

## Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos à base de $\text{TiO}_2$ nanométricos pelo método de revestimento por imersão

### *Development of photocatalytic coatings from $\text{TiO}_2$ -based nanomaterials through dip-coated method*

Nidia Margarita Habran Esteban<sup>1</sup>

Melissa Santos Ferreira<sup>2</sup>

Juliana Bento Viol<sup>3</sup>

Édisson Morgado Jr<sup>4</sup>

Fernando Rizzo<sup>5</sup>

Bojan A. Marinkovic<sup>5,6</sup>

Artigo  
Original

Original  
Paper

#### Palavras-chave:

Revestimentos

Revestimento por  
imersão

Fotocatálise

Nanomateriais

$\text{TiO}_2$

Novos materiais.

#### Resumo:

O artigo descreve o estágio inicial do desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos à base de  $\text{TiO}_2$  nanométricos utilizando o processo de revestimento por imersão. Os resultados alcançados demonstram que é possível formar revestimentos aderentes, homogêneos e transparentes no espectro visível, mantendo os desempenhos fotocatalíticos dos pós precursores.

#### Abstract:

The article brings some initial results on development of photocatalytic coatings consisted from  $\text{TiO}_2$  based nanopowders and prepared through dip-coating method. It is demonstrated that the as-prepared films are highly adherent, homogeneous and optically transparent in visible spectra. Also, it is important to emphasize that these coatings maintain photocatalytic properties of the precursor nanopowders.

#### Key words:

Coatings

dip-coating

Photocatalysis

Nanomaterials

$\text{TiO}_2$

<sup>1</sup> Aluna de Mestrado do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da PUC-Rio

<sup>2</sup> Bolsista da PIBITI e Aluna de graduação do curso de Engenharia Ambiental da PUC-Rio

<sup>3</sup> Química do Laboratório de Fotocatálise do DEMa da PUC-Rio.

<sup>4</sup> Consultor Sênior do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello, Petrobras

<sup>5</sup> Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da PUC-Rio

<sup>6</sup> Professor do Programa de Pós-graduação em Materiais da UNIFOA, Volta Redonda

## 1. Introdução

A remediação ambiental visando o abatimento (degradação) de poluentes líquidos e gasosos é essencial tanto para a sustentabilidade de diversos ramos industriais quanto para o aumento da qualidade de vida, principalmente em grandes cidades, através da redução de poluição exterior (outdoor) e interior (indoor). As indústrias têxtil e petroquímica estão entre as que mais contribuem para a poluição das águas e do ar, respectivamente. É sabido, por exemplo, que em torno de 15% dos corantes do tipo azo reativos são perdidos na forma de efluentes durante o tingimento [1]. Uma peculiaridade do Brasil na questão da poluição ambiental é vinculada ao seu petróleo de maior densidade por conter uma maior concentração de aromáticos e com maior percentual de nitrogenados, o que leva a uma maior liberação de NOx nas refinarias, junto com outros gases ácidos como SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub>. Atualmente são 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 [2].

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 [3].

Os métodos alternativos de abatimento de substâncias tóxicas são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), divididos em dois grupos: (foto)catálise homogênea e heterogênea. Os dois tipos dos POAs são baseados na formação do agente oxidante, o radical ·OH, com alto poder de degradação por meio da oxidação de um vasto número de compostos orgânicos e inorgânicos. O processo Fenton é o processo catalítico homogêneo que consiste numa solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons Fe<sup>2+</sup>, onde os íons de Fe<sup>2+</sup> catalisam a decomposição de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a formação do radical ·OH. No processo foto-Fenton, a formação dos radicais ·OH ocorre por meio da degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> através da irradiação ultra-violeta (UV), caracterizando este como um processo fotocatalítico homogêneo. Por outro lado, a fotocatalise heterogênea, sugerida pela primeira vez em 1977 para o abatimento de cianetos [4], é baseada na formação dos radicais ·OH através da interação entre os buracos eletrônicos, formados 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 as moléculas de H<sub>2</sub>O presentes na superfície dos semicondutores cerâmicos. Deste modo, a fotocatalise heterogênea é favorecida pelo aumento da área específica dos semicondutores quando estes são sintetizados em dimensões nanométricas. Além disso, é conhecido que as dimensões nanométricas de semicondutores resultam no aumento da energia da banda proibida e, conseqüentemente, do potencial de oxidação da BV.

Entre os semicondutores comumente pesquisados, o TiO<sub>2</sub> na forma de anatásio tem sido o mais investigado devido ao seu superior desempenho fotocatalítico perante a outros semicondutores [5]. Recentemente foram sintetizados, pela primeira vez, através de um processo alcalino hidrotérmico [6] nanotubos de titanatos (Na<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> x nH<sub>2</sub>O) com estrutura cristalina em camadas possuindo altas áreas superficiais (~ 250-350 m<sup>2</sup>/g) [7] e a energia da banda proibida de 3,3 eV [8]. Desta forma, este novo material se tornou um candidato natural para ser empregado em fotocatalise heterogênea. Além disso, o mercado dos nanopós de TiO<sub>2</sub> está começando a receber novos produtos desenvolvidos com o intuito de melhorar as propriedades consideradas essenciais para a otimização do desempenho de fotodegradação [9].

Os semicondutores destinados ao processo de fotocatalise heterogênea podem atuar na forma de pós ou imobilizados, na forma de revestimentos fotocatalíticos. A forma de revestimentos é a mais desejável, pois não apresenta o problema de separação de nanopartículas após a finalização do processo de fotodegradação [10].

Neste trabalho apresentamos o início do processo de desenvolvimento de revestimentos (filmes) pelo método de imersão (dip-coating) a partir de três diferentes pós nano-

métricos de  $\text{TiO}_2$  avaliando seu desempenho fotocatalítico para o abatimento do corante modelo Alaranjado de Metileno, um corante aniônico do tipo azo reativo. Os três nanopós utilizados para o desenvolvimento dos revestimentos foram: A) nanopó comercial de  $\text{TiO}_2$  proveniente de uma empresa Europeia [9]; B) nanopó de titanato nanoestruturado produzido em nosso Laboratório da PUC-Rio a partir de um precursor de pigmento branco; C) P-25 da Evonik (ex-Degussa), um nanopó à base de anatásio e rutilo, reconhecido como o padrão internacional para fotocatalise heterogênea. Desta forma, os revestimentos aplicados foram denominados, A, B e C, respectivamente.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparação de revestimentos e caracterização por Microscopia Eletrônica dos precursores nanométricos e dos revestimentos

Diferentes vertentes do processo de revestimento por imersão são conhecidas na literatura quando se trata da deposição de filmes à base de  $\text{TiO}_2$  [11,12].

Os nanopós A e C utilizados para o desenvolvimento de recobrimentos, potencialmente fotocatalíticos, já foram previamente caracterizados [9,13], enquanto a morfologia do B foi caracterizada no decorrer deste trabalho por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Um Microscópio Eletrônico de Transmissão, modelo JEOL 2010, equipado com uma câmera CCD da Gatan, operando numa voltagem de 200kV foi empregado para a aquisição de imagens no modo de campo claro. As amostras para o MET foram dispersas por ultrassom na forma de pó numa suspensão de álcool isopropílico. Depois de 0,5 h de dispersão 1-2 gotas forma pingadas em cima de uma grade de Cu, recoberta de um filme furado de carbono.

Em nosso trabalho utilizamos sempre 1% em peso de sólido (os nanopós à base de  $\text{TiO}_2$ ) suspenso em água destilada sendo essa suspensão agitada no ultrassom por 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, a esta

suspensão foi adicionado álcool polivinílico (PVA) em quantidade de 2,5% em peso e o pH ajustado para 3 com adição de ácido clorídrico (HCl). Esta suspensão ficou sendo agitada a temperatura de 80°C durante várias horas e logo em seguida colocada a temperatura ambiente sem agitação até uma viscosidade considerada adequada para o revestimento ter sido alcançada. Após esta viscosidade ser alcançada um suporte na forma de uma lâmina de vidro de sílica-cal-soda ou de tubo de ensaio foi lentamente imerso nesta suspensão e logo em seguida retirada sob o ângulo de 90°. A imersão foi realizada apenas uma única vez. Em seguida a lâmina revestida foi tratada a 650°C por 30 min no intuito de retirar PVA.

Alguns revestimentos obtidos através deste procedimento, suportados em cima de lâminas de vidro comerciais, foram caracterizados num Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo (MEV), modelo JEOL 6510LV, no intuito de verificar a homogeneidade do revestimento. A amostra examinada foi recoberta por uma camada de Au. Os elétrons secundários foram utilizados para a análise.

### 2.2. Desempenho fotocatalítico

Para testar o desempenho fotocatalítico dos revestimentos o corante aniônico do tipo *azo reativo*, Alaranjado de Metileno, foi escolhido por representar o grupo de corantes *azo reativo*, uns dos mais utilizados na indústria têxtil.

O sistema de medição de desempenho fotocatalítico consistia em uma caixa metálica fechada, três lâmpadas UV de 8 watts cada e um tubo de ensaio revestido de filme de  $\text{TiO}_2$  a qual foi adicionada uma solução aquosa de alaranjado de metileno de concentração 0,002g/L, Figura 1. O pH da solução não foi ajustado. Antes de medir o desempenho fotocatalítico, esta solução foi submetida a um teste de adsorção no escuro durante 24h, no intuito de se alcançar o equilíbrio de adsorção. Após as 24h no escuro as lâmpadas UV foram acesas e uma alíquota da solução foi retirada de tempos em tempos e medida no espectrofotômetro UV-Vis da Agilent 8453 no intuito de acompanhar o abatimento do corante. Todas as alíquotas foram submetidas ao processo de separação por meio de filtração.

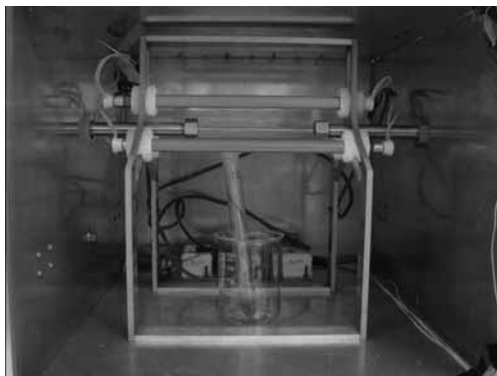


Figura 1. O sistema de medição de desempenho fotocatalítico em revestimentos para o abatimento de corantes.

### 3. Resultados e Discussão

A análise por MET do nanopó B, Figura 2b, revelou que este é constituído por nanotubos diferentemente dos nanopós A e C que consistem de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  figuras 2a e 2c.

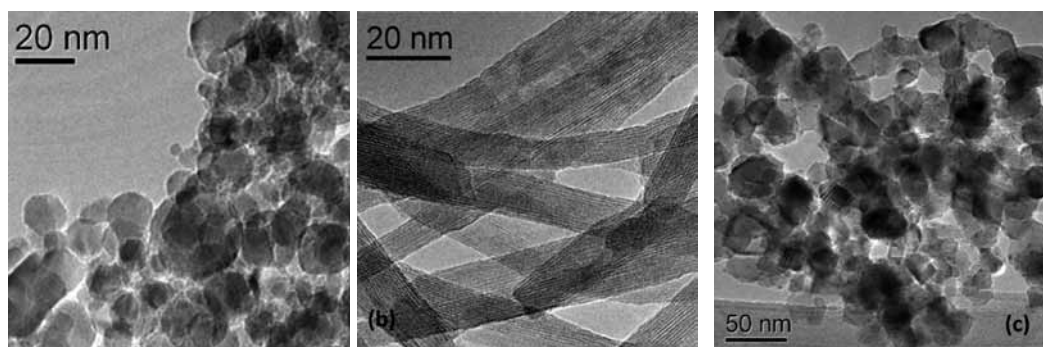


Figura 2. Imagens de TEM de alta resolução dos precursores (a) A. (b) precursor B, mostrando a predominância de nanotubos neste precursor (c) precursor C.

Independentemente da morfologia das partículas destes nanopós, os três formaram revestimentos aderentes, transparentes e homogêneos. A Figura 3 traz uma foto do tubo de ensaio totalmente revestido por um filme de  $\text{TiO}_2$ , formado a partir do nanopó A, no intuito de ilustrar

o nível de transparência dos revestimentos semicondutores sobre o vidro. Portanto, verifica-se, de forma qualitativa, a alta transparência deste revestimento o que é uma das propriedades desejadas para estes revestimentos quando se trata de suportes com transparência ótica.



Figura 3. Um tubo de ensaio totalmente revestido por um filme de  $\text{TiO}_2$  ilustrando uma alta transparência ótica no espectro visível deste revestimento.

A homogeneidade destes revestimentos se mostrou alta conforme ilustrado na Figura 4 obtida por MEV com emissão de campo. A imagem mostra a baixa porosidade do filme e as partículas manométricas conforme avaliado previamente para o nanopó precursor por difração de raios X[9]. Desta forma pode ser concluído que o processo de aplicação do revestimen-

to, descrito previamente, não afeta o tamanho de cristalitos provenientes do pó precursor. No intuito de verificar rapidamente a aderência dos revestimentos, os mesmos foram submetidos aos processos reetidos de lavagem, com um detergente comercial, auxiliado pelo trabalho mecânico. Após este procedimento verificou-se que o filme continuava aderente.

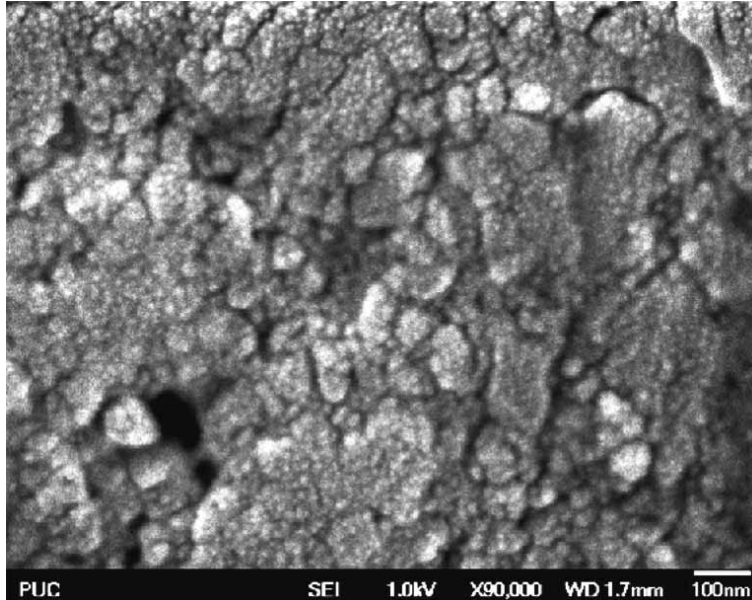


Figura 4. Imagem do revestimento à base de  $\text{TiO}_2$  obtida por MEV de emissão de campo, ilustrando a alta homogeneidade deste revestimento.

A medição do desempenho fotocatalítico dos três revestimentos, Figura 5, mostrou o comportamento esperado para os revestimentos formados a partir dos três precursores [9]. O precursor A já havia se mostrado deficiente para o abatimento do Alaranjado de Metileno [9], enquanto as propriedades fotocatalíticas de um nanopó muito semelhante ao precursor B foram avaliadas [14] mostrando-se deficientes também.

O bom desempenho do revestimento proveniente do precursor C estava de acordo com o bom desempenho do seu precursor, P-25 um padrão fotocatalítico reconhecido internacionalmente.

A principal conclusão dos testes fotocatalíticos, no entanto, é que o procedimento desenvolvido para a formação de revestimentos não altera o desempenho original dos nanopós usados como os precursores.

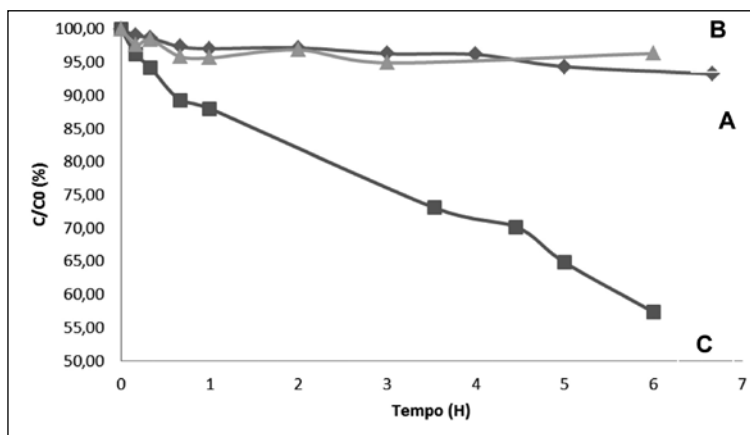


Figura 5. Fotodegradação o Alaranjado do Metileno.

#### 4. Conclusão

Um processo de revestimento por imersão está sendo desenvolvido para a formação de revestimentos fotocatalíticos à base de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$ . Os revestimentos aplicados demonstram alta transparência, boa aderência e homogeneidade.

O desempenho fotocatalítico dos revestimentos desenvolvidos a partir de diferentes precursores não é influenciado pelo processo de aplicação de revestimento, sendo verificado que os filmes mantêm o desempenho fotocatalítico dos precursores na forma de pó.

## 5. Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com os recursos da Petrobras através da Rede de Catálise por meio do projeto “Degradação fotocatalítica de gases poluentes do processo de FCC e desenvolvimento de fotocatalisadores para este fim”.

## 6. Referências

1. Park, H; Choi W. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 159, p. 241-247, 2003.
2. Renjie, C; Chen, C; Jianguo, T; Junshan, C; Weimin, S; Xiaohui, X; Cheng, J; Wenjuan, M; Chunxue, Y; Bingheng, C; Yonghao, G; Haidong, K. Ambient air pollution and hospital admission in Shanghai, China. Journal of Hazardous Materials, v.181, p 234-240, 2010.
3. Marco, S; Peres, J. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Journal Dyes and Pigments, v. 71, p. 236-244, 2006.
4. Frank, SN; Bard, AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, Journal of Physical Chemistry, v. 81, p. 1484-1488, 1977.
5. Fujishima A.; Rao TN; Tryk DA, Titanium dioxide photocatalysis Journal of Photochemistry and Photobiology, v.1, p 1-21, 2000.
6. Kasuga, T; Hiramatsu, M; Hoson, A; Sekino, T; Niihara, K, Formation of titanium oxide nanotube, Langmuir, v. 14, p. 3160- 3163, 1998.
7. Morgado, E; Abreu, MAS; Moure, GT; Marinkovic, BA; Jardim, PM; Araujo, AS, Characterization of Nanostructured Titanates Obtained by Alkali Treatment of TiO<sub>2</sub>-Anatases with Distinct Crystal Sizes, Chemistry of Materials, v. 19, p 665-676, 2007.
8. Morgado, E; Jardim, P; Marinkovic, B; Rizzo, F; Abreu, M; Zotin, J; Araujo, A, Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO(2)-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials, Nanotechnology, v. 18, N 495710, 2007.
9. Fortes M; Silveira, R; Sá, T; Fredholm Y; Viol J; Marinkovic B, Caracterização e avaliação comparativa do desempenho fotocatalítico dos novos nanopós comerciais de TiO<sub>2</sub>C, Cadernos Unifoa, v. 6, p. 27-32, 2011.
10. Mourão H; Mendonça V; Malagutti A; Ribeiro C, Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de sínteses de fotocatalisadores em escala manométrica, Quim. Nova, v. 32, p 2181-2190 2009.
11. Negishi, N; Takeuchi, K, Preparation of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 22, p. 23-31, 2001.
12. Tian, ZRR; Voigt, JA; Liu, J; McKenzie, B; Xu, HF, Large oriented arrays and continuous films of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes, Journal Of The American Chemical Society, v. 125, p 12384-12385, 2003.
13. Ohno, T; Sarukawa, K; Tokieda K, Matsumura M, Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, Journal of Catalysis, v. 203, p. 82-86 2001.
14. Abreu M; Morgado E; Jardim P; Marinkovic B; The effect of anatase crystal morphology on the photocatalytic conversion of NO by TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials, Central European Journal of Chemistry, v. 10(4), p. 1183-1198, 2012.

---

### Endereço para Correspondência:

Bojan A. Marinkovic - [bojan@puc-rio.br](mailto:bojan@puc-rio.br)  
 Professor do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da PUC-Rio