5 Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do precursor anátasio KA-100

O produto KA-100, usado como precursor para a síntese dos TTNTs, foi caracterizado por difração de raios X, de acordo com o difratograma apresentado na Figura 5.1. Podemos observar a linha de difração localizada em $2\theta=25,35^{\circ}$, correspondente à fase anátasio, além da presença de rutilo num pico fraco de difração em $2\theta=27,49^{\circ}$. O difratograma é identificado como predominantemente referente ao anatásio com porcentagem de 98,4%. O tamanho médio de cristalito do anatásio no precursor KA-100 foi calculado (item 4.2.1.) em 97 nm e para o rutilo 135 nm.

A área específica determinada experimentalmente foi de 3,9 m²/g. A partir deste dado, é possível estimar teoricamente o diâmetro de partícula associado mediante a seguinte equação, supondo a morfologia esférica:

$$D = \frac{6000}{\rho s}$$

Onde ρ é a densidade do anatásio (3,924 g/cm³), *s* é a área especifica em m²/g e *D* é o tamanho médio de partícula (em nm). O valor calculado de 392 nm é maior que o tamanho médio de cristalito estimado por DRX (97 nm), lembrando que este último é influenciado por imperfeições na rede cristalina (contornos de grão de baixo ângulo) e tende a ser menor que o tamanho médio dos cristais obtido a partir das medidas da área de superfície .

A morfologia dos cristais de anatásio no precursor KA-100 foi examinada por MET conforme as micrografias apresentadas na Figura 5.2. É possível identificar a morfologia granular dos cristais com diâmetros variando predominantemente entre 100 e 200 nm.



Figura 5.1- Difratograma do precursor anatásio KA-100.



Figura 5.2- imagem de MET do precursor TiO₂ anatásio KA-100.

A análise de TG do precursor de KA-100 foi realizada considerando o fato que o anatásio KA-100 é comercialmente usado na indústria de tinturas, cerâmicas, borrachas, plásticos e pigmento branco. Na Figura 5.3 é apresentada a curva de perda de massa em porcentagem versus temperatura, além da sua derivada. Foi determinada uma perda de massa total de apenas 0,18% até 900°C, valor que se encontra dentro da especificação de perda por ignição reportada pelo fabricante (máx. 0,3%). Ademais, a perda é concentrada em baixa temperatura (< 100°C) sugerindo evaporação de alguma água fisissorvida. Os dados de TG não indicam a presença de aditivos orgânicos.



Figura 5.3- Curva termogravimétrica e sua derivada, em função da temperatura, do precursor de partida anatásio KA-100.

O resultado da análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X (FRX) é mostrado na Tabela 5.1. Os dados obtidos corroboram a composição do material KA-100 conforme descrito na ficha do fabricante (TiO₂ mín 98%). A detecção de pentóxido de fósforo por FRX é prevista pelo fabricante (0-2%) e poderia indicar a presença de algum tipo de aditivo a base de fosfato e potássio como dispersante em função de sua principal aplicação como pigmento.

Tabela 5.1- Analise de fluorescência de Raios-X do material precursor KA-100.

Titânia KA-100			
Óxidos	(%)		
TiO ₂	98,52		
Nb ₂ O ₅	0,34		
P_2O_5	0,34		
K ₂ O	0,30		

5.2. Caracterização dos TTNTs

No processo de síntese alcalina hidrotérmica foram obtidos TTNTs cuja conversão total foi verificada por DRX e a morfologia conferida por MET, após a lavagem ácida. Desta forma foi confirmada a formação dos TTNTs para as condições de síntese empregadas. Nas figuras 5.4 e 5.5 são apresentadas as micrografias de MET do produto da síntese (TTNTs) e seu difratograma de raios-X.

Da mesma forma foi determinada a área superficial dos TTNTs da síntese da primeira batelada ou primer lote obtendo-se o valor de 283 m^2/g , dado correspondente ao reportado na literatura [9,14].



Figura 5.4- imagens de MET dos TTNTs produto da síntese alcalina hidrotérmica.



Figura 5.5- Difratograma da amostra de TTNTs.

5.3. Caracterização do pó de TiO₂ tratado termicamente

5.3.1. Caracterização macroscópica dos produtos (AM-1 e AM-2) obtidos por meio de tratamento térmico dos TTNTs.

Através do processo de calcinação dos TTNTs foram obtidos produtos em diferentes condições de tratamento térmico, denominados de produtos AM-1 e AM-2. A amostra AM-1 foi tratada termicamente a 550°C em atmosfera de ar por 45 minutos e caracterizou-se, macroscopicamente, por ser um pó de cor branca (Figura 5.6 (a)). Por outro lado, o pó AM-2, tratado termicamente a 550°C em vácuo por 45 minutos, exibiu uma cor cinza, conforme mostrado na Figura 5.6 (b).





Figura 5.6- (a) Produto AM-1 de cor branca, tratado em ar; (b) Produto AM-2 de cor cinza, tratado em vácuo.

A diferença de coloração entre as amostras AM-1 e AM-2 pode ser explicada com base nas diferentes condições de tratamento térmico aplicado às duas parcelas de TTNTs. A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram os mesmos, porém a atmosfera foi variada de ar em AM-1 para vácuo no caso da AM-2. Comumente, a cor dos produtos de calcinação obtidos por meio da calcinação dos TTNTs em atmosfera de ar é branca, correspondendo normalmente à forma cristalina de anatásio cuja banda proibida é de 3,2 eV, portanto mais alta do que as energias referentes à luz visível, além de apresentar um alto índice de refração.

No caso do tratamento térmico dos TTNTs em vácuo, o surgimento da cor cinza pode ter ocorrido em função da redução parcial do TiO₂, fenômeno este associado com a remoção de oxigênio da rede cristalina e à formação da fase não-

estequiométrica TiO_{2-x} [17]. Em estudos já realizados foi encontrada a mudança da cor em produtos tratados termicamente em vácuo e a tonalidade cinza escuro foi interpretada como deficiência parcial de oxigênio [50].

5.3.2. Difração de raios X (XRD)

Nas Figuras 5.7 e 5.8 são apresentados os perfis de difração de raios X das amostras AM-1 e AM-2. Os difratogramas foram comparados com os dados reportados no banco de dados Powder Diffraction Files (PDF) para o anatásio (PDF: 89-4921) e rutilo (PDF: 89-4920).

Em ambos os casos pode se observar a linha de difração principal de maior intensidade do anatásio na posição 2θ = 25,35° correspondente à família de planos {101} assim como os outros picos característicos do anatásio com menor intensidade. Apenas na amostra AM-1, tratada termicamente em atmosfera de ar, se observou uma linha de difração fraca do rutilo na posição 2θ =27,49° correspondente a família de planos {110} que pode-se atribuir ao rutilo remanescente do precursor de partida. O tamanho médio do cristalito de anatásio nas amostras AM-1 e AM-2 foi de 26,5 nm e 11 nm, respectivamente. Estes resultados indicam que através da rota proposta neste trabalho partindo-se de um precursor de baixo custo, houve a formação de um anatásio nanoestruturado, com os domínios de difração coerentes na faixa nanométrica.



Figura 5.7- Difratograma da amostra AM-1.



Figura 5.8- Difratograma da amostra AM-2.

5.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias das amostras AM-1 e AM-2 caracterizadas por MET são apresentadas na figura 5.9. Nas micrografias se observa uma transformação completa dos TTNTs para nanobastões de anatásio. Na amostra AM-2, além dos planos cristalográficos (101) com distância de 3,5 Å em cristais de anatásio, observou-se planos cristalográficos com as distâncias interplanares de 5,7 Å como detalhado na micrografia da figura 5.9d. As análises de MET das amostras AM-1 e AM-2 permitiram corroborar as dimensões nanométricas dos cristais de anatásio na faixa parecida com o tamanho médio de cristalito obtido por DRX, porém não foi possível discriminar as duas amostras quanto à dimensão e morfologia no exame visual das imagens de MET.

Relatos na literatura já evidenciaram transformação completa para anatásio dos TTNTs quando tratados termicamente em atmosfera de ar a 550°C como no caso da síntese do nanopó AM-1 [9, 10, 12]. A morfologia na forma de nanobastões exibida pelo anatásio, tanto na AM-1 quanto na AM-2, é considerada uma consequência da morfologia das fases precedentes ao anatásio ao longo da sequência das transformações de fase que inicia com a estrututura lamelar de trititanato dos TTNTs [10]. Além disso, é relevante para este estudo ressaltar que a morfologia de nanobastões não coincide com a morfologia de equilíbrio do anatásio que é de bi-pirâmide truncada [10, 14]. Riss et al [17] realizaram um estudo da estabilidade dos TTNTs quando são tratados termicamente a temperaturas entre 25°C e 597°C em vácuo (10⁻⁵ mbar) e demonstraram que os TTNTs a partir de 397°C passam por alterações morfológicas significativas induzidas pelo tratamento térmico em vácuo. Para a temperatura próxima de 600°C identificaram a transformação para anatásio semelhantemente ao que foi observado para a amostra AM-2 [17].



Figura 5.9- Micrografias de MET das amostras (a- b) AM-1 e (c-d) AM-2.

5.3.4. Medidas da área superficial específica (BET)

Os valores obtidos das áreas superficiais das amostras sintetizadas, do padrão de comparação P-25 e do precursor KA-100 são detalhados na Tabela 5.2.

Em comparação com os TTNTs protonizados, as amostras AM-1 e AM-2 de anatásio nanométrico apresentam uma menor área específica Este fenômeno de

redução da área de superfície ocorre quando os TTNTs protonizados são transformados para anatásio e está relacionado à alteração morfológica de nanotubos para nanobastões (a morfologia do anatásio nos nanopós AM-1 e AM-2) [9, 10, 14].

Com relação ao padrão de comparação P-25 (Degussa) e ao precursor KA-100 os nanopós AM-1 e AM-2 se caracterizam pela maior área superficial, em função da relação inversa com seus tamanhos de cristalitos. A diferença de área entre as amostras AM-1 e AM-2 estão coerentes com as respectivas medidas de tamanho de cristalito estimadas por DRX (item 5.3.2).

Amostra	Área superficial específica [m²/g]
TTNTs protonizados	283
P-25 (Degussa)	50
Precursor KA-100	3,9
AM-1	75
AM-2	108

Tabela 5.2- Área específica das amostras estudadas.

5.3.5. Medição do potencial zeta

O potencial zeta é uma função do tipo e da quantidade de carga presente na superfície das partículas suspensas numa solução [51].

Das medidas de potencial zeta plotadas na Figura 5.10 foram determinados os pontos isoelétricos (PIE) das amostras AM-1 e AM-2 como sendo 6,83 e 6,13, respectivamente. Estes valores estão próximos aos citados na literatura [52] para o anatásio (ponto isoelétrico 6).



Figura 5.10- Potencial zeta das amostras AM-1 e AM-2 em função do pH da suspensão aquosa dos nanopós.

5.3.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Com o intuito de estudar a possível presença da espécie Ti^{3+} devido a formação do óxido não-estequiométrico TiO_{2-x} quando as amostras de TTNTs são tratadas termicamente em vácuo, as análises por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas. Para efeito de comparação as medidas foram realizadas nos dois nanopós, AM-1 e AM-2 (vide Figuras 5.11 e 5.12).

Os espectros de XPS para inspeção (*Survay*) dos nanopós AM-1 e AM-2, Figura 5.11a e 5.12a, exibem os elementos presentes na superfície das amostras. No caso da amostra AM-1 foi detectada a presença de Fe em pouca quantidade, podendo ser um contaminante, enquanto este elemento não foi detectado para a amostra AM-2. Por outro lado, nas Figuras 5.11b e 5.12b são apresentados os espectros XPS na região de Ti 2p das amostras AM-1 e AM-2. As energias de ligação elétron-núcleo do dubleto de Ti⁴⁺, $2p_{3/2}$ 458,85 eV , Ti $2p_{1/2}$ 464,51 eV para amostra AM-1 e Ti $2p_{3/2}$ 459,01 eV , Ti $2p_{1/2}$ 464,67 eV para amostra AM-2, são praticamente idênticas. Estes valores estão de acordo com os estudos anteriores referentes ao TiO₂, onde foram observados apenas os estados de valência Ti⁺⁴ [47, 53, 54].

Os espectros obtidos não evidenciaram a presença da espécie Ti^{+3} na amostra AM-2 (Figura 5.13a,b), sendo os picos dos estados $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ simétricos, observando-se um bom ajuste do perfil total ao realizar este

procedimento com apenas dois picos na faixa de energias entre 455 e 470 eV, referentes apenas aos estados 2p do Ti⁴⁺.



Figura 5.11- Espetros de XPS do TiO₂ da amostra AM-1: (a) Survey da amostra AM-1, (b) a região do estado Ti 2p da amostra AM-1.



Figura 5.12- Espetros de XPS do TiO₂ da amostra AM-2: (a) Survey da amostra AM-2, (b) região do estado Ti 2p da amostra AM-2.

5.3.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Das análises de RPE para as amostras AM-1 e AM-2 detalhadas na figura 5.13 são obtidos dois espectros que correspondem à análise dos fotocatalisadores no escuro (linha preta) e aos mesmos irradiados com luz UV (linha vermelha). As amostras foram irradiadas com luz UV com o intuito de detectar as espécies iônicas formadas durante processo de fotocatálise (vide seção 2.2) sobre a superfície dos semicondutores de AM-1 e AM-2.

Na amostra AM-1, no escuro, foi identificada a espécie O⁻ (vide figura 5.13a) relacionada com os estados localizados dos buracos capturados pelos

Resultados e Discussão

ânions de oxigênio no semicondutor de TiO₂ [26]. Por outro lado, o fotocatalisador AM-1 irradiado com luz UV apresentou a formação da espécie O₂⁻ atribuída, provavelmente, à interação dos elétrons livres da BC (produzidos durante a ativação fotocatalítica do semicondutor de TiO₂) com as moléculas de O₂ adsorvidas sobre a superfície do fotocatalisador. Além disso, não foi detectada a presença da espécie O⁻ quando o nanomaterial de AM-1 é exposto à irradiação por UV, sugerindo a interação das espécies O⁻ (buracos) com as moléculas de H₂O ou OH⁻ adsorvidas sobre a superfície do semicondutor para a formação dos radicais OH envolvidos no processo de fotodegradação [25].

Na amostra AM-2 analisada no escuro e, em seguida, sob luz UV somente foram identificadas espécies O⁻. Este fenômeno pode indicar a ausência de moléculas de O₂ adsorvidas sobre a superfície do nanomaterial calcinado a vácuo que capturariam os elétrons deslocalizados na BC para a formação das espécies O₂⁻. Além disso, não foi detectada a espécie paramagnética Ti³⁺, corroborando o resultado de XPS para esta amostra, porém contrastando com os resultados de Berger et al [19] que detectaram Ti³⁺ em anatásio calcinado sob condições mais severas de tratamento a vácuo a 677°C e 10⁻⁵ torr (vide Fig. 2.2).



Figura 5.13- Espetros de EPR das amostras (a) AM-1 e (b) AM-2, obtidos no escuro e após a irradiação com a luz UVA.

5.3.8. Teste de sedimentação

Em processos tais como a fotodegradação de corantes e a formação de revestimentos é relevante a dispersão dos sólidos de TiO₂ em suspensão. No caso da fabricação de revestimentos é importante a fixação homogênea das partículas nos suportes. Por esta razão as nanopartículas de TiO₂ em suspensão têm que permanecer dispersas por longos períodos de tempo. Além disso, para a fotodegradação de poluentes líquidos em solução quando o fotocatalisador de TiO₂ é usado na forma de pó é importante que suas partículas permaneçam dispersas para garantir um contato maior da superfície das nanopartículas de TiO₂ com as moléculas de corantes durante o processo de fotodegradação.

Com o intuito de estudar a dispersão dos nanopós AM-1 e AM-2 na solução aquosa com o corante Rodamina B foram realizados os testes de sedimentação. Os resultados das amostras AM-1 e AM-2 com o pH ajustado em 8 e o precursor KA-100 com o pH natural de 8, são apresentados na Figura 5.14, enquanto os resultados com pH próximo ao ponto isoelétrico são ilustrados na Figura 5.15.

Dos resultados com o pH ajustado acima do ponto isoelétrico (vide Figura 5.14) é notável a boa dispersão dos fotocatalisadores AM-1 e AM-2 na solução, sendo a sedimentação imperceptível. Por outro lado, quando o pH é ajustado no ponto isoelétrico (vide Figura 5.15) a amostra AM-1 sedimenta rapidamente, enquanto a sedimentação da AM-2 é observável, porém mais lenta, podendo se inferir que sua dispersão é melhor. No entanto, o precursor KA-100 continuava sem apresentar sinais de sedimentação ao longo das 24 horas de teste, o que pode ser efeito de um possível agente dispersante (vide item 5.1) o qual provavelmente foi dissolvido na síntese hidrotérmica alcalina do TTNT e removido por lavagem.



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.



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.

5.4. Atividade fotocatalítica do anatásio nanométrico

5.4.1. Fotodegradação do gás NO

Na Figura 5.17 é apresentado o gráfico de degradação do gás inorgânico NO vs o tempo (120 min). Para o nanopó de AM-1 que exibiu a melhor atividade fotocatalítica com relação ao padrão de comparação P-25, ao longo de 120 minutos do teste não foi registrada sua desativação. Enquanto isso, a amostra AM-2 que registrou atividade fotocatalítica superior do que o padrão de comparação P-25, mas menor do que a amostra AM-1 registrou o início de desativação após 40 minutos de teste.

Os gráficos de fotodegradação nas Figuras 5.18 e 5.19 ilustram a repetibilidade dos testes conduzidos sobre as amostras AM-1 e AM-2. Dos testes de fotodegradação realizados com a amostra AM-1 em tempos superiores de 120 minutos, foi verificada sua desativação entre 225 e 275 minutos.

A eficiência fotocatalítica do TiO₂ está relacionada, entre vários outros, com os seguintes parâmetros: fase cristalina, morfologia de superfície, área superficial especifica e tratamento térmico [4]. As amostras AM-1 e AM-2 em forma de nanobastões de anatásio, obtidas através da transformação no estado sólido dos TTNTs tratados termicamente a 550°C exibiram uma área superficial específica maior do que a do padrão de comparação da Degussa P-25. Uma área superficial

específica maior permite melhor adsorção do contaminante gasoso na superfície do fotocatalisador contribuindo para aumento na eficiência fotocatalítica [10].



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.



Figura 5.17- Gráfico da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com os nanopós AM-1 produzidos a partir dos lotes 1 e 7.

Em trabalho anterior no Laboratório de Fotocatálise, de Abreu et al [10] obtiveram um TiO_2 anatásio, denominado A5, através de rota de síntese similar a da amostra AM-1, porém partindo de outro TiO_2 comercial Tiona AT da Millenium (área de 7m2/g). Ambas as amostras, AM-1 e A5, apresentaram

propriedades semelhantes de: tamanho médio de cristalito, área superficial, fase cristalina e propriedades fotocatalíticas elevadas (vide Figura 5.20).



Figura 5.18- Gráfico da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com o nanopó AM-2 do lote 1.

De Abreu et al [10] identificaram por MET de alta resolução que a superfície mais estendida da amostra A5 consiste provavelmente de facetas (001) de alta energia. A maximização das facetas (001) nos nanobastões de anatásio poderia ser uma explicação razoável para a maior atividade fotocatalítica deste material em comparação ao padrão P-25, devido a que é conhecido que facetas cristalográficas de alta energia são mais reativas quimicamente. O mesmo tipo de investigação por MET foi aplicada à amostra AM-1 tendo-se concluído que a elevada atividade fotocatalítica deste material também pode ser atribuída em grande parte às facetas de alta energia (001) predominantes nesta morfologia [10].



Figura 5.19- Gráfica da fotodegradação fotocatalítica do gás inorgânico NO com o nanopó AM-1 e A5 (millenium).

5.4.2. Fotodegradação do corante Rodamina B

A fotodegradação do grupo cromóforo correspondente à cor do corante da Rodamina B originada pela ligação dos anéis aromáticos com o grupo azo, foi acompanhada pela diminuição da intensidade de absorção no espectro visível a 554 nm na presença das amostras em pó AM-1, AM-2 e do padrão de comparação P-25 (Degussa), conforme mostrado na Figura 5.21. As taxas de descoloração da solução de Rodamina B relativas aos diferentes fotocatalisadores são apresentadas na Tabela 5.3.

A similaridade das taxas de fotodegradação da amostra AM-1 e da referência P-25 (tabela 5.3) indicam que a área específica não é um fator preponderante neste caso e que os fenômenos relativos à adsorção do substrato não são determinantes na cinética fotocatalítica, talvez porque a adsorção do corante à superfície do catalisador seja facilitada na interface sólido-líquido. O mesmo pode não ter ocorrido na interface sólido-gás no caso do teste com fluxo de NO.

Por outro lado, a maior atividade fotocatalítica do anatásio AM-1 em relação ao AM-2 foi confirmada no teste de descoloração de Rodamina B. É possível que as diferenças encontradas entre os espectros de RPE destas amostras indicando menor afinidade da superfície da amostra AM-2 para adsorver moléculas de O_2 explique seu menor desempenho catalítico.



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.

Tabela 5.3- Taxas de descoloração (K) da solução de Rodamina B (absorbância a 554 nm).

Amostra	K (min ⁻¹)
P-25 (Degussa)	0,00163
AM-1	0,00117
AM-2	0,00006

5.5.

Imobilização de TiO₂ pela geração de revestimentos em substratos de vidro

Na Figura 5.22 são apresentadas as imagens dos revestimentos feitos pelas técnicas de imersão e impregnação com as amostras AM-1 e P-25 (Degussa). Alguns dos fatores que podem influenciar as propriedades dos revestimentos com TiO₂ (AM-1 ou P-25) são:

- o tipo de solvente empregado na solução de revestimento,
- a dispersão das nanopartículas de TiO2 em solução,
- a quantidade de material depositado,
- a técnica de deposição aplicada,
- o numero de imobilizações sobre o suporte e
- a temperatura de calcinação dos revestimentos.

O tipo de solvente, álcool ou água, usado nas soluções para a formação dos revestimentos, vai afetar a evaporação e a secagem sendo estas facilitadas no caso do uso de etanol. Quando o nanopó de TiO₂ é submetido ao processo de dispersão mecânica o pó é desaglomerado resultando na dispersão das nanopartículas de TiO₂ em todo o volume do líquido, inibindo a precipitação das mesmas e aumentando a quantidade de material depositado no suporte. O aumento no número de imobilizações do material sobre o suporte de vidro e na quantidade do pó aplicado assegura um total recobrimento da superfície de vidro, mas também gera uma diminuição na porosidade do revestimento, afetando negativamente as propriedades ópticas e fotocatalíticas do material. Por outro lado, o efeito da temperatura está relacionado às transformações de fase do TiO₂ imobilizado. Neste caso seria possível a formação da fase rutilo em temperaturas superiores a 700 °C, dado que a presença desta forma de TiO₂ poderia ser o responsável pelo decréscimo das propriedades fotocatalíticas [28].

Da imagem dos revestimentos por impregnação e imersão detalhados na figura 5.22 fica claro o efeito da técnica empregada na formação dos filmes. Visualmente os revestimentos preparadas pela técnica de impregnação são menos transparentes com relação aos revestimentos por imersão, fato relacionado à quantidade de material depositado em cada tipo de revestimento. Além disso, também é possível perceber uma maior transparência dos revestimentos por impregnação e imersão de AM-1 com relação ao revestimento feito com P-25.



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.

5.6. Caraterização do TiO₂ imobilizado nos revestimentos

5.6.1.

Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)

As micrografias de MEV do topo dos revestimentos obtidos pelas técnicas de imersão e impregnação são expostas nas Figuras 5.23 e 5.24.

A homogeneidade e morfologia dos filmes feitos pelas técnicas de revestimento por imersão e impregnação variam de um método para outro. No caso da técnica por imersão, Figura 5.23, é notável a produção de poros no revestimento. Os revestimentos porosos foram diferenciados da superfície do vidro mediante a imagem 5.23b que exibe a fronteira entre o revestimento de TiO_2 e o vidro. Por outro lado, a superfície dos revestimentos com o P-25 apresentou aglomeração de partículas, além da formação de poros, como detalhado na figura 5.23f. A aglomeração de material identificado nos revestimentos com P-25 não é compartilhada pela amostra AM-1.

Por sua vez, a morfologia dos revestimentos feitos pela técnica de impregnação com as amostras P-25 e AM-1 se mostrou mais densa e compacta na superfície com a presença de partículas alongadas e aglomeração do material, como mostrado nas micrografias da Figura 5.24.

O uso de aditivos poliméricos no processo de revestimento das superfícies com TiO₂ promove o aumento da rugosidade devido a formação de poros nos revestimentos. Na literatura [45] é evidenciado que a adição de PVA ou PEG na solução dos revestimentos possui a capacidade de formar poros quando a matriz polimérica é destruída durante o tratamento térmico. Além disso, esta modificação da superfície dos revestimentos gera um incremento na eficiência fotocatalítica determinada pela maior acessibilidade do contaminante ao fotocatalisador através dos poros formados pela saída do material polimérico. Por outro lado, a aglomeração do material ou a formação de revestimentos compactos na superfície compromete as propriedades ópticas dos revestimentos, gerando filmes menos transparentes [55].



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.



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.

5.6.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na figura 5.25 são apresentadas as micrografias de MET do pó produto da imobilização das amostras AM-1 e P-25 nos suportes de vidro pela técnica de imersão. As análises de MET confirmaram que as partículas continuam na escala nanométrica e que não se observou crescimento adicional, porém sua morfologia já está bastante modificada.



Figura 5.24- Imagens de MET dos revestimentos pela técnica de imersão das amostras (a - b) AM-1 e (c - d) P-25.

Na figura 5.26 são mosttadas as micrografias de MET do material AM-1 e Degussa P-25 imobilizado no suporte de vidro pela técnica de impregnação. Neste caso também foi confirmado que as partículas continuam na escala nanométrica.

Com base nos resultados das micrografias de MET (Figuras 5.25 e 5.26) se observa uma mudança na morfologia, em ambos os casos, dos nanocristais de

anatásio imobilizados na forma de revestimentos com relação ao material em pó. Esta mudança está relacionada com a variação da forma de nanobastões (vide Figura 5.10 a e b), adotada pela amostra AM-1, para uma morfologia semelhante à de bi-pirâmide truncada observada nos revestimentos (vide figuras 5.25 e 5.26).

Este fenômeno da evolução na morfologia do anatásio é dado pela redução da energia superficial para privilegiar as facetas cristalográficas com baixa energia superficial [10]. Da estrutura do anatásio o plano (101) é o plano cristalográfico mais estável com uma energia (γ) de 0,44 Jm⁻² com relação aos outros planos (100) e (001) com energias de superfície de 0,53 Jm⁻² e 0,90 J m⁻² [56]. Consequentemente, o formato de equilíbrio do anatásio é a bi-piramide truncada composta predominantemente (~94%) de oito facetas {101} e duas facetas {001}, como observado para a amostra em pó dos revestimentos pelas técnicas de impregnação e imersão [10].



Figura 5.25- Imagens de MET dos revestimentos pela técnica de impregnação das amostras (a – b) AM-1 e (c – d)P-25.

5.6.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras de TiO₂ depositadas sobre o suporte de vidro pelas técnicas de impregnação e imersão são mostrados na Figura 5.27. A detecção por raios-x das fases cristalinas presentes no material depositado nos revestimentos feitos pela técnica de imersão tornou-se difícil devido a pouca quantidade do material imobilizado no suporte de vidro. Porém, foi possível identificar o pico de difração principal do anatásio, com baixa intensidade para a amostra AM-1 e P-25 nos revestimentos obtidos por imersão. Observou-se também a coexistência do padrão de difração das fases cristalinas anatásio-rutilo da amostra P-25.

Por outro lado, para os revestimentos feitos através da técnica por impregnação, os padrões de difração característicos das fases cristalinas do material TiO_2 nas amostras AM-1 e Degussa P-25, encontram-se com uma definição melhor, sugerindo uma camada bastante mais espessa do revestimento alcançada por esta técnica em comparação aos revestimentos obtidos por imersão.



Figura 5.26- Difratogramas dos revestimentos suportados em vidro pelas técnicas de imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.

5.6.4. Ultravioleta visível (UV-Vis)

Uma lâmina de vidro de soda-cal tratada com uma solução de HF foi tomada como linha base (*background*) no espectro UV-Vis com o intuito de subtrair o efeito de dispersão da luz incidente sobre a superfície de vidro, gerada pelo aumento da rugosidade após o tratamento químico. Na figura 5.28 é detalhado o espectro UV-Vis de transmitância das lâminas de vidro de soda-cal com e sem tratamento químico. Dos resultados fica claro uma elevada diminuição na transmitância quando as lâminas de vidro são tratadas com HF.



Figura 5.27- Espectros UV-Vis das laminas de vidro tratada com HF e sem tratamento.

Os espectros UV-Vis dos revestimentos das amostras AM-1 e P-25 são apresentados na Figura 5.29. É possível inferir que os espectros UV-Vis de transmitância dos revestimentos foram afetados pela rugosidade do substrato como detalhado na figura 5.29. O incremento na rugosidade gerou uma superfície não uniforme afetando a passagem da luz em direção ao detector pelo aumento da luz dispersa [57].

Por outro lado foi possível determinar uma transmitância superior dos revestimentos feitos por imersão com relação aos revestimentos feitos por impregnação. Além disso, os revestimentos com a amostra AM-1 em ambas as técnicas apresentaram maior transmitância com relação aos revestimentos com P-25. Os resultados da medição da transparência mediante a técnica de UV-Vis estão de acordo com o exame visual dos revestimentos na figura 5.22.



Figura 5.28- Espectros UV-Vis dos revestimentos por imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.

5.6.5. Ângulo de contato

Na tabela 5.4 são reportados os valores dos ângulos de contato da lâmina de vidro, tratada com HF sem revestimento e as lâminas de vidro revestidas com as amostras AM-1 e P-25 pelas técnicas de impregnação e imersão. Para os revestimentos foram reportados ângulos de contato muito baixos ou iguais à zero, enquanto para as lâminas de vidro tratadas apenas com HF foram reportados ângulos de contato maiores. Levando em consideração que as medições não foram realizadas em presença de luz UV, as propriedades de molhamento dos revestimentos para as amostras AM-1 e da P-25 mostraram-se promissora como superfícies super-hidrofílicas.

Posição	Vidro tratado com HF	Imersão Degussa P-25	Imersão AM-1	Impregnação Degussa P-25	Impregnação AM-1
Α	27,7°	2,2°	0°	0°	0°
В	15,8°	0°	4,9°	0°	0°
С	18,5°	0°	0°	3,2°	0°
D	21,4°	0°	0°	0°	1,1°

Tabela 5.4- Dados de ângulo de contato para os revestimentos por imersão e impregnação das amostras AM-1 e P-25.

A super-hidrofilicidade devido à porosidade elevada já é um fenômeno conhecido. Por exemplo, a degradação do polímero durante o tratamento térmico gera a formação de filmes altamente porosos como superfícies rugosas. Deste modo é possível alcançar super-hidrofilicidade pela introdução de poros dentro de filmes hidrofílicos [43, 45]. Wang et al., [45] realizaram o estudo da modificação morfológica da superfície de revestimentos com TiO₂/SiO₂ suportados em lâminas de vidro pela introdução de poros para o aumento da hidrofilicidade mediante a utilização do polímero polietilenoglicol (PEG 2000). Os autores reportaram a diminuição do ângulo de contato dos revestimentos, pois as superfícies rugosas do material hidrofílico aumentam ainda mais sua molhabilidade [45].

5.6.6. Teste de aderência

5.6.6.1. Teste de aderência por UV-Vis

Os resultados da aderência são detalhados na Figura 5.30 e 5.31. Esta técnica permitiu determinar de forma qualitativa a aderência dos revestimentos, mediante o material desprendido dos mesmos feitos pelas técnicas de imersão e impregnação a partir dos nanopós de AM-1 e P-25 quando são submergidos em água [28]. O aumento do material em suspenção gera um incremento na absorbância no espectro UV-Vis permitindo assem determinar qual revestimento é mas aderente.



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.

Ao comparar os espectros UV-Vis das amostras revestidas por imersão dos nanopós AM-1 e P-25 é observado um incremento na absorbância para os revestimentos com o material P-25. O fato atribuído ao aumento das partículas de TiO_2 em suspenção desprendidas dos revestimentos. Contudo, os revestimentos com a amostra AM-1 exibiram melhor aderência que os revestimentos com o padrão de comparação Degussa P-25.



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.

Nos revestimentos aplicados por impregnação das amostras AM-1 e P-25 (Degussa), foi observado um comportamento similar ao descrito para os revestimentos por imersão. Neste caso também se identificou um aumento na absorbância nos revestimentos com P-25, indicando um aumento de partículas em suspenção maior com relação ao revestimento realizada com AM-1. Mediante esta técnica foi possível avaliar a adesão do material AM-1 e P-25 de forma qualitativa. No entanto, a informação obtida precisa ser corroborada por uma técnica mais quantitativa.

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

As micrografias da superfície dos revestimentos após a aplicação do teste de aderência e as imagens após o processamento digital para quantificação das regiões retiradas são apresentadas nas figuras 5.32 e 5.33.



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.

Os revestimentos por imersão das amostras AM-1 e P-25 foram classificados conforme a norma ASTM D3359–09 como 5B, o grau mais alto na escala desta norma, com a área afetada de 0%. As bordas dos cortes estão completamente alisadas e o revestimento dos quadrinhos na rede não é arrancado.

Por outro lado o revestimento por impregnação com o nanopó AM-1 exibiu um total de 12,5% da área afetada e foi classificados como 3B conforme a norma ASTM D3359–09. Neste caso as pequenas porções do revestimento, principalmente, ao longe das bordas e intersecções dos cortes foram arrancadas. Para o revestimento por impregnação com o P-25 foi determinada uma área afetada de 21 % obtendo a classificação de 2B. Neste revestimento porções mais amplas ao longo das bordas e das intersecções do revestimento foram arrancadas.



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.

Quando a fita adesiva é colada e então retirada de sobre os revestimentos suportados na lâmina de vidro, duas forças estão envolvidas, tração e compressão. A remoção do revestimento ocorre quando a força trativa é gerada sobre a interface revestimento/substrato. A retirada do revestimento do substrato vai depender da eficiência do suporte na adesão do material e da força de ligação entre o revestimento e o substrato (ou força coesiva do substrato).

Uma limitação do teste de aderência pela aplicação de fita adesiva é a baixa sensibilidade, sendo deste modo aplicado somente aos revestimentos com baixa adesão. Outro fator que vai influenciar a exatidão e a receptibilidade dos dados é a habilidade do operador levando em consideração que esta técnica requer um mínimo de materiais especializados (uma fita), mas, que certamente é especificado (a norma permite o uso de apenas um tipo de fita) [49].

5.7. Teste de Fotodegradação dos revestimentos

5.7.1. Fotodegradação do gás NO

As quantidades de material imobilizado para cada revestimento sobre as micropérolas de vidro com os fotocatalisadores AM-1 e P-25 são especificadas na tabela 5.5 e os resultados para a degradação do gás inorgânico NO são detalhados no gráfico de porcentagem de degradação vs tempo na figura 5.34.

Tabela 5.5- massa aproximada em miligramas dos nanopós AM-1 e P-25 imobilizados nas microperolas de vidro.

	Peso aproximado	
Amostra	(mg)	
Impregnação AM-1	3	
Impregnação P-25	4	
Imersão AM-1	0,9	
Imersão P-25	3	



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.

Não foi possível ter um controle da quantidade de material depositado sobre as perolas de vidro. Por tal motivo os revestimentos apresentaram pesos diferentes (Tabela 5.4). Contudo, tentou-se comparar a atividade fotocatalítica do material AM-1 com o padrão P-25, imobilizados nas microperolas de vidro pelas técnicas de imersão e impregnação. Para os revestimentos feitos por impregnação de AM-1 e P-25 foram registrados pesos próximos de material imobilizado. Neste caso a amostra AM-1 apresentou melhor atividade fotocatalítica na degradação de NO com relação ao padrão de comparação P-25. Corroborando o ranking observado entre os respectivos nanopós. Por outro lado, não foi possível comparar a degradação das amostras feitas por imersão em consequência das diferenças significativas na quantidade do material imobilizado.