

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Departamento de Engenharia Química**

G  
E  
Q



**Trabalho de Conclusão de  
Curso**

**Influência da Superfície do Latão na Aderência de  
 $TiO_2$  para produção de adsorventes estruturados**

***Marília Victoria Belo Rosa***

DEQ –Departamento de  
Engenharia Química  
Cidade Universitária- Recife – PE  
CEP. 50640-901  
Telefax: 0-xx-81- 21268717

**Recife/PE**  
**Outubro/2023**

**MARÍLIA VICTORIA BELO ROSA****Influência da Superfície do Latão na Aderência de TiO<sub>2</sub> Para Produção de Adsorventes  
Estruturados**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Luciano Costa Almeida

Recife

2023

Rosa, Marília Victoria Belo.

Influência da Superfície do Latão na Aderência de TiO2 Para Produção de Adsorventes Estruturados / Marília Victoria Belo Rosa. - Recife, 2023.  
58 p. : il., tab.

Orientador(a): Luciano Costa Almeida  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, , 2023.

1. Aderência de adsorvente. 2. Dióxido de titânio. 3. Latão. 4. Monólitos. 5. Superfície do substrato. I. Almeida, Luciano Costa . (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÉNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

## **DECLARAÇÃO**

Declaro para os devidos fins que **LUCIANO COSTA ALMEIDA, ANA PAULA LIMA PACHECO e FELIPE PEDRO DA COSTA GOMES** participaram da banca examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso da aluna **MARÍLIA VICTORIA BELO ROSA**, com o título: "**Influência da superfície do latão na aderência de TiO<sub>2</sub> para produção de adsorventes estruturados**", no dia 03 de Outubro de 2023.

**COORDENAÇÃO DA GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÉNCIAS DA ESCOLA DE ENGENHARIA DE PERNAMBUCO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.**

Recife, 03 de Outubro de 2023.

Documento assinado digitalmente

**gov.br** JORGE VINICIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI  
 Data: 28/09/2023 13:38:34-0300  
 Verifique em <https://validar.sig.gov.br>

---

Profº Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti  
 Chefe do Departamento de Engenharia Química

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por sempre me acompanhar e fornecer meios para que eu continuasse com a realização desse sonho.

Agradeço à minha mãe Maria José Belo da Silva e meia-irmã Marina Augusta Belo Rodrigues que estiveram sempre presentes oferecendo suporte para a conclusão deste curso.

Agradeço a todos os professores e seus ensinamentos, pois sem eles eu não poderia me considerar engenheira.

Agradeço a todos os amigos feitos durante a graduação e a todos os amigos que permaneceram comigo do início ao fim nesta trajetória por toda paciência, compreensão e colaboração. Em destaque Karla Virgínia Nóbrega Novais, Maria Alice de Mendes França, Rebeca Ramos Monteiro, Ivana Cecília Araújo e Daniel Filgueira de Lucena.

Agradeço ao meu orientador prof. Luciano Costa de Almeida pela dedicação em me guiar e pela confiança depositada em mim.

## RESUMO

A adsorção é uma das operações unitárias com mais destaque sendo estudada atualmente para tratamento de águas e efluentes. Constitui de um fenômeno físico-químico em que ocorre a acumulação de uma substância (adsorvato) em uma interface sólida (adsorvente) preferencialmente insolúvel, porosa e de elevada área superficial. Nesse quesito, o uso de uma estrutura como suporte para o adsorvente favorece o processo, devido a sua área superficial aumentar a região de atuação do adsorvente com menor perda de carga. Diante disso, se faz necessário estudos acerca das melhores condições superficiais do suporte estruturado para otimizar a aderência do adsorvente em suspensão. Este estudo teve como objetivo otimizar as condições de modificação das partículas obtidas através de tratamento térmico a diferentes temperaturas e tempo de calcinação. Como resposta, foi avaliada a influência dessas variações na aderência do adsorvente dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) em suspensão nos suportes estruturados de latão e avaliados quanto à capacidade adsorvente no leito fixo. Os substratos sob a forma de monólitos foram preparados à 500 °C, 525 °C, 550 °C e 600 °C, por 1 hora, 2 horas, 4 horas e 8 horas de calcinação, totalizando 16 condições. A suspensão foi obtida ao dissolver 19,4% de  $TiO_2$  em água destilada. Tais monólitos foram imersos na suspensão pela técnica de *washcoating* e verificada a aderência do dióxido de titânio na superfície do substrato no leito fixo, com as variáveis temperatura e tempo de calcinação citadas acima, sendo comparadas ao substrato sem modificação. Os resultados indicaram que as melhores aderências obtidas foram para os monólitos sem calcinação (83,5% em média) e para um monólito calcinado a 500 °C com aderência favorável (80%). Para as demais condições, a eficiência foi abaixo de 60%.

Palavras-chave: aderência de adsorvente, dióxido de titânio, latão, monólito, superfície do substrato.

## ABSTRACT

Adsorption is one of the most prominent unit operations currently being studied for water and effluent treatment. It consists of a physical-chemical phenomenon in which the accumulation of a substance (adsorbate) occurs in a solid interface (adsorbent) preferably insoluble, porous and with a high surface area. In this regard, the use of a structure as a support for the adsorbent favors the process, due to its surface area increasing the region of action of the adsorbent with less pressure loss. Therefore, studies are needed on the best surface conditions of the structured support to optimize the adhesion of the adsorbent in suspension. This study aimed to optimize the conditions for modifying particles obtained through heat treatment at different temperatures and calcination times. In response, the influence of these variations on the adhesion of the adsorbent titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) in suspension on the structured brass supports was evaluated and the adsorption capacity in the fixed bed was evaluated. The substrates in the form of monoliths were prepared at 500 °C, 525 °C, 550 °C and 600 °C, for 1 hour, 2 hours, 4 hours and 8 hours of calcination, totaling 16 conditions. The suspension was obtained by dissolving 19.4% TiO<sub>2</sub> in distilled water. These monoliths were immersed in the suspension using the washcoating technique and the adhesion of the titanium dioxide to the surface of the substrate in the fixed bed was verified, with the variables temperature and calcination time mentioned above, being compared to the substrate without modification. The results indicated that the best adhesion obtained was for monoliths without calcination (83.5% on average) and for a monolith calcined at 500 °C with favorable adhesion (80%). For the other conditions, the efficiency was below 60%.

Keywords: adsorbent adhesion, titanium dioxide, brass, monolith, surface of the substrate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática dos processos de absorção e adsorção em um sistema sólido-líquido	15
Figura 2 -	Imagens SEM de nanoestruturas de ZnO em latão 40% sintetizado a diferentes temperaturas	21
Figura 3	Representação das estruturas cristalinas do ZnO	22
Figura 4	Micrografia de latão 70/30	24
Figura 5 -	Diagrama de fases do sistema Cu-Zn	24
Figura 6 -	Máquina de fabricação própria utilizada na construção de canais longitudinais e paralelos dos monólitos de latão	27
Figura 7 -	Construção de monólito enrolando um fuso em torno das folhas plana e ondulada	27
Figura 8 -	Máquina de washcoating	29
Figura 9 -	Representação do teste de aderência	31
Figura 10 -	Imagens de Microscopia de placas de latão	32
Figura 11 -	Concentração de óxidos presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico	37
Figura 12	Concentração de cobre presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico	38
Figura 13	Concentração de zinco presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico	38
Figura 14 -	Difratograma de raio-x do substrato latão calcinado a diferentes condições	40
Figura 15	Efeitos das condições de calcinação sobre a aderência do TiO <sub>2</sub>	47
Figura 16 -	Fotografias dos monólitos antes e após teste de aderência	48

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1-	Condições de tempo e temperatura para calcinação do substrato	28
Tabela 2	Concentração dos metais presentes nas placas de latão calcinadas em 16 condições e sem calcinar	35
Tabela 3 -	Ganho de massa por recobrimento para a duplicata sem calcinação revestida com $2 \text{ mg.cm}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ com PVA	42
Tabela 4 -	Ganho de massa por recobrimento para a duplicata calcinada a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ revestida com $2 \text{ mg.cm}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ com PVA	43
Tabela 5 -	Ganho de massa por recobrimento para a duplicata calcinada a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ revestida com $2 \text{ mg.cm}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ com PVA	44
Tabela 6 -	Ganho de massa por recobrimento para a duplicata calcinada a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ revestida com $2 \text{ mg.cm}^{-1}$ de $\text{TiO}_2$ com PVA	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CuO	Óxido de cobre
Cu-Zn	Liga de cobre e zinco
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difratograma de raio-x
ETEs	Estações de Tratamento de Efluentes
HCl	Ácido clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Padrão
Pb	Chumbo
PVA	Álcool polivinílico
RPM	Rotação por minuto
Sn	Estanho
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
Zn	Zinco
ZnO-CuO	Óxido de zinco e óxido de cobre, constituintes da liga após tratamento térmico
µRAIQ	Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\%_{aderência}$	Percentual de aderência	%
$m_i$	Massa inicial	g
$m_f$	Massa final	g
$m_{TiO_2}$	Massa total de $TiO_2$	mg
$\alpha$	Fase alfa do sistema Cu-Zn	
$\beta$	Fase beta do sistema Cu-Zn	
$\varepsilon$	Fase epsilon do sistema Cu-Zn	
$\delta$	Fase sigma do sistema Cu-Zn	
$\gamma$	Fase gama do sistema Cu-Zn	
$\delta$	Fase eta do sistema Cu-Zn	
L	Fase líquida	

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>15</b>
2.1	ADSORÇÃO	15
2.2	ADSORVENTES	17
<b>2.2.1</b>	<b>Adsorventes Convencionais</b>	<b>17</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Adsorventes Estruturados</b>	<b>18</b>
2.2.2.1	Malhas metálicas	18
2.2.2.2	Espumas	18
2.2.2.3	Monólitos	19
<b>2.3</b>	<b>TIPOS DE SUBSTRATO PARA A SUPERFÍCIE METÁLICA</b>	<b>19</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Liga latão</b>	<b>20</b>
2.3.2	Óxido de Zinco (ZnO)	21
2.3.3	Óxido de Cobre (CuO)	22
2.3.4	Tratamento térmico	23
<b>2.3.5</b>	<b>Diagrama de fases do latão</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>26</b>
3.1	PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE ESTRUTURADO	26
<b>3.1.1</b>	<b>Construção e lavagem de monólito e placa</b>	<b>26</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Calcinação de monólito e placa</b>	<b>28</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Preparação da Suspensão de TiO<sub>2</sub> com PVA</b>	<b>28</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Recobrimento dos monólitos de latão</b>	<b>28</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO	29
<b>3.2.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV)</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Difração de Raios-X</b>	<b>30</b>
3.3	TESTE DE ADERÊNCIA	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO LATÃO	32
<b>4.1.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia dispersiva (MEV-EDS)</b>	<b>32</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Difratograma de raio-x (DRX)</b>	<b>38</b>

4.2	RECOBRIMENTO DE MONÓLITO COM TiO <sub>2</sub>	43
<b>4.2.1</b>	<b>Efeito da massa na aderência do recobrimento</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIA</b>	

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), a poluição mata 50 mil pessoas por ano apenas no Brasil (2018) e 1,7 milhões de crianças por ano no mundo (2017). Sendo a mais preocupante a poluição da água, por interferir diretamente na sobrevivência dos seres vivos. Embora ela seja necessária, empresas afirmam possuir o tratamento e descartam os efluentes com cor perceptível (SILVA, 2012). Por terem compostos recalcitrantes, o efluente da indústria têxtil tem resistência à degradação biológica e permanece com o poluente após o tratamento convencional usado nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), interferindo no ecossistema onde é descartado (COGO, 2011; BOURAIE, DIN, 2016).

Devido a isso, as ETEs de indústria têxtil necessitam de tratamentos terciários como método alternativo para remoção de compostos nocivos à saúde não retirados pelo tratamento convencional. Dentre eles, há o processo de adsorção que se caracteriza pela remoção de contaminantes do efluente através da sua adesão a uma superfície sólida. Os mais eficientes destes processos são a adsorção em coluna de adsorção e em leito fluidizado. O primeiro é constituído de uma coluna recheada de adsorvente com características de acordo com os contaminantes a serem removidos. O segundo processo consiste no adsorvente em pequenas partículas suspenso no meio reacional (ALPHENZ, 2023).

Todavia, etapas adicionais são requeridas para a remoção do resíduo na adsorção em leito fluidizado, o que gera mais custos e desperdício de tempo de operação, apesar de oferecer maior eficiência em relação à coluna de adsorção (ALPHENZ, 2023). Como solução, estudos foram apresentados averiguando o uso do catalisador incumbido pela adsorção do poluente aderido às estruturas de substratos variados. Assim, seria possível retirar o poluente por adsorção, bem como o sistema do adsorvente estruturado (adsorvente e substrato) sem gerar resíduo sólido, além de poder reutilizar esse sistema repetidas vezes (CÂMARA *et al.*, 2016; CHANG; CHAO; LIN, 2019).

O substrato de maior preferência no uso de adsorventes são os metálicos, devido às excelentes propriedades como boa resistência mecânica, elevada condutividade térmica e perspectiva de atingir alta densidade celular devido a sua maleabilidade. Neste contexto, o latão (liga metálica constituída de cobre e 30% a 40% de zinco) se apresenta como excelente substrato devido ao baixo custo, flexibilidade, fácil modelagem e alto ponto de fusão (SANZ *et al.*, 2008).

Além disso, a superfície deste substrato deve ter propriedades que facilitem a adesão do adsorvente sólido. Uma camada protetora de óxido produzida pela oxidação espontânea no ar ou por um pré-tratamento específico contribui significativamente para uma boa adesão de sólidos. A natureza química e o aspecto físico desta superfície influenciam nas características relevantes do processo de impregnação e deposição de sólidos. A formação de ligações químicas (compatibilidade química) entre a camada de óxido formada e o sólido pode aumentar a aderência do recobrimento (AVILA *et al.*, 2005).

No entanto, como salientado por Agrafiotis e colaboradores (2000), a aderência do recobrimento sobre a superfície ocorre principalmente através de aspectos mecânicos como a "ancoragem" e a adesão das partículas do recobrimento às irregularidades da superfície do suporte (também conhecido como rugosidade) e, em muito menor relevância, através da afinidade ou compatibilidade química. Dependendo da natureza da liga, a rugosidade na superfície dos substratos pode ser adaptada (AVILA *et al.*, 2005).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a aderência do TiO<sub>2</sub> sobre monólitos metálicos de latão. Mais especificamente, estudar as variáveis temperatura e tempo no processo de calcinação do substrato de latão visando o aumento de rugosidade sobre sua superfície. A contribuição desse estudo definirá condições de uso do latão como adsorvente estruturado. Para isso, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

- Construir monólitos de latão para uso como suporte estruturado;
- Estudar a influência do tempo e da temperatura na calcinação do latão na formação de nanoestruturas de ZnO e CuO;
- Preparar suspensão de TiO<sub>2</sub> com PVA a ser utilizada como adsorvente;
- Recobrir monólitos de latão com tal suspensão de TiO<sub>2</sub>;
- Avaliar a aderência da mesma suspensão sobre os monólitos após fluxo contínuo de água destilada em simulação de tratamento de efluente.

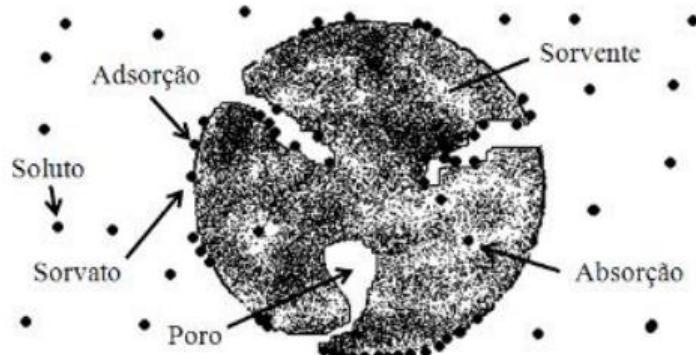
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico, foram abordados aspectos da adsorção, meios utilizados para tratar efluentes, sendo o foco o tratamento através do uso de sistema estruturado metálico recoberto por suspensão adsorvente.

### 2.1 ADSORÇÃO

A adsorção consiste na acumulação de moléculas de uma substância em uma interface, na qual pode ser estabelecida entre: gás-líquido, gás-sólido, gás-líquido-sólido, líquido-líquido, líquido-líquido-sólido, líquido-sólido-sólido, sólido-sólido, ocasionando na transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Antes da adsorção, o composto dissolvido na fase fluida é chamado de soluto, a substância a ser adsorvida (por exemplo, corante) é denominada adsorvato e a interface sólida onde ocorre os fenômenos de sorção é chamado adsorvente. Ressaltando que a adsorção ocorre essencialmente na superfície, diferentemente da absorção em que uma substância é incorporada na outra (DABROWSKI, 2001). Na figura 1 a seguir, são ilustrados os processos de adsorção e absorção.

**Figura 1** - Representação esquemática dos processos de absorção e adsorção em um sistema sólido-líquido.



Fonte: COSTA, 2019.

Tal propriedade ocorre em dois níveis principais de interação: física e química. A adsorção física ou fisissorção é fraca por ocorrer através de interações de Van der Walls. No caso da adsorção química ou quimissorção, a transferência de elétrons permite a formação de ligação química entre o adsorvato e do adsorvente. Nesse processo, apenas uma camada é retida pelo adsorvente de modo irreversível (RUTHVEN, 1984; MACÊDO, 2012). O Quadro 1 apresenta as características de cada mecanismo.

**Quadro 1** - Características da adsorção física e química.

<b>Adsorção física/Fisissorção</b>	<b>Adsorção química/Quimissorção</b>
Baixo calor de adsorção (<2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (>2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Nenhuma transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de uma camada entre a superfície e o adsorvato

**Fonte:** COSTA, 2019.

As propriedades químicas dos componentes do processo influenciam diretamente na intensidade da adsorção. Ademais, outros fatores afetam o fenômeno como a polaridade, solubilidade do soluto e estrutura molecular do adsorvente e adsorvato (WEBB; ORR, 1997).

A separação por adsorção envolve três mecanismos: de equilíbrio, cinético e estérico. O mecanismo de equilíbrio consiste no ajuste entre as forças eletrostáticas e de Van der Walls seja alterando a natureza química da superfície ou ajustando o tamanho dos poros, em menor intensidade. O mecanismo cinético geralmente se restringe a adsorventes de peneira molecular e é alcançado pelo controle do tamanho do poro. Por fim, o mecanismo estérico também ocorre em adsorventes de peneira molecular e devido ao tamanho dos poros a forma ou a dimensão da molécula em difusão interfere na separação (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção, o recobrimento de uma suspensão sobre um adsorvente é quantificado através do grau de recobrimento, estabelecido pela razão entre o volume do fluido adsorvido e o volume de adsorvato. Esta razão equivale a um recobrimento completo do fluido sobre a amostra. Ademais, variáveis como pH do meio, temperatura do sistema e afinidade entre adsorvente e adsorvato são fatores ligados diretamente ao processo (ATKINS, *et al.*, 2006; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

## 2.2 ADSORVENTES

Os adsorventes estão sendo muito utilizados no tratamento de efluentes devido aos tratamentos primário e secundário serem insuficientes na qualidade final do produto. Eles consistem na fase sólida ser capaz de reter moléculas, íons e átomos de substâncias contaminantes presentes nesses efluentes. Mas, na maioria das vezes, a aplicação desse método utiliza adsorvente com tamanho da partícula reduzido, para aumentar a área de contato. O que gera resíduo disperso no efluente ao fim do processo, formado pelo adsorvato e o adsorvente. Para sua retirada, são requeridas mais etapas de tratamento, implicando no aumento de custos da indústria. (Kang *et al.*, 2019). Tal situação é inconveniente e carece de solução com tratamento mais econômico, direto e viável.

Somado a isso, devido a área superficial do adsorvente ser o fator determinante na adsorção, os materiais adsorventes devem ser porosos. Pois quanto maior a área superficial por unidade de massa, melhor é a adsorção (RUTHVEN, 1984).

### 2.2.1 Adsorventes Convencionais

Os sólidos porosos mais utilizados como adsorventes pertencem a grupos de compostos inorgânicos (sílica e zeólitas) e orgânicos (biossorventes, carvão ativado vegetal) (DABROWSKI, 2001). O Quadro 2 mostra os principais tipos de adsorventes usados nas indústrias.

**Quadro 2** - Classificação dos principais tipos de adsorventes industriais.

Adsorvente orgânico	Adsorvente mineral	Outros tipos
Carvão ativado vegetal, materiais carbonáceos, fibras de carvão	Sílica gel, alumina ativada	Polímeros sintéticos
Biossorventes	Materiais inorgânicos, zeólitas, argilas minerais	Adsorventes compósitos, peneiras moleculares
Fulerenos, heterofulerenos	Óxido e hidróxido de metais	Adsorventes mistos

**Fonte:** Adaptado de DABROWSKI (2001).

Diante da variedade de materiais sólidos, é possível realizar o processo de sorção de duas maneiras. Com uso único do adsorvente e descarte ou com reutilização, mas de capacidade de sorção reduzida. Este último está sendo bastante estudado a fim de reduzir custos e ter alta

eficiência de operação. Dentre tais estudos, os adsorventes estruturados são destaque por oferecerem elevada área de contato entre o adsorvente e adsorvato (COSTA, 2019; MURGOLO *et al.*, 2017).

### **2.2.2 Adsorventes Estruturados**

Os adsorventes estruturados são a união da estrutura de suporte em que o adsorvente responsável pela sorção ficará fixado e a estrutura em questão. O suporte estruturado tem diversos canais, elevada relação área superficial/volume e baixa perda de carga. Além de não apresentar as desvantagens de reatores de leito fixo padrões, como a distribuição não uniforme do reagente sobre a superfície, a queda drástica da pressão no leito, dentre outros (KHOUYA *et al.*, 2019). São materiais projetados especificamente para a adsorção de substâncias específicas em processos industriais, ambientais e de purificação. Eles têm uma estrutura regular e controlada, o que lhes confere vantagens em relação a adsorventes em pó ou pellets. Existem diversos tipos de adsorventes estruturados, cada um com suas próprias características e aplicações, alguns exemplos incluem: malhas metálicas (ALBORNOZ *et al.*, 2020), espumas (KHOUYA *et al.*, 2019) e monólitos (RIBEIRO *et al.*, 2020).

#### **2.2.2.1 Malhas Metálicas**

As malhas metálicas portam coeficientes de transferência de massa elevados, são flexíveis e suscetíveis a alteração do diâmetro do fio, tem resistência mecânica, excelente condutividade térmica e distribuição uniforme de campo de temperatura. Tais características permitem a criação de reatores compactos e eficientes em diferentes configurações (PORSIN *et al.*, 2016). As malhas metálicas se destacam por operarem em altas velocidades espaciais, favorecendo o tratamento de grandes volumes de fluido em curtos períodos. Ademais, são capazes de funcionar em temperaturas muito elevadas por causa da condutividade térmica (ALMEIDA, 2010).

#### **2.2.2.2 Espumas**

As espumas são altamente porosas, resistência mecânica e baixa densidade, o que permite o design leve e rígido. Além de fornecer grande unidade superficial por volume e aumentar os fenômenos de transferência de massa. No geral, o uso de espumas metálicas pode minimizar a ocorrência de focos quentes no leito ao operar com reações exotérmicas, sem a resistência mecânica fornecida por materiais cerâmicos. Mas como o revestimento nas espumas

não fica homogêneo devido a sua estrutura tortuosa, o adsorvente selecionado foi o monólito (GIANI *et al.*, 2005).

#### 2.2.2.3 Monólitos

Os monólitos são estruturas unificadas ou maciças porosas de células abertas com geometria regular, geralmente com formato semelhante a um favo de mel. Eles são utilizados em uma variedade de aplicações devido à sua alta eficiência de transferência de massa e baixa perda de pressão (SILVA, 2021). Monólitos metálicos possuem uma estrutura unitária com tamanho uniforme e canais paralelos, seu uso é mais abundante devido a possibilidade de preparação com paredes finas que fornecem maior condutividade térmica, baixa queda de pressão e alta área superficial (SUN *et al.*, 2007). Além de apresentarem características favoráveis como redução dos efeitos limitantes evitados por uma boa transferência de massa nos canais, também podem operar com diversos monólitos estabelecidos em série (ALMEIDA, 2010). Por outro lado, ao se tratar de monólitos cerâmicos com adsorvente incorporado homogeneamente em todo sólido, a eficiência da fase ativa é drasticamente reduzida pela mobilidade interna de transferência de massa ficar limitada (SUÁREZ *et al.*, 2005).

O material metálico é a alternativa de mais baixo custo com mais características favoráveis para a formação dos monólitos. Como os metais puros não têm todas as características necessárias para tal objetivo, recorre-se às ligas metálicas, as quais são misturas de dois ou mais metais (YUAN *et al.*, 2013; CHANG *et al.*, 2016; CHOU *et al.*, 2017).

Cada tipo de monólito tem propriedades específicas que os tornam adequados para diferentes aplicações industriais, ambientais e científicas. A escolha do tipo de monólito dependerá das características do processo e dos materiais a serem tratados (RIBEIRO *et al.*, 2020).

### 2.3 TIPOS DE SUBSTRATO PARA A SUPERFÍCIE METÁLICA

Quando se trata de aplicar um substrato à superfície metálica de monólitos, vários materiais podem ser utilizados para melhorar as propriedades de aderência, resistência à corrosão e outras características específicas. Por exemplo, os cerâmicos, oferecem excelente resistência à corrosão e estabilidade térmica, são comuns em aplicações de alta temperatura, como em conversores catalíticos automotivos (CASH, WILLIAMS, ZINK, 1998). Por sua vez, os óxidos metálicos, como alumina ( $Al_2O_3$ ) e titânio ( $TiO_2$ ), são mais comumente usados para

melhorar a aderência e a resistência à corrosão (SUN *et al.*, 2007; LIMA, 2017). Já os polímeros podem ser aplicados para isolamento elétrico, proteção contra corrosão e redução de vibrações e ruídos. Esses polímeros são aplicados como revestimentos termoplásticos ou termofixos (LIMA, SOUZA, CAMARGO, 2012).

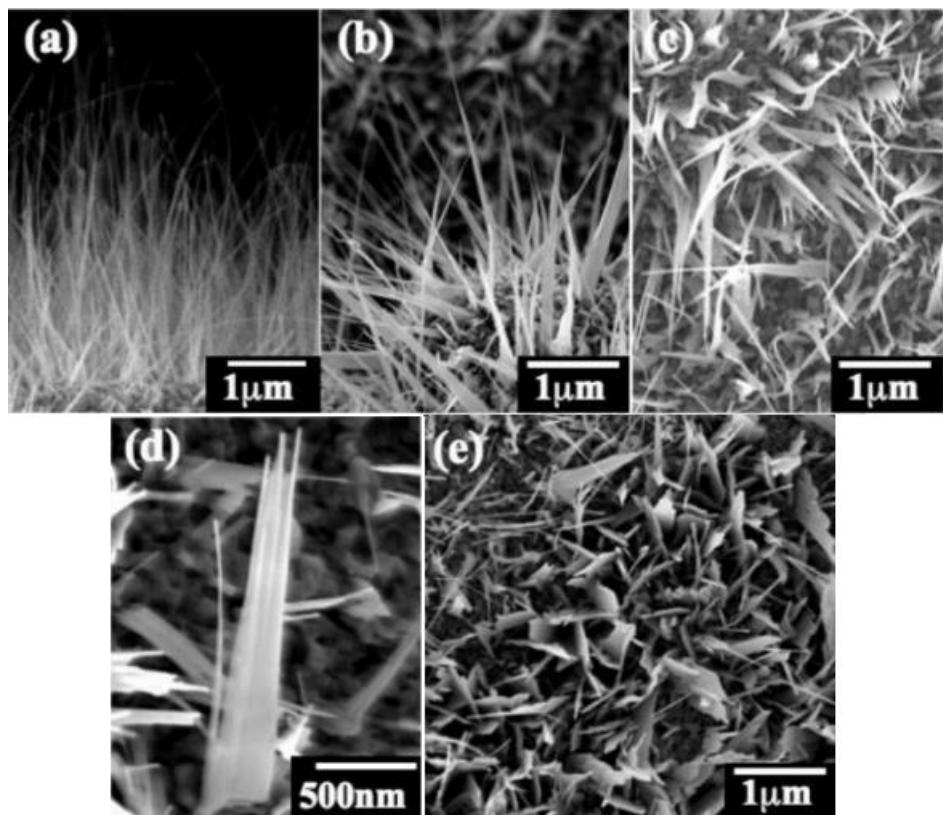
A escolha do substrato depende da aplicação específica, das condições ambientais, das características desejadas, como ponto de fusão, a composição da superfície, boa transferência de calor e robustez mecânica (RIBEIRO *et al.*, 2020; JIA, SHEN, WANG, 2007), além da disponibilidade e preço. Cada tipo de substrato oferece vantagens e desvantagens únicas, por isso é importante selecionar o substrato que melhor atenda às necessidades do projeto.

### **2.3.1 Liga latão**

O latão é uma liga metálica constituída por cobre e zinco, com variações no teor deste de 5% a 45%, o que resulta em diferenciadas propriedades mecânicas e elétricas. Algumas ligas têm adição de elementos como alumínio, chumbo e estanho para obter determinadas características (MOREIRA, 2010). Das características provenientes desse material, a maleabilidade, alto ponto de fusão, ductilidade, resistência mecânica e à corrosão conferem diversas aplicações e funções para essas ligas metálicas. Especialmente a maleabilidade e o ponto de fusão elevado, que favorece a construção do monólito e permite a calcinação em diversas temperaturas (DUBRONZE, 2018).

Para se ter os avanços esperados no uso de reatores monolíticos, é de extrema importância o desenvolvimento da camada do substrato para que se tenha nanoestruturas de óxido de zinco. Para isso, o tratamento térmico é insubstituível no procedimento, já que devido a ele será aumentada a quantidade de ZnO-CuO por meio de oxidação do próprio substrato. Tais óxidos formados na superfície do material aumentam, por consequência, a rugosidade da estrutura além de prolongar a vida útil do adsorvente estruturado (SANZ *et al.*, 2007; MEILLE, 2006). Ademais, a geração de óxidos por calcinação do latão os fornece elevado grau de pureza, conferiu maior rugosidade e diferentes conformações de nanoestruturas de ZnO, de acordo com a temperatura utilizada (CHANG *et al.*, 2016; YUAN *et al.*, 2013), como observa-se na Figura 2 a seguir, no latão 40% calcinado, similar ao usado neste trabalho.

**Figura 2** - Imagens SEM de nanoestruturas de ZnO em latão 40% sintetizado a diferentes temperaturas. a) Nanofios a 350-430 °C, b) nanoflocos a 430-500 °C, c) nanoflocos semelhantes a palmas a 500-540 °C, d) nanofloco ramificado individual, e) nanofolhas de ZnO a 500-540 °C.



**Fonte:** Adaptado de ZHU *et al.*, 2006.

A elevação de rugosidade da superfície otimiza a aderência do TiO<sub>2</sub> ao latão, porém, o uso do sistema estruturado diminui a área de contato dos componentes de interesse (MURGOLO *et al.*, 2017). Por isso, a estrutura definida tem ondulações, em que as características dos microcanais conferem grande área superficial por volume e baixa perda de carga, além de boa distribuição do reagente sobre a superfície catalítica (KHOUYA *et al.*, 2019).

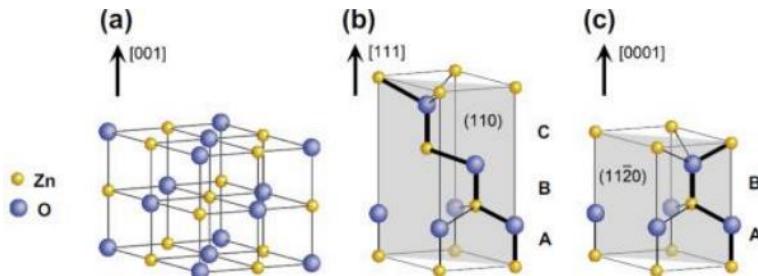
O uso de monólitos como sistema estruturado permite a retirada de poluentes, não gera resíduos sólidos e não é descartável. O que confere uma solução econômica, simples e prática para tratar efluentes têxteis altamente contaminantes e obter otimização do processo.

### 2.3.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco apresenta vasta aplicação na ciência e pode se formar em três estruturas cristalinas diferentes: wurtzita, zincblende e rocksalt. A fase mais estável em condição ambiente é a wurtzita hexagonal. A cúbica zincblende pode ficar estável ao cultivar ZnO em substratos

cúbicos. Enquanto a cúbica rocksalt é encontrada somente em pressões relativamente altas (ONG, NG, MOHAMMAD, 2018). Pode-se observar tais configurações na Figura 3, a seguir.

**Figura 3** - Representação das estruturas cristalinas do ZnO. a) Cúbica rocksalt, (b) Cúbica zincblende e (c) Hexagonal wurtzita



**Fonte:** ONG; NG; MOHAMMAD, (2018).

As vantagens de uso deste óxido em relação a outros compostos catalíticos é o baixo custo, capacidade de absorver ondas eletromagnéticas de amplo espectro, disponibilidade elevada, reatividade e estabilidade química, morfologia ajustável e por ser um semicondutor não volátil e atóxico (BAZRAFSHAN *et al.*, 2019).

O ZnO tem sido estudado por décadas, com grandes perspectivas de aplicação em optoeletrônica, luminescência, absorção óptica, sensores e catalisadores, células solares, entre outros (FELTRIN, 2010; SATISH *et al.*, 2016; KADAM, 2017).

Uma das formas de sua utilização é em material nanoestruturado, seja como adsorvente ou como estruturas desenvolvidas para aumentar a rugosidade do microreator (SANTOS, 2016).

### 2.3.3 Óxido de Cobre (CuO)

O óxido de cobre é encontrado em temperatura e pressão ambientais como o mineral tenorita. Em sua estrutura, há átomos de cobre II cercados por quatro átomos de oxigênio na geometria quadrado planar (RANGEL, 2014).

As nanopartículas desse óxido têm custo razoavelmente baixo e podem ser aplicadas em catalisadores, células fotovoltaicas, sensores de gás, células eletroquímicas, entre outros (PHIWIDANG *et al.*, 2013). Além disso, destaca-se na produção de supercondutores de alta temperatura crítica (MACDONALD, 2001; WU *et al.*, 1987) e pode ser utilizado como antibactericida. Espírito Santo e colaboradores (2011) estudaram a exposição de células bacterianas às superfícies de cobre metálico. Foi observado que tais células acumulavam muitos

íons de cobre rapidamente, gerando danos externos à membrana em poucos minutos de exposição ao cobre seco.

#### **2.3.4 Tratamento térmico**

Qualquer conjunto de operações destinado a melhorar as propriedades ou conferir certas características aos metais e suas ligas que envolve controle de temperatura, atmosfera, tempo e velocidade de esfriamento, por exemplo, é denominado tratamento térmico (MENDONÇA, 2015). Este é o método mais comum de se alterar com sucesso as propriedades físicas e mecânicas, talvez químicas, dos metais e suas ligas (COLPAERT, 2008).

O objetivo de aumentar a quantidade de nanoestruturas sobre a superfície do substrato através do tratamento térmico consiste em crescer a área superficial da rugosidade. Isso a fim de permitir elevada adesão do adsorvente em suspensão, que será adicionado por washcoat (SANZ *et al.*, 2007; MEILLE, 2006).

Quando o elemento cobre (Cu) se encontra na composição destas ligas, os métodos mais utilizados para tratá-las são o recozimento, a homogeneização, o alívio de tensões, a solubilização e o endurecimento por precipitação. O recozimento é empregado em ligas trabalhadas a frio, a fim de promover sua recristalização em temperaturas entre 425 e 815 °C, determinadas de acordo com os componentes presentes na liga. Ademais, quanto maior a temperatura de recozimento menor é o encruamento prévio. Ou seja, temperaturas mais altas durante o recozimento favorecem à reestruturação da estrutura cristalina deformada pelo encruamento. É importante corrigir o encruamento, pois o mesmo é responsável pela diminuição da tenacidade do material, prejudicando a aderência do adsorvente (BIOPDI, 2023). Outro método é alívio de tensões, que são para as ligas de cobre com mais de 20% de zinco, por serem mais suscetíveis à ruptura por fissura devido à corrosão sob tensão (VALE, 2011).

#### **2.3.5 Diagrama de fases do latão**

O latão utilizado neste estudo se trata do 70/30, em cobre e zinco respectivamente, também denominado como latão amarelo. Pode-se ver a micrografia de latão 70/30 na Figura 4 adiante.

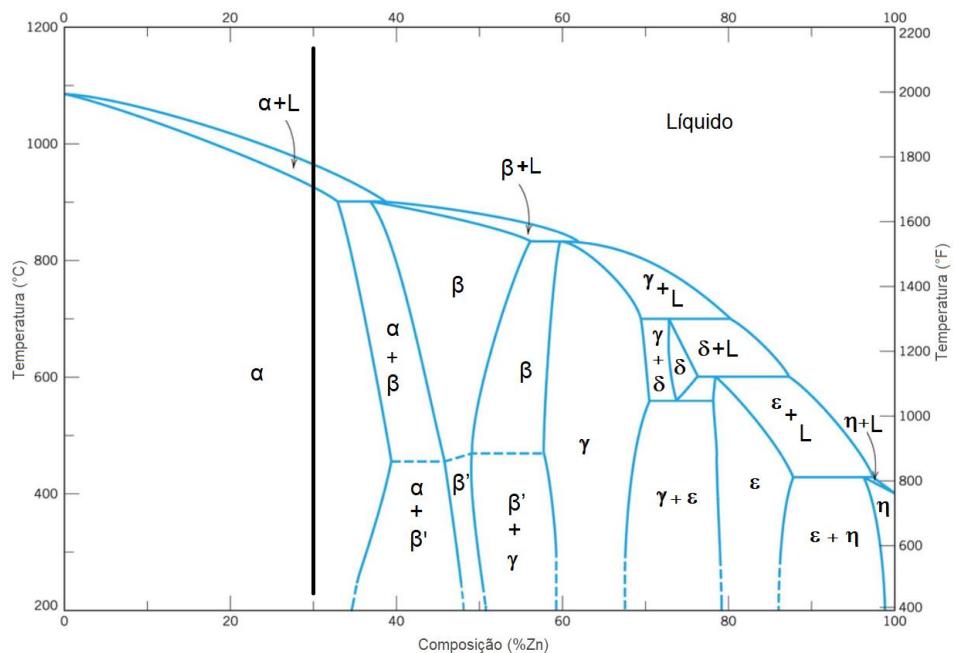
**Figura 4** - Micrografia de latão 70/30.



**Fonte:** MENDONÇA, 2015.

Na Figura 5 a seguir, é apresentado o diagrama de fases do sistema Cu-Zn, onde o latão utilizado como substrato neste estudo sobre influência da sua superfície na aderência do adsorvente está indicado ao longo da linha vertical, em que corresponde a composição de 30 % de zinco.

**Figura 5** - Diagrama de fases do sistema Cu-Zn.



**Fonte:** Adaptado de MENDONÇA, 2015.

É observado na Figura 5 a fase  $\alpha$  desta liga de latão no diagrama do sistema Cu-Zn (MENDONÇA, 2015). Tal fase possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) e se caracteriza

como solução sólida terminal. A fase  $\beta$  tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e se caracteriza como uma das quatro soluções sólidas intermediárias, em que os átomos de cobre e zinco se posicionam aleatoriamente na rede (RÓMAN, 2010; CALLISTER JR., 2002).

As duas fases possuem densidades iguais e como o uso maior é das ligas com, aproximadamente 40%, são estáveis devido à composição  $\alpha$ - $\beta$ . A outra solução sólida terminal é indicada por  $\eta$  e as demais soluções sólidas intermediárias são indicadas por  $\textcircled{C}$ ,  $\textsuperscript{TM}$ ,  $\Sigma$ . A fase  $\beta'$  é caracterizada como solução sólida ordenada, por ser resfriada abaixo de 450 °C e seus átomos assumirem posições específicas nas células unitárias, formando uma super rede estruturada. No caso de a composição ter 50% de zinco, tal estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC), no qual os átomos de zinco estão no centro e os de cobre ocupam os vértices. Apesar da organização estrutural, ela é frágil, não tendo aplicação comercial. Todavia, para as ligas  $\alpha$ + $\beta'$ , há muita utilidade, devido a fase  $\alpha$  conferir ductilidade à liga (ASM HANDBOOK, 2012).

As curvas inferiores, entre fases, estão tracejadas pois suas posições relativas não são exatas. Isso porque a temperaturas menores que 300 °C, as taxas de difusão são lentas e é preciso períodos desordenadamente longos para alcançarem as condições de equilíbrio (CALLISTER, 2002).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida por (CHANG *et al.*, 2016) foi adotada neste trabalho, juntamente com o procedimento/complemento desenvolvido pelo Laboratório de Micro reatores Aplicados à Indústria Química ( $\mu$ RAIQ), no Departamento de Engenharia Química (DEQ), onde foram realizados os experimentos. As etapas de preparação do adsorvente estruturado, preparação de suspensão, recobrimento e teste de aderência são pormenorizadas a seguir.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE ESTRUTURADO

Esta etapa foi segregada em três partes, em que a primeira consistiu em confeccionar placas de latão de dimensão 1,5 x 2,1 cm, seguido da retirada de impurezas da superfície do substrato e por fim, a etapa de calcinação.

##### 3.1.1 Construção e lavagem de monólito e placa

Os monólitos foram construídos, com dimensões usualmente estudadas pelo grupo de pesquisa, com área superficial e diâmetro iguais a 178,5 cm<sup>2</sup> e 2,5 cm, respectivamente. Inicialmente, cortou-se placas de latão com dimensões de 1,5 x 38,8 cm (para construção da placa ondulada) e 1,5 x 20,8 cm (placa lisa). Em seguida, lavou-as com detergente neutro Extran 10% e esponja macia para retirada completa de qualquer mancha causada por manuseio ou tinta, enxaguando-as com água destilada. Após esta etapa, as lâminas foram secadas rapidamente com jato de ar comprimido. As lâminas com dimensão de 38,8 x 1,5 cm foram onduladas por equipamento de fabricação própria, como consta na Figura 6, enquanto as de 20,8 x 1,5 cm permaneceram planas.

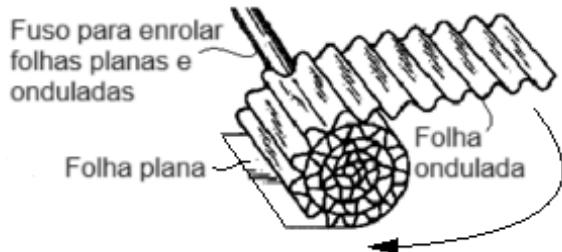
**Figura 6** - Máquina fabricada pelo  $\mu$ RAIQ utilizada na construção de canais longitudinais e paralelos dos monólitos de latão.



**Fonte:** SILVA (2021).

Em seguida, colocou-se uma folha plana e uma ondulada sobrepostas e enrolou-as com a ondulada para fora, como mostra a Figura 7, formando-se os monólitos e amarrando-os com fio de kanthal.

**Figura 7** - Construção de monólito enrolando um fuso em torno das folhas plana e ondulada.



**Fonte:** Adaptado de AVILA, 2005.

Com intuito de estudar a superfície do latão por microscópica eletrônica de varredura, placas de latão com dimensão 2 x 2 cm foram preparadas. A limpeza das placas seguiu o mesmo procedimento dos monólitos.

Após construídos, os monólitos e as placas foram submersos em álcool etílico PA e submetidos a um banho ultrassônico por 10 minutos. Em seguida, foram imersos em solução de HCl 1 M por 20 segundos, lavados com água destilada em abundância e secos com ar comprimido. Por fim, foram novamente submersos em álcool etílico PA por 10 segundos e secos com ar comprimido. Ao fim deste procedimento, pesou-se os monólitos e as placas, retirou-se as fotos. Reparou-se a superfície das amostras em duplicata na mufla em tempos e temperaturas diferentes, a fim de verificar a viabilidade de utilizá-las como amostra no estudo.

### 3.1.2 Calcinação de monólito e placa

Para preparar a superfície do substrato, as amostras em duplicata foram calcinadas na mufla em tempos e temperaturas diferentes. A Tabela 1 com os tempos e temperaturas segue abaixo, foi utilizada taxa de aquecimento 10 °C/minuto:

**Tabela 1** - Condições de tempo e temperatura para calcinação das amostras de latão de placa (Pi) e de monólitos (Mi)

Temperatura (°C)	Tempo (h)			
	1 hora	2 horas	4 horas	8 horas
Identificação dos monólitos e placas				
25	-	-	-	M1, M2, P1, P2
500	M3, M4, P1, P2	M5, M6, P1, P2	M7, M8, P1, P2	M9, M10, P1, P2
525	M11, M12, P1, P2	M13, M14, P1, P2	M15, M16, P1, P2	M17, M18, P1, P2
550	M19, M20, P1, P2	M21, M22, P1, P2	M23, M24, P1, P2	M25, M26, P1, P2
600	M27, M28, P1, P2	M29, M30, P1, P2	M31, M32, P1, P2	M33, M34, P1, P2

**Fonte:** O autor (2023).

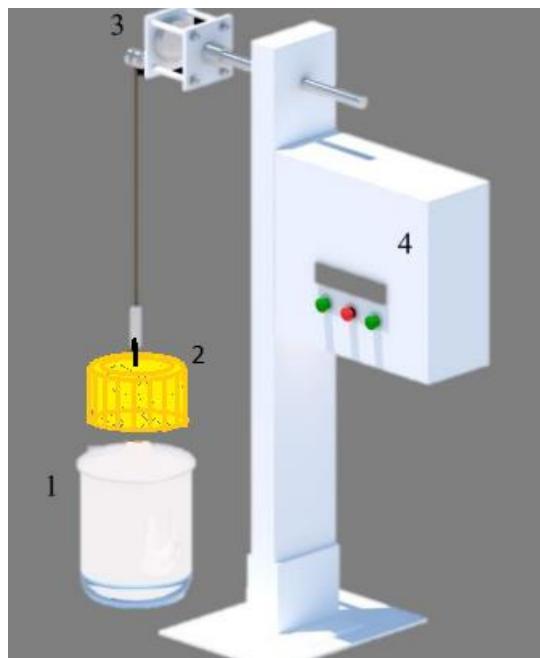
### 3.1.3 Preparação da Suspensão de TiO<sub>2</sub>

Para preparar a suspensão a ser usada no recobrimento, foi pesado 180 g de água destilada (acidifica com 0,5 M de HNO<sub>3</sub> para o pH=4,5). Em seguida, 5 g de PVA foi adicionado lentamente aos 180g de água sob agitação e aquecida à 80 °C, até sua completa dissolução. Posteriormente, 35 g de TiO<sub>2</sub> foi adicionado lentamente a dissolução de água e PVA. Depois, a suspensão foi submetida por 15 minutos ao banho ultrassom seguido de agitação magnética rigorosa. A suspensão permaneceu sob agitação durante 24 horas com constante correção do pH para 4,5 com HNO<sub>3</sub> 1 M.

### 3.1.4 Recobrimento dos monólitos de latão

A técnica escolhida para formação de recobrimentos sucessivos foi washcoating, por ser a mais proeminente e simples, caracterizada por recobrimentos repetitivos por imersão do adsorvente estruturado na suspensão de TiO<sub>2</sub> e PVA. Para obter uniformidade no processo, é necessário que a cobertura seja feita com velocidade lenta e constante, permaneça estagnada momentaneamente e retorne ao ponto inicial com a mesma velocidade, no qual usa uma máquina fabricada pelo laboratório, exibida na Figura 8 (ALMEIDA et al., 2010; 2011).

**Figura 8** - Máquina de washcoating, fabricada pelo  $\mu$ RAIQ. (1) Suspensão de  $\text{TiO}_2$ ; (2) Monólito de latão; (3) Motor; (4) Controlador.



**Fonte:** Adaptado de SILVA (2021).

Os monólitos são imersos na suspensão adsorvente a velocidade constante de  $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , permanecem submersos por 1 minuto e emergiram com a mesma velocidade. Retirou-se o excesso de suspensão a cada emersão, colocando o adsorvente estruturado na centrífuga por 30 segundos a rotação de 450 rpm. Para desobstrução dos canais após centrífuga, usou-se peseta de ar e encaminhou a amostra para a estufa a  $150^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Repetiu esse processo até a obtenção da massa de  $\text{TiO}_2$  desejada para enfim colocar na mufla a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras de latão foi realizada por dois métodos, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Difração de Raios-X (DRX).

#### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nas placas para verificar a variação da concentração de  $\text{CuO}$  e  $\text{ZnO}$  na formação de nanoestruturas causada pela calcinação diante de tais condições. A análise ocorre através de um feixe de elétrons que interage com o

material analisado, gerando vários sinais que são utilizados para formar imagens e análise da composição da amostra.

Foi analisado por meio de MEV-EDS modelo MIRA 3 da marca TESCAN. Operado nas condições: tensão de aceleração de 15 kV, foco de 20.000 vezes, imagens obtidas com escala de 2  $\mu\text{m}$ . O equipamento foi disponibilizado pelo Departamento de Física – UNIVERSIDADE FEDERAL de PERNAMBUCO.

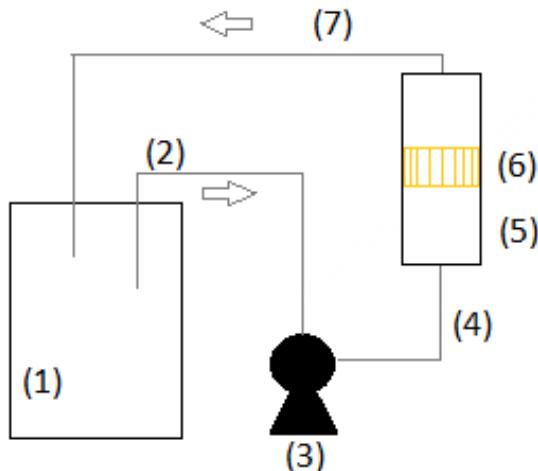
### **3.2.2 Difração de Raios-X**

A análise de Difração de Raios-X, teve como objetivo verificar a estrutura cristalina do ZnO após tratamento térmico. Foram analisados em um Difratômetro de Raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE), por meio de uma fonte de radiação de Cu-K $\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se os parâmetros de varredura na faixa de 2 $\theta$  de 20 - 80°, passo 0,02° e velocidade de 0,02° passo/seg. O equipamento foi disponibilizado pela Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL de PERNAMBUCO.

### **3.3 TESTE DE ADERÊNCIA**

Nesse procedimento, fez-se uso do sistema montado pelo grupo  $\mu$ RAIQ, em que os monólitos recobertos com a suspensão de 20% TiO<sub>2</sub> com PVA foram colocados, um a cada teste, em um reator de reciclo com fluxo de água destilada, com auxílio de uma bomba peristáltica a 20 L.h<sup>-1</sup>, por um dia. O tubo de boro-silicato com dimensão 10 x 2,15 cm foi onde o monólito permaneceu, para fechar o sistema tem-se os cabeçotes de polipropileno e na saída deles estão as mangueiras de silicone. A representação do procedimento está na Figura 9, a seguir.

**Figura 9** - Representação do teste de aderência. (1) Reservatório de água destilada; (2) linha de entrada para bomba por mangueira de silicone; (3) bomba de fluido; (4) linha de entrada para reator por mangueira de silicone; (5) reator de boro-silicato; (6) adsorvente estruturado; (7) linha de saída do reator e entrada para reservatório por mangueira de silicone.



**Fonte:** O autor (2023)

Ao completar 24 horas, retirou-se o monólito e colocou-o na estufa Olidef CZ por 90 minutos a 150 °C. Em seguida, pesou-o e verificou-se a quantidade de adsorvente que permaneceu aderida através da Equação 1, a seguir.

$$\%_{aderência} = 100\% * \left[ 1 - \frac{(m_i - m_f)}{m_{TiO_2}} \right] \quad (1)$$

Em que:

$m_i$ : massa do monólito recoberto com  $TiO_2$  antes do teste de aderência;

$m_f$ : massa do monólito após o teste de aderência;

$m_{TiO_2}$ : massa total de  $TiO_2$  depositada sobre o monólito.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, foram apresentadas as características físicas e a composição química das amostras de latão in natura, assim como as adquiridas pelo tratamento térmico.

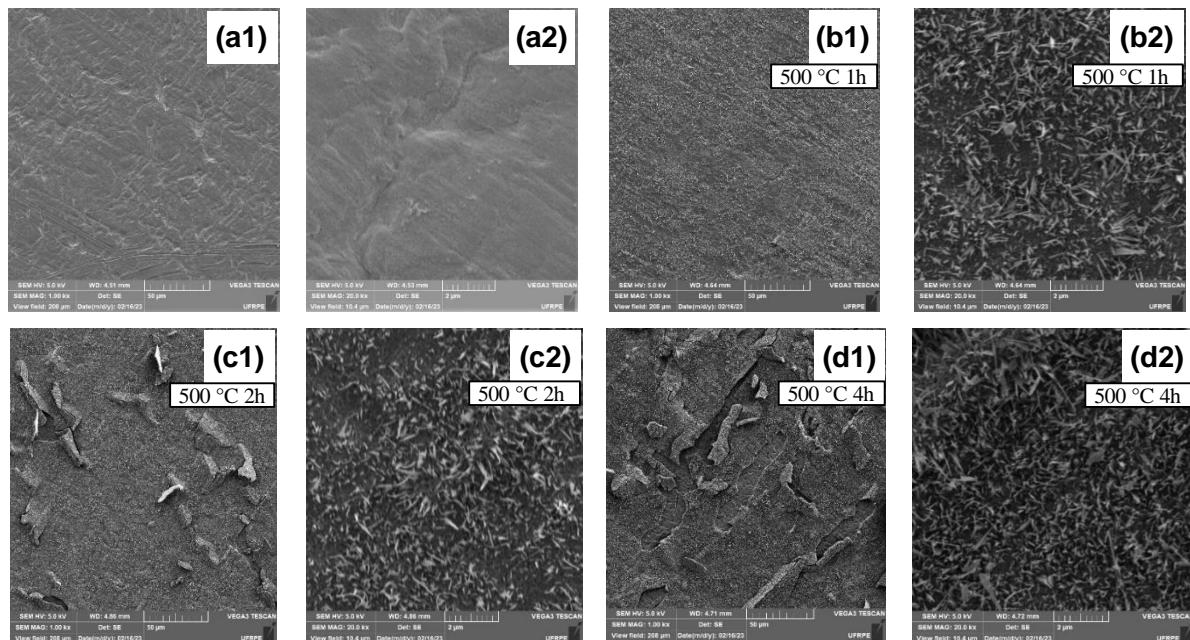
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO LATÃO

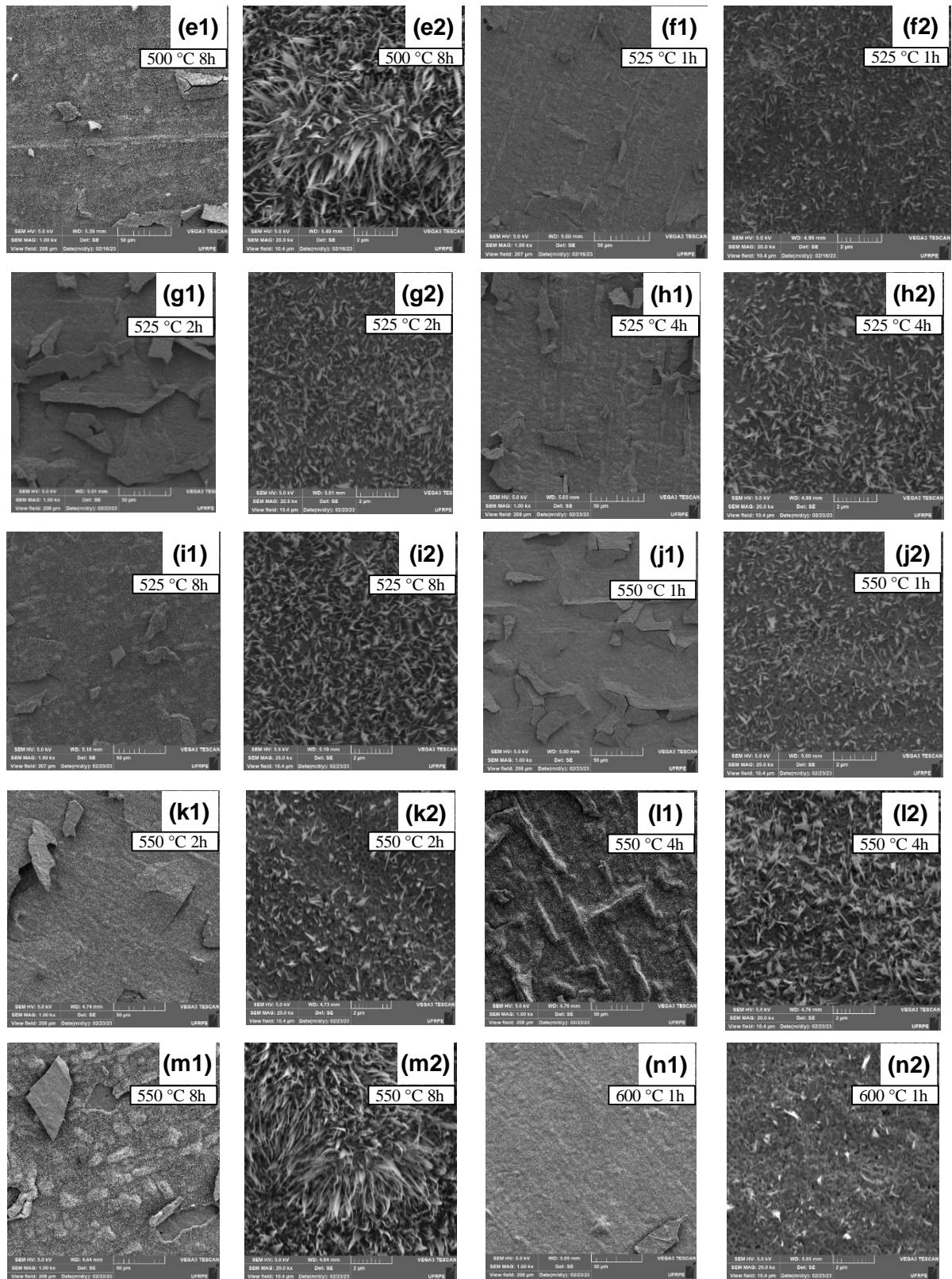
A caracterização das amostras de latão foi obtida por dois métodos, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Difração de Raios-X (DRX).

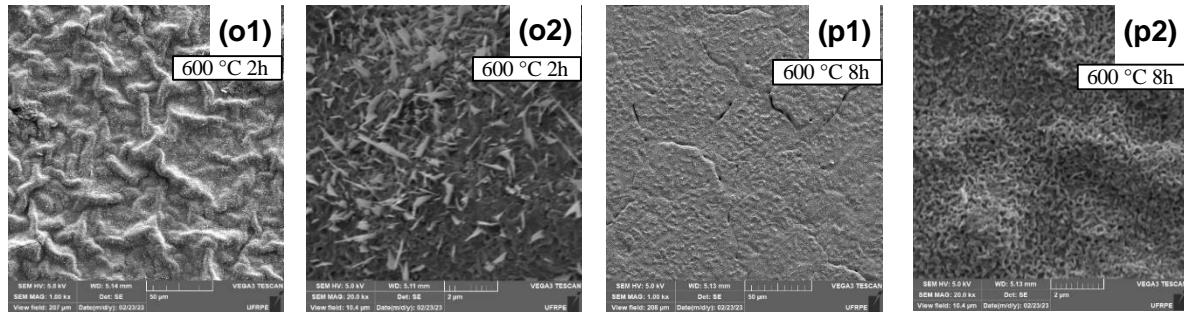
#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 10 mostra os resultados da MEV-EDS obtidos a partir das condições experimentais de tempo e temperatura submetidas às placas, em duplicata, de acordo com a Tabela 1.

**Figura 10** - Imagens de Microscopia de placas de latão, ampliação de 1 k e 20 k, respectivamente. a1-a2) Sem calcinar; b1-b2) calcinada a 500 °C por 1 hora; c1-c2) calcinada a 500 °C por 2 horas; d1-d2) calcinada a 500 °C por 4 horas; e1-e2) calcinada a 500 °C por 8 horas; f1-f2) calcinada a 525 °C por 1 hora; g1-g2) calcinada a 525 °C por 2 horas; h1-h2) calcinada a 525 °C por 4 horas; i1-i2) calcinada a 525 °C por 8 horas; j1-j2) calcinada a 550 °C por 1 hora; k1-k2) calcinada a 550 °C por 2 horas; l1-l2) calcinada a 550 °C por 4 horas; m1-m2) calcinada a 550 °C por 8 horas; n1-n2) calcinada a 600 °C por 1 hora; o1-o2) calcinada a 600 °C 2 horas; p1-p2) calcinada a 600 °C por 8 horas.







**Fonte:** O autor (2023).

De modo geral, na Figura 10 (a1-p1), as superfícies com ampliação de 1000x, ficam configuradas a diferentes conformações à medida que os períodos de oxidação ficam mais longos e a temperatura do processo aumenta, a superfície se torna mais frágil/quebradiça. De acordo com os períodos de calcinação de 1 hora e da amostra sem o tratamento (a1), observou-se o aparecimento de grãos aglomerados e de ranhuras leves à 500 °C (b1), as imperfeições da superfície aumentaram, indicando a geração de fragmentos emergindo da superfície à 525 °C (f1). À 550 °C, os segmentos formados são longos e estreitos, limitados em 25 µm de largura e as aberturas se elevaram acentuadamente (j1). Todavia, à 600 °C, a lâmina está praticamente uniforme, com pequenas falhas semelhantes a fissuras e uma fração da superfície referente às fendas elevadas com cerca de 45 por 25 µm (n1). Analisando o avanço nas oxidações com durações de 2 horas, a amostra de 500 °C ainda apresenta partículas por toda sua extensão e adquiriu poucas aberturas emergindo da superfície (c1). A amostra de 525 °C tem seções com aparência de placas de 50 e 100 µm de largura, aproximadamente, e rugosidades menores que 5 µm (g1). À 550 °C, obteve-se granulações menores de 5 µm em toda camada, poucos fragmentos desprendidos da superfície com cerca de 50 µm e ondulações sutis menores de 5 µm (k1). À 600 °C, as ondulações ficaram densas e finas, ganharam forma e textura com grânulos menores que 5 µm dispersas por toda área (o1).

As alterações sofridas nas calcinações realizadas durante 2 e 4 horas se caracterizam por ficarem mais quebradiças à 500 °C, com muitas lascas de 10 µm e elevado teor de partículas na superfície (d1). À 525 °C, a amostra desenvolveu segmentos desprendidos menores, com 15 µm e, mais rarefeitos, além de ter adquirido ondulações suaves (h1). À 550 °C, foi percebido partículas muito menores que 5 µm e formação de elevações mais largas que da condição 600 °C – 2 horas, com relativa uniformidade de espaçamento entre elas (l1).

Nas oxidações mais longas, a amostra calcinada à 500 °C se destacou pela elevada quantidade de grânulos (e1), à 525 °C foi apresentado redução das ondulações e dos segmentos da superfície (i1). À 550 °C, teve elevada quantidade de partículas, além de ter ondulações

maiores em relação às anteriores e poucas frações soltas da sua extensão (m1). À 600 °C, a amostra se caracteriza pela presença de sulcos e leve aspereza na superfície (p1).

Ao ampliar 20 k, percebe-se as estruturas desenvolvidas dos óxidos de zinco e de cobre na Figura 10. As calcinações com duração de 1 hora (f2, j2, n2) permitiram a formação de nanoflocos curtos e bem espaçados (superfície heterogênea), com exceção da calcinação à 500 °C (b2) que os gerou em grande quantidade, sem deixar lacunas na área. Para os procedimentos com duração de 2 horas, as nanoestruturas tiveram aparecimento aleatório, tendo excelente dispersão em c2, bom em g2, desfavorável em k2 e em o2. Também apresentaram semelhança no crescimento conforme a variação de temperatura, com conformações diversificadas pelo mesmo motivo, as quais são chamadas de nanofolhas.

Para as calcinações de 4 horas a 500 °C, 525 °C e 550 °C, obteve-se aumento considerável no comprimento das nanofolhas. Porém, a melhor formação de nanoestruturas de ZnO-CuO foi obtida ao calcinar por 8 horas a 500 °C, 525°C e 550 °C, em que as estruturas formadas (nanofolhas) são longas e firmes. Para melhor discussão, é exibido na Tabela 2, os dados das análises de Espectroscopia por energia dispersiva, na qual mostra as concentrações dos elementos presentes no substrato Latão.

**Tabela 2:** Concentração dos metais presentes nas placas de latão calcinadas em 16 condições.

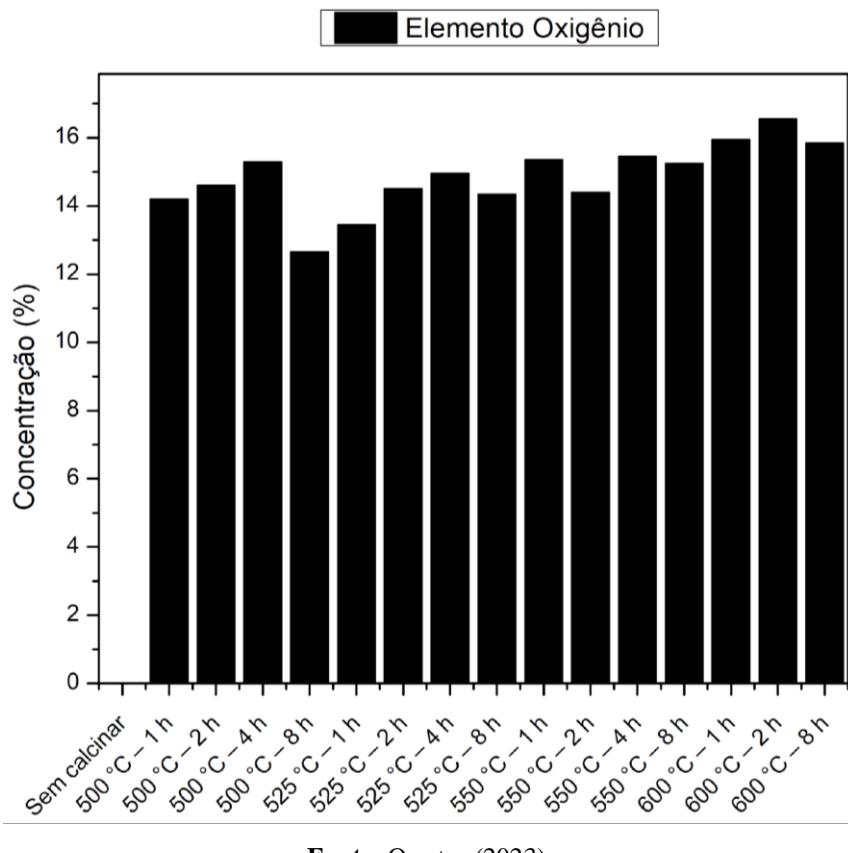
	Zn			Cu			O		
	P1	P2	Média	P1	P2	Média	P1	P2	Média
Sem calcinar	68	71	69.5	23.6	27.9	25.75	0	0	0
500 °C – 1 h	45.1	49.5	47.3	34.7	26.8	30.75	13.8	14.6	14.2
500 °C – 4 h	66.9	62.5	64.7	10.5	12.8	11.65	15.5	15.1	15.3
500 °C – 8 h	53.3	51.2	52.25	26.2	29.5	27.85	13.2	12.1	12.65
525 °C – 1 h	58.9	57.2	58.05	19.9	21.3	20.6	14.6	12.3	13.45
525 °C – 2 h	62.5	65.3	63.9	14	11.8	12.9	13.9	15.1	14.5

	Zn			Cu			O		
	P1	P2	Média	P1	P2	Média	P1	P2	Média
525 °C - 4 h	59.7	57.1	58.4	12.8	16.8	14.8	15.9	14	14.95
525 °C - 8 h	70.5	64	67.25	8.3	7	7.65	13.2	15.5	14.35
550 °C - 1 h	61.3	59.7	60.5	15.5	12.9	14.2	15.1	15.6	15.35
550 °C - 2 h	60.5	62.3	61.4	13.8	16.7	15.25	16.2	12.6	14.4
550 °C - 4 h	61.8	64.7	63.25	9.8	7.9	8.85	15.7	15.2	15.45
550 °C - 8 h	65	67.6	66.3	7.1	7.1	7.1	15.6	14.9	15.25
600 °C - 1 h	62.9	63.5	63.2	9.8	9.7	9.75	16	15.9	15.95
600 °C - 2 h	59.7	64.9	62.3	13.2	7.9	10.55	16.7	16.4	16.55
600 °C - 8 h	26.5	62	44.25	51.5	9.7	30.6	15.3	16.4	15.85

**Fonte:** O autor (2023).

Para facilitar a visualização, construiu-se gráficos com tais dados que podem ser visualizados nas Figuras 11-13, a seguir.

**Figura 11:** Porcentagem de Óxidos presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico.



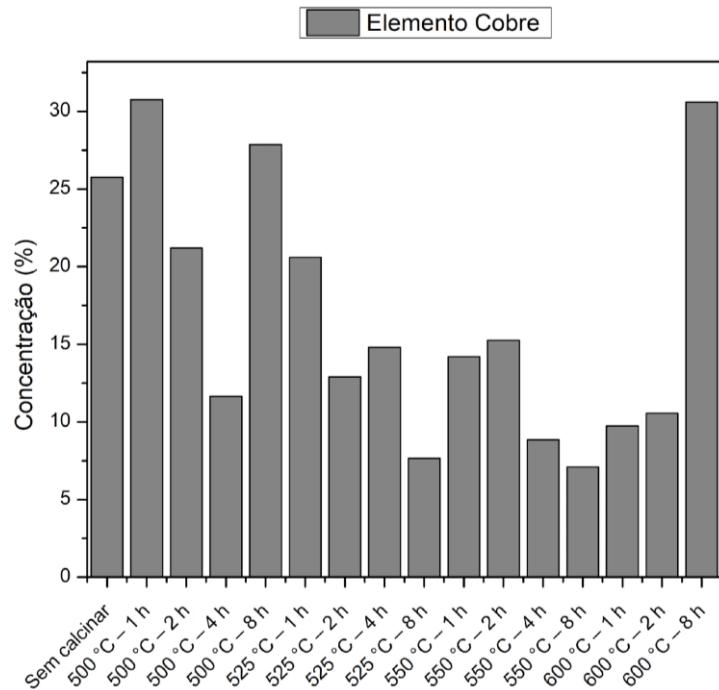
**Fonte:** O autor (2023).

Conforme observado na Figura 11, à 600 °C a quantidade de óxido produzida é a mais alta de todas as condições, mas a estrutura destas nanofolhas são frágeis. Ao observar a Figura n2-p2, elas cresceram e enrugaram/regrediram, sem aumentar significativamente a área de contato, além de ficarem suscetíveis a se desprenderem da superfície com facilidade. Visto que independente do tempo de calcinação, o resultado apresentado teve baixa ou nenhuma quantidade de nanofolhas, a rugosidade não foi aumentada.

Ao verificar a Figura 11, é confirmada a ausência de óxidos nas amostras não calcinadas, como foi exibido na Figura 10 (a1-a2). Como previsto, ao aquecer o substrato em altas temperaturas, houve a produção de ZnO e CuO. A concentração dos elementos encontrada em cada amostra varia de acordo com a distribuição do zinco e do cobre na fabricação do latão. Ademais, a quantidade de zinco ser muito maior em relação ao cobre se deve à competição ao calcinar, pelo ZnO ter ponto de fusão mais baixo e a pressão de vapor do zinco ser maior que do cobre nas mesmas condições, a formação de ZnO é mais favorecida que o CuO (ZHU *et al.*, 2006).

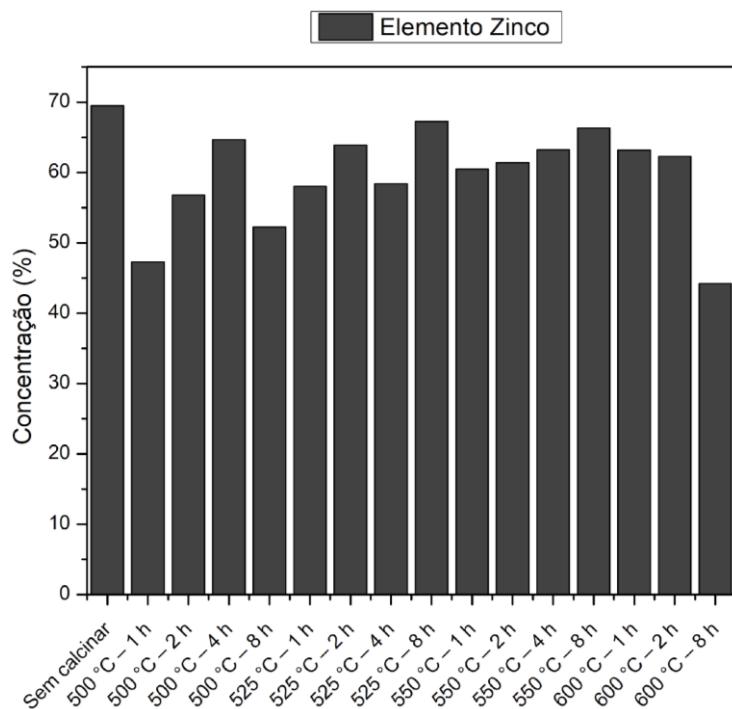
Analisa-se conjuntamente a presença de zinco e cobre na superfície do latão em diante, como consta na Figura 12 e 13 abaixo, para melhor apuração de dados.

**Figura 12:** Porcentagem de Cobre presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico.



**Fonte:** O autor (2023).

**Figura 13:** Porcentagem de Zinco presente na superfície do latão com e sem tratamento térmico.



**Fonte:** O autor (2023).

A Porcentagem de óxidos produzidos com menores valores foi obtida da condição 500 °C – 8 horas para ambas as amostras, apesar de na Figura 10 (e2), ter elevada quantidade de nanoflocos constituídos de ZnO-CuO recobrindo toda área. As menores concentrações de cobre adquiridas foram à 550 °C e 525 °C – 8 horas, nas quais também se têm os maiores índices de zinco.

Para as condições com temperatura de 500 °C, à medida que se aumentou o tempo de calcinação, percebeu-se crescimento dos nanoflocos na Figura 10 (b2-e2). Porém, pode-se ver nas Figura 13 que o crescimento referente ao zinco aumentou progressivamente até 4 horas de aquecimento, concomitantemente, na Figura 12 o valor de cobre regrediu até a calcinação de 4 horas e aumentou somente a partir das 8 horas. Em suma, significa que a produção de ZnO foi impedida pela presença do cobre no latão (ZHU *et al.*, 2006).

Ao verificar a Tabela 2 para as condições a 525 °C, notou-se que não há continuidade no crescimento de óxidos de zinco e de cobre. Apenas foi possível constatar na calcinação de 8 horas, o maior índice de concentração de zinco dentre as demais condições. Enquanto os valores de cobre são extremamente baixos, sendo o menor no tratamento à 525 °C – 8 horas.

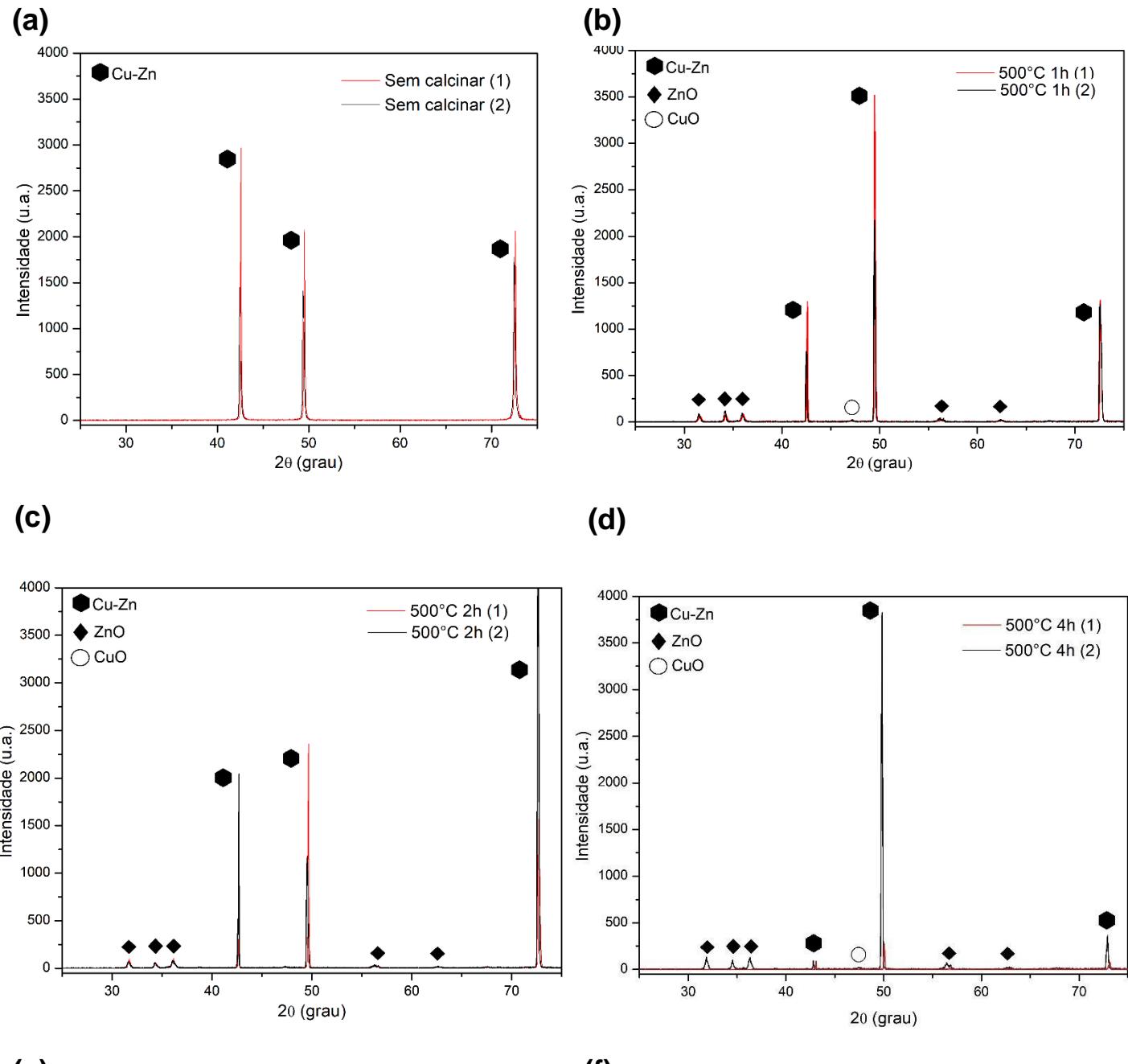
Nas condições a 550 °C, a superfície apresentou o melhor crescimento dos óxidos em 8 horas, onde há maior incidência dos óxidos de acordo com a Figura 11 e nanofolhas longas de acordo com a Figura 10 (m2).

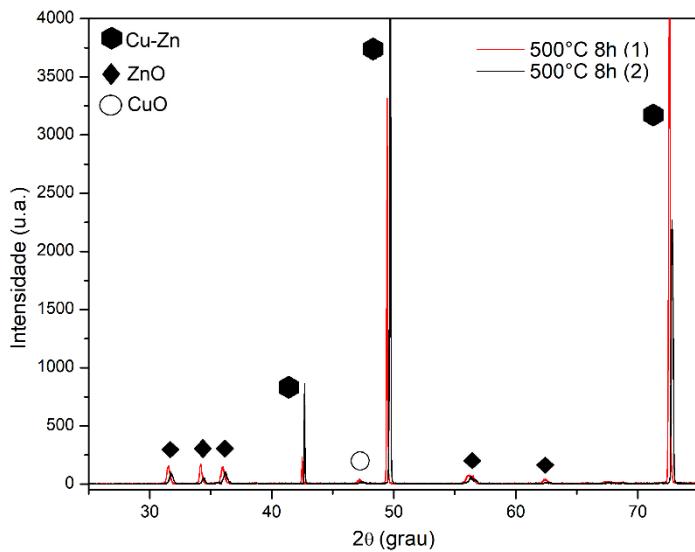
Por esse motivo, escolheram-se condições boas, médias e ruins na produção de nanoestruturas e sem a produção, respectivamente, para avaliar a influência da adesão do TiO<sub>2</sub>. Selecionaram-se os monólitos calcinados a 500 °C, 550 °C 600 °C por 8 horas e não-calcinados para recobrir e fazer o teste de aderência.

#### 4.1.2 Difratograma de raio-x (DRX)

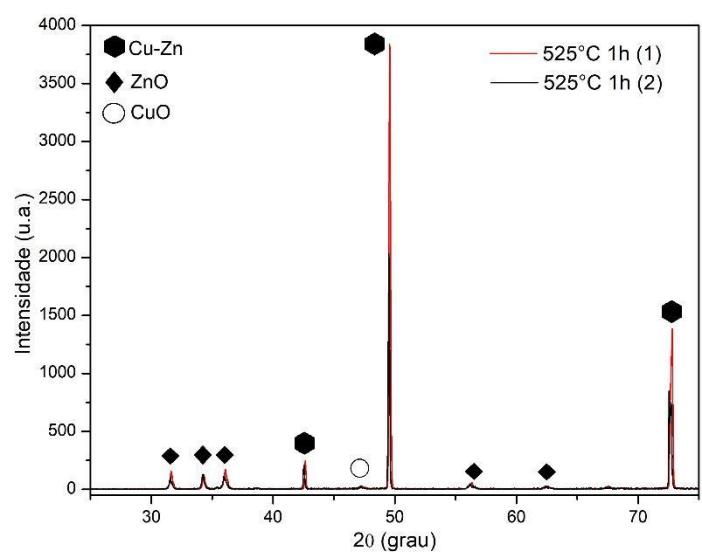
Foi utilizado neste estudo o Difratograma de raio-x (DRX) do latão a diferentes condições de tempo e temperatura responsáveis por determinar a estrutura cristalina dos elementos gerados nas oxidações. Os padrões de raio-x podem ser observados na Figura 14 a seguir, para as 16 condições realizadas e analisadas em duplícata.

**Figura 14** - Difratograma de raio-x do substrato latão calcinado a diferentes condições. (a) sem calcinação; (b) 500 °C – 1 h; (c) 500 °C – 2 h; (d) 500 °C – 4 h; (e) 500 °C – 8 h; (f) 525 °C – 1 h; (g) 525 °C – 2 h; (h) 525 °C – 4 h; (i) 525 °C – 8 h; (j) 550 °C – 1 h; (k) 550 °C – 2 h; (l) 550 °C – 4 h; (m) 550 °C – 8 h; (n) 600 °C – 1 h; (o) 600 °C – 2 h; (p) 600 °C – 8 h.

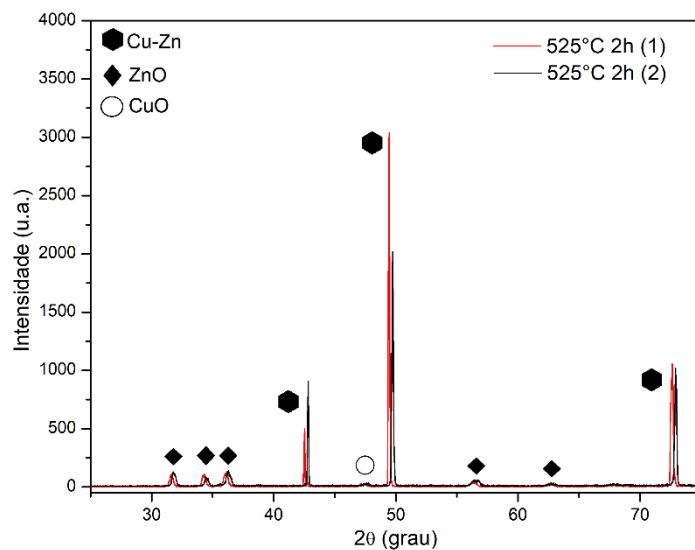




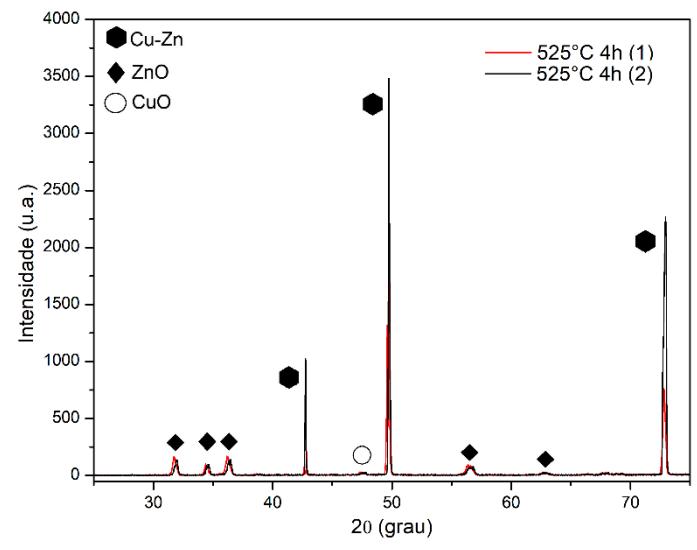
(g)



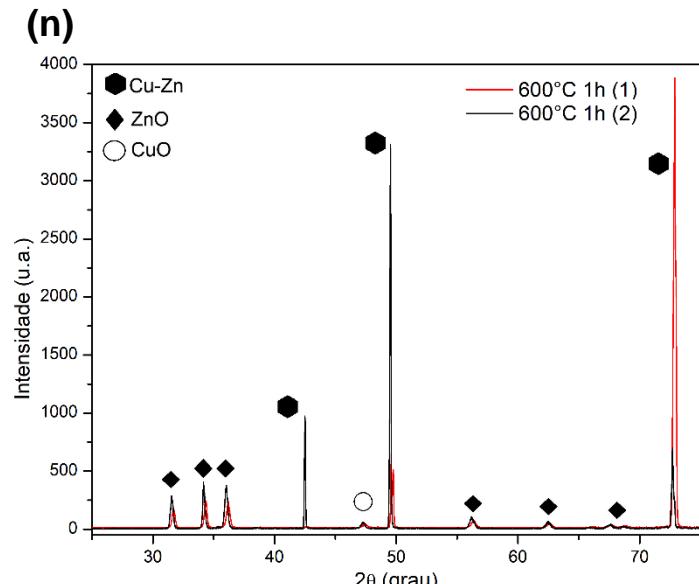
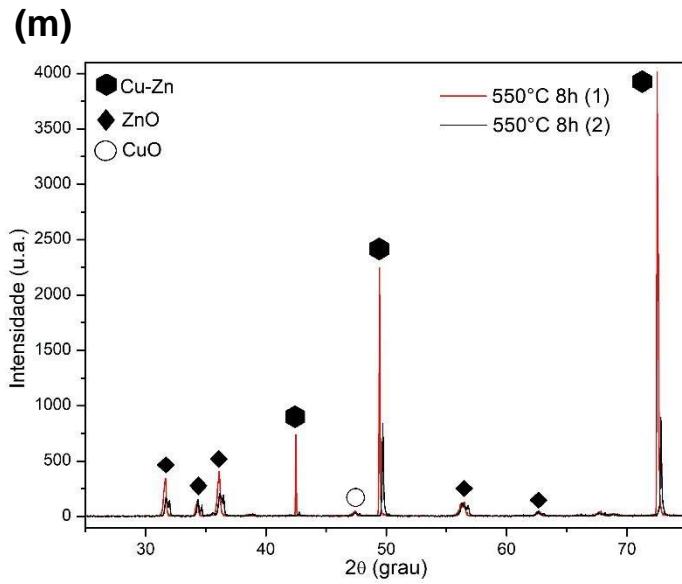
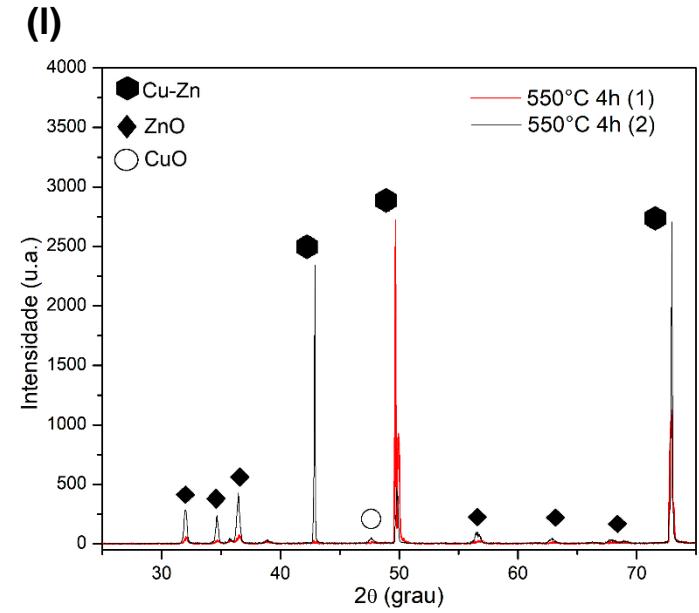
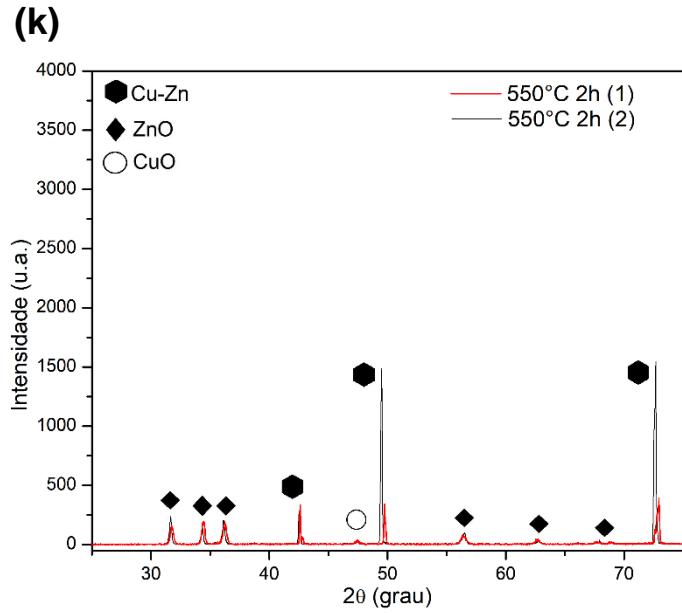
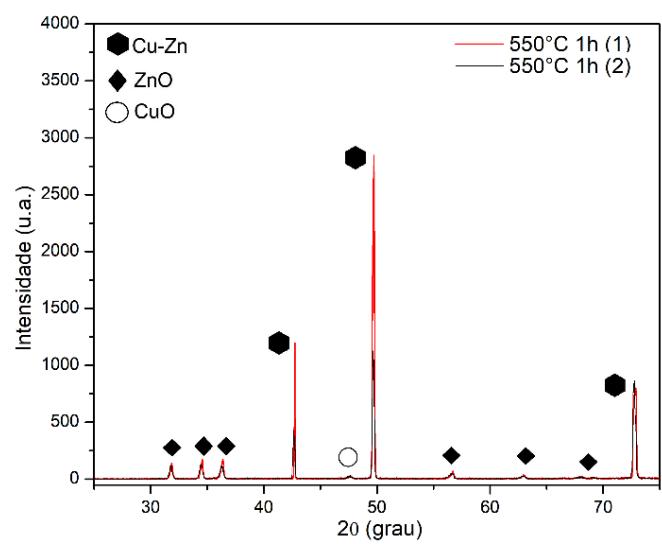
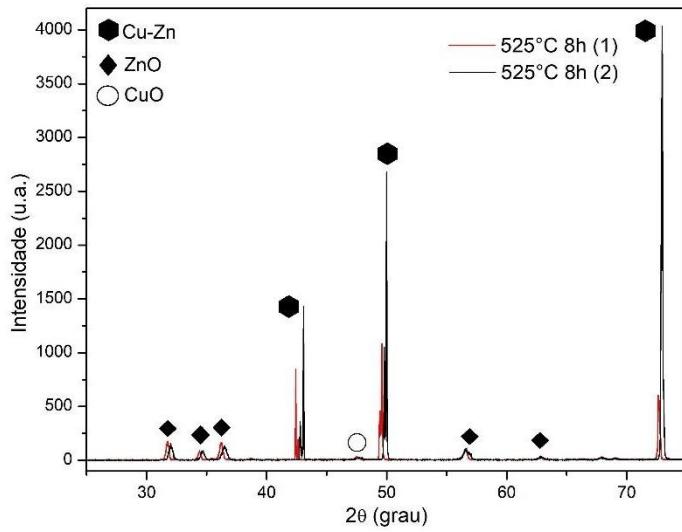
(h)

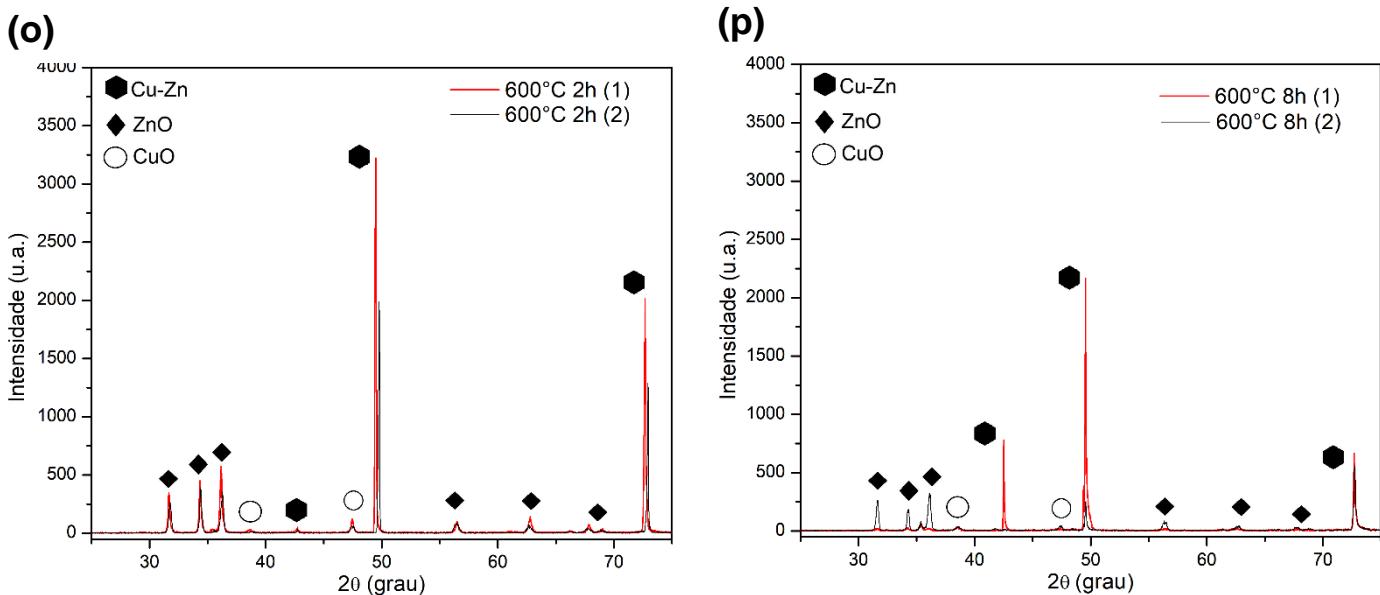


(i)



(j)





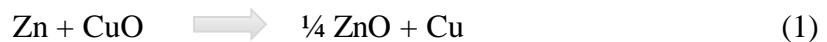
Fonte: O autor (2023).

Pode-se observar na Figura 14 (a) à temperatura ambiente, há apenas picos da liga Cu-Zn, com reflexões de Bragg nos ângulos de difração  $2\Theta = 42,58^\circ; 49,46^\circ; 72,59^\circ$ , comprovando a composição da liga comercial. Para as demais condições, os picos têm a mesma angulação diferindo suas intensidades, conforme a difração obtida no local da incidência do raio.

Os picos de ZnO começam a aparecer a  $500^\circ\text{C}$  com reflexões de Bragg nos ângulos de difração  $2\Theta = 31,51^\circ; 34,18^\circ; 35,5^\circ; 36,07^\circ; 56,13^\circ$  e  $62,38^\circ$ . Tais picos de difração estão de acordo com a ficha catalográfica de número 26170, consultada no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Ademais, há picos de difração não representados por tal na ficha catalográfica, mas são caracterizados como picos do nanopó de ZnO, com reflexões de Bragg nos ângulos de difração  $2\Theta = 68,13^\circ$  e  $69,18^\circ$ , verificado no cartão JPCDS: 36-1451. É possível verificar o crescimento das intensidades dos picos referentes ao óxido de zinco, nas Figuras 14 (k, l, m, o, p), das amostras submetidas a maiores temperaturas e por períodos mais longos. Apesar disso, todos os padrões observados têm a característica do cristal wurtzita hexagonal, ratificando o estudo de CHANG *et al.*, (2016); CHOU *et al.*, (2017).

Ademais, é verificado dois picos de CuO nesses padrões de DRX, identificado em todas as condições sob efeito da temperatura nos ângulos de difração  $2\Theta = 38,8^\circ$  e  $47,45^\circ$  consultado no cartão JCPDS-01-089-5899. A existência de poucos picos do óxido de cobre sugere baixa oxidação no processo de aquecimento. Isso é devido à nobreza do cobre ser mais alta comparada

ao zinco, desse modo, o óxido de cobre formado é reduzido a Cu facilmente, demonstrado pela Equação (1) abaixo.



Além disso, o ZnO é termodinamicamente mais estável que o CuO ao se tratar de oxidação (Yuan, 2013).

## 4.2 RECOBRIMENTO DE MONÓLITOS COM TiO<sub>2</sub>

Após formação das nanoestruturas de óxido de zinco, realizou-se o recobrimento dos monólitos com TiO<sub>2</sub> em três condições diferentes.

### 4.2.1 Efeito da massa na aderência do recobrimento

O recobrimento foi realizado em duplicata nas amostras calcinadas a 500 °C, 550 °C e 600 °C durante 8 horas, para adquirir 2 mg de suspensão por cada ponto da área superficial da estrutura, correspondendo a 0,3576 g. Os dados correspondentes aos ganhos de massa de óxido de titânio com PVA no sistema estruturado estão dispostos nas tabelas 3-6 a seguir. Durante a etapa de calcinação, o PVA é evaporado.

**Tabela 3** - Ganco de massa por recobrimento para a duplicata sem calcinação revestida com 2 mg.cm<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> com PVA

Número de Recobrimento	M1	M2	Desvio médio
	Ganco acumulado (mg)	Ganco acumulado (mg)	(mg)
1	16.3	18.7	1,2
2	28	36.2	4,1
3	53.1	44.9	4,1
4	61.4	65	1,8
5	77	82.6	2,8
6	100.1	106.4	3,15
7	168.5	173.1	2,3
8	212.8	246.5	16,85
9	264.3	273.9	4,8
10	343.4	380.4	18,5
11	436.1	489.7	26,8

**Fonte:** O autor (2023).

Observa-se na Tabela 3, que o ganho de massa no recobrimento com o monólito sem tratamento térmico é muito pequeno, em comparação às tabelas 4-6 adiante. Isso é devido à rugosidade gerada, vistas através do MEV, com porosidade adequada para que a aplicação do recobrimento por washcoating seja eficaz (AVILA, 2005). Pois, o tamanho das partículas em suspensão tem muita influência na sua adesão ao substrato, de acordo com o revestimento de monólito com diferentes óxidos, estudado por Agrafiotis *et al.*, (MEILLE, 2006).

**Tabela 4** - Ganho de massa por recobrimento para a duplicita calcinada a 500 °C revestida com 2 mg.cm<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> com PVA

Número de Recobrimento	M9	M10	Desvio médio (mg)
	Ganho acumulado (mg)	Ganho acumulado (mg)	
1	52.5	33.8	9,35
2	86.5	66.2	10,15
3	128.5	104.1	12,2
4	181.4	144.3	18,55
5	234.8	198.4	18,2
6	307.5	264	21,75
7	367.9	338.3	14,8
8	-	434.7	0
Pós-calcinação	305.8	367.1	30,65

**Fonte:** O autor (2023).

Diante das Tabelas 3 e 4, percebe-se que ao aumentar a rugosidade da superfície utilizando o tratamento térmico a 500 °C, observado na Figura 10 (e2), obteve-se o dobro da aderência da suspensão em 2 recobrimentos, enquanto os monólitos não calcinados necessitaram de 4 ou 5 destes, devido à ausência de rugosidade, conforme Figura 10 (a2). Isso confirma a teoria proposta de que o aumento da área superficial diante da rugosidade obtida na formação de óxidos de zinco favorece a aderência de suspensões.

**Tabela 5** – Ganho de massa por recobrimento para a duplicata calcinada a 550 °C revestida com 2 mg.cm<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> com PVA

Número de Recobrimento	M25		M26
	Ganho acumulado (mg)	Ganho acumulado (mg)	Desvio médio (mg)
1	28	37	4,5
2	64	77	6,5
3	101,2	118,3	8,55
4	147,8	167,9	10,05
5	207,2	232,1	12,45
6	270,8	289,4	9,3
7	347,1	358,5	5,7
8	448,1	438,9	4,6
Pós-calcinação	371,4	369,1	1,15

**Fonte:** O autor (2023).

Diante das Tabelas 4 e 5, o primeiro recobrimento de 500 °C aderiu mais massa em relação ao de 550 °C. Isso indica que a melhor conformação de nanofolhas para a aderência da fase ativa foi obtida a 500 °C. Visto que na Figura 11 (e1), a superfície apresenta baixo desprendimento e na Figura 11 (e2), as estruturas formadas são as mais longas e firmes. Ao realizar o teste de aderência, é esperado que pouca suspensão seja perdida nas amostras M9 e M10, tanto pela baixa presença de lascas na superfície com potencial para se desprender do monólito, quanto pela maior área superficial.

**Tabela 6** - Ganho de massa por recobrimento para a duplicata calcinada a 600 °C revestida com 2 mg.cm<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> com PVA

Número de Recobrimento	M33		M34
	Ganho acumulado (mg)	Ganho acumulado (mg)	Desvio médio (mg)
1	63,3	91,5	14,1
2	135,5	192,9	28,7
3	213,1	271,5	29,2

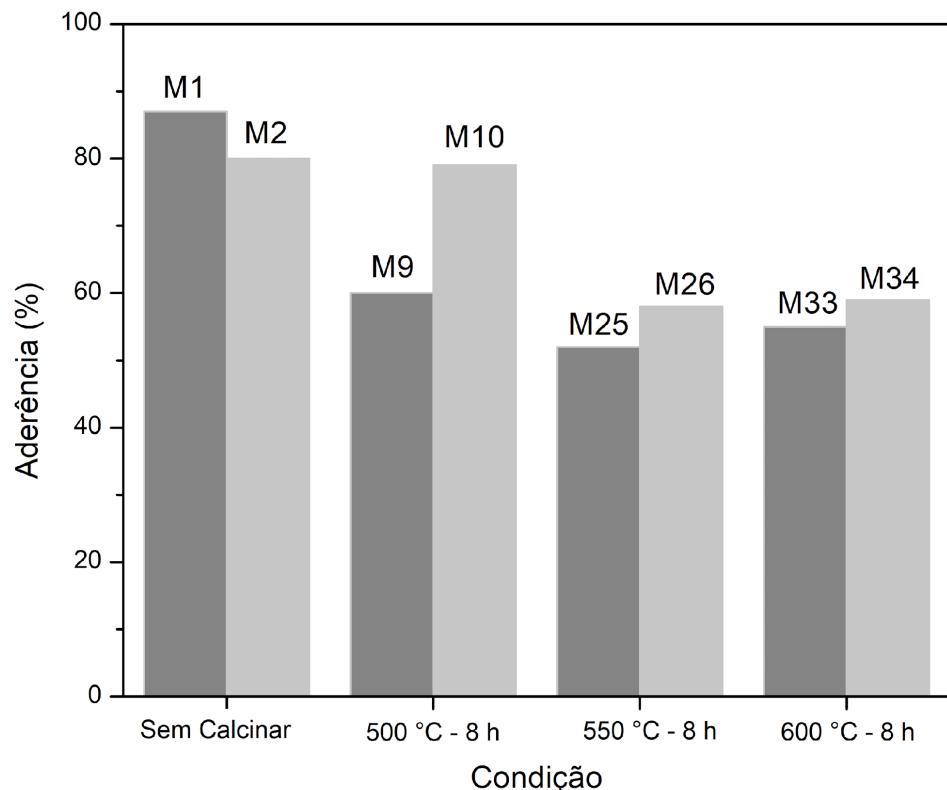
Número de Recobrimento	M33	M34	Desvio médio (mg)
	Ganho acumulado (mg)	Ganho acumulado (mg)	
4	298.7	376.6	38,95
5	428.1	509	40,45
Pós-calcinação	352.6	356.6	2

**Fonte:** O autor (2023).

Diante da Tabela 6, observa-se que a aderência no primeiro recobrimento foi superior às demais condições, o que não era esperado ao observar o MEV, devido à regressão das nanofolhas produzidas resultarem em baixa rugosidade. Ademais, a quantidade de recobrimento necessária para atingir a massa de dióxido de titânio foi muito inferior em relação às melhores condições de produção de nanoestruturas de ZnO.

Após esse procedimento, realizaram-se os testes de aderência. A Figura 15, a seguir, apresenta a porcentagem da massa de dióxido de titânio aderida ao substrato do monólito nas quatro condições escolhidas e a Figura 16 apresenta os monólitos após o teste de aderência.

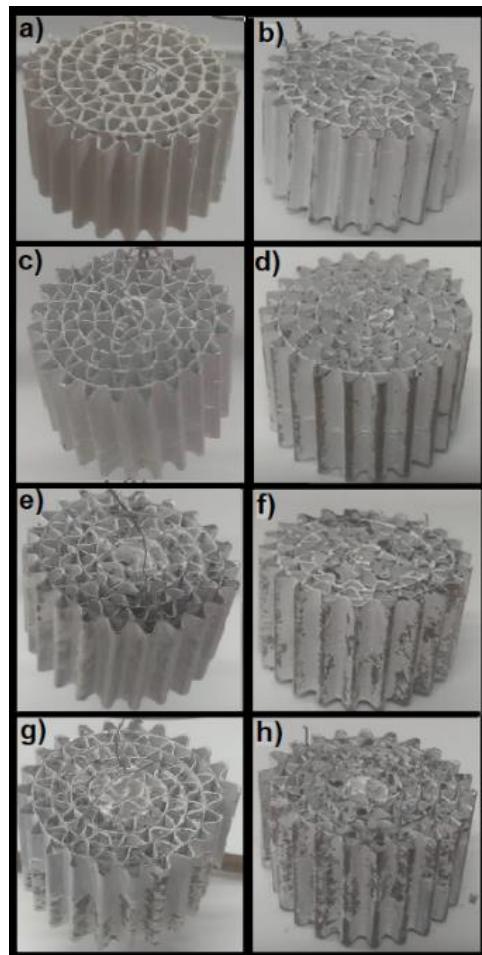
**Figura 15** - Efeito das condições de calcinação sobre a aderência do TiO<sub>2</sub> aos monólitos (Mi).



**Fonte:** O autor (2023).

De acordo com Yuan e colaboradores (2013), era esperado que a melhor condição de aderência da suspensão no substrato seria a 500 °C, devido à maiores formações das nanoestruturas de ZnO permitirem maior rugosidade, teoricamente. Contudo, observa-se na Figura 15, que a maior aderência obtida foi pelo monólito preparado sem tratamento térmico M1, com 87% de eficiência. Em seguida, as melhores obtenções de resultados correspondem aos monólitos M2 e M10, com valor de 80% em ambos. Configurando que a capacidade adsorvente do monólito sem preparo térmico é equivalente à adsorção do micro reator preparado a 500 °C por 8 horas. Outra conclusão possível é que a elevada formação de nanoestruturas tenha construído regiões estreitas e compactas impossibilitando o encaixe de partículas adsorventes maiores nessas pequenas porosidades. Para corroborar com a primeira hipótese, tem-se a Figura 16 a seguir.

**Figura 16** - Fotografias dos monólitos antes e após teste de aderência. a) M1 sem calcinar antes do teste, b) M1 sem calcinar após o teste, c) M9 calcinado a 500 °C – 8 h antes do teste, d) M9 calcinado a 500 °C – 8 h após o teste, e) M25 calcinado a 550 °C – 8 h antes do teste, f) M25 calcinado a 550 °C – 8 h depois do teste, g) M33 calcinado a 600 °C – 8 h antes do teste e M33 calcinado a 600 °C – 8 h depois do teste.



**Fonte:** O autor (2023).

Na Figura 16 (a, b, c), percebe-se que a maior uniformidade do recobrimento no micro reator pertence aos monólitos não calcinados e a apenas um calcinado a 500 °C durante 8 horas. Enquanto os demais apresentam desgaste crescente de acordo com a temperatura, indicando perda de massa da suspensão.

A aderência média do adsorvente recoberto nos sistemas estruturados não calcinados M1 e M2 referente a tabela 2, indica que o aumento da rugosidade pela formação de ZnO-CuO tem influência na captação e fixação do adsorvente no micro reator. Visto que esta aderência é a menor dentre as quatro condições, por necessitar de 10 recobrimentos para atingir a massa necessária de TiO<sub>2</sub>. Ademais, a superfície do substrato é a menos rugosa, de acordo com o MEV – Figura 10 (a2, e2, m2, p2), a única condição em que a presença de óxidos é nula, conforme Figura 11, e, dentre as amostras selecionadas para estudo mais aprofundado, a única condição em que não há fragilidade representada pelas cascas que podem facilitar o desprendimento do adsorvato com o adsorvente durante teste de aderência.

Além disso, a capacidade de reter adsorvente foi maior pelos monólitos M33 e M34, de acordo com a Tabela 5, apesar da conformação das nanoestruturas apresentarem pouca área superficial, observado na Figura 10 (p1-p2). Pode-se considerar que a quantidade obtida na formação de óxidos nestas amostras, vista na Figura 11, tenha favorecido a captação de TiO<sub>2</sub>. Apesar disso, após o teste de aderência submetido às amostras, houve grande perda de massa, provavelmente devido às cascas produzidas durante a calcinação, que se desprenderam do micro reator.

Ademais, era esperado que a melhor conformação fosse obtida pelos monólitos M9 e M10, já que eles tiveram a melhor produção de nanoestrutura, observado na Figura 10 (e1-e2), logo maior área superficial fornece maior capacidade adsorptiva. Todavia, nas mesmas figuras, cascas estão presentes e podem ter ocasionado menor eficiência de aderência. As amostras também apresentaram boa adsorção de acordo a Tabela 3, ao dobrar a aderência da suspensão em metade dos recobrimentos realizados com as amostras M1-M2 e, foi a segunda condição com melhor aderência, conforme Figura 15.

Devido a isso, há três explicações possíveis: a compatibilidade química entre a camada de óxido formada e o substrato sólido, que pode aumentar a aderência do recobrimento (AVILA *et al.*, 2005) e, como foi comentado anteriormente, a adesão ser dependente do tamanho da partícula em suspensão. Assim, o método de produção da fase ativa, pode ter gerado um pó de grandes aglomerados e reduziu a eficiência da adesão (AGRAFIOTIS *et al.*, 1999). Além disso,

persiste a hipótese de que ao produzir as nanoestruturas, eleve-se a área superficial, mas também se eleva o risco do desprendimento de lascas da superfície do micro reator.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho estudou a aderência de  $\text{TiO}_2$  sobre o substrato latão calcinados a diferentes condições de tempo e temperatura afim de encontrar a melhor formação da camada adsorvente. Realizou-se análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) para verificar a estrutura superficial das amostras após o tratamento térmico. A técnica mostrou as diferentes conformações de nanoestruturas de  $\text{ZnO}$  desenvolvidas durante a calcinação. Também se verificou a composição do material através do Difratograma de Raio-x (DRX). A técnica mostrou a presença dos elementos químicos identificados ao difratarem o feixe de elétrons incidido sobre a amostra. Era esperado que as amostras preparadas na condição a 500 °C por 8 horas obtivesse a maior aderência. Porém, este estudo mostrou que o percentual mais alto de adesão foi obtido das amostras sem calcinação e a condição 500 °C – 8 horas obteve a segunda melhor aderência. Esse resultado pode ser explicado pelo tamanho das partículas da suspensão, por terem dimensões maiores que os poros presentes nas nanoestruturas desenvolvidas na superfície. Outra opção é devido à formação de ligações químicas entre o substrato e a suspensão terem sido maiores do que o esperado. Pode-se considerar também que a produção de nanoestruturas tenha facilitado o desprendimento de lascas de  $\text{ZnO}$ , reduzindo a eficiência do processo. O estudo permitiu ampliar a visão quanto à hipótese precursora do mesmo, verificando que é necessário avaliar outras variáveis. Por exemplo, o modo preparo de suspensões para formação de menores moléculas de adsorvente e condições que não foram selecionadas durante este trabalho. A aplicação do estudo para o tratamento de efluentes precisa ser aprofundada, para encontrar o meio mais eficiente do sistema estruturado atuar como adsorvente. Visto que o uso de dióxido de titânio apresenta elevada eficiência na remoção de componentes e a estrutura de suporte oferece possibilidade de tratamento de grandes quantidades de efluentes com baixa perda de carga, o sistema é funcional.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA L.C., Echave, F.J., Sanz O., Centeno M.A., Arzamendi G., Gandía L.M., Sousa-Aguiar E.F., Odriozola J.A., Montes, M.. **Fischer-Tropsch synthesis in microchannels**, ISSN: 13858947, 2011.

ALMEIDA L.C., Echave, F.J., Sanz O., Centeno M.A., Odriozola J.A., Montes, M.. **Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors**, ISSN: 01672991, 2010.

ALPHENZ, 2023. Tipos de tecnologias e processos de adsorção para tratamento de água. Disponível em: <<https://www.alphenz.com.br/noticias/tipos-de-tecnologias-e-processos-de-adsorcao-para-tratamento-de-agua/>>. Acesso em: 26 mai. 2023.

AGRAFIOTIS C., TSETSEKOU A. The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 951-960, 2000 (a).

AGRAFIOTIS C., TSETSEKOU A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.815-824, 2000 (b).

AGRAFIOTIS C., TSETSEKOU A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part II: Zirconia, titania washcoats - multilayered structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.825-834, 2000 (c).

ASM HANDBOOK. **Heat treating**. Ohio: ASM International, 2012. v.4. 2173p.

AVILA P., MONTES M, MIRÓ E. E. Monolithic reactors for environmental applications A review on preparation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v.109, p.11-36, 2005.

BAZRAFSHAN, E.; AL-MUSAWI, T.J.; SILVA, M.F.; PANAHİ, A.H.; HAVANGI, M.; MOSTAFAPUR, F.K. Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 643-653, 2019.

BIOPDI, 2023. Encruamento: O efeito da deformação plástica nos materiais metálicos. Disponível em: <<https://biopdi.com.br/artigos/encruamento/>>. Acesso em: 01 de jun 2023

BOURAIE, M.; DIN, W.S. Biodegradation of Reactive Black 5 by Aeromonas hydrophila strain isolated from dye-contaminated textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 26, p.209-216, 2016.

BRITO, C. C. **Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP. 2012.

CALLISTER JUNIOR, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CÁMARA, R.M., PORTELA, R., GUTIÉRREZ-MARTÍN, F., SÁNCHEZ, B. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared by surfactant-mediated sol-gel methods over commercial polymer substrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 535-543, 2016.

CASH, T. F., WILLIAMS, J. L., ZINL, U. H., Ceramic Catalyst Supports and Particulate Filters for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment. **Society of Automotive Engineers, Inc**, 2018.

CHANG, C.J., CHAO, P.Y., LIN, K.S. Flower-like BiOBr decorated stainless steel wiremesh as immobilized photocatalysts for photocatalytic degradation applications. **Applied Surface Science**, v. 494, p. 492-500, 2019.

CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K.; GUO, J.Y.; CHEN, C.M. One-step and single source synthesis of Cu-doped ZnO nanowires on flexible brass foil for highly efficient field emission and photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 242-251, 2016.

CHOU, C.M.; CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K. Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 18-25, 2017.

**COGO, M. C. Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul.** Trabalho de Conclusão de Curso. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2011.

**COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns.** 4 ed. São Paulo: Blücher, 2008. 672p.

**COSTA, L. R. C. Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2019.

DUBRONZE, 2018. Quais as principais características do latão em relação a outros metais. Disponível em: <<http://dubronze.com.br/789-2/>>. Acesso em: 12 de jan. 2023.

**FELTRIN, C. W.** 82 f. 2010. **Síntese e propriedades do ZnO: Correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS: UFRS. 2010.

**GIANI, L.; CRISTIANI, C.; GROPPi, G.; TRONCONI, E.** Washcoating method for Pd/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.62, p.121-131, 2006.

**JIA, L.; SHEN, M.; WANG, J.** Preparation and characterization of dip-coated  $\gamma$ -alumina based ceramic materials on FeCrAl foils. **Surface and Coating Technology**, v.201, p.7159-7165, 2007.

**KADAM, A. N.; KIM, T. G.; SHIN, D. S.; GARADKAR, K. M.; PARK, J.** Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity. **Journal of alloys and compounds**. v.710, p.102-113, 2017.

KANG, S.; CHOI, J-H.; PARK, J-G.; BAEK, K. Pellet adsorbent derived from molasses and dewatered alum sludge for arsenic removal. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v.33, p. 31-36, 2019.

KHOUYA, A.A.; MARTINEZ, M.L.M.; BERTANI, P.; ROMERO, T.; FAVIER, D.; ROLAND, T.; GUIDAL, V.; BELLIERE-BACA, V.; EDOUARD, D.; JIERRY, L.; RITLENG, V. Coating of polydopamine on polyurethane open cell foams to design soft structured supports for molecular catalysts. **Chemical Communications**, v. 55, n. 79, p. 11960–11963, 2019.

LIMA, C. R. C., SOUZA, N. F. C. de, CAMARGO, F. Estudo das características de revestimento poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. **Soldag. Insp. São Paulo**, v. 17, n. 4, p. 369-375, 2012.

MACDONALD, A. H. Copper oxides get charged up. **Nature**. v.414, n.6862, p.409-410, 2001.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v.315, p.1-17, 2006.

MENDONÇA, V. M. **Estudo do comportamento mecânico do latão Cu-Zn 34 sob diferentes rotas de processamento mecânico**. Trabalho de Conclusão de Curso. Belo Horizonte, MG: CEFET-MG. 2015.

MOREIRA, P. C. R. **Desenvolvimento de ligas de latão de baixo teor de chumbo**. 77f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, PT, 2010.

MOREIRA, L. D. **Síntese e aplicação de filmes de TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como revestimento anticorrosivo para o aço-carbono 1020 em meio de cloreto**. Tese de Dissertação, UFRJ, 2017

MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; MURRI, M.L.; MASCOLO, G. A new supported TiO<sub>2</sub> film

deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103-111, 2017.

ONG, C.B.; NG, L.Y.; MOHAMMAD, A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018.

PHIWDANG, K.; SUPHANKIJ, S; MEKPRASART, W; PECHARAPA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, v. 34, p. 740- 745, jan. 2013.

RANGEL, WELLINGTON M. **Síntese de nanopartícula de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação**. Dissertação de mestrado. Florianópolis, SC: UFSC, 2014.

REDAÇÃO, 2018. Poluição mata 50 mil pessoas no Brasil a cada ano, alerta OMS. Disponível em: <<https://veja.abril.com.br/saude/poluicao-mata-50-mil-pessoas-no-brasil-a-cada-ano-alerta-oms>>. Acesso em: 20 de out. 2022.

RIBEIRO, L.N., FONSECA, A.C.S., SILVA, E.F.M., OLIVEIRA, E.D.C., RIBEIRO, A.T.S., MARANHÃO, L.C.A., PACHECO, J.G.A., MACHADO, G., ALMEIDA, L.C. Residue based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineer Process**, v. 147, p.107792, 2020.

ROMÁN, J. M. R. **Materiales Metálicos Volúmen II: Aleaciones ligeras y no férreas**. Madri: Fundación Gomez Pardo, 2010.

SANZ, O.; ALMEIDA, L. C.; ZAMARO, J. M.; ULLA, M. A.; MIRÓ, E. E.; MONTES, M. Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p.166-175, 2008.

SANZ, O.; ECHAVE, F.J.; SÁNCHEZ, M.; MONZÓN, A.; MONTES, M. Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 1, p. 125–132, 2008.

SILVA, E. F. M. **Aplicação de um fotorreator estruturado de malhas de latão para degradação do corante têxtil Reactive Black 5**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE. 2021.

SUÁREZ, S.; YATES, M.; AVILLA, P.; BLANCO, J. New TiO<sub>2</sub> monolithic supports based on the improvement of the porosity. **Catalysis Today**, v.105, p.499-506, 2005.

SUN, H.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H.; ZHAO, Y. Preparation of well-adhered g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition. **Applied Surface Science**, v. 253, p.3303-3310, 2007.

VALE, A. R. M. **Tratamento térmico**, 130p. Belém: IFPA; Santa Maria: UFSM, 2011.

WU, MK; ASHBURN, JR; TORNG, CJ. SUPERCONDUCTIVITY AT 93-K IN A NEW MIXED-PHASE Y-BA-CU-O COMPOUND SYSTEM AT AMBIENT PRESSURE. **Physical review letters**, v. 58, n.9, p. 908-910, 1987.

YUAN, L.; WANG, C.; RONGSHENG, C.; WANG, Y.; ZHOU, G. Spontaneous ZnO nanowire formation during oxidation of Cu-Zn alloy. **Journal of Applied Physics**, p. 114, 2013.

ZHU, Y.; SOW, C-H.; YU, T.; ZHAO, Q.; SHEN, Z.; YU, D.; THONG, J. T-L. Co-síntese de nanoestruturas de ZnO-CuO por aquecimento direto latão no ar. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 2415-2422, 2006.