

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO₂
DEPOSITADOS EM CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

JESSICA DA ROCHA SILVA
Engenheira Civil Empresarial

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE FILMES DE TiO₂
DEPOSITADOS EM CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

JESSICA DA ROCHA SILVA
Engenheira Civil Empresarial

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre – RS

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Dr. Jânio Venturini Jr.

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

Abril de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, aos meus pais pelo apoio financeiro e emocional não só durante o mestrado, mas também durante toda vida. Agradeço também ao Douglas pelo auxílio para a elaboração desse trabalho e pelo incentivo, ao professor Bergmann pelos conhecimentos, orientações e acolhimento, à professora Annelise pelo apoio essencial na realização dos ensaios e pelos conhecimentos transmitidos, aos meus colegas do LACER pela disponibilidade de oferecer ajuda e pela companhia. Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro para realização desse trabalho (Código de Financiamento 001).

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos. “

Isaac Newton

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	3
2.1.	Objetivo Geral	3
2.2.	Objetivos Específicos.....	3
3.	Revisão de Literatura	4
3.1.	Processos Oxidativos Avançados	4
3.2.	Fotocatálise Heterogênea	5
3.3.	Semicondutores	6
3.4.	Dióxido de Titânio	7
3.5.	Atividade Fotocatalítica do TiO ₂	8
3.6.	Corantes Orgânicos	11
3.7.	Processos de Deposição de Filmes de TiO ₂	12
3.7.1.	Pulverização	12
3.8.	Propriedade Hidrofílica do TiO ₂	12
3.9.	Revestimentos com propriedades fotocatalíticas utilizados na Construção Civil.....	13
3.9.1.	Produtos Fotocatalíticos Comerciais	14
4.	Metodologia	17
4.1.	Preparação do Substrato	17
4.2.	Preparação da Suspensão.....	17
4.3.	Deposição do Filme de TiO ₂	18
4.4.	Fotodegradação	19
4.5.	Métodos de Caracterização	21
4.5.1.	Espectroscopia Uv-Vis	21
4.5.2.	Ângulo de Contato.....	22

4.5.3. DRX.....	22
4.5.4. Espectroscopia Raman	22
4.5.5. Microscopia Ótica.....	23
4.5.6. MEV.....	23
5. Resultados e Discussão	24
5.1. Ângulo de Contato	24
5.2. Cristalinidade	26
5.3. Identificação das Fases	27
5.4. Morfologia dos Filmes	28
5.5. Microestrutura	28
5.6. Fotodegradação.....	32
6. Conclusão	42
Referências Bibliográficas	43
ANEXO A – Linearização Amostras D30, D60, D120 e D180	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Levantamento do número de publicações de acordo com as palavras-chaves relacionadas ao trabalho.....	2
Figura 2 - Resumo esquemático do processo fotocatalítico. Adaptado de (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).....	10
Figura 3- Estrutura química do corante alaranjado de metila (CADORIN, 2009).	11
Figura 4 - Usos comerciais do TiO ₂ . Adaptado de (BERNARDES, 2016).	14
Figura 5 - Telha Acti Roof®(TEGOLA CANADESE, 2013).	15
Figura 6- Igreja Jubileu, Roma, Itália (ITALCEMENTI, 2016).	16
Figura 7 - Preparação amostras, delimitação da área a ser pulverizada.	17
Figura 8 – Esquema da deposição do filmes de TiO ₂	18
Figura 9 – Sistema montado para o ensaio de fotodegradação.	20
Figura 10 - Amostras do corante retiradas ao longo do ensaio.	20
Figura 11 - Espectro eletromagnético (PIRES, 2010).	21
Figura 12 - Porta Amostras e princípio de funcionamento da espectroscopia UV-Vis. Adaptado de (PIRES, 2010).	22
Figura 13 - Ângulo de contato entre água e superfície cerâmica.....	24
Figura 14 - Ângulo de contato entre água adicionada de PEG e superfície cerâmica.....	24
Figura 15 - Ângulo de contato entre água e a superfície do filme de TiO ₂	25
Figura 16 - Difratoograma P25 e P25 tratado à 500°C.	26
Figura 17 – Espectro Raman P25 e P25 tratado à 500°C.	27
Figura 18 - Aumento ótico de 100 vezes para as amostras D15, D30, D60, D120, D180.	28
Figura 19 – Imagem por MEV da amostra D15. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.....	29
Figura 20 – Imagem por MEV da amostra D30. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.....	30
Figura 21 - Imagem por MEV da amostra D60. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.....	30
Figura 22 - Imagem por MEV da amostra D120. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.....	31

Figura 23 - Imagem por MEV da amostra D180. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.....	31
Figura 24 - Imagem por MEV da amostra D60, aumento de 100000 x.....	32
Figura 25 – Degradação do corante alaranjado de metila durante a fotólise direta.....	33
Figura 26 – Concentração relativa do corante ao longo do tempo sob exposição à radiação UV.....	33
Figura 27 – Degradação do corante alaranjado de metila durante o teste no escuro.....	34
Figura 28 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D15.....	35
Figura 29- Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D30.....	35
Figura 30 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D60.....	36
Figura 31 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D120.....	36
Figura 32 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D180.....	37
Figura 33 - Relação de degradação C/C_0 das amostras de todos os tempos de deposição.....	38
Figura 34 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D15.....	38
Figura 35 - Porcentagem de degradação apresentada pelas amostras de todos os tempos de deposição.....	39
Figura 36 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D30.....	49
Figura 37 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D60.....	49
Figura 38 – Linearização da degradação C/C_0 da amostra D120.....	50
Figura 39 – Linearização da degradação C/C_0 da amostra D180.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Divisão dos processos oxidativos avançados (SOUZA, 2010).	4
Tabela 2 - Tempos de deposição dos filmes.	18
Tabela 3 - Nomenclatura das Amostras.....	19
Tabela 4 - Velocidades aparente das reações de fotodegradação.....	39
Tabela 5 - Comparação resultados obtidos com outros trabalhos.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

UV - Ultravioleta

POA – Processos Oxidativos Avançados

OH[•]- Radical Hidroxila

E_f – Energia de Fermi

NO_x – Número de Oxidação

PEG – Polietileno Glicol

DRX – Difração de raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RESUMO

A fotocatalise heterogênea tem a capacidade de degradar diversos contaminantes orgânicos presentes nas superfícies, através de um processo onde os produtos finais obtidos são geralmente substâncias inertes. O semicondutor dióxido de titânio é um dos mais utilizados fotocatalisadores e tem a possibilidade de ser aplicado em cerâmicas de revestimento tanto para usos externos quanto para usos internos. Nesse trabalho foram depositados filmes de dióxidos de titânio sobre cerâmica de revestimentos através da técnica de deposição por *spray*. Tempos distintos de deposição dos filmes foram utilizados. A eficiência fotocatalítica desses filmes foi obtida através do monitoramento da degradação do corante alaranjado de metila na concentração de 2 ppm quando o conjunto estava sob irradiação de luz UV. Além disso, os filmes foram caracterizados quanto às fases cristalinas presentes e à morfologia apresentada. O filme que demonstrou maior capacidade de degradação apresentou uma degradação de mais de 95% do corante. Com isso, essa técnica pode ser utilizada como uma alternativa para a produção de cerâmicas de revestimento com propriedades fotocatalíticas para aplicações autolimpantes.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis has the ability to degrade several organic contaminants present on surfaces through a process where the final products obtained are generally inert substances. Titanium dioxide semiconductor is one of the most used photocatalysts and has the possibility of being applied in ceramic coating for both external and internal uses. In this work, titanium dioxide films were deposited on ceramic tiles through the spray deposition technique. Different times of films deposition were used. The photocatalytic efficiency of these films was evaluated by monitoring the degradation of the methyl orange dye solution at the concentration of 2 ppm when the set was under UV light irradiation. In addition, the films were characterized in terms of the crystalline phases present and the morphology presented. The film that showed the highest degradability showed a degradation of more than 95% of the dye. Thus, this technique can be used as an alternative in the manufacture of ceramic coating with photocatalytic properties for self-cleaning applications.

1. INTRODUÇÃO

As edificações estão expostas a diversos agentes poluentes que afetam os revestimentos cerâmicos aplicados em fachadas ou internamente. Esses agentes podem ser provenientes de poluição que é lançada à atmosfera através dos processos industriais e pela queima de combustíveis fósseis. Além desses, agentes biológicos também são responsáveis pela redução da integridade e aparência dos revestimentos cerâmicos. Visando reduzir os efeitos danosos destes agentes nas cerâmicas de revestimento são estudadas e aplicadas camadas com óxidos semicondutores, como o dióxido de titânio e o óxido de zinco, em filmes que são depositados sobre esses revestimentos e que possuem atividade fotocatalítica. Esses semicondutores presentes nos filmes são ativados através da incidência de luz, e na presença de água e de oxigênio promovem reações de oxidação e de redução que são capazes de degradar os contaminantes que aderem à superfície dos revestimentos.

Atualmente, os estudos realizados tanto com a aplicação de filmes de TiO_2 quanto com filmes de ZnO apresentam resultados relevantes e indicam a eficiência desses métodos para o desenvolvimento de cerâmicas de revestimento com propriedades autolimpantes.

De acordo com a base de dados do *Science Direct*, a Figura 1 relaciona as palavras-chaves desse trabalho com a quantidade de publicações realizadas sobre cada tema nos últimos 10 anos. Observando os dados, é possível perceber que todos os temas analisados apresentam um aumento de publicações ao longo dos anos, com destaque para a quantidade de publicações relacionadas a superfícies autolimpantes.

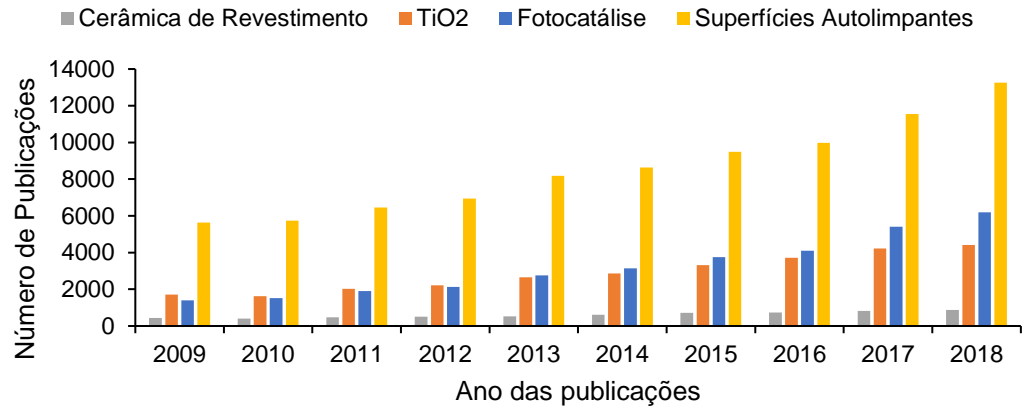


Figura 1 - Levantamento do número de publicações de acordo com as palavras-chaves relacionadas ao trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral avaliar a fotoatividade de filmes de TiO_2 aplicados em cerâmica de revestimentos observando a capacidade de degradação do corante alaranjado de metila em meio aquoso.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos esse trabalho visou os seguintes aspectos:

- Depositar filmes de TiO_2 sob superfície cerâmica via técnica de *spray*;
- Medir o ângulo de contato da superfície do substrato antes e após a aplicação do filme;
- Caracterizar as estruturas cristalinas presentes nos filmes;
- Caracterizar morfologicamente os filmes aplicados;
- Avaliar a fotodegradação do corante.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como alternativas para degradação de substâncias orgânicas. Esses processos são considerados tecnologias limpas devido à maioria dos casos levar a não formação de lodo e transferência de fase dos poluentes, visto que é mais vantajoso degradar o poluente do que mudar sua fase (SOUZA, 2010). Os POAs visam minimizar ao máximo o impacto à natureza, pois os produtos finais obtidos na degradação geralmente são substâncias inofensivas ou inertes, tais como o dióxido de carbono e a água (ARAÚJO et al., 2016). Eles possuem a capacidade de degradar muitos compostos e podem ser utilizados para reagir com compostos orgânicos em meios aquosos, gasosos ou adsorvidos em matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O princípio dos POAs envolve a geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), que são altamente oxidantes. Esses radicais são responsáveis pelas reações de degradação das moléculas poluentes, quanto maior a geração dos radicais, maior será a eficiência oxidativa do sistema. Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme a Tabela 1 (SOUZA, 2010).

Tabela 1- Divisão dos processos oxidativos avançados (SOUZA, 2010).

	Homogêneos	Heterogêneos
Com irradiação	O_3/UV	$(\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV})$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{HO}\cdot$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Fenton	

Reações que envolvem oxidantes como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV), são capazes de gerar os radicais hidroxila (MANSILLA et al., 1997). De maneira geral, os processos oxidativos que envolvem a utilização de

catalizadores sólidos são denominados processos heterogêneos. Por outro lado, os processos oxidativos que ocorrem sem a participação de catalisadores são denominados processos homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os sistemas homogêneos atuam na degradação de poluentes orgânicos de duas maneiras, através da fotólise direta e através da geração de radicais hidroxila. O processo de fotólise direta ocorre com a incidência de radiação ultravioleta, onde essa radiação é a única responsável pela degradação do composto orgânico. Além disso, a utilização de luz ultravioleta em certos comprimentos de onda pode ser aplicada também para desinfecção de água, embora não realize a remoção dos compostos orgânicos. A geração de radicais hidroxila pode ocorrer através da presença de fortes oxidantes, combinados ou não com a irradiação de UV. Esses radicais apresentam alto poder oxidante e são os responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos nesse sistema (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Em alguns casos, a degradação por radicais hidroxila não é eficiente, tornando a aplicação da fotólise direta mais indicada, ainda que não seja capaz de degradar por completo o composto orgânico, somente criando modificações na estrutura do mesmo (MOURÃO et al., 2009).

Os sistemas heterogêneos, diferentemente dos homogêneos, contam com a presença de catalisadores, geralmente semicondutores, que são capazes de acelerar a reação através da redução da energia de ativação, com o objetivo de alcançar o equilíbrio químico. Essas reações são chamadas de reações catalíticas (CIOLA, 1981).

3.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea originou-se da aplicação em células fotoeletroquímicas, que têm o objetivo de transformar a energia solar em energia química, pois apresentava a possibilidade de produção de combustíveis através de materiais de custo reduzido (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Historicamente, diversos estudos na área da compreensão e do desenvolvimento da fotocatalise heterogênea foram desenvolvidos, até as suas aplicações em descontaminações. Nas últimas quatro décadas esse campo vem apresentando desenvolvimento em diversas áreas, destacando-se as áreas de energia e de meio ambiente, com focos na purificação da água e do ar. A utilização

da fotocatalise em diversas áreas do conhecimento inclui as áreas de física de semicondutores, ciências da superfície, físico-química, ciência dos materiais e engenharia química (TEOH; SCOTT; AMAL, 2012). Essa técnica pode ser considerada uma avançada tecnologia de oxidação quando relacionada ao tratamento do ar e da água, e pode ser realizada em diversas fases: gasosa, líquida orgânica pura ou soluções aquosas (HERRMANN, 1999).

O princípio da fotocatalise heterogênea é baseado na ativação de um semicondutor por irradiação de luz solar ou luz ultravioleta artificial (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

3.3. SEMICONDUTORES

Os semicondutores são geralmente empregados na realização da fotocatalise heterogênea como catalisadores. Esses materiais possuem condutividade com valores considerados intermediários, que ficam entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega \cdot m^{-1}$) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Nos materiais sólidos, cada estado atômico distinto é capaz de se dividir em uma série de estados eletrônicos espaçados, mas que estão próximos entre si. Isso tem como resultado a formação das bandas de energia eletrônica, em razão da perturbação dos elétrons e núcleos que ocorrem nos sólidos devido à proximidade entre os átomos. A extensão das bandas depende da separação interatômica, e tem início nas camadas eletrônicas mais externas, pois são as primeiras afetadas devido à sobreposição de orbitais. As bandas estarão completamente preenchidas quando seus estados de energia estiverem completos. A maneira como as bandas mais externas estão preenchidas com elétrons explicam as propriedades elétricas de um material. A energia de Fermi (E_f) corresponde ao estado preenchido mais elevado a temperatura de 0 Kelvin. Os elétrons que possuem energia maior que a Energia de Fermi são chamados de elétrons livres e, juntamente com os buracos (outra entidade carregada), atuam no processo de condução. Os buracos estão presentes nos semicondutores e nos isolantes e apresentam energia menor que a Energia de Fermi (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Nos semicondutores, para que um elétron se torne livre ele deve ser promovido através do espaçamento existente entre as bandas de energia. Para que isso ocorra,

esses elétrons precisam receber a diferença de energia que existe entre esses dois estados de energia, que se chama energia de espaçamento entre as bandas (*band gap*). O espaçamento entre as bandas possui uma largura medida em elétrons-volt. Quanto maior o *band gap*, menos provável é a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Quando comparados aos isolantes, os semicondutores apresentam um espaçamento entre bandas menor. Os semicondutores possuem características elétricas importantes, o que os torna muito convenientes (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

3.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio foi descoberto no ano de 1791 por um mineralogista britânico enquanto analisava areias pretas magnéticas na região da Cornualha, Inglaterra. Ele produziu um óxido metálico branco a partir de um material variado da ilmenita. Alguns anos depois o químico alemão M.H. Klaproth separou o TiO_2 do mineral rutilo (GÁZQUEZ et al., 2014). Cerca de 95% do minério de titânio é transformado em dióxido de titânio, que é o produto de titânio mais largamente utilizado. O TiO_2 é aplicado em diversos produtos comerciais como em tintas, plásticos, agentes anti-bactericidas, purificadores de água, superfícies autolimpantes e em cosméticos (RAHIMI; PAX; GRAY, 2016). Além disso, o dióxido de titânio é a substância que mais é utilizada como pigmento branco e se apresenta quimicamente estável, atóxico e é de custo relativamente baixo (SALEIRO et al., 2010; SANTOS et al., 2002). O TiO_2 também é um material fotoestável e por esse motivo, muitos estudos na área de aplicação desse óxido na oxidação catalítica de poluentes em soluções aquosas vêm sendo desenvolvidos. O dióxido de titânio é capaz de favorecer os mecanismos de mineralização de compostos orgânicos considerados de risco ao meio ambiente através de oxidações diretas e indiretas. Assim, quando em contato com poluentes, o TiO_2 desenvolve um ambiente redox que tem a capacidade de transformar os poluentes em substâncias não-tóxicas (CHATTERJEE; MAHATA, 2001).

O dióxido de titânio, também denominado titânia, é um semicondutor do tipo n devido à sua deficiência de oxigênio (WISITSORAAT et al., 2009) e possui três fases cristalinas distintas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Destas, apenas o rutilo e a anatase são vendidos comercialmente. Cada uma dessas estruturas apresenta diferentes propriedades físicas, como reatividades química e

fotoquímica e índice de refração. Cada fase e tamanho de partícula pode ser utilizada para aplicações diferentes, pois entregam diferentes resultados. Por exemplo, os cristais de rutilo têm uma estrutura mais compacta do que os cristais de anatase, e essa condição implica em diferenças, como maior índice de refração, maior estabilidade e alta densidade. Nas temperaturas que estão acima do zero absoluto, a titânia na fase rutilo é termodinamicamente favorecida. Além disso, a fase anatase é mais ativa para aplicações fotocatalíticas (JUNG; PARK; JANG, 2004; SANTOS *et al.*, 2002).

A transformação da fase rutilo na fase anatase não ocorre em uma temperatura de transição definida, pois não existe um equilíbrio de fase envolvido. Assim, essa transformação ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura, que fica entre 350 e 1175 °C. A transformação dessas fases tem influência do método de preparação da amostra, da presença de impurezas e pela atmosfera que está presente durante a transformação da fase rutilo em anatase (SALEIRO *et al.*, 2010).

Em forma de pó fino, o catalisador dióxido de titânio pode ser utilizado de diferentes formas na degradação fotocatalítica, dispersado na solução aquosa, ancorado em um suporte ou em um leito fluidizado. Porém, a solução de ancoragem em um suporte adequado se mostra preferencial para o uso do catalisador (POZZO; BALTANFIS; CASSANO, 1997).

O dióxido de titânio é também um material fotoestável. Por esse motivo, nos últimos anos vem sendo estudado na oxidação catalítica devido ao seu potencial de remoção de poluentes em solução aquosa. O TiO₂ apresenta um comprimento de onda de absorção de $\lambda = 365$ nm. (SANTOS *et al.*, 2002).

3.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂

A atividade fotocatalítica do semicondutor TiO₂ ocorre através da ativação do mesmo quando irradiado por luz solar ou luz artificial UV. Devido a esse mecanismo, ocorre uma absorção de fótons e quando essa absorção tem energia superior a energia de *band gap*, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução e a formação de um buraco ou lacuna na banda de valência. Com isso, tem-se a formação do par elétron-buraco, que tem a capacidade de recombinar-se ou de migrar para a superfície do catalisador, onde irá reagir com compostos

adsorvidos originando sítios oxidantes e redutores. Esses sítios originados têm a capacidade de reagir com vários compostos orgânicos, formando CO₂, H₂O, além de reduzir metais presentes na superfície do óxido. Os buracos apresentam um potencial suficientemente positivo capaz de gerar radicais OH[•] a partir das moléculas de água que são adsorvidas pela superfície do semicondutor TiO₂ e que posteriormente irão realizar a oxidação dos compostos orgânicos (GUILLARD *et al.*, 2003; HAQUE; MUNEEER, 2007; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; REGO, 2008).

Durante o processo fotocatalítico, pelo menos dois processos ocorrem simultaneamente para a garantia da produção de espécies oxidativas. Geralmente, o primeiro processo envolve a oxidação do H₂O adsorvido pelos buracos fotogerados. O segundo processo se relaciona aos elétrons que chegam até a superfície do cristal e que estão na superfície dos filmes. Eles apresentam afinidade com o oxigênio, e reduzem o oxigênio do ar ou da água em superóxido (O₂⁻) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Essas reações geram radicais hidroxila e superóxidos, respectivamente (Figura 2) (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2002; HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2002; MILLS; LE HUNTE, 1997).



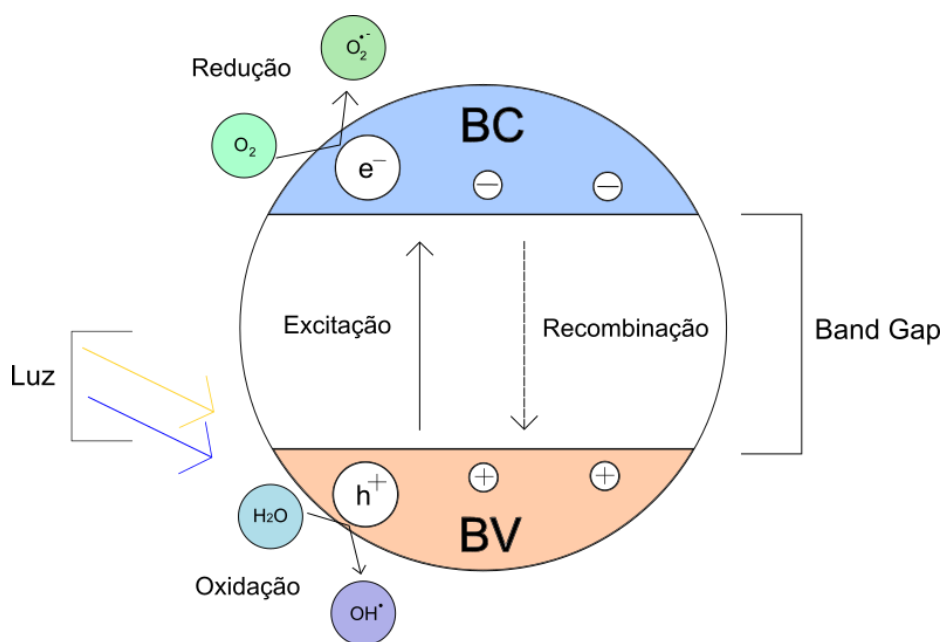


Figura 2 - Resumo esquemático do processo fotocatalítico. Adaptado de (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A degradação dos poluentes através da fotocatalise não se dá exclusivamente pela ação dos radicais hidroxila, mas também pela geração de outras espécies de radicais derivadas do oxigênio (O_2^- , HO_2^- , etc.) que são formados a partir de elétrons fotogerados (LU; LINSEBIGLER; YATES, 1995; WONG *et al.*, 1995).

O superóxido, o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila são compostos altamente reativos e são capazes de realizar a quebra de ligações de cadeias carbônicas (MILLS *et al.*, 2003).

A eficiência da fotocatalise está relacionada ao processo no qual o elétron é retirado da superfície do semicondutor e também ao processo de recombinação do par elétron/buraco (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Também relacionada a eficiência da fotocatalise estão características apresentadas pelo fotocatalisador, como elevada área superficial, tamanho de partícula uniforme, partículas com formato esférico e ausência de porosidade interna (GÁLVES *et al.*, 2001).

Devido ao fato do TiO_2 apresentar um *band gap* de 3,2 eV surge uma limitação para a aplicação em fotocatalise através da radiação solar, pois o dióxido de titânio absorve radiações de até 385nm, o que é equivalente a acerca de 3% a 5% do espectro solar ao nível do mar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A recombinação dos portadores de cargas gerados é a principal limitação para a fotocatalise com semicondutores, pois reduz a eficiência do processo. Quando essa recombinação ocorre, o elétron que foi excitado para a banda de condução retorna para a banda de valência sem reagir com os compostos (SCLAFANI; HERRMANN, 1996). Essa recombinação é geralmente facilitada por impurezas, defeitos ou imperfeições que atinjam o volume ou a superfície do cristal (PELAEZ *et al.*, 2012).

3.6. CORANTES ORGÂNICOS

Os corantes são compostos orgânicos que se apresentam de forma complexa e insaturada e contém grupos substituintes. Os agrupamentos presentes nos corantes, que são responsáveis pela cor, são denominados de cromóforos. Os mais importantes cromóforos são os pertencentes aos grupos azo, carbonila, nitro e nitroso (MORAES, 2010).

Para a realização do estudo de fotodegradação de matéria orgânica, podem ser aplicados corantes orgânicos. A detecção quantitativa desse corante pode ser realizada através da avaliação espectroscópica, a diminuição do pico de absorção do corante quando submetido à incidência luminosa pode ser relacionada de maneira quantitativa para a degradação do corante (SIMÕES *et al.*, 2007).

O corante alaranjado de metila pertence ao grupo de corantes azo (ZIMMERMANN, 2014). Apresenta a região de máxima absorção entre $\lambda=465\text{nm}$ e 460nm e possui estrutura química conforme a Figura 3 (LIMA; SIKORA; SIKORA, 2015; LIMA, 2002).

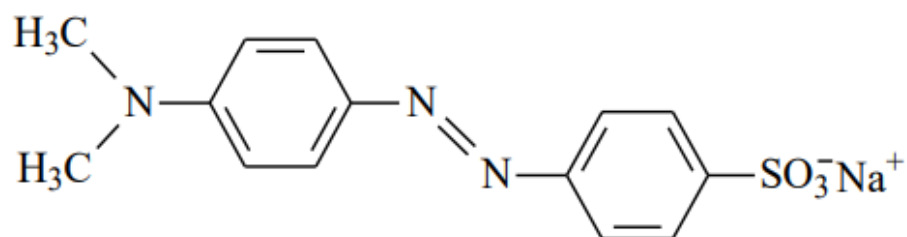


Figura 3- Estrutura química do corante alaranjado de metila (CADORIN, 2009).

3.7. PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO₂

As deposições de TiO₂ para geração de filmes, podem resultar em filmes finos e filmes grossos, onde pode-se observar que quanto mais espesso for o filme obtido, maior é a eficiência do mesmo, devido a fatores como a disponibilidade de um maior número de cristais de TiO₂ que leva a uma maior quantidade de pares elétron-buraco. Porém, a eficiência do filme aumenta com a espessura somente até um limite que, após ser atingido, mantém a degradação praticamente constante (PASCALI, 2007). Isso ocorre pois conforme a espessura aumenta, as partículas de TiO₂ se alojam no interior do filme, não agregando às partículas ativas que estão na superfície. Além disso, quanto mais espesso o filme mais opaco ele se torna, impedindo a passagem de luz através do filme, a qual é capaz de ativar as partículas de titânia presentes no interior do filme (FELTRIN *et al.*, 2014; HABIBI; TALEBIAN; CHOI, 2006).

A deposição dos filmes pode ocorrer a partir de diversas técnicas, que podem variar de acordo com a fase do meio que contém o precursor. Algumas técnicas de deposição com o precursor em meio líquido são: *spin coating*, *dip coating*, serigrafia e pulverização (FELTRIN *et al.*, 2014).

3.7.1. PULVERIZAÇÃO

O método de pulverização é uma técnica de realização de deposição através de um aerógrafo. Esse instrumento é alimentado pela suspensão que irá gerar o filme e por ar comprimido. O objetivo dessa técnica é a obtenção de um gotejamento fino através da pulverização de alta velocidade (FELTRIN *et al.*, 2014). A suspensão deve apresentar viscosidade adequada para a deposição (PIRES, 2010).

3.8. PROPRIEDADE HIDROFÍLICA DO TiO₂

A superfície de dióxido de titânio formada pelo filme depositado facilita o espalhamento da água. Com isso, quando a água da chuva cai sobre a superfície ela escoar sob a sujeira e a suspende, facilitando a remoção da mesma. Esse fenômeno ocorre quando o TiO₂ é exposto a luz, através da sua ativação ocorre a reação entre um átomo de oxigênio que está presente na composição do dióxido de titânio e a água, como resultado dessa reação surge o OH⁻ na superfície do TiO₂, o qual

apresenta hidrofiliidade elevada (PHOTOCATALYSIS INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, 2009).

3.9. REVESTIMENTOS COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

O dióxido de titânio, devido à sua ação fotocatalítica, pode ser aplicado em diferentes áreas, como na purificação do ar, da água, como fungicida, bactericida, viricida e esterilizador (SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011).

As ações ambientais que visam a atenuação e degradação de poluentes tanto líquidos quanto gasosos é de grande importância tanto para a sustentabilidade de diversos ramos da indústria quanto para a elevação da qualidade de vida. Essas ações, quando aplicadas a grandes cidades, podem ser associadas à redução da poluição. (CARNEIRO *et al.*, 2013).

As edificações nas grandes cidades estão cada vez mais expostas a cargas poluentes. O aumento do número de veículos, das atividades industriais e da queima de combustíveis fósseis contribuem para o aumento dessa carga poluente, prejudicando não somente a saúde da população como também a dos edifícios. Além das ações mitigadoras necessárias para o controle da emissão dessas cargas poluentes, a aplicação de materiais com ação fotocatalítica vem se mostrando muito eficiente através do resultado de pesquisas na área, que visam transformar os poluentes em substâncias não prejudiciais às pessoas e às construções. As propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio são aplicadas em diversos produtos (Figura 4) (BERNARDES, 2016; PHOTOCATALYSIS INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, 2009).

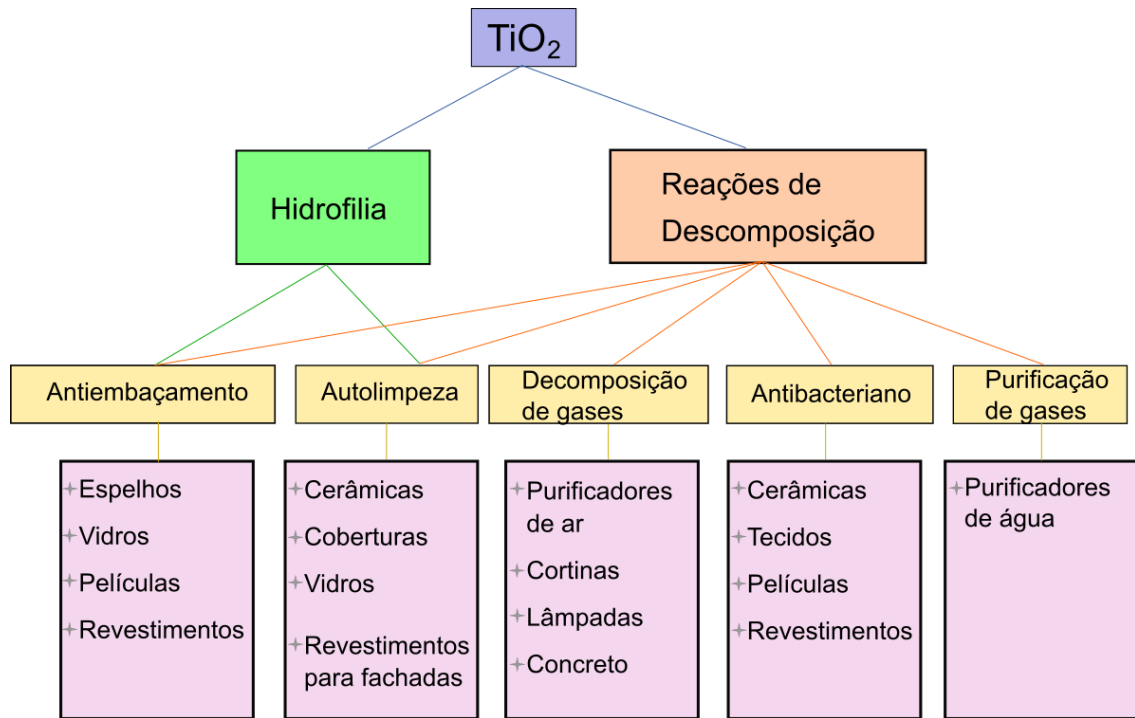


Figura 4 - Usos comerciais do TiO₂. Adaptado de (BERNARDES, 2016).

Também é possível a aplicação das atividades fotocatalíticas do TiO₂ no tratamento de solos contaminados, em embalagens autoesterilizantes e em revestimentos cerâmicos autolimpantes com propriedades esterilizantes para utilização em hospitais (BERNARDES, 2016).

3.9.1. PRODUTOS FOTOCATALÍTICOS COMERCIAIS

3.9.1.1. TELHAS

Desenvolvida pela empresa italiana Tegola Canadese, a linha de telhas Acti Roof® (Figura 5) possui em sua composição o dióxido de titânio, que por sua propriedade fotocatalítica confere à telha propriedade autolimpante, despoluente e antifúngica (BERNARDES, 2016; TEGOLA CANADESE, 2013).



Figura 5 - Telha Acti Roof®(TEGOLA CANADESE, 2013).

3.9.1.2. PROTEÇÃO AUTOLIMPANTE PARA REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A empresa japonesa Toto desenvolveu o produto Hydrotect®, que cria uma proteção autolimpante em materiais de revestimento utilizados na construção civil, como por exemplo, em revestimentos cerâmicos. A atividade fotocatalítica do produto decompõe a matéria orgânica, ele por ser aplicado tanto no interior quanto no exterior, inclusive em louças sanitárias públicas para diminuir a proliferação de bactérias. A empresa desenvolvedora do produto afirma que uma residência de 150m² revestida com Hydrotect® purifica a mesma quantidade de ar que uma floresta do tamanho de quatro quadras de tênis e decompõe a mesma quantidade de NOx (óxidos e dióxidos de nitrogênio) produzida por doze carros que percorrem 30km por dia (BERNARDES, 2016; TOTO, 2018).

3.9.1.3. COMPOSTOS CIMENTÍCIOS

A empresa italiana Italcementi Group desenvolveu o produto TX Active® que, através dos princípios da fotocatalise, torna compostos de cimento capazes de atenuar poluentes presentes no ar. Segundo a empresa desenvolvedora seria possível reduzir a poluição em 50% se 15% das superfícies urbanas fossem revestidas com produtos que contenham TX Active®. O produto foi aplicado no ano de 2003 em painéis pré-fabricados que foram utilizados na Igreja do Jubileu em Roma (Figura 6) (BERNARDES, 2016; ITALCEMENTI, 2016).



Figura 6- Igreja Jubileu, Roma, Itália (ITALCEMENTI, 2016).

4. METODOLOGIA

4.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Como substrato para os filmes, foi utilizado nesse trabalho cerâmica de revestimento comercial esmaltada, que foi separada em amostras de 2,5cm x 1,5cm, para adaptação ao tamanho do reator disponível. Para delimitação de área de deposição, foram elaborados moldes de 2cm x 1cm, em material plástico (Figura 7).



Figura 7 - Preparação amostras, delimitação da área a ser pulverizada.

4.2. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO

Na preparação da suspensão utilizada nesse trabalho para formação dos filmes com atividade fotocatalítica, foram utilizados pó comercial de TiO_2 Aeroxide® P25 (Evonik), Polietileno Glicol 200 (Sigma-Aldrich) e água deionizada. A proporção utilizada para a preparação da suspensão foi de 2,5g de P25 e 1mL de PEG 200 para 100mL de água, essa proporção foi semelhante à proporção utilizada por (LONCAR *et al.*, 2009) para a elaboração de uma dispersão fotocatalítica aplicada em telhas cerâmicas. Para a homogeneização da suspensão foi utilizado o equipamento de ultrassom (Ultrasonic Processor, Cole Parmer) durante 5 minutos com amplitude de 25%.

4.3. DEPOSIÇÃO DO FILME DE TiO₂

Os filmes de TiO₂, foram depositados através da técnica de pulverização com aerógrafo. O aerógrafo foi alimentado com a suspensão a uma vazão constante de 0,3mL/min controlada através da bomba peristáltica (Cole-Parmer Instrument Company - Masterflex L/S). Ao mesmo tempo o aerógrafo era alimentado também com ar comprimido para a formação de um jato (*spray*). As amostras foram posicionadas a uma distância de 25cm da saída do jato, conforme arranjo demonstrado na Figura 8. A partir do início da formação do jato sobre as amostras, os tempos de deposição foram controlados. Nesse trabalho foram adotados cinco tempos de deposição distintos conforme indicados na Tabela 2.

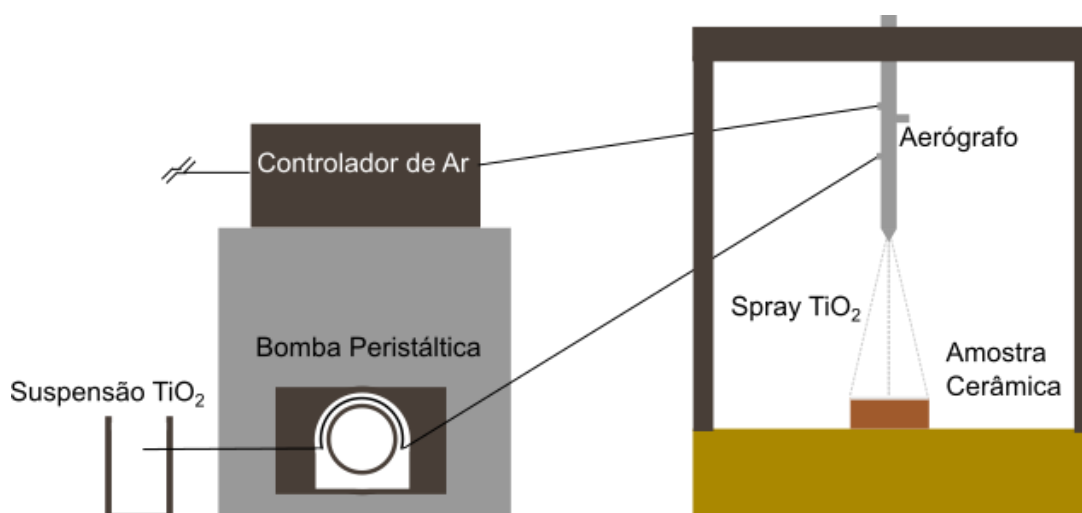


Figura 8 – Esquema da deposição do filmes de TiO₂.

Tabela 2 - Tempos de deposição dos filmes.

Tempos de deposição (s)
15
30
60
120
180

Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente a uma temperatura de 500°C durante 2 horas.

As amostras foram nomeadas de acordo com o tempo de deposição para identificação ao longo do trabalho (Tabela 3).

Tabela 3 - Nomenclatura das Amostras

Nomenclatura da Amostra	Tempo de deposição (s)
D15	15
D30	30
D60	60
D120	120
D180	180

4.4. FOTODEGRADAÇÃO

As amostras de cerâmica de revestimento com as camadas de TiO_2 já depositadas foram submetidas a avaliação de suas atividades fotocatalíticas.

Essa avaliação foi realizada através de um fotorreator cilíndrico. Esse aparato é constituído de um reator cilíndrico de vidro transparente, o qual é resfriado com água através de um controlador de temperatura (Thermo Scientific Haake A10) com o objetivo de manter a temperatura da reação constante durante todo ensaio. O conjunto foi irradiado com 12 lâmpadas UV de 8W (Sadokin). Dentro do reator foram colocadas duas peças cerâmicas e 50ml do corante alaranjado de metila em uma concentração de 2ppm e pH 7,0. Em cada uma das peças a área do filme era de 2cm^2 , totalizando 4cm^2 de área a ser ativada durante o ensaio. Dentro do reator foi garantido o suprimento de oxigênio através de introdução de uma bomba de ar (Figura 9).



Figura 9 – Sistema montado para o ensaio de fotodegradação.

A atividade de fotodegradação foi quantificada através da medição da absorbância de amostras do corante que foram retiradas em períodos crescentes de tempo (Figura 10) e avaliadas no espectrofotômetro (Agilent Technologies Carry 7000), tendo água deionizada como referência de absorção.



Figura 10 - Amostras do corante retiradas ao longo do ensaio.

4.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Durante o ensaio de fotodegradação, foram recolhidas amostras de 4mL do corante após 3, 6, 9 e 24 horas do início do ensaio, com o objetivo de avaliar a absorção de cada uma dessas amostras utilizando água deionizada como referência. Essa avaliação foi realizada através do aparelho de espectrofotômetro de (UV – Vis Agilent Technologies Cary 7000).

A espectrofotometria UV-Vis tem como base a absorção da radiação para comprimentos de ondas de 100 a 800nm (Figura 11). Nesta técnica, um feixe de luz passa através de uma solução, onde geralmente parte da luz é absorvida e parte é transmitida. Quanto maior a concentração do corante no porta amostras, maior será a absorção de luz (Figura 12).

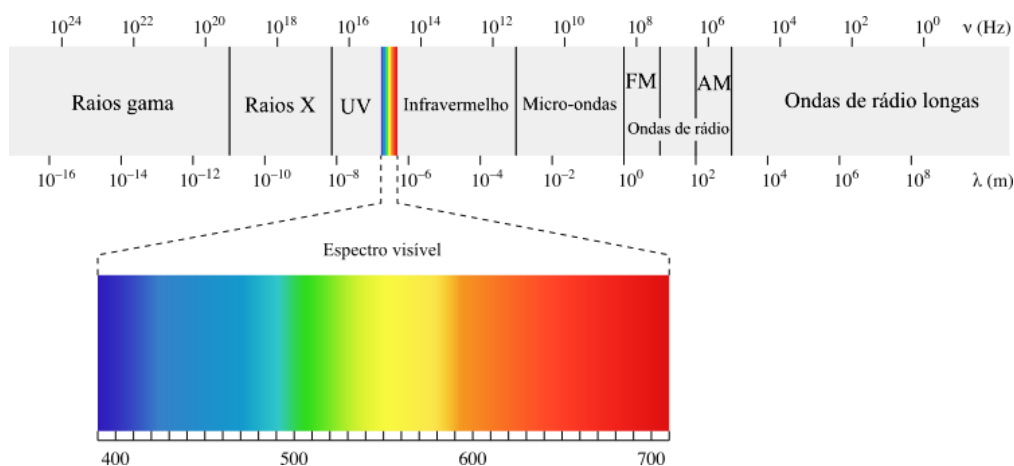


Figura 11 - Espectro eletromagnético (PIRES, 2010).

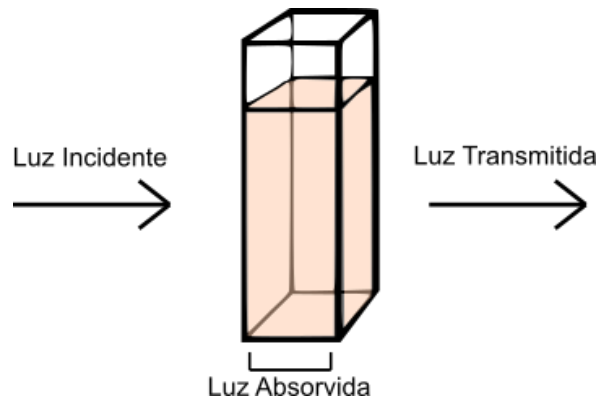


Figura 12 - Porta Amostras e princípio de funcionamento da espectroscopia UV-Vis.

Adaptado de (PIRES, 2010).

4.5.2. ÂNGULO DE CONTATO

Nas amostras de cerâmica de revestimento e de cerâmica de revestimento com filme de TiO_2 foi realizado teste de ângulo de contato (Câmera Pixelink) para a observação do espalhamento de água e de água adicionada com PEG e classificação quanto ao ângulo de contato obtido.

4.5.3. DRX

O pó de TiO_2 utilizado para a preparação da suspensão empregada na formação dos filmes foi analisado através da técnica de difração de raios X (Difratômetro de Raios X Phillips X'Pert MDP) radiação $\text{Cu-K}\alpha$ para a observação das fases presentes antes e após a queima em 500°C . Os difratogramas resultantes da análise foram comparados ao banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) com o emprego do software X'Pert HighScore para determinação das fases existentes.

4.5.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Através da espectroscopia Raman (Renishaw ínvia) do pó de TiO_2 antes e após a queima é possível também a avaliação das fases presentes nas amostras, através da comparação com resultados encontrados na literatura, habilitando a comparação com os resultados obtidos através da técnica de DRX.

4.5.5. MICROSCOPIA ÓTICA

Através do microscópio óptico (Olympus) foi possível a observação da morfologia dos filmes de TiO_2 a um aumento de 100 vezes. No ensaio foram utilizadas peças metalizadas para obter maior contraste entre o filme e o substrato, já que ambos têm coloração branca.

4.5.6. MEV

Para caracterização microestrutural dos filmes de TiO_2 utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss modelo EVO MA10) com o objetivo de analisar a microestrutura e arranjo das partículas de TiO_2 na formação dos filmes fotocatalíticos. Previamente ao ensaio as amostras foram metalizadas com ouro, para melhor definição na formação das imagens obtidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÂNGULO DE CONTATO

As amostras que foram submetidas ao ensaio de ângulo de contato se diferenciaram pela adição ou não de polietileno glicol (PEG) na água, esse ensaio ocorre através da medição do ângulo de contato entre uma gota depositada sobre a superfície cerâmica. O objetivo do ensaio foi observar a influência da presença de PEG na molhabilidade da suspensão sobre a peça cerâmica durante o processo de deposição por *spray*.

Na Figura 13, são apresentados os resultados de ângulo em três medições em peças distintas (a, b, c) para gota de água. Na Figura 14, são apresentados os resultados de ângulo de contato, também em três medições em peças distintas (d, e, f), para as amostras de gota de água adicionadas de PEG. A proporção de PEG adicionado à água foi a mesma utilizada na elaboração da suspensão fotocatalítica formadora dos filmes.

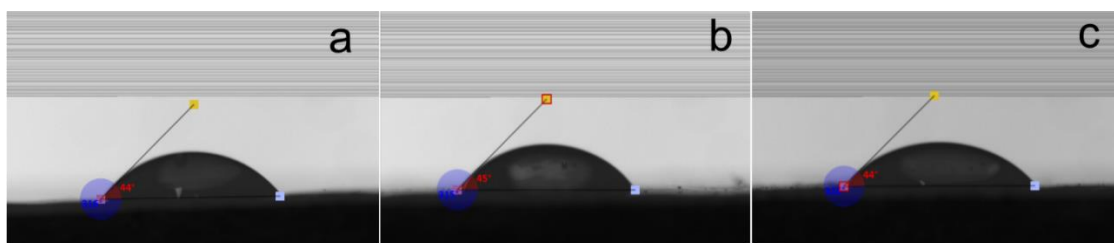


Figura 13 - Ângulo de contato entre água e superfície cerâmica.

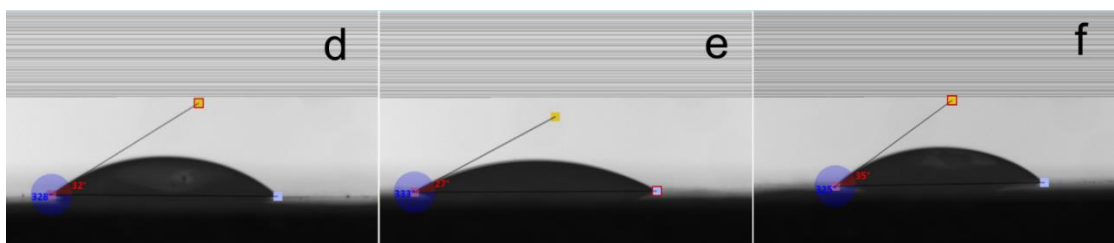


Figura 14 - Ângulo de contato entre água adicionada de PEG e superfície cerâmica.

Ao comparar as imagens é possível observar que a adição de PEG à água diminuiu o ângulo de contato com a superfície cerâmica na qual foi depositado, pois a

média do ângulo de contato das gotas de água com a superfície cerâmica foi de $44,3^\circ$. Já a média entre os ângulos de contato obtidos entre as gotas de água adicionadas de PEG com a superfície cerâmica foi de $31,3^\circ$, sendo ambas hidrofílicas, pois apresentam ângulo de contato menor que 90° (FERREIRA, 2013). Aumentando ainda que pouco a molhabilidade da solução, a presença de PEG na água aumenta o espalhamento da água sobre a superfície cerâmica, ainda que a adição de PEG 200 a água não altere significativamente as tensões superficiais da gota. Além disso essa adição influencia na viscosidade da água (BURKARTER, 2010). O aumento da molhabilidade favorece a formação dos filmes, aumentando o espalhamento sobre a superfície e a capacidade que o líquido tem de aderir à superfície sólida (NASCIMENTO, 2015).

Nas amostras em que o filme de TiO_2 estava aplicado foi realizado o ensaio de ângulo de contato com gotas de água em três amostras distintas (g, h, i) (Figura 15). A média obtida das medidas do ângulo entre a gota e a superfície dos filmes investigados foi de 17° . Quando esta é comparada à média dos ângulos de contato da água com a superfície sem filme, é possível observar que a presença do filme diminui significativamente o ângulo de contato, aumentando a molhabilidade da água sobre o filme. A molhabilidade e a degradação dos compostos orgânicos estão diretamente relacionadas, visto que o processo de degradação ocorre devido à presença de água e sua interação com o filme (BONA, 2017). Além disso, a presença de uma sujidade superficial pode ser mais facilmente removida pela ação hidrofílica do filme de TiO_2 (PHOTOCATALYSIS INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN, 2009). O TiO_2 apresenta uma característica denominada de hidrofilidade fotoinduzida, com isso, observa-se que quando a superfície do filme é irradiada com luz UV ocorre a diminuição do ângulo de contato, fenômeno esse que favorece a interação da água com a superfície (BONA, 2017).

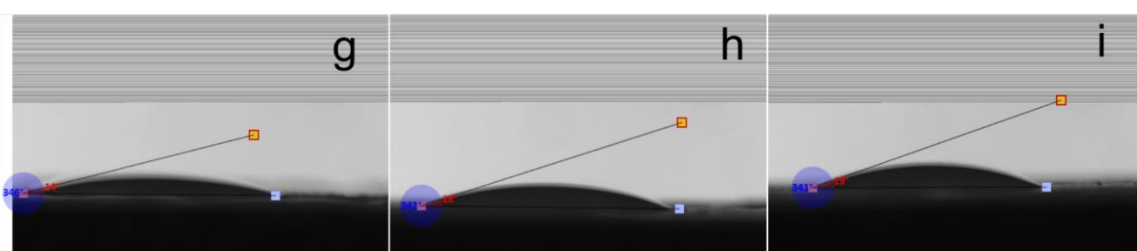


Figura 15 - Ângulo de contato entre água e a superfície do filme de TiO_2 .

5.2. CRISTALINIDADE

A difração de raios X (DRX) permitiu a análise das fases cristalinas presentes nos pós de dióxido de titânio antes e após o tratamento térmico a 500°C. Foram submetidos à análise de DRX o pó de TiO₂ P25 Evonik utilizado na preparação da suspensão fotocatalítica empregada na elaboração dos filmes e este mesmo pó após tratamento térmico a 500°C. Sabe-se que a fase cristalina anatase apresenta maior atividade fotocatalítica quando comparada à fase rutilo (JUNG; PARK; JANG, 2004; SANTOS *et al.*, 2002) e a transformação de fase anatase-rutilo ocorre com o aumento da temperatura em uma temperatura não exatamente definida (SALEIRO *et al.*, 2010).

Através da análise dos resultados de DRX foram observadas as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂, nas duas condições analisadas (Figura 16). Comparando os resultados obtidos, nota-se que o tratamento térmico não teve influência significativa na transformação da fase anatase em rutilo, não interferindo o tratamento térmico na propriedade fotocatalítica do dióxido de titânio.

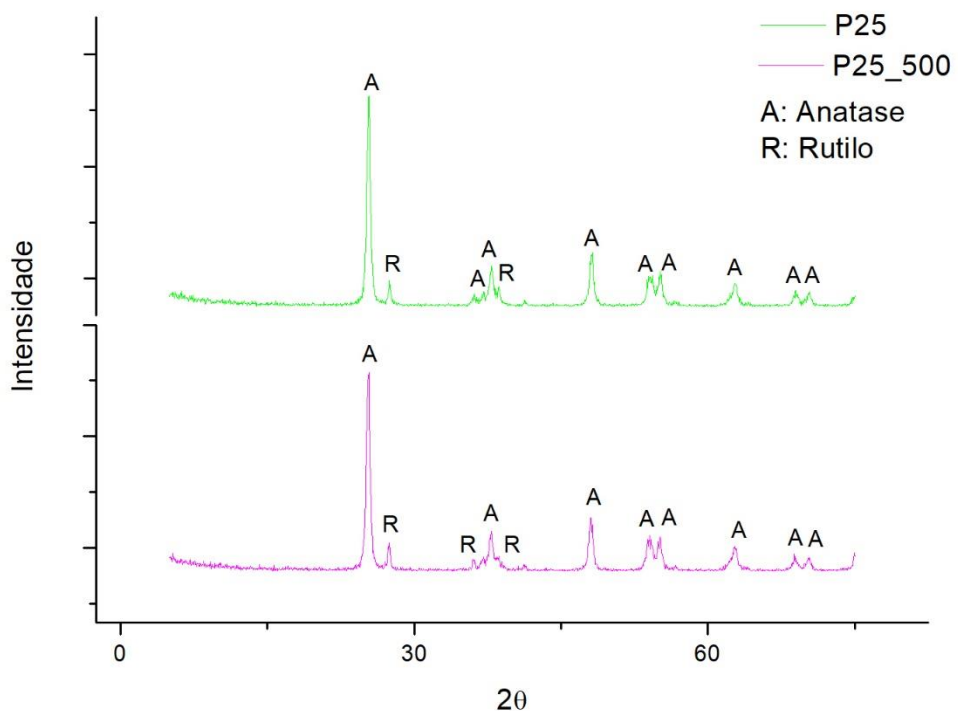


Figura 16 - Difratograma P25 e P25 tratado à 500°C.

5.3. IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

As amostras submetidas ao ensaio de difração de raios X foram também submetidas ao ensaio de espectroscopia Raman para determinação das fases presentes no dióxido de titânio P25 antes e após tratamento térmico. Os resultados da espectroscopia Raman apresentaram quatro picos de anatase em 144, 395, 517 e 638 cm^{-1} e um pico de rutilo em 468 cm^{-1} (LAGOPATI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2000). Observou-se um aumento sutil na intensidade do pico de rutilo após o tratamento a 500°C (Figura 17), mas ainda assim é possível observar a presença majoritária da fase anatase nas amostras. Desta forma, complementando o resultado encontrado através do ensaio de difração de raios X, o tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas após a aplicação do filme não interferiu significativamente nas fases presentes no mesmo, visto que a fase anatase permaneceu predominante após o tratamento, fase essa responsável pela atividade fotocatalítica do TiO_2 (JUNG; PARK; JANG, 2004; SANTOS *et al.*, 2002).

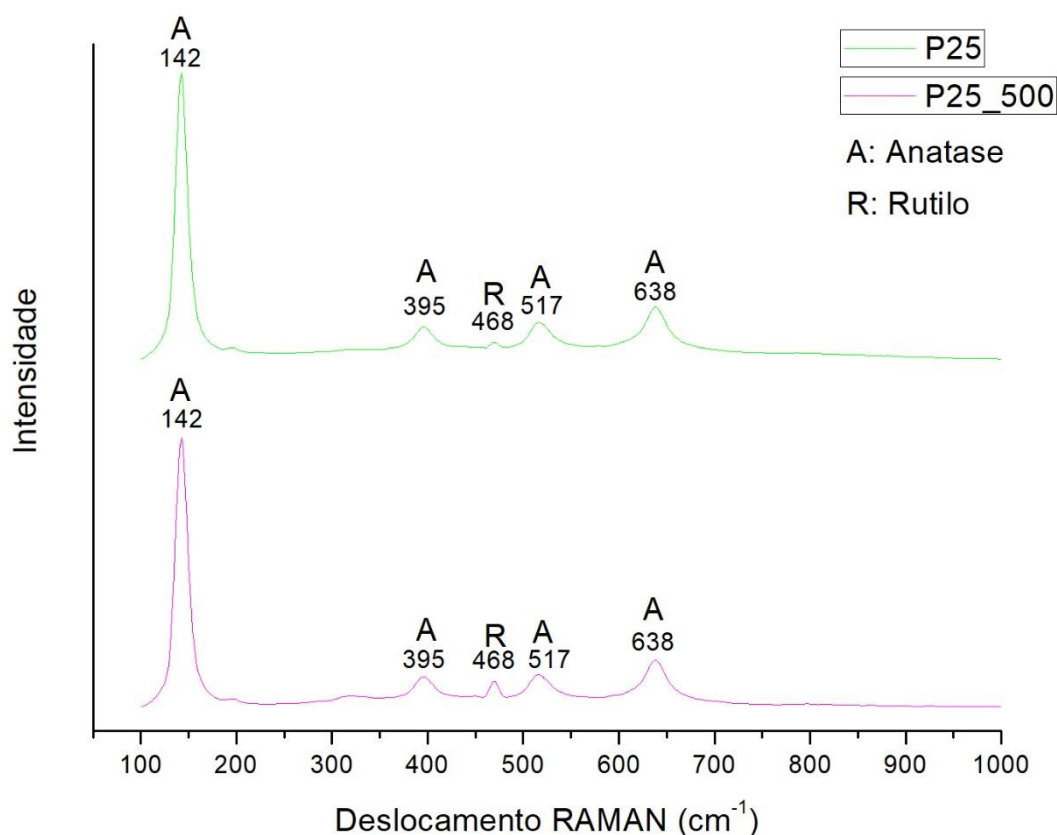


Figura 17 – Espectro Raman P25 e P25 tratado à 500°C.

5.4. MORFOLOGIA DOS FILMES

Com o objetivo de observar a aparência do filme e sua cobertura, foram realizadas imagens de microscopia ótica a um aumento de 100x (Figura 18). Nas imagens obtidas é possível observar que os filmes oferecem boa cobertura em todas as situações apresentadas, o que se nota comparando a região do filme com a região próxima as bordas da peça, que estão sem o revestimento.

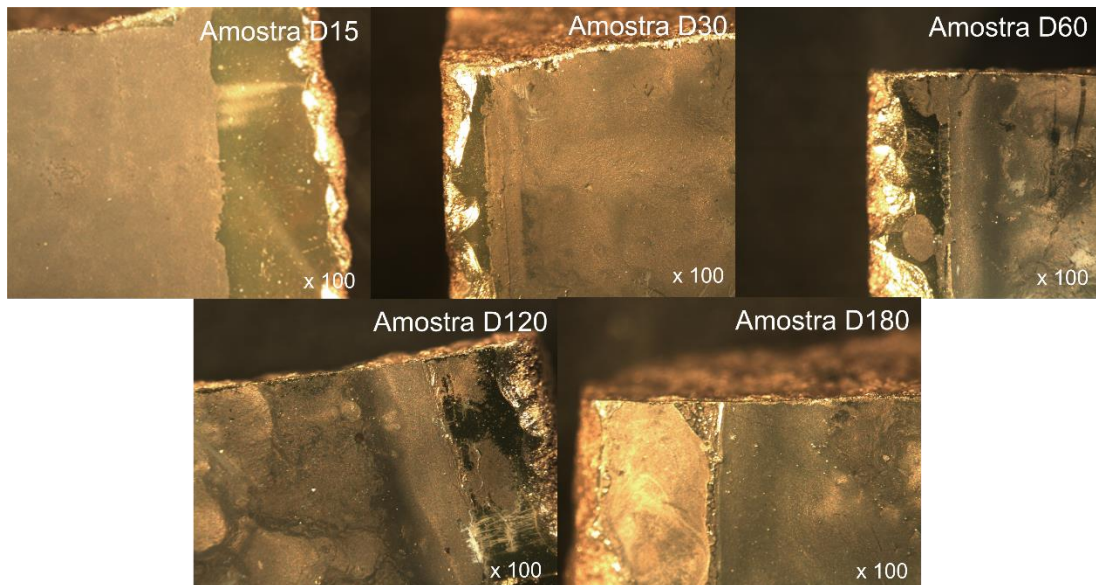


Figura 18 - Aumento ótico de 100 vezes para as amostras D15, D30, D60, D120, D180.

5.5. MICROESTRUTURA

A microestrutura das amostras dos revestimentos cerâmicos com os filmes depositados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de visualizar a influência do tempo de deposição da suspensão de TiO_2 na formação dos filmes fotocatalíticos. As amostras D15, D30, D60, D120 e D180 foram analisadas em aumentos de 1 000x, 7 500x, 20 000x e 30 000x. A amostra D15, que recebeu a menor quantidade de suspensão para formação do filme fotocatalítico, resultou em um filme com menor aglomeração entre as partículas e mais porosidade aparente no filme (Figura 19). A amostra D30 (Figura 20), demonstrou mais aglomeração entre as partículas do que a amostra D15. As amostras D60 (Figura 21) e D120 (Figura 22) apresentaram morfologias semelhantes quanto à aglomeração das partículas e uniformidade do filme. A amostra D180 (Figura 23), com maior tempo de deposição da suspensão avaliado, apresentou o filme mais uniforme e com mais

aglomeração entre as partículas quando comparado aos demais. Para a eficiência fotocatalítica dos filmes é necessário que a luz possa penetrar nos filmes para atingir mais material. Quando ocorre um aumento da aglomeração das partículas nos filmes devido ao maior tempo de deposição o filme aumenta a opacidade e a passagem da luz é dificultada, ficando ativa majoritariamente a superfície dos filmes durante a fotocatalise (FELTRIN *et al.*, 2014; HABIBI; TALEBIAN; CHOI, 2006). Além disso, a eficiência fotocatalítica dos filmes apresenta um ponto de saturação, a partir do qual, a adição de material não aumenta a eficiência da fotodegradação (PASCALI, 2007).

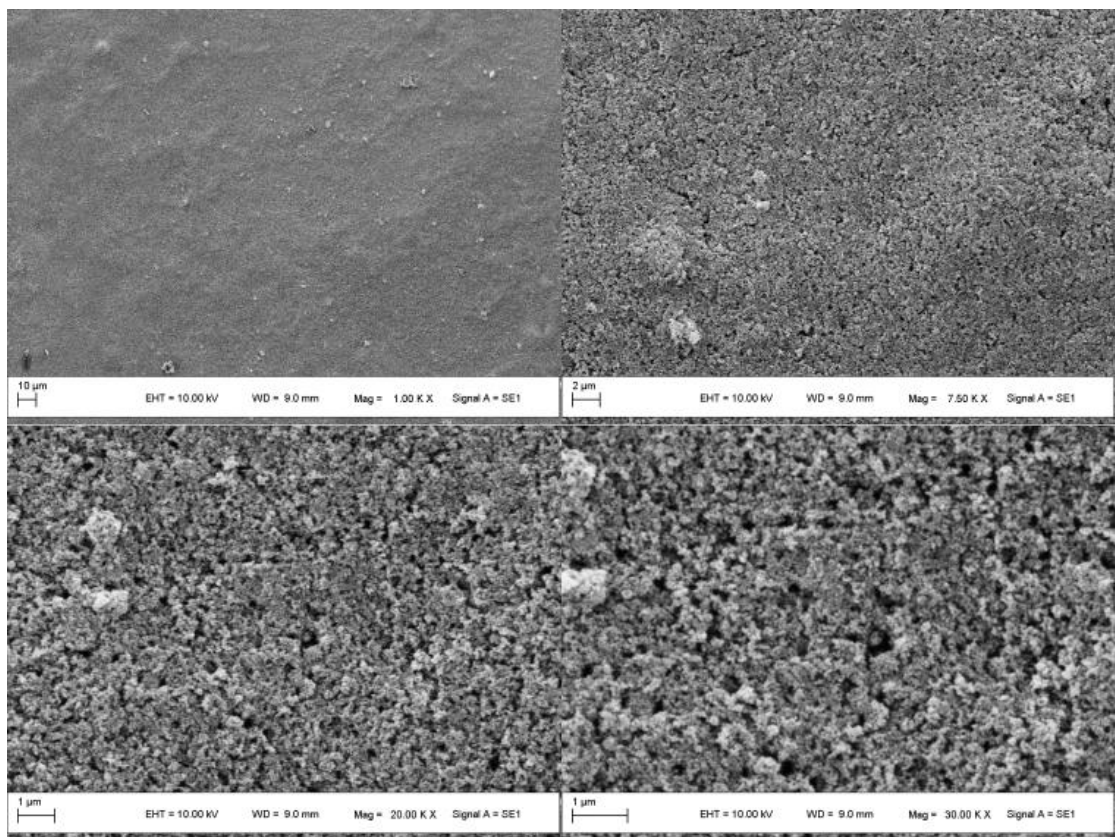


Figura 19 – Imagem por MEV da amostra D15. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.

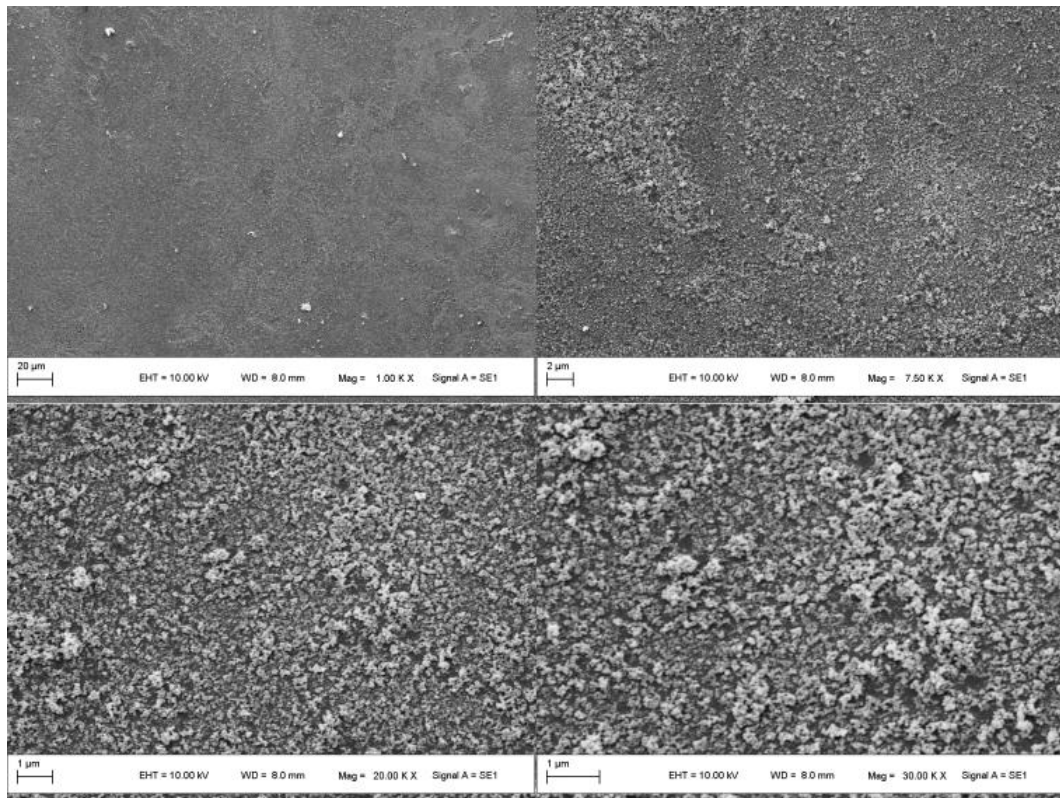


Figura 20 – Imagem por MEV da amostra D30. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.

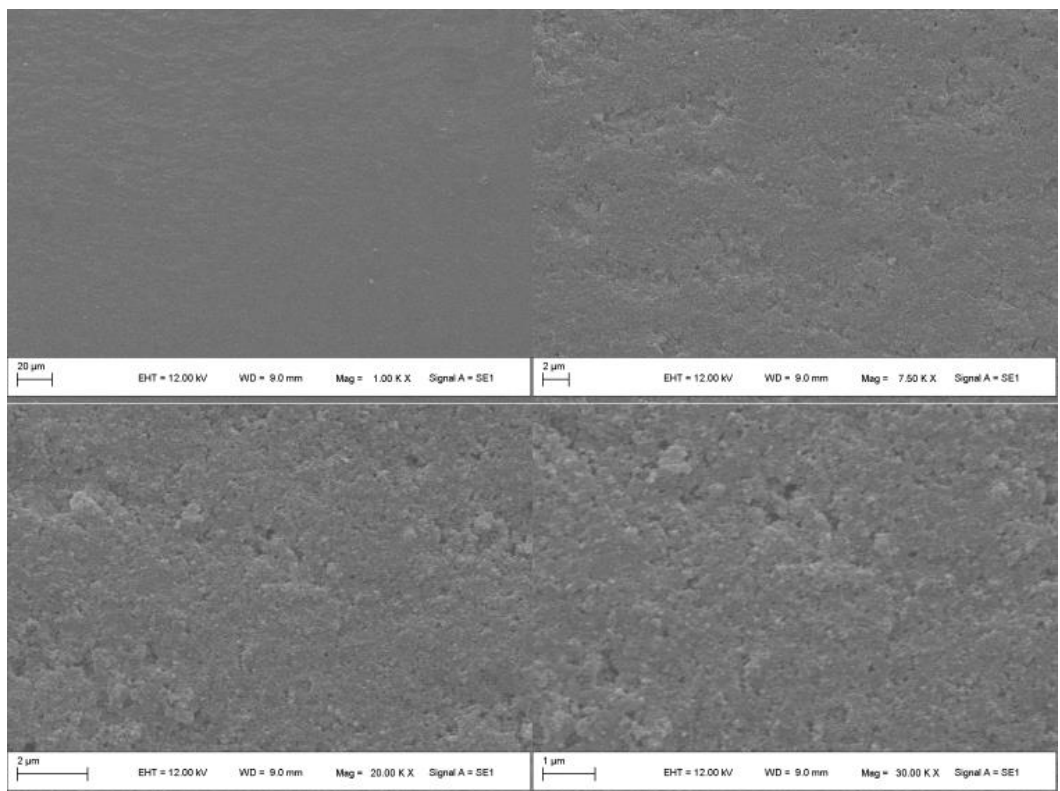


Figura 21 - Imagem por MEV da amostra D60. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.

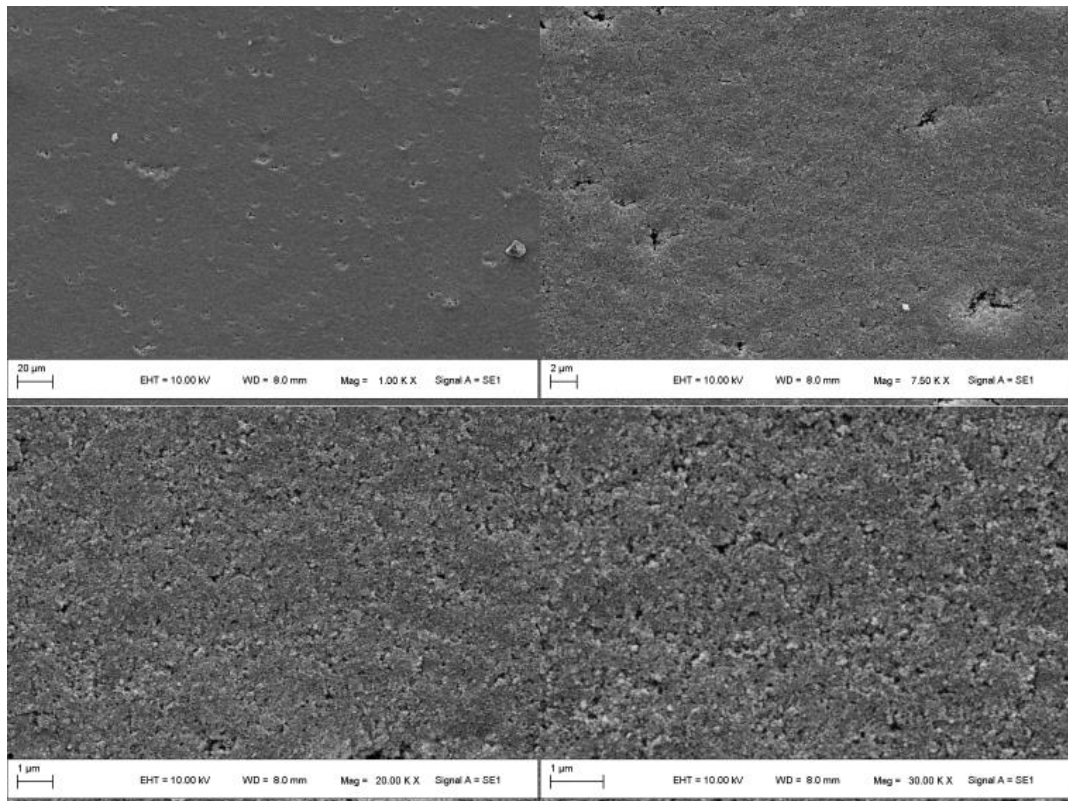


Figura 22 - Imagem por MEV da amostra D120. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.

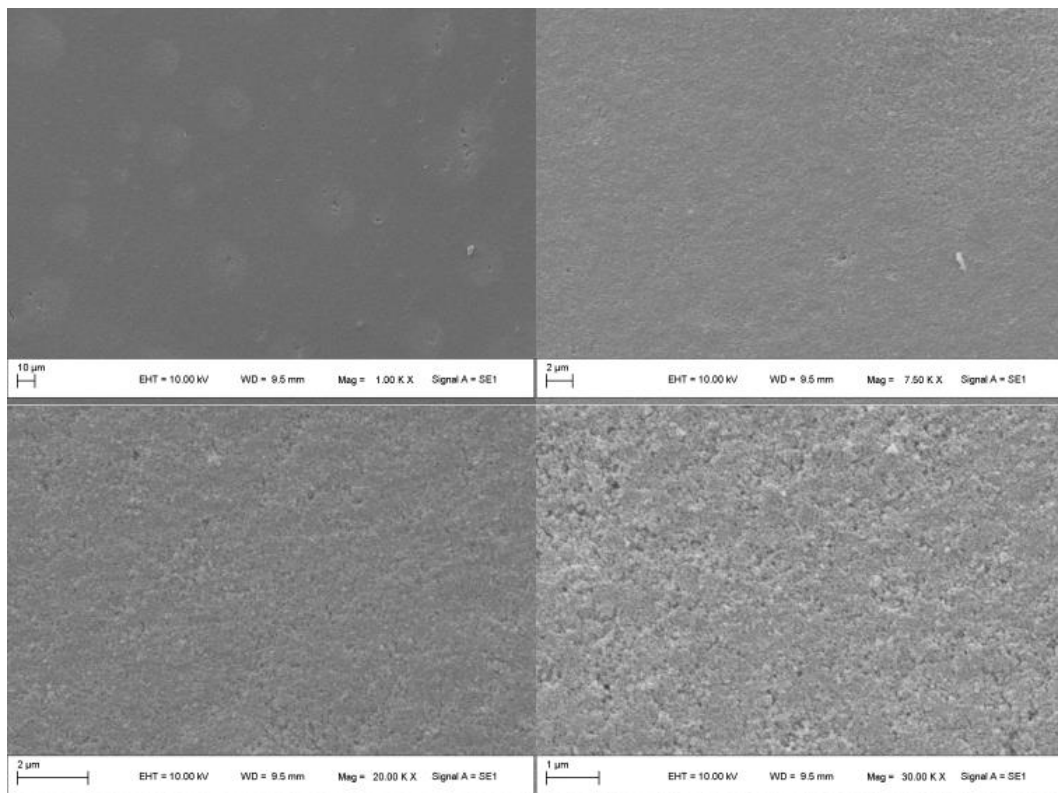


Figura 23 - Imagem por MEV da amostra D180. Aumentos de 1000 x, 7500 x, 20000 x e 30000 x.

A amostra D60 foi ampliada em 100 000 vezes para a observação da aglomeração das partículas esféricas de TiO_2 , na formação do filme (Figura 24). De acordo com (GÁLVES *et al.*, 2001), o formato esférico das partículas influencia positivamente na capacidade de fotodegradação dos fotocatalisadores.

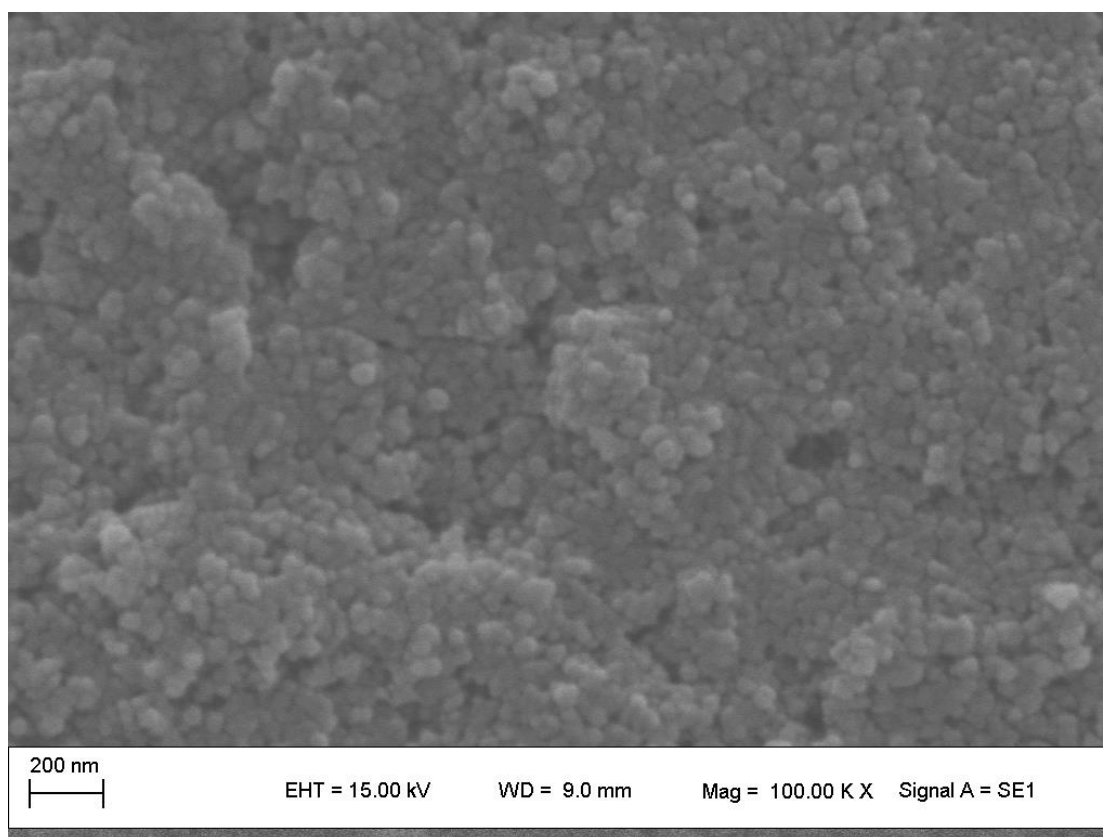


Figura 24 - Imagem por MEV da amostra D60, aumento de 100000 x.

5.6. FOTODEGRADAÇÃO

Previamente ao ensaio de fotodegradação realizado nas amostras de diferentes tempos de deposição, foram realizados os ensaios de fotólise direta e ensaio no escuro, com o objetivo de observar alguma degradação prévia do corante através desses dois mecanismos.

O ensaio de fotólise consiste na exposição do corante à radiação UV na mesma concentração utilizada para os ensaios de fotocatalise durante o mesmo período de tempo, sem a adição de qualquer catalisador. Os resultados deste ensaio demonstraram uma degradação de cerca de 18% do corante após 24h de exposição à radiação UV (Figura 25). Essa degradação ocorre por meio de mecanismos de quebra de moléculas através da absorção de fótons e foram observadas também em (LIMA;

SIKORA, 2015; PIRES, 2010). A variação da concentração relativa do corante (C/C_0) pode ser observada na Figura 26, onde C_0 representa o valor inicial da concentração do corante (tempo 0) e C corresponde à concentração do corante medida ao longo do ensaio, a partir dos valores de absorvância das amostras. Quanto mais próxima de 0 for a relação C/C_0 , maior degradação da solução de corante.

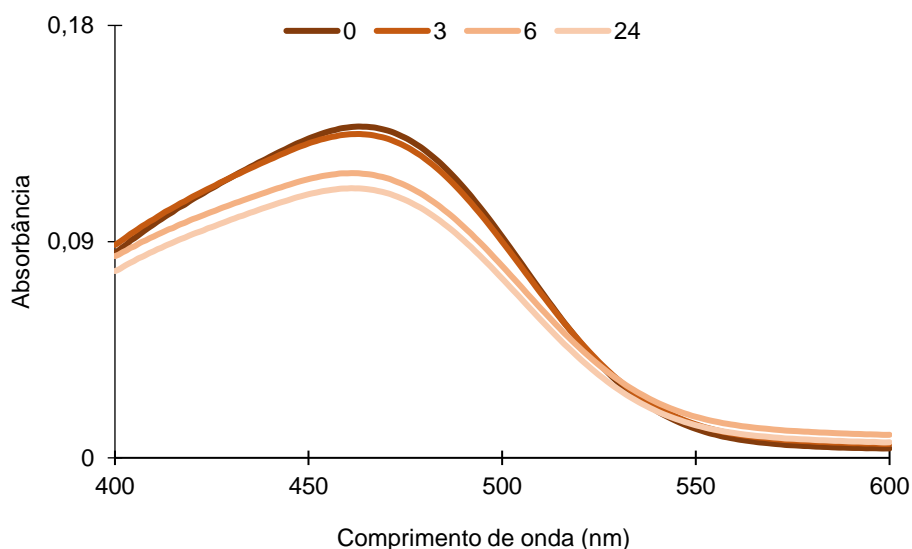


Figura 25 – Degradação do corante alaranjado de metila durante a fotólise direta.

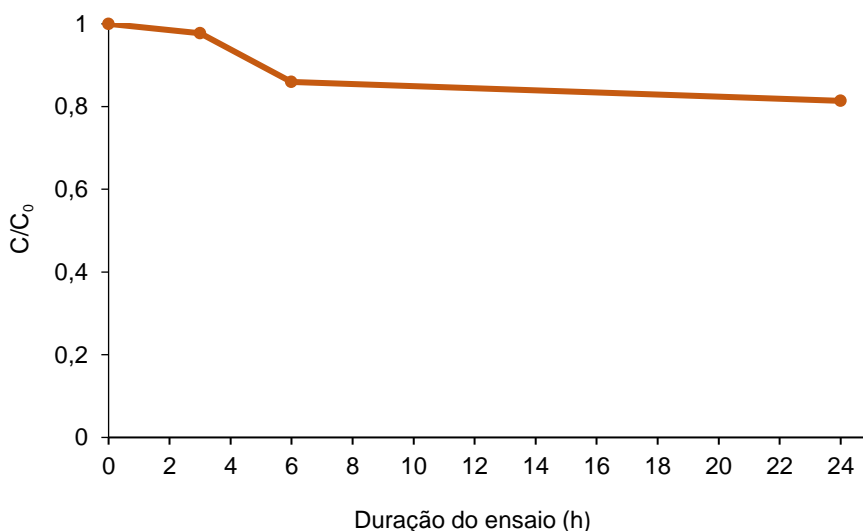


Figura 26 – Concentração relativa do corante ao longo do tempo sob exposição à radiação UV.

O teste realizado no escuro com a presença do corante na concentração de 2 ppm e amostra com filme de TiO_2 (deposição de 30 s) apresentou uma degradação

de 5,6% do corante após as 24 horas no escuro (Figura 27). A degradação apresentada no teste no escuro pode ter relação com a adsorção realizada pela própria peça cerâmica, devido a porosidade da mesma, já que na ausência de luz o filme fotocatalítico não foi ativado, conforme observado em (LONCAR *et al.*, 2009).

Tanto o resultado da fotólise quanto o resultado do teste no escuro apresentaram valores de degradação baixos, o que não interfere na avaliação da degradação do corante na presença do filme fotocatalítico quando irradiado por luz UV.

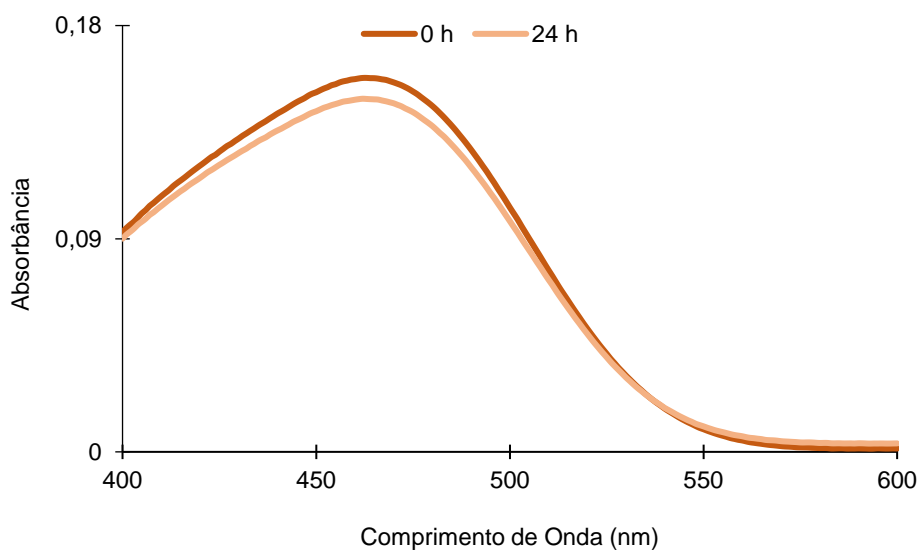


Figura 27 – Degradação do corante alaranjado de metila durante o teste no escuro.

As amostras que continham os filmes de TiO_2 depositados com diferentes tempos apresentaram distintas degradações do corante, conforme a variação do tempo de exposição à luz UV e tempo de deposição do filme de TiO_2 de cada uma. As Figuras 28 a 32 apresentam os resultados obtidos de cada amostra durante as 24 horas de ensaio.

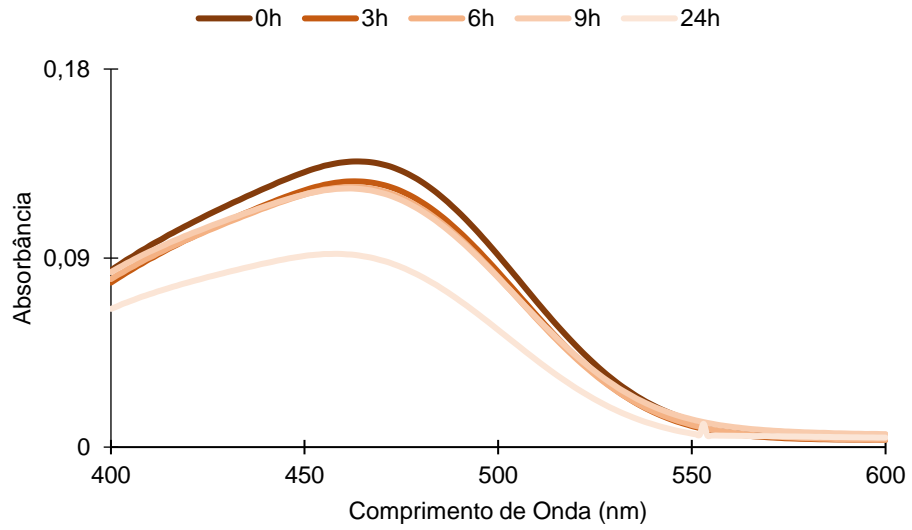


Figura 28 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D15.

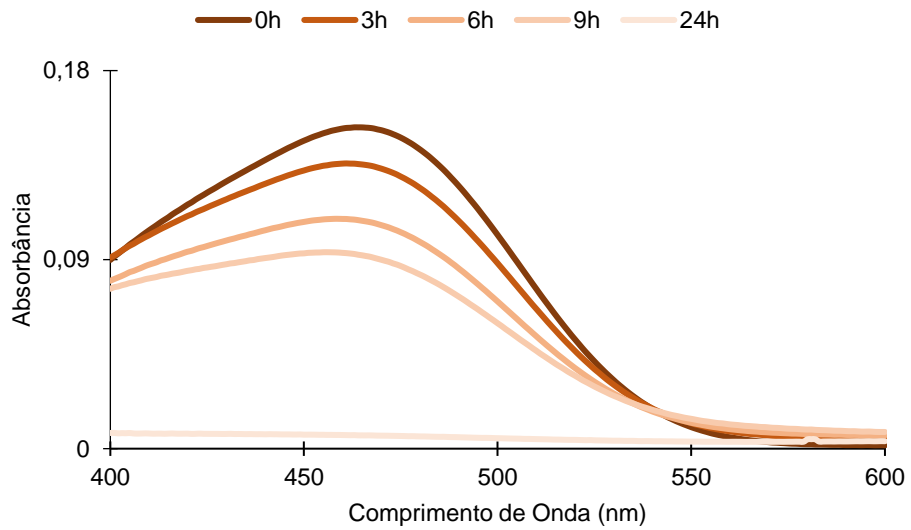


Figura 29- Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D30.

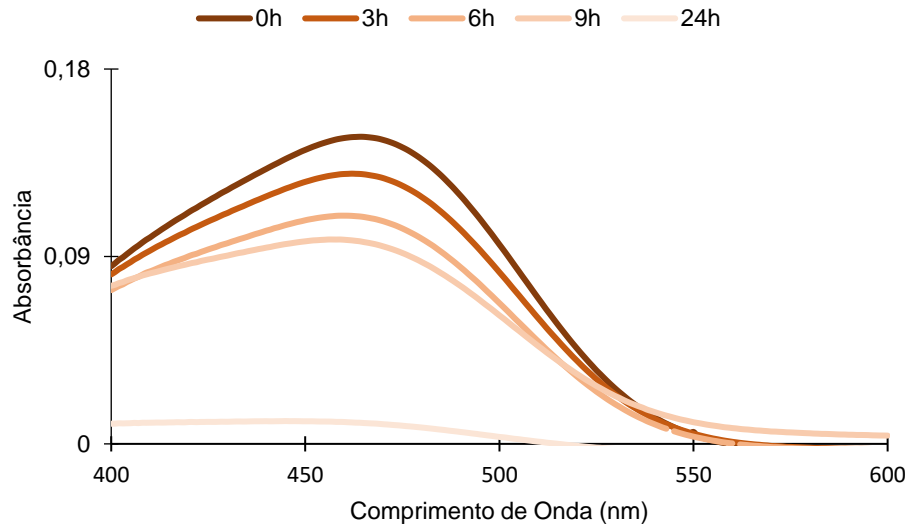


Figura 30 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D60.

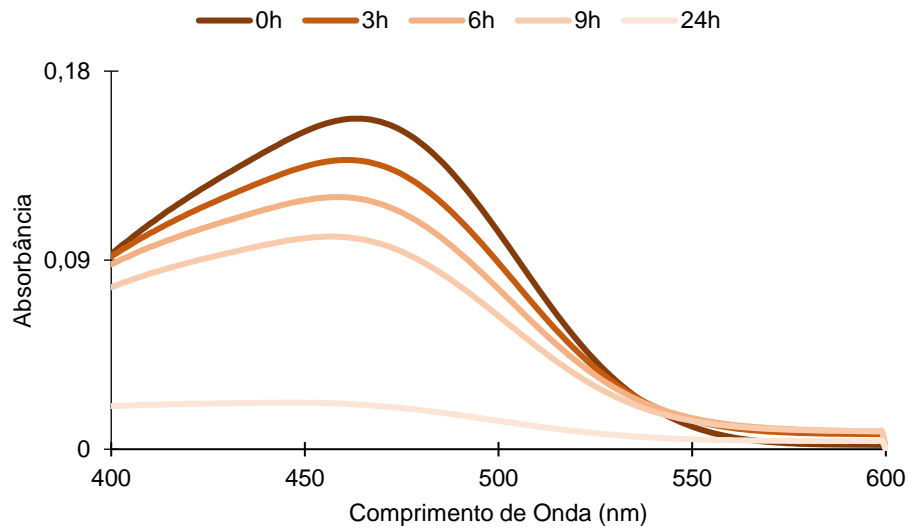


Figura 31 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D120.

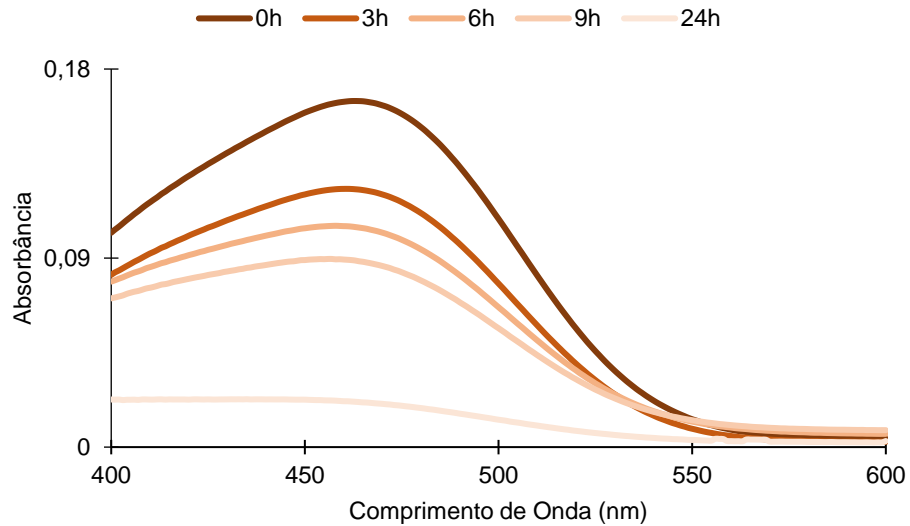


Figura 32 - Degradação do corante alaranjado de metila quando irradiado por luz UV na presença da amostra D180.

Os resultados obtidos nos ensaios de fotodegradação do corante na concentração de 2 ppm na presença dos filmes de TiO_2 aplicados e da radiação UV, foram também expressos em função da razão C/C_0 (Figura 33). Conforme relatado na análise de MEV da amostra D15 (Figura 19), a diferença significativa entre a atenuação no corante na amostra D15 quando comparada às demais amostras se dá pela menor quantidade de material fotocatalítico presente no filme, devido ao menor tempo de deposição utilizado. Assumindo que para as taxas de reação o processo de fotodegradação segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, sendo a taxa de reação proporcional ao material fotocatalítico coberto com as moléculas do corante. A forma integral da taxa de reação é expressa por $\ln(C_0/C) = k_a t$. Quando a concentração utilizada do corante é baixa assume-se que a reação seguirá uma lei de pseudo-primeira ordem, onde a inclinação das retas obtidas graficamente demonstra a velocidade aparente da reação (k_a). Coeficientes de correlação linear obtidos acima de 0,90 também indicam que as reações seguem uma lei de pseudo-primeira ordem como demonstrado na Figura 34 para a amostra D15. As demais linearizações estão relacionadas no ANEXO A (Figuras 36, 37, 38 e 39) (PIRES, 2010; REGO *et al.*, 2009). A tabela 4 apresenta as constantes da velocidade de reação (k_a) para as amostras ensaiadas.

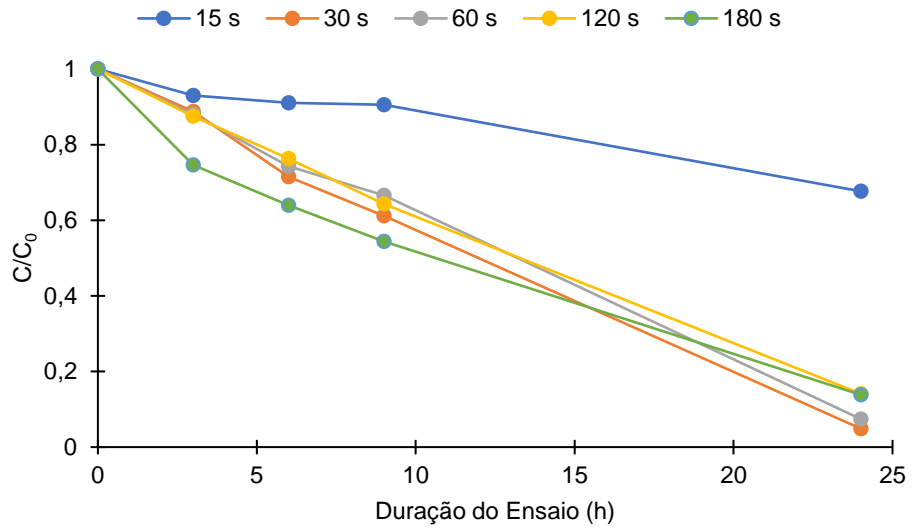


Figura 33 - Relação de degradação C/C_0 das amostras de todos os tempos de deposição.

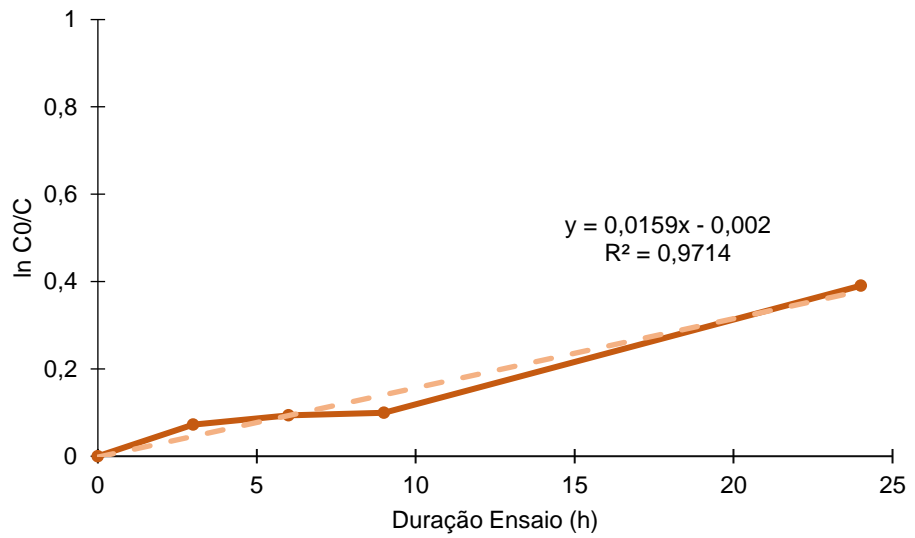


Figura 34 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D15

Tabela 4 - Velocidades aparente das reações de fotodegradação

Amostra	Taxa de degradação (k_a) min^{-1}
D15	0,0159
D30	0,1315
D60	0,1128
D120	0,0842
D180	0,0818

Os resultados de degradação do corante ao longo do tempo podem ser organizados de acordo com a porcentagem de degradação apresentada por cada amostra diferente (Figura 35).

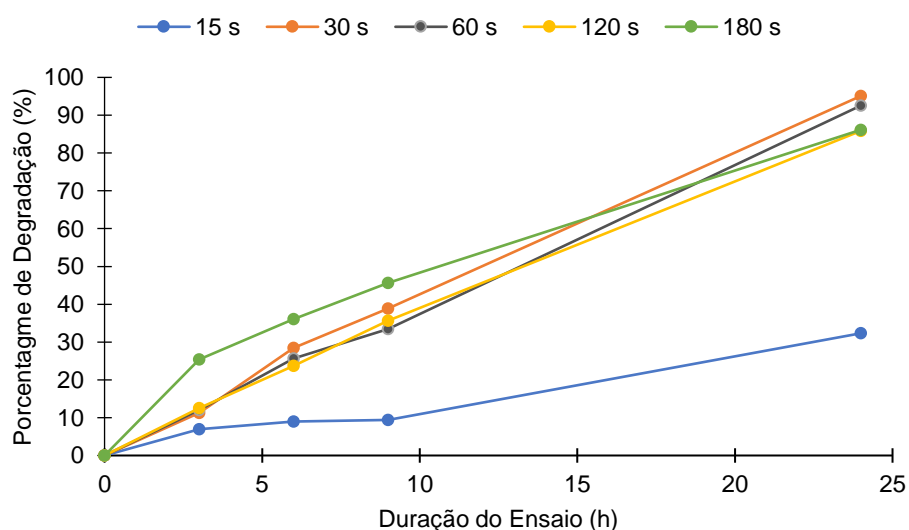


Figura 35 - Porcentagem de degradação apresentada pelas amostras de todos os tempos de deposição.

Os resultados demonstram que após as 24 horas de ensaio fotocatalítico a amostra que apresentou maior degradação do corante foi a amostra de 30s de deposição, sendo a amostra com maior eficiência fotocatalítica obtendo mais de 95% de degradação do corante, ainda que seja a amostra com segundo menor tempo de deposição. Bem próximo a esse resultado, está a amostra obtida com 60s de deposição, com mais de 90% de degradação.

O melhor desempenho na fotodegradação da amostra D30 (Figura 20) pode ser explicado pela maior quantidade de material quando comparado à amostra D15, porém mantendo espaçamentos entre as partículas que facilitam a penetração da luz UV no filme e garantem a adsorção do corante. (FELTRIN *et al.*, 2014; HABIBI; TALEBIAN; CHOI, 2006). Além disso, a taxa de degradação para a amostra D30 apresenta um valor mais elevado quando comparada às constantes das demais amostras (Tabela 4). A constante apresentada pela amostra D30 reforça o resultado de degradação mais satisfatório obtido pela mesma, tendo em vista que quanto maior o valor de k_a apresentado pela amostra, maior a superfície de material fotocatalítico coberto pelas moléculas de corante (REGO *et al.*, 2009).

Conforme o aumento do tempo de deposição, e logicamente o aumento de material presente no filme, a diminuição da eficiência fotocatalítica dos filmes pode ser explicada pela diminuição da área de contato de dióxido de titânio com a luz para a sua ativação e o aumento da opacidade dos filmes, que diminui a capacidade da luz penetrar no filme e alcançar as moléculas de TiO_2 presentes no interior (FELTRIN *et al.*, 2014; HABIBI; TALEBIAN; CHOI, 2006). Além disso, as degradações do corante apresentam um ponto de saturação na presença do material fotocatalítico, onde, ainda que se aumente a quantidade de fotocatalisador, o aumento da degradação não acompanha esse efeito e ainda passa a reduzir devido à opacidade do filme (PASCALI, 2007).

O ensaio de fotodegradação, quando comparado com (PIRES, 2010; REGO *et al.*, 2009), apresenta resultados similares em porcentagem de degradação, embora a comparação não seja direta, devido às diferenças de tempo de ensaio, técnica de deposição do filme, variação de corante orgânico e dimensões da amostra, utilizados nos estudos comparados (Tabela 5).

Tabela 5 - Comparação resultados obtidos com outros trabalhos.

Autor	Técnica de Deposição	Corante	Descoloração Máxima	Duração do teste
(REGO <i>et al.</i> , 2009)	Serigrafia	Laranja II	90%	10 horas
(PIRES, 2010)	<i>Spray</i>	Laranja II	96%	9 horas
Este trabalho	<i>Spray</i>	Alaranjado de Metila	95%	24 horas

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho conclui-se que foi possível a obtenção de filmes de TiO_2 fotoativos através da técnica de deposição em *spray*. A partir das técnicas de caracterização de DRX e Raman foi observada majoritariamente a presença da fase anatase nos filmes, fase essa responsável pela fotoatividade dos mesmos. Além disso, a microestrutura observada pelo ensaio de MEV mostrou arranjos das partículas favoráveis à degradação do corante, especialmente na amostra D30, que demonstrou maior degradação. Quanto à degradação, foi possível elencar um tempo de deposição para a formação do filme que demonstrou o melhor resultado, degradando mais de 95% do corante durante as 24 horas de ensaio, embora a diferença entre as degradações das amostras utilizadas tenha apresentado pouca variação. Portanto, a técnica utilizada foi capaz de produzir filmes fotocatalíticos imobilizados sobre cerâmica de revestimento que são capazes de degradar poluentes orgânicos para aplicações autolimpantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, K. S. et al. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Revista Ambiente e Água, v.11, n.2, p. 387 - 401, 2016.

BERNARDES, M. **Materiais inovadores a serviço da autolimpeza e da despoluição das cidades**, 2016. Disponível em: <<http://blogs.pini.com.br/posts/tecnologia-sustentabilidade/materiais-inovadores-a-servico-da-autolimpeza-e-da-despoluicao-das-368105-1.aspx>>. Acesso em março de 2018.

BONA, R. **Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_x depositados por triodo magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de O₂**. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina, 2017.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 138 p. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CADORIN, B. M. **Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga corona**. Relatório (Departamento de Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais - Uma introdução**. 8th. ed. Editora LTC, 2012.

CARNEIRO, S. G. *et al.* **Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos à base de TiO₂ nanométricos pelo método de revestimento por imersão**. Cadernos UniFOA, v. 17, p. 89–94, 2013.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. **Effect of scavengers on the photocatalytic digestion of organic matter in water samples assisted by TiO₂ in suspension for the voltammetric determination of heavy metals**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n. 4, p. 441–448, 2002.

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. **Photoassisted detoxification of organic**

pollutants on the surface modified TiO₂ semiconductor particulate system. Catalysis Communications, v. 2, n. 1, p. 1–3, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo. Editora Moderna, 1981.

FELTRIN, J. et al. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: Substratos, processos de deposição e tratamento térmico.** Cerâmica, v. 60, n. 353, p. 1–9, 2014.

FERREIRA, L. **Revestimentos hidrofóbicos.** 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Nova de Lisboa, 2013.

GÁLVES, J. et al. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte,** cap 3. Ed. Miguel Biesa. La Plata, 2001.

GÁZQUEZ, M. J. et al. **A review of the production cycle of titanium dioxide pigment.** Materials Sciences and Applications, v. 5, n. 5, p. 441–458, 2014.

GUILLARD, C. et al. **Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 158, n. 1, p. 27–36, 2003.

HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOI, J.-H. **The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films.** Dyes and Pigments, v.73, n.1, p. 103-110, 2006.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. V. **Free radicals in biology and medicine.** Third ed. Oxford, 2002.

HAQUE, M. M.; MUNEEER, M. **TiO₂ - Mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions.** Dyes and Pigments, v. 75, n. 2, p. 443–448, 2007.

HERRMANN, J.-M. **Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis Today, v. 53, n.1, p. 115-129, 1999.

ITALCEMENTI. **TX Active.** 2016. Disponível em: <<https://www.italcementi.it/it/txactive-principio-attivo%0A>>. Acesso em março de 2018.

JUNG, K. Y.; PARK, S. Bin; JANG, H. D. **Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄**. *Catalysis Communications*, v. 5, n. 9, p. 491–497, 2004.

LAGOPATI, N. *et al.* **Effect of nanostructured TiO₂ crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells**. *International Journal of Nanomedicine*, v. 9, n. 1, p. 3219–3230, 2014.

LIMA, A. S. De; SIKORA, M. de S. **Degradação de corantes modelo por fotólise**. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 11, n. 8, p. 110–119, 2015.

LIMA, A. S. De; SIKORA, M. de S.; SIKORA, M. de S. **Fotodegradação do alaranjado de metila usando filmes nanoporosos de TiO₂, TiO₂/Ag, TiO₂/N**. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 11, n. 8, p. 57-67, 2015.

LIMA, C. A. P. *et al.* **Estudo cinético de degradação fotocatalítica do alaranjado de metila, em um reator tanque batelada, usando lâmpadas germicidas**. ABES (23^o CBESA), Campo Grande, 2005.

LONCAR, E. *et al.* **Determination of the photocatalytic activity of TiO₂ coatings on clay roofing tile substrates methylene blue as model pollutant**. *Acta Periodica Technologica*, n. 40, p. 125–133, 2009.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. **Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂(110). A mechanism not involving H₂O**. *Journal of physical chemistry*, v. 99, n. 19, p. 7626–7631, 1995.

MANSILLA, H. D. *et al.* **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 273–278, 1997.

MILLS, A. *et al.* **Characterisation of the photocatalyst Pilkington activtm: a reference film photocatalyst?** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, n. 3, p. 213–224, 2003.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. **An overview of semiconductor photocatalysis**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a**

Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos. 62 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), USP, São Carlos, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** Quim. Nova, v. 32, n.8, p. 2181-2190, 2009.

NASCIMENTO, A. **Estudo da molhabilidade de superfícies de parafina e aço inoxidável por soluções de tensoativos não-iônicos.** 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFRN, Natal, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

PASCALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via *Magnetron Sputtering DC*.** 185 p., Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFSC, Florianópolis, 2007.

PELAEZ, M. et al. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 125, p. 331-349, 2012.

PHOTOCATALYSIS INDUSTRY ASSOCIATION OF JAPAN. **Photocatalyst Introduction.** 2009. Disponível em: <<https://www.piaj.gr.jp/roller/en/entry/200706118>>. Acesso em: 1 dez 2018.

PIRES, R. M. R. **Optimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas.** p. 86, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, 2010.

POZZO, R. L.; BALTANFIS, M. A.; CASSANO, A. E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** Catalysis Today, v. 39, p. 219–231, 1997.

RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. **Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications.** Progress in Solid State Chemistry, v. 44, n. 3, p. 86–105, 2016.

REGO, E. et al. **Decolouration of orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation.** Applied

Catalysis A: General, v. 355, n. 1–2, p. 109–114, 2009.

REGO, E. B. M. **Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes da indústria têxtil por camadas de TiO₂ e ZnO, serigrafadas em peças cerâmicas.** 106 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

SALEIRO, G. T. et al. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha.** Ceramica, v. 56, p. 162–167, 2010.

SANTOS, J. G. Dos et al. **Aspectos e características da transição anatásio-rutilo.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 71–76, Natal, 2002.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. **Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions.** J. Phys. Chem., 1996, 100(32), p. 13655-13661, 1996.

SEABRA, M. P.; PIRES, R. R.; LABRINCHA, J. A. **Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions.** Chemical Engineering Journal, v. 171, n. 2, p. 692–702, 2011.

SIMÕES, L. G. P. et al. **Aço inox bactericida.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, p. 101–108, 2007.

SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo.** 179 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

TEGOLA CANADESE. **Acti Roof.** 2013. Disponível em: <<http://www.tegolacanadese.com/prodotti/tegole-canadesi/acti-roof/acti-roof>>. Acesso em: dez. 2018.

TEIXEIRA, P. D. A. C. B.; JARDIM, W. de F. **Caderno temático volume 03: Processos oxidativos avançados conceitos teóricos.** UNICAMP, Campinas, 2004.

TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. **Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials**

and solar reactors. Journal of Physical Chemistry Letters. 3(5), p. 629-639, 2012.

TOTO. **Hydrotect.** 2018. Disponível em:
<<https://gb.toto.com/technology/technology-single-view/Technology/show/HYDROTECT/%0A>>. Acesso em: dez. 2018.

WISITSORAAT, A. et al. **Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films.** Thin Solid Films, v. 517, n. 8, p. 2775–2780, 2009.

WONG, J. C. S. et al. **Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂(110) single crystal and powdered TiO₂ surfaces.** Journal of physical chemistry, v. 99, n. 1, p. 335–344, 1995.

ZHANG, W. F. et al. **Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 33, n.8, 912, 2000.

ZIMMERMANN, A. **Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo.** 141p., Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). UFPR, Curitiba, 2014.

ANEXO A – LINEARIZAÇÃO AMOSTRAS D30, D60, D120 E D180

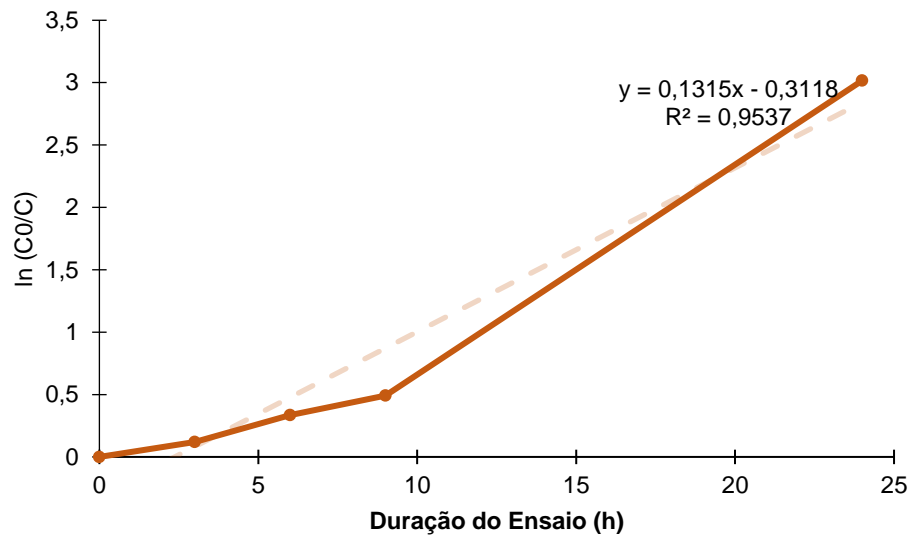


Figura 36 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D30.

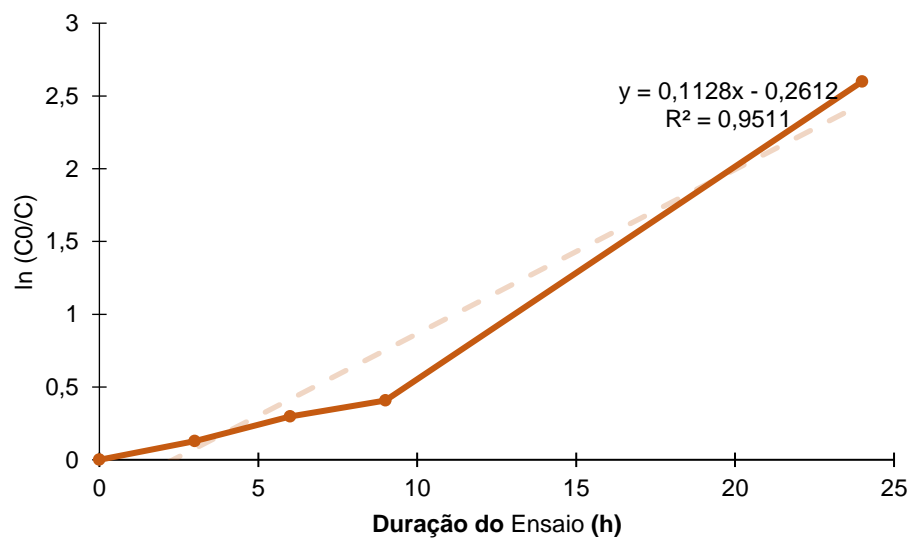


Figura 37 - Linearização da degradação C/C_0 da amostra D60.

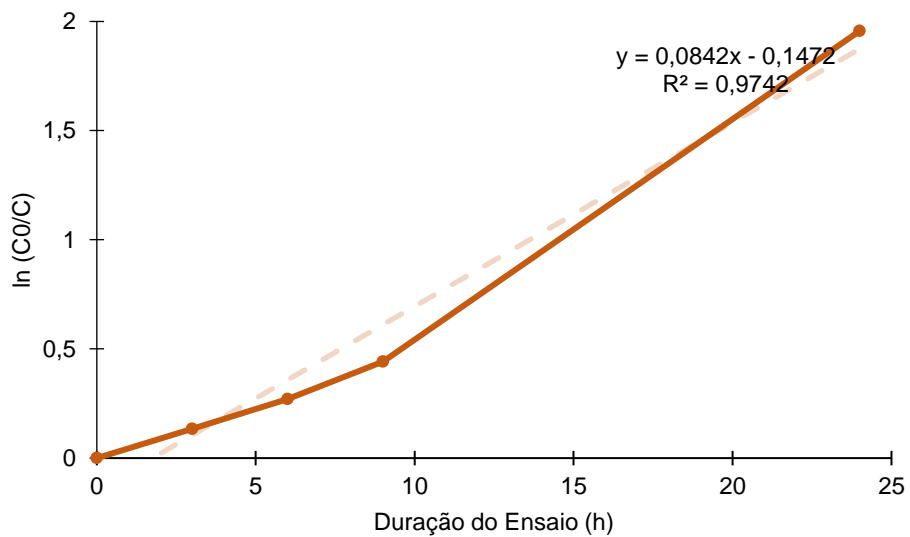


Figura 38 – Linearização da degradação C/C_0 da amostra D120.

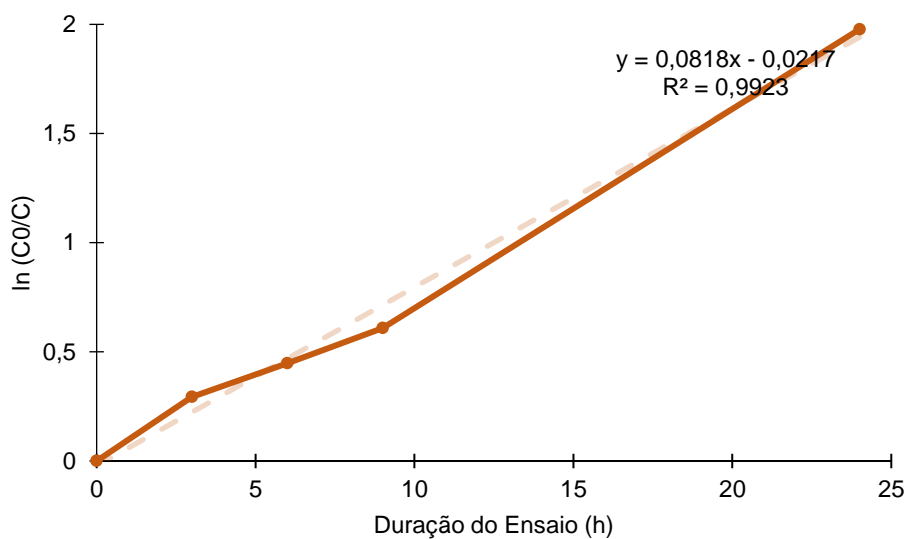


Figura 39 – Linearização da degradação C/C_0 da amostra D180.