

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VÍTOR PIRES MARTINEZ

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOCOMPÓSITOS CONTENDO CORE@SHELL SiO_2 @ TiO_2 PARA
APLICAÇÃO EM PISOS FOTOCATALÍTICOS

São Carlos

2016

VÍTOR PIRES MARTINEZ

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOCOMPÓSITOS CONTENDO CORE@SHELL SIO₂@TIO₂ PARA
APLICAÇÃO EM PISOS FOTOCATALÍTICOS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M385a

Martinez, Vitor Pires

Avaliação da atividade fotocatalítica de nanocompósitos contendo core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para aplicação em pisos fotocatalíticos / Vitor Pires Martinez ; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Filmes fotocatalíticos. 2. Filme autolimpante. 3. Sílica@anatese. 4. P25. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela orientação dedicada, incentivo e apoio não só durante a elaboração do trabalho de conclusão de curso, como também por todo suporte dado durante o curso e durante o período de realização de minha iniciação científica.

A todos os amigos do grupo GQMATHI – Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos por todos os conselhos, ajudas e esclarecimentos durante os experimentos realizados e o desenvolvimento do trabalho, bem como me proporcionaram excelentes churrascos.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura - SMM da EESC por todo o apoio prestado durante o curso.

A todos os amigos da graduação por toda ajuda e por proporcionar-me momentos de grande alegria durante essa jornada.

Ao grupo de amigos Irmandade dos Irmãos formado durante o período do colegial que sempre me proporcionou momentos de diversão, reflexões, conversas e aprendizados.

Ao programa unificado de bolsas e ao IQSC pela bolsa de iniciação científica cedida possibilitando a criação deste trabalho.

A empresa Artec situada em Cordeirópolis-SP que contribuiu com materiais cerâmicos e o desenvolvimento dessa pesquisa.

A Deus por todas as experiências vividas que contribuíram para o meu aprendizado durante a minha vida até este momento.

Aos meus pais, por todo carinho e amor, e ainda apoio prestado na realização de meus objetivos.

RESUMO

MARTINEZ, V. P. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanocompósitos $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ Core@Shell para aplicação em pisos fotocatalíticos. 54f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

A busca por soluções inovadoras de engenharia para evitar os danos de poluentes no ambiente têm sido extremamente necessária. Neste contexto, materiais fotocatalisadores são de grande interesse havendo várias pesquisas realizadas sobre essa classe de materiais. Entretanto a maioria dos estudos existentes se concentra apenas na parte do estudo específico, ou seja, as propriedades desses materiais, e os desafios são combinar as essas propriedades características visando aplicações práticas, bem como desenvolver estratégias viáveis para a manufatura desses materiais^[E1].

Nesse trabalho os materiais fotocatalisadores serão estudados com o intuito da criação de revestimentos autolimpantes. O TiO_2 comercial foi utilizado e comparado com o nanocompósito core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Foram realizadas caracterizações desses materiais por técnicas de MEV e DRX, análises de fotocatálise em suspensão. Foram preparados filmes híbridos do tipo ormosil preparados pelo processo sol-gel com os fotocatalisadores embebidos utilizando spray coating e dip coating sobre vidro. Estes filmes tiveram sua atividade fotocatalítica testada e comprovada a obtenção de filmes sobre piso cerâmico foi preparada a partir de uma suspensão contendo as partículas fotocatalíticas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ou TiO_2 usando procedimento usado na linha industrial de uma Indústria Cerâmica. Este piso revestido com as nanopartículas após tratamento térmico mostrou atividade fotocatalítica.

Palavras Chaves: Filmes fotocatalíticos. Filme autolimpante. Sílica@anatase. P25^[E2].

ABSTRACT

MARTINEZ, V. P. Evaluation of the photocatalytic activity of SiO₂ @ TiO₂ Core @ Shell nanocomposites for application in photocatalytic_[E3] floors. 54f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The search for innovative engineering solutions to avoid polluting damages in the environment. In this context, photocatalyst materials are of great interest. However, since studies focus only on the part of the specific study, ie, such as properties of materials, and the challenges are combined as characteristics of characteristics aimed at practical applications, as well as developing viable strategies for the manufacture of these materials_[E4].

In this work the photocatalyst materials are studied with the purpose of creating self-cleaning coatings. Commercial TiO₂ was used and compared to the core nanocomposite SiO₂ @ TiO₂ shell. Characterization of these materials was performed by SEM and XRD techniques, suspension photocatalysis. Contractors who work with the sol-gel process with the embedded applicators. These films have a proven and proven photocatalytic function. The films obtained on ceramic tiles were prepared from a suspension containing the photocatalytic elements of SiO₂ @ TiO₂ or TiO₂ using a procedure used in the industrial line of a Ceramic Industry. The ceramic tiles coated with nanoparticles after the heat treatment showed the photocatalytic activity.

Key words: Photocatalytic films. Self-cleaning film. Silica @ anatase. P25_[E5].

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da fotocatálise em uma partícula contendo TiO₂	14
Figura 2 - Esquema do processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos	16
Figura 3 - Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel	17
Figura 4 - Reações de Hidrólise e Condensação de precursores alcóxidos de silício	18
Figura 5 – Mecanismo de reação de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio.....	18
Figura 6 - Representação de classes de materiais híbridos	20
Figura 7 - Representação do processo de síntese sol-gel de partículas monodispersas de SiO₂.....	22
Figura 8 - Esquema ilustrativo da síntese sol-gel de partículas core-shell SiO₂@TiO₂	23
Figura 9 – Processo industrial de revestimento de pisos e teste fotocatalítico	29
Figura 10 – Partículas de sílica submicrométricas	30
Figura 11- Partículas core-shell SiO₂@TiO₂ ES1000 (1000uL TiP)	31
Figura 12 - Partículas de TiO₂ sintetizadas pela hidrólise do TiP	32
Figura 13- Difratograma da amostra core-shell mostrando a formação de TiO₂ anatase	33
Figura 14 – Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta em suspensão promovida pela fotocatálise do core-shell SiO₂@TiO₂ E10002h	34
Figura 15 – Queda da área normalizada dos espectros eletrônicos do cristal violeta.	35
Figura 16- Representação esquemática do processo de hidrólise dos alcóxissilanos via catálise ácida.	36
Figura 17 - Representação esquemática do processo dos produtos gerados pelo ataque nucleofílico da água, Glymo e metanol sobre uma molécula de Glymo	36
Figura 18- Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta em função do tempo usando TiO₂ p25 em uma matriz de TEOS/GPTMS.....	37
Figura 19 – Variação em função do tempo da área normalizada dos espectros eletrônicos de absorção do corante cristal violeta, em função do tempo (TiO₂ p25).....	38
Figura 20- Imagem da microscopia óptica do filme ormosil-P25 obtido por dip coating.....	41
Figura 21- Imagem da microscopia óptica do filme ormosil-core@shell obtido por dip-coating	41
Figura 22- Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (2 demãos).....	42
Figura 23 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (3 demãos)	42
Figura 24 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (4 demãos)	43
Figura 25 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (2 demãos).....	43
Figura 26 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (3 demãos).....	44
Figura 27- Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (4 demãos).....	44

Figura 28 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 2 demões de TiO₂ P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS	46
Figura 29 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 3 demões de TiO₂ P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS	46
Figura 30 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 4 demões de TiO₂ P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS	47
Figura 31- Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 2 demões de core@shell SiO₂@TiO₂ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS.....	47
Figura 32 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 3 demões de core@shell SiO₂@TiO₂ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS	48
Figura 33 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 4 demões de core@shell SiO₂@TiO₂ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS	48
Figura 34 – Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta sobre os pisos tratados	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Caracterização do tema de pesquisa	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Processos fotocatalíticos para remediação ambiental	13
2.2. Partículas Core-Shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	15
2.3 Processo sol-gel.....	16
2.4 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	18
2.5 Formação de filmes fotocatalíticos	21
2.6 Preparação de revestimentos fotocatalíticos sobre pisos cerâmicos	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Preparação dos materiais fotocatalisadores.....	22
3.1.1 Síntese de partículas de SiO_2	22
3.1.2. Síntese de partículas core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	22
3.1.3 Pré-Tratamento dos Substratos.....	24
3.1.4 Síntese sol-gel dos filmes híbridos Ormosil- TiO_2 e Ormosil- $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ utilizando o método dip-coating.....	24
3.1.5 Síntese sol-gel dos filmes híbridos Ormosil- TiO_2 e Ormosil- $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ utilizando o método spray-coating.....	24
3.2 Caracterização dos materiais preparados	25
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.2.2 Difração de Raios X método pó (XRD)	25
3.2.3 Fluorescência de Raios X de laboratório na modalidade de energia dispersiva (EDXRF).....	26
3.3 Estudo das propriedades fotocatálíticas dos materiais preparados	26
3.3.1 Avaliação da atividade fotocatalítica em suspensão das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e TiO_2 sintetizadas pela rota sol-gel	26

3.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes Ormosil-SiO ₂ @TiO ₂ e Ormosil-TiO ₂ sintetizados por dip-coating.....	27
3.3.3 Microscopia óptica da superfície dos filmes Ormosil-SiO ₂ @TiO ₂ e Ormosil-TiO ₂ sintetizados por dip-coating.....	27
3.3.4 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes Ormosil-SiO ₂ @TiO ₂ e Ormosil-TiO ₂ sintetizados por spray-coating	27
3.3.5 Morfologia dos filmes dip-coating analisada por microscópio óptico	28
3.3.6 Morfologia dos filmes spray-coating analisada por microscópio óptico.....	28
3.3.7 Aplicação de revestimentos fotocatalisadores sobre pisos cerâmicos	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Síntese das partículas de SiO ₂	30
4.2 Síntese das partículas Core@Shell.....	31
4.3 Síntese de TiO ₂ puro pelo método de hidrólise e condensação do tip	31
4.4 Difração de raios-x pelo método do pó	32
4.5 Fluorescência de raios-X.....	33
4.6 Teste fotocatalítico em suspensão	33
4.7 Teste fotocatalítico dos filmes feitos por dip-coating	35
4.8 Microscopia óptica dos filmes obtidos por dip-coating (TiO ₂ e Core@Shell)	40
4.9 Microscopia óptica dos filmes obtidos por spray-coating (TiO ₂ e Core@Shell)	42
4.9 Teste fotocatalítico dos filmes feitos por spray-coating	45
4.10 Avaliação da atividade fotocatalíca dos pisos tratados com revestimentos fotocatalisadores	49
5 CONCLUSÕES	51
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do tema de pesquisa

A geração de poluentes por meio da atividade humana tanto em áreas rurais como urbanas é um problema agravante que tem grande efeito sobre a saúde e o bem estar da população. Os fotocatalisadores são uma opção interessante para degradar poluentes orgânicos, evitando assim os seus efeitos maléficos sobre o meio ambiente. Essa monografia busca mostrar a viabilidade do uso de filmes fotocatalíticos baseados em partículas de sílica amorfa decorada com filme poroso de nanopartículas de anatase ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) e comparar sua atividade com aquela de filmes similares contendo a titânia P25, mistura de anatase e rutilo, preparado de firma similar sobre vidro e sobre pisos cerâmicos tradicionais.

1.2 Formulação do problema e objetivo da pesquisa

- Preparação e caracterização de materiais cerâmicos (SiO_2 , TiO_2 e compósitos core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) na forma de partículas para aplicação em fotocatálise.
- Estudar e aprimorar o processo de formação de filmes via processo sol-gel por imobilização das partículas core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em matrizes híbridas de silicatos organicamente modificados (Ormosils)
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados, tanto em fase suspensão (partículas) líquida quanto na forma de filmes com Ormosil.
- Avaliar a atividade fotocatalítica de pisos cerâmicos tratados com aplicação de TiO_2 e nanocompósitos $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ através de spray coating e posterior tratamento térmico industrial, visando assim aplicações no campo prático.

2[E6] REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo serão apresentados os processos físico-químicos que levam ao efeito fotocatalítico, o qual possibilita a degradação de adsorbatos orgânicos, foco desse estudo.

2.1 Processos fotocatalíticos para remediação ambiental

As relações entre ciência, engenharia e tecnologia afetam diretamente o modo de viver contemporâneo. A crescente preocupação com o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável aumentou de maneira significativa, dessa maneira, a busca de novas tecnologias e materiais de engenharia que contribuam significativamente para a diminuição e remediação dos impactos ambientais gerados por diversos poluentes se faz necessária. Há um grande desafio para resolver os problemas ambientais dos centros urbanos e da poluição gerada por complexos industriais. Nesse âmbito, a gerência e o tratamento dos poluentes produzidos tem um papel de grande importância. Efluentes líquidos de diferentes tipos (residencial, industrial, agrícola, etc..) são frequentemente jogados diretamente nos rios contaminando a escassa água potável, provocando impactos ambientais de grandes proporções, como mortandade de peixes e destruição do ecossistema presente no rio.

A poluição do ar gerada principalmente pela queima de combustíveis fósseis visando à geração de energia causa a formação de diversos compostos indesejáveis, como partículas de fuligem (carbono, hidrocarbonetos não queimados) e gases tóxicos (óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio). Além de poderem causar danos à saúde da população, essas substâncias geram a degradação das construções urbanas de diversas formas, por exemplo, pela corrosão provocada pela chuva ácida (gerada por óxidos de enxofre e nitrogênio) e adesão de partículas de fuligem à pintura das edificações (CHEN; POON, 2009).

Uma solução interessante para remoção de uma diversidade grande de poluentes é a utilização da fotocatálise heterogênea, método que emprega materiais semicondutores para promover a fotodegradação de poluentes presentes no ar e nos recursos hídricos. Em especial, grande interesse tem sido dedicado aos processos de degradação fotocatalítica de poluentes que utilizam materiais semicondutores baseados em TiO_2 como fotocatalisadores (CHEN; POON, 2009; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK,

2008). Tais processos fotocatalíticos são possíveis graças à absorção de luz gerando assim a foto-excitação de transições interbandas no TiO_2 levando à formação de um par elétron-buraco (e^-/h^+). Uma vez que estes portadores de carga migram para a superfície do óxido metálico semicondutor (TiO_2) eles podem promover reações de oxidação e redução. Dessa maneira, as reações fotocatalíticas são desencadeadas pelo alto potencial de redução do elétron na banda de condução, o que é fundamental para promover processos de redução, ou do alto potencial de oxidação do buraco formado na banda de valência para promover a oxidação de compostos adsorvidos na superfície do semicondutor, ambos os processos podem levar à degradação dos adsorbatos. A degradação de poluentes orgânicos via fotocatálise heterogênea é obtida pela oxidação direta realizada pelos buracos, ou por meio da reação com radical hidroxila e superóxido, ambos altamente reativos, gerados pela oxidação da água e redução do oxigênio adsorvido, respectivamente, de acordo com a Figura 1.

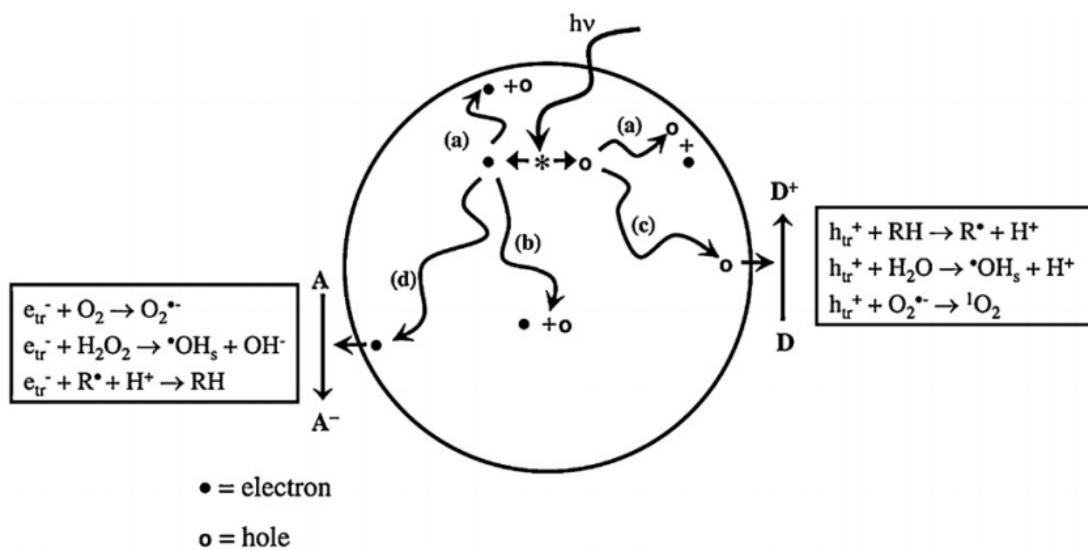


Figura 1 – Esquema da fotocatálise em uma partícula contendo TiO_2
Fonte – Fujishima, Zhang, Tryk (2008)

O processo de degradação fotocatalítica usando semicondutores pode ter sua velocidade e eficiência afetadas por diversos fatores. As propriedades físicas e eletrônicas como área superficial, cristalinidade, morfologia e energia da banda proibida ou *band gap* (BENVENUTTI et al., 2009; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013) têm influência direta sobre a eficiência fotocatalítica. A síntese de nanoestruturas de TiO_2 oferece relevantes vantagens em relação a sistemas com dimensão fora da faixa nanométrica, no que diz respeito à eficácia de tais propriedades oxidantes ou redutoras. Como exemplo, podemos citar o aumento expressivo de área superficial catalítica e o

aumento da foto-reatividade devido ao aumento do *band gap* em consequência dos efeitos de confinamento quântico (BENVENUTTI et al., 2009; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013). Porém, como desvantagem observa-se que TiO_2 nanoparticulado apresenta uma forte tendência à aglomeração, causando uma diminuição da área superficial exposta disponível para atividade fotocatalítica. Esta queda é acentuada após a realização de tratamentos térmicos, feitos frequentemente com o intuito de aumentar a cristalinidade do material, bem como na preparação de revestimentos cerâmicos. Os processos de tratamento térmico induzem também a transição de fase anatase-rutilo, que tem como efeito uma diminuição de atividade fotocatalítica (WETCHAKUN et al., 2012).

2.2. Partículas Core-Shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Uma estratégia interessante para contornar os problemas de diminuição da fotocatálise é a imobilização das nanopartículas de titânia na superfície de partículas de um material suporte que possui como características alta área superficial, baixo custo, bem como boa estabilidade térmica e mecânica. Uma das estratégias neste sentido passa pelo desenvolvimento de materiais de morfologia do tipo caroço@casca, em inglês core@shell (ULLAH, 2014; WETCHAKUN^[E7] et al., 2012). Nosso grupo recentemente desenvolveu uma rota de síntese eficiente para a preparação de partículas com morfologia core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (ULLAH, 2014). Estes nanocompósitos consistem de partículas esféricas de sílica amorfa com aproximadamente 200 nm de diâmetro recobertas por uma camada porosa e bem dispersa de nanopartículas de TiO_2 (fase anatase) com raio médio de cristalito de 5 nm. Além de possuírem atividade fotocatalítica superior à do TiO_2 não suportado, estes nanocompósitos core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ possuem elevada estabilidade térmica, mantendo-se na fase anatase em temperaturas superiores a 1000°C. Para viabilizar a aplicação prática destes nanocompósitos em reatores fotocatalíticos e revestimentos auto-limpantes, é necessário o desenvolvimento de rotas eficientes para imobilização das nanoestruturas na forma de filmes. Assim, neste projeto, além de explorar a síntese dos nanocompósitos core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, propõe-se o estudo da preparação de filmes fotocatalíticos pela imobilização das partículas utilizando matrizas híbridas de organossilicatos (STÖBER; FINK; BOHN, 1968; ULLAH^[E8], 2014).

2.3 Processo sol-gel

O termo sol-gel é utilizado para descrever a passagem de uma fase sol, suspensão de partículas em líquidos, para uma fase gel. O material cerâmico na fase sol ou na fase gel pode ser utilizado para a preparação de uma variedade de materiais híbridos e inorgânicos. O uso de precursores moleculares para obter a fase sol e na sequência a fase gel para obtenção de materiais cerâmicos ou vítreos, inorgânicos ou híbridos orgânicos-inorgânicos, é chamado de processo ou processamento sol-gel. O sol é: uma suspensão coloidal de partículas, ou uma solução de moléculas poliméricas, que fazem ligações químicas entre si formando redes e que ao longo tempo e após colisões sucessivas vão constituir um gel (processo de gelatinização do sol), sendo que se obtém o material sintetizado com a remoção do líquido (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995), conforme a **Figura 2**.

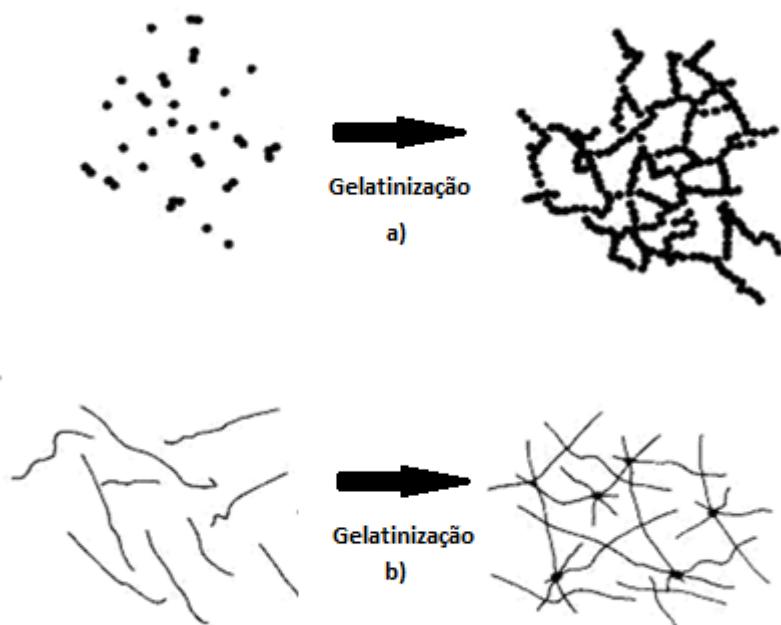


Figura 2 - Esquema do processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos

Fonte – Adaptado de Singh et al. (2014)

Comparando-se com os métodos clássicos de síntese de materiais cerâmicos, que geralmente envolvem a utilização de altas temperaturas, o processo de síntese sol-gel demonstra vantagens substanciais como:

- As reações de gelificação são processadas a temperaturas baixas, o que permite a incorporação de diversos compostos na matriz sólida formada, inclusive e principalmente os termicamente sensíveis;
- Possibilita a obtenção de materiais em diversas formas, os quais possuem propriedades úteis e únicas. Como exemplo é possível citar a obtenção de monólitos, filmes, fibras e partículas por esse processo (ULLAH, 2014).

Contudo, existem desvantagens, geralmente os precursores moleculares usados no processo solgel apresentam maior custo e necessitam ser armazenados em condições de atmosfera controlada ou seca.

O processo sol-gel possui uma grande gama de rotas para processamento de vários materiais diferentes, os quais possuem características específicas que possibilitam sua utilização em um grande conjunto de aplicações de engenharia, de acordo com a **Figura 3**.

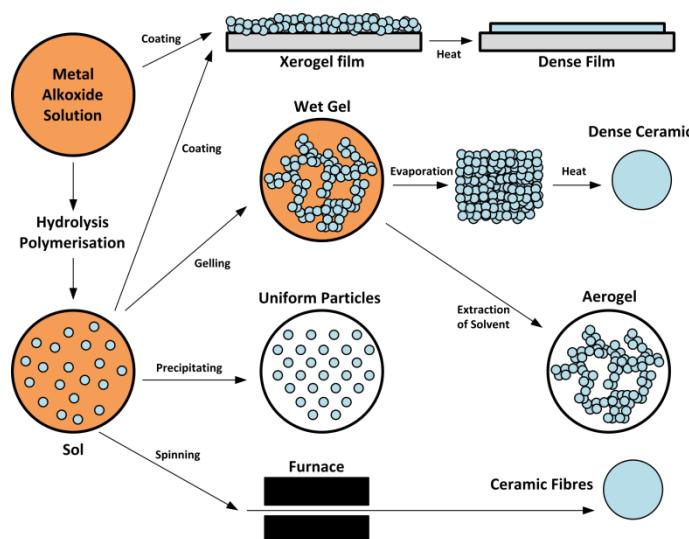


Figura 3 - Esquema ilustrativo das rotas possíveis no processo sol-gel
Fonte – Brinker e Scherer (1990)

Os compostos precursores utilizados na síntese do sol podem ser sais inorgânicos, porém na grande maioria das sínteses usando o processo sol-gel, incluindo os desse trabalho, os compostos mais usados são os alcóxidos de metais, principalmente no caso dos materiais derivados de silício (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; STÖBER^[E9]; FINK; BOHN, 1968). Na **Figura 4** as principais reações de

gelificação (hidrólise e condensação) para precursores do tipo alcóxido de silício são apresentadas.

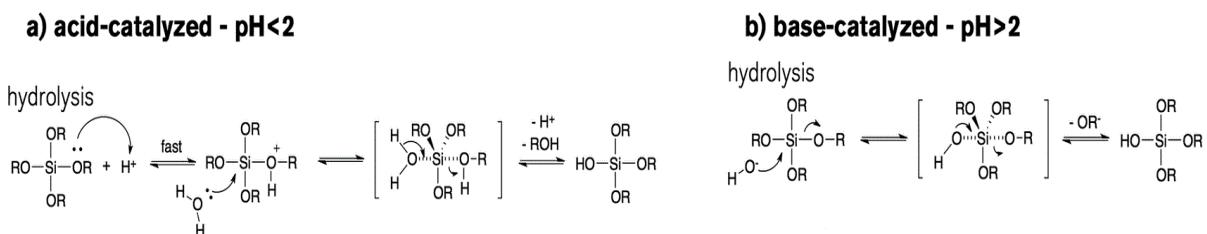


Figura 4 - Reações de Hidrólise e Condensação de precursores alcóxidos de silício
Fonte - Livage, Sanchez e Babonneau (1998)

Como as reações de hidrólise para alcóxidos de silício são bastante lentas, se faz necessário o uso de catalisadores ácidos ou básicos visando acelerar a reação.

Os mecanismos para as reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de titânio são similares ao da reação com os alcóxidos de silício, porém na síntese de partículas de sílica (SiO_2) precisamos catalisar a reação com um catalisador básico (NH_4OH), enquanto que na síntese da titânia (TiO_2) a hidrólise pela água acontece mais rapidamente. O mecanismo de reação se baseia no ataque nucleofílico das moléculas de água no átomo central de titânio, como mostra a **Figura 5**.

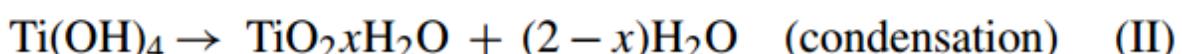
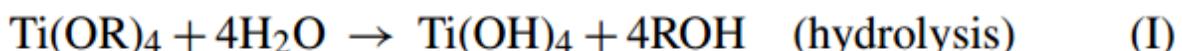


Figura 5 – Mecanismo de reação de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio
Fonte - Mahshid et al. (2007)

Também é necessário observar que a carga positiva parcial do titânio é maior que a do silício em seus alcóxidos, devido à menor eletronegatividade do titânio frente ao silício.

O tamanho da cadeia lateral também influencia na velocidade de hidrólise do alcóxido. Quanto maior a cadeia, mais difícil o ataque nucleofílico se torna levando à uma velocidade de reação menor.

2.4 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

O desenvolvimento de novos materiais e processos sempre foi fundamental para o avanço e evolução de diversas áreas da atividade humana, principalmente da engenharia. As propriedades específicas permitem aplicações inovadoras e o aprimoramento de tecnologias já existentes. Devemos ressaltar a importância fundamental da Química de Materiais para a criação e desenvolvimento dessa área. Neste contexto, compostos híbridos orgânico-inorgânicos são cada vez mais estudados, pois possuem propriedades únicas e úteis para diversas aplicações, devido ao fato de se tratarem de novos materiais multifuncionais que possuem a possibilidade de ajustar suas propriedades pelo controle da morfologia dos seus componentes, da proporção entre os materiais inorgânicos e orgânicos, bem como da natureza química dos seus componentes (CHEN; POON, 2009).

Uma rota química muito utilizada para a síntese desses materiais é a rota sol-gel. Os precursores se constituem de combinações de componentes orgânicos e inorgânicos, gerando uma mescla de suas características inerentes de maneira sinérgica e originando materiais com propriedades diferenciadas daquelas que lhe originaram. As novas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, obtidas no processo combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos, sendo muito úteis em aplicações comerciais e de engenharia (LUTTRELL et al., 2014; SINGH et al., 2014; STÖBER^[E10]; FINK; BOHN, 1968).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânico podem ser divididos em duas classes distintas (CHEN; POON, 2009; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013):

- Classe I: Constituída de sistemas híbridos em que as fases orgânica e inorgânica são ligadas por interações intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Esta classe é constituída em sua grande maioria de compostos orgânicos imobilizados em matrizes inorgânicas;
- Classe II: Constituída de compostos híbridos nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados por ligações químicas covalentes.

A **Figura 6** mostra o aspecto morfológico dessas duas classes de materiais híbridos.

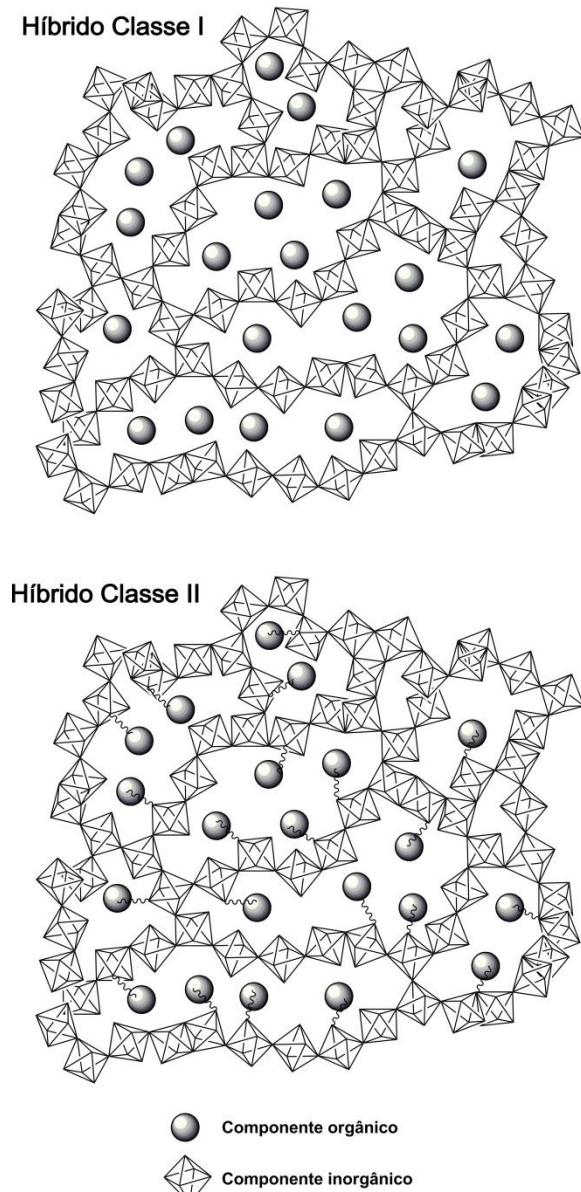


Figura 6 - Representação de classes de materiais híbridos
Fonte - Fujishima, Zhang e Tryk (2008) [E11]

Híbridos de classe II sintetizados pela rota sol-gel a base de sílica e de precursores organosilanos são conhecidos como Ormosils. Estes materiais são extremamente versáteis e estáveis cinética e termodinamicamente, podendo apresentar estabilidade frente a meios fortemente ácidos e relativamente básicos além de possuírem a porosidade necessária para oclusão de corantes, catalisadores, compostos fluorescentes, fármacos, enzimas, etc.. Nesse projeto serão utilizados para a imobilização nanopartículas core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ no filme.

2.5 Formação de filmes fotocatalíticos

Existem vários processos possíveis para a obtenção de filmes fotocatalíticos de matrizes híbridas contendo nanopartículas, neste trabalho foram utilizados o processo dip-coating, de revestimento por imersão, bem como o processo de spray-coating, que utiliza um aerógrafo para aspergir a suspensão sobre o substrato desejado.

O processo dip-coating consiste na imersão do substrato em uma suspensão (ou solução), posterior retirada e secagem. Todas etapas são realizadas com velocidade controlada. Frequentemente são usados vários ciclos visando à obtenção do filme fotocatalítico com uma espessura desejada (BARTON et al., 2016).

Existem diversos efeitos envolvidos os quais influenciam a morfologia do filme formado. Os principais efeitos são: arrasto viscoso sobre o líquido, força gravitacional, força resultante da tensão superficial, força inercial da fronteira de camada líquida na região de deposição, gradiente da tensão superficial e pressão combinante ou descombinante (BRINKER; SCHUNK, 1992).

O processo de spray coating é realizado aspergindo-se uma suspensão (ou solução) com o auxílio de um aerógrafo sobre o substrato desejado. Podem ser usados diversos gases como propelentes, entretanto, o mais comum é o ar comprimido. A morfologia, espessura e uniformidade do filme dependem de diversos fatores como vazão de ar do aerógrafo, temperatura do substrato, número de demãos aplicadas, velocidade de evaporação do solvente e tipo de partículas utilizadas (KIM et al., 2016).

Nos dois processos o objetivo principal é otimizar a dispersão e uniformidade do filme ajustando-se os parâmetros acima citados para cada processo.

2.6 Preparação de revestimentos fotocatalíticos sobre pisos cerâmicos

Para obter propriedades fotocatalíticas em pisos cerâmicos foi utilizado um método de aspersão por spray coating sobre pisos cerâmicos fornecidos pela empresa Artec na última etapa antes da sinterização. Seguiu-se com o processo de tratamento térmico chamado de método convencional de sinterização industrial, o qual tem a função de imobilizar as partículas fotocatalíticas sobre o substrato.

Esse processo se mostra bastante eficaz, pois possibilita que as partículas se fixem sobre o substrato sem a necessidade da criação de um ormosil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos materiais photocatalisadores

3.1.1 Síntese de partículas de SiO_2

As partículas de sílica foram sintetizadas pela rota sol-gel, por meio da reação de hidrólise e condensação do alcóxido de silício Tetraetilortosilicato (TEOS) Sigma Aldrich – 98% P.A. na presença de água deionizada e amônia Sinth P.A. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) como esquematizado na Figura 7.

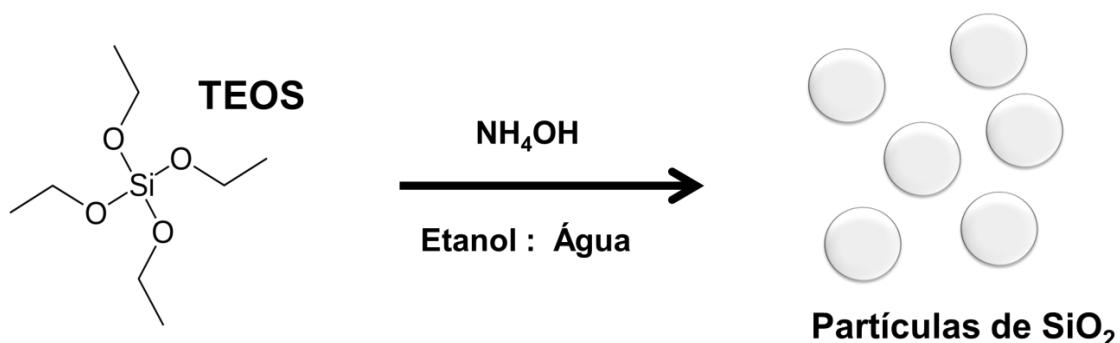


Figura 7 - Representação do processo de síntese sol-gel de partículas monodispersas de SiO_2
Fonte – Ferreira Neto, et al. (2013) [E12]

Utilizando-se agitação magnética, adicionou-se 10 mL de água deionizada e 8 mL de NH_4OH (28%) a um reator de teflon contendo 200 mL de etanol absoluto P.A.. Em seguida adicionou-se 10 mL de TEOS à mistura, que foi mantida sob agitação magnética constante durante 3 horas. Após esta etapa de hidrólise-policondensação do TEOS, obteve-se uma suspensão coloidal de SiO_2 . Após neutralizada com HCl (5 mol.L⁻¹), a suspensão obtida foi por fim centrifugada e lavada quatro vezes com água deionizada. O precipitado obtido foi seco a 70 ° C, em uma estufa.

3.1.2. Síntese de partículas core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

O processo de síntese das partículas core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi realizado com base em um método desenvolvido no grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos – IQSC USP, porém foram realizadas alterações no procedimento de

síntese, assim como utilização de tratamentos térmicos posteriores em diferentes temperaturas com o intuito de aprimorar a eficiência photocatalítica (FERREIRA NETO, et al., 2013[E13]) É importante ressaltar também que na síntese do core@shell denominado E1000 (devido aos 1000 uL de isopropóxido de titânio usados). A Figura 8 demonstra uma ilustração do processo de síntese.

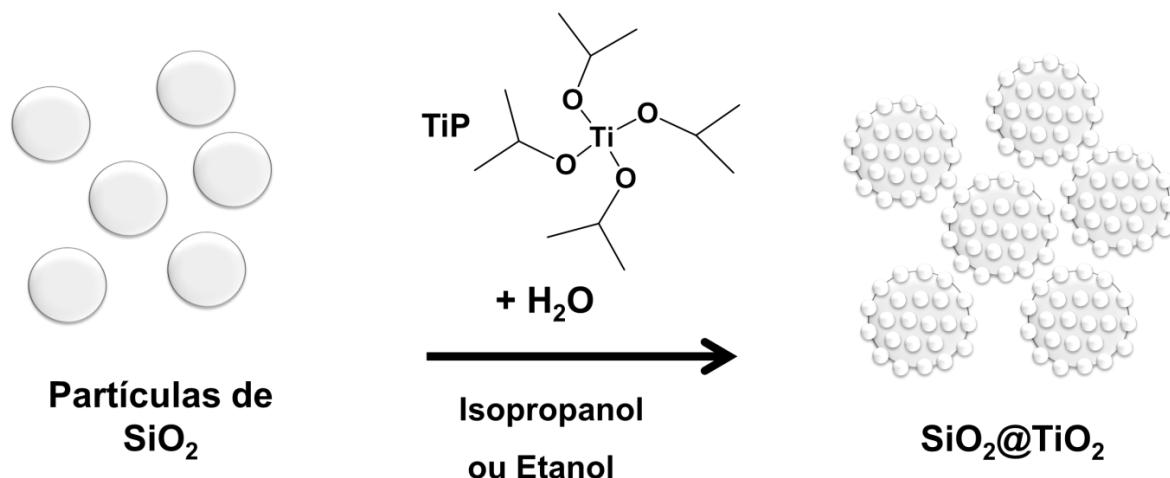


Figura 8 - Esquema ilustrativo da síntese sol-gel de partículas core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Fonte – Ferreira Neto et al. (2013[E14])

As partículas de sílica previamente sintetizadas foram dispersas em solvente (etanol) utilizando para isso um ultrassom no qual os frascos falcons contendo a suspensão ficaram durante 1h. A suspensão resultante foi transferida para um reator fechado de teflon. Adicionou-se a quantidade de 1000 μL do precursor isopropóxido de titânio (TiP) e manteve-se a suspensão sob agitação magnética constante durante 20h, tempo no qual ocorreu a adsorção do precursor na superfície de partículas de sílica. Terminada esta etapa de adsorção, 9 mL de uma mistura etanol-água (3 mL água: 6 mL etanol) foi adicionada lentamente, visando promover a realização das reações de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio. Após o tempo de 2h de reação para a composição denominada E10002h sob agitação constante, a suspensão coloidal resultante de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi centrifugada a 3500rpm durante 20min e o precipitado foi lavado duas vezes com água deionizada pelo método de suspensão-centrifugação, sendo o sobrenadante descartado a cada lavagem. Visando cristalizar a casca de dióxido de titânio amorfo sobre a superfície da sílica, as amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram suspensas em 35 mL de H_2O em um reator hermeticamente fechado de teflon revestido por latão, o qual foi submetido a um tratamento hidrotérmico (HTT) a 110 °C durante 24 horas em

uma estufa. Após o HTT, as amostras foram centrifugadas e secas a 70 °C, obtendo-se finalmente as partículas core-shell desejadas.

A síntese de TiO₂ não-suportado foi realizada pelo mesmo método, porém na ausência de sílica e utilizando 2000µL do precursor isopropóxido de titânio (TiP).

3.1.3 Pré-Tratamento dos Substratos

Antes da adsorção dos filmes, os substratos de vidro foram limpos com água deionizada e detergente e, posteriormente, submetidos ao tratamento conhecido como RCA 22. Tal tratamento consiste no aquecimento das placas numa solução 1:1: 5 de NH₄OH/H₂O₂/H₂O por 30 minutos a 80°C, lavando-as em seguida com água destilada e secando-as sob fluxo de nitrogênio.

3.1.4 Síntese sol-gel dos filmes híbridos Ormosil-TiO₂ e Ormosil-SiO₂@TiO₂ utilizando o método dip-coating.

A preparação da suspensão precursora dos filmes iniciou-se dispersando 150 mg das partículas escolhidas (TiO₂ P25 Degussa comercial ou partículas core-shell SiO₂@TiO₂ sintetizadas) em 25 ml de etanol sob sonicação por 1h. Em seguida, adicionou-se 455 µL de dos TEOS, 381 µL de GPTMS (Glymo) e 150 µL de HNO₃ sob agitação magnética. Após 30min adicionou-se 200 µL de H₂O e agitou-se por mais 30 minutos. Finalmente, a suspensão resultante foi utilizada para deposição dos filmes utilizando a técnica de dip-coating (imersão e emersão com velocidade controlada). Os parâmetros utilizados para deposição foram 20 imersões, velocidade de imersão e emersão 150mm/min e 10 segundos de secagem entre uma imersão e outra.

3.1.5 Síntese sol-gel dos filmes híbridos Ormosil-TiO₂ e Ormosil-SiO₂@TiO₂ utilizando o método spray-coating

A preparação da suspensão precursora dos filmes iniciou-se dispersando 100 mg das partículas escolhidas (TiO₂ P25 Degussa comercial ou partículas core-shell SiO₂@TiO₂ sintetizadas) em 25 ml de etanol sob sonicação por 1h. Em seguida, adicionou-se 134 µL de dos TEOS, 129 µL de GPTMS (Glymo) e 50 µL de HNO₃ sob agitação magnética. Após 30min adicionou-se 50 µL de H₂O e agitou-se por mais 30

minutos. Finalmente, a suspensão resultante foi utilizada para deposição dos filmes utilizando a técnica de spray-coating com o aerógrafo regulado numa vazão de ar comprimido de 4L/min. As lâminas de vidro foram aquecidas em uma placa aquecedora a 180°C por 15 minutos, utilizando-se de um termômetro infravermelho INSTRUTHERM TI860 para controle da temperatura. Os filmes foram depositados em 2, 3 e 4 aplicações (demãos), sendo que o filme era reaquecido a cada aplicação para a aplicação de uma nova demão.

3.2 Caracterização dos materiais preparados

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Primeiramente, foi realizada a preparação das amostras das partículas de sílica e core@shell para a análise de MEV. O processo consistiu na deposição de suspensões aquosas das diversas partículas sobre substratos previamente limpos de silício monocristalino. Após a secagem dos substratos de silício à temperatura ambiente, as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein). As micrografias de MEV foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) equipado com um filamento de tungstênio e um detector de elétrons secundários (SE) (modelo 7060, Oxford), e operando com feixe de elétrons de 15 kV. O diâmetro médio das partículas de SiO_2 e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi medido a partir das micrografias utilizando para isso o programa ImageJ.

3.2.2 Difração de Raios X método pó (XRD)

Os difratogramas de raios x das amostras em pó das partículas foram obtidos utilizando um Difratômetro D8 Advance (Bruker, Alemanha). O equipamento foi operado nas condições de corrente 40 mA, voltagem de 40 V e radiação incidente com comprimento de onda de 0,154 nm (emissão Cu K α), sendo que um filtro de Ni metálico foi instalado para filtrar a emissão Cu K β . Os difratogramas foram coletados na faixa de 10 a 80° em 2 θ , com passo de 0,02°.

3.2.3 Fluorescência de Raios X de laboratório na modalidade de energia dispersiva (EDXRF).

A fluorescência de raios x foi realizada em um equipamento MiniPal4 da Panalytical, modelo PW4025, contendo um tubo de Ródio (Rh), de potência 9W. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI-IQSC-USP). As amostras foram analisadas em uma atmosfera de Hélio (He), sendo que o tempo de amostra foi de 840 segundos para todas as amostras. A determinação semi-quantitativa foi feita utilizando o software de análise *standardless* Omnia (método de análise que dispensa o uso de padrões).

3.3 Estudo das propriedades fotocatálíticas dos materiais preparados

3.3.1 Avaliação da atividade fotocatalítica em suspensão das amostras $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ e TiO_2 sintetizadas pela rota sol-gel

Visando-se obter uma comparação da eficiência fotocatalítica dos diferentes materiais, foi realizado um teste fotocatalítico em um reator de vidro borossilicato (transparente à radiação UV-A), vedado por estruturas de Teflon. Inicialmente, pesou-se 15 mg da amostra de fotocatalisador ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ou TiO_2 sintetizados – com densidade aproximada de $0,13\text{g}/\text{m}^3$) e dispersou-se em 35 mL de água deionizada sob sonicação durante 30 min. Em seguida adicionou-se 35 mL de solução corante Cristal Violeta (concentração 20 ppm), resultando em uma suspensão de 70mL (concentração final de corante de 10 ppm). A mistura ficou mais 30 min sob agitação magnética, visando atingir o equilíbrio de adsorção do corante. O reator foi então exposto a radiação UV empregando uma lâmpada de Xe/Hg de 150 W modelo LightningCure (Hamamatsu, Japão). Foram retiradas alíquotas de 2 mL a cada de 10 min. Estas alíquotas foram centrifugadas em *eppendorfs*, visando decantar as partículas e deixar o sobrenadante para análise no espectrofotômetro. As alíquotas tiveram seus espectros electrônicos de absorção na região do visíveis medidos em um espectrofotômetro USB 4000 (Ocean Optics, E.U.A) equipado com uma fibra ótica P400-2 UV/Vis uma lâmpada de tungstênio halogênio LS1. Os espectros coletados foram posteriormente tratados utilizando o software Origin 8.0.

3.3.2 Avaliação da atividade photocatalítica dos filmes Ormosil-SiO₂@TiO₂ e Ormosil-TiO₂ sintetizados por dip-coating.

Uma solução de corante Cristal Violeta foi preparada em 0,1% isopropanol. Em seguida gotejou-se 10 µL a solução sobre os filmes previamente sintetizados e devidamente secos, e esperou-se a secagem do corante sobre o filme. Em seguida o vidro foi colocado em um porta-amostra e exposto a radiação UV utilizando uma lâmpada de Xe 150W modelo 16S Solar Light (Solar Light, E.U.A). A cada período pré-determinado de irradiação, o filme era retirado da luz U.V. e seu espectro eletrônico era coleta em um espectrofotômetro SpectraSuite USB 4000, sendo desse modo analisado e monitorado o processo de fotodegradação da camada de corante depositada sobre os filmes híbridos. Nesse caso o equipamento foi posto em modo de transmissão para a aquisição dos dados. Os resultados obtidos foram posteriormente tratados utilizando-se o software Origin 8.0.

3.3.3 Microscopia óptica da superfície dos filmes Ormosil-SiO₂@TiO₂ e Ormosil-TiO₂ sintetizados por dip-coating.

Na microscopia óptica foi utilizado um microscópio Zeiss powervision, com o revólver posicionado na lente com aumento de 20x. Foi possível comparar a imagem do filme de P25 com a do filme de core@shell.

3.3.4 Avaliação da atividade photocatalítica dos filmes Ormosil-SiO₂@TiO₂ e Ormosil-TiO₂ sintetizados por spray-coating

Uma solução de corante Cristal Violeta foi preparada em 0,8% isopropanol. Em seguida gotejou-se 40 µL a solução sobre os filmes previamente sintetizados e devidamente secos, e esperou-se a secagem do corante sobre o filme. Em seguida o vidro foi colocado em um porta-amostra e exposto a radiação UV utilizando uma lâmpada de Xe 150W modelo 16S Solar Light (Solar Light, E.U.A). A cada período pré determinado de irradiação, o filme era retirado da luz U.V. e seu espectro eletrônico era coleta em um espectrofotômetro SpectraSuite USB 4000, sendo desse modo analisado e monitorado o processo de fotodegradação da camada de corante depositada sobre os filmes híbridos. Nesse caso foi o equipamento foi posto em modo de reflectância para a

aquisição dos dados. Os resultados obtidos foram posteriormente tratados utilizando-se o software Origin 8.0.

3.3.5 Morfologia dos filmes dip-coating analisada por microscópio óptico

Os filmes de Ormosil contendo as partículas de TiO₂ P25 e core@shell sintetizados utilizando-se os parâmetros descritos na parte de síntese dos filmes foram analisados utilizando-se um microscópio óptico com a lente revólver utilizando um aumento de 20 vezes. As imagens adquiridas são apresentadas e discutidas na seção de resultados e discussão.

3.3.6 Morfologia dos filmes spray-coating analisada por microscópio óptico

Os filmes de Ormosil contendo as partículas de TiO₂ P25 e core@shell sintetizados utilizando-se os parâmetros descritos na parte de síntese dos filmes e com os diferentes números de demões, foram analisados utilizando-se um microscópio óptico com a lente revólver utilizando um aumento de 20 vezes. As imagens adquiridas são apresentadas e discutidas na seção de resultados e discussão.

3.3.7 Aplicação de revestimentos fotocatalisadores sobre pisos cerâmicos

Pequenas amostras de pisos cerâmicos foram tratadas por spray-coating (usando de um aerógrafo SaygmaPro) aplicando-se uma suspensão de materiais fotocatalisadores em água. Os materiais (TiO₂ P25 e SiO₂@TiO₂) foram aplicados em peças diferentes, as quais passaram posteriormente pelo processo de sinterização industrial na indústria de pisos Artec (Cordeirópolis – SP). Em seguida as peças tratadas foram recobertas com 60 µL de solução de corante cristal violeta 0,8% em isopropanol através de gotejamento por micropipeta Eppendorf. Após a evaporação do solvente, as peças foram irradiadas em tempos controlados com uma lâmpada de UV Xe 150W modelo 16S Solar Light (Solar Light, E.U.A). Os espectros eletrônicos da superfície dos pisos foram obtidos através do uso de um espectrofotômetro SpectraSuite USB 4000 para avaliação da atividade fotocatalítica da superfície tratada. A figura 9 ilustra o

processo de revestimento dos pisos (industrial), bem como o procedimento de teste de degradação do corante.



Figura 9 – Processo industrial de revestimento de pisos e teste fotocatalítico

Fonte – Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese das partículas de SiO₂

As partículas foram sintetizadas sempre seguindo o mesmo método proposto pelo nosso grupo. Obtivemos partículas esféricas com boa morfologia e dimensões, sendo que o diâmetro variou relativamente pouco.

As medidas foram feitas com o software ImageJ e posteriormente analisadas estatisticamente com o software Microsoft Excel. Obteve-se com a análise estatística um tamanho de partícula médio de 219 nm, com desvio padrão de 18 nm.

Foi possível se obter um bom controle do tamanho de partícula da sílica, a seguir apresentamos a imagem obtida da referida sílica utilizando-se o MEV.

Graças ao uso da catálise básica no processo de síntese sol-gel foi possível a obtenção de partículas submicrométricas, conforme ilustrado nas figuras 10.

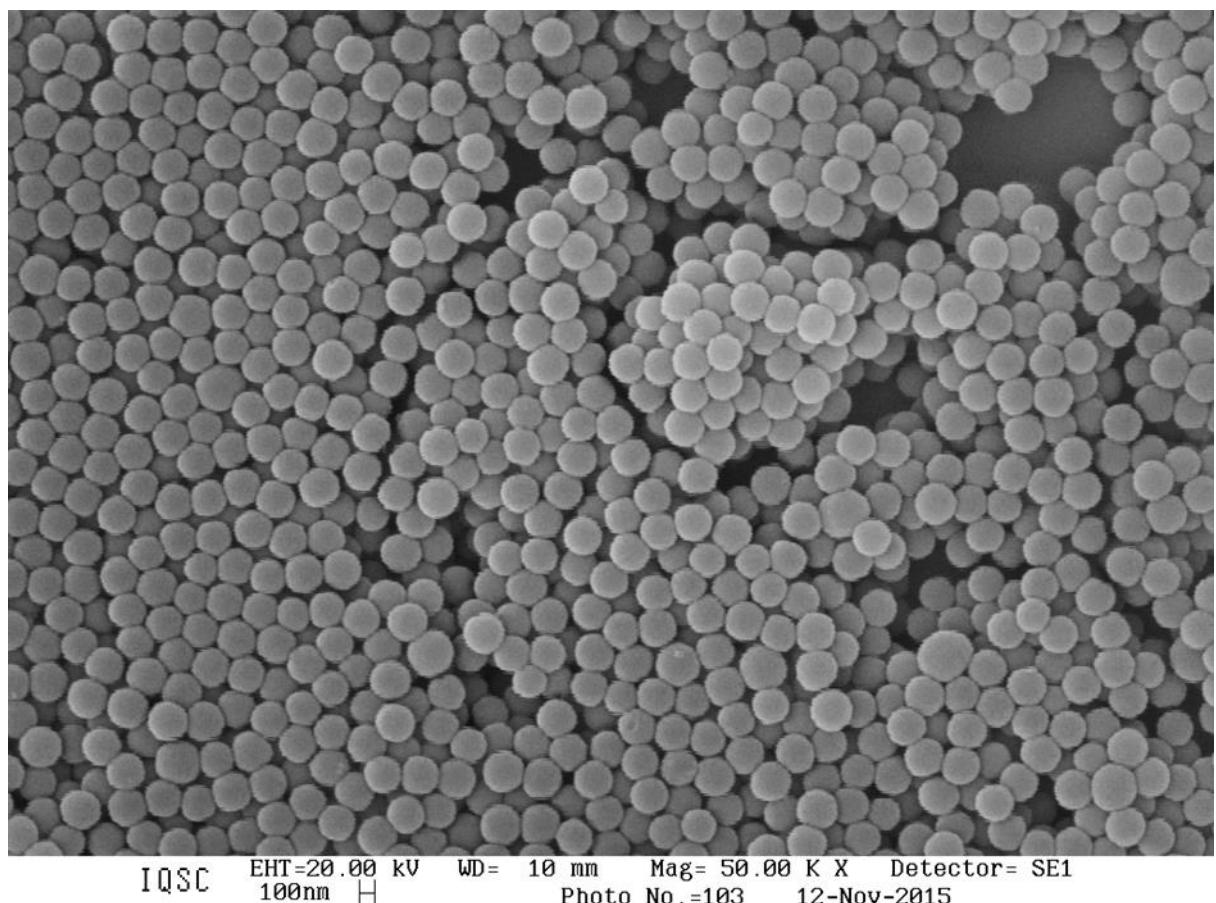


Figura 10 – Partículas de sílica submicrométricas

Fonte – Autoria Própria

4.2 Síntese das partículas Core@Shell

As partículas de sílica previamente sintetizadas foram recobertas com TiO_2 utilizando para isso, o isopropóxido de titânio, o qual sofreu hidrólise e aderiu sobre a superfície das partículas, gerando assim a estrutura core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Isso pode ser observado com clareza na figura 11.

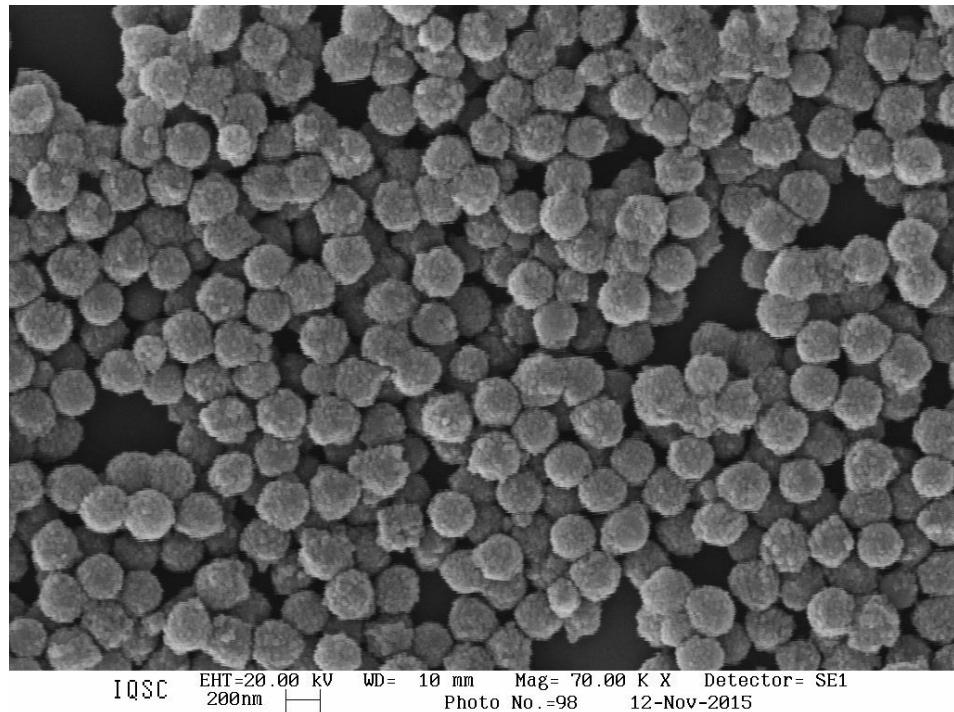


Figura 11- Partículas core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ES1000 (1000uL TiP)
Fonte – Autoria própria

4.3 Síntese de TiO_2 puro pelo método de hidrólise e condensação do tip

Foi também sintetizado para comparação de atividade fotocatalítica TiO_2 puro, é possível perceber a formação de grandes aglomerações, as quais reduzem muito a área superficial do óxido reduzindo assim a sua atividade fotocatalítica.

A figura 12 representa uma imagem onde a aglomeração pode ser observada.

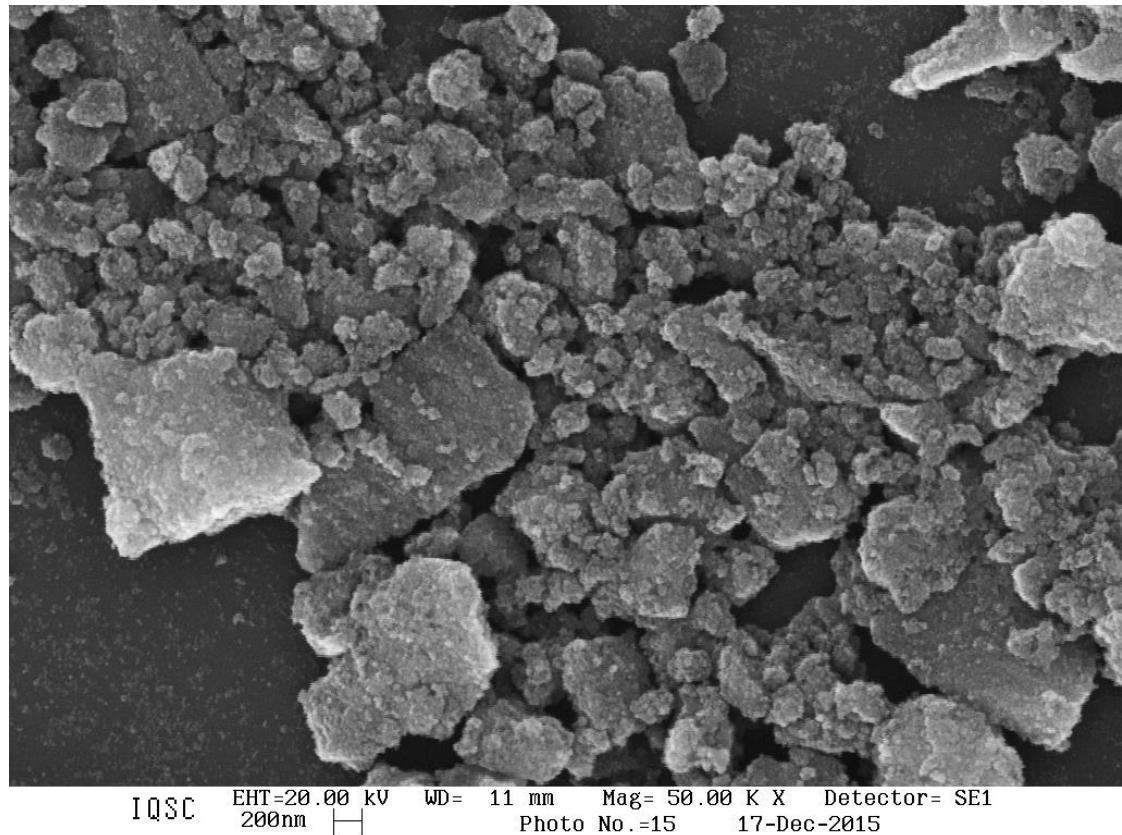


Figura 12 - Partículas de TiO_2 sintetizadas pela hidrólise do TiP
Fonte – Autoria própria

4.4 Difração de raios-x pelo método do pó

Com a difração de Raios-X pode-se identificar a formação da fase anatase através da identificação dos picos de difração dos planos cristalinos específicos. A fase anatase possui uma atividade fotocatalítica maior que a fase rutilo, bem como um maior bandgap (3.2 eV para anatase frente a 3.0 eV do rutilo) (LUTTRELL et^[E15] al., 2014).

Esses resultados foram satisfatórios pois nesse trabalho é necessário que a eficiência fotocatalítica seja prioridade, assim aumentando a eficiência e velocidades de degradação dos compostos orgânicos. Na figura 13 o difratograma obtido pode nos garantir a formação dessa fase.

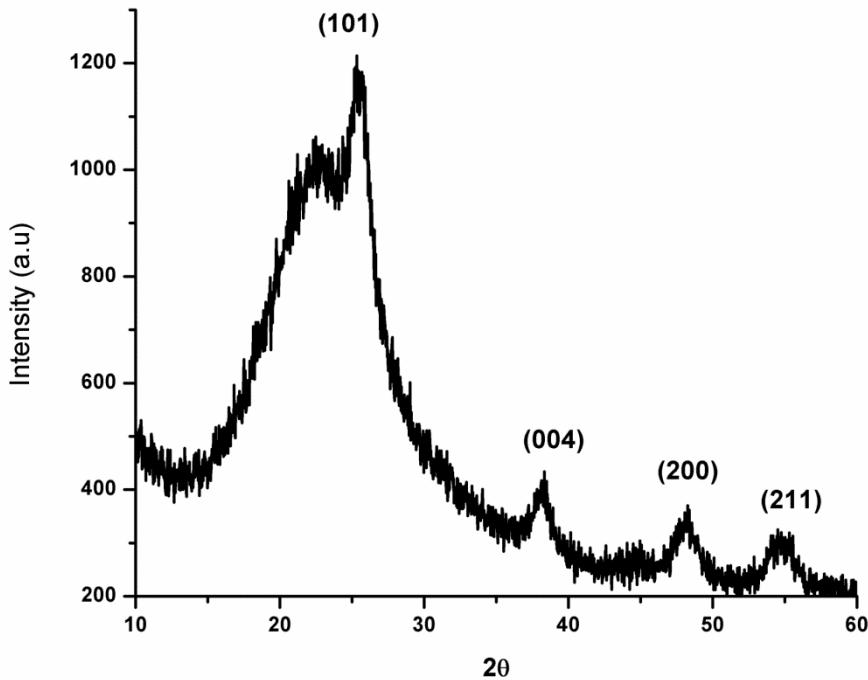


Figura 13– Difratograma da amostra core-shell mostrando a formação de TiO_2 anatase
Fonte – Ferreira Neto et al. (2013) [E16]

4.5 Fluorescência de raios-X

A partir dos dados de fluorescência de raios-x para a amostra core-shell foi possível determinar uma porcentagem em massa de aproximadamente 20% de TiO_2 e 80% de SiO_2 , confirmando dessa forma que o método desenvolvido é eficiente para o recobrimento das partículas de sílica.

4.6 Teste fotocatalítico em suspensão

O reator de vidro preenchido com solução de cristal violeta e TiO_2 foi irradiado com radiação U.V. Foram retiradas as alíquotas nas medidas determinadas de tempo, sendo em seguida analisadas no espectrofotômetro. Foi possível notar claramente uma queda na área da banda de absorção, evidenciando dessa forma as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 .

O nanocompósito core-shell foi submetido ao mesmo teste, e pudemos perceber que sua eficiência fotocatalítica foi melhor que a do TiO_2 puro.

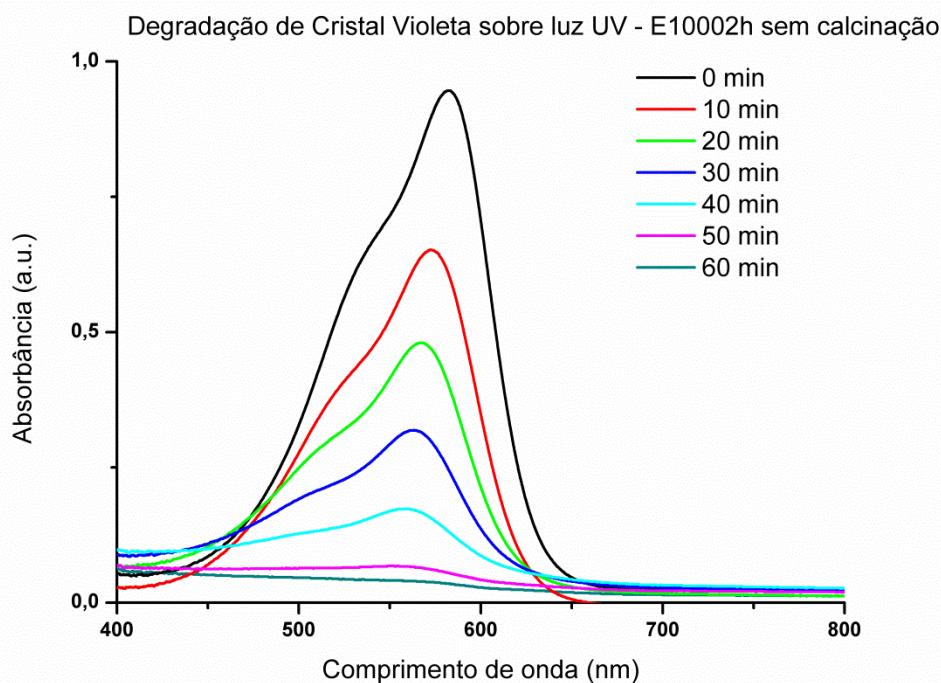


Figura 14 – Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta em suspensão promovida pela fotocatálise do core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ E10002h
Fonte – Autoria Própria

Podemos notar claramente uma maior eficiência de degradação do corante pelo nanocompósito core-shell, uma vez que a queda da área normalizada do espectro eletrônico do corante aconteceu de maneira mais veloz do que com o TiO_2 puro. Na figura 15 podemos visualizar o referido gráfico.

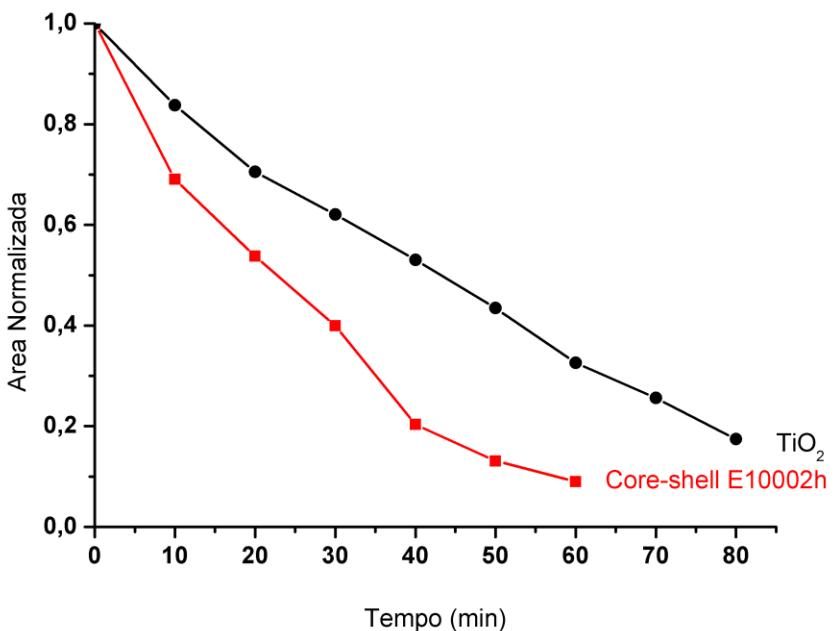


Figura 15 – Queda da área normalizada dos espectros eletrônicos do cristal violeta.
Fonte – Autoria Própria

Pudemos então concluir que a redução da aglomeração do TiO₂ pela sua dispersão sobre as partículas de sílica é uma boa alternativa para aumentar a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio.

4.7 Teste fotocatalítico dos filmes feitos por dip-coating

Os filmes de ormosil contendo partículas core@shell e de TiO₂ puro foram sintetizados a partir da hidrólise e co-condensação do TEOS e GPTMS (também chamado de GLYMO) promovidos pela catálise ácida sobre uma lâmina de vidro.

A seguir é ilustrado o processo de hidrólise e condensação de maneira simplificada dos alcóxissilanos em meio ácido. Podemos observar neste esquema que são produzidos pequenos oligômeros gerados pela condensação de grupos silanóis dos silanos hidrolisados. Estes pequenos oligômeros de silicato se condensam para formar nanopartículas que permanecem em suspensão, ou seja, é formado um sol. Este sol gelifica lentamente resultando no xerogel após secagem (RAMAHAM, 2003[E17]). Na superfície do referido material há grupos silanóis reativos (Si-OH) disponíveis, que tem alta capacidade de interagir via ligação de hidrogênio com outras substâncias e o mesmo ocorre no nosso Ormosil.

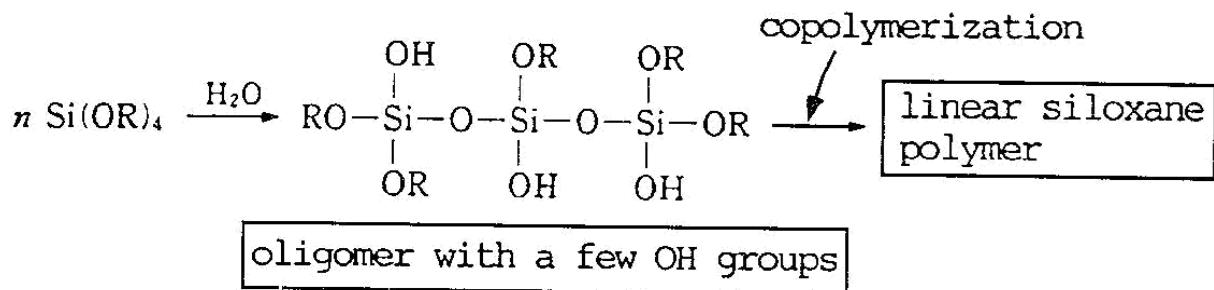


Figura 16- Representação esquemática do processo de hidrólise dos alcóxissilanos via catálise ácida.

Fonte - Yanagida, Koumoto e Miyama (1996)

Além dos grupos silanóis, teremos grupos oxiranos do GPTMS (Glymo) e grupos que originados da abertura do anel via ataque nucleofílico de outra molécula de GPTMS, água ou álcool formado na reação de hidrólise dos grupos alcóxi dos silanos como mostrado no esquema da figura 17.

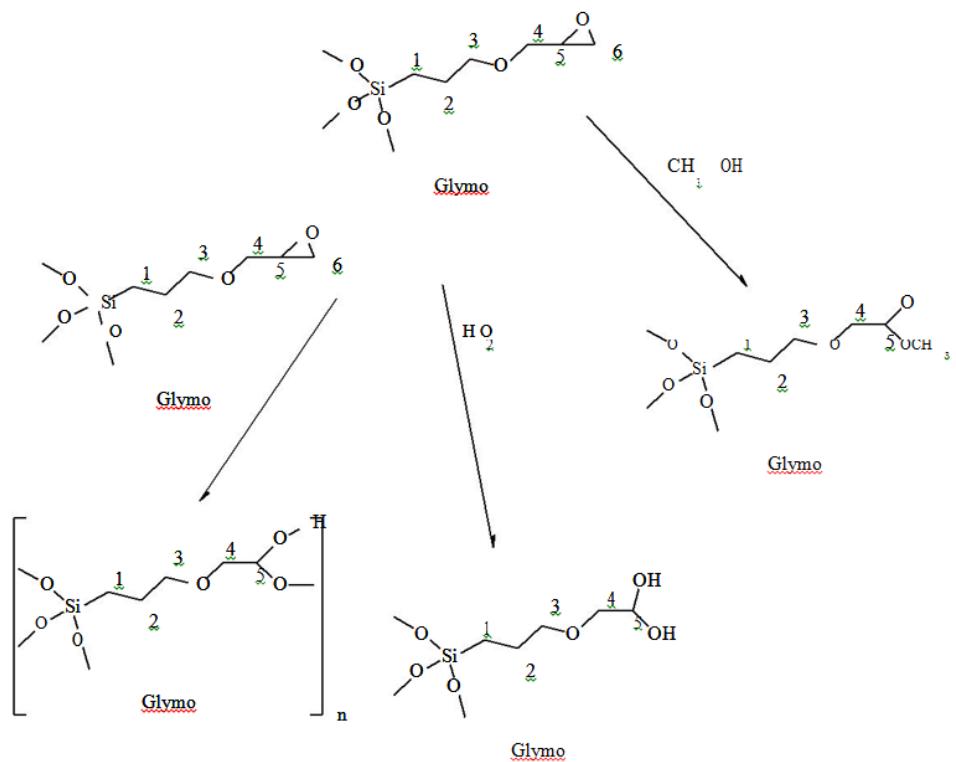


Figura 17 - Representação esquemática do processo dos produtos gerados pelo ataque nucleofílico da água, Glymo e metanol sobre uma molécula de Glymo

Fonte – Ferreira Neto et al. (2013[E18])

O TEOS possui 4 grupos hidrolisáveis enquanto que o GPTMS tem 3 possibilitando assim que o 4º grupo orgânico adicione funcionalidades orgânicas, gerando dessa maneira um material híbrido apto a aprisionar as partículas de TiO_2 , bem como as partículas core-shell. Após o vidro ser submetido ao processo dip-coating para a formação do filme contendo as partículas o vidro então foi recoberto por cristal violeta, havendo uma boa dispersão do corante sobre o filme. Após a secagem o vidro com filme e corante foi submetido ao teste photocatalítico, usando-se luz ultravioleta para o processo. Foi possível dessa maneira obter os seguintes gráficos de queda de absorbância do corante, evidenciando a sua degradação com o passar do tempo como apresentado na Figura 18.

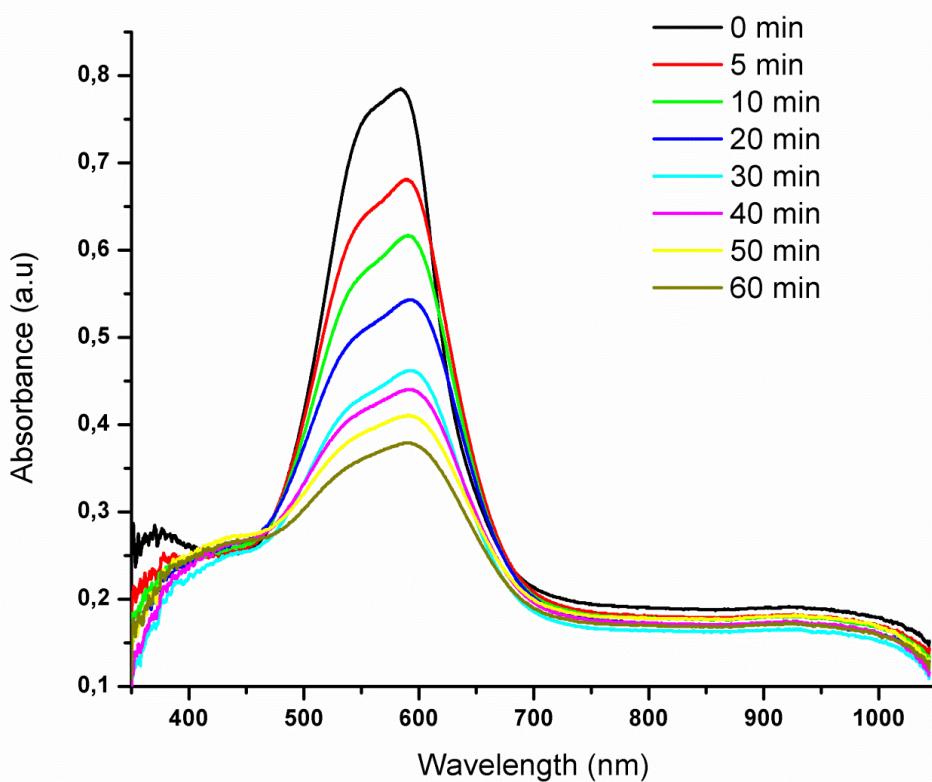


Figura 18– Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta em função do tempo usando TiO_2 p25 em uma matriz de TEOS/GPTMS
Fonte – Autoria própria

A seguir apresentamos um gráfico demonstrando a queda exponencial da área normalizada do espectro de absorbância, evidenciando a degradação fotocatalítica promovida pelo TiO_2 em função do tempo.

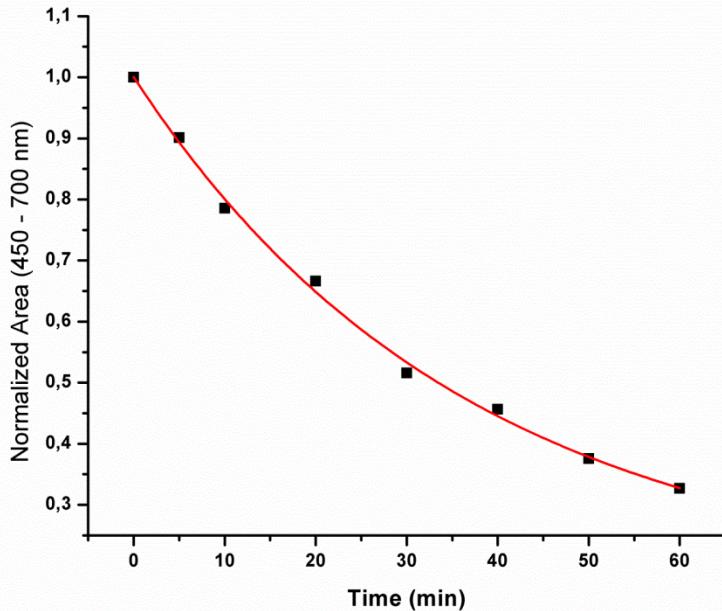


Figura 19 – Variação em função do tempo da área normalizada dos espectros eletrônicos de absorção do corante cristal violeta, em função do tempo (TiO_2 p25)
Fonte - Autoria própria

Para comparação realizou-se o teste de maneira similar para o filme de core-shell e corante cristal violeta, obtendo-se o gráfico de queda de absorbância do corante. Dessa maneira fica também evidenciada que as partículas core-shell possuem atividade fotocatalítica.

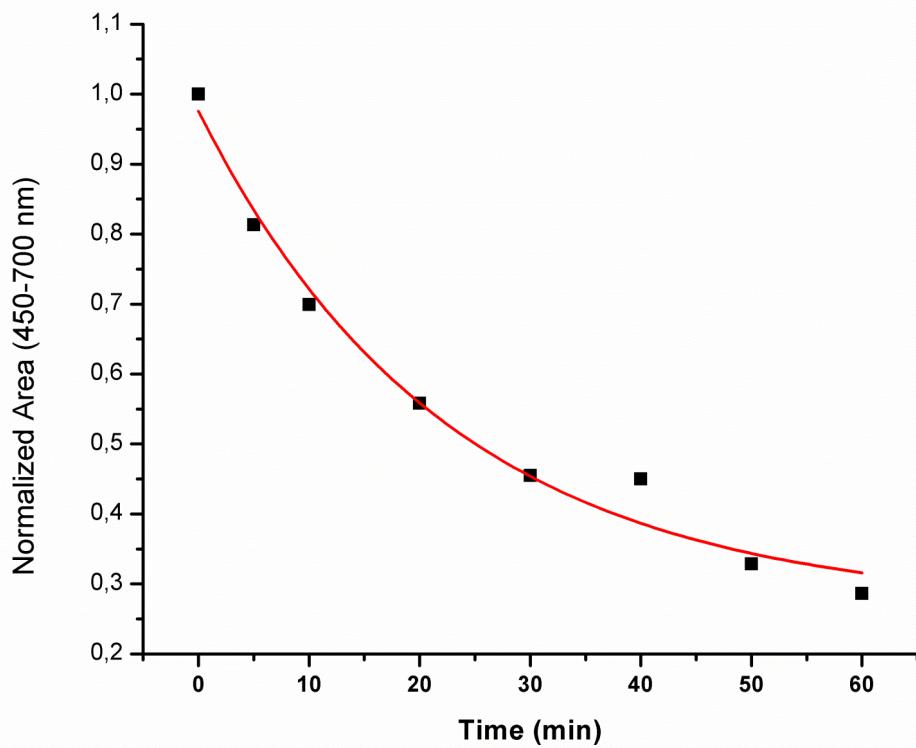


Figura 20 – Variação em função do tempo da área normalizada dos espectros eletrônicos de absorção do corante cristal violeta, em função do tempo (TiO_2 p25)
Fonte - Autoria própria

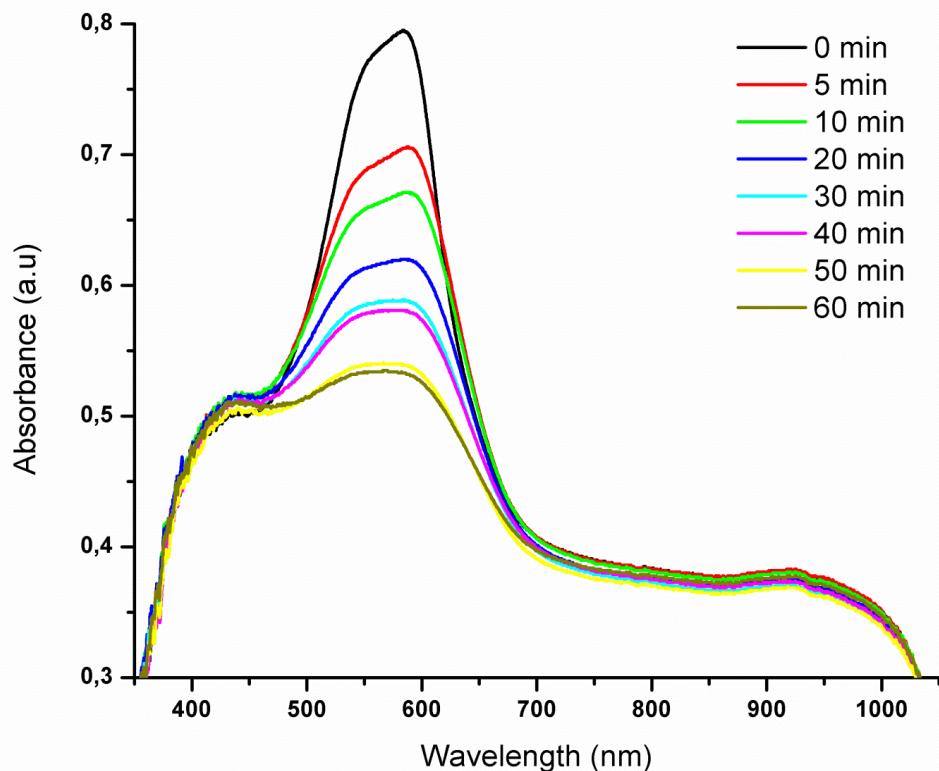


Figura 21 – Variação em função do tempo da área das diferentes curvas (core-shell E1000)

Fonte - Autoria própria

4.8 Microscopia óptica dos filmes obtidos por dip-coating (TiO₂ e Core@Shell)

A seguir apresenta-se as imagens da superfície do filme obtidas por microscopia óptica. É possível notar a presença de pequenos aglomerados sólidos (partículas de TiO₂, porém, é possível dizer que o filme obteve uma dispersão razoável, a qual favorece a área superficial e, consequentemente, a atividade fotocatalítica, o que é desejável.

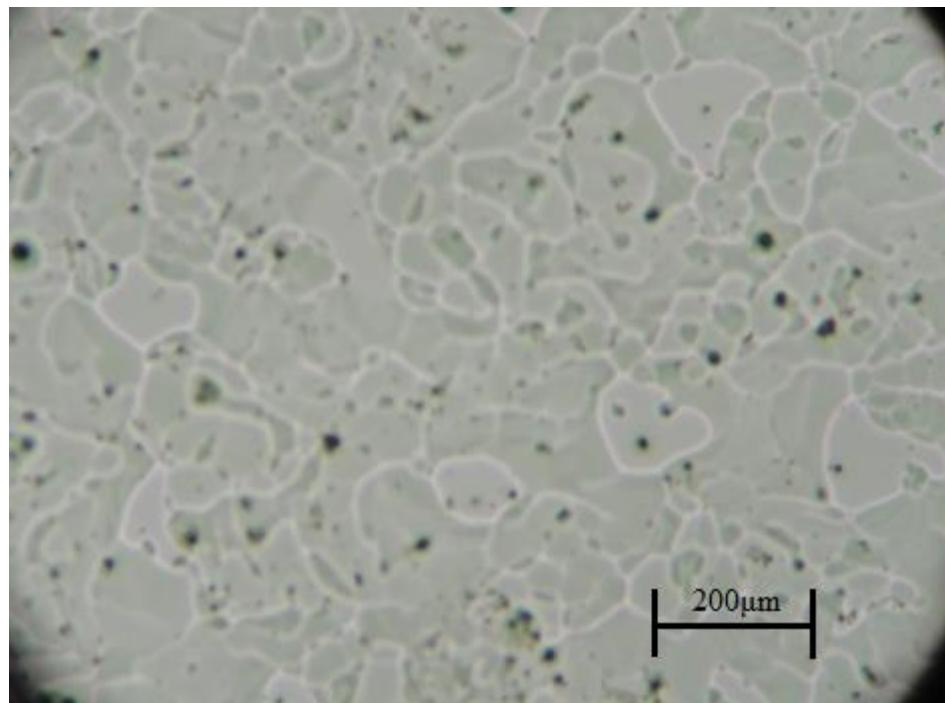


Figura 20– Imagem da microscopia óptica do filme ormosil-P25 obtido por dip coating
Fonte – Autoria Própria

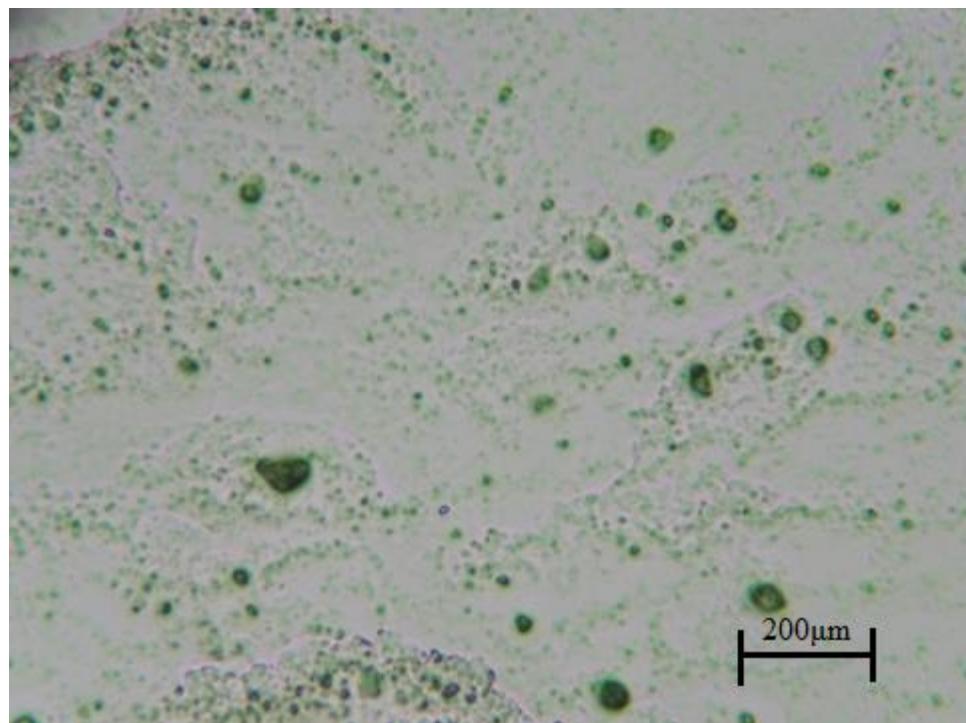


Figura 21– Imagem da microscopia óptica do filme ormosil-core@shell obtido por dip-coating
Fonte – Autoria Própria

4.9 Microscopia óptica dos filmes obtidos por spray-coating (TiO_2 e Core@Shell)

As superfícies dos filmes obtidos por spray coating com uso de aerógrafo e diferentes números de demãos foram observadas e comparadas podendo-se observar as mudanças no filme de acordo com a nanopartícula e o número de demãos utilizado.

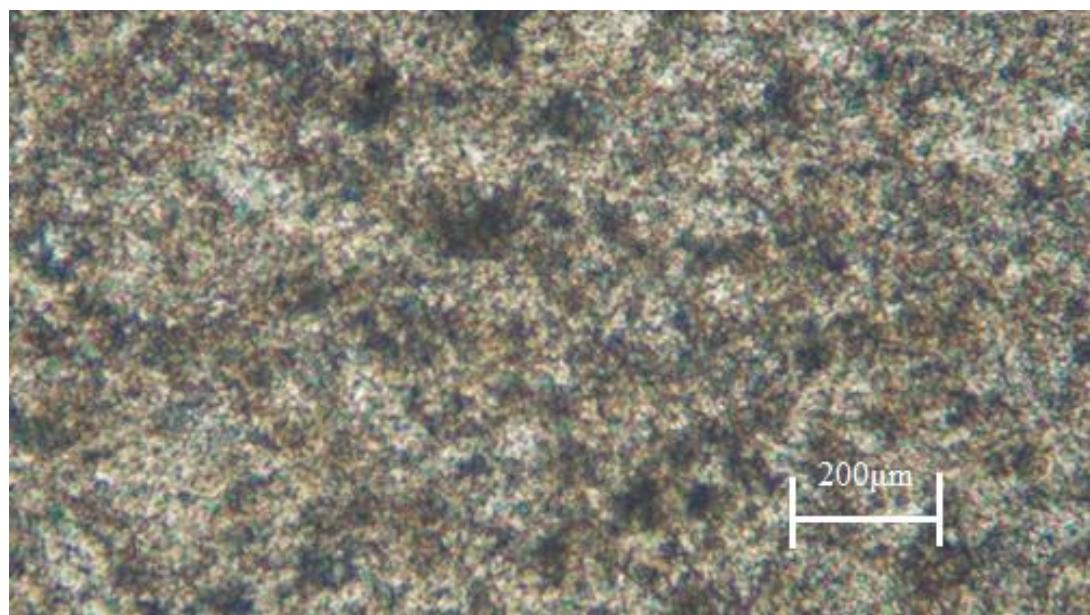


Figura 22– Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (2 demãos)
Fonte – Autoria Própria

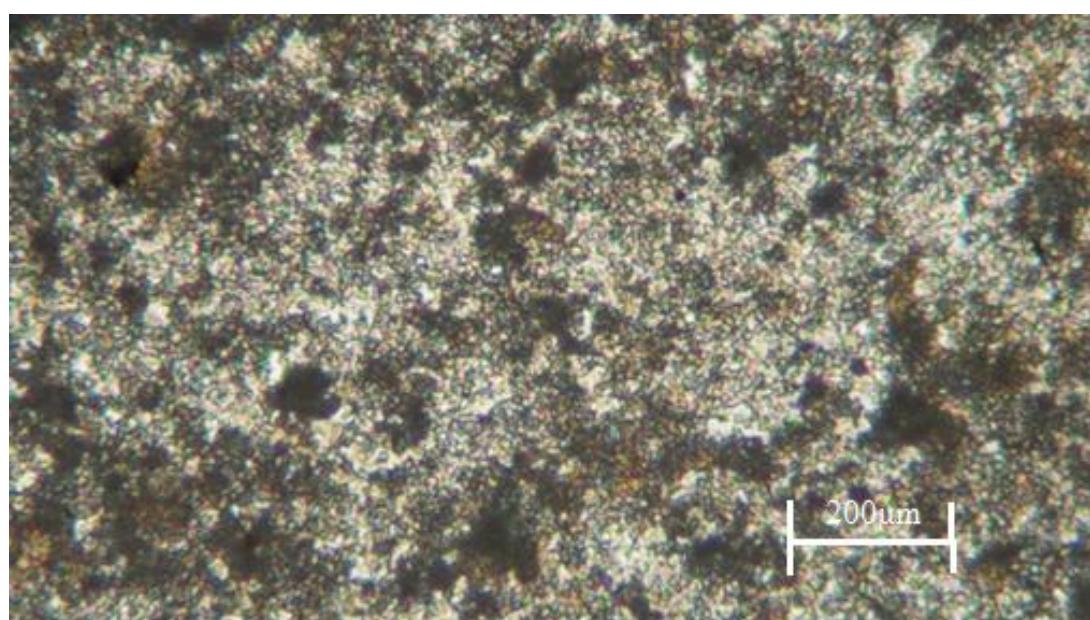


Figura 23 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (3 demãos)
Fonte – Autoria Própria

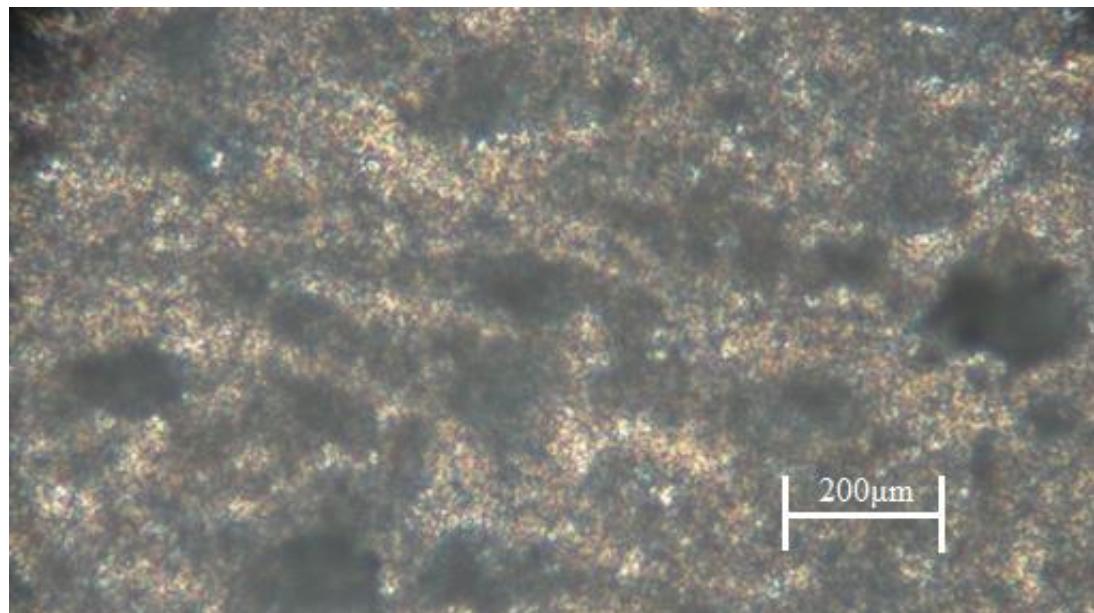


Figura 24 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil P25 obtido por spray-coating (4 demãos)
Fonte – Autoria Própria

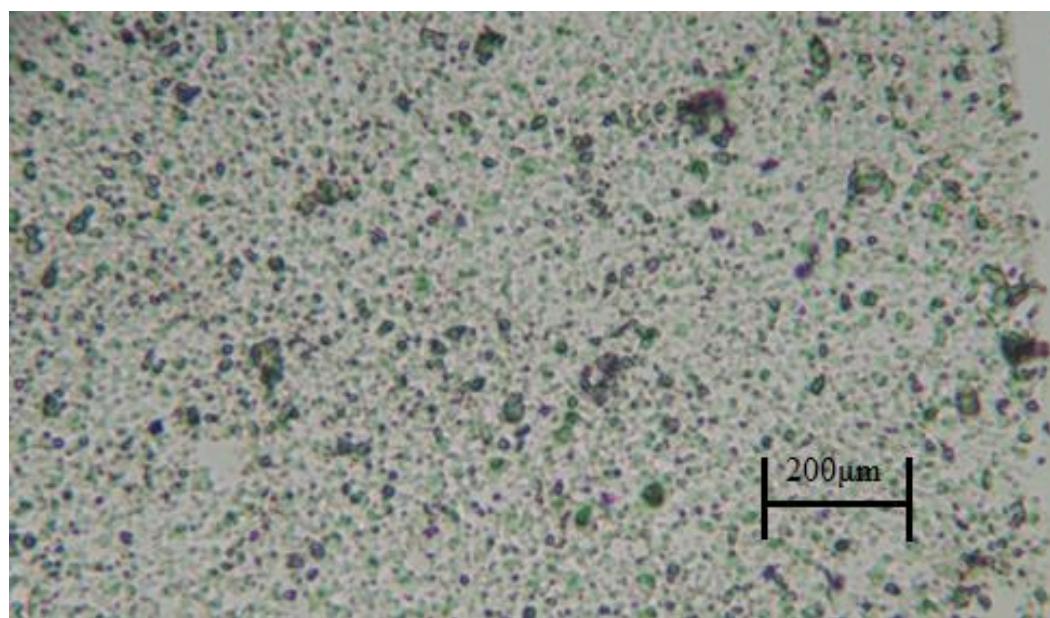


Figura 25 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (2 demãos)
Fonte – Autoria Própria

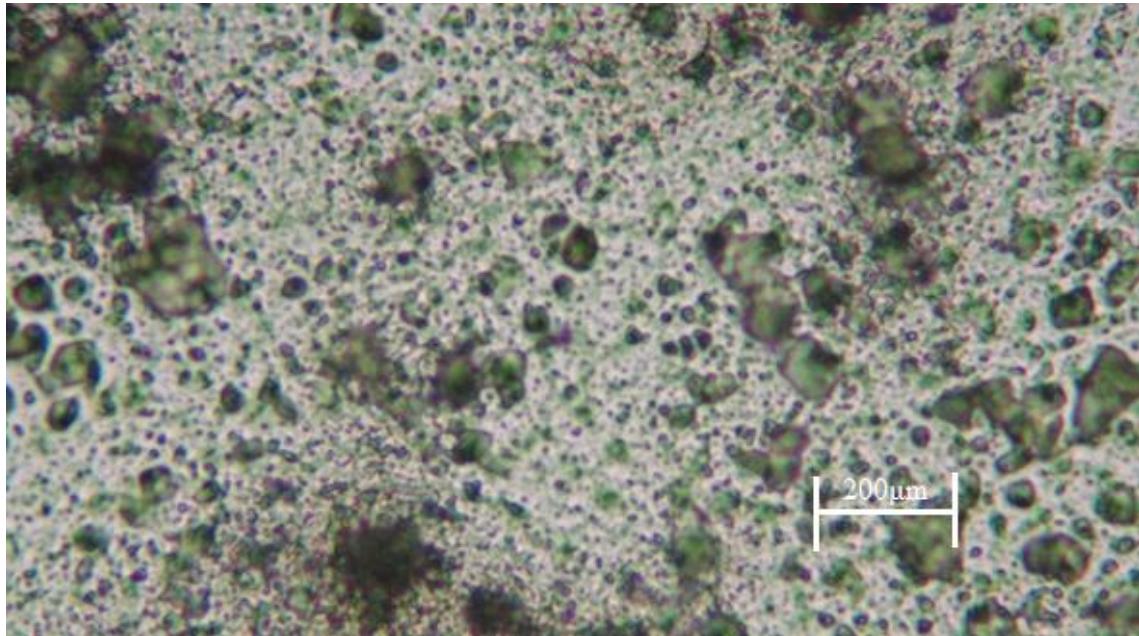


Figura 26 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (3 demãos)
Fonte – Autoria Própria

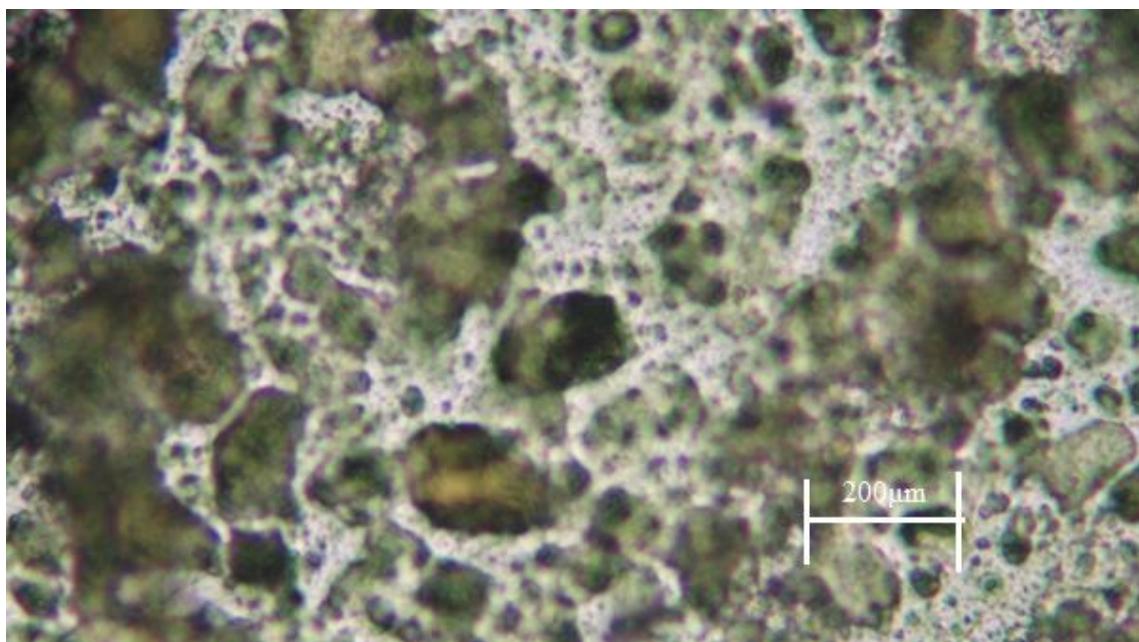


Figura 27 – Imagem da microscopia óptica do filme ormosil core-shell obtido por spray-coating (4 demãos)
Fonte – Autoria Própria

Analizando as imagens dos filmes ampliadas pelo microscópio óptico é possível perceber uma clara diferença quanto à morfologia dos filmes. Para os dois tipos de filmes (P25 e core-shell) foi notado que a quantidade de demãos provocou uma maior

deposição de partículas sobre a superfície da lâmina de vidro, como pode ser notado pelo escurecimento crescente diretamente proporcional ao número de demãos de suspensão aplicada.

Um efeito interessante que acontece é que apesar de haver mais partículas photocatalisadoras no filme devido ao maior número de demãos, e ser esperado, portanto uma degradação mais rápida do corante, isso não ocorreu necessariamente, como pode ser observado pela queda das curvas do espectro eletrônico comparativamente com o número de camadas aplicadas.

4.9 Teste photocatalítico dos filmes feitos por spray-coating

Os filmes feitos por spray-coating apesar de usarem uma rota química muito parecida de formação de filmes (mesmos reagentes utilizados do dip coating, apenas a quantidade foi variada), ficaram com uma transparência muito menor que os filmes feitos com dip-coating. Dessa maneira os gráficos de queda do espectro eletrônico tiveram que ser obtidos pelo método da reflectância do software SpectraSuite. A seguir apresenta-se para comparação os gráficos de degradação utilizando Ormosil-TiO₂ P25 degussa e Ormosil-Core@shell E750.

Os gráficos de fotodegradação obtidos são apresentados sendo possível notar nitidamente a atividade photocatalítica tanto do dióxido de titânio puro quanto das nanopartículas core@shell, o espectro eletrônico de reflectância do corante cristal violeta apresenta uma queda considerável através do tempo em um tempo relativamente curto, de 30 minutos.

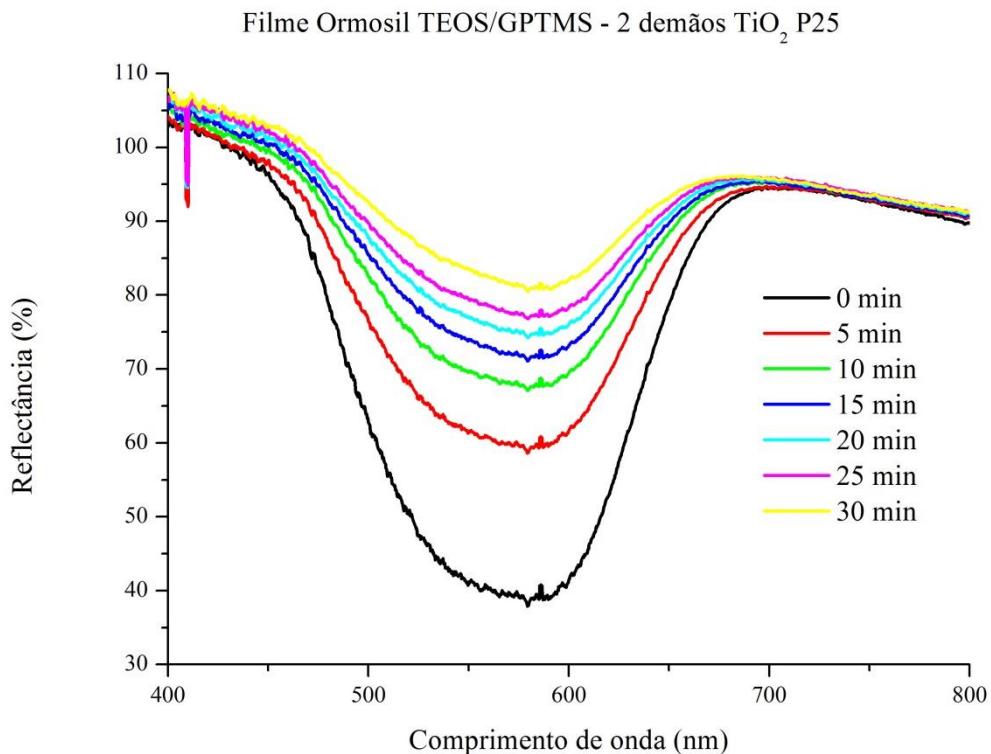


Figura 28 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 2 demãos de TiO_2 P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS

Fonte – Autoria Própria

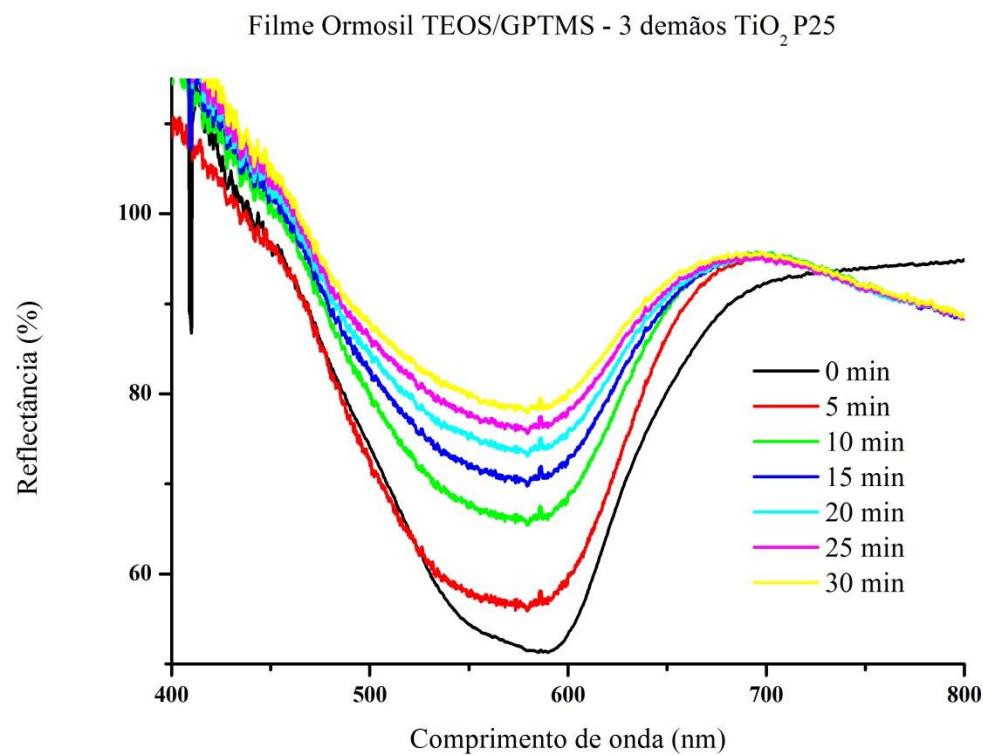


Figura 29 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 3 demãos de TiO_2 P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS

Fonte – Autoria Própria

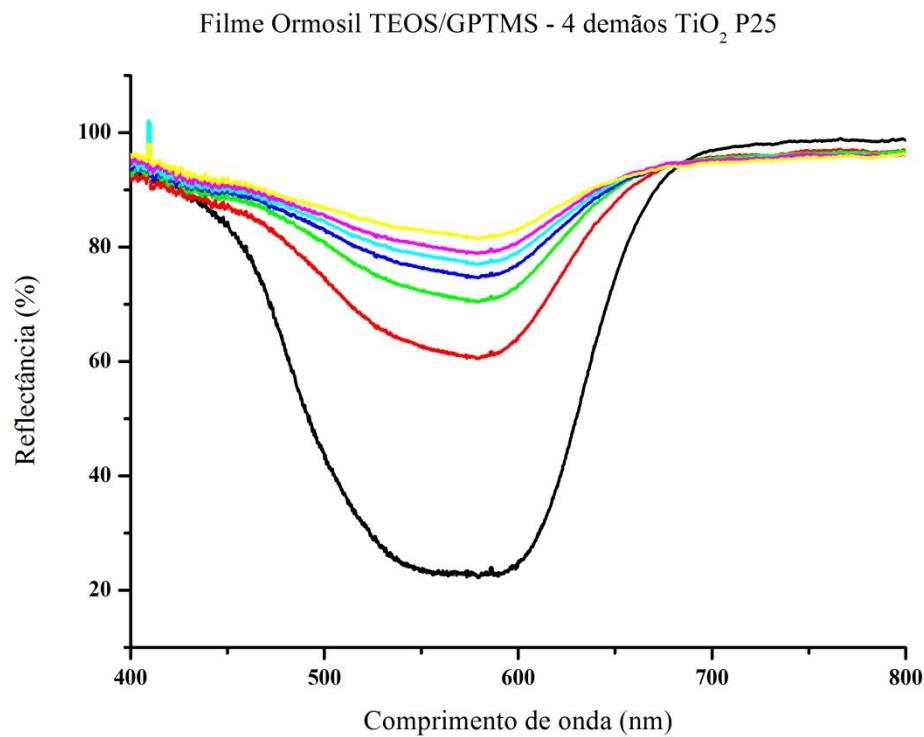


Figura 30 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 4 demãos de TiO₂ P25 em uma matriz de TEOS/GPTMS

Fonte – Autoria Própria

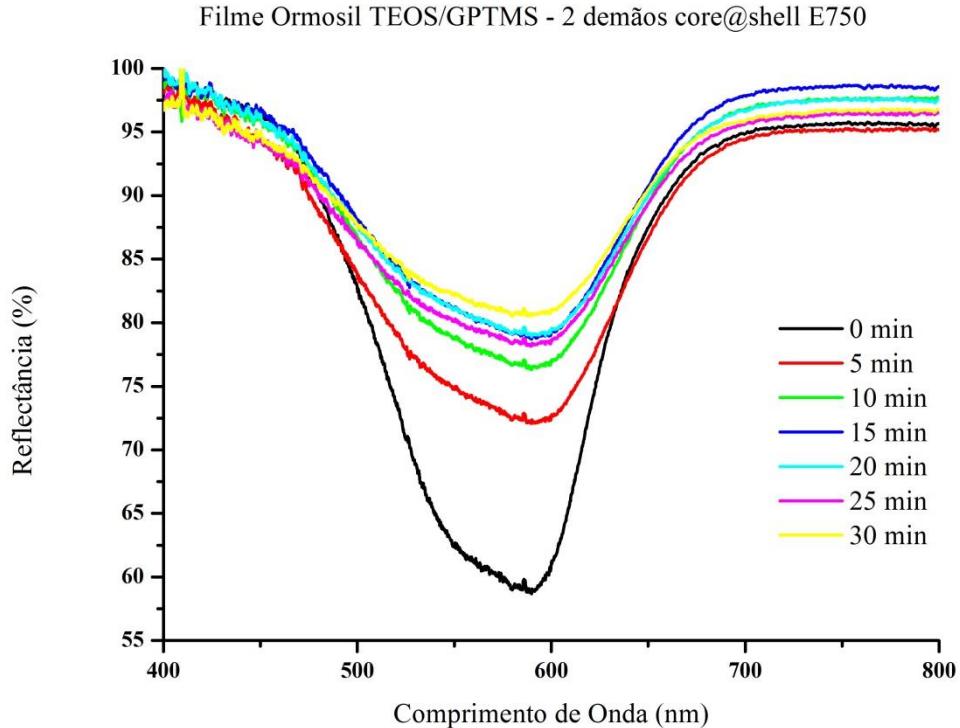


Figura 31 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 2 demãos de core@shell SiO₂@TiO₂ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS

Fonte – Autoria Própria

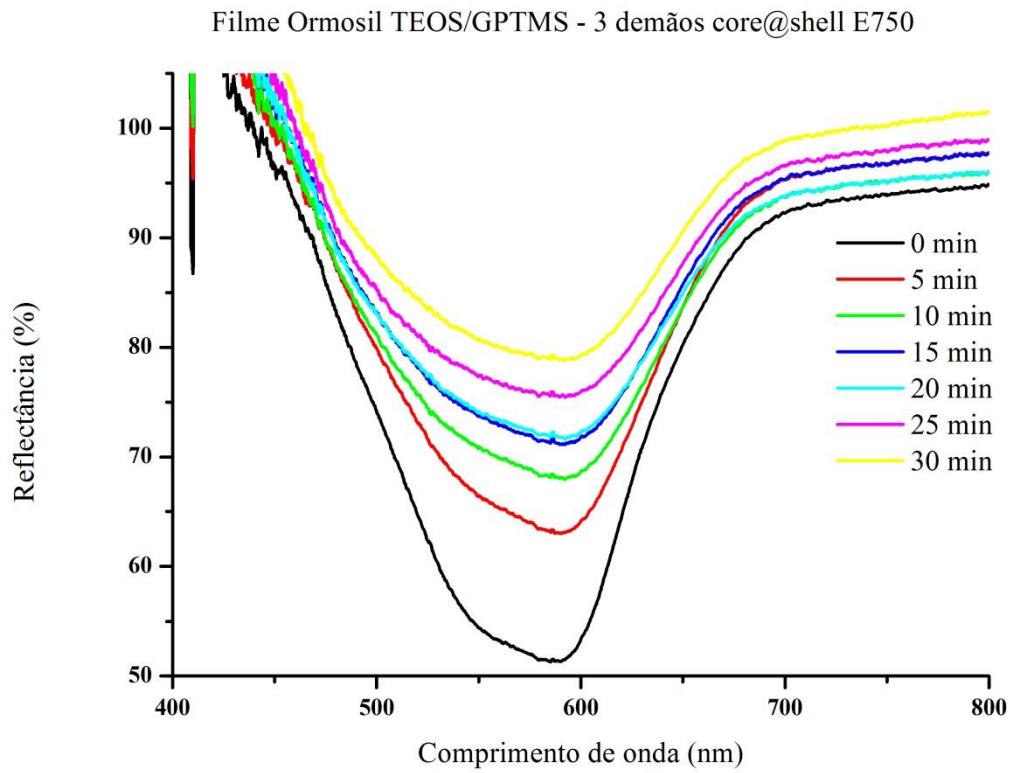


Figura 32 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 3 demãos de core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS
Fonte – Autoria Própria

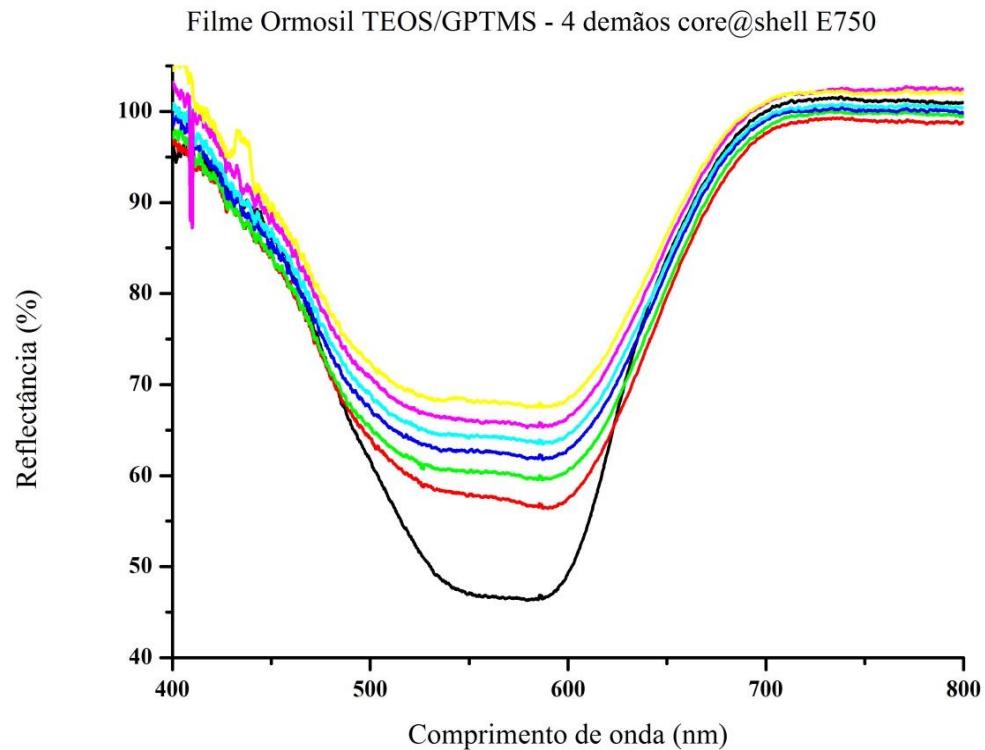


Figura 33 - Queda da reflectância do corante cristal violeta em função do tempo usando 4 demãos de core@shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ E750 em uma matriz de TEOS/GPTMS
Fonte – Autoria Própria [E19]

Os resultados indicam que houve fotocatálise em todos os filmes, porém como pode-se notar o número de demões dos filmes de P25 influenciou na velocidade de degradação do corante, sendo o com 4 demões o mais eficiente. Já para os filmes de core@shell não podemos falar que isso é verdade, devido à comparação com 2 e 3 demões que claramente apresentaram uma maior queda do espectro.

4.10 Avaliação da atividade fotocatalítica dos pisos tratados com revestimentos fotocatalisadores

Os pisos que passaram pelo processo de spray coating (usando água como solvente) com TiO_2 e Core@Shell foram levados à empresa Artec para serem inseridos na linha de fornos de sinterização industrial. Uma temperatura máxima de cerca de 1200°C é atingida no processo, porém o aquecimento não é feito de forma abrupta, e sim controladamente por parâmetros pré-estabelecidos pela empresa. Foi em seguida realizado o teste fotocatalítico como descrito na seção de materiais e métodos, utilizando medidas de reflectância. Tais medidas foram convertidas pelo método de conversão de Kubelka-Munk (VARGAS; NIKLASSON, 2016^[E20]), podendo assim ser possível observar a queda do espectro eletrônico evidenciando a fotocatálise. Na figura 35 podemos observar um efeito muito interessante que é a eficiência claramente superior dos pisos tratados com nanocompósitos Core@Shell frente aos tratados com P25 comercial. Isso faz com que essa nova tecnologia se mostre muito promissora para a aplicação em revestimentos autolimpantes.

Fotocatálise

Degradação de corante Cristal Violeta

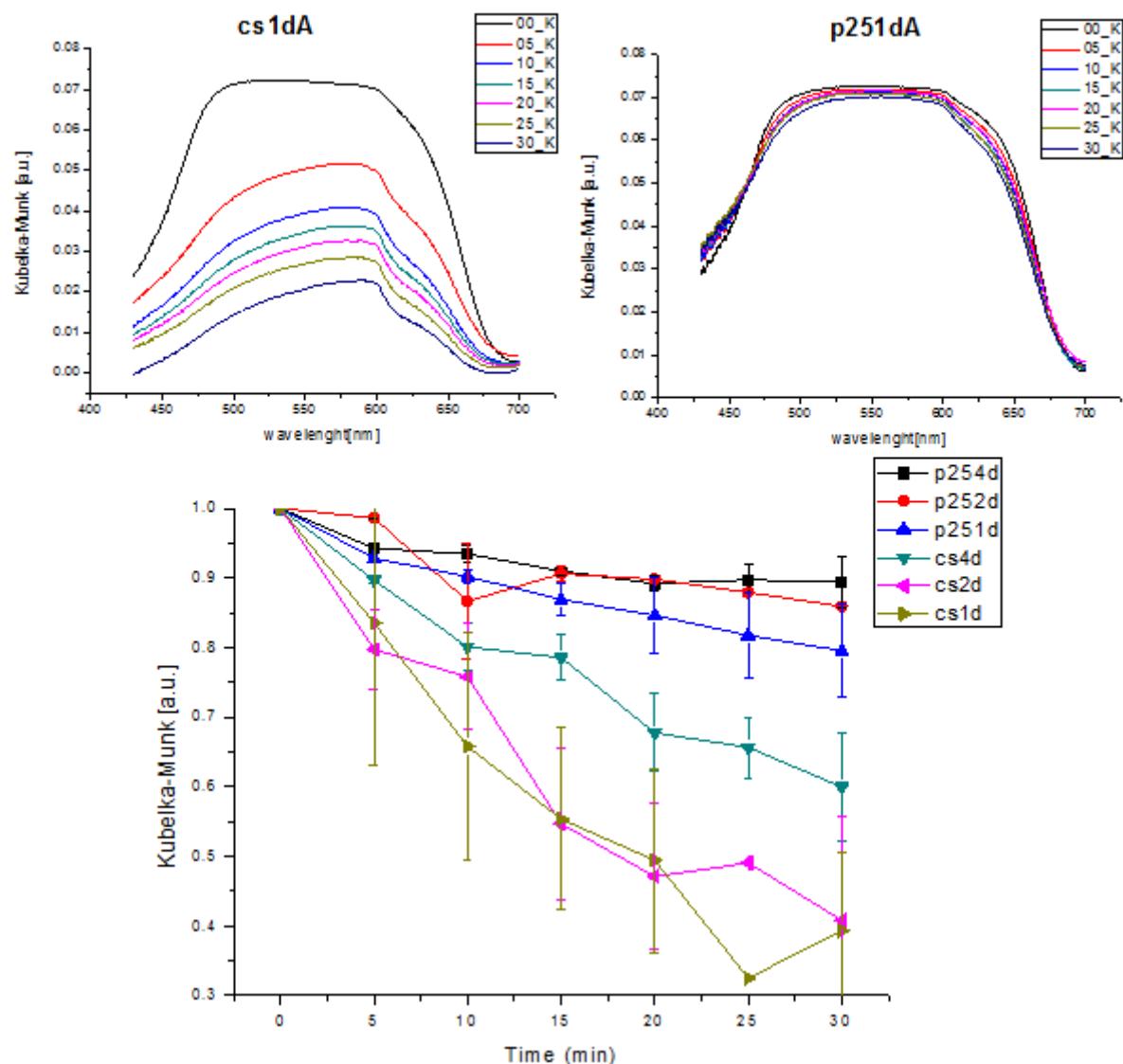


Figura 34 – Queda do espectro eletrônico do corante cristal violeta sobre os pisos tratados
Fonte – Autoria própria

5 CONCLUSÕES

O uso de partículas de sílica se provou muito útil em na síntese de nanocompósitos core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com estrutura de um núcleo de sílica recoberto por nanoestruturas de titânia, de modo que a atividade fotocatalítica aumentou, diminuindo assim o tempo necessário para que o corante fosse degradado (testes fotocatalíticos realizados via líquida – partículas em suspensão de corante sob irradiação UV).

Foi possível desenvolver um método eficiente para a síntese de filmes sobre vidro contendo as partículas, utilizando a síntese sol-gel catalisada por ácido, resultando na formação de filmes ormosil, um material híbrido capaz de aprisionar os materiais fotocatalisadores. Os filmes criados têm muito potencial na criação de materiais com a capacidade de autolimpeza.

Os dois métodos de aplicação dos revestimentos fotocatalisadores (dip-coating e spray-coating) se mostraram eficientes com relação à adesão dos filmes. A dispersão das partículas foi satisfatória, apesar de ser possível notar as presenças de alguns aglomerados.

A aplicação de revestimentos fotocatalisadores por spray coating sobre os pisos cerâmicos se mostrou uma técnica interessante para criação de revestimentos autolimpantes.

REFERÊNCIAS [E21]

BARTON, I. et al. Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 317, p. 72-80, 2016.

BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v.32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. New York: Academic Press, 1990.

BRINKER, C.J.; SCHUNK, P.R. Non-crystalline solids. **Review of Sol-Gel Thin Film Formation Sol-Gel Dip-Coating**, v. 148, p. 424-436, 1992.

CHEN, J.; POON, C. photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899-1906, 2009.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 3581-3599, 2013.

FERREIRA NETO, E. P. et al. Surface structure and reactivity study of phosphotungstic acid-nitrogenated ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 66, p. 363-371, 2013.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, p.171,1995.

KIM, J. et al. A High-performance and fouling resistant thin- film composite membrane prepared via coating TiO₂ nanoparticles by sol-gel-derived spray method for PRO applications. **DES**, v. 397, p. 157-164, 2016.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; BABONNEAU, F. **Molecular precursor route to inorganic solids, chemistry of advanced materials**. New York: Wiley-VCH, 1998.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

MAHSHID, S. et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1/3, p. 296-300, 2007.

RAMAHAM, M.N. Sol-gel processing. In: _____. **Ceramic processing and sintering**. 2nded. Boca Raton: Taylo & Francis, 2003. Cap. 5, p. 316-318.

SINGH, L.P. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214C, p. 17-37, 2014.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 69, p. 62-69, 1968.

ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatálise**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

VARGAS, W.E.; NIKLASSON, G.A. Applicability conditions of the kubelka-munk theory. **Applied Optics**, v. 36, n. 22, p. 5580-5586, 1997.

WETCHAKUN, N. et al. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Materials Letters**, v. 82, p. 195-198, 2012.

YANAGIDA, H.; KOUMOTO, K.; MIYAMA, M. **The Chemistry of ceramics**. New York: Wiley and Maruzen, 1996. Cap. 2, p. 79-80.