

Incorporação de aditivo fotocatalítico a base de ZnO em tinta acrílica branca: avaliação do efeito da dopagem com AgNO₃

Incorporation of ZnO-based photocatalytic additive in white acrylic paint: assessment of doping with AgNO₃ effect

Gabriela Canuto Meira¹, Jennifer Vieira do Nascimento², Eduardo Borges Lied³

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo avaliar a capacidade de degradação fotocatalítica de revestimentos de tinta acrílica, através da incorporação de partículas de ZnO dopadas com AgNO₃. Para realizar os ensaios de degradação fotocatalítica, empregou-se uma câmara de irradiação ultravioleta. Os revestimentos de tinta foram impregnados com a solução do corante indicador resazurina. Com base nos resultados, observou-se um aumento na diferença média de contraste de cor à medida que a concentração de ZnO aumenta, indicando um aumento na atividade fotocatalítica. Além disso, a dopagem do ZnO com Nitrato de Prata não resultou em diferenças significativas, não demonstrando influência positiva na degradação da resazurina. Portanto, este estudo fornece insights valiosos sobre o comportamento desses materiais em condições fotocatalíticas, sugerindo áreas futuras de pesquisa e aplicação.

PALAVRAS-CHAVE: radiação UV; revestimento; tinta inteligente.

ABSTRACT

The present study aims to evaluate the photocatalytic degradation capacity of acrylic paint coatings, through the incorporation of ZnO particles doped with AgNO₃. To carry out the photocatalytic degradation tests, an ultraviolet irradiation chamber was used. The paint coatings were impregnated with the resazurin indicator dye solution. Based on the results, an increase in the average color contrast difference was observed as the ZnO concentration increased, indicating an increase in photocatalytic activity. Furthermore, doping ZnO with Silver Nitrate did not result in significant differences, demonstrating no positive influence on resazurin degradation. Therefore, this study provides valuable insights into the behavior of these materials under photocatalytic conditions, suggesting future areas of research and application.

KEYWORDS: Ultraviolet radiation; coating; smart paint.

INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) tem atraído crescente atenção como semicondutor devido à sua notável capacidade fotocatalítica. Além de suas propriedades fotocatalíticas, o ZnO oferece diversas vantagens significativas em relação a outros materiais desse tipo, como o dióxido de titânio (TiO₂). Sua disponibilidade abundante, baixo custo e toxicidade o tornam uma escolha ideal para uma variedade de aplicações fotocatalíticas.

Uma das características mais distintivas do ZnO é sua eficiência em absorver uma ampla gama do espectro solar, tornando-o um candidato excepcional para a fotocatalise. Enquanto outros materiais podem ter limitações na absorção de certos comprimentos de onda da luz solar, o ZnO se destaca por sua capacidade abrangente de absorção.

A radiação ultravioleta (UV) é comumente empregada para ativar as propriedades fotocatalíticas de semicondutores específicos, como o ZnO, que têm se mostrado altamente

¹ Bolsista do(a) ... (inserir nome da Agência de Fomento, se houver). Nome da Instituição por Extenso, Município, Estado, País. E-mail: xxxxxx@xxxxxxx. ID Lattes: xxxxxxxxxxxxxxxx.

² Bolsista do(a) ... (inserir nome da Agência de Fomento, se houver). Nome da Instituição por Extenso, Município, Estado, País. E-mail: xxxxxx@xxxxxxx. ID Lattes: xxxxxxxxxxxxxxxx.

³ Docente no Curso/Departamento/Programa. Nome da Instituição por Extenso, Município, Estado, País. E-mail: xxxxxx@xxxxxxx. ID Lattes: xxxxxxxxxxxxxxxx.



eficazes na fotocatalise. Atualmente, as tintas inteligentes estão ganhando destaque no mercado devido à sua capacidade de oferecer funções que vão além da proteção e decoração convencionais. Elas incorporam partículas fotocatalíticas, como o dióxido de titânio e o óxido de zinco, em sua composição. Essas partículas, quando expostas à luz, umidade e oxigênio, geram radicais livres oxidantes, tornando-as eficazes na remoção de poluentes de superfícies.

Este estudo tem como objetivo avaliar a atividade fotocatalítica de tintas inteligentes que contêm partículas de ZnO. Essas tintas inteligentes podem ter várias finalidades, dependendo dos objetivos específicos de cada pesquisa. Neste caso, a ênfase desse trabalho recai na avaliação da eficácia do ZnO como pigmento na formulação de tintas inteligentes, destacando seu potencial em aplicações práticas relacionadas à purificação ambiental e proteção de superfícies.

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARAÇÃO DO CORANTE INDICADOR RESAZURINA

Para preparação do corante indicador de resazurina, segundo a metodologia indicada por Mills (2013), foram realizados os seguintes procedimentos: pesagem de 10 g de uma solução aquosa contendo 1,5% m de hidroxietilcelulosa (HEC), 1 g de glicerol, 10 mg de corante de Resazurina (Rz) (75%, sal de sódio) e 10 mg de surfactante de Polissorbato 20. A solução foi levada para o agitador por 20 minutos a 120 RPM.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TINTA ACRÍLICA FOSCA BRANCA COM ZnO

Para a preparar as amostras de tinta acrílica incorporadas com ZnO, foram definidas teores de ZnO de: 0, 2, 4 e 6%. Esses teores foram utilizados para 10 g de Tinta acrílica fosca cor branca da marca Coral. Por exemplo, para preparação da Tinta acrílica com 6% de ZnO, foram pesados 0,6 g de ZnO da marca êxodo científica.

A incorporação da Nitrato de Prata ao ZnO foi conduzida pelo método de fotodeposição, adaptado de Bokare et al. (2013).

PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A preparação dos revestimentos utilizou-se de placas de alumínio com dimensões 5,0 x 5,0 cm. As placas foram revestidas com a tinta acrílica em diferentes teores de ZnO. A fabricação dos revestimentos foi feita com a deposição de 1 g de tinta uniformemente distribuída sobre a superfície das placas com auxílio de pincel. Em seguida, as placas revestidas com tinta foram levadas a estufa para secagem a 50°C.

ENSAIO COM RADIAÇÃO UV

Para os ensaios de degradação fotocatalítica foi utilizada uma câmara de irradiação ultravioleta. Os revestimentos de tinta foram impregnados com a solução de corante indicador resazurina.

Após a deposição do corante, os revestimentos foram colocados sob irradiação por um período de 60 min. O efeito da degradação foi medido pelo índice de mudança de cor através dos parâmetros fornecidos pelo equipamento colorímetro (CHROMA METER CR-400/410). Esse equipamento gera no instante da leitura da superfície os parâmetros L, a e b.

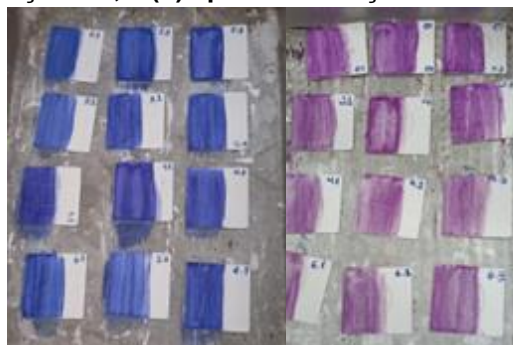
Para obtenção dos resultados quantitativos geralmente, em estudos que investigam alterações na cor de objetos, é comum utilizar o conceito conhecido como Contraste de Cor (CAMPOS,2016). A medida desse contraste é obtida por meio da Distância Euclidiana (ΔE) nos parâmetros L^* , a^* e b^* , iniciais e finais expressa na Equação 1 das amostras com diferentes concentrações de ZnO (CAMPOS,2016).

$$\Delta E = \sqrt{((L_* - L_0^*)^2) + (a_* - a_0^*)^2 + (b_* - b_0^*)^2} \quad \text{Eq.1}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o propósito de examinar as alterações na coloração, foram conduzidas análises qualitativas, que envolvem uma avaliação visual direta dos resultados iniciais e finais, e análises quantitativas, empregando o conceito de Contraste de Cor (Figura 1).

Figura 1- Imagens dos revestimentos com deposição do corante resazurina (a) antes da exposição a radiação UV, e (b) após a irradiação durante 60 min.



Fonte: Autoria própria (2023).

Nos estudos recentes que visam avaliar as atividades de filmes fotocatalíticos, é comum adotar o método que emprega o corante redox resazurina (Rz), devido à sua rápida e fácil reação irreversível com elétrons fotogerados por semicondutores como o óxido de zinco. Esta reação se manifesta visualmente, transformando a coloração do indicador de resazurina de azul para rosa, indicando assim que o processo fotocatalítico ocorreu. Este fenômeno ocorre quando a tinta contendo resazurina é aplicada com diferentes concentrações de óxido de zinco (0%, 2%, 4% e 6%) e é exposta à luz ultravioleta (UV) (MILLS; WELLS; O'ROURKE, 2016).

Na Tabela 1, os resultados de ΔE são apresentados com base em três repetições para as concentrações de ZnO de 0%, 2%, 4% e 6%.

Tabela 1 - Tabela 1 - Efeito da adição de ZnO sobre a degradação do corante.

Repetições	0%	2%	4%	6%
Repetição 1	24,48	21,85	64,93	29,90
Repetição 2	23,01	24,79	30,68	32,60
Repetição 3	25,21	27,92	25,14	21,99
Média	24,24a	24,85a	40,25b	28,16ac

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria, (2023).

Pela ANOVA e o teste de Tukey, entende-se que os resultados para avaliação do efeito da adição de ZnO sobre o ΔE após 60 minutos de irradiação apresentaram diferenças significativas ($dms = 9,0$; $p \leq 0,05$). Conclui-se que os valores de ΔE após o ensaio de fotodegradação se mostraram diferentes estatisticamente entre as diferentes proporções de ZnO.

Podemos observar no gráfico 1 as distâncias Euclidianas médias em relação às diferentes concentrações de óxido de zinco.

Figura 2 - Gráfico ΔE médio em relação a diferentes concentrações de 0%,2%,4% e 6% ZnO, após 60 minutos de exposição Ultravioleta.

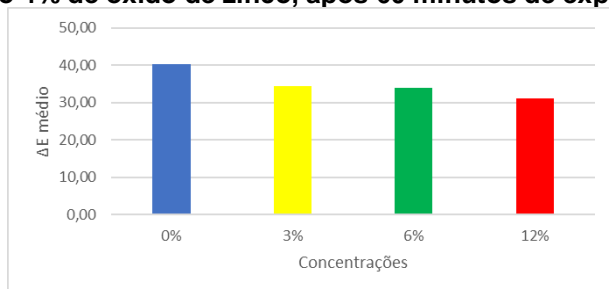


Fonte: Aatoria Própria, 2023.

Conforme evidenciado no Gráfico 1, observa-se um aumento no contraste de cor à medida que a concentração de óxido de zinco é incrementada em até 4%. A concentração de 0% representa a tinta acrílica fosca sem adição de óxido de zinco, resultando em um valor de ΔE de 24,2, enquanto a concentração de 4% resulta em um ΔE de 40,3.

Prosseguindo com a pesquisa, foi conduzido o processo de dopagem utilizando nitrato de prata em concentrações de 0%, 3%, 6% e 12%, sendo aplicado sobre a amostra com 4% de óxido de zinco. O Gráfico 2 ilustra a distância euclidiana em relação às concentrações de nitrato de prata de 0%, 3%, 6% e 12%, quando aplicadas às amostras contendo 4% de óxido de zinco, após um período de 60 minutos sob exposição à luz ultravioleta (UV).

Figura 3 - Gráfico ΔE médio em relação a diferentes concentrações de $AgNO_3$, quando aplicadas às amostras contendo 4% de óxido de zinco, após 60 minutos de exposição Ultravioleta.



Fonte: Aatoria Própria, 2023.

A partir dos achados obtidos, foi procedida a etapa de dopagem do ZnO com Nitrato de Prata, em concentrações de 0%, 3%, 6% e 12%, como representado na Tabela 2.

Tabela 2 - Efeito da adição de nitrato de prata sobre a degradação do corante.

Repetições	0%	3%	6%	12%
Repetição 1	34,74	34,95	33,01	29,54
Repetição 2	36,46	35,21	42,82	28,19
Repetição 3	49,85	33,29	26,19	35,29
Média	40,35a	34,48a	34,01a	31,01a

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria, (2023).

Pela ANOVA e o teste de Tukey, entende-se que os resultados para avaliação do efeito da adição de dopante a base de prata sobre a fotodegradação não apresentaram diferenças significativas ($dms = 14,45$; $p \leq 0,05$). Conclui-se que os valores de ΔE após o ensaio de fotodegradação se mostraram iguais estatisticamente entre as diferentes proporções de dopante.

A dopagem tem como objetivo aumentar a atividade fotocatalítica na região do visível de semicondutores como é o caso do ZnO (LANSARIN; MORO, 2013). Pode-se perceber que no gráfico 2 esta metodologia foi avaliada por meio dos resultados que apontam para uma variação não significativa da Distância Euclidiana média à medida que a concentração de nitrato de prata aumenta. Pode-se também fazer uma análise qualitativamente dos resultados através da figura 2.

Figura 4- Imagens dos revestimentos com ZnO dopado com AgNO₃ com deposição do corante resazurina (a) antes da exposição à radiação UV, e (b) após a irradiação no tempo 60 min.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

CONCLUSÃO

Concluiu-se que o óxido de zinco desempenha um papel importante na degradação da tinta indicadora de resazurina, porém ao aplicar a técnica de dopagem com nitrato de prata, observou-se que os resultados não foram satisfatórios, não sendo verificada a eficácia no processo fotocatalítico.

Agradecimentos

Agradecemos ao Prof. Eduardo Lied, à Jennifer Vieira, à Fundação Araucária, ao CNPq e ao CEANMED pela assistência, financiamento e colaboração que possibilitaram este estudo. Agradecemos também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná.



Conflito de interesse

Não há conflito de interesse

REFERÊNCIAS

LANSARIN, William Leonardo da Silva e Marla Azário; MORO, Celso Camilo. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Dopagem*, [s. l.], v. 36, 18 fev. 2013.

LI, D.; HANEDA, H. "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis". *Chemosphere* v.51 n.2 pp. 129-137, 2003.

SOBRINHO, José Fernando Ávila Soares. Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno. **Universidade Tiradentes - UNIT**, Aracaju, SE - Brasil, 2013.

LI, B.; WANG, Y. Synthesis, microstructure and photocatalysis of ZnO/CdS nanoheterostructure. *Journal of Physics and Chemistry of solids, China*, n. 72, p. 1165-1169, Feb./July 2011.

BAUDYS, M.; KRÝSA, J.; ZLÁMAL, M.; MILLS, A.. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, v. 261, p.83-87, 2015.

MILLS, Andrew; WELLS, Nathan; O'ROURKE, Christopher. Correlation between the photocatalysed oxidation of methylene blue in solution and the reduction of resazurin in a photocatalyst activity indicator ink (Rz Paii). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], p. 86-89, 2016.

CAMPOS, José Rogerio de Oliveira. **Degradação da cor e propriedades mecânicas de papel japonês sujeito a foto-oxidação por luz UV**.2016.

DAL'TOÉ, Adrieli Teresinha Odorcik et al. Dióxido de titânio dopado com lantânio e recoberto com nanopartículas de prata para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. 2018.

CARVALHO, Luana Martins. Síntese de filmes de óxido de zinco dopados com nanopartículas de prata aplicados em sensores de gás. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2019.