

# REVESTIMENTOS AUTOLIMPANTES PARA VIDROS CONTENDO ÓXIDO DE TITÂNIO E SILÍCIO

A.O. de Araújo; A.K. Alves; F.A. Berutti; C.P. Bergmann  
Av.Osvaldo Aranha 99/705, Centro – Porto Alegre - RS. CEP: 90035-190.  
arianne\_araujo75@hotmail.com  
Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) – UFRGS

## RESUMO

*Foram sintetizadas através do método de electrospinning, fibras de titânia dopadas com silício. Como precursores utilizou-se propóxido de titânio e tetrapropóxido de silício em uma solução de polivinilpirrolidona. O material obtido na forma de um não-tecido foi caracterizado quanto à presença de fases cristalinas e tamanho de cristalito por difração de raios X, área superficial específica pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura. Após a dispersão através de ultrassom deste material em álcool etílico foram formados filmes em uma lâmina de vidro através do método dip-coating. Foram variadas a velocidade de remoção do filme, a composição da solução e o preparo da superfície vítrea. O filme assim formado foi caracterizado quanto ao ângulo de contato entre uma gota de água e o filme na superfície do vidro.*

Palavras-chave: *electrospinning*, revestimentos, vidros autolimpantes, óxido de titânio.

## INTRODUÇÃO

O óxido de titânio tem sido utilizado em aplicações como catalisador <sup>[1, 2]</sup>, membrana cerâmica porosa <sup>[3, 4]</sup>, célula solar <sup>[5, 6]</sup>, e sensor de umidade <sup>[7, 8]</sup>. Também é bem conhecido por sua atividade fotocatalítica <sup>[9, 10, 11, 12]</sup>.

O mecanismo de superfícies autolimpantes contendo óxido de titânio baseia-se em duas principais propriedades: a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  que envolve uma reação com radicais livres iniciada por luz UV <sup>[13]</sup>, e o caráter hidrofílico que o  $\text{TiO}_2$  apresenta.

A técnica de *electrospinning* tem sido reconhecida como um método versátil e efetivo para a produção de fibras com diâmetros muito pequenos e alta relação superfície-volume <sup>[14]</sup>. A morfologia e as propriedades das fibras dependem das características do polímero e dos parâmetros de processo utilizados, por exemplo, peso molecular médio do polímero, solventes, viscosidade e condutividade das soluções, intensidade do campo elétrico aplicado e distância do coletor <sup>[15, 16, 17]</sup>.

Neste trabalho, as fibras de titânia foram obtidas a partir de uma solução de isopropóxido de titânio (TiP) e polivinilpirrolidona (PVP) de alto peso molecular. Depois do tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$ , fibras de óxido de titânio IV (anatase) foram obtidas. Estas fibras foram caracterizadas estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tiveram sua área superficial específica determinada por BET, foram submetidas a ensaio de termogravimetria para determinação de sua decomposição térmica, foram analisadas por difração de raios X e seu ângulo de contato medido para se determinar o caráter hidrofílico da superfície.

## EXPERIMENTAL

### Materiais

Uma solução 1:1 em volume de isopropóxido de titânio IV (TiP, Aldrich) e ácido acético glacial (Aldrich) foi preparada. A esta solução foi adicionado tetrapropóxido de silício de maneira a se atingir a concentração, em peso de silício, de 15%. Esta solução foi misturada a igual volume de uma solução alcoólica de polivinilpirrolidona (PVP, MM = 1300000 g/mol, Aldrich) - 10% PVP em etanol. A solução final foi utilizada no processo de *electrospinning* depois de 24 h de repouso.

O pó Degussa P25 foi utilizado como padrão de material fotocatalisador. Ele é composto de aproximadamente 70 % de anatase e 30 % de rutilo, na forma de um material parcialmente agregado <sup>[18]</sup>.

Uma lâmina de vidro para microscopia foi utilizada como substrato para a deposição dos filmes por *dip-coating*.

### Electrospinning

A partir da mistura de TiP e PVP foram obtidas fibras utilizando-se a técnica de *electrospinning*.

Em um processo de *electrospinning* típico, a solução do precursor é carregada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 12-Gauge. A agulha é conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão utilizada é de 12kV, aplicada a uma distância de 12cm de um contra-eletrodo cilíndrico, recoberto com papel alumínio. A vazão do fluido que sai da seringa é controlada por uma bomba de infusão, mantida constante e igual a 2.5 mL/h.

Subsequentemente, as fibras foram tratadas termicamente em forno de resistências elétricas a temperatura de 650°C por 3h.

### Caracterização

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) e operando a 40 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/min, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75°. Visando determinar o tamanho de cristalito foi utilizado o *software* WinFit 1.0<sup>®</sup>, para a análise por *single line* <sup>(19,20)</sup>.

A morfologia do pó produzido neste trabalho foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 5800). Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície da amostra para torná-la condutiva.

Análise termogravimétrica (Metler & Toledo SDTA 851 TGA) foi realizada até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

A área superficial específica (Nova 1000, QuantaChrome) foi determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) utilizando-se  $\text{N}_2$  como gás adsorvente. As amostras foram previamente preparadas em vácuo e temperatura de 70°C por 3 horas.

### Formação de filmes autolimpantes

Filmes autolimpantes contendo fibras de  $\text{TiO}_2$  foram preparados pelo método de *dip-coating*. A solução utilizado para *dip-coating* foi preparada através da adição de 0,007g de fibras de  $\text{TiO}_2$  em etanol e dispersão destas fibras com auxílio de

ultrassom. Imediatamente após a homogeneização, lâminas de vidro para microscopia foram mergulhadas nesta solução, mantidas mergulhadas por 1 minuto e removidas da solução com velocidade de 5,0cm/min. Foram realizados um, dois e três mergulhos, e com composições com e sem PVP como agente formador de filme.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A decomposição térmica das fibras contendo TiP-PVP foi acompanhada por análise térmica, como mostra a Figura 1.

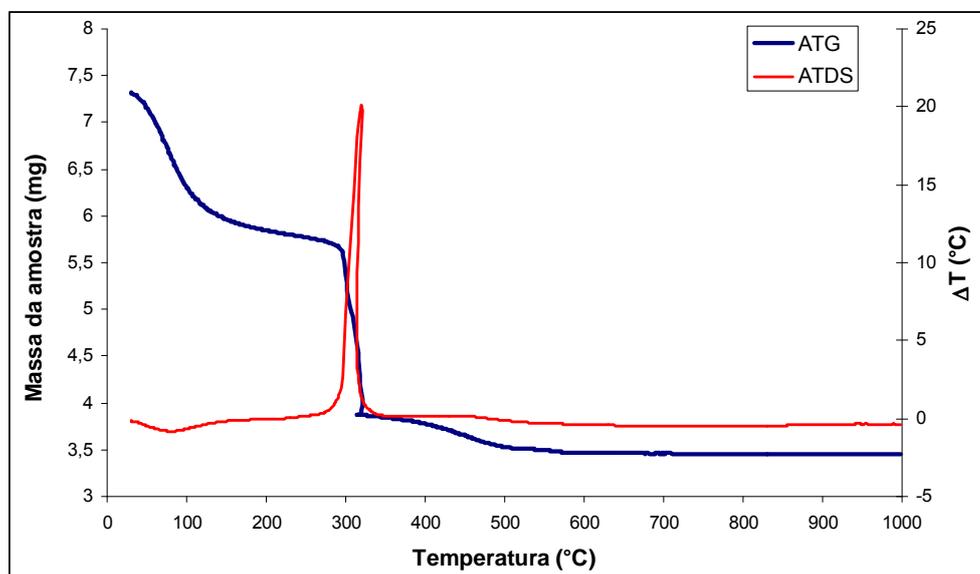


Figura 1 – Análise térmica das fibras contendo TiP, TPS (15%) e PVP.

A curva de análise termogravimétrica apresenta uma contínua perda de massa da amostra até aproximadamente 300°C. Esta perda é causada, provavelmente, pela perda de etanol, decomposição de PVP e outros componentes orgânicos presentes. Acima de 600°C não há outras perdas significantes de massa.

A curva de análise térmica diferencial mostra um pico exotérmico acima de 300°C associado à perda de massa provavelmente relacionada à degradação de PVP.

A morfologia das fibras foi examinada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 2 mostra as imagens das fibras antes e após tratamento térmico a 650°C.

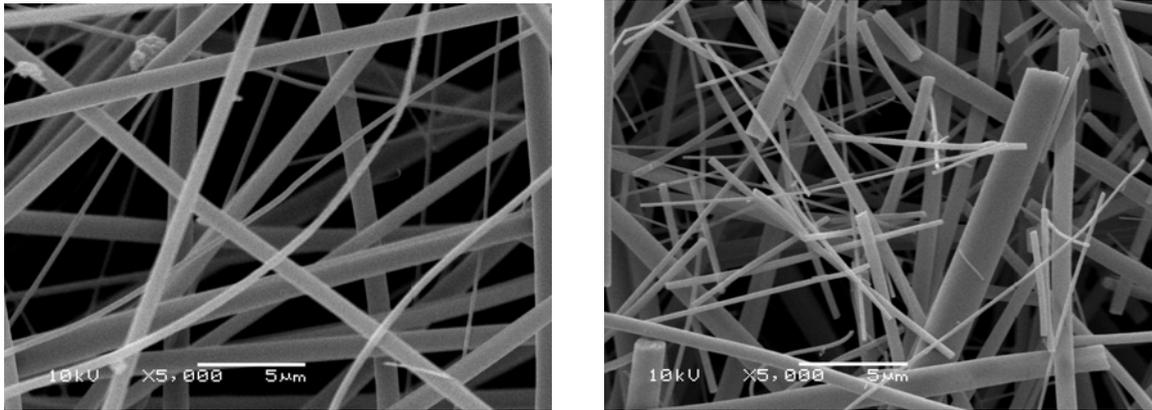


Figure 2 – Fibras obtidas por electrospinning: (a) antes e (b) após tratamento térmico

O diâmetro médio das fibras é de  $1,76 \pm 0,53 \mu\text{m}$  antes do tratamento térmico e  $0,20\mu\text{m}$  após tratamento térmico. A redução do diâmetro é causada principalmente pela perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico.

A figura 3 apresenta as difrações de raios X das fibras contendo 15% de silício após o tratamento térmico entre as temperaturas de 600 e 800°C. Estas fibras tratadas termicamente apresentam picos de difração característicos apenas da fase anatase, para o intervalo de temperaturas utilizado.

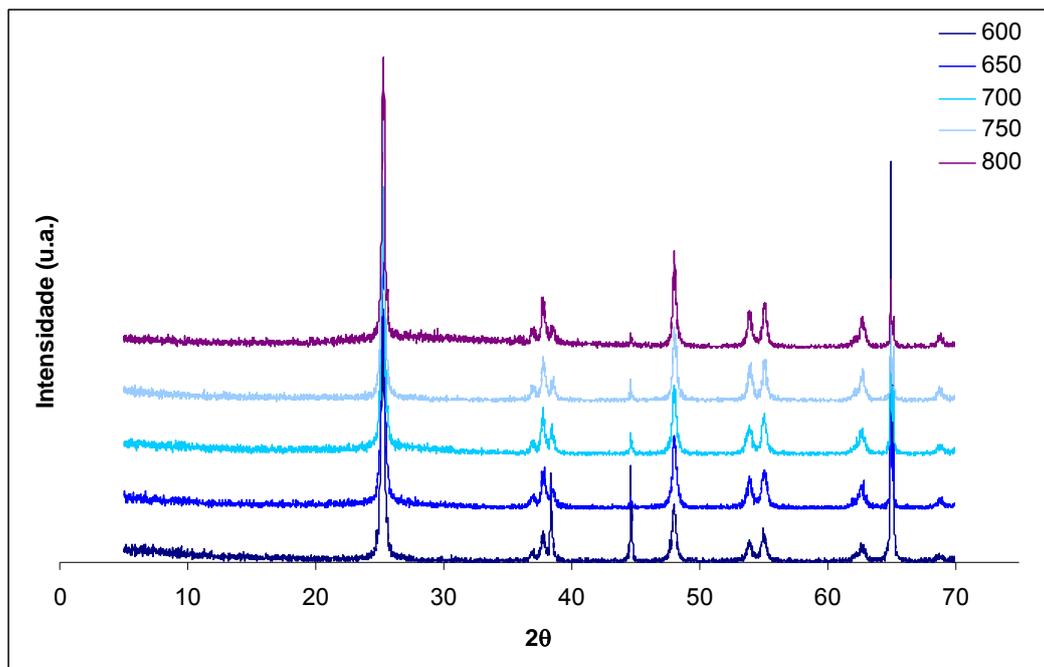


Figura 3 – Difração de raios X das fibras após tratamento térmico a 650°C.

A área superficial específica ( $A_{SE}$ ) das fibras contendo 15% de silício, tratadas termicamente entre 650 foi de  $42\text{m}^2/\text{g}$ , que é um valor semelhante ao padrão P25 de  $50\text{ m}^2/\text{g}$ .

O filme depositado por *dip-coating* sob a superfície do vidro, como mostra a Figura 4 para a formulação com 5% de PVP, ficou homogêneo e com as fibras dispersas de maneira aleatória sob a superfície.

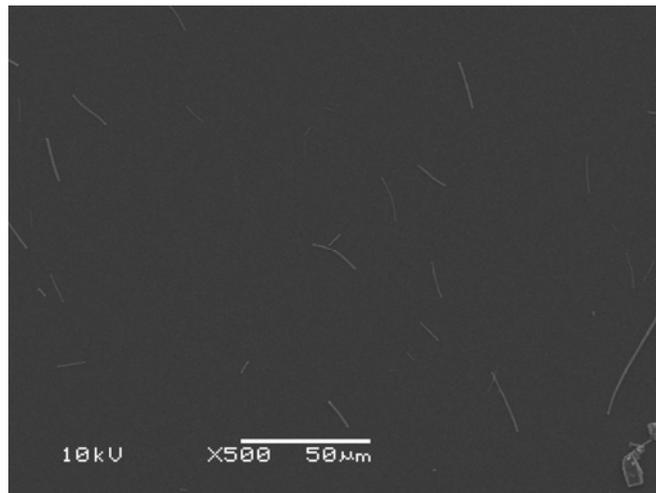


Figura 4 – Imagem de microscopia de varredura da lâmina de vidro recoberta com o filme contendo fibras de titânio e PVP.

O ângulo de contato entre uma gota de água e o filme contendo fibras de óxido de titânio está apresentado na Figura 5, para (a) um mergulho, (b) dois mergulhos e (c) três mergulhos. O valor do ângulo de contato diminui (caráter mais hidrofílico) com o aumento do número de mergulhos, passando de aproximadamente  $55^\circ$  com um mergulho para  $48^\circ$  na condição de três mergulhos.

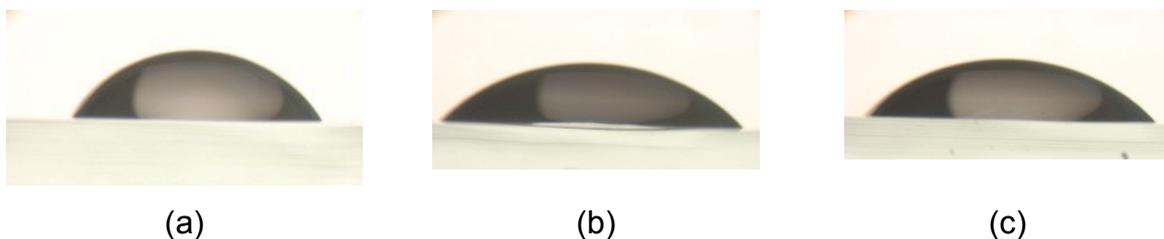


Figura 5 – Ângulo de contato dos filmes contendo óxido de titânio em relação ao número de mergulhos: (a) um mergulho, (b) dois mergulhos e (c) três mergulhos.

Quando foi adicionado PVP como agente auxiliar de formação de filme, o ângulo de contato diminui drasticamente, tornando a superfície extremamente

hidrofílica. As imagens da Figura 6 a, b e c apresentam o ângulo de contato de filmes contendo óxido de titânio e PVP para um, dois e três mergulhos, respectivamente. Observa-se que para qualquer número de mergulhos, a adição de PVP favorece o caráter hidrofílico da superfície, com um ângulo de contato médio no valor de aproximadamente  $1^\circ$ .

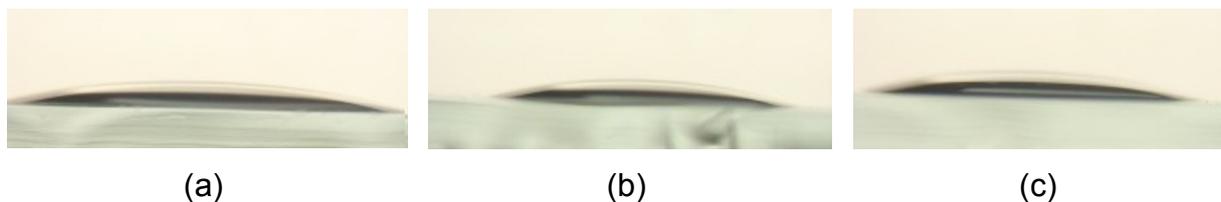


Figura 6 – Ângulo de contato dos filmes contendo óxido de titânio e PVP em relação ao número de mergulhos: (a) um mergulho, (b) dois mergulhos e (c) três mergulhos.

## CONCLUSÕES

É possível a incorporação de fibras de óxido de titânio obtidas por *electrospinning* em filmes finos e transparentes sob a superfície do vidro.

Estes filmes apresentam, sem aditivos, um grau de hidrofilicidade que varia com o número de mergulhos, isto é, varia com a espessura do filme. O filme se torna mais hidrofílico quanto maior sua espessura.

A adição de PVP, na ordem de 5%, torna os filmes extremamente hidrofílicos, independente da espessura do filme.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- <sup>2</sup> S.J. Bu, Z.G. Jin, X.X. Liu, L.R. Yang, Z.J. Cheng, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 673.
- <sup>3</sup> M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathouský, Microporous Mesoporous Mater. 84 (2005) 247.
- <sup>4</sup> Manaswita Nag, Pratyay Basak and Sunkara V. Manorama Materials Research Bulletin, Volume 42, Issue 9, 4 September 2007, Pages 1691-1704.
- <sup>5</sup> Ball P, Nature 377, 290, 1995.
- <sup>6</sup> Zhen Ma, Suree Brown, Steven H. Overbury and Sheng Dai Applied Catalysis A: General, Volume 327, Issue 2, 15 August 2007, Pages 226-237.

- <sup>7</sup> Tim Van Gestel, Carlo Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, Chris Dotremont, Jan Luyten, Roger Leysen, Bart Van der Bruggen, Guido Maes *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 379–389.
- <sup>8</sup> U. Aust, S. Benfer, M. Dietze, A. Rost and G. Tomandl *Journal of Membrane Science*, Volume 281, Issues 1-2, 15 September 2006, Pages 463-471.
- <sup>9</sup> *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 91, Issues 15-16, 22 September 2007, Pages 1416-1420 Kun-Mu Lee, Vembu Suryanarayanan and Kuo-Chuan Ho.
- <sup>10</sup> Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartulli J C and Beck J S 1992 *Nature* 359 710.
- <sup>11</sup> Zheng L Y, Xu M X and Xu T X 2000 *Sensors Actuators B* 66 28.
- <sup>12</sup> Huiling Tai, Yadong Jiang, Guangzhong Xie, Junsheng Yu and Xuan Chen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 125, Issue 2, 8 August 2007, Pages 644-650.
- <sup>13</sup> Wojciech Baran, Andrzej Makowski and Władysław Wardas, *Dyes and Pigments*, Volume 76, Issue 1, 2008, Pages 226-230.
- <sup>14</sup> Reneker D H and Chun I 1996 *Nanotechnology* 7 216.
- <sup>15</sup> Reneker D H, Yarin A L, Fong H, Koombhongse S 2000 *J. Appl. Phys.* 87 4531.
- <sup>16</sup> Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D and Beck T N C 2001 *Polymer* 42 261.
- <sup>17</sup> Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P and Rutledge G C 2001 *Polymer* 42 9955.
- <sup>18</sup> Deanna C. Hurum, Alexander G. Agrios, and Kimberly A. Gray, Tijana Rajh and Marion C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4545-4549.
- <sup>19</sup> Toth, M.N. *Acta Miner. Petrogr. Szeged*, v.24, p.115-119, 1979.
- <sup>20</sup> Arkai, P.; Toth, M.N. *Acta Geologica Hungaria*, v.26, p.341-358, 1983.

## **SELF-CLEANING GLASS COATING CONTAINING TITANIUM OXIDE AND SILICON**

### **ABSTRACT**

Using the electrospinning technique nanofibers of titanium oxide doped with silicon were synthesized. As precursor materials, titanium propoxide, silicon tetrapropoxide and a solution of polyvinylpyrrolidone were used. The non-tissue material obtained was characterized by X-ray diffraction to determine the phase and crystallite size, BET method to determine the surface and SEM to analyze the microstructure of the fibers. After ultrasound dispersion of this material in ethanol, the glass coatings were made by dip-coating methodology. The influence of the removal velocity, the solution composition and the glass surface preparation were evaluated. The film was characterized by the contact angle of a water droplet in its surface.

Key-words: electrospinning, coatings, self cleaning glass, titanium oxide.