

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1. Síntese de nanópos com altas propriedades fotocatalíticas

#### 4.1.1. Sínteses de TTNTs a partir de precursor de baixo custo

Os TTNTs foram obtidos através da rota de síntese alcalina hidrotérmica proposta por Kasuga et al., [8] com base nas condições de síntese descritas em Morgado et al., [12]. Como precursor foi utilizado um  $\text{TiO}_2$  em pó comercial na forma de anatásio (KA-100) fornecido pela empresa IQBC, ao custo de US \$7,00/Kg. Este material é usado na indústria para fabricação de tintas, cerâmicas, borrachas, plásticos e pigmento branco. O reagente NaOH usado na produção dos TTNTs foi fornecido pela empresa VETEC.

O processo de síntese foi realizado no reator Berghof BR-300 localizado no Laboratório de Fotocatálise do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Este reator encontra-se equipado com um vaso de teflon com capacidade máxima de 500 mL, agitação mecânica, resistência elétrica, controladores de temperatura e pressão. Os TTNTs foram sintetizados partindo-se da mistura de 8,75 g do precursor em 350 mL de NaOH 10 M mantendo a relação peso/volume de 2,5% e um fator de preenchimento de 70% da capacidade máxima do vaso de teflon. O meio reacional foi programado para aquecer a 120°C em agitação a uma velocidade de 320 rpm durante 24 horas. Sete bateladas foram necessárias produzir para coletar o material suficiente para este trabalho. Cada batelada produzida foi coletada e rotulada de forma individual.

O material retirado do reator foi separado por decantação, descartando o sobrenadante alcalino e submetendo o precipitado a um processo de lavagem com água destilada para remoção do excesso de NaOH não reagido. Para isso o precipitado foi ressuspenso em 2L de água, agitado mecanicamente por 30 minutos e decantado. Este processo se repetiu até que o material em suspensão

atingisse um pH de aproximadamente 7. Finalmente, o material foi filtrado em vácuo com a ajuda de um funil Buchner e lavado com HCl 1 M. A lavagem ácida foi feita ressuspensando o precipitado em 900 mL de água destilada com agitação mecânica e ajustando o pH a um valor de 1,5 com adição de HCl. A suspensão foi agitada por mais 1 hora, tempo após o qual o pH foi novamente regulado. Este material também foi filtrado a vácuo e finalmente lavado com água destilada para a remoção de cloretos. O precipitado foi então seco em uma estufa Labconte 440-D durante 12 horas a uma temperatura de 120 °C com circulação de ar, obtendo-se o pó de titanato nanoestruturado. O mesmo procedimento de lavagem e secagem foi repetido para cada uma das bateladas de TTNT produzidas.

#### **4.1.2.**

#### **Tratamento térmico de transformação dos TTNTs em anatásio nanométrico**

A amostra de TTNT em pó sintetizada na etapa anterior foi separada em duas parcelas. A primeira parcela foi tratada termicamente em um forno tubular com circulação de ar, marca INTI referência FET-1600 da empresa MAITEC disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, a temperatura de 550 °C durante 45 minutos e foi denominada de AM-1.

A segunda parcela foi tratada termicamente em um forno tubular em vácuo, marca INTI referencia FT-1200 da empresa MAITEC localizado no Departamento da Física da PUC-Rio, acoplado a uma bomba de vácuo a temperatura de 550°C por um tempo de 45 minutos e vácuo de 0,07 Torr, sendo denominada AM-2.

#### **4.2.**

#### **Caracterização de TTNTs e dos pós de TiO<sub>2</sub> obtidos por transformação térmica**

##### **4.2.1.**

##### **Difração de raios-X (DRX)**

Com o intuito de verificar a transformação do TTNT para anatásio na forma nanométrica, as amostras AM-1 e AM-2 foram analisadas por DRX, pelo método do pó, em um difratômetro Siemens, modelo D5000 Kristalloflex disponível no INMETRO RJ nas seguintes condições: radiação CuK $\alpha$  com varredura em 2 $\theta$  na faixa de 7 a 80° a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de

12s. O  $\text{TiO}_2$  precursor e os TTNTs obtidos da síntese alcalina hidrotérmica também foram caracterizados por esta técnica. Os difratogramas de DRX foram analisados com ajuda do software TOPAS versão 4.2 da BRUKER usado para fazer a determinação quantitativa de fases e o cálculo do tamanho médio de cristalito pelo método de LeBail.

#### **4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A formação do anatásio nanométrico nas amostras AM-1 e AM-2 também foi conferida por MET. Além disso, esta técnica permitiu verificar a morfologia do nanomaterial de  $\text{TiO}_2$ . As amostras foram dispersas em álcool isopropílico no ultrassom por 45 minutos. Com ajuda de uma pipeta, duas gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com um revestimento furado de carbono. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão marca JEOL 2010 localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, equipado como uma câmara CCD da Gatan e voltagem de aceleração de 200 KeV. Também foram examinados por esta técnica o precursor de  $\text{TiO}_2$  comercial (KA-100) e o TTNT protonado derivado daquele.

#### **4.2.3. Medição da área superficial (BET)**

A área superficial específica do anátasio nanométrico após os tratamentos térmicos em atmosferas diferentes (amostras AM-1 e AM-2) foi medida por adsorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, aplicando-se a equação clássica de BET. A quantidade de amostra analisada foi de aproximadamente 300mg, após pré-tratamento em vácuo a  $120^\circ\text{C}$ . Os pós de  $\text{TiO}_2$  precursor, de TTNT e do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  P-25 também foram caracterizados por esta técnica.

#### **4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA) do precursor KA-100**

Considerando o fato de que o pó de partida, KA-100, tem utilidades diversas de acordo com sua ficha técnica e de que não foi encontrado na literatura outro

relato de sua aplicação para o propósito da síntese dos TTNTs foi realizada análise termogravimétrica com o intuito de identificar possíveis aditivos, porventura presentes no precursor, pela relação de perda de massa versus temperatura. Para isso foi usado uma termobalança TA instrument SDT-Q600 na faixa de temperatura de 25 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera controlada de ar sintético a uma vazão de 50 mL/min. A quantidade de amostra usada foi de 10 mg.

#### **4.2.5.**

#### **Análise por fluorescência de raios-X (FRX) do precursor KA-100**

Para a determinação da composição química do pó de partida KA-100 de uso industrial, foi realizado um análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X (FRX). Para isso foi usado um equipamento EDX-720 marca Shimadzu. Por limitação do método, somente elementos entre Na (11) e U (92) foram analisados.

#### **4.2.6.**

#### **Determinação do ponto isoelétrico (PIE)**

Óxidos metálicos em suspensão aquosa geram carga em sua superfície, cujo sinal e magnitude podem ser determinados indiretamente através de distintas técnicas, por exemplo, pela direção e velocidade das partículas quando submetidas a um campo elétrico, facultando o cálculo do potencial Zeta associado ao potencial de superfície. O potencial Zeta medido em função do pH do meio permite determinar um parâmetro muito útil: o ponto isoelétrico (PIE). Para óxidos anfóteros como o  $\text{TiO}_2$ , o PIE pode ser definido como o pH no qual a concentração de espécies protonadas se equivale a de espécies negativas na superfície da partícula, tendo como consequência uma carga líquida nula. O PIE pode ser usado para ajustar as condições do meio e otimizar a dispersão das partículas semicondutoras. As determinações de potencial zeta das amostras AM-1 e AM-2 foram realizadas num ZetaSizer Nano-ZS da Malvern Instruments equipado com célula eletroforética capilar e titulador automático. As amostras foram preparadas dispersando-se 150 mg de pó em 100mL de água em ultrassom. O pH da solução foi inicialmente ajustado para 10 com 0,1 M NaOH e o potencial

Zeta medido conforme se reduzia o pH do meio com o agente titulante HCl 0,1 M. Após levantamento da curva de potencial zeta vs pH, o ponto isoelétrico (PIE) foi interpolado da curva para potencial zeta nulo.

#### 4.2.7.

#### **Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)**

Esta técnica fornece informação sobre as energias das ligações químicas e do estado de oxidação dos elementos da superfície das amostras. Neste caso foi aplicada a técnica de XPS sobre as amostras AM-1 e AM-2 com o intuito de identificar a possível presença de titânio trivalente ( $Ti^{+3}$ ) na AM-2 supostamente gerado durante o processo de tratamento térmico em vácuo. Para isso foi usada uma estação de análise de superfície que opera com ultra alto vácuo usando um espectrofotômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS150 e um canhão de raios-X de duplo anodo (Mg/Al-1,2-1,4 KeV). Esta técnica identifica e quantifica elementos químicos em uma superfície até a profundidade de 10 nm, além das interações eletrônicas entre eles. Nas condições de trabalho o anodo operou a 100W (10KV x 10mA) com uma passagem constante de energia de 50 eV para o espectro geral, o de inspeção *survey*, e de 20 eV para as regiões específicas de Ti2p, O1s e C1s com vácuo entre de  $5 \times 10^{-10}$  e  $10^{-9}$  mbar. A energia de ligação química foi normalizada usando-se como referência externa a energia do C1s de 284,6 eV [47]. Os espectros de XPS foram analisados com ajuda do software Casa XPS, versão 2.3.14.

#### 4.2.8.

#### **Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**

A espectroscopia de ressonância paramagnética (RPE) é uma técnica para estudar materiais com elétrons desemparelhados. Basicamente consiste na absorção de energia de radiação eletromagnética pelos elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon quando estão sujeitos a aplicação de um campo magnético externo, sendo esta uma técnica quantitativa com elevada sensibilidade e com capacidade de detectar baixas concentrações das espécies na ordem de ppm. Usualmente estas concentrações são uma limitação para outras técnicas espectrométricas como DRS e XPS.

Um equipamento montado no Departamento de Física da UFMG foi utilizado para as medidas de RPE. O espectrômetro operou com radiação de micro-ondas na frequência de 9,4 GHz sob um campo magnético de 6000G. A modulação da frequência foi de 100kHz e da amplitude de 2-5 G com um tempo de varredura de 1-300 s e um campo centrado de 3370 G. Foram analisadas quarenta miligramas de amostra em um tubo de quartzo de 4 mm. Neste estudo a técnica foi aplicada a uma temperatura de 10K, no escuro ou tendo sido as amostras irradiadas com radiação UV no intuito de determinar e quantificar as espécies de  $Ti^{3+}$  eventualmente presentes na amostra AM-1 e, principalmente, na AM-2.

#### **4.2.9. Teste de sedimentação**

Com o intuito de avaliar a influência do pH no grau de dispersão das amostras AM-1 e AM-2 em solução aquosa com o corante industrial Rodamina B foi realizado o teste de sedimentação. Para isso foi preparada uma solução do corante Rodamina B a uma concentração de  $1,878 \times 10^{-5}$  M com a adição de 2% de  $TiO_2$  (AM-1 ou AM-2). Em seguida o pH foi ajustado até 8 ficando longe do ponto isoelétrico para um primeiro teste e para um segundo teste o pH foi ajustado no ponto isoelétrico previamente determinado das amostras AM-1 e AM-2. As soluções foram deixadas em agitação magnética por 24 horas e transferidas a tubos de ensaio ao mesmo tempo. Finalmente, com a ajuda de uma câmara fotográfica, foi registrada em intervalos de tempo determinados a sedimentação em cada tubo disposto lado a lado.

### **4.3. Atividade fotocatalítica do anatásio nanométrico**

#### **4.3.1. Fotodegradação de gás NO**

O fotocatalisador usado para o abatimento do gás poluente NO foi o anatásio na forma nanométrica obtido através da rota de síntese alcalina hidrotérmica seguida por tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, gerando as amostras AM-1 e AM-2. Os testes fotocatalíticos foram realizados numa unidade para fotodegradação, confeccionada na própria universidade, e

monitoramento de gases poluentes, disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio, Figura 4.1.

O sistema consiste em um fotorreator tubular de sílica fundida com aproximadamente 2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro interno com um volume de 2,03 mL e uma capacidade de preenchimento de 100 mg, rodeado por três lâmpadas UV de 8 W. Este sistema encontra-se acoplado a um cromatógrafo de gases (CG) equipado com uma coluna de 30 metros referência HP-5MS e um espectrômetro de massas (EM) da Agilent, modelo 7890A-5975C disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio, cuja função é monitorar a conversão de NO através da detecção da espécie de  $M/Z=30$  ( $M$  – massa molecular;  $Z$  – carga) referente ao NO. O teste é realizado passando-se uma corrente de gás de óxido nítrico NO, fornecido pela empresa Linde, contendo 91,8 ppm de NO, balanceado com He de ultra alta pureza (99,999%), a uma vazão de 15 mL/min através do fotorreator previamente preenchido com o fotocatalisador de  $TiO_2$ . O fluxo de gás é passado através do leito de fotocatalisador por 30 minutos no escuro, suficientes para o processo de adsorção cessar e as pressões de entrada e saída do gás se igualarem. Após o tempo no escuro, o fotorreator é irradiado durante 120 min, durante os quais foram feitas medidas da concentração do gás NO na saída do fotorreator, em intervalos de tempo pré-definidos, até o fotocatalisador atingir o estado estacionário de abatimento do gás. A partir destes dados foi gerada uma curva de fotodegradação (0-120min). Este ensaio também foi aplicado para o precursor KA-100 e o material de referência P-25 (Degussa) com o intuito de comparação.

Foi necessário realizar este teste em duplicata nas mesmas condições para as amostras AM-1 e AM-2, provenientes de diferentes lotes de síntese, com o intuito de avaliar a repetitividade das performances de degradação fotocatalítica dos fotocatalisadores obtidos em lotes distintos.

A atividade fotocatalítica pontual foi determinada como o percentual de fotodegradação da molécula de NO usando a eq (4.1):

$$\%FD = \frac{C}{C_0} * 100 \quad (4.1)$$

Onde  $C$  é a concentração do NO para um determinado tempo,  $C_0$  a concentração inicial do NO (100ppm) e %FD o percentual de fotodegradação.

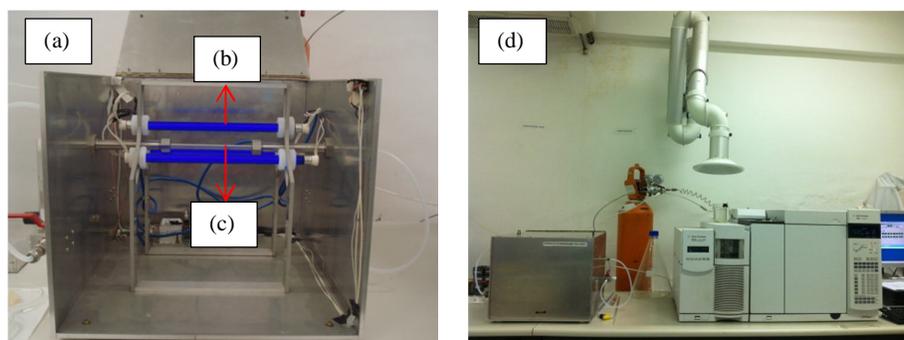


Figura 4.1- (a)Fotorreator: (b) Três lâmpadas UV de 8W e (c) Reator tubular de sílica fundida grau UV; (d) Unidade fotocatalítica para degradação e monitoramento de gases poluentes.

#### 4.3.2.Fotodegradação do corante Rodamina B

O teste de fotodegradação para o corante catiônico de resíduo industrial têxtil, Rodamina B (vide figura 4.3) foi realizado para os catalisadores em pó AM-1 e AM-2. Para isso o teste foi feito em um fotorreator projetado para testes em suspensões aquosas, cedido pelo CENPES, Petrobras, conforme mostrado na Figura 4.4.

O fotorreator consta de um recipiente de vidro com capacidade de 1L encamisado para circulação de água fim de evitar o aquecimento do meio. A tampa encontra-se adaptada para posicionar a lâmpada fluorescente de 15 W de potência dentro de um poço de quartzo posicionado no centro do fotorreator e o sistema fica situado sobre uma placa de agitação magnética. Com a ajuda de uma seringa são extraídas alíquotas da suspensão dentro do fotorreator em intervalos de tempo para serem analisadas em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Agilent 8453 disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio, operando no comprimento de onda entre 200 e 1100 nm. A descolorização do corante Rodamina B é acompanhado através da seguinte banda de absorção  $\lambda_{\max}= 528$  nm relacionada ao grupo cromóforo correspondente à cor do corante que é fixada no equipamento UV-Vis. O fotorreator foi preenchido com 1L de solução de corante rodamina B a uma concentração de  $1,878 \times 10^{-5}$  M e 0,2 g do fotocatalisador em pó. O pH das soluções foi ajustado longe do ponto isoelétrico para evitar a aglomeração das nanopartículas com uma solução de NaOH 1M até um pH

próximo a 8. A suspensão do corante e o fotocatalisador foram mantidos no escuro por 60 min até que o fenômeno de adsorção cessasse e a concentração do corante em solução se tornasse constante. Depois do tempo no escuro a lâmpada fluorescente foi acesa e a solução irradiada por 360 min, período no qual a concentração do corante foi acompanhada por espectrofotometria em intervalos periódicos até que o estado estacionário fosse atingido. Analogamente ao caso anterior, as amostras AM-1 e AM-2, bem como o material de referência P-25 (Degussa) foram testados com o intuito de comparação.

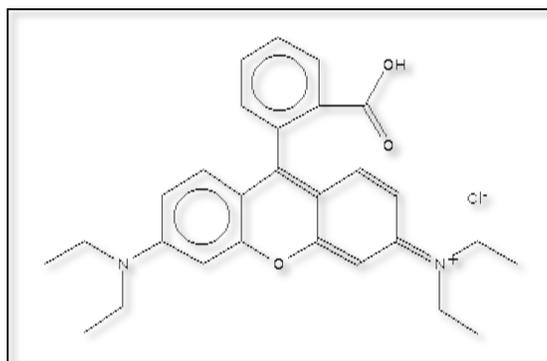


Figura 4.2- Estrutura molecular da Rodamina B [48]

A atividade fotocatalítica foi determinada com o logaritmo neperiano da fotodegradação da molécula Rodamina B usando a eq (4.2):

$$FD = -Ln \frac{C}{C_0} \quad (4.2)$$

Onde C é a concentração do corante Rodamina B após um determinado tempo, C<sub>0</sub> a concentração inicial do corante Rodamina e FD é a fotodegradação. A equação é aplicada para a determinação da atividade fotocatalítica de descolorização da molécula Rodamina B com os fotocatalisadores AM-1, AM-2 e P-25. A taxa de degradação (k) da molécula de Rodamina B é determina mediante a equação da reta do gráfico de fotodegradação eq (4.3):

$$Y = kX + b \quad (4.3)$$

Onde Y é  $-Ln(C/C_0)$ , k é a taxa de degradação (min<sup>-1</sup>), X é o tempo em minutos e b é o intercepto da reta.

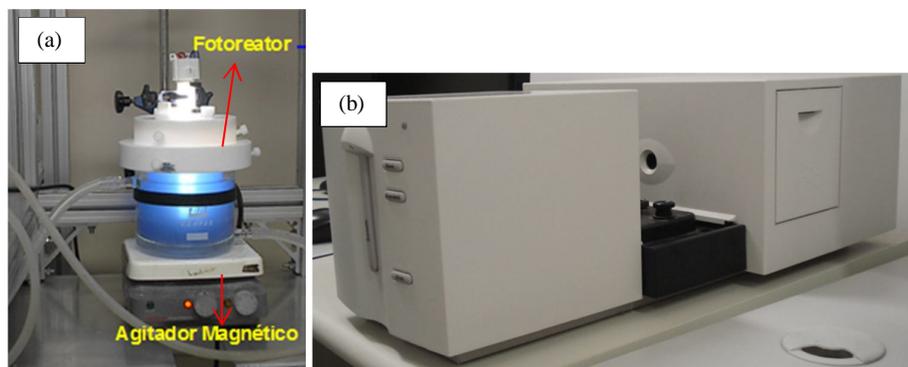


Figura 4.3- (a) sistema de fotodegradação para corantes em fase líquida equipado com lâmpada fluorescente e sistema de circulação de água; (B) espectrofotômetro UV-Vis.

#### 4.4.

#### Imobilização de $\text{TiO}_2$ como revestimento em substrato de vidro

Para a formação dos filmes pelas técnicas de imersão e impregnação com os fotocatalisadores das amostras AM-1, AM-2 e o P-25, não foi possível obter uma imobilização do nanopó AM-2, minimamente aderente. Deste modo só foi possível à formação dos filmes com a amostra AM-1 e o P-25.

##### 4.4.1. Revestimentos por imersão

Esta técnica consiste em mergulhar perpendicularmente as lâminas de vidro de soda cal, marca Bioslide para microscópios, em uma suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  como ilustrado na Figura 2.4.

O processo de formação dos revestimentos foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foi preparada a suspensão com 1% m/v em pó de  $\text{TiO}_2$  (nanopó AM-1) em 150 mL de água que foi submetida a dispersão mecânica com ajuda do dispersor Ultra Turrax, modelo T25, operando com velocidade de rotação do motor de  $9000 \text{ min}^{-1}$  por 1h. O pH da suspensão foi ajustado à 3, de modo a ficar afastado do ponto isoelétrico e assim favorecer dispersão das partículas. À suspensão anterior foi adicionado o álcool polivinílico (PVA) como agente espessante a uma concentração 2,5% m/v e a mesma foi levada para a chapa de aquecimento com agitação magnética a uma temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Na segunda etapa as lâminas de vidro de soda-cal, com dimensões 25,4 x 76,2 mm foram tratadas com uma solução de HF/água de 1:1 por 1 h e

posteriormente lavadas com a solução 0.1 M de NaOH. Um dos lados das lâminas quimicamente tratadas com HF/H<sub>2</sub>O foi coberto com fita adesiva e em seguida estas foram imersas uma única vez, na suspensão de TiO<sub>2</sub>/PVA/água durante 15 seg. As lâminas foram retiradas mantendo a direção vertical, drenadas e secas a temperatura ambiente durante 1 h. Finalmente, as lâminas revestidas e secas foram levadas ao forno a uma temperatura de 550 °C por 3 h. Este procedimento foi repetido para o material de comparação P-25 (Degussa).

#### **4.4.2. Revestimentos por impregnação**

Esta técnica permite a formação de revestimentos pela impregnação de lâminas de vidro com suspensões de TiO<sub>2</sub>. Os revestimentos foram feitos partindo da suspensão de TiO<sub>2</sub> (amostras AM-1) a uma concentração de 1% m/v em 150 mL usando etanol como solvente. A suspensão é dispersa com ajuda do dispersor Ultra Turrax, operando na mesmas condições acima descritas. Os revestimentos são feitos em lâminas de vidro de soda-cal previamente tratadas com uma solução de 1:1 de HF/água.

As lâminas tratadas são posicionadas de forma horizontal e impregnadas com a suspensão de TiO<sub>2</sub> em etanol com ajuda de uma pipeta. Após impregnação as lâminas são secas a temperatura ambiente por 1 h e finalmente, tratadas no forno a 550 °C por 3 h. Este procedimento foi repetido para o fotocatalisador comercial de referência P-25 (Degussa).

#### **4.5. Caracterização do TiO<sub>2</sub> imobilizado nos revestimentos**

##### **4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)**

A homogeneidade e morfologia do material de TiO<sub>2</sub> imobilizado na superfície do vidro de soda-cal foram examinadas em imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) marca JEOL, modelo JSM 6701F, operando no modo de elétrons secundários e com uma voltagem de aceleração de 1 KV. Para isso foram cortadas lâminas de vidro com dimensões de 1x1 cm e revestidas pelas técnicas de imersão e de impregnação.

Cada lâmina de vidro contendo o revestimento foi recoberta com uma camada de ouro.

As imagens de MEV-FEG para a amostra AM-1 e Degussa P-25 foram feitas empregando uma distancia de trabalho de 2,7mm, 2,8 mm e 3,0 mm.

#### **4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A morfologia do anátasio nanométrico de  $\text{TiO}_2$  imobilizado para a formação dos revestimentos foi conferida por MET. Para tal, o material depositado foi raspado da superfície das lâminas de vidro (25.4 x 76.2 mm) com auxílio de uma espátula. O pó retirado do revestimento foi disperso em álcool isopropílico durante 45 minutos e 2 gotas desta suspensão foram depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com um revestimento furado de carbono. As imagens forem obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL 2010, equipado com uma câmara CCD da Gatan e um voltagem de aceleração de 200 KeV.

#### **4.5.3. Difração de raios-X (DRX)**

O  $\text{TiO}_2$  anátasio depositado como revestimento sobre o suporte de vidro foi analisado por DRX. Para isso os revestimentos, obtidos por impregnação e imersão, foram feitos em lamínulas de vidro soda-cal de dimensões 24 x 24 mm que foram coladas com fita dupla-face sobre o porta amostras do difratômetro da Bruker, modelo D8 ADVANCE operando nas seguintes condições: radiação  $\text{CuK}\alpha$  com varredura em  $2\theta$  na faixa de 20 a 70° a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 5s.

#### **4.5.4. Transparência do revestimento**

Com o intuito de avaliar a transparência ótica dos revestimentos feitos pelas técnicas de impregnação e imersão foram tomados espectros de transmitância com ajuda do espectrofotômetro UV-Vis marca Agilent 8453. Para isso os revestimentos foram feitos em lâminas de vidro soda-cal com dimensões de 25.4 x 76.2 mm. A lâmina era posicionada perpendicularmente ao caminho do feixe de

luz UV-Vis e os espectros foram adquiridos varrendo-se o comprimento de onda de 200 a 1100 nm, tomando-se uma lâmina de vidro tratada apenas com HF/água como referência para traçar a linha base.

#### 4.5.5. Ângulo de contato

Para avaliar hidrofiliicidade do nanomaterial depositado nas superfícies de vidro pelas técnicas de impregnação e imersão foi preciso determinar o ângulo de contato. Para isso foi usado um medidor de ângulo de contato dinâmico da DataPhysics, modelo OCA-15 plus, acoplado com uma câmara CCD. Uma gotícula de água foi depositada na superfície do revestimento, após de 30 segundos uma foto foi tirada e o ângulo de contato medido com ajuda do software SCA20. Foram tomadas duas medições do ângulo de contato do lado esquerdo (pontos A e B) e duas do lado direito (pontos C e D) sobre o revestimento suportado no vidro soda-cal e sobre a lâmina de vidro sem revestimento. Na figura 4.5 são detalhadas as zonas nas quais foram feitas as medições de ângulo de contato sobre os revestimentos.



Figura 4.4- Imagem do revestimento feito por imersão com o nanopó AM-1 sobre uma lâmina de vidro tratada com HF.

#### **4.5.6. Testes de aderência**

##### **4.5.6.1. Teste de aderência por UV-Vis**

Para a determinação do grau de aderência do revestimento sobre o suporte de vidro soda-cal foi usada primeiramente uma técnica qualitativa.

Esta técnica consiste na determinação da aderência mediante o aumento da absorção no espectro UV-Vis na faixa de 200 e 1100 nm de comprimento de onda, devido as partículas de  $\text{TiO}_2$  que se despreendem dos revestimentos em água, ficando em suspensão [28]. Para tal teste pequenas lâminas de vidro em dimensões de 1 x 1 cm revestidas pelas técnicas de impregnação e imersão de  $\text{TiO}_2$  (Amostras AM-1 e P-25 (Degussa)) são depositadas em 3 mL de água Milli-Q. A absorção é medida com ajuda de um espectrofotômetro da Agilent 8453 em intervalos de tempo de 30 minutos, iniciando com o espectro de absorção da água pura. Os resultados foram plotados em função do tempo de permanência das lâminas em água.

##### **4.5.6.2. Teste de aderência pelo método da fita de acordo com a norma ASTM D3359–09**

Outra técnica utilizada, esta mais quantitativa que a primeira, para a determinação da aderência dos mesmos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  foi baseada na norma da ASTM D3359–09 (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test) [49]. Usando-se um estilete foram desenhadas faixas paralelas com 1 mm de separação e 20 mm de comprimento formando uma grade na superfície dos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  AM-1 e P-25 (Degussa) aderidos pelos métodos de impregnação e imersão sobre a lâmina de vidro soda-cal com dimensões de 24 x 24mm. Uma vez desenhada a grade foi colada a fita adesiva definida pela norma marca Elcometer 99, distribuída pela empresa Panambra Zwick, sobre a superfície do revestimento e posteriormente arrancada. Com ajuda do Microscópio da luz visível, modelo Axio Imager M2m da ZEISS, foram obtidas as imagens do revestimento depois de retirada da fita. Fazendo uso do programa Fiji ImageJ as imagens foram processada e o percentual de área removida quantificado. Em função da

quantidade de material que foi arrancado com a fita se determinou o grau do revestimento conforme mostrado na Tabela 4.1.

#### **4.6.**

#### **Atividade fotocatalítica dos revestimentos deTiO<sub>2</sub>**

##### **4.6.1.**

##### **Fotodegradação do gás NO**

O teste de fotodegradação para o gás NO aplicado aos revestimentos obtidos pelos métodos de impregnação e imersão das amostras AM-1 e Degussa P-25, foi semelhante ao empregado para determinar a atividade fotocatalítica de NO com o catalisador em pó de TiO<sub>2</sub> como descrito na seção 4.4.1. A diferença reside na forma em que o fotocatalisador foi acondicionado no fotorreator tubular de sílica fundida com quantidades muito inferiores do fotocatalisador com relação às amostras em pó. Neste caso, foram usadas, como suporte, pérolas de vidro de soda cal com diâmetro de 0,1mm, previamente tratadas e pesadas, que foram revestidas pelo método de impregnação e imersão dos pós das amostras AM-1 e P-25 (Degussa) e tratadas termicamente a 550°C por 3 horas. Depois de revestidas foram novamente pesadas e descontado o peso inicial das pérolas sem revestimento de forma a se conhecer a massa efetiva de TiO<sub>2</sub> no leito fotocatalítico. Finalmente, o fotorreator foi preenchido com as pérolas revestidas e o teste de fotodegradação foi realizado.

##### **4.6.2.**

##### **Fotodegradação do corante rodamina B**

Para o teste de fotodegradação do corante Rodamina B foram utilizados os revestimentos obtidos por impregnação e imersão das amostras AM-1 e P-25 (Degussa) em lâminas de vidro com dimensões de 25,4 x 76,2 mm que foram pesadas e posteriormente revestidas e pesadas de novo sendo descontado o peso inicial das lâminas sem revestimento. Seguidamente as lâminas foram imersas em placas de Petri preenchidas com uma solução de corante Rodamina B de 1,878 x 10<sup>-5</sup> M. Para determinar o peso do fotocatalisador na forma de revestimento, foram pesadas as lâminas de vidro tratadas com HF antes e depois da formação dos revestimentos.

As placas de Petri contendo a solução de corante e lamina revestida foram mantidas no escuro por 60 min, tempo suficiente para que o processo de adsorção do corante se completasse e a absorbância da solução ficasse constante. Depois do tempo no escuro a lâmpada UV é ligada e a solução é irradiada por 360 min. A descolorização do corante Rodamina B é acompanhado através da seguinte banda de absorção  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$  relacionada ao grupo cromóforo correspondente à cor do corante. A degradação do corante rodamina B foi acompanhada ao longo deste tempo pelas medidas de absorbância da solução realizadas no mesmo espectrofotômetro e condições descritos na seção 4.3.2.

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.

<i>Classificação dos resultados do teste de aderência</i>		
<i>Classificação</i>	<i>Porcentagem de área removida</i>	<i>Desenho da grade sobre os revestimentos após de arrancada a fita adesiva</i>
<b>5B</b>	0%	
<b>4B</b>	<i>Menor que 5%</i>	
<b>3B</b>	5 – 15%	
<b>2B</b>	15 – 35%	
<b>1B</b>	35 – 65%	
<b>0B</b>	<i>Maior que 65%</i>	