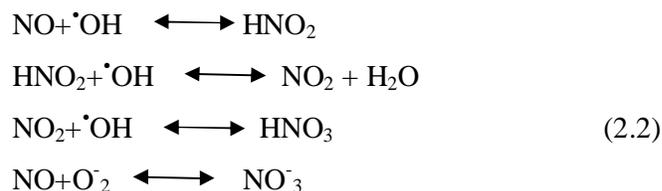
Figura 2.3- Esquema ilustrativo da fotocatalises heterogênea [2].

Entre os semicondutores comumente pesquisados, o  $\text{TiO}_2$  na forma de anatásio tem sido o mais investigado devido ao seu superior desempenho fotocatalítico perante outros semicondutores [6]. A ativação do semicondutor de  $\text{TiO}_2$  por luz UV é representada na eq. (2.1).



onde  $e^-_{c,b}$  é o elétron promovido para a BC, enquanto  $h^+_{v,b}$  é o buraco gerado na BV [10]. Além disso, o mercado dos nanopós de  $\text{TiO}_2$  está começando a receber novos produtos desenvolvidos com o intuito de melhorar as propriedades consideradas essenciais para a otimização do desempenho de fotodegradação [3].

A fotocatalise heterogênea tornou-se uma alternativa promissora para a degradação do gás inorgânico  $\text{NO}_x$ , cujas emissões para a atmosfera preocupam principalmente a indústria de refino de petróleo responsável pela produção em maior quantidade deste poluente superando outras fontes tais como as exaustões dos carros. A contaminação atmosférica com  $\text{NO}_x$  é proveniente principalmente do nitrogênio presente no coque que é queimado no regenerador da unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC) na indústria de refino de petróleo. O processo fotocatalítico para a degradação do gás inorgânico  $\text{NO}_x$  se dá principalmente pela interação das espécies ativas  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}^-_2$  com as moléculas de  $\text{NO}$  adsorvidas na superfície do fotocatalisador como descrito na eq. (2.2) [10]:



### 2.3.

#### Propriedades fotocatalíticas do $\text{TiO}_2$ derivado de TTNT

O desempenho fotocatalítico do semicondutor  $\text{TiO}_2$  para a degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas e gases poluentes, como por exemplo  $\text{NO}$ , é altamente influenciado por diversos fatores tais como:

a) tipo de fase cristalina, b) existência ou não de misturas de fases, c) morfologia e o tipo de facetas cristalográficas, d) área superficial, e) tamanho e tipo da banda proibida, f) tipo de defeitos pontuais e h) tamanho médio de cristais, para mencionar apenas alguns.

Quando o  $\text{TiO}_2$  é sintetizado na forma nanométrica sua área superficial específica e relação área/volume incrementam drasticamente com a diminuição das dimensões do material. A formação de  $\text{TiO}_2$  nanométrico pode gerar um incremento da banda de energia proibida aumentando o potencial redox e favorecendo a fotodegradação de compostos orgânicos em solução e gases inorgânicos [4, 10]. Deste modo, quando o  $\text{TiO}_2$  é sintetizado na forma nanométrica este pode facilitar a interação e a reação com os compostos do meio ambiente. As reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do nanomaterial, dependendo amplamente da extensão de sua área específica [26, 27].

Por outra parte, os TTNTs, produtos da síntese alcalina hidrotérmica com elevada área superficial, exibem baixa atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas e gases poluentes de NO [10]. Alguns autores sugerem [10] que uma possível explicação para a baixa atividade fotocatalítica dos TTNTs poderia estar relacionada à formação das espécies  $\text{Ti}^{+3}$  consideradas receptores de elétrons e, portanto dificultando a formação de elétrons livres na BC e, deste modo, reduzindo a formação de espécies reativas de oxigênio ( $\text{O}_2^-$ ) que são importantes no processo de fotocatalise. Outro fator que poderia estar relacionado com a baixa atividade fotocatalítica dos TTNTs é a quantidade de defeitos presentes na estrutura cristalina já que podem atuar como armadilhas de elétrons e buracos [10].

Relatos na literatura evidenciam que os TTNTs quando convertidos em anátasio com alta área superficial, após tratamento térmico a  $550^\circ\text{C}$ , exibem uma elevada atividade fotocatalítica [11]. de Abreu *et al.*, [10] trabalharam no desenvolvimento de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  com alto desempenho fotocatalítico a partir de TTNTs obtidos pelo método de síntese alcalina hidrotérmica. Para este propósito estudaram quatro tipos de amostras de TTNTs tratados termicamente a temperaturas de 250, 350, 450 e  $550^\circ\text{C}$ .

Quando os TTNTs são tratados termicamente a temperaturas de 250 e  $350^\circ\text{C}$  são gerados  $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e  $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ , porém sua atividade fotocatalítica foi baixa. Por outro lado, o tratamento térmico dos TTNTs a uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$  gerou predominantemente anátasio misturado com um percentual baixo de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . O polimorfo  $\text{TiO}_2(\text{B})$  apresenta baixa atividade fotocatalítica com relação ao  $\text{TiO}_2$  anátasio, fato atribuído provavelmente à pouca capacidade do  $\text{TiO}_2(\text{B})$  em regenerar  $\text{OH}^-$  na superfície por adsorção e dissociação de moléculas

de água [10]. Deste modo, as propriedades fotocatalíticas do material formado a 450°C foram afetadas negativamente pela presença de TiO<sub>2</sub>(B). Finalmente, para os TTNTs tratados termicamente a temperatura de 550°C com transformação completa para anátasio foi reportada uma atividade fotocatalítica superior em 20% ao padrão de comparação (“benchmark”) TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa). De acordo com os autores [8], a elevada atividade fotocatalítica deste material pode estar relacionada com a morfologia de nanobastões e, em consequência, à maximização da faceta de alta energia (001) do anátasio, formada durante o processo de calcinação dos TTNTs a 550°C. Na literatura é bem documentado [11] que a faceta com maior energia de superfície é quimicamente mais reativa, com relação ao resto das facetas que compõem a morfologia dos nanobastões do anátasio. Além disso, a elevada área superficial permite uma maior interação entre o poluente adsorvido sobre a superfície e o fotocatalisador [10, 11].

A fase rutilo produzida durante o tratamento térmico dos TTNTs a temperaturas superiores de 550°C se caracteriza por exibir uma reduzida atividade fotocatalítica com relação à fase de Anátasio. Este fato poderia ser atribuído ao tratamento térmico das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> que resulta no crescimento do cristalito, dado que este fenômeno induz uma redução da área superficial afetando as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> [4, 11].

#### 2.4.

#### **Imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em superfícies para a formação de revestimentos finos**

O semicondutor de TiO<sub>2</sub> usado para a degradação de gases poluentes de NO e compostos orgânicos em soluções pode ser empregado em pó ou imobilizado em superfícies sólidas. No entanto, as partículas em suspensão apresentam uma série de desvantagens tais como dispersão da luz UV pelas partículas, sedimentação do material em suspensão e dificuldade no processo de reciclagem do catalisador. Porém, quando as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são imobilizadas num suporte sólido estas não apresentam o problema de separação após a finalização do processo de fotodegradação [28].

Diversos métodos incluindo a pulverização catódica, deposição por vapor químico, impregnação e processo sol-gel têm sido utilizados na fabricação de revestimentos de TiO<sub>2</sub>. Entre estes, o processo sol-gel desponta como uma

alternativa apropriada na preparação deste tipo de revestimento devido as seguintes vantagens: boa homogeneidade, fácil controle da composição, baixa temperatura de produção, equipamentos de baixo custo e boas propriedades ópticas. Este método demonstra alta eficiência na produção de revestimentos finos e transparentes para uma variedade de óxidos e para a aplicação sobre diversos substratos, incluindo vidro [29]. A impregnação representa outra técnica de obtenção de revestimentos finos e de fácil aplicação, que pode proporcionar boas propriedades mecânicas e elevada capacidade fotocatalítica. Mansilla et al., [30] realizaram um estudo das propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  P-25 (Degussa) impregnado sobre a superfície de anéis de sílica fundida sinterizados, demonstrando que a atividade fotocatalítica do material imobilizado no cilindro de vidro foi comparável com a atividade do mesmo material na forma de pó em suspensão. Além disso, esta técnica permite a utilização de solventes de baixo custo (etanol e água), não tóxicos e de fácil acesso.

Em estudos realizados sobre o efeito da adição de polímeros, como o polietilenoglicol 6000 (PEG 6000), visando à modificação da porosidade dos revestimentos, foi demonstrado que, após o tratamento térmico, o polímero é eliminado gerando alta porosidade, elevada área superficial, alta cristalinidade e adequada transparência no espectro da luz visível [31]. A adição de pequenas quantidades de polímeros nos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  muda drasticamente a porosidade e os parâmetros de rugosidade do material imobilizado, afetando de forma positiva suas propriedades fotocatalíticas. Contudo, o controle adequado das propriedades físicas dos revestimentos, tais como aquelas mencionadas anteriormente, se reflete na geração de revestimentos finos e com pouca dispersão da luz visível, ausência de partículas aglomeradas, resistências à abrasão e alta taxa de fotodegradação [32].

#### **2.4.1.**

#### **Revestimentos de $\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel por Imersão (Dip-Coating) e Rotação (Spin-Coating)**

O processo sol-gel faz uso de precursores organometálicos ou, mais raramente, inorgânicos, em meios aquosos ou solventes orgânicos. Os precursores organometálicos são hidrolisados e condensados na forma de polímeros inorgânicos. Em geral os precursores organometálicos mais usados por esta

técnica são os alcóxidos  $M(OR)$  onde  $R$  é o grupo alquilo. Normalmente, os alcóxidos são dissolvidos em álcool e hidrolisados pela adição de água em condições básicas ou ácidas. O resultado da hidrólise é a substituição do alcóxido pelo ligante hidroxila [33]. Um dos aspectos tecnológicos mais importantes do processo sol-gel, inclusive antes da fluidez ou das condições ideais da solução, é a forma de aplicação dos revestimentos. Por tal motivo processos como imersão, rotação ou pulverização são estudadas para a formação de revestimentos pela técnica sol-gel [34].

A técnica por imersão (dip-coating), uma variante da técnica sol-gel, pode ser descrita como o processo onde o substrato é revestido com sua imersão no meio líquido contendo o material a ser depositado, seguido por secagem em temperatura e condições atmosféricas controladas. O processo por imersão é dividido em cinco etapas: imersão, inicialização, deposição, drenagem e evaporação, detalhados na Figura 2.4 [35]. Os revestimentos formados por imersão normalmente são retirados de forma vertical, a uma velocidade constante ( $U_0$ ) (vide Figura 2.5). O movimento do substrato na imersão e inicialização arrasta o líquido em uma limitada camada sobre o substrato iniciando a deposição, como também retornando o excesso de material à dispersão de sol-gel. Desde que o solvente é drenado e evaporado o filme fluido adquire uma forma de cunha que termina em uma linha seca bem definida que delimita a formação do revestimento ( $x=0$  na Figura 2.5). Conforme a linha de secagem avança a uma velocidade igual à velocidade de retirada  $U_0$  o processo atinge um estado estacionário com respeito à suspensão de revestimento. Para um meio de sol-gel rico em álcool o processo de imersão atinge a condição de estado estacionário em vários segundos devido à volatilidade do solvente [36].

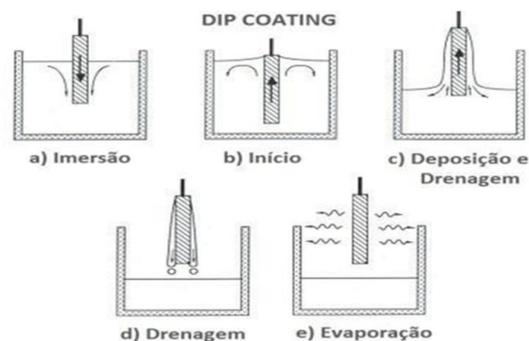


Figura 2.4- Etapas do processo de revestimento por imersão (dip-coating) [33].

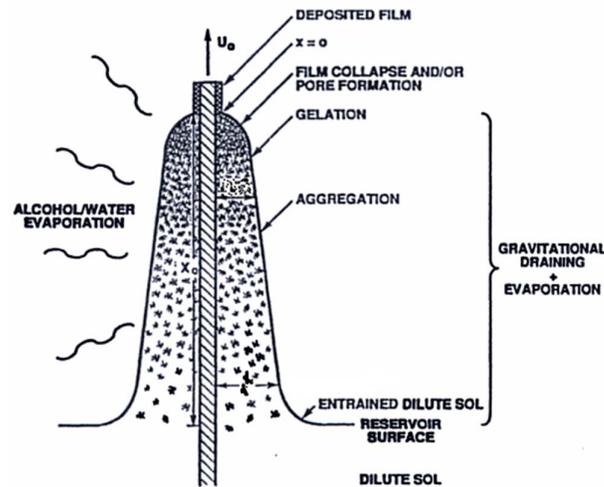


Figura 2.5- Esquema sequencial do estado estacionário pelo processo de imersão (dip-coated) [33].

O método de revestimento por rotação (spin-coating) difere do método por imersão (dip-coating), na deposição do revestimento por centrifugação nas etapas de evaporação e drenagem. Este método encontra-se dividido em quatro estágios: deposição, início da rotação, fim da rotação e evaporação. Um excesso da solução do revestimento é dispensado sobre a superfície do substrato durante a deposição. Na etapa de início de rotação, a solução se dispersa radialmente para a periferia levado pela força centrífuga. No final da rotação, o excesso de líquido chega até as bordas e sai do revestimento na forma de gotas. Na etapa final acontece a evaporação, Figura 2.6 [34, 36]. Uma vantagem deste método consiste no fato do revestimento ficar com uma espessura uniforme e fina, com uma tendência a reter a viscosidade e formar filmes sem rachaduras sobre o substrato. Esta propriedade é devido ao balanço entre as forças centrífuga e de fricção, dependente da viscosidade, que atua radialmente sobre o substrato [36].

Três propriedades são particularmente desejáveis nos revestimentos formados:

- a ausência de dispersão da luz visível, requerendo ausência de partículas de elevado tamanho,
- resistência à abrasão que assegure que o revestimento não seja arrancado quando é limpo ou ao sofrer pequeno impacto,

- boa taxa de fotodegradação no caso de revestimentos com função fotocatalítica [37].

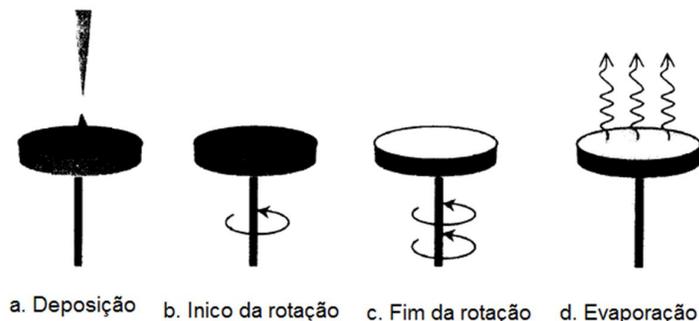


Figura 2.6- Esquema sequencial da formação de revestimentos por rotação (spin-coating) [35].

#### 2.4.2.

#### Produção de revestimentos finos em superfícies de vidro soda-cal

O vidro de soda-cal, amplamente utilizado na indústria para fabricação de janelas, vem sendo usado como substrato para imobilização de  $\text{TiO}_2$  como consequência das propriedades mecânicas e ópticas deste suporte, com o intuito de produzir janelas com superfícies autolimpantes e despoluidoras de contaminantes atmosféricos. O vidro de soda-cal, constituído principalmente de  $\text{SiO}_2$  (> 70% p) combinado com óxidos de sódio e cálcio, desempenha um papel importante na formação dos revestimentos e nas propriedades fotocatalíticas do nanomaterial [38]. Quando as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são imobilizadas em suportes de vidro de soda-cal e estes tratados termicamente a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material, ocorre a difusão de íons de  $\text{Na}^+$  do substrato de vidro de soda-cal para o revestimento de  $\text{TiO}_2$ . Deste modo, a atividade fotocatalítica do material pode ser afetada de forma negativa pela presença dos íons alcalinos difundidos [38, 39]. A aplicação de uma camada isolante entre o substrato e o revestimento de  $\text{TiO}_2$  é uma alternativa para a eliminação da influência do suporte de vidro soda-cal. Esta camada isolante geralmente é de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiN}_x$  [37- 39].

### 2.4.3.

#### **Superfícies altamente hidrofílicas dos revestimentos finos de TiO<sub>2</sub>**

Quando a superfície do material de TiO<sub>2</sub> é irradiada com luz UV não somente ocorre a reação redox fotoinduzida das substâncias adsorvidas na superfície, como também acontece a indução do fenômeno de hidrofilicidade elevada do material, uma propriedade descoberta em 1995 por acidente nos laboratórios da TOTO Inc. [40-42]. O efeito foi encontrado quando revestimentos de TiO<sub>2</sub> preparados com certa porcentagem de SiO<sub>2</sub> adquiriram propriedades hidrofílicas altas depois de irradiados com luz UV. Além disso, a hidrofilicidade fotoinduzida foi atribuída como uma propriedade intrínseca da superfície do material de TiO<sub>2</sub>, fato que tornou o material ainda mais estudado [40].

A propriedade de molhabilidade da superfície dos revestimentos geralmente é determinada pelo ângulo de contato (AC), que é definido como o ângulo entre a superfície sólida do material e a linha tangente da fase líquida na interface líquido-gás, parâmetro que permite classificar o material como hidrofílico ou hidrofóbico. Quando o material de TiO<sub>2</sub> é imobilizado em substratos exibe AC com água ( $\theta$ ) elevados ou pouca hidrofilicidade, mas quando a superfície é exposta a luz UV as gotículas de água tendem a espalhar-se sobre o revestimento gerando a diminuição do AC até aproximadamente 0°, correspondendo a uma elevada hidrofilicidade ou super-hidrofilicidade do material, neste ponto a superfície não repele a água, como ilustrado na Figura 2.7 [42]. Os revestimentos mantêm a super-hidrofilicidade por alguns dias sem a presença de luz UV, seguido por incremento lento do AC retornando ao seu estado inicial de pouca hidrofilicidade, sendo que a super-hidrofilicidade é reestabelecida com a exposição da superfície a luz UV [42].

Neste caso os elétrons livres e buracos eletrônicos ainda são fotogerados pela irradiação UV e são responsáveis pela conversão da super-hidrofilicidade do material, mas o mecanismo se difere do mecanismo da foto-oxidação. Os elétrons fotoexcitados são capturados pelas moléculas de oxigênio enquanto os buracos eletrônicos são difundidos pela superfície do TiO<sub>2</sub> sendo capturados pelos átomos de oxigênio da rede. A seguir os buracos capturados fragilizam as energias de ligação entre os íons de titânio e oxigênio na rede cristalina e adsorvem moléculas de água que quebram as ligações, formando novos grupos hidroxilo como descrito

na Figura 2.8 [40]. A coordenação isolada dos novos grupos OH produzidos pela irradiação UV são termodinamicamente instáveis se comparada com a dupla coordenação dos grupos OH iniciais. Portanto, a energia da superfície dos revestimentos de TiO<sub>2</sub> com pouca estabilidade termodinâmica dos novos grupos OH é alta comparada com a superfície do revestimentos com os grupos OH iniciais. Deste modo, as gotículas de água se espalham completamente sobre a superfície aumentando a hidroflicidade do material assemelhando-se em duas dimensões ao fenômeno de capilaridade [42]. Por outro lado, quando o revestimento que foi submetido à irradiação UV é deixado no escuro ou em ausência da luz UV, os grupos hidroxilos são gradualmente desorvidos da superfície do TiO<sub>2</sub> na forma de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> [40] restabelecendo a estrutura estável de baixa hidroflicidade.

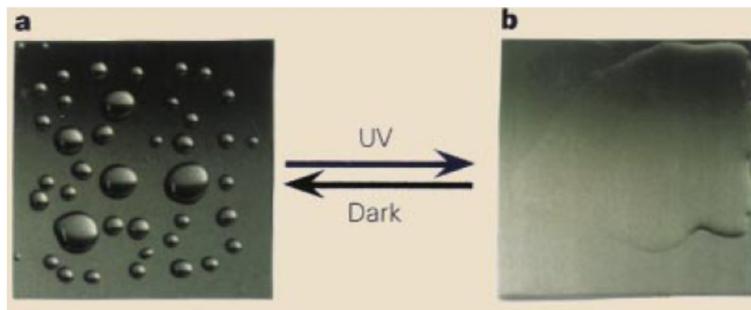


Figura 2.7- (a) Superfície revestida com TiO<sub>2</sub> antes da irradiação com luz UV e (b) mesma superfície Super-hidrofílica após irradiada com luz UV [41].

A super-hidroflicidade fotoinduzida é considerada um processo independente do desempenho fotocatalítico do semicondutor. Miyauchi et al [7] realizaram um estudo comparativo da avaliação fotocatalítica para decomposição de compostos orgânicos em solução aquosa e da foto-indução de hidroflicidade nos óxidos: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuO, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores reportaram que embora alguns óxidos tenham apresentado boa fotodegradação de compostos orgânicos esta não necessariamente foi aliada a uma elevada hidroflicidade. Um caso deste é o do SrTiO<sub>3</sub> que exibiu a mesma oxidação fotocatalítica que o TiO<sub>2</sub>, mas não apresentou super-hidroflicidade quando irradiado com luz UV. Em contraste, óxidos como o WO<sub>3</sub> com limitada fotodegradação exibiram elevada hidroflicidade. Não obstante, a

dupla habilidade para a fotodegradação e a super-hidrofilicidade do  $\text{TiO}_2$  é raramente compartilhada por outros óxidos como mostrado na Figura 2.9 [7]. Mesmo que se trate de dois processos intrinsecamente diferentes estes podem ocorrer simultaneamente como no caso da superfície dos materiais de  $\text{TiO}_2$ .

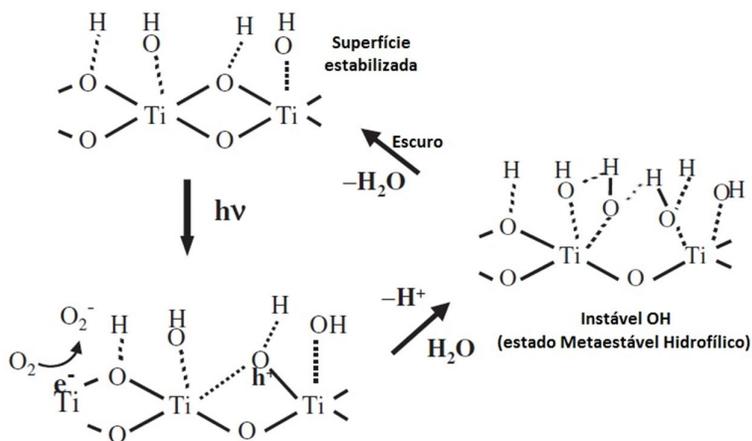


Figura 2.8- Ilustração esquemática das mudanças reversíveis na superfície dos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  irradiados com luz UV e no escuro [40].

A combinação dos dois fenômenos fotoinduzidos, a foto-oxidação e super-hidrofilicidade, tem sugerido aplicações inovadoras do  $\text{TiO}_2$ , sendo aplicada principalmente em superfícies autolimpantes em exteriores e espelhos ou vidros antiembaçantes. Um das primeiras aplicações usando o efeito autolimpante foram os revestimentos de vidro para as luminárias dos túneis no Japão. As lâmpadas de sódio usadas para a iluminação dos túneis emitem luz amarela e a intensidade da luz decresce quando filmes dos produtos emitidos pelos canos de exaustão dos carros são depositados sobre os vidros das luminárias do túnel gerando redução na iluminação. A alta pressão das lâmpadas de sódio emitem luz UV em quantidades suficiente para ativar as superfícies autolimpantes dos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  sobre os vidros da luminária [42]. Por outro lado, os revestimentos antiembaçantes de  $\text{TiO}_2$  funcionam pelo efeito super-hidrofílico. O embaçamento ocorre quando nas superfícies dos espelhos ou vidros condensa a água presente no ar com a formação de pequenas gotículas que dispersam a luz incidente. Em uma superfície super-hidrofílica as gotículas de água não se formam, mas é gerado um filme uniforme de água que não dispersa a luz [40].

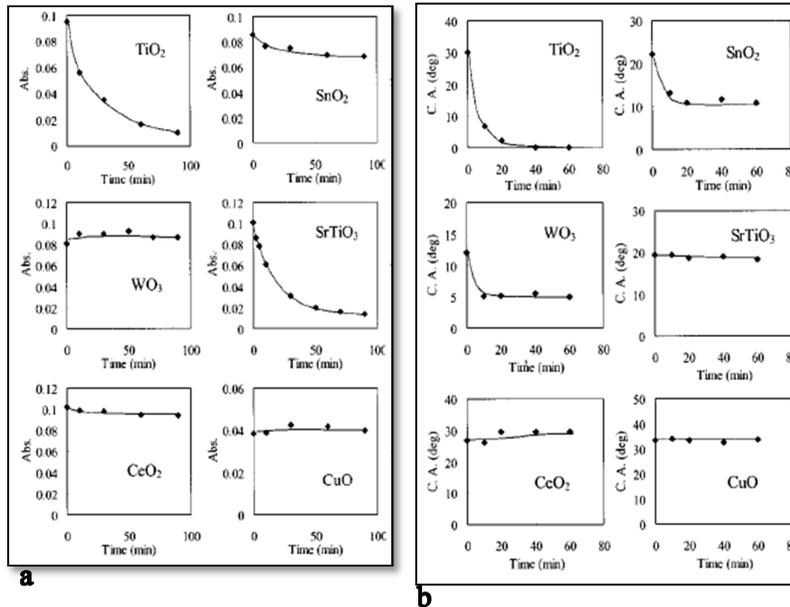


Figura 2.9- (a) Fotodegradação oxidativa, (b) Super-hidrofilicidade dos óxidos estudados [5].

O efeito da super-hidrofilicidade como descrito até agora só acontece quando o material é irradiado com luz UV pelo fato da banda proibida do TiO<sub>2</sub> ser superior à energia associada à luz visível. Estudos realizados sobre as formas de melhorar a super-hidrofilicidade dos revestimentos de TiO<sub>2</sub> na iluminação da luz visível são propostos com o intuito de ampliar as aplicações dos revestimentos [43 - 45]. Estratégias de dopagem para a redução da banda proibida do TiO<sub>2</sub> e aumento da rugosidade das superfícies dos revestimentos são algumas alternativas estudadas para incrementar a super-hidrofilicidade [45].

O ajuste da morfologia da superfície dos revestimentos com o aumento da rugosidade pode tornar a superfície hidrofílica mais molhável, sendo possível alcançar a super-hidrofilicidade pela introdução de poros nos revestimentos de TiO<sub>2</sub> [45]. O mecanismo para tal comportamento pode ser entendido pela simples relação deduzida por Wenzel e colaboradores [46]. Eles estabeleceram que o ângulo de contato aparente do líquido na superfície depende da rugosidade da superfície de acordo com a seguinte relação:

$$\cos\theta_a = r \cos\theta$$

Onde  $\theta_a$  é o ângulo de contato aparente numa superfície rugosa e  $\theta$  é o ângulo de contato intrínseco medido numa superfície lisa, enquanto  $r$  é a

rugosidade da superfície, definida como a razão da área na atual superfície sobre a área da superfície projetada [43, 46].

Por outro lado, a transmitância dos filmes usualmente decresce com o incremento da rugosidade pela difusão da dispersão da luz incidente. Fica evidente que a fabricação de superfícies antiembaçantes por esta técnica deve considerar o balanço entre a rugosidade e a difusão da luz [44].

Muitos métodos têm sido usados para a fabricação de revestimentos porosos: radiação do laser de femtosegundo, deposição a vapor químico assistido por plasma ou anodização eletroquímica, mas estes métodos usualmente requerem equipamentos especializados e processos complicados que limitam sua utilização. Existem alternativas mais simples e econômicas para a formação de revestimentos porosos como no caso do método por imersão sol-gel [45].