

**LUNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE -
UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MONIZE APARECIDA MARTINS

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TINTA DE CURA
FOSFÁTICA COM TiO₂**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Júnior

**CRICIÚMA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M386a Martins, Monize Aparecida.

Atividade fotocatalítica de tinta de cura fosfática com TiO_2 / Monize Aparecida Martins ; orientador: Agenor De Noni Júnior. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

100 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2016.

1. Dióxido de titânio. 2. Fotocatálise. 3. Tinta inorgânica. 4. Cerâmica fosfática. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.189322

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Monize Aparecida Martins

Atividade fotocatalítica de tinta de cura fosfática com TiO_2 .

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

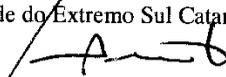
Criciúma, SC, 24 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:



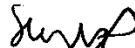
Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Suly Pascoali

Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC

*Aos meus pais Agostinho e
Rogéria.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, força maior que me permitiu vivenciar e concluir mais uma etapa.

Aos meus pais, incentivadores e apoiadores de toda minha vida acadêmica e pessoal.

Ao meu orientador, prof. Dr. Agenor De Noni Júnior, pelo auxílio, conhecimentos transmitidos e pelo desafio proposto nessa pesquisa.

A Jucilene Feltrin, pela disponibilidade e por conceder alguns dos materiais utilizados na pesquisa.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite para contribuir com a finalização desse trabalho.

As bolsistas de iniciação científica Bruna Lima e Leticia Ferreira, pela ajuda prestada no desenvolvimento experimental e na pesquisa bibliográfica.

Ao Gustavo, por todo apoio, carinho e incentivo.

Aos colegas e amigos, Luana, Jeanini, Leticia, Nayadie, Camila, Lisandro e Andriago. Obrigada por todo auxílio ao longo desses dois anos e por terem tornado esse período tão divertido e especial.

Aos funcionários do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT, por ajudarem, sempre que necessário, na realização dos ensaios.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

(Galileu Galilei)

RESUMO

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores mais utilizados atualmente. As aplicações vão desde componentes estruturais, com a produção de superfícies “autolimpantes”, até o tratamento de efluentes. A incorporação de TiO_2 em tintas é especialmente atrativa devido a versatilidade de aplicações. Tintas inorgânicas possuem como vantagem a estabilidade química da matriz. Além disso, diferente dos tradicionais processos cerâmicos, a consolidação (cura) desses recobrimentos ocorre em temperaturas abaixo de 500°C . Essa condição favorece os processos fotocatalíticos, uma vez que a temperatura não é suficiente para transformar a fase do TiO_2 com potencial fotocatalítico, anatásio, em rutilo. Nesse estudo incorporou-se TiO_2 em tinta inorgânica de cura fosfática. Utilizou-se o dióxido de titânio comercial Kronos 1001 em três percentuais: 20, 30 e 40% e para cada um desses testaram-se duas diferentes espessuras de camada: 150 e 225 g/m^2 . Reproduziu-se a condição com 20% e 150 g/m^2 para titânia comercial Degussa P25. As tintas foram aplicadas em revestimentos cerâmicos não esmaltados pelo método de pulverização. A temperatura de cura dos recobrimentos foi de 350°C com tempo de 20 horas. Adquiriu-se um revestimento fotocatalítico comercial para comparação com as propriedades dos recobrimentos produzidos. Todas as superfícies estudadas foram caracterizadas pela atividade fotocatalítica, determinada em meio aquoso, por meio da degradação do corante azul de metileno. As fases cristalinas dos recobrimentos foram determinadas por difração de raios X. As tintas foram caracterizadas por meio do ensaio de resistência ao desgaste, utilizando-se o método pino-sobre-disco. A morfologia e microestrutura das superfícies foram analisadas por microscopias ótica e eletrônica de varredura. A atividade fotocatalítica da tinta com TiO_2 Kronos aumenta com o aumento do teor de TiO_2 . Porém, a resistência ao desgaste é reduzida. Os índices de degradação variaram de 14,9 a 44,0%, independente da espessura da camada. A peça comercial apresentou índice de degradação de 42,5%. Quanto menor o tamanho de partícula maior a eficiência fotocatalítica, porém causa problemas de processamento e diminuição a resistência ao desgaste. As tintas com TiO_2 Kronos com percentual de 30 e 40% e camada de 150 g/m^2 apresentam potencial para aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: Fotocatálise. Dióxido de titânio. Tinta inorgânica. Cerâmica fosfática.

ABSTRACT

Currently the titanium dioxide photocatalyst is one of the most widely used. Applications range from structural components, with production of surfaces "self-cleaning", to the treatment of effluents. The incorporation of titanium dioxide in coatings is especially attractive due the versatility of applications. Inorganic coatings have the advantage of chemical stability of the matrix. Furthermore, is different from the traditional ceramic processes, the consolidation (curing) of such coatings takes place at temperatures below 500 °C. This condition favors the photocatalytic process, since the temperature is not sufficient to transform the TiO₂ phase with the potential photocatalytic, anatase, in rutile. In this research TiO₂ was incorporated into chemically-bonded phosphate ceramics (inorganic coating). It was used commercial titanium dioxide Kronos 1001. The weight percentages were 20, 30 and 40% and each of these was tested two different layer thicknesses: 150 and 225 g/m². The condition with 20% of TiO₂ and 150 g/m² was reproduced for commercial titania Degussa P25. Coatings were applied by spraying on unglazed ceramic tiles. The curing temperature was 350 °C with time of 20 hours. It was purchased a commercial photocatalytic tile for comparison with the properties of the produced coatings. All surfaces studied were characterized by the photocatalytic activity, determined in an aqueous medium by degradation of methylene blue dye. The crystalline phases of the coatings were determined by X-ray diffraction. The coatings were characterized by the wear resistance test using the pin-on-disk method. The morphology and microstructure of the surfaces were analyzed by optical and scanning electron microscopy. The increase of TiO₂ content leads to an improvement in the photocatalytic activity of Kronos coatings. However, it reduces the wear resistance. Degradation rates ranged from 14.9 to 44.0%, independent of the layer thickness. The degradation was 42.5% for the commercial photocatalytic tile. The smaller particle size increases the photocatalytic efficiency, but causes processing problems and decreased wear resistance. Coatings Kronos with a percentage of 30 and 40% and layer of 150 g/m² have potential for photocatalytic applications.

Keywords: Photocatalysis. Titanium dioxide. Inorganic coating. Phosphate ceramic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Ilustração esquemática da formação dos portadores de cargas (lacuna e elétron) mediante a absorção de luz ultravioleta (hv)	30
Figura 2 – Estruturas alotrópicas do dióxido de titânio.....	32
Figura 3 – Difratomogramas de raios-X do TiO ₂ P25 submetido a diferentes temperaturas (A – Anatásio e R – Rutilo)	34
Figura 4 – Representação de um aerógrafo	38
Figura 5 – Fórmula estrutural do mono alumínio fosfato.....	39
Figura 6 – Mecanismo de reação para formação de CBPC.....	41
Figura 7 – Microestrutura de tinta de cura fosfática.....	44
Figura 8 – Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental	45
Figura 9 – Esquema para produção de mono alumínio fosfato	48
Figura 10 – Esquema representativo da configuração final do recobrimento	51
Figura 11 – Diagrama esquemático do dispositivo de medição de atividade fotocatalítica a) vista frontal e b) vista lateral.....	52
Figura 12 – Esquema representativo do ensaio pino-sobre-disco	55
Figura 13 – Difratomograma de raios X para os dióxidos de titânio Kronos e P25.....	58
Figura 14 – Difratomograma de raios X do hidróxido de alumínio	60
Figura 15 – Análise térmica (DSC/TG) para o hidróxido de alumínio .	60
Figura 16 – Difratomograma de raios X do óxido de alumínio.....	61
Figura 17 – Mono alumínio fosfato obtido.....	62
Figura 18 – Difração de raios X das superfícies produzidas com dióxido de titânio Kronos 1001	63
Figura 19 – Difração de raios X da superfície produzida com dióxido de titânio P25	64
Figura 20 – Difração de raios X para peça fotocatalítica comercial.....	65
Figura 21 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de metileno para (a) fotólise e (b) contendo peças cerâmicas com tinta sem TiO ₂	68
Figura 22 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de metileno contendo revestimento cerâmico comercial fotocatalítico	69
Figura 23 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de metileno para tinta Kronos 20% e camadas de a) 150 g/m ² e b) 225 g/m ²	70

Figura 24 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de para tinta Kronos 30% e camadas de a) 150 g/m ² e b) 225 g/m ²	71
Figura 25 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno para tinta Kronos 40% e camadas de a) 150 g/m ² e b) 225 g/m ²	72
Figura 26 – Representação gráfica dos resultados dos ensaios fotocatalíticos (percentual de degradação e K _{ap}).....	73
Figura 27 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno para tinta P25 20% e camada de 150 g/m ²	76
Figura 28 – Gráfico do desgaste das tintas Kronos 1001 (150 e 225 g/m ²) em função do percentual de dióxido de titânio utilizado.....	78
Figura 29 – Microscopia ótica da secção transversal da peça fotocatalítica comercial.....	80
Figura 30 – Microscopia ótica da secção transversal das tintas Kronos	81
Figura 31 – Microscopia ótica da secção transversal para tinta P25.....	82
Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície das tintas a) sem adição de TiO ₂ ; b) K1; c) K3; d)K5; e) comercial.....	83
Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da tinta P25	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades das estruturas alotrópicas anatásio e rutilo	32
Tabela 2 – Características das estruturas alotrópicas do dióxido de titânio com aumento da temperatura	35
Tabela 3 – Características do ligante mono alumínio fosfato	39
Tabela 4 – Tamanho médio de partícula para os dióxidos de titânio	46
Tabela 5 – Proporção mássica dos componentes utilizados para a produção do MAF	48
Tabela 6 – Planejamento experimental para percentual de TiO ₂ e camada de tinta.....	50
Tabela 7 – Análise química do substrato cerâmico	57
Tabela 8 – Composições químicas para os dióxidos de titânio Kronos 1001 e P25.....	58
Tabela 9– Análise química do hidróxido de alumínio.....	59
Tabela 10 – Análise química do óxido de alumínio	61
Tabela 11 – Características do mono alumínio fosfato	62
Tabela 12 – Rugosidade média (Ra) das superfícies.....	65
Tabela 13 – Resultados do ensaio fotocatalítico para fotólise, tinta sem TiO ₂ e peça fotocatalítica comercial.....	69
Tabela 14 – Resultados do ensaio fotocatalítico para o dióxido de titânio Kronos 1001	73
Tabela 15– Análise de variância (ANOVA) para o fator degradação... 74	
Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para o fator constante de velocidade aparente (Kap).....	74
Tabela 17 – Desgaste médio das superfícies analisadas.....	77
Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) para o desgaste das tintas Kronos 1001	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
B.E.T	Área superficial pelo método <i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
BV	Banda de valência
CBPC	Cerâmica fosfática quimicamente ligada
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
e-	Elétron
eV	Eletrovolt
F	Teste Fisher
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios
GL	Graus de liberdade
h+	Lacuna
h _v	Energia superior a energia de bandgap
K _{ap}	Constante de velocidade aparente
K1	Tinta com 20% de TiO ₂ Kronos e camada de 150 g/m ²
K2	Tinta com 20% de TiO ₂ Kronos e camada de 225 g/m ²
K3	Tinta com 30% de TiO ₂ Kronos e camada de 150 g/m ²
K4	Tinta com 30% de TiO ₂ Kronos e camada de 225 g/m ²
K5	Tinta com 40% de TiO ₂ Kronos e camada de 150 g/m ²
K6	Tinta com 40% de TiO ₂ Kronos e camada de 225 g/m ²
MAF	Mono alumínio fosfato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQ	Médias quadráticas
P.F	Perda ao fogo
DP	Desvio Padrão
SQ	Soma dos quadrados
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
V	Volt
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	29
3.1.1 Aspectos gerais.....	29
3.1.2 Fotocatálise Heterogênea	29
3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	31
3.2.1 Aspectos gerais.....	31
3.2.2 Dióxido de titânio como fotocatalisador	33
3.2.2.1 Transformação de fase anatásio-rutilo.....	34
3.2.2.2 Estudos utilizando TiO ₂ como fotocatalisador	35
3.2.2.3 Método de deposição: pulverização	37
3.3 MONO ALUMÍNIO FOSFATO (MAF)	38
3.4 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE	40
3.4.1 Aspectos gerais.....	40
3.4.2 Tintas inorgânicas à base de fosfato de alumínio	42
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 MATERIAIS	46
4.1.1 Substrato	46
4.1.2 Dióxido de titânio	46
4.1.3 Hidróxido de alumínio	47
4.1.4 Ácido fosfórico	47
4.1.5 Alumina	47
4.2 MÉTODOS.....	48
4.2.1 Produção do mono alumínio fosfato (MAF)	48
4.2.2 Produção das tintas	49
4.2.2.1 Aplicação.....	50
4.2.2.2 Cura	51
4.2.2.3 Acabamento superficial	51
4.2.3 Caracterização das superfícies	52
4.2.3.1 Difração de raios X (DRX)	52
4.2.3.2 Rugosidade	52
4.2.3.3 Ensaio fotocatalítico	52
4.2.3.4 Resistência ao desgaste pino-sobre-disco.....	55
4.2.3.5 Microscopia ótica	56
4.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	57
5.1.1 Substrato	57
5.1.2 Dióxidos de titânio	57
5.1.3 Hidróxido de alumínio	59
5.1.4 Óxido de alumínio	61
5.1.5 Mono alumínio fosfato	62
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES APÓS CURA	63
5.2.1 Difração de raios X	63
5.2.2 Rugosidade	65
5.2.3 Atividade fotocatalítica	67
5.2.3.1 Fotólise, tinta sem TiO ₂ e peça comercial	67
5.2.3.2 Tinta Kronos 1001	69
5.2.3.3 Tinta P25	75
5.2.4 Resistência ao desgaste	76
5.2.5 Microscopia ótica	80
5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	82
6 CONCLUSÃO	85
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a melhoria de desempenho por meio da incorporação de novas propriedades têm resultado no constante aperfeiçoamento de todas as classes de materiais. Nesse contexto inserem-se os materiais que são projetados para cumprir funções específicas a partir de determinado estímulo do meio. Mudança de temperatura, campo elétrico ou magnético e comprimento de onda da radiação, são exemplos de estímulos aplicados aos materiais. Em decorrência surgem produtos de grande interesse tecnológico como revestimentos autolimpantes hidrofóbicos ou fotocatalíticos, anti-estáticos e superparamagnéticos. (FERREIRA, et al., 2014; COSTA, et al., 2013).

O dióxido de titânio se apresenta como um semicondutor amplamente utilizado na produção materiais fotocatalíticos. Seu comportamento é próximo ao ideal desejado a um fotocatalisador. Possui boa disponibilidade, é relativamente barato, quimicamente estável e não tóxico (FUJISHIMA, et al., 2000). Pode estar nas estruturas cristalinas anatásio, rutilo ou brookita. A fase com potencial fotocatalítico é a anatásio (SEABRA, et al., 2011a; SILVA, et al., 2010).

A reação fotocatalítica baseia-se na migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução, pela irradiação de um semicondutor com fótons que apresentem energia superior, ou igual, a sua banda de energia (*bandgap*). Tal transição eletrônica provoca a formação de um par elétron-lacuna que é capaz de reduzir ou oxidar um poluente adsorvido sobre a superfície do fotocatalisador (HOFFMANN, et al., 1995). Uma das aplicações desse fenômeno é produção de materiais que tem como função evitar o acúmulo de impurezas e crescimento orgânico nas superfícies (CASAGRANDE, 2012).

Considerando-se o mecanismo de reação de fotocatalise pode-se explicar uma das principais causas da maior atividade fotocatalítica da fase anatásio. O rutilo apresenta *bandgap* inferior a anatásio (3,02 eV e 3,23 eV, respectivamente). Isso resulta em maior probabilidade de recombinação elétron-lacuna para a fase rutilo (LITTER, 1999). A recombinação, geralmente, concorre com o aprisionamento de carga e transferência, restringindo a eficiência quântica dos processos fotocatalíticos. Outra contribuição expressiva é a maior área superficial da fase anatásio (LI, et al., 2007; KALEJI, et al., 2011).

Na faixa de temperatura de 600 °C a 700 °C anatásio sofre uma transformação alotrópica irreversível para rutilo. A transição de fase dificulta a aplicação direta da anatásio em processos tradicionais

cerâmicos, pelo fato de que esses, usualmente, requerem temperaturas acima de 800 °C, logo ocorre diminuição do percentual de fase anatásio, e conseqüentemente, da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (FELTRIN, et al., 2013).

Cerâmicas ligadas quimicamente são sólidos inorgânicos consolidados por reação química, diferenciando-se dos convencionais tratamentos térmicos em altas temperaturas. No caso das ligações de natureza fosfática a reação ocorre entre a fonte de um cátion metálico, como um óxido metálico, com uma fonte de um ânion fosfato, como o ácido fosfórico (MOORLAG, et al., 2004; WAGH e JEONG, 2003).

Dentro desta categoria de materiais encontram-se as tintas de cura fosfática, distinguindo-se das orgânicas pela ausência de carbono em sua composição. Constituem-se, basicamente, por óxidos cerâmicos, ligante, material de cura e aditivos. São utilizadas na cobertura de superfícies, sobretudo, devido a características como boa resistência ao desgaste, à abrasão, à corrosão e à oxidação em altas temperaturas (CHEN, et al., 2003). O processo de aplicação pode ser relativamente simples quando se utiliza, por exemplo, pulverização. Adicionalmente, a cura é realizada em temperaturas baixas (até 500°C), o que implica na obtenção de um revestimento cerâmico de baixo custo (WILSON, et al., 2001). Além da redução do consumo energético, as baixas temperaturas utilizadas no processo podem tornar propícia a adição de titânia (anatásio) com fins fotocatalíticos nestes materiais, já que a transformação anatásio-rutilo ocorre apenas em temperaturas mais elevadas.

Esse tipo de recobrimento também apresenta vantagem em relação aos materiais fotocatalíticos de matriz orgânica. A profundidade de degradação depende das condições em que a reação fotocatalítica ocorre. Esse é um fator crítico para os materiais orgânicos que podem ter degradações indesejadas das cadeias poliméricas. Nos recobrimentos inorgânicos, devido à estabilidade das ligações, não há problemas quanto à vulnerabilidade da matriz (ASSIS e PATERNO, 2011).

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é dependente de uma série de fatores (SEABRA, et al., 2011a). Um fator de grande influência no sistema proposto neste estudo é a área superficial disponível para ocorrência da reação. O tamanho de partícula está diretamente ligado à área superficial, influenciando, desta forma, no desempenho fotocatalítico do dióxido de titânio. Alguns autores comprovaram que menores tamanhos de partícula exibem melhor desempenho fotocatalítico (SEABRA, et al., 2011a).

Na maioria das aplicações práticas a titânia apresenta-se na forma de filme ou em camadas fortemente ligadas a um substrato sólido. Como

consequência, apenas uma parte da área superficial estará disponível para realização da reação, resultando na redução da atividade fotocatalítica (SEABRA, et al., 2011a). No entanto, diversos estudos com dióxido de titânio em suportes sólidos exibiram resultados satisfatórios de fotocatalise. São exemplos: telhas cerâmicas (RADEKA, et al., 2014), argamassa (CASAGRANDE, 2012), revestimentos de grês porcelanato (BIANCHI, et al., 2014), substratos vítreos (SCARPATO, 2013), polietileno (NASKAR, et al., 1998), alumina (SAKTHIVEL, et al., 2002), alumínio (KEMMITT, et al., 2004), filmes obtidos pelo método sol-gel (KE, et al., 2014; TOBALDI, et al., 2013) e revestimentos cerâmicos (REGO, et al., 2009; PASCOALI, 2007).

Nesse trabalho propõe-se incorporar dióxido de titânio em uma tinta de cura fosfática e depositá-la em substrato cerâmico utilizando-se o método de pulverização. Avaliaram-se a influência do percentual de dióxido de titânio, assim como da espessura da camada de tinta, no rendimento fotocatalítico do recobrimento. Analisaram-se também dois diferentes tamanhos de partículas de TiO_2 . O efeito do dióxido de titânio na consolidação da cerâmica fosfática foi analisado por meio da avaliação da resistência ao desgaste.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma superfície fotocatalítica por meio da incorporação de dióxido de titânio em tinta de cura fosfática.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o percentual de dióxido de titânio que proporcionará propriedades fotocatalíticas satisfatórias na tinta de cura fosfática;
- Analisar o efeito da espessura da camada sobre a atividade fotocatalítica;
- Correlacionar o tamanho de partícula do dióxido de titânio com o desempenho fotocatalítico da tinta;
- Avaliar a interferência da incorporação de TiO_2 na consolidação do recobrimento de matriz fosfática por meio do ensaio de resistência ao desgaste.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

3.1.1 Aspectos gerais

Os processos oxidativos avançados são caracterizados pela produção de espécies altamente reativas, como radicais $\text{OH}\cdot$. Esses radicais atuam degradando poluentes orgânicos, podendo provocar a completa mineralização desses compostos, formando produtos como dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (ANDREOZZI et al., 1999; REGO, et al., 2009).

O ozônio (O_3), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a radiação ultravioleta (UV) e semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), têm sido relatados frequentemente como fontes geradoras de radicais $\text{OH}\cdot$ (TARELHO, 2011).

Existem dois tipos de fotodegradação: direta ou fotólise, quando o composto é excitado diretamente ao receber a incidência de um fóton; e indireta ou fotocatalise, quando há presença de um fotocatalisador que irá absorver o fóton dando início à reação (LITTER, 2005).

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado que se divide em duas categorias: homogênea e heterogênea. Na primeira, a solução aquosa e o fotocatalisador estão em uma única fase. Na segunda a solução e fotocatalisador encontram-se em fases distintas, geralmente em sistemas líquido/sólido, como por exemplo, partículas em suspensão ou com o fotocatalisador imobilizado em substratos sólidos (TARELHO, 2011). O TiO_2 é um exemplo de material empregado em fotocatalise heterogênea.

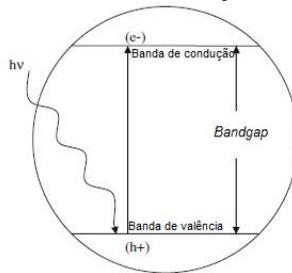
3.1.2 Fotocatalise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea passou a ser explorada amplamente a partir de 1972, com os estudos de Honda e Fujishima. O foco desses estudos foi a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio, produzindo-se oxigênio e hidrogênio (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

A reação fotocatalítica heterogênea é baseada na ativação de um semicondutor com uma fonte de luz. Semicondutores são caracterizados por bandas de valência (BV), bandas de condução (BC), e também pela região entre as mesmas, chamada de *bandgap*. Quando o semicondutor recebe uma quantidade de energia superior a sua energia de *bandgap* um elétron (e^-) é promovido da banda de valência para a banda de condução,

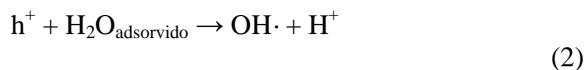
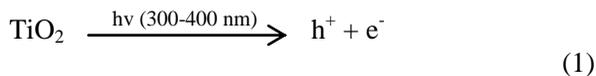
com a geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência e um elétron livre na banda de condução (Figura 1). A eficiência do processo está relacionada com a competição entre a retirada do elétron da superfície do semiconductor e a recombinação do par elétron-lacuna (LITTER, 2005). No caso do dióxido de titânio (anatásio), a energia de *bandgap* equivale a 3,2 eV. A absorção de raios ultravioletas (comprimento de onda menor que 390 nm) fornece a energia correspondente ao *bandgap*, possibilitando a ocorrência da reação fotocatalítica (HANAOR e SORRELL, 2011).

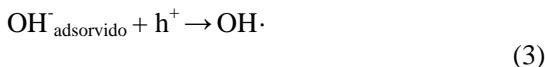
Figura 1– Ilustração esquemática da formação dos portadores de cargas (lacuna e elétron) mediante a absorção de luz ultravioleta ($h\nu$)



Fonte: HANAOR e SORRELL, 2011

As lacunas formadas apresentam potenciais significativamente positivos, que variam entre +2 V e +3,5 V dependendo do semiconductor e do pH do meio. Esses potenciais positivos têm a capacidade de produzir radicais $OH\cdot$ por intermédio das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor. As espécies $OH\cdot$ são extremamente reativas e pouco seletivas, o que possibilita mineralização de um grande número de poluentes orgânicos em tempos relativamente curtos. As equações 1, 2 e 3 descrevem o mecanismo geral para reações fotocatalíticas heterogêneas, quando o dióxido de titânio é utilizado como fotocatalisador (SCARPATO, 2013; HANAOR e SORRELL, 2011; LITTER, 1999).





Além da reação de formação da hidroxila, estudos recentes também relatam o radical $\text{HO}_2\cdot$ como responsável pela degradação de poluentes orgânicos. Os elétrons (e^-) reagem com o oxigênio molecular formando ânions superóxidos ($\text{O}_2\cdot^-$). Estes interagem com o H^+ dissociado na água formando o radical $\text{HO}_2\cdot$, como descrito nas equações 4 e 5 (TARELHO, 2011).



Basicamente radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), lacunas (h^+), os íons superóxidos ($\text{O}_2\cdot^-$) e radicais hidroperóxil ($\text{HO}_2\cdot$) são compostos intermediários de elevada reatividade que atuam oxidando diversos tipos de poluentes orgânicos (GAYA e ABDULLAH, 2008).

3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

3.2.1 Aspectos gerais

O dióxido de titânio, também conhecido como titânia, apresenta crescente interesse científico e tecnológico devido a sua comprovada capacidade de atuar como fotocatalisador. Adicionalmente, possui ampla disponibilidade, é relativamente barato, quimicamente estável e não tóxico (HANAOR e SORRELL, 2011; FUJISHIMA et al., 2000).

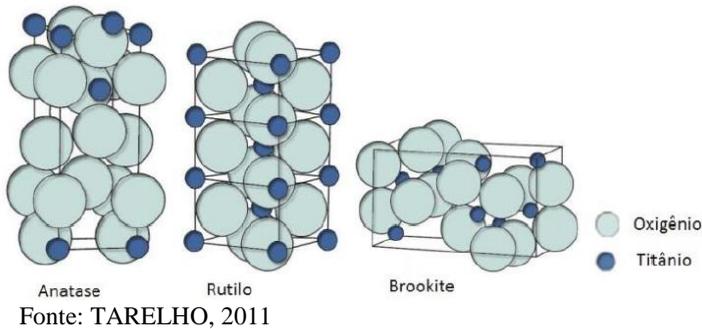
A maior parte do dióxido de titânio produzido em todo o mundo é obtido a partir da ilmenita (FeTiO_3), enquanto uma fração menor, tem o mineral rutilo como precursor (NETO e QUEIROZ FILHO, 2014). Os processos industriais utilizados para obtenção de TiO_2 são sulfatação e cloretação. O primeiro caso aplica-se apenas a ilmenita e envolve a digestão do mineral em ácido sulfúrico, seguido de hidrólise e calcinação. Já o processo de cloretação é utilizado para o rutilo e tem como etapas: cloração (em cloro gasoso), oxidação e calcinação (FAZENDA, 2005).

O dióxido de titânio comercial mais utilizado com fins fotocatalíticos é o TiO_2 Aerosil® P25 produzido pela Evonik Degussa.

Esse é produzido por meio do método de cloretação (MACWAN, et al., 2011).

Três diferentes formas cristalinas são possíveis para o TiO_2 : rutilo, que é a fase termodinamicamente estável, anatásio e brookita (metaestáveis). Rutilo e anatásio possuem estrutura cristalina tetragonal enquanto a brookita possui estrutura ortorrômbica. Cada uma das fases exibe diferentes propriedades em função de suas estruturas e arranjos cristalinos, representados na Figura 2 (HANAOR e SORRELL, 2011; FELTRIN, et al., 2013).

Figura 2 – Representação das estruturas alotrópicas do dióxido de titânio



A Tabela 1 apresenta algumas características das principais fases cristalográficas do TiO_2 : anatásio e rutilo.

Tabela 1– Propriedades das estruturas alotrópicas anatásio e rutilo

Fase	ρ (g/cm ³)	<i>Bandgap</i> (eV)	Absorbância (nm)	Sistema cristalino
Anatásio	3,89	3,2	388	Tetragonal
Rutilo	4,26	3,0	413	Tetragonal

Fonte: TARELHO, 2011

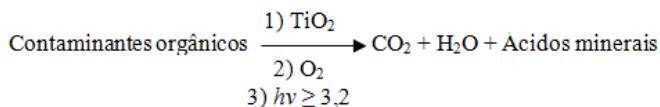
3.2.2 Dióxido de titânio como fotocatalisador

O desempenho fotocatalítico do dióxido de titânio depende, essencialmente, da fase cristalina formada, além de parâmetros como área superficial específica, tamanho e morfologia das partículas e condições de tratamento térmico (SEABRA, et al., 2011a).

O anatásio possui propriedades fotocatalíticas mais expressivas quando comparada à fase rutilo. Essa maior eficiência está relacionada a diversos fatores. O menor *bandgap* do rutilo proporciona maior probabilidade de recombinação do par-elétron lacuna, reduzindo a capacidade fotocatalítica dessa fase. Outras razões que contribuem para o melhor desempenho da anatásio são sua elevada área superficial e alta densidade de sítios ativos de adsorção (LITTER, 1999; HANAOR e SORRELL, 2011).

Como referido anteriormente, a exposição à radiação ultravioleta, em comprimentos de onda menores que 390 nm, fornece energia suficiente ($h\nu \geq 3,2$ eV) para promover as reações fotocatalíticas na fase anatásio. A utilização de luz solar é possível considerando que cerca de 5% do espectro solar encontra-se nessa faixa de comprimento de onda. Lâmpadas fluorescentes também emitem determinada radiação nesse comprimento, possibilitando a ocorrência da reação em locais fechados (FUJISHIMA, et al., 2000). Estudos têm sido realizados com o objetivo de expandir a banda de absorção do TiO_2 , facilitando a reação fotocatalítica sob luz visível. Alguns autores empregam a dopagem do semicondutor com elementos metálicos. Esse processo aumenta a eficiência de reações fotocatalíticas com radiação solar (MOURÃO et al., 2009).

A reação química geral de degradação de poluentes orgânicos com dióxido de titânio (anatásio) é descrita na equação 6 (GAYA e ABDULLAH, 2008).



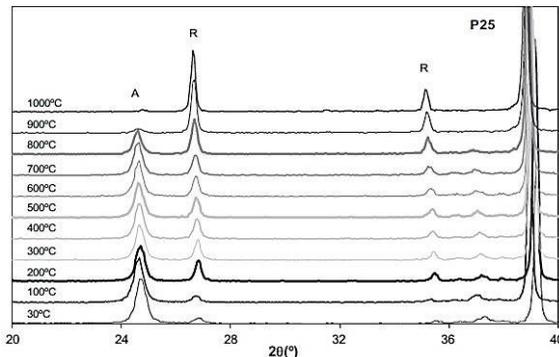
(6)

3.2.2.1 Transformação de fase anatásio-rutilo

O dióxido de titânio na forma anatásio é metaestável, sendo esse um obstáculo a fotocatalise. Esse problema se aplica para casos em que o pó é submetido a determinado tratamento térmico. Em altas temperaturas o anatásio apresenta uma transformação alotrópica e irreversível para rutilo, fase pouco fotocatalítica. A temperatura em que essa transição de fase ocorre é dependente de uma série de fatores. Dessa forma, diferentes faixas de temperatura são citadas pela literatura. Entretanto, para pós finos de anatásio de elevada pureza considera-se que o intervalo de temperatura encontra-se entre 600 °C a 700 °C. A transição de fase dificulta a aplicação direta da anatásio em processos tradicionais cerâmicos. Usualmente as temperaturas de processamento são acima de 800 °C. Assim, ocorre diminuição do percentual de fase anatásio, e conseqüentemente, da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (HANAOR e SORRELL, 2011; FELTRIN, et al., 2013).

Seabra, et al. (2011a) estudaram as transformações de fase do dióxido de titânio P25 por difratometria de raios X, Figura 3. Constatou-se que à medida que se eleva a temperatura os picos referentes à fase rutilo ficam mais intensos. Na temperatura de 900°C percebeu-se uma diminuição expressiva da fase anatásio. Esse comportamento sugere que a elevação da temperatura favorece a formação da fase com menor potencial fotocatalítico.

Figura 3 – Difratomogramas de raios-X do TiO₂ P25 submetido a diferentes temperaturas (A – Anatásio e R – Rutilo)



Fonte: SEABRA et al., 2011a

Na Tabela 2 observa-se, que com aumento da temperatura e consequentemente, redução da fase anatásio, a área superficial diminui significativamente, implicando em menor reatividade e assim, redução do potencial fotocatalítico.

Tabela 2 – Características das estruturas alotrópicas do dióxido de titânio com aumento da temperatura

Temperatura de densificação (°C)	Tamanho de Cristal (nm)	Área Superficial (m ² /g)	Fase
700°C	-	20	100% Anatase
750°C	30	9	100% Anatase
800°C	90	1	>95% Anatase

Fonte: TARELHO, 2011

3.2.2.2 Estudos utilizando TiO₂ como fotocatalisador

Diversos estudos relatam o emprego de fotocatalise heterogênea visando à degradação de poluentes orgânicos por meio da imobilização de catalisadores, sobretudo o dióxido de titânio, em substratos sólidos (FERNÁNDEZ, et al., 2004). A utilização do catalisador em suportes torna o processo mais simples e viável, uma vez que a etapa final de recuperação do pó é dispensada. Contudo, alguns problemas são relatados nesse método. A eficiência é reduzida em relação aos processos em suspensão devido à diminuição da área superficial das partículas (SEABRA, et al., 2011a; NASKAR, et al., 1998). Naskar, et al. (1998) constataram uma redução de 50 a 60% da atividade fotocatalítica de polietileno com partículas de TiO₂ quando comparado a sua utilização em suspensão. Outro importante fator a ser considerado é a existência de uma adesão apropriada entre a camada fotocatalítica e o substrato (SEABRA, et al, 2011b).

Marcos, et al. (2008) aplicaram camadas de TiO₂ de 25 e 50 g/m² em revestimentos esmaltados. O pó foi suspenso em um meio orgânico, com uma proporção mássica TiO₂:suspensão de 1:1. Em geral, as camadas mais espessas (50 g/m²) apresentaram maior degradação fotocatalítica do corante empregado nos ensaios. Verificaram-se interessantes taxas de degradação, comprovando atividade fotocatalítica dos revestimentos. Apesar da cinética de reação lenta quando comparada

a pós de TiO_2 em suspensão, os autores destacam a possibilidade de reutilização das peças sem alteração da eficácia fotocatalítica.

Ke, et al. (2014) produziram um recobrimento fotocatalítico constituído de $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ por meio de método sol-gel. Os substratos utilizados para aplicação foram revestimentos cerâmicos esmaltados. Três temperaturas de tratamento térmico foram avaliadas: 700, 800 e 900 °C. O desempenho fotocatalítico foi medido pela degradação de solução de azul de metileno, avaliada por espectrofotometria de UV visível. Os materiais tratados em 900°C apresentaram rutilo como fase cristalina enquanto nas demais temperaturas houve predominância de anatásio. A temperatura de tratamento escolhida foi 800°C considerando à predominância da fase fotocatalítica, anatásio. Nos testes fotocatalíticos realizados com TiO_2 puro e $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ ambos proporcionaram degradação satisfatória do azul metileno, cerca de 80% em três horas. O recobrimento proposto foi considerado promissor devido seu potencial para atuar como um material de construção autolimpante.

Casagrande (2012) incorporou de 3 a 10% de partículas de dióxido de titânio em argamassa cimentícia com espessura de 2 cm. Dentre os dióxidos de titânio avaliados o P25 apresentou melhor desempenho. A eficiência máxima obtida para a argamassa com esse pó incorporado foi 85% de degradação de NO_x . O autor concluiu que os resultados obtidos foram promissores em relação à degradação de óxidos de nitrogênio independentemente do percentual de titânia utilizado.

Seabra, et al. (2011b) imobilizaram TiO_2 em tinta de poliéster, aplicando-a em folhas de alumínio utilizando a técnica de pulverização. Duas proporções mássicas de TiO_2 : tinta de poliéster foram testadas: 1:1 e 3:1. A concentração das camadas variou entre 50 e 100 g/m². A atividade fotocatalítica foi analisada pela degradação do corante laranja II em solução aquosa. A proporção TiO_2 :tinta de 1:1, assim como a maior espessura de camada proporcionaram os melhores resultados de velocidade de reação e percentual de descoloração: $2,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 95%, respectivamente. Os resultados apresentados indicaram que as folhas de alumínio obtidas podem ser consideradas uma alternativa a fotocatalise com o dióxido em suspensões, apresentando como vantagem a exclusão da etapa final de remoção do fotocatalisador.

Um recobrimento constituído de TiO_2 (2,5%), água e polietilenoglicol foi produzido por Radeka, et al. (2014). O mesmo foi aplicado por pulverização em telhas cerâmicas porosas. O objetivo foi obter uma superfície bactericida e autolimpante. A cura foi realizada em

290°C por 40 minutos. A atividade fotocatalítica foi determinada com base na degradação de reagentes químicos, cujo valor máximo alcançado foi de 16,2%.

Cação (2013) testou os métodos de pulverização, eletrodeposição, serigrafia e aplicação a seco para a deposição de dióxido de titânio incorporado em tintas poliméricas termorrígidas em substratos de alumínio. A proporção em peso TiO_2 :Tinta utilizada foi 1:1 e a cura foi realizada a 200 °C por 25 minutos. Atividade fotocatalítica foi medida por meio da degradação da solução de corante laranja II sob radiação UV-A durante 900 min. Dentre as técnicas avaliadas a aplicação a seco apresentou maior rugosidade superficial. Esse fato proporcionou maior área superficial disponível para ocorrência de reações fotocatalíticas, obtendo-se degradação máxima de 64,9% e constante de velocidade de $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Tais dados foram significativamente maiores para esse método em relação aos demais.

Bianchi, et al. (2014) utilizaram micro TiO_2 imobilizado em peças de grés porcelanato para degradação de poluentes orgânicos em água contaminadas. A camada foi aplicada por pulverização e as peças tratadas em 680°C. A capacidade de degradação foi avaliada utilizando-se três corantes em solução aquosa: azul de metileno, rodamina B e violeta de metila. Para o azul de metileno, por exemplo, constatou uma degradação completa em 3 horas, utilizando-se lâmpada UV-A de 125 W. De acordo com as degradações obtidas os autores consideraram que os revestimentos fotocatalíticos obtidos são uma boa alternativa para o tratamento de águas contaminadas.

3.2.2.3 Método de deposição: pulverização

Diversos métodos são relatados atualmente para a deposição de camadas fotocatalíticas compostas por TiO_2 sobre substratos cerâmicos. Podem-se citar: *magnetron sputtering* (PASCOALI, 2007); serigrafia plana (MARCOS, et al., 2008); *dip coating*, *spin coating* e pulverização (FELTRIN, et al., 2014). No presente trabalho o método de pulverização foi utilizado.

O método por pulverização é bastante utilizado na aplicação de recobrimentos fotocatalíticos à base de TiO_2 (TARELHO, 2011; SEABRA, et al., 2011a; PETROVIC, et al., 2012). Isso se deve a boa homogeneidade e aderência das camadas, além de bom aspecto estético, baixo custo e fácil manuseamento do equipamento (SCARPATO, 2013).

O instrumento utilizado nessa técnica é o aerógrafo, o qual utiliza gás comprimido para atomizar e direcionar as gotículas da suspensão.

Esse equipamento possui um reservatório no qual é depositado o material que será pulverizado. A alimentação do aerógrafo pode ser por sucção (reservatório localiza-se na parte inferior) ou por gravidade (reservatório na parte superior) (TARELHO, 2011). A Figura 4 mostra um aerógrafo alimentado por gravidade, semelhante ao utilizado para a produção das camadas de tinta nessa pesquisa.

Figura 4 – Representação de um aerógrafo



Fonte: PIRES, 2010

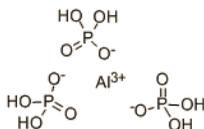
Os aerógrafos são divididos entre os de ação simples e os de ação dupla. No primeiro caso apenas a saída de ar pode ser controlada. Já para ação dupla pode-se controlar, além da saída de ar, a saída de tinta (PIRES, 2010). Existem ainda os aerógrafos de mistura interna nos quais a mistura de ar e tinta ocorrem dentro da pistola e os de mistura externa em que a mistura ocorre fora no exterior (TARELHO, 2011).

As características finais de um recobrimento obtido por meio do método de pulverização, além do tipo de aerógrafo, dependem das propriedades da tinta, como viscosidade e densidade. Essas podem ser ajustadas com a finalidade de produzir-se uma camada homogênea e com a espessura especificada (FELTRIN, et al., 2014).

3.3 MONO ALUMÍNIO FOSFATO (MAF)

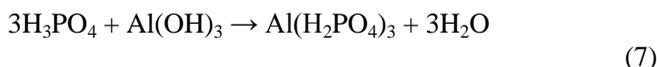
O mono alumínio fosfato – $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ – é um ligante inorgânico, conhecido industrialmente por sua utilização na indústria de refratários (COLONETTI, 2014). Possui a fórmula estrutural apresentada na Figura 5:

Figura 5 – Fórmula estrutural do mono alumínio fosfato



Fonte: Wuzhouchem, 2015

É produzido a partir da reação exotérmica entre ácido fosfórico e hidróxido de alumínio de acordo com a equação 7:



O produto dessa reação é uma solução aquosa viscosa que, normalmente, é comercializada com concentrações próximas a 50%. A qualidade do produto final depende diretamente da qualidade das matérias-primas utilizadas (GISKOW, et al., 2004).

O mono alumínio fosfato reage com óxidos e não óxidos formando sais de fosfato em baixas temperaturas. Essa é uma das principais vantagens desse ligante. Geralmente, em torno de 100 °C inicia-se a formação de cerâmicas consolidadas e resistentes. Essa reação prossegue até aproximadamente 350 °C (GISKOW, et al., 2004).

Colonetti, et al (2014), obtiveram as seguintes características (Tabela 3) para o ligante mono alumínio fosfato obtido a partir da reação entre um hidróxido de alumínio comercial e ácido fosfórico:

Tabela 3 – Características do ligante mono alumínio fosfato

Característica	Medida
Densidade (g.cm ⁻³)	1,47
Razão PO ₄ ⁻³ /Al ⁺³	12,6

Fonte: Adaptado de Colonetti, et al., 2014

3.4 CERÂMICAS FOSFÁTICAS LIGADAS QUIMICAMENTE (*CHEMICALLY BONDED PHOSPHATE CERAMICS* – CBPC)

3.4.1 Aspectos gerais

Cerâmicas são materiais inorgânicos, compostos por elementos metálicos e não-metálicos, com ligações interatômicas totalmente iônicas ou predominantemente iônicas, apresentando determinado caráter covalente. Há cerca de 60 anos, os materiais mais importantes dessa classe eram conhecidos como “cerâmicas tradicionais”, caracterizados por utilizarem como matéria-prima principal a argila e tendo como produtos: porcelanas, tijolos, telhas, azulejos, vidros e cerâmicas de alta temperatura. Isso fez com que fossem frequentemente associados a termos como sinterização, tratamento térmico em alta temperatura e fusão (CALLISTER, 2008; WAGH, 2004).

Recentemente, constata-se uma significativa evolução em relação à compreensão dessa classe de materiais. Uma nova geração de cerâmicas foi desenvolvida, tornando o termo mais amplo (CALLISTER, 2008). Nesse contexto, insere-se o conceito de cerâmicas fosfáticas quimicamente ligadas. As cerâmicas quimicamente ligadas, de acordo com Roy (1987), são sólidos inorgânicos consolidados por reações químicas em substituição ao tratamento térmico convencional em alta temperatura. Incluem os cimentos hidráulicos, utilizados há muitos anos. Já as CBPC, que surgiram mais recentemente, são produzidas por uma reação ácido-base, em meio aquoso, entre um cátion metálico e um ânion fosfato, em temperatura ambiente ou em temperaturas não muito elevadas (variando entre 150°C a 500°C) (MOORLAG, et al., 2004; WAGH e JEONG, 2003).

As CBPC são consideradas materiais intermediários entre os cimentos hidráulicos e as cerâmicas sinterizadas. Tal observação é devido ao seu mecanismo de formação semelhante ao dos cimentos e estrutura cristalina análoga a das cerâmicas. Enquanto nos cimentos hidráulicos as ligações interatômicas são do tipo van der Waals, nas CBPC são predominantemente iônicas e covalentes. Desse modo as propriedades mecânicas conferidas por este tipo de ligação (mais rígida) são superiores às dos cimentos hidráulicos. Entretanto, inferiores quando comparadas às cerâmicas sinterizadas (PORTA, 2011; RIBEIRO, et al., 2007).

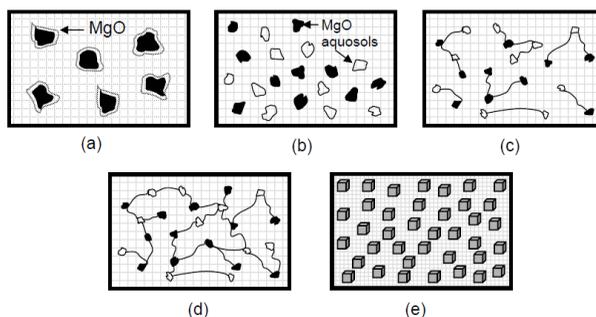
A reação de formação das CBPC é exotérmica e rápida, de forma que o material solidifica-se rapidamente, apresentando boa resistência mecânica, resistência à abrasão, estabilidade térmica e dimensional. Por

essas e outras características as CBPC apresentam uma vasta gama de aplicações. São utilizadas como biomateriais, na gestão de resíduos (estabilização de resíduos perigosos ou reciclagem de resíduos não perigos) e como materiais estruturais, como recobrimentos cerâmicos (WAGH, 2004; WAGH e JEONG, 2003; PORTA, 2011; COLONETTI, et al., 2014).

Porta (2011) destaca outras propriedades importantes das CBPC: são totalmente inorgânicas e não tóxicas; possuem pH neutro e são estáveis em uma longa faixa de pH; as matérias-primas utilizadas na sua produção são acessíveis e relativamente baratas.

Wagh e Jeong (2003) propuseram a cinética de reação para estes materiais, como exemplificado na Figura 6 para uma CBPC à base de óxido de magnésio.

Figura 6 – Mecanismo de reação para formação de CBPC



Fonte: WAGH e JEONG, 2003

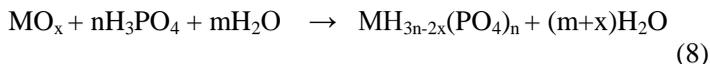
Inicialmente, ocorre a dissolução do óxido de metal, em solução ácida formando os correspondentes cátions metálicos e ânions contendo oxigênio (Figura 6a). Os “aquasols” mostrados na Figura 6b possuem cargas positivas e são resultados da hidrólise entre a água e os cátions. Na etapa seguinte (Figura 6c) os sols contendo metal reagem com os ânions aquosos de fosfato resultando em sais hidrofosfatos, e os prótons de oxigênio reagem para formar água. A formação de um gel ocorre conforme novos sais hidrofosfatos vão sendo gerados, de modo que uma rede de moléculas é formada na solução aquosa (Figura 6d). Na última etapa, o gel é espessado devido à continuidade da reação de formação dos hidrofosfatos, até que ocorra a saturação. Em seguida, o gel cristaliza, em torno de um núcleo não reagido de cada grão de óxido metálico, constituindo uma rede cristalina ordenada que cresce

formando a estrutura de uma cerâmica monolítica (figura 6e) (WAGH e JEONG, 2003).

A solubilidade dos óxidos é considerada um fator de grande importância para reação de formação desses materiais. Essa propriedade está relacionada a dois requisitos fundamentais para que a CBPC seja bem cristalizada:

- A solubilidade na solução deve ser alta o suficiente para que o gel saturado seja obtido, entretanto, deve ser também suficientemente baixa para que a cristalização lenta do gel ocorra;
- A taxa de produção de calor pela reação exotérmica (reação de dissolução dos óxidos) deve ser baixa. Assim, é possível que o gel de fosfato seja cristalizado lentamente, de forma ordenada e contínua, resultando na formação de uma cerâmica monolítica. (WAGH e JEONG, 2003)

De acordo com Porta (2011), a reação ácido-base geral para formação de uma CBPC, considerando-se um metal de valência $x/2$, é descrita por:



Na qual:

x = metade da valência do metal;

$n \geq (2/3)x$;

m = valor arbitrário que define a quantidade de água adicionada na reação.

A velocidade de reação, o pH da solução e as propriedades finais da CBPC irão depender das matérias-primas utilizadas na produção do material. Óxidos bastante aplicados são o óxido de magnésio e o óxido de zinco, enquanto os fosfatos predominantes são: hidrogenofosfatos de amônio, cálcio, sódio, potássio e alumínio (PORTA, 2011).

3.4.2 Tintas inorgânicas à base de fosfato de alumínio

As tintas cerâmicas, geralmente, consistem na mistura de óxidos cerâmicos, ligante, material de cura e aditivos. O ligante tem importância significativa em dois aspectos: aderência do revestimento

ao substrato e aderência das partículas, evitando que se dissociem da tinta. São aplicadas na cobertura de superfícies, principalmente por apresentarem características como boa resistência ao desgaste, à abrasão, à corrosão e à oxidação em altas temperaturas. Os ligantes podem ser polímeros ou materiais inorgânicos (CHEN, et al., 2003).

A busca por ligantes refratários adequados resultou no interesse por materiais baseados em fosfato de alumínio. Estes são inorgânicos, possuindo alta resistência, estabilidade em alta temperatura e resistência à abrasão (CHEN, et al., 2003; VIPPOLA, et al., 2002). Outros elementos, além do alumínio, podem ser aplicados em fosfatos ácidos. Entretanto, sua utilização ocorre devido à ampla disponibilidade de seus sais (como hidróxido de alumínio) e a importância do alumínio e da alumina (Al_2O_3) dentre os materiais de engenharia (CHUNG, 2003).

Gonzalez e Halloran (1983) afirmam que tintas à base de fosfato de alumínio são obtidas pela reação entre óxido de alumínio e ácido fosfórico ou fosfato de alumínio, formando o ligante, como representado nas equações 9 e 10.



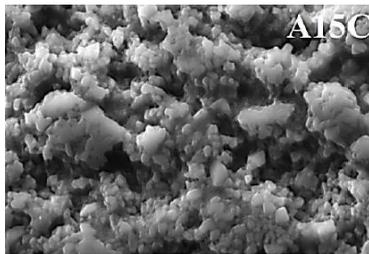
Wagh e Drozd (2013) desenvolveram uma tinta constituída por óxido/hidróxido de alumínio e solução de fosfato de alumínio para revestimento de aço, com objetivo de inibir a corrosão. A pulverização foi o método escolhido para aplicação da tinta sobre as placas de aço carbono e a temperatura de cura foi 175°C.

Chen, et al. (2003) estudaram um recobrimento cerâmico refratário à base de Al_2O_3 e SiC, fosfato de alumínio como ligante e aditivos, aplicado em aço. Ensaios de desgastes indicaram que a durabilidade do aço com recobrimento cerâmico é cerca de duas vezes maior que o aço não revestido. Os resultados também mostraram que o desgaste de recobrimentos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ é dependente de fatores como: proporção em massa dos materiais cerâmicos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$) para o ligante, distribuição do tamanho de partícula da fase cerâmica e densidade do ligante de fosfato de alumínio.

Colonetti, et al., (2014) obtiveram êxito na elaboração de tintas a partir da mistura do ligante mono alumínio fosfato, óxido de alumínio e água. A cura das tintas ocorreu na temperatura de 350 °C. Os autores observaram a microestrutura das tintas por microscopia eletrônica de varredura (aumento de 5000 vezes), Figura 7. Constatou-se que a fase

ligante cobriu as partículas a óxido de alumínio, assim como os espaços entre as partículas.

Figura 7 – Microestrutura de tinta de cura fosfática



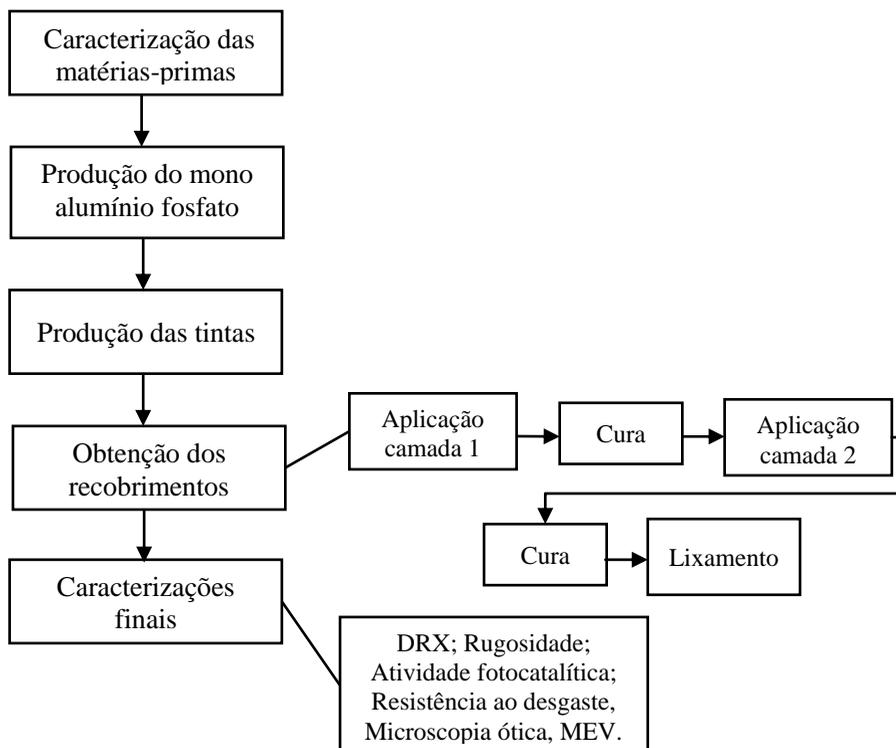
Fonte: COLONETTI, et al., 2014

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base no estudo da literatura, e nos objetivos delimitados, apresentados anteriormente, elaboraram-se os procedimentos desenvolvidos ao longo da pesquisa. A seguir, descreve-se detalhadamente o procedimento experimental, o qual se divide nos tópicos materiais e métodos. Para as caracterizações utilizadas mais de uma vez ao longo da pesquisa, os equipamentos e parâmetros são citados na primeira vez na qual são referenciados.

A Figura 8 apresenta o fluxograma que sintetiza as etapas que constituem o procedimento experimental.

Figura 8 – Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental



Fonte: O autor

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Substrato

Os substratos selecionados para aplicação da tinta foram cerâmicas porosas não esmaltadas fornecidas pela empresa Gabriella Revestimentos Cerâmicos. A escolha justifica-se por suas características relativamente inertes, além de boa ancoragem e compatibilidade com a tinta (COLONETTI, 2014). Os revestimentos foram caracterizados por ensaios de absorção de água conforme a norma ISO 10545. A composição química foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (equipamento marca Axios Max Panalytical). Realizaram-se também ensaios de rugosidade e resistência ao desgaste, descritos posteriormente nos itens 4.2.3.2 e 4.2.3.4, respectivamente.

4.1.2 Dióxido de titânio

Dois tipos comerciais de dióxido de titânio foram selecionados: Kronos 1001 e Degussa P25. A principal diferença entre os mesmos é o tamanho de partícula, como indicado na Tabela 4. O P25 apresenta tamanho de partícula bastante inferior ao Kronos.

Tabela 4 – Tamanho médio de partícula para os dióxidos de titânio Kronos e P25

TiO ₂	Tamanho de partícula (nm)
Kronos 1001	290
P25	21

Fonte: MARCOS et al., 2008; EVONIK INDUSTRIES, 2015

As caracterizações realizadas nos dióxidos de titânio em pó foram:

- Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX);
- Determinação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX), equipamento Shimadzu XRD-6000, operando a 30 kV e 30 mA, com radiação K α do cobre (comprimento de onda = 1,5418 Å). O ângulo de varredura (2θ) foi de 20 a 80° com passo de 0,02 e 2°/min;

- A área superficial específica foi determinada pelo método B.E.T (*Brunauer, Emmett, Teller*), em equipamento Quantachrome Nova 1200e.

4.1.3 Hidróxido de alumínio

O hidróxido de alumínio selecionado foi a Alumina C3 produzida pela Alcoa. As caracterizações aplicadas ao hidróxido foram:

- Composição química (fornecida pelo fabricante);
- Determinação das fases cristalinas realizada por DRX, com ângulo de varredura (2θ) de 10 a 80°;
- Determinação do tamanho de partícula (DTP) utilizando-se granulômetro a laser Acil Weber Cilas 1064L.
- Realizou-se análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)/Termogravimetria (TG) com equipamento SDT TA Instruments Q600. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

4.1.4 Ácido fosfórico

O ácido fosfórico 85% (VETEC) grau alimentício (elevada pureza) foi adquirido para produção do ligante mono alumínio fosfato (MAF).

4.1.5 Alumina

Alumina utilizada foi a Alumina A2-G fornecida pela Alcoa. A mesma foi submetida às seguintes caracterizações:

- Composição química (fornecida pelo fabricante);
- Determinação das fases cristalinas, por DRX, com ângulo de varredura (2θ) de 10 a 80°;
- Determinação do tamanho de partículas por granulometria a laser.
- A área superficial específica foi determinada pelo método B.E.T;

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção do mono alumínio fosfato (MAF)

O mono alumínio fosfato foi obtido pela reação entre ácido fosfórico e hidróxido de alumínio, conforme a equação 7.

Seguiu-se a proporção dos componentes utilizada por Colonetti (2014), como indicado na Tabela 5. Essa proporção foi mantida para obtenção de uma solução aquosa com concentração de aproximadamente 50% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

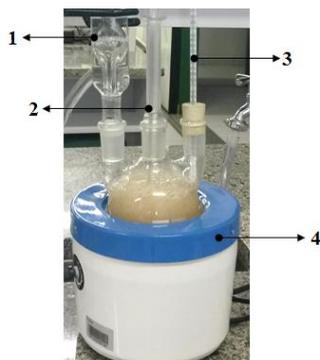
Tabela 5 – Proporção mássica dos componentes utilizados para a produção do MAF

Componente	Quantidade (g)
Ácido Fosfórico (85%)	345,9
Hidróxido de Alumínio	77,7
Água destilada	212,1

Fonte: Adaptado de Colonetti (2014)

Em um balão volumétrico os reagentes foram mantidos em agitação durante 30 minutos na temperatura de 100 °C. Conforme mostra a Figura 9, além do balão volumétrico, o esquema é composto por condensador (1), haste para agitação (2), termômetro (3) e manta de aquecimento (4).

Figura 9 – Esquema para produção de mono alumínio fosfato



Fonte: O autor

Após a finalização da reação o produto foi filtrado a vácuo (papel filtro de média velocidade). O mono alumínio fosfato obtido foi caracterizado por:

- Densidade, medida por picnometria. Utilizou-se picnômetro de 5 mL e balança analítica Bell Engineering com precisão de 0,0001 g;
- Determinação da quantidade de alumínio solubilizado (Al^{3+}) por espectroscopia de absorção atômica em equipamento Thermo Scientific, modelo ICE 3000 series;
- Quantificação de fosfato (PO^{4-}) utilizando-se espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES), equipamento marca Agilent.

4.2.2 Produção das tintas

As tintas foram produzidas pela mistura dos componentes mono alumínio fosfato, alumina, dióxido de titânio e água. A proporção mássica de $\text{MAF}:\text{Al}_2\text{O}_3$ foi mantida em 3:2, conforme utilizado por Colonetti et al., (2014). A quantidade de água foi determinada experimentalmente, sendo proporcional à quantidade dióxido de titânio incorporado à tinta. A partir disso a produção das tintas foi dividida em duas partes:

- Kronos1001

Inicialmente, produziu-se tinta apenas com o dióxido de titânio Kronos 1001. Com base na literatura e em ensaios preliminares selecionaram-se três percentuais de TiO_2 e duas espessuras de camada de tinta para serem testados. Os percentuais utilizados foram: 20, 30 e 40%. Como espessuras de camadas utilizaram-se 150 g/m^2 , correspondente à espessura de $83,2 \mu\text{m}$ ($\text{DP} = 7,2 \mu\text{m}$), e 225 g/m^2 ou $143,9 \mu\text{m}$ ($\text{DP} = 16,4 \mu\text{m}$). Esses fatores foram dispostos em um planejamento experimental, como mostra a Tabela 6. O objetivo do planejamento foi avaliar estatisticamente a interferência dos fatores selecionados na atividade fotocatalítica das tintas, por meio das variáveis respostas obtidas no ensaio fotocatalítico: percentual de degradação do corante e velocidade de reação (ensaio descrito posteriormente no item 4.2.3.3). O mesmo planejamento também foi utilizado para avaliar a influência dos fatores na resistência ao desgaste dos recobrimentos.

Tabela 6 – Planejamento experimental para percentual de TiO_2 e camada de tinta

Amostra	TiO_2 (%)	Camada (g/m^2)
K1	20	150
K2	20	225
K3	30	150
K4	30	225
K5	40	150
K6	40	225

Fonte: O autor

– P25

Produziu-se um recobrimento com o dióxido de titânio Degussa P25. A utilização desse material possibilitou avaliar a influência do tamanho de partícula na eficiência fotocatalítica da tinta. Escolheu-se um dos pontos do planejamento experimental (Tabela 6) para reprodução da tinta, substituindo o TiO_2 Kronos 1001 pelo P25. O TiO_2 P25 tem maior custo e a tinta produzida com o mesmo apresentou dificuldades de aplicação pelo método de pulverização. Dessa forma, escolheu-se o percentual mais baixo, assim como a menor camada para comparação com a tinta Kronos 1001 (20% e 150 g/m^2). A composição foi mantida conforme elaborado para as demais tintas.

4.2.2.1 Aplicação

Em ambas as etapas citadas às composições foram preparadas e homogeneizadas em moinho de bolas por 10 minutos. Utilizaram-se jarros de 500 mL para 200 g de tinta, e esferas menores que 20 mm. Posteriormente, as tintas foram depositadas sobre o substrato cerâmico. A aplicação da tinta foi realizada por pulverização utilizando-se um aerógrafo. A relação entre a massa de tinta por área da placa cerâmica (g/m^2) foi determinada pesando-se as peças antes e após a aplicação.

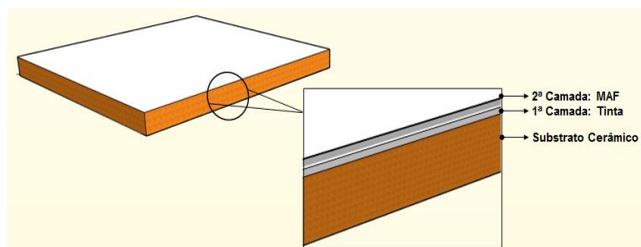
4.2.2.2 Cura

Para secagem prévia as peças com a tinta aplicada foram mantidas em estufa a 80 °C por 1 hora. Posteriormente, a cura foi realizada com temperatura de patamar de 350 °C por 20 horas. A taxa de aquecimento foi de 1°C/min. Segundo a literatura, a temperatura e tempo utilizados são suficientes, para formação das fases ligantes (MOORLAG, et al, 2004; COLONETTI, et al, 2014).

4.2.2.3 Acabamento superficial

Baseado em Wagh e Drozd (2013), uma camada de mono alumínio fosfato, contendo o mesmo percentual de dióxido de titânio da tinta (20, 30 ou 40%), assim como a mesma concentração (150 ou 225 g/m²), foi aplicada sobre a primeira camada (tinta). Segundo os mesmos, essa camada melhora o acabamento superficial. Adicionalmente, nesse caso, a incorporação de titânia teve como objetivo potencializar a atividade fotocatalítica. Após a aplicação da segunda camada o procedimento de cura descrito anteriormente foi repetido. Por enfim, uma etapa de lixamento foi realizada com a finalidade de aumentar a área superficial de TiO₂ exposta. Esse procedimento foi realizado com uma pasta produzida com coríndon em pó (tamanho de partícula médio de 188 μm) e água destilada. A Figura 10 representa a configuração final da superfície. O zoom ilustra a presença das duas camadas.

Figura 10 – Esquema representativo da configuração final do recobrimento



Fonte: O autor

4.2.3 Caracterização das superfícies

4.2.3.1 Difração de raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado nas placas cerâmicas após a cura para avaliação das fases cristalinas formadas. Realizou-se também o ensaio em um revestimento fotocatalítico comercial. O ângulo de varredura (2θ) foi de 10 a 80°.

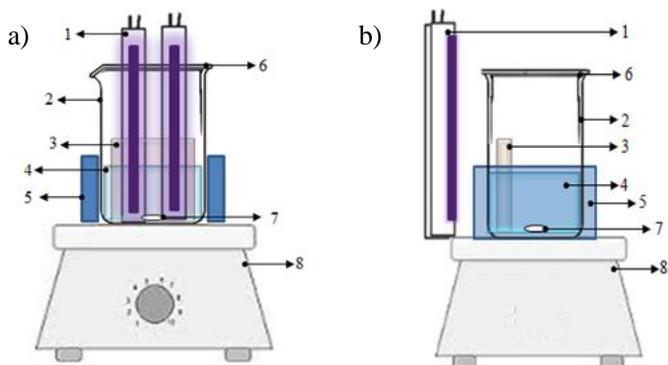
4.2.3.2 Rugosidade

A avaliação do acabamento superficial foi realizada por meio da medida de rugosidade média dos recobrimentos produzidos. Essa propriedade é dada em micrometros sendo um indicativo de pequenas saliências e reentrâncias presentes na superfície (CAÇÃO, 2013). Também se mediu a rugosidade do substrato cerâmico e da peça comercial. Utilizou-se rugosímetro marca Mitutoyo, modelo SJ-301.

4.2.3.3 Ensaio fotocatalítico

Existem muitos métodos diferentes para avaliar a atividade fotocatalítica de uma camada (MILLS, et al., 2013). Nessa pesquisa, o ensaio fotocatalítico foi realizado com base na norma ISO 10678. Para isso desenvolveu-se um reator, esquematizado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama esquemático do dispositivo de medição de atividade fotocatalítica a) vista frontal e b) vista lateral



Fonte: O autor

Conforme ilustrado no esquema, o dispositivo é composto por:

- (1) Duas fontes luminosas de radiação UV-A ($\lambda = 400 - 300$ nm), marca Foxlux, modelo BLB fluorescente compacta com potência de 9 W cada uma. A intensidade total de radiação UV-A emitida no sistema de teste (solução de azul de metileno e peça com recobrimento fotocatalítico) foi de $10,0 \pm 1,0$ W/m², medida com luxímetro marca Instrutherm – MRUR202.
- (2) Béquer de vidro mantido a 50 mm de distância das lâmpadas de radiação UV-A, contendo a amostra e solução de azul de metileno;
- (3) Amostra (placa cerâmica monoporosa com a tinta aplicada) de dimensões 75 mm x 75 mm e área de contato com a solução de aproximadamente 4100 mm²;
- (4) Solução de azul de metileno (300 mL) de concentração igual $10,0 \pm 0,5$ μ mol/L;
- (5) Termogel utilizado para evitar o aquecimento excessivo do sistema. A temperatura foi mantida em 20 ± 1 °C.
- (6) Placa de vidro utilizada para fechar o sistema;
- (7) Barra magnética;
- (8) Agitador magnético para assegurar uma concentração homogênea da solução de azul de metileno.

Antes de iniciar-se o ensaio cada amostra foi imersa em solução de azul de metileno de concentração igual a $20,0 \pm 0,5$ μ mol/L, e mantidas no escuro por 17 horas. Esse procedimento teve como objetivo a obtenção do equilíbrio de adsorção do corante na superfície, assim como a saturação da peça com a solução. Ao fim desse período, a peça era transferida para o reator e mantida por 15 minutos na solução teste de azul de metileno, sem radiação, sob agitação, para garantir o equilíbrio do sistema. Em seguida ligavam-se as lâmpadas, iniciando-se a exposição à radiação UV.

A atividade fotocatalítica foi avaliada com base variação da absorbância da solução de azul de metileno ao longo do tempo. Deste modo, retiravam-se alíquotas de 4 mL da solução a cada 30 minutos. A absorbância de cada amostra foi medida por meio de um espectrofotômetro de UV-Visível Shimadzu UV-1800, no comprimento de onda de 664 nm. Ao final da medida cada amostra era devolvida a solução. Água destilada foi utilizada como amostra de referência. O tempo total do ensaio foi de 390 minutos.

Todos os recobrimentos produzidos foram submetidos a esse ensaio, sendo realizado o experimento em triplicata. Além disso, foram realizados ensaios de fotólise (degradação da solução sob radiação UV-A na ausência de peças), peças com tinta de cura fosfática sem a presença de fotocatalisador e na peça fotocatalítica comercial.

O revestimento fotocatalítico comercial foi adquirido de uma indústria de revestimentos cerâmicos. A peça é resultado de uma parceria entre a empresa, a Universidade de Aveiro e o Centro tecnológico de cerâmica e vidro, todos de Portugal.

Para avaliar e comparar o comportamento fotocatalítico dos diferentes recobrimentos produzidos nesse trabalho, os dados obtidos ao longo do ensaio fotocatalítico foram descritos em termos de percentual de degradação do corante e da constante de velocidade aparente da reação. Ressalta-se que a medida da descoloração do corante é o indicativo da degradação do mesmo, por isso utiliza-se o termo degradação.

O percentual máximo de degradação será determinado a partir da equação 11 (SEABRA, et al., 2011b):

$$d(\%) = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100 \quad (11)$$

Na qual:

$d(\%)$ = percentual máximo de degradação;

A_0 = absorvância inicial do azul de metileno ($\lambda = 664 \text{ nm}$);

A = absorvância do azul de metileno ao final do ensaio.

Para determinação da constante de velocidade aparente desse tipo de reação, geralmente, segue-se o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Quando a concentração de corante é baixa, como neste caso ($10 \mu\text{mol/L}$), o modelo é representado pela equação 12 (MARCOS, et al., 2008):

$$-\frac{dA}{dt} = K_{ap}A \quad (12)$$

A forma integrada da Equação 12 é dada por:

$$\ln \left(\frac{A_0}{A} \right) = K_{ap} t \quad (13)$$

Na qual:

K_{ap} = constante de velocidade aparente;

A_0 = absorvância inicial do azul de metileno ($\lambda = 664 \text{ nm}$);

A = absorvância das alíquotas retiradas em tempos predeterminados;

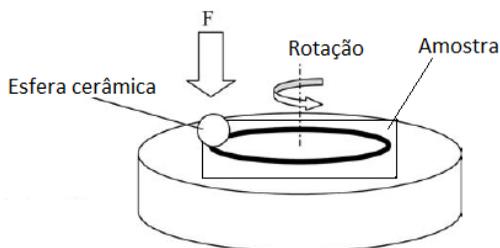
t = tempo de exposição da solução à radiação UV.

Plotando-se o gráfico $\ln (A_0/A)$ versus tempo determinou-se K_{ap} por meio do coeficiente angular da reta. Entretanto, deve-se considerar que isto foi possível quando a cinética de reação seguiu uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem. Essa condição é confirmada com valores satisfatórios ($>0,95$) para o coeficiente de correlação (MARCOS, et al., 2008; SEABRA, et al., 2011a).

4.2.3.4 Resistência ao desgaste pino-sobre-disco

A resistência ao desgaste foi analisada com objetivo de avaliar o efeito da incorporação de dióxido de titânio na consolidação da matriz fosfática. Utilizou-se o método pino-sobre-disco, descrito pela norma ASTM G99-05. O ensaio fundamentou-se no desgaste de uma amostra, cuja massa foi previamente determinada, contra uma esfera de alumina (10 mm de diâmetro), como representado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema representativo do ensaio pino-sobre-disco



Fonte: COLONETTI, 2014

Ao final do ensaio, novamente, determinou-se a massa das placas, verificando-se a massa perdida. Utilizou-se balança analítica Bell Engineering com precisão de 0,0001 g. O ensaio seguiu os seguintes

parâmetros: força exercida pela esfera (F) de 5 N; raio da pista de desgaste igual a 15 milímetros, comprimento total da pista de 188 metros; rotação de 150 rpm, resultando em um tempo de ensaio de aproximadamente 13 minutos. O resultado do ensaio é dado em gramas por metro de pista de desgaste (g.m^{-1}).

4.2.3.5 Microscopia ótica

A seção transversal das superfícies foi analisada por microscopia ótica. As amostras foram cortadas e polidas. A determinação da espessura das camadas (citadas no item 4.2.2) foi realizada por meio das imagens adquiridas. Utilizou-se microscópio ótico Olympus BX41M.

4.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos recobrimentos estudados considerados mais satisfatórios foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio ZEISS, modelo EVO MA 10. O preparo das amostras consistiu no corte, seguido pela deposição de uma camada de ouro nas superfícies para análise das mesmas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Substrato

O substrato cerâmico comercial foi caracterizado por sua absorção de água. As peças ensaiadas apresentaram $(16,4 \pm 0,9)$ % de absorção, confirmando que são cerâmicas monoporosas. A rugosidade média e a resistência ao desgaste são apresentadas nos itens 5.2.2 e 5.2.4 para comparações com os recobrimentos obtidos.

A composição química do substrato é apresentada na Tabela 7. Trata-se de uma composição típica para esta classe de material. Observa-se que o teor de dióxido de titânio é bastante reduzido (0,57%). Dessa forma, esse percentual não é expressivo para interferir nas medidas fotocatalíticas realizadas nos recobrimentos.

Tabela 7 – Análise química do substrato cerâmico

Óxido	Teor (%)
Al ₂ O ₃	18,52
SiO ₂	65,33
TiO ₂	0,57
CaO	7,87
K ₂ O	1,91
MgO	2,19
Na ₂ O	0,93
Fe ₂ O ₃	1,94
Outros ⁽¹⁾	≤ 0,18
P.F	0,39

(1)MnO; P₂O₅; BaO; Co₂O₃; Cr₂O₃; PbO; SrO; ZnO

Fonte: O autor

5.1.2 Dióxidos de titânio

As composições químicas dos dióxidos de titânio comerciais são exibidas na Tabela 8. Ambos têm teor de TiO₂ superior a 97,0 %. As

principais impurezas presentes são fósforo para o Kronos, e o zinco para o P25. A perda ao fogo para esses materiais está relacionada, geralmente, com a saída da água de constituição e de compostos orgânicos (FELTRIN, 2012).

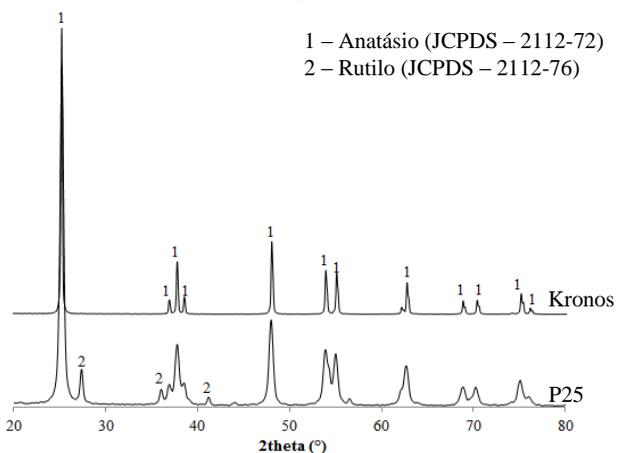
Tabela 8 – Composições químicas para os dióxidos de titânio Kronos 1001 e P25

Óxido	Kronos (%)	P25 (%)
TiO ₂	98,30	97,52
SiO ₂	0,21	0,10
ZnO	0,19	0,22
K ₂ O	0,16	-
P ₂ O ₅	0,35	-
Na ₂ O	-	0,10
P.F	<0,39	1,90

Fonte: O autor

As fases cristalinas dos dióxidos de titânio foram analisadas por difratograma de raios X e estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Difratograma de raios X para os dióxidos de titânio Kronos e P25



Fonte: O autor

Conforme exposto na revisão bibliográfica, a fase anatásio é a que proporciona propriedades de fotocatalise. Ambos os TiO_2 selecionados se mostraram adequados para a aplicação proposta. Para o Kronos 1001 constatou-se a presença somente de anatásio. Essa também se apresentou como fase majoritária no P25, entretanto, com a presença de picos de menor intensidade correspondentes à fase rutilo. Os resultados estão de acordo com a literatura (SEABRA, et al., 2011b; REGO, et al., 2009).

A área superfície específica determinada pelo método B.E.T para os TiO_2 Kronos 1001 e P25 foram 11,1 e 61,0 m^2/g , respectivamente. Ambos os valores estão próximos aos citados pela literatura, que indica 12,9 m^2/g para o Kronos 1001 (MARCOS, et al., 2009) e 50 m^2/g para o P25 (SAKTHIVEL, et al., 2002).

5.1.3 Hidróxido de alumínio

A composição química do hidróxido de alumínio, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tabela 9. É composto, predominantemente, por alumínio, tendo sódio como principal contaminante. A perda ao fogo acentuada é comum em materiais que possuem hidroxilas em sua composição.

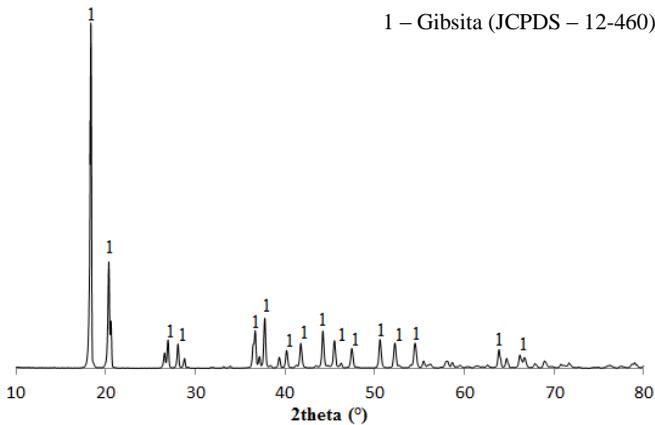
Tabela 9– Análise química do hidróxido de alumínio

Óxido	(%)
Al_2O_3	65,0
SiO_2	0,013
Na_2O	0,33
Fe_2O_3	0,015
P.F	34,6

Fonte: ALCOA, 2015

A análise de DRX do hidróxido de alumínio (Figura 14) mostra apenas a presença da fase cristalina gibsitá.

Figura 14 – Difratoograma de raios X do hidróxido de alumínio

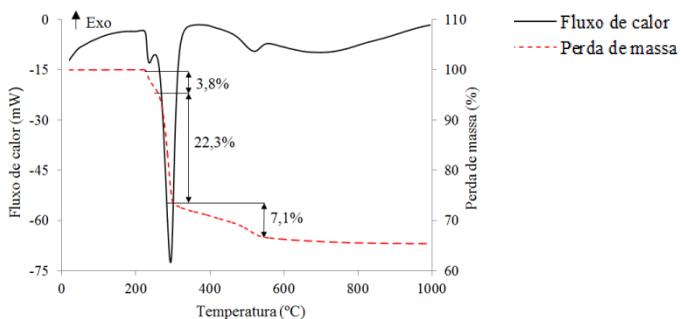


Fonte: O autor

A distribuição de tamanho de partículas indicou que o hidróxido de alumínio utilizado apresenta tamanho médio de partícula de 105,1 μm .

A Figura 15 apresenta a análise térmica (DSC/TG) do hidróxido de alumínio selecionado. O pico endotérmico em 300°C, correspondente à transformação da gibsita – $\text{Al}(\text{OH})_3$ – em boemita – AlOOH . O segundo pico endotérmico (em 500°C) está relacionado com o início da transição da boemita para óxido de alumínio (KLOPROGGE, et al., 2002; COLONETTI, 2013). As perdas de massa (%) correspondentes a tais transições estão indicadas na figura.

Figura 15 – Análise térmica (DSC/TG) para o hidróxido de alumínio



Fonte: O autor

5.1.4 Óxido de alumínio

A Tabela 10 apresenta a composição química da alumina utilizada. Observa-se o sódio como principal impureza, além de ferro e silício, em quantidades pouco expressivas.

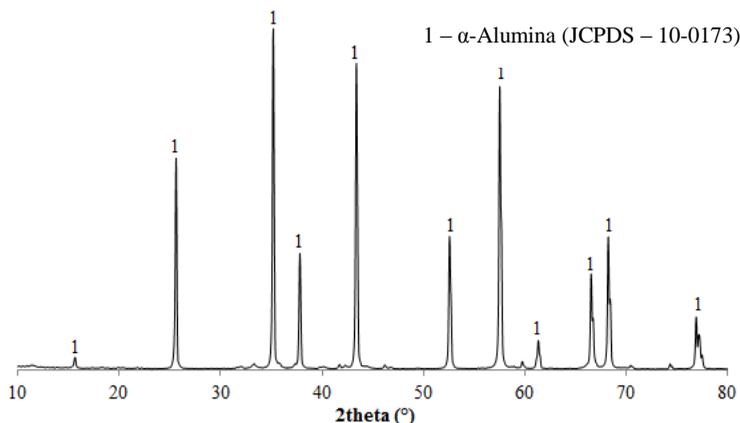
Tabela 10 – Análise química do óxido de alumínio

Óxido	(%)
Al_2O_3	99,1
SiO_2	0,029
Na_2O	0,55
Fe_2O_3	0,027
P.F	0,08

Fonte: ALCOA, 2015

A única fase cristalina, identificada por difração de raios X, foi a α -alumina, Figura 16.

Figura 16 – Difratoograma de raios X do óxido de alumínio



Fonte: O autor

A ausência de fases de transição da alumina (theta e kappa) é desejável. De acordo com Colonetti, et al., (2014) essas fases apresentam maior reatividade devendo ser evitadas na formação de

CBPC. Isso se deve à alta solubilidade dos óxidos mais reativos, que não permitem uma cristalização adequada, resultando na formação de precipitados durante a reação de formação da CBPC (WAGH e JEONG, 2003).

A alumina A2-G apresentou como tamanho de partícula médio 3,98 μm e área de superfície específica de 1,68 m^2/g .

5.1.5 Mono alumínio fosfato

O mono alumínio fosfato, produzido conforme a reação 9, apresentou-se como líquido viscoso de coloração amarelada, como pode-se observar na Figura 17.

Figura 17 – Mono alumínio fosfato obtido



Fonte: O autor

A densidade medida, assim como os valores de alumínio e fosfato dissolvidos são apresentados na Tabela 11. Percebe-se que os valores estão próximos aos obtidos pela literatura. Colonetti, et al. (2014) produziu mono alumínio fosfato com densidade de 1,47 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e razão $\text{PO}_4^{-3} / \text{Al}^{+3}$ de 12,6.

Tabela 11 – Características do mono alumínio fosfato

Característica	Medida
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,49 \pm 0,01
PO_4^{-3} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) solubilizado	654,6 \pm 13,9
Al^{+3} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) solubilizado	57,2 \pm 1,8
Razão $\text{PO}_4^{-3} / \text{Al}^{+3}$	11,4

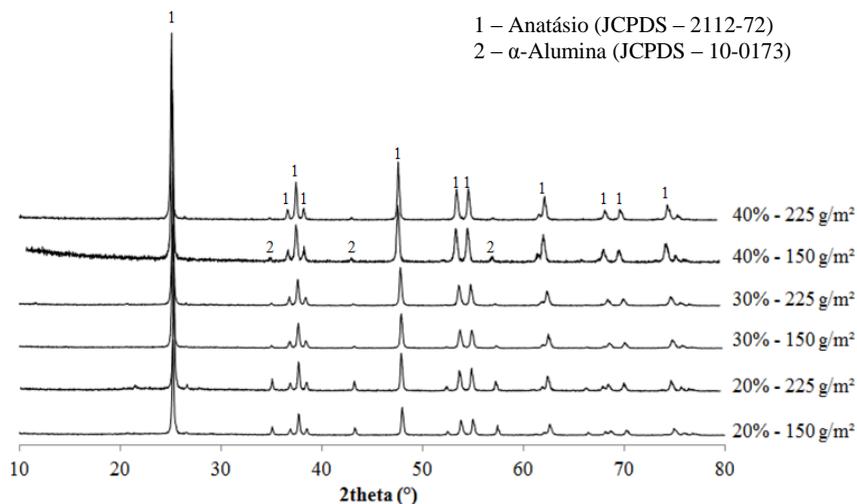
Fonte: O autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES APÓS CURA

5.2.1 Difração de raios X

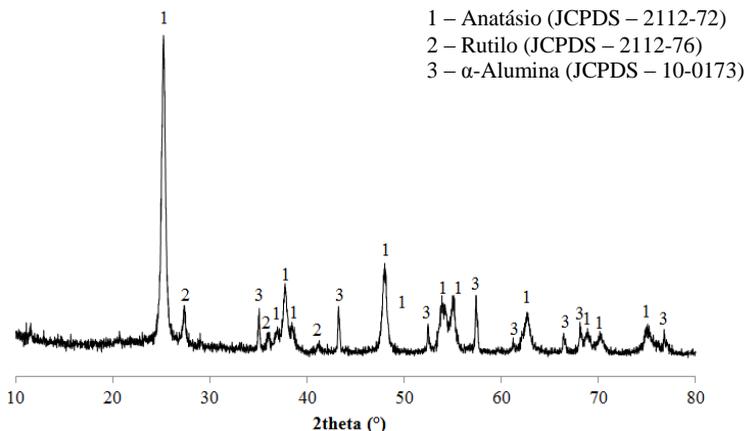
As análises por difração de raios X, apresentadas nas Figuras 18 e 19, mostraram que o tratamento térmico na temperatura de 350°C não provocou a transformação da fase anatásio para rutilo. Para a tinta com TiO₂ Kronos 1001 a única fase do dióxido de titânio identificada nas peças produzidas foi anatásio, conforme esperado. Outra fase presente foi a alfa-alumina, proveniente do óxido de alumínio utilizado na produção das tintas. A tinta produzida com TiO₂ P25 seguiu o mesmo comportamento, apresentando picos de maior intensidade correspondentes à fase anatásio. Os picos da fase rutilo são os mesmos identificados no pó P25 (Figura 13). Além desses, identificou-se a fase alfa-alumina, com picos mais evidentes quando comparados aos da tinta Kronos.

Figura 18 – Difração de raios X das superfícies produzidas com dióxido de titânio Kronos 1001



Fonte: O autor

Figura 19 – Difração de raios X da superfície produzida com dióxido de titânio P25



Fonte: O autor

A temperatura de cura permitiu que os recobrimentos produzidos com TiO_2 Kronos e P25 permanecessem com anatásio como fase majoritária. Além da estabilização da fase anatásio, do ponto de vista tecnológico, a obtenção de placas fotocatalíticas em temperaturas baixas é bastante interessante, considerando a redução do gasto energético.

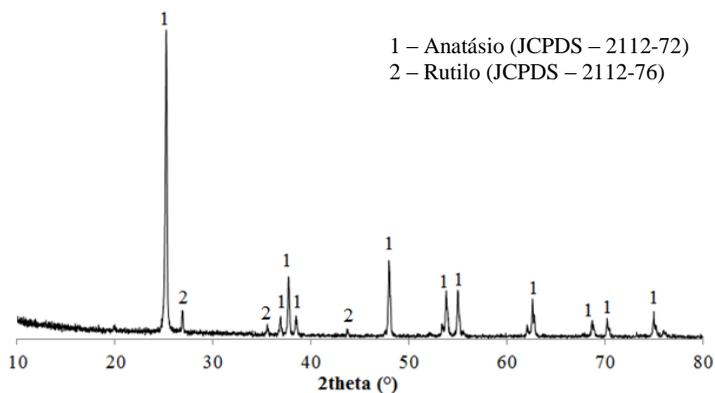
Em ambos os casos (Kronos e P25) não foram observadas fases ligantes, como berlinita, cristobalita ou trifosfato de alumínio. De fato, essas são fases de difícil identificação em cerâmicas fosfáticas formadas a partir de mono alumínio fosfato e alumina. Tal comportamento deve-se a presença de picos de elevada intensidade do TiO_2 que ocultam os picos pouco intensos das fases ligantes (COLONETTI, et al., 2014; VIPOLLA, et al., 2002).

A etapa de lixamento, aplicada às peças após a cura, teve como objetivo de expor as partículas de TiO_2 , evitando que ficassem totalmente cobertas pela matriz fosfática. A presença dos picos intensos correspondentes à fase anatásio sugere que o método atingiu o objetivo proposto.

Realizou-se também análise por DRX do revestimento comercial adquirido. Conforme se observa na Figura 20, os recobrimentos apresentam, majoritariamente, a fase anatásio, assemelhando-se com as peças produzidas com tinta Kronos 1001 (Figura 18). Identificaram-se também picos relativos à fase rutilo. De acordo com o relatório técnico

científico – SelfClean (2014), essas peças foram produzidas com TiO_2 Kronos 1001 e sinterizadas em temperatura próxima a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Como o TiO_2 utilizado é composto apenas por anatásio, a presença dos picos de rutilo indica o início da transformação alotrópica anatásio-rutilo nessas peças.

Figura 20 – Difração de raios X para peça fotocatalítica comercial



Fonte: O autor

5.2.2 Rugosidade

A Tabela 12 apresenta a rugosidade média (R_a) medida para cada amostra avaliada.

Tabela 12 – Rugosidade média (R_a) das superfícies

Amostra ⁽¹⁾	Rugosidade média – R_a (μm)	DP ⁽²⁾
K1 (20% - 150 g/m^2)	5,70	0,24
K2 (20% - 225 g/m^2)	3,27	1,14
K3 (30% - 150 g/m^2)	3,93	0,45
K4 (30% - 225 g/m^2)	3,87	0,42
K5 (40% - 150 g/m^2)	6,86	0,77
K6 (40% - 225 g/m^2)	8,93	0,27

(Continuação)

Amostra ⁽¹⁾	Rugosidade média – Ra (μm)	DP ⁽²⁾
P25 (20 % - 150 g/m ²)	14,04	1,36
Tinta sem TiO ₂	3,33	0,37
Substrato cerâmico	4,99	0,17
Peça comercial	1,15	0,09

- (1) As amostras de K1 a K6 correspondem à tinta Kronos, conforme o planejamento experimental da Tabela 6. Entre parênteses encontram-se o percentual de TiO₂ seguido pela camada de tinta da amostra.
- (2) DP é o desvio padrão das medidas de rugosidade que foram realizadas em triplicada para cada amostra. Fonte: O autor

As superfícies Kronos com 20 e 30% de TiO₂ (com exceção da tinta K1) apresentaram rugosidade semelhante ao da tinta fosfática sem dióxido de titânio e inferiores ao substrato. Cação (2013) obteve resultados semelhantes aos obtidos para as tintas K1, K2, K3 e K4. A rugosidade média medida pela autora foi de 4,64 μm para superfícies fotocatalíticas produzidas com TiO₂ e aplicadas pelo método de pulverização.

O maior percentual de TiO₂ utilizado, 40%, resultou em superfícies mais rugosas. Isso ocorre, pois, com uma quantidade maior de partículas a dispersão das mesmas é dificultada, podendo resultar na formação de aglomerados. Nesse caso, o aumento da espessura da camada também favoreceu a formação de superfícies mais rugosas.

A peça P25 apresentou rugosidade bastante elevada. Para pós nanométricos há uma tendência à aglomeração das partículas (CASAGRANDE, 2012). Mesmo com 20% de TiO₂, essa tinta apresentou-se bastante pastosa, logo, de difícil aplicação pelo método de pulverização. Após a cura constatou-se a presença de pequenas trincas visíveis a olho nu. Esses fatores favorecem o aumento da rugosidade.

Para a peça comercial a rugosidade pode ser considerada baixa. O fato de o recobrimento fotocatalítico ser aplicado sobre uma superfície vidrada, mais regular quando comparada ao substrato cerâmico sem vidrado, contribui para que a rugosidade seja menor.

5.2.3 Atividade fotocatalítica

Os resultados dos parâmetros (constante de velocidade aparente e velocidade de degradação) avaliados para descrever o comportamento fotocatalítico dos recobrimentos são apresentados a seguir. Em cada gráfico cinético está inserido o valor do coeficiente angular da reta (y) que corresponde à constante de velocidade aparente das reações de degradação da solução de corante. Além disso, nos mesmos, apresenta-se o coeficiente de correlação linear (R^2).

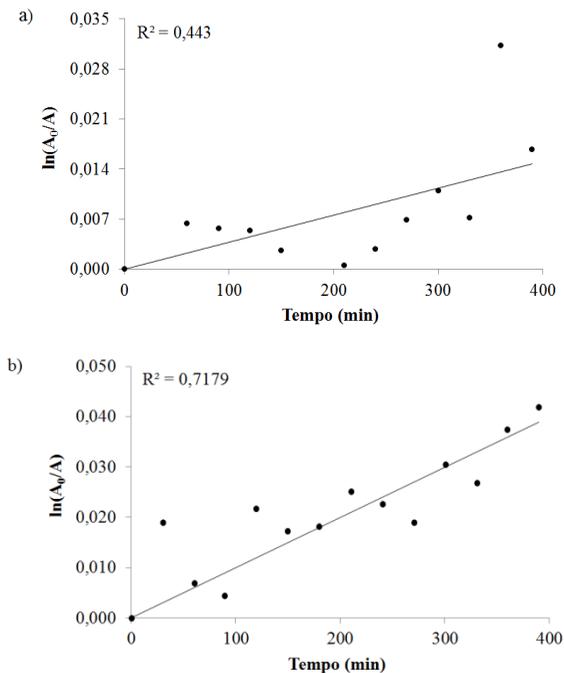
5.2.3.1 Fotólise, tinta sem TiO_2 e peça comercial

Inicialmente, são expostos os resultados de fotólise e da peça recoberta com a tinta sem a incorporação de dióxido de titânio. No caso da fotólise (solução sem estar em contato com peças, mas na presença de radiação), constatou-se uma degradação média de 3,1 % ao final de 390 minutos. Isso indica que o azul de metileno exhibe determinada degradação espontânea quando exposto a radiação. Esse comportamento já foi verificado por outros autores. Os mesmos mediram degradações por fotólise entre 8% e 12%, dependendo do tempo de ensaio e da intensidade da radiação utilizada (TARELHO, 2011; NAWI e ZAIN, 2012).

Para a solução em contato com a peça recoberta com a tinta de cura fosfática, sem a incorporação de dióxido de titânio, o comportamento foi semelhante ao de fotólise. A degradação média obtida foi 4,1%. Ambos os resultados, fotólise e tinta sem TiO_2 , confirmam que sem a presença de fotocatalisador não ocorre degradação expressiva do corante. Esse é um indicativo de que os resultados obtidos nos ensaios fotocatalíticos realizados nas peças contendo dióxido de titânio estão relacionados, majoritariamente, a degradação provocada pela ação do mesmo.

A Figura 21 mostra os gráficos de linearização das medidas de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno no caso da fotólise e da peça sem TiO_2 . Verifica-se que os coeficientes de correção obtidos não são satisfatórios ($R^2 < 0,95$), ou seja, a cinética de reação não segue uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem. Dessa forma, não é possível determinar a constante de velocidade aparente da reação por meio do método de Langmuir-Hinshelwood.

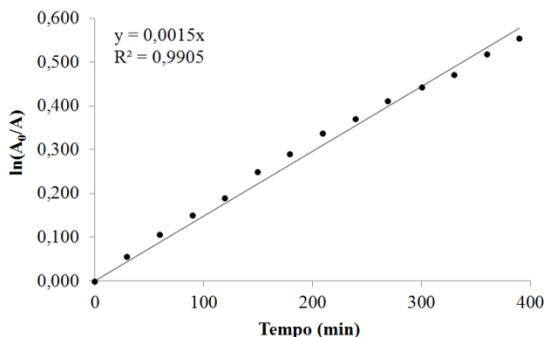
Figura 21 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno para (a) fotólise e (b) peças cerâmicas com tinta sem TiO₂



Fonte: O autor

O ensaio realizado com a peça fotocatalítica comercial resultou em uma degradação média de 42,5%. O comportamento cinético seguiu a lei de velocidade de pseudo primeira ordem ($R^2 = 0,99$) com constante de cinética (K_{ap}) de $1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 22).

Figura 22 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de metileno contendo revestimento cerâmico comercial fotocatalítico



Fonte: O autor

A Tabela 13 apresenta resumidamente os resultados obtidos para fotólise, tinta sem dióxido de titânio e para peça fotocatalítica comercial.

Tabela 13 – Resultados do ensaio fotocatalítico para fotólise, tinta sem TiO₂ e peça fotocatalítica comercial

Ensaio	Degradação média (%)	DP ⁽¹⁾	K _{ap} (x10 ⁻³ min ⁻¹)	DP ⁽²⁾ (x10 ⁻³)
Fotólise	3,1	0,9	–	–
Tinta sem TiO ₂	4,1	1,1	–	–
Peça comercial	42,5	2,0	1,50	0,08

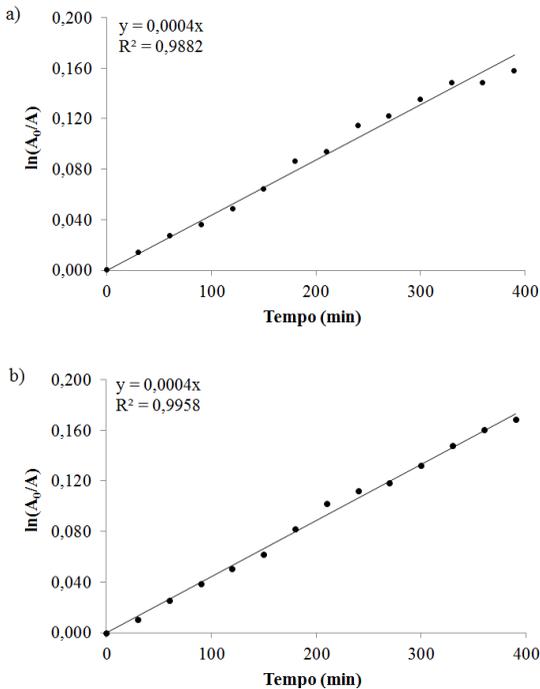
(1) Desvio padrão para degradação máxima; (2) Desvio padrão para constante de velocidade aparente (K_{ap}). Fonte: O autor.

5.2.3.2 Tinta Kronos 1001

Em seguida são expostos os gráficos cinéticos das tintas produzidas com TiO₂ Kronos 20, 30 e 40% e para cada um desses com as camadas de 150 g/m² e 225 g/m². Adicionalmente, comenta-se o percentual de degradação para cada amostra. Posteriormente realiza-se um estudo estatístico para determinação da influência dos fatores percentual e concentração de camada na atividade fotocatalítica.

O ensaio fotocatalítico para as peças com 20% de TiO_2 apresentaram resultados médios de degradação da solução de azul de metileno de 14,9 % e 15,5 %, para as camadas de 150 g/m^2 e 225 g/m^2 , respectivamente. Como indicado na Figura 23, os valores R^2 são satisfatórios, sugerindo que a reação segue a lei de velocidade de pseudo primeira ordem. Assim, os valores da constante de velocidade (K_{ap}) foram definidos, sendo $4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para ambas as camadas.

Figura 23 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de metileno para tinta Kronos 20% e camadas de a) 150 g/m^2 e b) 225 g/m^2



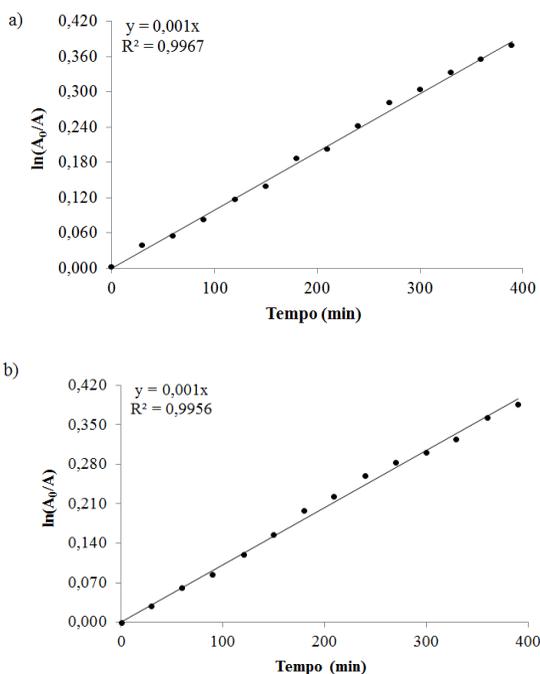
Fonte: O autor

Os recobrimentos possuem atividade fotocatalítica, considerando-se os ensaios de fotólise e da peça sem TiO_2 . A degradação, assim como os valores de K_{ap} são baixos, quando comparados à peça fotocatalítica comercial. Pires (2010) obteve resultados semelhantes para dióxido de titânio Kronos incorporado em base serigráfica. Para percentuais de 90% e 50% de fotocatalisador os valores de K_{ap} ficaram entre 2 e 5×10^{-4}

min^{-1} . Esse comportamento é explicado pelo recobrimento das partículas de TiO_2 com a base serigráfica, e conseqüentemente, a redução de sua área superficial exposta. Possivelmente, o mesmo ocorreu para a tinta de cura fosfática. Mesmo com a etapa de lixamento, o percentual de 20% foi insuficiente para promover a exposição de uma área superficial de dióxido de titânio satisfatória para ocorrência das reações fotocatalíticas.

Aumentando-se o percentual de dióxido de titânio para 30% constatou-se um incremento no percentual de degradação da solução de corante, assim como na constante de velocidade. As degradações foram de 31,5% e 32,0 % para as camadas de 150 e 225 g/m^2 , respectivamente. Para as duas camadas obtiveram-se valores de R^2 de 0,99 como mostra a Figura 24. Assim, os valores de K_{ap} foram $1,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ em ambos os casos.

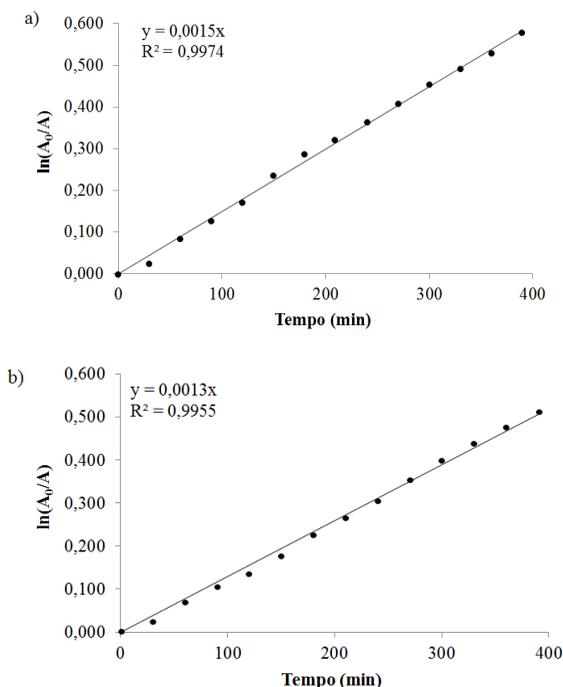
Figura 24 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorbância da solução de azul de para tinta Kronos 30% e camadas de a) 150 g/m^2 e b) 225 g/m^2



Fonte: O autor

Para 40% de TiO_2 o comportamento fotocatalítico seguiu a mesma tendência. O percentual de degradação aumentou novamente, de forma que, para a camada de 150 g/m^2 obteve-se 44,0 %. Para 225 g/m^2 a solução degradou 39,9%. Os valores de K_{ap} foram $1,5 \times 10^{-3}$ e $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para 150 e 225 g/m^2 , respectivamente (Figura 25). Para esse percentual os parâmetros avaliados mostraram-se bastante semelhantes aos medidos para a peça fotocatalítica comercial.

Figura 25 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno para tinta Kronos 40% e camadas de a) 150 g/m^2 e b) 225 g/m^2



Fonte: O autor

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos para a tinta Kronos 1001 estão sintetizados na Tabela 14 e representados graficamente na Figura 26. É perceptível que a eficiência fotocatalítica (maiores degradações e constantes de velocidade) foi diretamente dependente da quantidade dióxido de titânio incorporado à tinta de cura fosfática. Entretanto, a

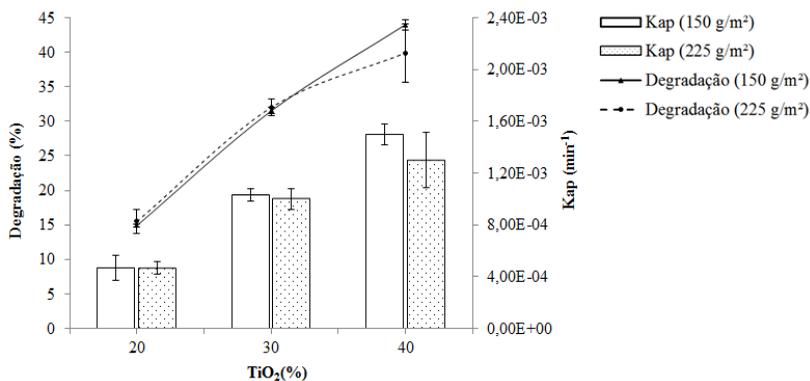
alteração da espessura da camada não provocou mudanças evidentes na atividade fotocatalítica dos recobrimentos.

Tabela 14 – Resultados do ensaio fotocatalítico para o dióxido de titânio Kronos 1001

TiO ₂ (%)	Camada (g/m ²)	Degradação média (%)	DP ⁽¹⁾	K _{ap} (x10 ⁻³ min ⁻¹)	DP ⁽²⁾ (x10 ⁻³)
20	150	14,9	3,4	0,40	0,09
	225	15,5	1,7	0,40	0,05
30	150	31,5	1,2	1,00	0,05
	225	32,0	1,2	1,00	0,08
40	150	44,0	2,0	1,50	0,09
	225	39,9	4,2	1,30	0,22

(1) Desvio padrão para degradação máxima; (2) Desvio padrão para a constante de velocidade aparente (K_{ap}). Fonte: O autor.

Figura 26 – Representação gráfica dos resultados dos ensaios fotocatalíticos (percentual de degradação e K_{ap})



Fonte: O autor

Com os resultados expostos anteriormente se realizou um estudo estatístico de análise de variância (ANOVA). Avaliou-se a influência dos fatores percentual de dióxido de titânio e espessura da camada nas

variáveis respostas percentual de degradação e constante de velocidade aparente (K_{ap}).

A Tabela 15 apresenta a ANOVA para degradação de corante. Com nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$), os parâmetros estatísticos indicam que apenas o percentual de dióxido de titânio influenciou na degradação da solução de corante (p-valor < 0,05).

A ANOVA para a constante de velocidade aparente é apresentada na Tabela 16. Percebe-se, novamente, com nível de significância de 95%, que, estatisticamente, o único fator que influenciou na constante cinética da reação foi o percentual de TiO_2 (p-valor < 0,05).

A espessura da camada, assim como a interação entre os dois fatores estudados, não foram estatisticamente significativos para nenhuma das variáveis respostas (p-valor > 0,05). Os valores dos coeficientes de correlação (0,95 e 0,92) indicam que em ambos os casos os resultados estatísticos apresentam-se satisfatórios.

Tabela 15– Análise de variância (ANOVA) para o fator degradação – $R^2 = 0,95$

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p-valor
Intersecção	15812	1	15812	1596	0,000
Camada (g/m^2)	4,6	1	4,6	0,5	0,509
TiO_2 (%)	2180	2	1090	110	0,000
Camada* TiO_2 (%)	21	2	10,7	1,08	0,369
Erro	118	12	9,9		

Fonte: O autor

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para o fator constante de velocidade aparente (K_{ap}) – $R^2 = 0,92$

Efeito	SQ ($\times 10^{-6}$)	GL	MQ ($\times 10^6$)	F	p-valor
Intersecção	17	1	17	907	0,000
Camada (g/m^2)	0	1	0	1,5	0,246
TiO_2 (%)	3	2	1	72	0,000
Camada* TiO_2 (%)	0	2	0	0,939	0,417
Erro	0	12	0		

Fonte: O autor

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos, complementados pelo estudo estatístico, demonstram a importância da quantidade de dióxido de titânio na produção do recobrimento fotocatalítico. Resultados semelhantes também foram obtidos por outros autores (SEABRA, et al., 2011a; PETROVIC, et al., 2012; PIRES, 2010). A influência expressiva da quantidade de TiO_2 na eficiência fotocatalítica é explicada pela área de fotocatalisador exposta a radiação. Com número maior de partículas, logo maior área de fotocatalisador, mais fótons são absorvidos, assim como mais moléculas são adsorvidas na superfície. Como resultado tem-se degradações e constantes cinéticas mais elevadas, ou seja, aumento do rendimento fotocatalítico (PETROVIC, et al., 2012). Além disso, quando se utiliza percentuais baixos grande parte das partículas são recoberta pelo ligante utilizado, prejudicando a atividade fotocatalítica.

Adicionalmente, no caso da matriz fosfática, as superfícies com maior percentual de TiO_2 apresentaram maior rugosidade, como exposto anteriormente na Tabela 12. Feltrin, et al., (2014) cita que que superfícies mais rugosas tendem a ter melhor eficiência fotocatalítica. Quanto maior a rugosidade, maior a área superficial disponível e assim, o contato entre a substância contaminante adsorvida e o dióxido de titânio é maior.

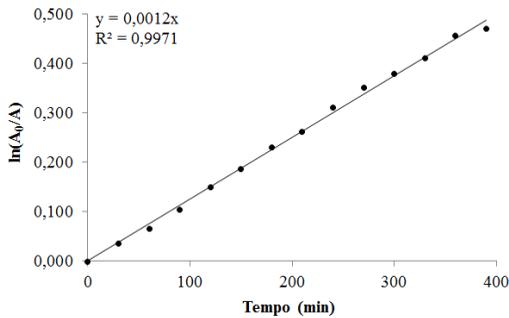
A não dependência das variáveis respostas com a espessura da camada não é comum. Alguns estudos que avaliaram esse parâmetro (MARCOS, et al., 2008; PIRES, 2010; SEABRA, et al., 2011b) constataram que o aumento da espessura provocava aumento da atividade fotocatalítica. No caso da matriz fosfática os resultados não seguiram a mesma tendência. Feltrin, et al., (2014) cita que existe um limite de camada no qual a atividade fotocatalítica tende a estabilizar. Esse limite pode ter sido atingindo nos recobrimentos produzidos. Os principais fatores que levam a esse comportamento são a diminuição do número de locais ativos na superfície e o aumento da opacidade da camada, que dificulta à passagem de luz, logo, a geração do par elétron-lacuna é prejudicada (FELTRIN, et al., 2014).

5.2.3.3 Tinta P25

Para o dióxido de titânio P25 apenas o percentual de 20% foi testado. A adição de percentuais mais elevados resultou na formação de uma tinta muito pastosa que não permitiu a aplicação pelo método de pulverização. A camada reproduzida foi a de 150 g/m^2 , pois, com base nos resultados obtidos para as tintas Kronos 1001, não havia justificativas para utilização da camada de maior espessura.

Para a amostra com tinta P25 o ensaio fotocatalítico resultou em degradação média de 37,4% (desvio padrão = 1,4). O comportamento cinético, assim como para todas as tintas Kronos, seguiu a lei de velocidade de pseudo primeira ordem (Figura 27). Assim, a constante cinética foi $1,2 \times 10^{-3}$ (desvio padrão = $0,1 \times 10^{-3}$).

Figura 27 – Linearização dos valores de atenuação do pico de absorvância da solução de azul de metileno para tinta P25 20% e camada de 150 g/m^2



Fonte: O autor

A atividade fotocatalítica para o percentual de 20% do dióxido de titânio P25 foi intermediário aos percentuais de 30 e 40% de Kronos 1001. Como indicado pela caracterização dos dióxidos de titânio por B.E.T (item 5.1.2), a área superficial do P25 é cerca de cinco vezes maior quando comparada a do Kronos 1001. Logo, esse resultado confirma que, como exposto pela literatura (SEABRA, et al., 2011b; FELTRIN, et al., 2013), o pó com maior área superficial apresenta melhor rendimento fotocatalítico. Outro fator que pode ter contribuído para maior atividade fotocatalítica nessas peças foi a elevada rugosidade, que também favorece o aumento da área de contato entre a superfície e a solução de corante.

5.2.4 Resistência ao desgaste

Os resultados do ensaio de desgaste pino-sobre-disco estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Desgaste médio das superfícies analisadas

Amostra ⁽¹⁾	Desgaste médio ($\times 10^{-4}$ g.m ⁻¹)	DP ⁽²⁾ ($\times 10^{-4}$ g.m ⁻¹)
K1 (20% - 150 g/m ²)	3,60	0,75
K2 (20% - 225 g/m ²)	3,46	0,66
K3 (30% - 150 g/m ²)	6,21	0,42
K4 (30% - 225 g/m ²)	7,05	0,47
K5 (40% - 150 g/m ²)	6,58	0,43
K6 (40% - 225 g/m ²)	10,4	0,75
P25 (20 % - 150 g/m ²)	11,2	1,05
Peça comercial	1,30	0,39
Tinta sem TiO ₂	4,72	0,45
Substrato cerâmico	8,18	3,18

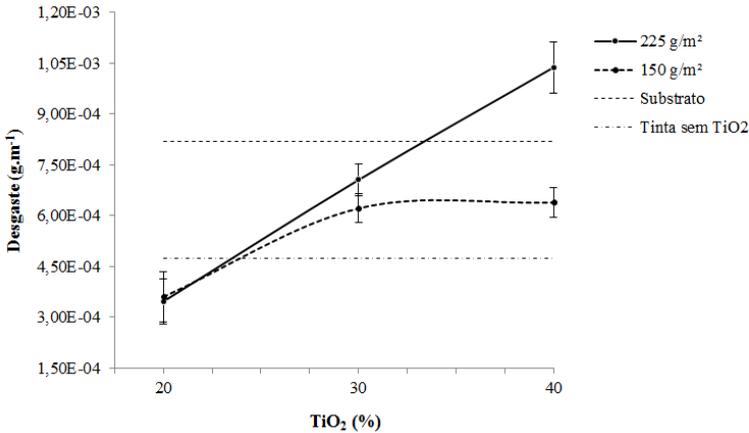
(1) As amostras de K1 a K6 correspondem à tinta Kronos, conforme o planejamento experimental da Tabela 6. Entre parênteses encontram-se o percentual de TiO₂ seguido pela camada de tinta da amostra.

(2) DP é o desvio padrão das medidas de desgaste que foram realizadas em triplicada para cada amostra. Fonte: O autor

A maioria das composições Kronos (K1 a K5) apresentou desgaste médio inferior ao substrato cerâmico. A amostra com tinta de cura fosfática sem dióxido de titânio exibiu desgaste inferior à maior parte das tintas com TiO₂ incorporado (exceto aquelas com 20% de TiO₂). Colonetti et al., 2014 obtiveram resistências ao desgaste para tinta de cura fosfática variando entre 0,6 e 23, 5 g.m⁻¹. Todos os valores medidos encontram-se dentro dessa faixa.

Percebe-se que para a tinta Kronos há uma tendência ao aumento do desgaste à medida que se aumenta o percentual de dióxido de titânio. Em relação à espessura da camada, o aumento mais expressivo no desgaste com o aumento da camada foi constatado para o maior percentual de TiO₂ (40%). Esses resultados podem ser observados graficamente na Figura 28, na qual também são apresentadas linhas que representam o desgaste do substrato e da tinta sem TiO₂.

Figura 28 – Gráfico do desgaste das tintas Kronos 1001 (150 e 225 g/m²) em função do percentual de dióxido de titânio



Fonte: O autor

Dentre todas as amostras produzidas o maior desgaste medido foi para a peça com TiO₂ P25. A consistência da tinta dificultou a aplicação, obtendo-se, como consequência, uma superfície irregular com a presença de pequenas trincas. Esses defeitos visualizados após a cura favoreceram o desgaste das amostras.

Em comparação com a peça fotocatalítica comercial o desgaste foi maior para todos os recobrimentos de matriz fosfática. Entretanto, destaca-se que a peça comercial é sinterizada em temperaturas elevadas e, conseqüentemente, apresenta melhores propriedades mecânicas (PORTA, 2011) tornando difícil a comparação com recobrimentos curados.

A Tabela 18 apresenta a análise estatística realizada para avaliar a influência do percentual de dióxido de titânio e da espessura da camada no desgaste das tintas Kronos 1001.

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) para o desgaste das tintas Kronos 1001 – $R^2 = 0,94$

Efeito	SQ ($\times 10^{-6}$)	GL	MQ ($\times 10^{-6}$)	F	p-valor
Intercept	7	1	7	1264	0,000
Camada (g/m²)	0	1	0	20	0,001
TiO₂ (%)	1	2	0	66	0,000
Camada*TiO₂(%)	0	2	0	12	0,001
Erro	0	12	0		

Fonte: O autor

Os parâmetros estatísticos indicaram que, com nível de significância de 95%, os fatores espessura de camada e percentual de dióxido de titânio, assim como a interação entre eles, foram estatisticamente significativos (p-valor < 0,05) para o desgaste das amostras. O valor de R^2 (0,94) sugere que os resultados estatísticos são satisfatórios.

Como mostrado na Tabela 17 e ressaltado pelos dados estatísticos o aumento do percentual de titânia foi determinante na redução da resistência ao desgaste. Dessa forma, pode-se dizer que o processo de consolidação dos recobrimentos foi afetado pela quantidade de dióxido de titânio. Isso ocorreu, pois quanto maior o percentual de TiO₂ menor a quantidade de alumina e mono alumínio fosfato na composição das tintas. Esses componentes formam as fases ligantes que por sua vez são responsáveis por unir as partículas individuais formando a cerâmica consolidada (WAGH, 2004). Sabe-se que a resistência ao desgaste depende da proporção das partículas cerâmicas para o agente ligante (CHEN, 2003). De acordo com Chen (2003), ultrapassando-se a relação ideal (partículas:ligante) a força de ligação entre as partículas cerâmicas e o ligante diminui e as partículas são removidas mais facilmente da superfície. Sendo assim, tem-se maior abrasão e menor resistência ao desgaste dos recobrimentos. Os resultados de desgaste dos recobrimentos indicam que houve um decaimento da quantidade de ligante, conforme se aumentava a quantidade de TiO₂. Como consequência a consolidação da CBPC foi menos efetiva, resultando em menor resistência ao desgaste para maiores percentuais de TiO₂.

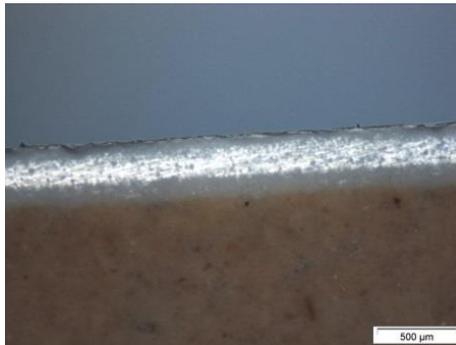
A influência da espessura de camada pode estar relacionada à saída de água no processo de secagem. Camadas maiores apresentam mais obstáculos à evaporação de água do sistema aumentando o tempo

de secagem. Como o ligante MAF é solúvel, uma secagem mais lenta permite maior migração do ligante para o interior do substrato poroso, reduzindo a quantidade da fase ligante entre as partículas de Al_2O_3 e TiO_2 . Como consequência a resistência ao desgaste é prejudicada.

5.2.5 Microscopia ótica

A Figura 29 apresenta a imagem de microscopia ótica obtida para a peça comercial. A imagem indica a presença de duas camadas sobre o substrato cerâmico. A primeira constituída por vidro e a segunda sendo a camada fotocatalítica.

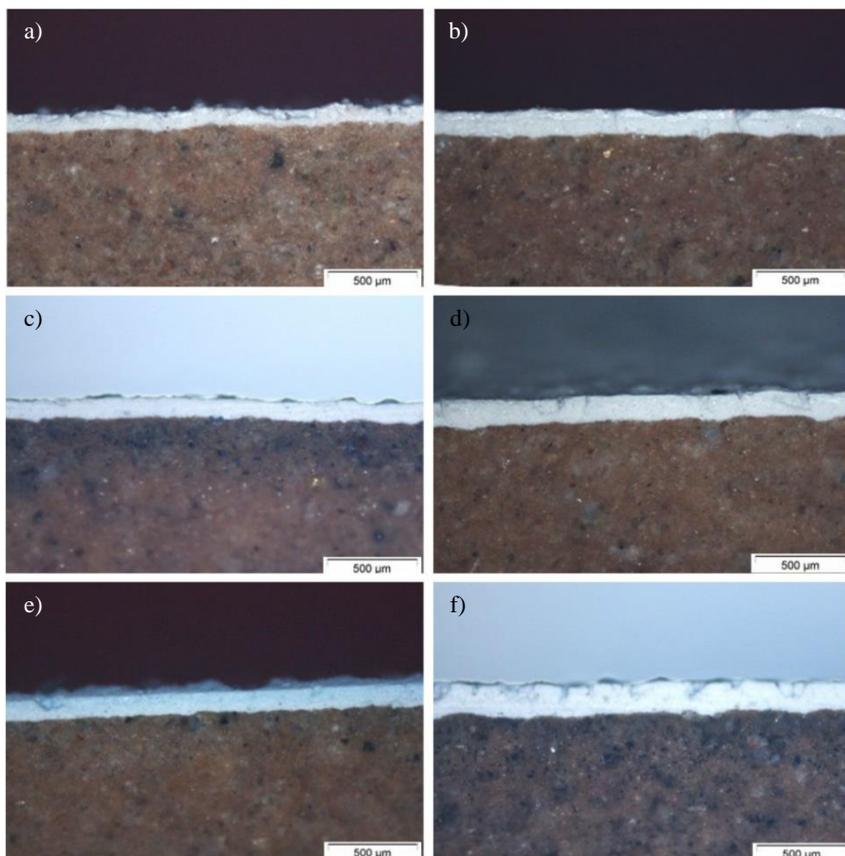
Figura 29 – Microscopia ótica da secção transversal da peça fotocatalítica comercial



Fonte: O autor

As microscopias óticas das tintas Kronos 1001 são exibidas na Figura 30.

Figura 30 – Microscopia ótica da secção transversal das tintas Kronos
a) K1; b) K2; c) K3; d) K4; e) K5; f) K6



Fonte: O autor

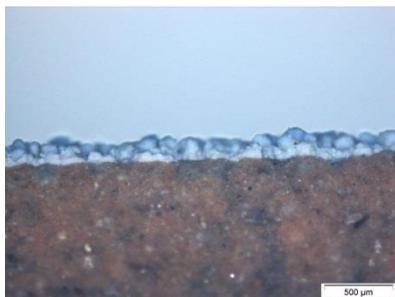
Analisando-se os recobrimentos Kronos de 150 e 225 g/m² pode-se notar que, em nenhum dos casos, é possível distinguir as duas camadas aplicadas, tinta e MAF. As camadas menores que apresentaram desempenho fotocatalítico satisfatório, K3 e K5, mostram-se homogêneas e contínuas, não sendo observados poros ou trincas. Nessas peças a aparência é semelhante à camada de TiO₂ da peça fotocatalítica comercial, porém, mais rugosas.

Dessa forma, as camadas menores são preferenciais para o desenvolvimento de um recobrimento fotocatalítico com matriz de cura

fosfática. Isso se justifica pelo mesmo desempenho fotocatalítico, aparência microscópica das secções transversais semelhantes, menor quantidade de matérias-primas necessárias para o desenvolvimento das mesmas, além de maior resistência ao desgaste, quando comparadas às camadas mais espessas.

A Figura 31 apresenta as imagens de microscopia ótica obtidas para tinta P25. Nesse caso, a camada produzida não foi contínua, constituindo-se por aglomerados de tinta. Como já referido, os pós nanométricos tendem a aglomerar. Isso resultou em uma tinta pastosa, com a aplicação por pulverização dificultada. Como consequência, apesar da atividade fotocatalítica satisfatória, essa tinta apresentou baixa resistência ao desgaste, rugosidade elevada e aparências visual e microscópica inadequadas.

Figura 31 – Microscopia ótica da secção transversal para tinta P25

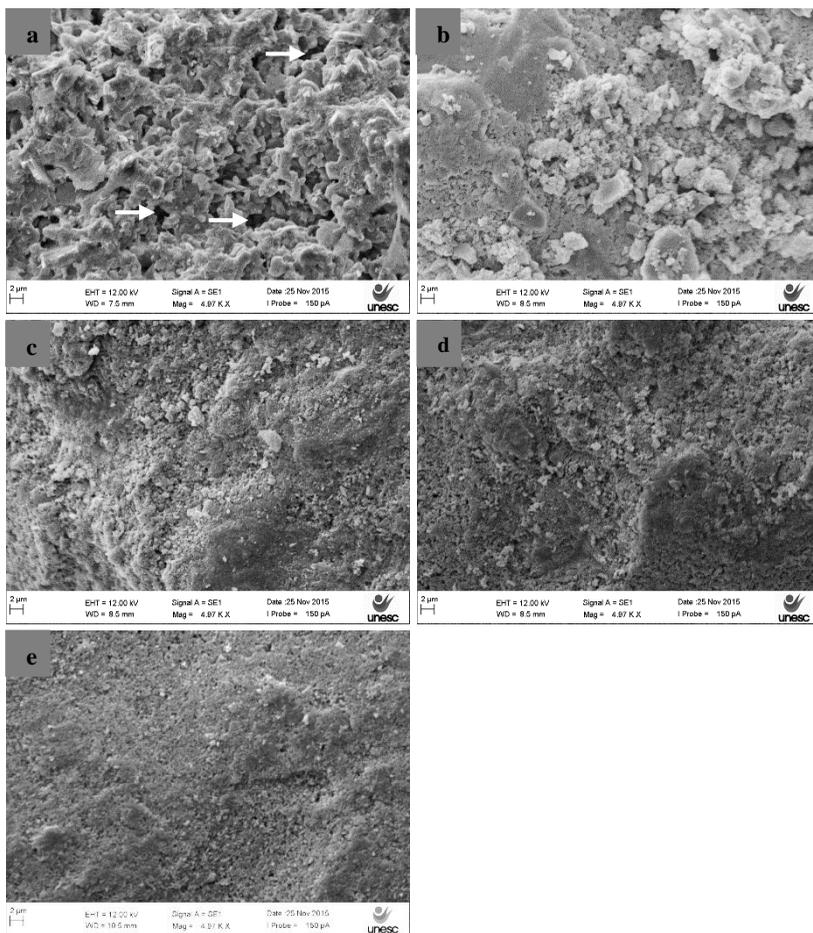


Fonte: O autor

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Considerando que as tintas Kronos 1001 com camadas de menor espessura (150 g/m^2) foram definidas como preferenciais para aplicações fotocatalíticas, essas superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Para comparações foram avaliadas também a tinta sem dióxido de titânio e a peça fotocatalítica comercial. A Figura 32 apresenta as microestruturas das superfícies.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície das tintas
 a) sem adição de TiO_2 ; b) K1; c) K3; d) K5; e) comercial



Fonte: O autor

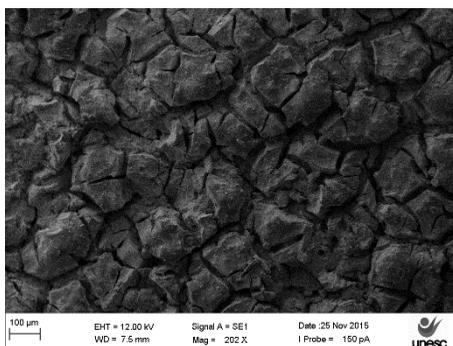
Percebe-se que a incorporação de dióxido de titânio modificou expressivamente a microestrutura da tinta de cura fosfática. Para tinta sem TiO_2 (figura 8a) é possível observar que as partículas de alumina estão envolvidas e ligadas pela fase ligante. Percebem-se também espaços vazios (como os indicados pelas setas) entre as partículas. Já para as demais composições esse comportamento não é aparente. À medida que se aumenta o percentual de TiO_2 a microestrutura da

superfície torna-se progressivamente mais homogênea (figuras 8b, 8c e 8d). Essa constatação pode ser explicada pelo menor tamanho de partícula do dióxido de titânio em comparação com as partículas de alumina. Devido ao menor tamanho das partículas de TiO_2 as mesmas tendem a ocupar os espaços intersticiais entre as partículas de alumina e entre a alumina e o ligante.

Para o maior percentual de TiO_2 (figura 8d) é possível constatar que a microestrutura torna-se semelhante a da peça fotocatalítica comercial (figura 8e). Essa constatação também pode ser explicada pelo menor tamanho de partícula do dióxido de titânio que tenderá a ocupar os espaços intersticiais entre as partículas de alumina e entre a alumina e o ligante.

A superfície da tinta P25 foi analisada por MEV, Figura 33. As imagens comprovam que o recobrimento apresentou-se bastante irregular, com trincas na superfície em decorrência das razões expostas anteriormente.

Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície da tinta P25



Fonte: O autor

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho estudou-se a incorporação de TiO_2 em tinta inorgânica, do tipo CBPC. O propósito foi de desenvolver atividade fotocatalítica neste sistema. Avaliou-se o efeito do tamanho de partícula do TiO_2 , teor de adição e quantidade depositada.

Os ensaios fotocatalíticos indicaram, tendo-se como parâmetro uma peça fotocatalítica comercial, que as tintas com percentuais mais elevados de TiO_2 proporcionaram resultados satisfatórios de fotocatalise. Para o percentual de 40% de TiO_2 a degradação média e constante de velocidade aparente foram aproximadamente iguais as da peça comercial. A amostra com 30% de TiO_2 Kronos também apresentou atividade fotocatalítica considerável, contudo, com índices de degradação cerca de 10% inferiores ao da peça comercial.

A espessura da camada não afetou o desempenho fotocatalítico da tinta. Comparando-se as duas camadas analisadas, nenhum dos parâmetros fotocatalíticos apresentou-se expressivamente diferente entre as mesmas.

O tamanho de partícula do TiO_2 interfere na atividade fotocatalítica das tintas. Menores tamanhos de partícula apresentam elevada área de superfície específica o que favorece a ocorrência das reações fotocatalíticas. Entretanto, no sistema estudado, o dióxido de titânio com menor tamanho de partícula dificultou o processamento, não sendo preferível para a aplicação proposta.

Os ensaios de resistência ao desgaste confirmaram que consolidação dos recobrimentos de matriz fosfática foi afetada pela incorporação de dióxido de titânio. A redução da resistência ao desgaste indicou que a utilização de maiores percentuais de fotocatalisador, ou seja, o aumento da relação partículas:ligante, prejudica a ligação entre os pós, facilitando a remoção de partículas da superfície. O efeito é significativamente afetado pelo tamanho de partícula do TiO_2 . O resultado mais apropriado foi atingido com partículas na ordem de 200 nm.

Os resultados apresentados demonstraram que é possível introduzir uma nova funcionalidade em cerâmicas fosfáticas quimicamente ligadas por meio da incorporação de dióxido de titânio. As superfícies obtidas apresentam potencial para aplicações fotocatalíticas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ajustar as composições Kronos com melhores resultados fotocatalíticos para obtenção de superfícies com consolidação mais efetiva, maior resistência ao desgaste;
- Avaliar a hidrofobicidade das superfícies com atividades fotocatalíticas mais promissoras para determinação da capacidade autolimpante dos recobrimentos;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica em meio gasoso, por meio da degradação de NO_x ;
- Realizar ensaios fotocatalíticos com radiação visível.

REFERÊNCIAS

ALCOA. Informativos técnicos ALUMINA A2-G e Hidróxido de alumínio C30. Disponível em: <https://www.alcoa.com>. Acesso em: 01 dez., 2015.

American Society For Testing and Materials. ASTM G99-05. Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ASSIS, O.B.G; PATERNO, L.G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl_4 para a retenção de compostos orgânicos. **Cerâmica**, v. 57, p. 422-427, 2011.

BIANCHI, L. C.; COLOMBO, E.; GATTO, S.; STUCCHI, M.; CERRATO, G.; MORANDI, S.; CAPUCCI, V. Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO_2 as powder or coated on porcelain-grès tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 27–31, 2014.

CAÇÃO, A. D. A. **Camadas fotocatalíticas de TiO_2 em substratos de alumínio**. 2013. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro, Aveiro.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CASAGRANDE, C. A. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHEN, D.; HE, L.; SHANG, S. Study on aluminum phosphate binder and related $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ceramic coating. **Materials Science and Engineering**, v. A348, p. 29-35, 2003.

CHUNG, D. D. L. Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2785-2791, 2003.

COLONETTI, E. **Desenvolvimento de tinta inorgânica de cura fosfática a partir de resíduo de anodização de alumínio**. 2014. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

COLONETTI, E; KAMMER, E. H.; DE NONI JUNIOR, A. Chemically-bonded phosphate ceramics obtained from aluminum anodizing waste for use as coatings. **Ceramics International**, v.40, p 14431-14438, 2014.

COSTA, A. N.; ORTELLI, S.; BLOSI, M.; ALBONETTI, S.; VACCARI, A.; DONDI, M. TiO₂ based photocatalytic coatings: from nanostructure to functional properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 880-886, 2013.

Evonik Industries. AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Disponível em: <https://www.aerosil.com>. Acesso em: 29 nov.,2015.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e vernizes: ciência e tecnologia. 3ªed. São Paulo: ABRAFATI, 2005.

FELTRIN, J. **Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂**. 2012. 109 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A. BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A. BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. **Cerâmica**, v. 60, p. 1-9, 2014.

FERNÁNDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H. D. Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂ Effect of the pH and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.48, p. 205-211, 2004.

FERREIRA, A. M.; SILVA, G. C.; DUARTE, H. A.; Materiais funcionais para proteção ambiental. **Cadernos temáticos de química nova na escola**, v.8, p. 30-38, 2014.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GISKOW, R.; LIND, J.; SCHMIDT, E, The variety of phosphates for refractory and technical applications by the example of aluminium phosphates. **Ceramic forum international**, v. 81, p. E27-E32, 2004.

GONZALEZ, F. J.; HALLORAN, J. W. Fracture of phosphate-bonded high-alumina refractories. **Ceramic Bulletin**, v. 62, p. 798-803, 1983.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatásio to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T., CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

International Organization for Standardization. ISO 10545-3:1995. Ceramic tile – Part 3: determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density, 1995.

International Organization for Standardization. ISO 10678:2010. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics): Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue, 2010.

- KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY, R.; SANJABI, S. Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via a TiCl_4 precursor. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 103, n.2, p. 289-298, 2011.
- KE, S.; CHENG, X.; WANG, Q.; WANG, Y.; PAN, Z. Preparation of a photocatalytic $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ coating on glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 40, p.8891–8895, 2014.
- KEMMITT, T.; AL-SALIM, N. I.; WATERLAND M.; KENNEDY, V. J.; MARKWITZ, A. Photocatalytic titania coatings. **Current Applied Physics**, v. 4, p. 189-192, 2004.
- KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1121–1129, 2002.
- LI, G.; CHEN, L.; GRAHAM, M. E.; GRAY, A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, p. 30-35, 2007.
- LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 89-114, 1999.
- LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 325-366, 2005.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P.N.; CHATURVEDI, S. A review on nano- TiO_2 sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v.46, p. 3669–3686, 2011.
- MARCOS, P. S.; MARTO, J.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J. A. Screen-printing of TiO_2 photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, p. 125-131, 2008.

MILLS, A.; et al. A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 272, p. 18–20, 2013.

MOORLAG, C.; YANG, Q; TROCZYNSKI, T; BRETHERTON, J; FYFE, C. Aluminum phosphates derived from alumina and alumina-sol-gel systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, p. 2064-2071, 2004.

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

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NASKAR, S.; PILLAY, A. S.; CHANDA, M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 113, p. 257-264, 1998.

NAWI, M. A.; ZAIN, S. M. Enhancing the surface properties of the immobilized Degussa P-25 TiO₂ for the efficient photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6148– 6157, 2012.

NETO, A. A. A.; QUEIROZ FILHO, A. A. Departamento Nacional De Produção Mineral. Sumário Mineral: Titânio, Brasília, 2014.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering dc**. 2007. 185 p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PETROVIC, V.; DUCMAN, V.; SKAPIN, S. D. Determination of the photocatalytic efficiency of TiO₂ coatings on ceramic tiles by monitoring the photodegradation of organic dyes. **Ceramics International**, v. 38, p. 1611–1616, 2012.

PIRES, R.D.M.R. **Optimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas**. 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro, Aveiro.

PORTA, A. D. **Formulaciones de cemento de fosfato con subproductos de Mg y su aplicación como material reparador**. 2011. 110p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Politécnica da Catalunha, Barcelona.

RADEKA, M.; MARKOV, S.; LONCAR, E.; RUDIC, O.; VUCETIC, S.; RANOGAJEC, J. Photocatalytic effects of TiO₂ mesoporous coating immobilized on clay roofing tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 127–136, 2014.

REGO, E.; MARTO, J.; MARCOS, P. S.; LABRINCHA, J. A. 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, p. 109-114, 2009.

Relatório técnico científico final. **SelfClean: Superfícies cerâmicas autolimpantes**. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2014.

RIBEIRO, D. V.; AGNELLI, A. M.; MORELLI, M. R. Estudo da durabilidade do cimento de fosfato de magnésio contendo pó de retífica. **Cerâmica industrial**, v.12, p. 34-43, 2007.

ROY, D. M. New strong cement materials: Chemically bonded ceramics. **Science**, v. 35, p. 651-658, 1987.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M.V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic decomposition of leather dye Comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, p. 153-159, 2002.

SCARPATO, M. **Obtenção e caracterização de vidrados de TiO₂ com atividade fotocatalítica**. 2013. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

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

SEABRA, M. P.; REGO, E.; RIBEIRO, A.; LABRINCHA, J. A. Photodegradation of Orange II solutions by TiO₂ active layers jet sprayed on aluminium sheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 175-180, 2011b.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n.1, p. 85-89, 2010.

TARELHO, J.P.G. **Atividade fotocatalítica de camadas de TiO₂ otimizadas**. 2011. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro, Aveiro

VIPPOLA, M.; VUORINEN, J.; VUORISTO, P.; LEPISTÖ, T.; MÄNTYLÄ, T. Thermal analysis of plasma sprayed oxide coatings sealed with aluminium phosphate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p.1937-1946, 2002.

WAGH, A. S. **Chemically bond phosphate ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications**. Argonne: Elsevier, 2004. 283p.

WAGH, A. S.; DROZD, V. Inorganic phosphate corrosion resistant coatings. US US8557342 B2. 20 ago 2010, 15 out 2013.

WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically bond phosphate ceramics: III, Reduction Mechanism and its application to iron phosphate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 1850-1855, 2003.

WILSON, S.; HAWTHORNE, H. M. YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel alumina coated light alloys. **Wear**, v. 251, p. 1042-1050, 2001.

Wuzhouchem. Monoaluminum Phosphate Binder. Disponível em: <http://www.wuzhouchem.com>. Acesso em: 10 dez., 2015.