

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Jucilene Feltrin

**ESTABILIZAÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS DA FASE
ANATASE COM PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS
DE SiO₂**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza.

Coorientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Junior.

Florianópolis
2012

Feltrin, Jucilene

Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂ [dissertação] / Jucilene Feltrin ; orientador, Dachamir Hotza ; co-orientador, Agenor De Noni Junior. - Florianópolis, SC, 2012.

109 p. ; 21 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Fotocatálise. 3. Titânia. 4. SiO₂. 5. Estabilidade. I. Hotza, Dachamir. II. De Noni Junior, Agenor. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Jucilene Feltrin

**ESTABILIZAÇÃO A ELEVADAS TEMPERATURAS DA FASE
ANATASE COM PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS
DE SiO₂**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais.

Florianópolis (SC), 05 de dezembro de 2012.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Bruno Szpoganicz, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Orientador

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Agenor de Noni Junior, Dr.
Coorientador

Prof. Janaína Accordi Junkes, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

A Deus nosso criador.

Aos meus pais, Zulma e Zulino, a minha irmã Jucelma e meu sobrinho Felipe pelo encorajamento.

A meu namorado Irony de Nez, por todo seu amor, carinho e compreensão nos momentos difíceis.

A minha filha Yasmin pela compreensão. Sem vocês não teria conseguido!

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Agenor de Noni Jr, coorientador, por toda a ajuda, pela coragem, competência e conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Dachamir Hotza, orientador, pela confiança e conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. João Labrincha pela força, prontidão e conhecimentos transmitidos.

Ao secretário Rogério dos Campos pela compreensão e apoio.

Ao Instituto Maximiliano Gaidzinski, pela infra-estrutura laboratorial. A Universidade do Extremo Sul de Catarinense – UNESC, pela disponibilidade de realizações de ensaios desta dissertação.

Ao Serviço de Aprendizagem Industrial - SENAI, em nome da professora Ms. Rosaura Piccoli, pela infra-estrutura laboratorial e pela disponibilidade de realizações de ensaios complementares desta dissertação.

A Evonik – Degussa Co, pelo fornecimento de matérias-primas utilizadas neste estudo.

A Eliane Revestimentos Cerâmicos pela infra-estrutura laboratorial e pelo fornecimento de algumas matérias-primas utilizadas neste estudo.

A empresa Magnesita pelo fornecimento de matéria-prima utilizada neste estudo.

A Cristal Global em nome de Carlos Piegarllini pelas informações transmitidas.

Aos professores do departamento técnico do Instituto Maximiliano Gaidzinski, Maycon Cargnin, Reginaldo Tassi, Claudio Modesto, Vilmar Bristot e Sandra Mondardo pela amizade, longas conversas e descontrações.

As novas amigas que adquiri ao longo desta caminhada, Uaçai e Sabrina, por todo apoio e amizade.

A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de estudos.

Enfim, a todos que contribuíram nesta jornada.

Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar autor da própria história.

É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.

É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos. É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um “não”. É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.

(Augusto Cury, 2003)

RESUMO

Este estudo descreve rotas desenvolvidas para obter a estabilidade da fase anatase em temperaturas acima de 900°C, através da mistura via seco de titânia e estabilizantes (quartzo e sílica amorfa), prensagem e tratamento térmico em condições industriais típicas da cerâmica de revestimento. A avaliação das fases obtidas após tratamento térmico foi realizada por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura. Em termos de processamento, as composições que revelaram maior estabilidade da fase anatase foram aquelas em que se utilizou uma titânia com maior tamanho de partícula e com dopante quartzo. Após a avaliação dos resultados foram estudados os possíveis mecanismos de formação da fase anatase e como estes foram afetados pela adição dos dopantes. Por fim, propõe-se uma rota para a estabilização da fase anatase a partir das características da titânia, dopantes e tratamento térmico. A obtenção da fase anatase em revestimentos cerâmicos é promissora e está sendo amplamente estudada por diversos pesquisadores devido à propriedade fotocatalítica deste material, capaz de degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos tóxicos em substâncias menos inofensivas.

Palavras-chave: Titânia, TiO₂, anatase, SiO₂, quartzo, sílica amorfa.

ABSTRACT

This study describes routes developed to obtain the anatase phase stability at temperatures above 900°C, by blending via dried and titania stabilizers (quartz and amorphous silica), pressing and heat treatment in typical industry conditions of ceramic coating. The evaluation of the phase obtained after heat treatment was carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. In terms of processing, the compositions that showed increased stability of anatase, were those which used a titania with higher particle size and with dopant quartz. After the evaluation of the results, we studied the possible mechanisms formation of the anatase phase and how they were affected by the addition of dopants. Finally, a route is proposed for stabilizing the anatase phase from the characteristics of titania, doping and thermal treatment. The anatase phase coatings are being extensively studied by many researchers due to photocatalytic property of the material, capable of degrading a variety of toxic organic pollutants into less harmless substances.

Keywords: Titania, TiO₂, anatase, SiO₂, quartz, amorphous silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo Sulfato	26
Figura 2 - Processo Cloreto	27
Figura 3 - Obtenção de titânia em laboratório a partir do precursor (Ti- <i>i</i> -pr, Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄).....	28
Figura 4 - Arranjo Molecular do TiO ₂ , átomo de.....	31
Figura 5 - (a) Lóbulos do orbital d e divisão em eg e t _{2g} . (b) Diagrama de nível de energia do TiO ₂	31
Figura 6 - Estruturas das bandas de valência e de condução do TiO ₂ ...	33
Figura 7 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita.....	34
Figura 8 - Espectro eletromagnético.	37
Figura 9 - Formação das lacunas positivas e dos elétrons de condução após incidência da luz solar.	40
Figura 10 - Mecanismo de Oxidação.	40
Figura 11 - Mecanismo de redução	41
Figura 12 - Posições de banda de vários semicondutores em contacto com a solução aquosa a pH 1 e suas energias de banda proibida. A escala de energia é indicada em elétron-volts usando o eletrodo de hidrogênio normal (NHE).	43
Figura 13 - Relação de dopantes que inibem a transformação da fase A→R.....	46
Figura 14 - Relação de dopantes que inibem a transformação da fase A→R.....	47
Figura 15 - Difractogramas dos pós tratados de titânia em diferentes temperaturas por 1 h.....	59
Figura 16 - (a) Energia de Gibbs de anatase e rutilo versus a temperatura.(b) Energia de Gibbs versus pressão (temperatura ambiente)	60
Figura 17 - Diagrama de fase para o sistema Ti-TiO ₂	62
Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento experimental.....	69
Figura 19 - Curva de queima típica de Monoporosa, ciclo de 50 min. .	72
Figura 20 - Difractograma da titânia Kronos 1001.	73
Figura 21 - Difractograma da titânia P25.....	74
Figura 22 - Difractograma da Silica amorfa.....	75
Figura 23 - Difractograma do Quartzo.....	76
Figura 24 - Distribuição tamanho de partículas das titânias e dopantes	78

Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV dos pós da titânia: (a) Kronos 1001 e (b) P25.....	82
Figura 26 - Difratoogramas da Titânia P25 estabilizada com 33% de sílica amorfa (S20) e tratada em diferentes temperaturas.	83
Figura 27 - Difratoogramas da titânia Kronos tratada em diferentes temperaturas.....	84
Figura 28 - Difratoogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S20 e tratada em diferentes temperaturas	85
Figura 29 - Difratoogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S20 e S120.....	87
Figura 30 - Difratoogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S120 e tratada termicamente a 1100°C, 1150°C e 1200°C.	88
Figura 31 - Difratoogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de Qr e tratada em diferentes temperaturas	89
Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos: (a) 25°C e (b) 1100oC.....	91
Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos: (a) 25°C e (b) 1100oC.....	92
Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com sílica amorfa: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150 °C.	93
Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com sílica amorfa: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150 °C.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de síntese da titânia e sua respectiva área superficial.....	29
Tabela 2 - Propriedades físicas do rutilo, anatase e da brookita.....	35
Tabela 3 - Relação de íons dopantes e fases presentes.....	48
Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase	53
Tabela 5 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase.	54
Tabela 6 - Relação de referências e principais técnicas utilizadas para caracterização dos materiais obtidos.....	67
Tabela 7 - Formulações dos pós (% em massa)	71
Tabela 8 - Área superficial específica das titânias	76
Tabela 9 - Diâmetros médios das titânias e dos dopantes	77
Tabela 10 - Composição das titânias e dos dopantes via FRX (% massa)	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
1.1 OBJETIVO GERAL.....	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 SÍNTESE E PROCESSO PRODUTIVO	25
2.2 ESTRUTURA QUÍMICA.....	30
2.3 ESTRUTURA CRISTALINA	34
2.4 ATIVAÇÃO FOTOCATALÍTICA	36
2.5 ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DA FASE ANATASE	44
2.6 A INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO.....	51
2.7 TRATAMENTO TÉRMICO	58
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	64
2.8.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	64
2.8.2 Difração de raios X (DRX)	64
2.8.3 Distribuição de tamanhos de partículas (DTP).....	65
2.8.4 Análise química via espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX).....	65
2.8.5 Área superficial específica (ASE).....	66
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	69
3.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE TITÂNIA	70
3.2 SELEÇÃO DOS ESTABILIZANTES E MOAGEM	70
3.3 FORMULAÇÃO DOS PÓS E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	71
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO	71
3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	72

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	73
4.1.1 Difração de raios X (DRX)	73
4.1.2 Área superficial específica (ASE)	76
4.1.3 Distribuição do tamanho das partículas (DTP).....	77
4.1.4 Análise química	80
4.1.5 Microscopia eletrônica por varredura	81
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DOS PÓS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	83
4.2.1 Difração de raio X da titânia P25 estabilizada com sílica amorfa (S20)	83
4.2.2 Difração de raio X da titânia Kronos	84
4.2.3 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com sílica amorfa (S20)	85
4.2.4 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com sílica amorfa (S120)	86
4.2.5 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com quartzo (Q)	89
4.2.6 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) das misturas dos pós após tratamento térmico.	90
5 CONCLUSÃO	99
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
7 REFERÊNCIAS.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

A→R	Transformação da fase anatase para rutilo
AFM	Microscopia de força atômica
ASE	Área superficial específica
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c	Velocidade da luz
DRX	Difracção de raios X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
eV	Eletron-volts
h	Constante de Planck
h^+	Lacunas positivas
KQ	Mistura de kronos com quartzo
Kr	Kronos
Kronos 1001	Titânia Kronos 1001 da Evonik
KS120	Mistura de kronos com sílica amorfa moída 120 minutos
KS20	Mistura de kronos com sílica amorfa moída 20 minutos
KZn	Mistura de kronos com óxido de zinco
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nm	Nanômetro

P	Titânia P25
P25	Titânia P-25 da Evonik
POA	Processos oxidativos avançados
Q	Quartzo
TiO ₂	Dióxido de titânio, titânia
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raios X
λ	Comprimento de onda
μm	Mícron

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O dióxido de titânio também conhecido como titânia (TiO_2) [1] é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos, sendo sua produção mundial em torno de 4,5 milhões de ton/ano. Os principais usos estão nas tintas e revestimentos, seguido de plásticos, papéis e tintas de impressão. Há também uma ampla gama de utilizações menores, porém importantes como produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos [2]. A titânia sob a forma alotrópica do rutilo é mais comercialmente utilizada ao anatase.

O alto índice de refração dos cristais de rutilo, que leva ao seu maior poder opacificante e superior estabilidade exterior, é a principal razão para seu uso preferencial em relação ao anatase. O anatase é usado apenas em algumas aplicações específicas, em que é selecionado pela sua tonalidade azulada, sua habilidade de agir como branqueador óptico ou sua baixa abrasividade [3].

Por essas e outras razões, o dióxido de titânio é considerado de importância estratégica e está sendo exaustivamente estudado, ele é considerado um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação, à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos perigosos e também como um composto atraente para conversão de energia solar [4]. A ação fotocatalítica do dióxido de titânio pode ser aplicada em diversos campos como decomposição de aldeídos, poluentes orgânicos, resíduos oleosos (efeito super hidrofílico) e esterilização de algumas bactérias e vírus [5-7].

As literaturas disponíveis revelam uma quantidade significativa de pesquisas com titânia em sua fase mais fotocatalítica: a anatase, embora para aplicações em revestimentos cerâmicos a maioria dos trabalhos limitam-se apenas a temperaturas baixas (inferiores a 700°C) [8,9]. Normalmente, anatase é transformado irreversivelmente em rutilo na faixa de temperatura de 600°C a 700°C . Essa transição de fase dificulta a aplicação direta de anatase em processos cerâmicos, pelo fato de que estes processos normalmente requerem temperaturas acima de 800°C .

Porém a temperatura e a cinética de transformação de anatase para rutilo ($A \rightarrow R$) podem ser alteradas pela presença de impurezas/dopantes [8], portanto a titânia deve ser estabilizada para alcançar alta atividade fotocatalítica antes de ser aplicada nos processos cerâmicos.

Neste estudo procurou-se estabilizar a fase anatase a partir da utilização de estabilizantes sob temperaturas elevadas para aplicações

em revestimentos cerâmicos como material fotocatalítico. Na primeira etapa caracterizou-se as titânias comerciais P25 e Kronos 1001 por meio de difração de raio-X (DRX), distribuição de tamanho de partículas (DTP), análise química (FRX), área superficial específica (ASE) e microscopia eletrônica por varredura (MEV). Os estabilizantes utilizados: quartzo e sílica amorfa também foram caracterizados através da DTP, DRX e FRX. Na segunda etapa desenvolveram-se misturas via seco de titânia e estabilizantes, estas composições foram conformadas por prensagem e os corpos de prova foram tratados termicamente nas temperaturas máximas de 950°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C. As fases obtidas foram caracterizadas por DRX e MEV, após a avaliação dos resultados propõem-se uma rota para a obtenção da fase anatase correlacionando as características da titânia, estabilizantes e tratamento térmico.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estabilizar a fase anatase a elevadas temperaturas com a utilização de particulados submicrométricos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a transformação de fase A→R (anatase para rutilo) das titânias comerciais: P25 e Kronos 1001.
- Correlacionar o tamanho médio das partículas dos dopantes com a transformação de fase a altas temperaturas.
- Estudar o efeito do dióxido de silício (amorfo e cristalino) como dopante da titânia a altas temperaturas.
- Correlacionar a temperatura final da transformação total da fase
- A→R para cada dopante estudado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍNTESE E PROCESSO PRODUTIVO

Aproximadamente 91% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita (FeTiO_3), de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo (TiO_2), porém mais escasso. As reservas de titânio na forma de ilmenita e rutilo totalizaram em 2010 aproximadamente 650 Mt, sendo que mais da metade dessas reservas estavam concentradas em três países: China (30,77%), Austrália (15,38%) e Índia (13,08%). Os maiores produtores mundiais de titânio foram: Austrália (21,1%), África do Sul (19,5%), Canadá (10,9%) e China (9,4%). A *DuPont Titanium Technologies* é a maior fabricante de dióxido de titânio do mundo [10].

As reservas brasileiras de ilmenita e rutilo concentram-se em 3 Mt e representam apenas 0,5% das reservas mundiais. O Brasil é o maior produtor da América Latina, tendo produzido em 2010 aproximadamente 2% da produção mundial de titânio. Em 2010 (aproximadamente 75%) foi destinada à fabricação de tintas, esmaltes e vernizes [10].

A produção da titânia é obtida dos depósitos primários ou secundários. Nos depósitos primários, o rutilo é raramente encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis, ocorrendo associados ao mineral de ferro. Nos depósitos secundários ocorrem em forma de *placers*, localizados nas áreas de praias, ou próximas às mesmas [11].

Comercialmente o dióxido de titânio é produzido por dois processos: sulfatação e cloretação. O processo sulfato foi o primeiro a ser usado comercialmente [12] é uma operação industrial complexa de múltiplo estágio [3]. Leucoxênio e rutilo não podem ser usados nesse processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis. O minério bruto de titânio, a ilmenita, ou escória de titânio [12] é reagido com o ácido sulfúrico quente, que resulta sulfato de titanila, [3] sulfato ferroso e férrico. As equações 1, 2 e 3 e a Figura 1 representam os passos seguidos no processo sulfato [3].



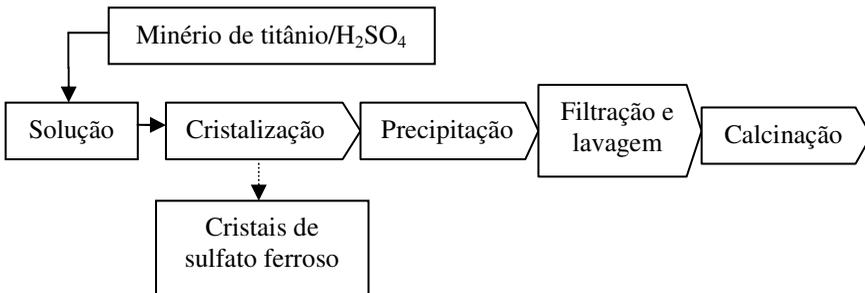


Figura 1 - Processo Sulfato
Fonte: Adaptado [2]

No entanto, o interesse por esse processo tem diminuído em função de produzir pigmento de qualidade inferior para a maioria das aplicações e também por problemas ambientais decorrentes da grande quantidade de rejeito gerado na forma de sulfato de ferro: cada tonelada de dióxido de titânio obtida pelo processo via sulfato gera 7 (1:7) toneladas de resíduos, enquanto pelo processo de cloretação a relação é de 1:1[12].

No processo cloreto o rutilo mineral (natural ou sintético) é reagido com cloro gasoso em presença de coque para formar tetracloreto de titânio líquido (TiCl_4). As equações 4, e 5 e a Figura 2 representam os passos seguidos no processo cloreto [3].



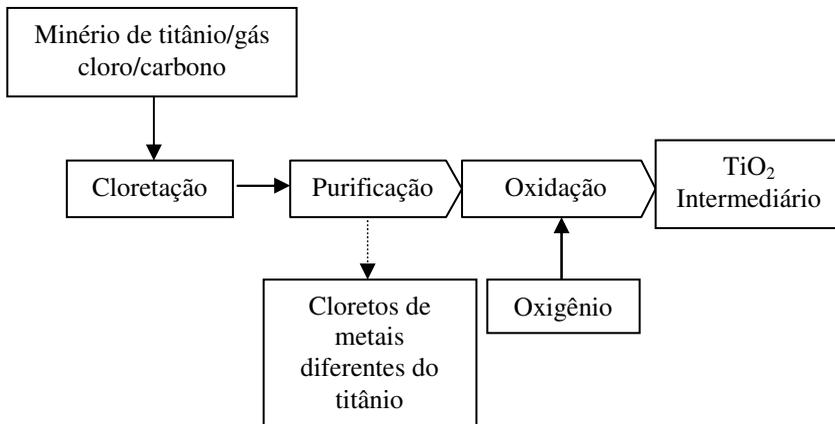


Figura 2 - Processo Cloreto

Fonte: Adaptado [2]

O produto pode ser calcinado para remoção dos cloretos residuais e todos os dois processos podem ser finalizados com moagem para controle da distribuição granulométrica (0,2 a 0,4 μm) e tratamento superficial [13].

Aproximadamente uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de titânia. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo, e a ilmenita não pode ser usada nesse processo, devido ao seu elevado teor de ferro, o que implicaria a formação de grande quantidade de rejeito na forma de cloreto de ferro. Observa-se uma tendência mundial pela utilização do processo por cloretação. Atualmente, cerca de 60% do dióxido de titânio produzido no mundo é proveniente das usinas de cloretação [12].

Em laboratório também podemos sintetizar o dióxido de titânio, a técnica mais utilizada é a sol-gel a partir de um precursor como tetraisopropóxido de titânio [14–19] ou tetracloro de titânio [20,21].

A utilização do tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti-}i\text{-pr}$, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) como precursor é mais referenciada, onde sóis aquosos de $\text{Ti-}i\text{-pr}$ são obtidos a partir da peptização e hidrólise de $\text{Ti-}i\text{-pr}$ usando água destilada. A sequência das etapas está apresentada na Figura 3.

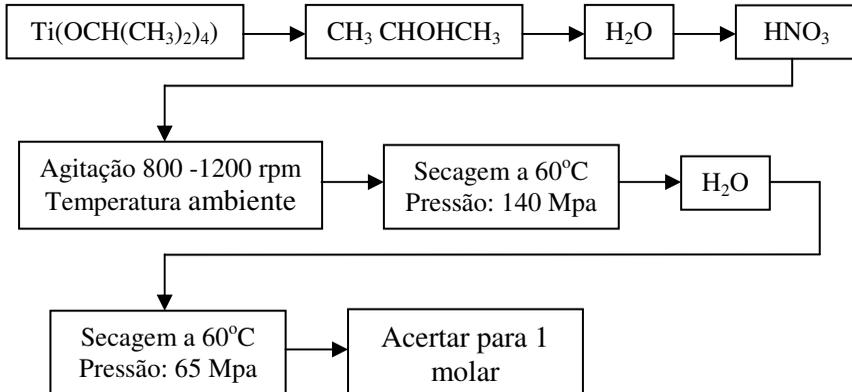


Figura 3 - Obtenção de titânia em laboratório a partir do precursor (Ti-*i*-pr, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)

A escolha do tipo de TiO_2 : comercial ou sintetizado quimicamente em laboratório deve ser avaliada. O TiO_2 sintetizado em laboratório oferece as vantagens de: controle da estequiometria, [22] do tamanho e da forma das nanopartículas (quando utilizado um surfactante) [23], obtenção de um produto homogêneo [22], além de que, geralmente apresenta uma área superficial maior que a referência comercial P25 e conseqüentemente maior atividade fotocatalítica, é possível também otimizar e controlar a cristalinidade e a estabilidade da fase [24,25].

Na Tabela 1 pode-se acompanhar as diferenças entre as superfícies específicas da titânia sintetizada em comparação as titânias comerciais.

Tabela 1 - Condições de síntese da titânia e sua respectiva área superficial

Fornecedor	Código	Método de Síntese (TiO ₂)	Composição Anatase/Rutilo	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Referência
Sintetizado em laboratório	H1	Hidrotermal	Anatase	179	[24]
	H2	Hidrotermal		102	
	N1	Hidrotermal		95	
	N2	Hidrotermal		72	
	N3	Hidrotermal		65	
	N4	Hidrotermal		54	
Evonik	P25	Cloretação	Anatase(75%) - Rutilo(25%)	50	[7,16,26–37]
Sintetizado em laboratório	TNTs	Hidrotermal	Trititanato (TNT)	157,9	[28]
Ishihara Sangyo Kaisha	ST 01	---	---	302	[4]
Sintetizado em laboratório	TiO ₂	Sol gel	Anatase-Rutilo	7	[15]
	TiO ₂ +Zn	Sol gel e dopado com Zn	Anatase	41	
	TiO ₂ +Fe	Sol gel e dopado com Fe	Anatase	15	
Aldrich	Anatase	---	Anatase (99,9%)	48	[29]
Cristal Global	PC50	Sulfatação	Anatase (> 97%)	50	[26]
	PC10		Anatase (> 99%)	10	
	S5- 300A		Anatase (20%± 2)	280	
Evonik	TN90	Cloretação	Anatase-Rutilo	90	
GmbH Huntsmann	AHR	---	Anatase	11	
Fluka	Anatase	---	Anatase	9	
Tayca	JA1	---	Anatase	9	
	TKP101		Anatase	300	
	TKS201		Anatase	241	
	TKS203		Anatase	214	
	TKP103		Anatase	280	

Tabela 1 - Condições de síntese da titânia e sua respectiva área superficial
Continuação

Fornecedor	Código	Método de Síntese(TiO ₂)	Composição Anatase/Rutilo	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Ref.
Cristal Global	PC 500	Sulfatação	Anatase (82-86%)	320-330	[26,30]
Prolabo VWR Fontenay-sous-bois	Anatase	---	Anatase	10,7	[38]
	Rutilo		Rutilo	1,39	
Warwick	Kronos	---	Anatase	---	[5]
Quimialmel	CR 826	---	Rutilo	---	
Quimialmel	CH	---	Anatase-Rutilo	---	

No entanto para a titânia sintetizada, há algumas desvantagens, incluindo os precursores que são caros, longo tempo de processamento e a presença de carbono como uma impureza [22]. A opção em obter o titânio comercial está relacionada pela praticidade, ou seja, a obtenção é feita através da compra diretamente com o fornecedor. O TiO₂ comercial mais utilizado em fotocatalise é da Evonik-Degussa Co com nome comercial Aerosil® P25 [39], embora outros titânios comerciais também já foram estudados.

2.2 ESTRUTURA QUÍMICA

O TiO₂ apresenta número de coordenação 6:3, cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de O e cada átomo de O por 3 átomos de Ti, portanto, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio (Figura 4)[22].

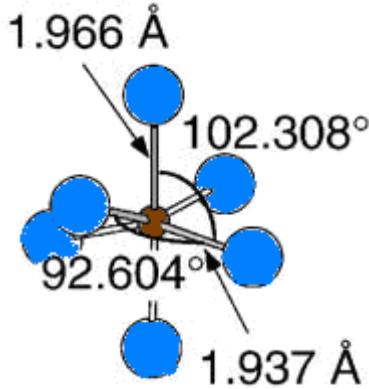


Figura 4 - Arranjo Molecular do TiO_2 , átomo de Ti rodeado por 6 átomos de O.

Fonte: Adaptado [40]

A transição eletrônica pode ser representada na Figura 5 pela análise de espectroscopia de foto-elétrons de raios-X (XPS) e espectros de fotoluminescência combinados com a teoria do orbital atômico e a teoria do campo cristalino [41].

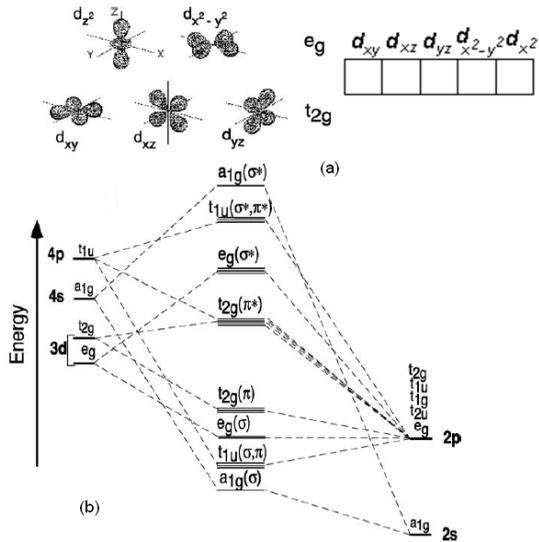


Figura 5 - (a) Lóbulos do orbital d e divisão em e_g e t_{2g} . (b) Diagrama de nível de energia do TiO_2

Fonte: Adaptado [40].

Os elétrons localizados na órbita mais externa do átomo são chamados de “elétrons de valência” estes são responsáveis pela ligação dos átomos. Quando há poucos átomos ligados os valores de energia nos orbitais é disperso. No entanto, quando se tem um aumento do número de átomos ligados, os valores tornam-se contínuos e refere-se à “faixa de energia”. A área entre duas bandas de energia, onde não há energia de elétrons, é chamada de “banda proibida”. Entre as bandas cheias de elétrons, há uma com o maior nível de energia (órbita do elétron mais distante do núcleo) esta é a “banda de valência”, e a banda externa é referida como a “banda de condução”. A energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de gap. O gap é como um obstáculo que os elétrons devem saltar para se tornarem livres. A quantidade de energia necessária para saltar é dita como a “energia de band-gap” elétrons que saltam na banda de condução são chamados de “elétrons de condução” e podem mover-se livremente [41,42].

Quanto ao fornecimento de radiação, cada semiconductor tem uma energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da banda de condução para a banda de valência (E_{bg}) e essa energia está associada a um comprimento de onda [43]. O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{bg}} \quad (6)$$

Onde:

E_{bg} é a energia de *band gap* (eletron-volts:eV) ou energia de ativação (no $TiO_2 = 3,2$ eV)

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s);

λ é o comprimento de onda (nm)

No caso do silício, o gap energia é de aproximadamente 1,1 eV, que é igual a aproximadamente 1100 nm, quando convertido para o comprimento de onda da luz. Quando rutilo e anatase são irradiados com luz de 413 nm e 388 nm, respectivamente, os elétrons da banda de valência sobem a banda de condução. Ao mesmo tempo, muitos buracos (lacunas) positivas correspondentes ao número de elétrons que saltaram para a banda de condução são criados [44].

A banda de valência do óxido de titânio é composta pelo orbital 2p do O enquanto a banda de condução é composta pelo orbital 3d do

Ti. Num semiconductor com um largo gap, os elétrons na banda de valência não podem saltar para a banda de condução. No entanto, se a energia é aplicada externamente, os elétrons na banda de valência podem subir para banda de condução. Conseqüentemente, os elétrons, geram muitas lacunas. Isto é equivalente ao movimento de elétrons da ligação orbital ao orbital antiligante. Em outras palavras, o estado fotoexcitado de um semiconductor é geralmente instável e pode facilmente quebrar. Óxido de titânio, por outro lado, mantém-se altamente estável [17,22], mesmo quando é fotoexcitado. Esta é uma das razões que o óxido de titânio torna-se um excelente fotocatalisador. Os três fatores abaixo se relacionam com a estrutura da banda dos semicondutores e tem influência na fotocatalise [44]:

- Energia da banda.
- Posição do ponto mais baixo na banda de condução.
- Posição do ponto mais alto da banda de valência.

Também podem ser relacionados outros parâmetros ligados ao desempenho do TiO_2 como fotocatalisador tais como: fase cristalina, área superficial específica, tamanho de partícula/morfologia e condições de tratamento térmico [7].

Nas reações fotocatalíticas a energia da banda determina principalmente qual comprimento de onda de luz é mais eficaz. A posição do ponto mais alto na banda de valência é o principal determinante do poder de decomposição oxidativa do fotocatalisador, a Figura 6 apresenta a estrutura das bandas de valência e de condução do TiO_2 [44].

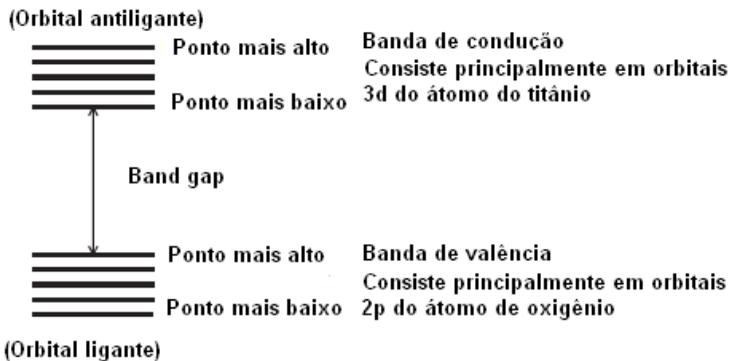


Figura 6 - Estruturas das bandas de valência e de condução do TiO_2

Fonte: Adaptado [44,45]

2.3 ESTRUTURA CRISTALINA

Existem três tipos de estruturas cristalinas no óxido de titânio: o rutilo, o anatase e a brookita. Todos esses três tipos apresentam a mesma fórmula química: TiO_2 , porém as suas estruturas cristalinas são diferentes. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetraédricas enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica [20,22,35,46]. A Figura 7 apresenta os três polimorfos do TiO_2 e as estruturas cristalinas.

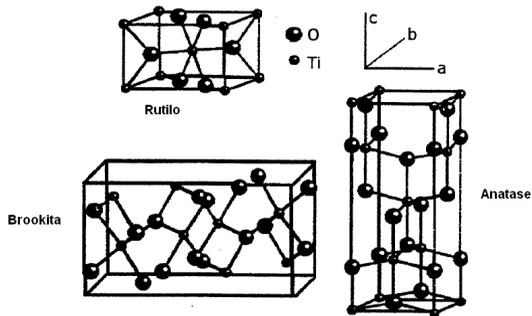


Figura 7 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita

Fonte: [47]

Enquanto rutilo é a fase estável, tanto anatase e brookita são metaestáveis [1]. As diferenças de estrutura e arranjo cristalino resultam num conjunto de propriedades distintas para cada fase (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades físicas do rutilo, anatase e da brookita.

<i>Propriedades Físicas</i>	<i>Rutilo</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookita</i>
Densidade específica (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Dureza (Mohs)	6,5	5	5,75
Volume molecular (Å)	31,2160	34061	32,172
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,02	3,20	2,96
Ti-O comprimento da ligação (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87-2,04
Ti-O-Ti ângulo da ligação (Å)	81,2° 90,0°	77,7° 90,0°	77,0° 105°
Grupo espacial	P4 ₂ /mm	I4 ₁ /amd	Pbca
Parâmetro a da célula unitária (nm)	0,459	0,378	0,918
Parâmetro b da célula unitária (nm)	0,459	0,378	0,545
Parâmetro c da célula unitária (nm)	0,0296	0,9515	0,515

Fonte: [8,22,32]

O óxido de titânio absorve a luz e quando esta atinge um nível de energia maior do que o gap, os elétrons pulam para a banda de condução criam lacunas positivas na banda de valência. Tanto anatase como rutilo absorvem apenas os raios ultravioletas [39,48]. Apesar do fato de que o valor do gap é de 3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para o anatase [20,22]. No entanto o rutilo pode absorver os raios que são ligeiramente mais próximos aos raios de luz visível, parece lógico supor que o rutilo é mais adequado para uso como fotocatalisador. O fotocatalisador é uma substância que, depois de ser irradiada pela luz, pode induzir a uma reação química de tal forma que a substância em si não será consumida [49]. No entanto o tipo anatase apresenta maior atividade fotocatalítica. A fase brookita é complexa, tem um volume maior de células (a célula unitária é composta por 8 unidades de TiO₂) e na maioria não é usado para investigações experimentais [22], além de ser difícil de ser sintetizada [1].

Algumas razões que contribuem para o melhor desempenho do anatase:

a) o desempenho fotocatalítico de anatase é geralmente considerado superior à do rutilo mais estável por causa da área superficial elevada [20,29] e uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos

elétrons [1,20]. Por outro lado o rutilo apresenta baixa capacidade de adsorção de O_2 [1,50].

b) rutilo, com um menor band gap, tem uma foto-resposta que se estende um pouco para a região da luz visível, mas ele tende a mostrar altas taxas de recombinação das cargas. Normalmente, a recombinação de portadores de carga rápida (elétrons e lacunas) compete com o aprisionamento de carga e transferência e, conseqüentemente, limita a eficiência quântica dos processos fotocatalíticos [51].

2.4 ATIVAÇÃO FOTOCATALÍTICA

A band gap do anatase é 3.2 eV e equivale a um comprimento de onda de 388 nm, a absorção destes raios ultravioletas promove reações fotocatalíticas. O desenvolvimento de um fotocatalisador de luz visível pode ser considerado como uma solução, mas nenhum material superior ao óxido de titânio foi ainda descoberto [44]. A taxa de reação fotocatalítica depende muito da absorção da radiação do fotocatalisador, trabalhos desenvolvidos revelaram um aumento na taxa de degradação com o aumento da intensidade de luz [52].

No óxido de titânio, a absorção dos raios ultravioletas com um comprimento de onda de 388 nm ou menor, como 254 nm que tem um nível maior de energia, podem ser utilizados em lâmpadas germicidas e que são absorvidos pelo DNA de organismos vivos formando dímeros de pirimidina, assim, danificam o DNA. O TiO_2 como fotocatalisador não requer raios ultravioletas, com um nível de energia tão elevados como e que podem ser perigosos aos seres humanos. Ele também permite que reações iniciem pelos raios ultravioletas quase com comprimentos de onda relativamente longos contidas na luz solar e emitidos por lâmpadas fluorescentes [44].

Infelizmente, apenas 5% da luz solar total irradiada tem energia suficiente para causar efetiva fotossensibilização. Além disso, a perda de energia devido à reflexão da luz, transmissão e perda de energia como o calor é inevitável na fotocatalise [52].

O efeito fotoelétrico depende dos fótons, mas para uma primeira aproximação não dependerá da intensidade da luz, isto significa que a luz de uma sala, por exemplo, num ambiente interno, podem ser suficientes para ajudar a purificar o ar ou para manter as paredes limpas, porque as quantidades de poluentes são tipicamente pequenas. Assim, em uma sala razoavelmente bem iluminada, com uma intensidade de luz total de aproximadamente $10 \mu Wcm^{-2}$, com energia superior a do gap do

TiO₂ de aproximadamente 1 μWcm^{-2} , seria de intensidade suficiente a decompor uma camada de hidrocarbonetos de aproximadamente 1 μm de espessura (com eficiência quântica de 25%) [44].

A radiação eletromagnética é um tipo de energia que é transmitida através do espaço, a luz visível e o calor são as formas mais facilmente observadas e sentidas de radiação, mas ela pode ser encontrada em muitas outras formas, conforme se observa na Figura 8 que representa o “espectro eletromagnético”[53].

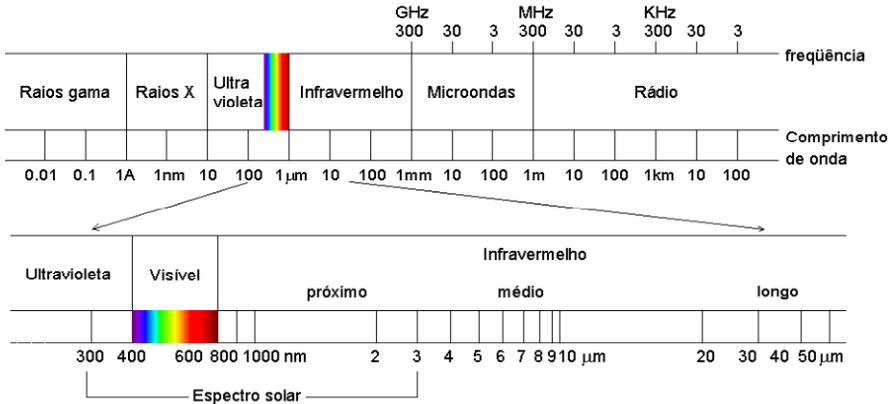


Figura 8 - Espectro eletromagnético.

Fonte:[53]

A região do espectro eletromagnético entre 300 e 3000 nm é denominada de Espectro Solar e representa o conjunto de radiações geradas pelo Sol [53]. O sol emite energia em praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético permeados pelas diversas linhas de absorção.

A radiação ultravioleta (R-UV) é a parte do espectro eletromagnético referentes aos comprimentos de onda menores que 400 nm, conforme a intensidade que a R-UV é absorvida pelo oxigênio e pelo ozônio e, também pelos efeitos fotobiológicos. Comumente se classifica a R-UV em três tipos ou bandas: UVA, UVB e UVC. A camada de ozônio na estratosfera absorve alguns desses tipos de radiação ultravioleta, mas não todos [53].

A fotocatalise tem emergido como um processo de oxidação alternativa avançada para a descontaminação da água [21,36,48] juntamente com a remoção de micro-organismos como uma alternativa ao tratamento convencional de água potável, bem como para a produção

de água ultrapura para aplicações farmacêuticas [54], compostos corantes [7,55], degradação de poluentes do ar, na obtenção de superfícies auto limpantes [56,57] na esterilização, e até mesmo na terapia do câncer [7,44] devido à geração de espécies oxidantes fortes.

A titânia é muito estudada devido a suas propriedades fotocatalíticas [6], ou seja, é capaz de oxidar os poluentes transformando-os em espécies químicas inócuas como o gás carbônico e a água. A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. A titânia faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) porque gera radicais hidroxila (OH^\bullet) e que são agentes altamente oxidantes [50,52]. Os radicais hidroxila não são as únicas espécies de interesse no tratamento fotoassistido de poluentes. Outras espécies como e^- , O_2^- e HO_2^\bullet também podem ser geradas durante os processos fotocatalíticos e reagir com os poluentes [35].

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, podendo gerar radicais hidroxila com ou sem irradiação ultravioleta. Nos sistemas homogêneos a oxidação ocorre numa única fase, utilizam-se como reagentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio, ou a sua mistura, ou ainda o reagente de fenton como geradores de radicais na presença ou ausência de irradiação luminosa. Nos sistemas heterogêneos a catalise utiliza fótons e está baseada na irradiação de um catalisador sólido geralmente um semicondutor e pode ser realizada por vários meios: fase gasosa e líquida [58]. Neste estudo focaremos apenas a fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como catalisador sólido.

O professor Akira Fujishima em 1963 descobriu o fenômeno da fotocatalise durante sua pós graduação na Universidade de Tokyo. Isto ocorreu quando ele expôs um eletrodo de dióxido de titânio em uma solução aquosa à luz de intensidade forte, bolhas de ar emergiram a superfície. Quando cessada a luz, as bolhas cessavam também. Seus estudos mostraram que as bolhas eram formadas por oxigênio puro e que bolhas de hidrogênio eram formadas no eletrodo oposto, de platina. Assim, a água foi decomposta em hidrogênio e oxigênio [6,22].

Segundo a sociedade japonesa de nanotecnologia, a fotocatalise havia sido descoberta e a reação foi chamada de efeito “Honda-Fujishima”, desde então o titânio vem sendo alvo de muitos estudos [6,22].

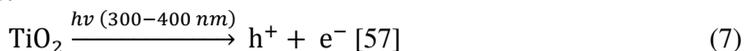
Nos anos 80, a equipe de Fujishima iniciou pesquisas envolvendo a fotocatalise para tratamento de poluentes ambientais, principalmente na área de desinfecção e desodorização do ar. Uma das pesquisas consistiu na produção de um revestimento para as paredes e pisos da

sala de cirurgia de um hospital. Os resultados demonstraram que a concentração de bactérias nas superfícies e no ar tinha reduzido drasticamente, portanto o óxido de titânio poderia ser amplamente usado como um material para revestimentos antibactericidas e na limpeza dos sistemas de ar [6].

Em 1995, o instituto de pesquisa de Toto, no Japão, permitiu ampliar os conhecimentos sobre as possíveis aplicações da fotocatalise. Foi descoberto que gotas de água se espalhavam e perdiam a sua tensão superficial quando depositadas sobre vidro coberto com dióxido de titânio. Hoje, materiais baseados na super-hidrofilicidade são considerados auto-limpantes, podem ser utilizados em espelhos retrovisores de carros e como revestimentos nos exteriores de edifícios [6].

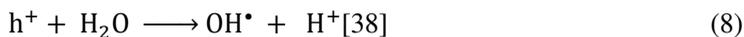
Como já relacionado anteriormente os POAs são processos baseados na produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como agentes oxidantes fortes para mineralizar os poluentes orgânicos. Quando a luz é absorvida pelo óxido de titânio, (absorção de 1 fóton de energia, $h\nu$ 3,2 eV) [41] dois portadores: os elétrons (e^-) e as lacunas positivas ($+h$) são formados (Figura 9) [7,38,45,49,59]. Nas substâncias comuns, elétrons e lacunas positivas se recombinam rapidamente, no entanto, no anatase elas se recombinam mais lentamente. A percentagem de recombinação tem um grande efeito sobre a eficiência fotocatalítica.

A geração de pares elétrons-lacuna pode ser representada pela reação:



Uma das características notáveis do óxido de titânio é poder oxidativo forte relacionado com as lacunas positivas, que é maior que o poder redutor dos elétrons na banda de condução [46]. A superfície de um fotocatalisador contém água, que é a "água absorvida". Quando esta água, que possui poder oxidativo forte é oxidada pelas lacunas positivas, são formados os radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) [44].

A lacuna h^+ reage com a água ou com o radical OH^- para formar o radical hidroxila e H^+ :



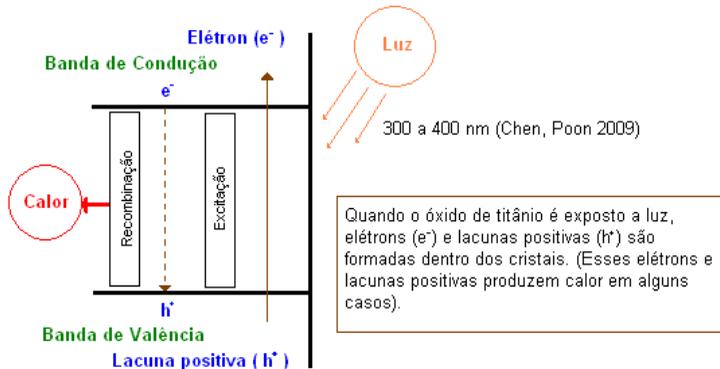


Figura 9 - Formação das lacunas positivas e dos elétrons de condução após incidência da luz solar.

Fonte: Adaptado [44,45]

Se o oxigênio está presente quando este processo ocorre, os radicais intermediários dos compostos orgânicos podem sofrer reações em cadeia e consumir o radical oxigênio em alguns casos. Nesse caso, a matéria orgânica eventualmente se decompõe, tornando-se dióxido de carbono e água [45,49] são os principais produtos finais, juntamente com NO_x e HCl para compostos orgânicos contendo nitrogênio e cloro [15]. Sob certas condições, compostos orgânicos podem reagir diretamente com as lacunas positivas, resultando em decomposições oxidativas (Figura 10).

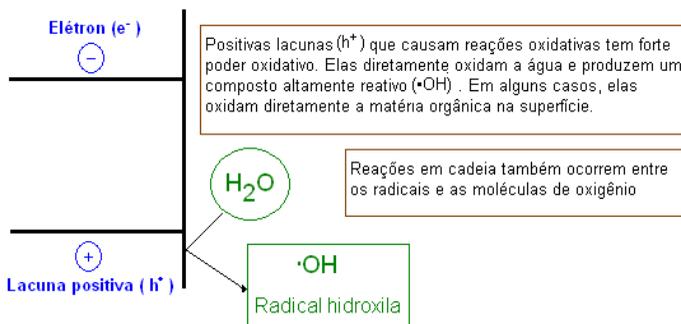


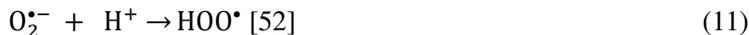
Figura 10 - Mecanismo de Oxidação.

Fonte: Adaptado [44,45]

O e^- reage com o oxigênio molecular para formar o ânion superóxido:



Ocorre a protonação do superóxido:



Para posteriormente termos a formação do superóxido de hidrogênio:



Acredita-se que a adsorção preliminar de compostos orgânicos na superfície do catalisador é um requisito para a fotodegradação altamente eficiente [28,49]. Enquanto isso, a redução do oxigênio contido no ar ocorre como uma reação de emparelhamento. O oxigênio é uma substância facilmente redutível e se estiver presente, a redução ocorre antes da formação dos radicais hidroxilas. A redução de oxigênio resulta no superóxido ($\bullet O_2$), estes ânions atribuem na reação oxidativa o peróxido e formam o peróxido de hidrogênio (Figura 11) [49].

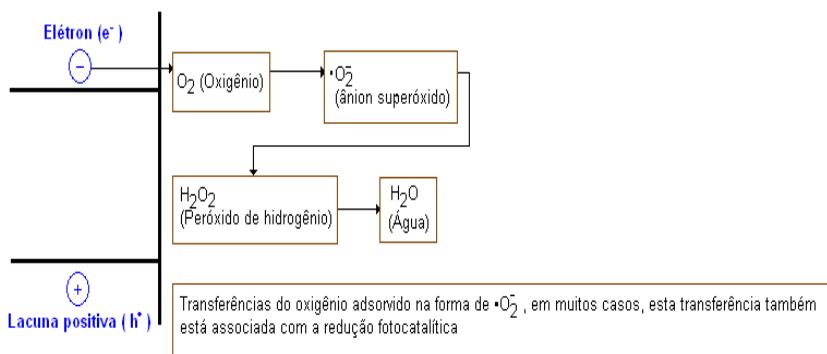
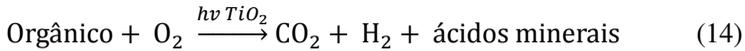


Figura 11 - Mecanismo de redução

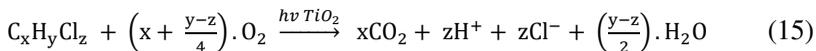
Fonte: Adaptado [44,45]

Essencialmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), lacunas (h^+), os íons superóxidos (O_2^-) e radicais hidroperoxil ($\bullet\text{OOH}$) são intermediários e altamente reativos que atuarão concomitantemente para oxidar uma grande variedade de poluentes orgânicos, incluindo compostos orgânicos voláteis (VOCs) e bioaerossóis [52]. Podemos representar a reação geral de oxidação de poluentes orgânicos como [60]:



O mecanismo de reação para a degradação foto oxidativa de muitos poluentes orgânicos com titânia foi extensivamente revisado. O número de intermediários na reação e a facilidade de decomposição dependem da natureza orgânica dos contaminantes estudados [52].

A estequiometria geral para a oxidação de um hidrocarboneto clorado genérico a sua completa mineralização pode ser exemplificada pela equação 15 [6]:



A fotocatalise de um composto organoclorado gera CO_2 , água e íons cloro.

Como a redução tende a ocorrer mais facilmente em matéria orgânica do que na água, quando a concentração de matéria orgânica é elevada, as lacunas positivas são usadas nas reações oxidativas, reduzindo assim a taxa de recombinação transportada. Acreditava-se que, sob condições onde as lacunas positivas estão sendo suficientemente consumidas, o processo de transferência de elétrons para as moléculas de oxigênio na redução determina a velocidade da reação fotocatalítica, permitindo fácil transferência de elétrons com as moléculas de O e assim eficiência das reações fotocatalíticas pode ser melhorada [44].

Muitos semicondutores como WO_3 , SnO_2 , CdS , ZnO , TiO_2 , [29] e ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (Figura 12).

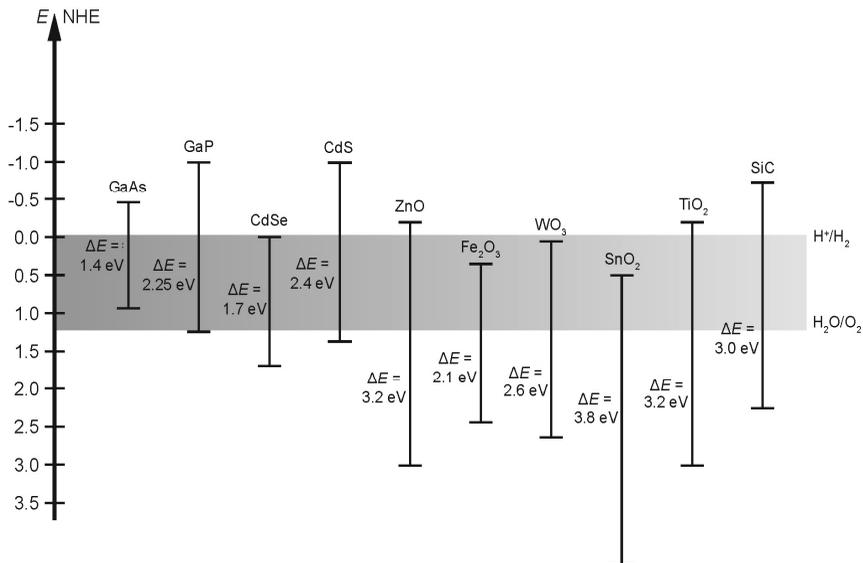


Figura 12 - Posições de banda de vários semicondutores em contacto com a solução aquosa a pH 1 e suas energias de banda proibida. A escala de energia é indicada em elétron-volts usando o eletrodo de hidrogênio normal (NHE).

Fonte: [61]

Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação [50]. Também o GaAs e o PbS não são estáveis para catálise em solução aquosa, sofrem fotodegradação e são tóxicos, ZnO é instável porque se dissolve facilmente em água, Fe_2O_3 , SnO, WO_3 possuem um limite de banda de condução o que necessitam de um sistema elétrico externo para decompor a água [22].

Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente: à sua não toxicidade; fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH [50], relativamente barato, seguro, atividade fotocatalítica elevada em comparação com outros óxidos de metais fotocatalisadores, compatível com materiais de construção tradicionais, como cimento sem alterar qualquer desempenho

original; eficiente sob irradiação solar fraca em ambiente atmosférico, [57] apresenta boa resistência a ácidos [20]. A riqueza de informações sobre TiO_2 fotocatalítico na ativação de bactérias foi adquirido ao longo dos últimos 20 anos [39].

O uso de fotocatalisadores juntamente com materiais de construção começou a partir da década de 1990. A função versátil de TiO_2 , que tanto pode servir como material fotocatalítico e material estrutural, tem facilitado sua aplicação em materiais de construção exterior e materiais de decoração para interiores, tais como argamassa de cimento, telhas, blocos para pavimentação, vidro, tecido de PVC [57], papel, tintas, plásticos, cosméticos etc [39].

Na maioria das pesquisas realizadas em fotocatalise o TiO_2 utilizado está sob a forma de partículas em pó, muitas vezes dispersos em solução. Por outro lado, para muitas aplicações a forma mais adequada seria de um filme fino fortemente ligado a um substrato tal como o vidro ou cerâmica. Vários fabricantes já estão produzindo vidros de autolimpeza e telhas cerâmicas que utilizam filmes finos de TiO_2 para a decomposição e remoção de poluentes orgânicos [29,62]. A principal desvantagem de um revestimento de TiO_2 é a diminuição de sua área de superfície específica em comparação ao pó. Porém trabalhos desenvolvidos tem relatado que a eficiência fotocatalítica de filmes desenvolvidos pela técnica sol-gel e aplicados por *dip-coating* suportados em vidro tem-se se mostrado com propriedades intermediárias entre os pós comerciais P25 e PC500 [30].

2.5 ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DA FASE ANATASE

O tratamento térmico é uma prática comum e conveniente para manipular as propriedades físicas de um catalisador e para melhorar a atividade catalítica [49]. A estrutura cristalina, tamanho da partícula, forma das partículas (referente ao aspecto), área superficial, porosidade, atmosfera de queima, volume da amostra, taxa de aquecimento, tempo de imersão, impurezas, técnica de medição, microestrutura e outros afetam a atividade fotocatalítica do anatase não dopado [1]. O tratamento térmico é um processo importante para a imobilização do TiO_2 [49].

Porém a temperatura e a cinética de transformação de anatase para rutilo ($A \rightarrow R$) podem ser alteradas pela presença de impurezas/dopantes. O processo pelo qual impurezas são introduzidas na estrutura do semicondutor é conhecido por dopagem [63]. As

impurezas/dopantes geralmente são íons como óxidos ou fluoretos que se alojam na estrutura do TiO_2 na forma intersticial ou substitucional [8,64]. A fotoatividade depende muito da presença dos dopantes, ou seja, cátions e ânions, impurezas além da presença de substâncias como sílica amorfa na interface e/ou de grãos de fronteira que tem grande influência sobre a taxa de transferência de massa, difusão e crescimento de cristalito da titânia[4]. A própria estrutura de formação das fases via solução sólida é que favorece a inclusão de impurezas e o surgimento de defeitos [8,64].

A cinética de transformação do anatase em rutilo é afetada tanto pela natureza química dos íons como a forma como eles se encontram na estrutura. Íons intersticiais geralmente retardam a transformação enquanto que os íons substitucionais podem tanto retardar como acelerar. Utilizando dados da literatura é possível fazer uma estimativa subjetiva dos efeitos dos potenciais dopantes e montar um resumo com os inibidores e os promotores da transição de fase A→R, Figura 13 e 14.

A natureza das impurezas altera a estequiometria do TiO_2 agindo diretamente sobre a concentração de oxigênio. Quando íons com valência menor do que 4 e com pequenos raios iônicos entram substitucionalmente na estrutura, compartilham oxigênio com Ti ocasionado um crescimento das vacâncias de oxigênio. Presumidamente, isso favorece a quebra das ligações Ti-O resultando na aceleração do processo de transformação [1]. Exemplos de alguns desses íons, são: Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} e Li^+ . Íons com raios pequenos, mas com valência maiores do que 4, por exemplo P^{5+} , S^{6+} e Mo^{6+} , apesar de entrarem na estrutura de forma substitucional, reduzem a concentração das vacâncias de oxigênio e retardam a transformação do anatase em rutilo. Os íons com grandes raios, por exemplo, Sr^{2+} , PO_4^- e SO_4^{2-} são intersticiais e retardam a mudança de fase [8].

Cátions quadrivalentes tais como Si^{4+} ($r = 0,042$ nm) com um raio iônico muito diferente de Ti^{4+} ($r = 0,068$ nm) não podem entrar na estrutura anatase, mas pode envolver partículas de titânia e, assim, evitar o contato direto, crescimento de grão e a transformação de fase $A \rightarrow R$ [1, 56].

Na Tabela 3 estão compilados resultados de alguns estudos sobre os efeitos de diversos tipos de impurezas nas transformações do TiO_2 [8]. Merece destaque o íon W^{6+} com 85% de formação da fase anatase a temperatura de 900°C (3 h).

Tabela 3 - Relação de íons dopantes e fases presentes após tratamento térmico.

Impureza	Tratamento térmico 3 h a 800°C		Tratamento térmico 3 h a 900°C	
	% Anatase	% Rutilo	% Anatase	% Rutilo
TiO_2 (99,9%)	100	0	18	82
1 mol % Cu^{2+}	100	0	0	100
1 mol % Co^{2+}	79	21	0	100
1 mol % Fe^{3+}	98	2	0	100
1 mol % Mo^{6+}	84	16	4	96
1 mol % W^{6+}	100	0	85	15
5 mol % Sr^{+2}	100	0	100	0

Fonte: [8].

Inúmeras pesquisas têm sido realizadas para melhorar a estabilidade térmica da titânia, a dopagem com íons tem sido apontada como um método eficaz. No entanto, a aplicação de TiO_2 em cerâmica

ainda é limitada porque os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes no esmalte favorecem a transição de fase A→R [65].

Também no caso dos substratos de vidro que contêm cátions, como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ e B³⁺, a estabilidade térmica reduzida pode ser entendida, devido a formação de vacâncias de oxigênio por substituição catiônica no TiO₂ na interface esmalte-titânia. Estas vacâncias permitem o transporte de átomos dentro da estrutura anatase em alta temperatura e aceleram a transição de fase A→R. Além disso, a cerâmica requer temperaturas entre 1000 e 1200°C e nestas condições a fase majoritária é rutilo [56].

Tem-se relatos que telhas fotocatalíticas são preparadas através da pulverização de TiO₂ sobre a cerâmica com tratamento térmico em temperatura relativamente baixas, como consequência este procedimento leva a baixa resistência ao desgaste e uma vida-útil limitada. Assim, o desenvolvimento de uma maneira eficaz de se obter a estabilidade na titânia a altas temperaturas e com boa resistência se faz através da utilização destes dopantes [65].

Estudos realizados com adições de V₂O₅ até 10 wt.% e recozidos na faixa de temperatura de 400 - 1200°C à titânia, diminui a temperatura de transformação e a área específica significativamente, acelerando a transformação A→R. Ao aumentar a quantidade de V₂O₅ tem-se uma menor área superficial específica, porém a temperatura máxima de recozimento é de cerca de 600°C [64].

O trabalho com dopantes Si, P e Zr na titânia revela uma transição evidente de A→R após tratamento térmico a 800°C. A dopagem demonstra que a modificação pode efetivamente inibir o crescimento de cristalito e atrasar a transição. A boa estabilidade térmica é atribuída à adição de Si, P, e íons de Zr. Por um lado, estes íons podem combinar-se com uma parte de O²⁻ do TiO₂ para formar Zr-O e Si-O, que têm maior energia de ligação do que a ligação Ti-O da anatase. A anatase pode manter sua cristalinidade a uma temperatura superior a 800°C. Por outro lado, Si, P, Zr e íons podem formar algum tipo de encapsulamento para os grãos de TiO₂, que é eficaz para reduzir o efeito de metais alcalinos e alcalino-terrosos (presentes na composição das fritas) na transição de fase [65].

É relatado que a adição de Zn²⁺ pode reforçar a fotoatividade da titânia significativamente, e pode atrasar a transformação da fase A→R a 700°C. Também a adição de solução de ácido fosfórico a suspensão de titânia, obtidos por sol-gel altera a transformação de fase A→R para as altas temperaturas. A área superficial específica e a energia da band-gap do TiO₂-P(titânia dopada com fosfato) aumenta com o teor de fosfato,

mas diminuiu com o aumento da temperatura (calcinação). Trabalhos relatam que a oxidação do fenol em TiO_2 puro é menos ativa que $\text{TiO}_2\text{-P}$ com teor de fosfato <3 wt% [39].

Em trabalhos recentes o TiO_2 dopado com Zn numa composição igual a 0,1% em mol e em Fe igual a 2% em mol, foram preparados pela rota sol-gel da mesma forma e posteriormente calcinados a 500°C . A degradação fotocatalítica foi obtida com valor de 81% para titânia não dopada, 98% para a titânia dopada com que Zn e 43% para a titânia dopada com Fe. A dopagem com Zn promove uma redução do tempo necessário para atingir 50% de degradação de aproximadamente 3 h para apenas 40 min. No entanto, a dopagem com ferro leva a uma diminuição da eficiência de fotodegradação. A dopagem com Fe também apresenta apenas a fase anatase, o tamanho da partícula obtido é menor que da titânia pura, no entanto, apresenta uma diminuição na atividade fotocatalítica. Este comportamento pode estar relacionado com a propensão que o pó tem de aglomerar-se quando dopado com Fe, promovendo uma diminuição da área superficial. A diminuição da cristalinidade também foi observada o que também pode contribuir para o comportamento apresentado [15].

Trabalhos com co-dopantes Ga, Al, Sc relatam a influência no crescimento de cristalito, na band-gap, na atividade fotocatalítica, e na estabilidade da fase anatase das soluções sólidas da titânia - $\text{Ti}_{1-2x}\text{Nb}_x\text{M}_x\text{O}_2$ (onde M pode ser Ga, Al e Sc e x a fração). A solução sólida x depende do co-dopante M, ou seja, $x = 0,15\text{-}0,20$ para $M = \text{Ga}$ e Al , e $x = 0,33$ para $M = \text{Sc}$. A atividade fotocatalítica das soluções sólidas ($\text{Ti}_{0,80}\text{Nb}_{0,10}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$) co-dopado com $M = \text{Sc}$, Ga, Al aumentam nessa ordem. A temperatura de transformação de fase depende do tipo de co-dopante e seu deslocamento para temperaturas mais altas, destaca-se na ordem de $M = \text{Ga}$, Al, e Sc. A alteração induzida da atividade fotocatalítica é atribuída a: capacidade de absorção de luz do TiO_2 fotocatalisador e taxa de transferência interfacial. O tipo de dopante e da formação de solução sólida pode influenciar na estrutura da superfície e na taxa de recombinação (elétron/lacuna) no tempo de vida e comportamento dos portadores de carga. A formação de anatase através da substituição de Ti por Nb e outros co-dopantes do bloco 3A: Ga ou Al é eficaz na melhora da atividade fotocatalítica em comparação com o bloco 3B: Sc. Isto pode ser devido ao aumento da cristalinidade de anatase, e por ter relativamente alta áreas de superfície específica ($\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$) [4].

Sóis de sílica-titânia na proporção 30-70% preparados pela técnica sol gel utilizados em revestimentos cerâmicos e tratados a 700°C

apresentaram estabilidade térmica para a fase anatase e fotoatividade. Este aumento da atividade fotocatalítica de sílica-titânia em nanocompósitos é entendida como sendo devido à presença predominante da fase anatase, impedimento do crescimento de grãos, redução do tamanho de cristalito, aumento a energia na band-gap, redução na taxa de recombinação de elétrons e lacunas durante a irradiação UV [66].

Também em trabalhos recentes a utilização de dopantes como a sílica amorfa e nanopartículas de boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), preparados pela técnica sol gel e aplicados por *dip-coating*, tornam a fase anatase estável a temperatura de 1200°C . A maior estabilidade térmica foi encontrada com menor teor de titânia (entre 13-36 wt%) e maior teor de sílica/boemita. Isso mostra que a sílica e nanopartículas de boemita são eficazes para melhorar a estabilização térmica da fase anatase em comparação com a titânia pura. Obtém-se ainda melhor estabilidade térmica à medida que se substitui parcialmente a sílica por uma fonte de alumina [56].

Resultado similar com adição de sílica como dopante foi observado onde partindo-se de um alvo de rutilo (67%) e com dopagem de até 33% com sílica obteve-se a estabilidade da fase anatase via aplicação por *sputtering* e tratamento térmico de 1000°C . Com percentuais de até 15% de sílica a fase rutilo se desenvolve juntamente com o anatase. Entretanto com teores de sílica entre 15 e 33% a formação da fase rutilo é fortemente inibida e somente a anatase é obtida. O percentual ideal foi verificado com o teor de 33% de sílica nos filmes de titânia. [8].

Além dos trabalhos para manter a estabilidade térmica da titânia muitas pesquisas estão acontecendo para melhorar o desempenho fotocatalítico da titânia sob condições de luz diurna, há muito mais energia produzida pela luz solar no regime visível em comparação a luz UV [67].

2.6 A INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO

O dióxido de titânio em sua forma anatase não é estável a altas temperaturas, transformando-se irreversivelmente em rutilo, fase pouco fotoativa. Inibir esta transformação de fase é importante para a aplicação em cerâmicas tradicionais que utilizam temperaturas severas (acima de 800°C). A transformação de fase $\text{A} \rightarrow \text{R}$ não tem uma temperatura definida, é gradual sendo dependente de numerosos parâmetros

relacionados com a natureza do material, tratamento térmico e método de medição.

Pode-se inibir esta transformação de fase com a adição de um dopante ou a presença de impurezas no anatase. Da mesma forma, deve-se analisar a composição do substrato e a interação deste com a camada depositada de titânia, pois há uma grande influência no tipo de fase resultante [8].

Inibir a transformação da fase rutilo através da utilização de dopantes e a forma de imobilização do anatase tem forte influência e pode contribuir facilitando a otimização da atividade fotocatalítica a temperaturas elevadas.

A Tabela 4 relaciona estudos feitos comparando diferentes naturezas de substratos, técnicas de aplicação do filme de titânia e os resultados obtidos na estabilização da fase.

Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase

Natureza do Substrato	Técnica de aplicação	Resultados na estabilidade da fase	Referências
Substrato de Cerâmica com esmalte tipo 01 (Na_2O e K_2O)	<i>Dip Coating</i>	A estabilidade térmica do filme de anatase é fortemente influenciada pelos cátions presentes no esmalte e na capacidade destes em gerar vacâncias de oxigênio induzindo a formação de rutilo (em 1080°C). Substratos inertes e altamente cristalinos, como coríndon não apresentam cátions livres e portanto apresentam maior estabilidade térmica. Foi observada a transformação inicial de A→R entre 1000 a 1200°C .	[56]
Substrato de Cerâmica com esmalte tipo 02 (Na_2O e K_2O)			
Substrato de Cerâmica com esmalte tipo 03 (Na_2O e K_2O)			
Substrato de Coríndon (inerte)			
Substrato de Cerâmica com esmalte transparente	<i>Serigrafia</i>	O recozimento ocorreu a 790°C , foi verificado que a capacidade de degradação fotocatalítica na amostra que devitrifica zirconita, melhora em 33% a atividade fotocatalítica comparando com o vidro base transparente. Percebe-se que o aumento da frita de ZrO_2 (até 12,5%) na formulação de esmalte melhora a atividade fotocatalítica em relação ao vidro transparente normal, a composição ótima da "tinta protetiva" é de 4% de anatase.	[34]
Substrato de Cerâmica com esmalte branco brilhante (em ZrO_2)			
Substrato de Cerâmica	<i>Magnetron Sputtering</i>	As amostras dos filmes de TiO_2 foram requeimadas a temperaturas de 350 , 400 , 450 , 500 e 550°C com camadas de titânia e também todas apresentaram atividade fotocatalítica. Comparando os substratos: a refletância desenvolvida pelos filmes sobre cerâmica são maiores que as desenvolvidas pelos filmes depositados sobre vidro, pois em materiais transparentes como o vidro ocorre o fenômeno denominado transmitância, e também porque a refletância da cerâmica branca é muito maior.	[32]
Substrato de vidro (flotado)			

Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase.

Continuação

Natureza do Substrato	Técnica de aplicação	Resultados na estabilidade da fase	Referências
Substrato de vidro	Pintura	Os materiais foram recozidos a temperatura de 447°C e apresentam a fase anatase nos filmes aplicados nos três substratos.	[62]
Substrato de safira Substrato de silício			
Substrato liso	Pulverização	Os filmes foram tratados a temperatura de 840°C onde obteve-se 93% da fase anatase. A quantidade de azul de metileno adsorvido no substrato áspero é o dobro em relação ao liso e, portanto ocorre maior degradação fotocatalítica naquele. A taxa de degradação é 90% do azul de metileno nas superfícies lisas e 94% nas superfícies ásperas.	[38]
Substrato áspero			
Substrato de Cerâmica com esmalte de laboratório mate (fase diopsídio) – 3A	<i>Dip Coating</i>	Foi analisada a rugosidade superficial das peças após recozimento a 500°C: identificações: 3A, M, K; rugosidades 0,38, 0,38, 0,09 μ respectivamente e verificado que após a exposição UV a taxa de reação fotocatalítica aumenta com a rugosidade em função do aumento da área de superfície disponível para decomposição.	[68]
Substrato de Cerâmica com esmalte mate (fase zircão) - M			
Substrato de Cerâmica com esmalte brilhante (fase zircão) - K			

Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase

Continuação

Natureza do Substrato	Técnica de aplicação	Resultados na estabilidade da fase	Referências
Substrato de Cerâmica com esmalte de laboratório mate (fase diopsídio) – 3A	<i>Dip Coating</i>	Revestimentos de ZrO_2 foram recozidos a $600^\circ C$ e TiO_2 a $500^\circ C$. Esmalte mate com recobrimento de TiO_2 apresenta maior facilidade de limpeza enquanto que no esmalte brilhante o efeito não é tão pronunciado. Nos revestimentos de ZrO_2 há maior aderência de partículas orgânicas e inorgânicas. Introduzindo zircônia, a fim de aumentar a resistência mecânica e química do revestimento de TiO_2 pode-se afetar adversamente a capacidade de auto-limpeza do revestimento.	[69]
Substrato de Cerâmica com esmalte mate (fase zircão) - M			
Substrato de Cerâmica com esmalte brilhante (fase zircão) - K			
Substrato de Silício (Si) monocristalino	<i>Magnetron Sputtering</i>	No substrato de Si monocristalino, o rutilo dopado com 33% de SiO_2 e tratado termicamente a $1000^\circ C$ com patamar de 1 h apresentou fase anatase.	[8]
Substrato de sílica (SiO_2) fundida		No substrato de SiO_2 fundida, o rutilo dopado com 33% de SiO_2 e tratado termicamente a $1000^\circ C$ com patamar de 1 h apresentou fase amorfa.	
Substrato de cerâmica (azulejos de monoporosa)	Pulverização	As titânias comerciais P25, Kronos, Quimiamel CH e CR-826 foram aplicadas e tratadas termicamente até $1200^\circ C$. Destacou-se a titânia Kronos por apresentar maior fase anatase após tratamento térmico.	[7]

Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase

Continuação

Natureza do Substrato	Técnica de aplicação	Resultados na estabilidade da fase	Referências
Substrato de cerâmica (azulejos de monoporosa)	Serigrafia	A titânia comercial Kronos e o Óxido de zinco (ZnO) foram aplicados e tratados termicamente a 850°C. Destacou-se a titânia Kronos em comparação ao ZnO, com maior eficiência na descoloração do laranja II.	[55]
Substrato de vidro borossilicato	<i>Dip-coating</i>	A titânia obtida por duas rotas distintas, foi aplicada e tratada termicamente a 500 °C com diferentes concentrações. Verificou-se que há maior eficiência fotocatalítica nos revestimentos quanto maior a quantidade de precursor aplicada e também quanto maior a espessura da aplicação.	[54]
Substrato de vidro	<i>Dip-coating</i>	A titânia obtida pela rota sol gel foi aplicada e tratada termicamente a 450 °C. Fez-se testes de degradação comparando-se com as titânias comerciais em pó: P25 E PC-500. Verificou-se que a eficiência fotocatalítica da titânia imobilizada no vidro é intermediária aos pós P25 e PC-500. O P25 apresenta maior eficiência.	[30]
Substrato de vidro borossilicato	<i>Dip-coating e Magnetron Sputtering</i>	Comparou-se: aplicação da titânia amorfa obtida via rota sol por <i>dip-coating</i> ; aplicação de dispersão de P25 por <i>dip-coating</i> e titânia pura por <i>magnetron sputtering</i> . Esta última técnica apresentou maior eficiência fotocatalítica por estar relacionada com a criação de uma alta densidade na interface sólido-sólido e ao impedimento da recombinação de cargas.	[51]

Tabela 4 - Relação de diferentes naturezas de substrato na estabilidade da fase anatase

Continuação

Natureza do Substrato	Técnica de aplicação	Resultados na estabilidade da fase	Referências
Substrato de cerâmica (vidrado)	<i>Spin-coating</i>	A titânia modificada com dopantes: fósforo, silício e zircônio foi obtida pela combinação da rota sol gel com o processo hidrotermal. Cada amostra foi aplicada e tratada termicamente a 800 °C. Obteve-se melhor eficiência fotocatalítica nas amostras dopadas.	[65]
Substrato de vidro	Serigrafia	Foi utilizado a titânia P25 e preparado três pastas com modificadores de superfície e solventes diferentes, aplicado e tratado termicamente a 450 °C. As composições apresentaram diferentes superfícies disponíveis e o melhor resultado de degradação está relacionado com aquela que apresentou maior área superficial disponível para a fotodegradação .	[37]
Substrato de quartzo e substrato de silício (100)	<i>Spin-coating</i>	A titânia foi obtida pela rota sol gel. A amostra foi aplicada em cada substrato e tratada termicamente variando de 200 °C a 1000 °C. Obteve-se melhor eficiência fotocatalítica quando fase anatase está presente, ou seja até recozimento de 800°C.	[70]

Ao analisar os trabalhos desenvolvidos verifica-se que os melhores resultados para inibir a transformação de fase A→R estão nos substratos inertes como o de coríndon comparado aos substratos cerâmicos. Os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos presente no esmalte favorecem a transição de fase devido a formação de vacâncias de oxigênio por substituição catiônica na interface esmalte-titânia [39,68].

Para as análises nos substratos de cerâmica branca e de vidro os melhores resultados estão na cerâmica branca que devitrifica na fase cristalina zirconita (ZrO_2), o Zr pode formar algum tipo de encapsulamento para os grãos de TiO_2 sendo eficaz para reduzir o efeito dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes (na composição das fritas) na transição de fase [65].

A característica física da superfície como rugosidade/aspereza, dos produtos finais obtidos, também tem sido relatada na influência na decomposição fotocatalítica, alguns trabalhos apontam diferenças significativas nos revestimentos finais com maior rugosidade apresentando maior reação fotocatalítica em função do aumento da área superficial disponível, facilitando o contato das substâncias adsorvidas com os cristais existentes, consequentemente aumentando a eficiência fotocatalítica [68].

O dióxido de titânio em fotocatalise pode ser utilizado na forma de pó ou de filme, para a aplicação em substratos cerâmicos à forma comumente utilizada é a forma de filme.

2.7 TRATAMENTO TÉRMICO

A transformação da fase anatase em rutilo é termodinamicamente favorável em temperaturas acima de 400°C [8]. Esta transformação de fase e tamanho dos cristais é representada na Figura 15 através dos difratogramas dos pós calcinados de titânia a diferentes temperaturas durante 1 hora.

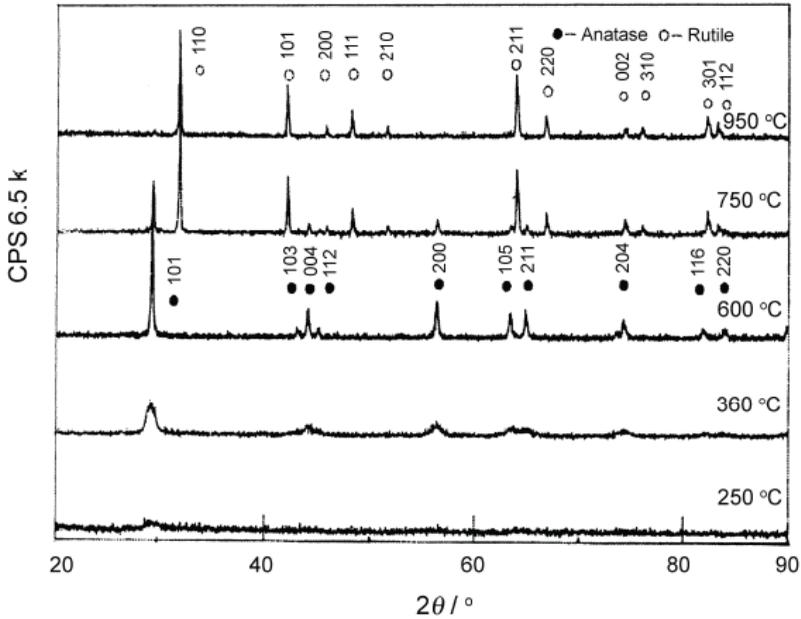


Figura 15 - Difratogramas dos pós tratados de titânia em diferentes temperaturas por 1 h.

Fonte: [9]

Descrição da evolução das fases apresentadas nos difratogramas [9]:

- Abaixo de 250°C: o TiO_2 existe em seu estado amorfo, após aquecimento, as intensidades de pico de anatase aumentam significativamente;
- Abaixo de 600°C, pode-se verificar apenas a fase anatase;
- Acima de 600°C, as fases anatase e rutilo co-existem;
- A 750°C, o cristal anatase é medido e apresenta em média cerca de 48 nm e aproximadamente 70 nm para o rutilo;
- A 900°C, anatase é totalmente transformado para rutilo com um tamanho de cristal inferior a 100 nm;
- Quando calcinados a 950°C, o tamanho dos cristais de rutilo aumenta para 115 nm;
- Na análise feita, 950°C é temperatura final de transformação onde podemos encontrar 100% de fase rutilo;

Em todas as temperaturas e pressões, rutilo é comprovadamente a fase estável de TiO_2 (Figura 16). Isto foi confirmado também em

estudos termodinâmicos, onde seriam necessárias pressões negativas para anatase ser mais estável que rutilo [1].

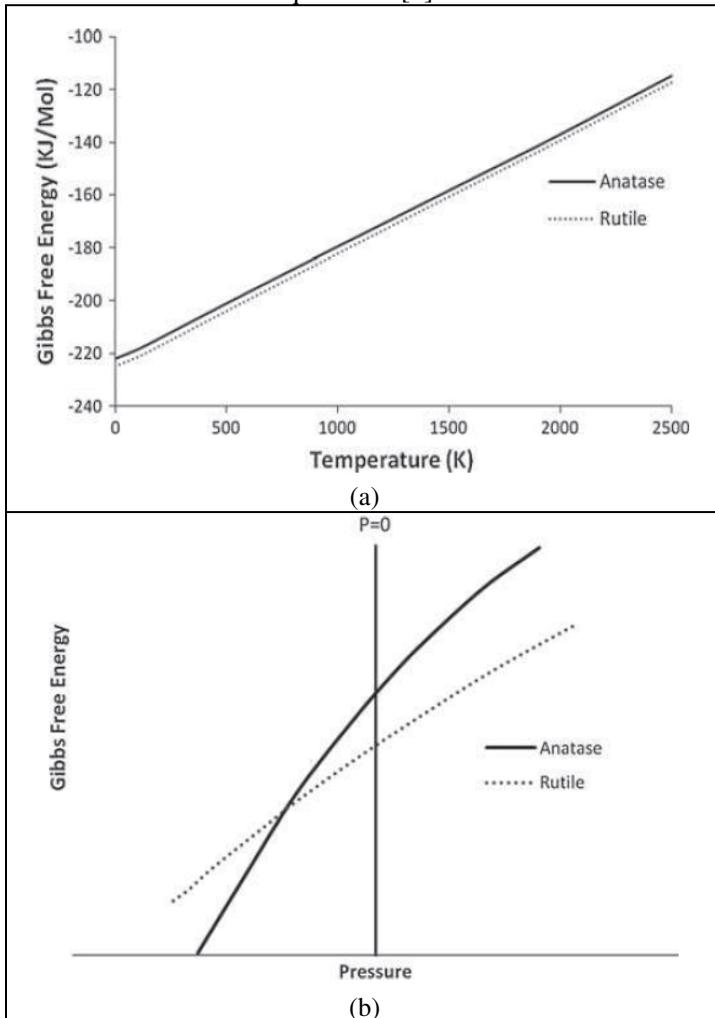


Figura 16 - (a) Energia de Gibbs de anatase e rutilo *versus* a temperatura. (b) Energia de Gibbs *versus* pressão (temperatura ambiente)

Fonte: [1].

A temperatura em que a transição $A \rightarrow R$ é observada depende de uma série de parâmetros e por isso as literaturas trazem intervalos de

temperaturas diferentes. Considera-se que pós finos de anatase de alta pureza transformam-se a temperaturas entre a faixa de 600-700° C [1].

A mistura de titânio e oxigênio pode gerar diferentes fases cristalinas, representadas no diagrama de fases Ti-O na Figura 17 [8]. O titânio puro, à temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HC): é a chamada fase alfa, que permanece estável do ponto de vista termodinâmico até a temperatura de 883 °C [71].

Acima da temperatura de 883 °C, o titânio se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase beta, que se mantém estável até ser atingida a temperatura de fusão. A transição entre estas temperaturas pode dificultar a aderência do filme ao substrato. Assim, a baixas concentrações de oxigênio existe a fase titânio α com oxigênio dissolvido em solução sólida. Para temperaturas mais altas e estequiometria O/Ti menores que 0,15, tem-se a fase β , também com oxigênio dissolvido [71].

O acréscimo de oxigênio leva ao aparecimento de uma fase de estequiometria de um átomo de titânio para um de oxigênio. As fases de titânia com funções fotocatalíticas e hidrofílicas aparecem quando a relação de estequiometria é maior que 1,5 até 2 O/Ti. A titânia, na forma alotrópica de rutilo, aparece em altas temperaturas e o anatase em baixas temperaturas. Para fins práticos é muito mais difícil obter a fase anatase, pois uma vez formado o rutilo, este não se transforma em anatase [32].

- tempo;
- temperatura;
- atmosfera;
- composição química intrínseca (pureza das matérias-primas);
- contaminação extrínseca (de processamento);
- homogeneidade química (por exemplo, a segregação);
- homogeneidade microestrutural (por exemplo, precipita contorno de grão);
- homogeneidade térmica durante o aquecimento (por exemplo, resultantes de tamanho da amostra e forma);
- fase mineralógica;
- distribuição de tamanho de partícula;
- distribuição de tamanho de aglomerado;
- morfologia dos grãos;
- morfologia aglomerado.

Outra questão importante e que deve ser levada em consideração é o tamanho do cristalito formado com o aumento da temperatura. Anatase é geralmente mais estável quando os cristais são menores que 30 nm, enquanto rutilo é a fase mais favorecida em tamanho cristal maior. A transformação de fase A→R é relada como um processo de nucleação e crescimento [29] e pode ser verificado que as partículas atingem um tamanho crítico por um processo de amadurecimento, onde as partículas menores são consumidas por difusão atômica [72]. Alguns estudos tem sugerido que o tamanho crítico do cristalito de anatase na transformação a rutilo esteja na faixa de 30-40 nm [29] trabalhos com dopantes (Si, Al e Zr) relatam que o tamanho crítico pode chegar a 45 nm, porém a utilização de dopantes não altera esta característica [72]. Contudo o tratamento térmico contribui para crescimento do cristal, transformando anatase em rutilo, sendo sempre necessário investigar como a transição de fase é influenciada com o aumento temperatura [29].

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A fim de compreender o desempenho de um fotocatalisador, vários tipos de técnicas de caracterização são utilizadas [49].

2.8.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de caracterização mais comum para determinar a morfologia da superfície das amostras é o microscópio eletrônico de varredura [49]. Ele permite a observação e a caracterização de materiais heterogêneos, orgânicos e inorgânicos, numa escala nanométrica ou micrométrica e possui a capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem observar a granulometria e a morfologia dos pós, sendo possível ter uma noção da sua área superficial específica. De acordo com as pesquisas [73] a atividade fotocatalítica de um pó é tanto mais elevada quanto maior for a sua área superficial específica. As imagens obtidas são usadas para examinar muitas das suas características como microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição [55].

O MEV é um instrumento que produz uma imagem muito ampliada, usando elétrons e não luz. O princípio de funcionamento baseia-se num feixe de elétrons que é produzido no topo do microscópio por um canhão de elétrons. Este percorre um caminho vertical através do microscópio, que é mantido em vácuo e viaja através de campos eletromagnéticos e lentes, que o focam em direção à amostra. Quando o feixe atinge a amostra, elétrons e raios X são ejetados da amostra, que são recolhidos por detectores e convertem-nos num sinal que é enviado para uma tela. Isto produz a imagem final [74–76].

2.8.2 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. [77]. É uma técnica que tem aplicação direta na determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes nos materiais, onde um feixe de raios X, de comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra, mais especificamente um determinado plano com orientação adequada, e é

difratado pelo reticulado de átomos dos cristais presentes. O sinal do feixe difratado é recolhido por um detector que registra o ângulo θ entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado, pois, o caminho percorrido pela radiação sucessivamente refletida, não serão os mesmo. Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre planos a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e a radiação é detectada. A obtenção da interferência construtiva será relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. A relação entre o valor de d (distância interplanar) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre o plano é governada pela equação de Bragg. No final, é gerado um gráfico de intensidade de sinal (indicada em contagem por segundo) versus 2θ , denominado difratograma [78].

2.8.3 Distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanhos de partículas dos pós é a difração a laser. Esta se baseia na medida da distribuição da intensidade luminosa difusa a baixo ângulo, das partículas suspensas num líquido que passa em frente a um feixe de laser. O líquido usado para a dispersão do pó não deve solubilizar as partículas nele suspensas para não alterar a dimensão dos grãos. A suspensão é mantida em agitação e sugada por uma bomba até à câmara de medida. A distribuição granulométrica é obtida considerando a perda de luminosidade do feixe quando este incide sobre as partículas de forma aproximadamente esférica, e é determinado em percentagem volumétrica [78].

2.8.4 Análise química via espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raio-X pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico). Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas

eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia (DE) existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos [79].

2.8.5 Área superficial específica (ASE)

A área superficial específica (ASE) de um pó é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do pó, medida geralmente em cm^2/g ou m^2/g de pó. A ASE de um pó depende do tamanho de partícula (quanto menor o tamanho maior a sua superfície específica livre), da rugosidade da superfície e do formato das partículas (quanto mais irregular o pó maior a sua área superficial específica) [80,81].

Geralmente o valor da ASE é determinado pelo método B.E.T. (*Brunauer, Emmett, Teller*) por adsorção de azoto e nitrogênio. O método B.E.T. é baseado na determinação da quantidade destes gases necessária para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isotérmica de adsorção, obtida a temperatura constante, relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão [80,81].

A Tabela 6 apresenta uma relação de estudos realizados com fotocatalise aplicada à cerâmica e as técnicas utilizadas para caracterização.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 18 apresenta o fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.

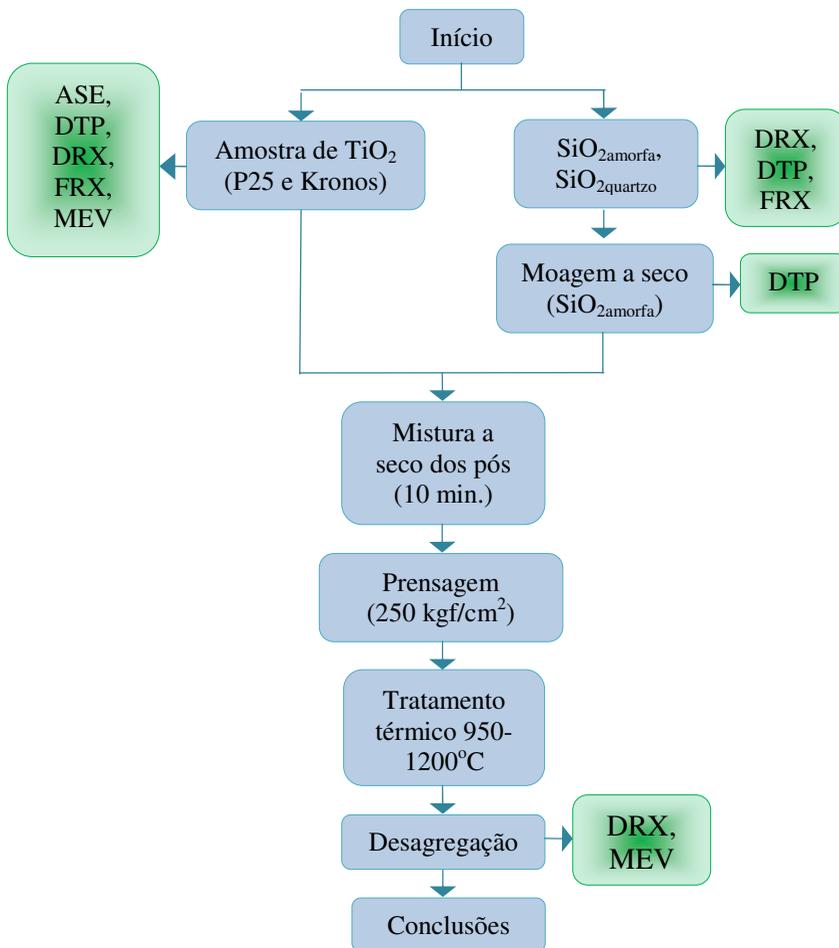


Figura 18 - Fluxograma do desenvolvimento experimental

3.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE TITÂNIA

Neste trabalho foram utilizadas duas amostras de pós comerciais de titânia: Kronos 1001 e P25, ambos da empresa Evonik, os quais foram caracterizados por distribuição de tamanho de partícula (DTP), equipamento Zetasizer Zen-3600 - Malvern, área superficial (ASE), equipamento Nova 1200e - Quantachrome, caracterização das fases por difração de raio-X (DRX), equipamento AX5 - D8 Advance entre 2 e 70° (2 θ) – Bruker, análise química via espectrometria de fluorescência de raios X - equipamento PW 2400 – PANalytical (FRX), microscopia eletrônica de varredura equipamento XL-30 - Philips (MEV).

A escolha da titânia comercial P25 está relatada em ser a mais utilizada em fotocatalise [39]. Esta titânia é obtida pelo processo de cloretação. O P25 apresenta área superficial de 50 m²g⁻¹ [25,26,57], tamanho médio de partícula de 30 nm e composição de fase 75% anatase e 25% rutilo [7,16,26–37]. A segunda amostra: a titânia Kronos está relacionada com trabalhos recentes [5,7] e tem despertado interesse na cerâmica de revestimento por apresentar maior atividade fotocatalítica quando imobilizado em substrato que o P25. O Kronos apresenta tamanho médio de partícula de 200 nm e composição de fase 100% anatase [5], ambos da empresa Evonik.

3.2 SELEÇÃO DOS ESTABILIZANTES E MOAGEM

Como já descrito a temperatura e a cinética de transformação de anatase para rutilo (A→R) podem ser alteradas pela presença de estabilizantes. Os estabilizantes selecionados baseiam-se na literatura e nas matérias primas utilizadas na cerâmica de revestimentos:

- sílica amorfa (Magnesita);
- quartzo # 500 (Unimin do Brasil);

A sílica amorfa teve suas partículas reduzidas em moinho rápido de ágata durante 20 e 120 minutos antes de ser utilizada como componente nas misturas. A diminuição do tamanho tem por objetivo aproximar seu tamanho da titânia Kronos, torná-la mais reativa quando submetida ao tratamento térmico e desta forma avaliar a inibição da transformação de fase A→R. Posteriormente as amostras dos estabilizantes foram caracterizadas através da DTP, DRX e FRX. As partículas micrométricas foram caracterizadas quanto a DTP via laser, equipamento CILAS 1064L (para 0,04 μ m a 500 μ m) e equipamento Zetasizer Zen 3600 (para 5 nm a 10 μ m).

3.3 FORMULAÇÃO DOS PÓS E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

É importante referenciar trabalhos anteriores que tiveram resultados de estabilidade na fase anatase utilizando titânia e sílica amorfa [8,56] embora as técnicas utilizadas de aplicação e síntese não sejam comuns para a indústria cerâmica: *magnetron sputtering* no primeiro trabalho e no segundo, dopagem via técnica sol-gel.

As formulações da Tabela 7 foram baseadas nos estudos realizados e a aplicabilidade na cerâmica tradicional.

Tabela 6 - Formulações dos pós (% em massa)

Componentes/ dopante	Tempo moagem dopante	PS20 (%)	K (%)	KS20 (%)	KS120 (%)	KQ (%)
P25	-	67	-	-	-	-
Kronos	-	-	100	67	67	67
SiO ₂ amorfa	20 min	33	-	33	-	-
SiO ₂ amorfa	120 min	-	-	-	33	-
SiO ₂ cristalina	-	-	-	-	-	33

As misturas foram pesadas e homogeneizadas durante 10 min em moinho de ágata com esferas de vidro. Posteriormente, os pós foram umidificados com 5% de água e conformados em prensa mecânica manual (pressão: 250 kgf/cm²). Os corpos de prova resultantes (pastilhas com diâmetro de 10 mm e espessura de 2 mm) foram colocados sobre um substrato inerte (cordierita) e submetidos à secagem em estufa laboratorial (Fanen 315 SE) com temperatura entre 110±10°C até a completa retirada da umidade.

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico é fundamental para imobilizar a titânia no substrato. Esta etapa foi realizada em forno elétrico laboratorial a rolos (Sere SRL, modelo ERL 12). A câmara de queima possui 1235 mm de comprimento por 200 mm de largura, com ciclo de queima rápida frio-a-frio (50 min específico para monoporosa) e temperaturas máximas

variando de 950°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C. A Figura 19 representa as curvas de queima utilizadas neste trabalho. A seleção das temperaturas de queima foi definida com base em trabalhos anteriores [5,7] e também nas temperaturas empregadas na cerâmica tradicional. Os corpos de prova foram queimados sobre um substrato inerte - cordierita (5 corpos de prova para cada temperatura).

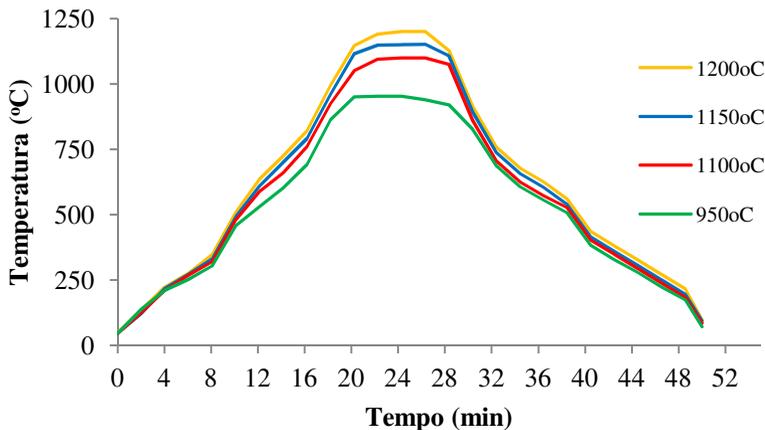


Figura 19 - Curva de queima típica de Monoporosa, ciclo de 50 min.

3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Após o tratamento térmico os corpos de prova foram desagregados em almofariz de ágata até obter 100% passante em malha 63 μm , posteriormente foram caracterizados quanto às fases cristalinas presentes, por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Neste trabalho foram caracterizados dois pós comerciais de titânia: Evonik Kronos 1001 e P25 e dois estabilizantes: sílica amorfa, e quartzo.

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A titânia da Kronos 1001 possui apenas uma fase cristalina: a anatase (Figura 20). Esta também é a fase predominante no P25 (Figura 21), porém neste se encontra o rutilo.

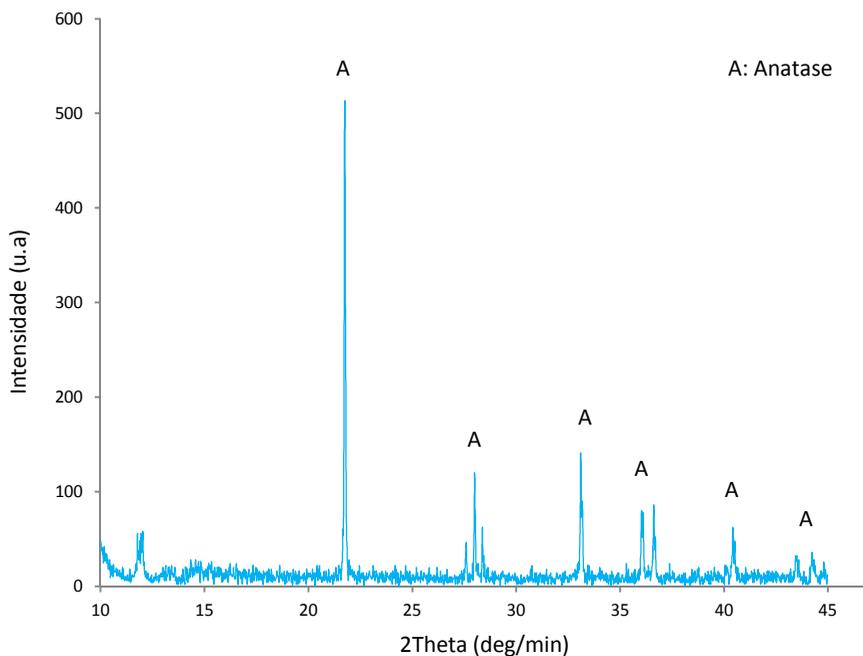


Figura 20 - Difratograma da titânia Kronos 1001.

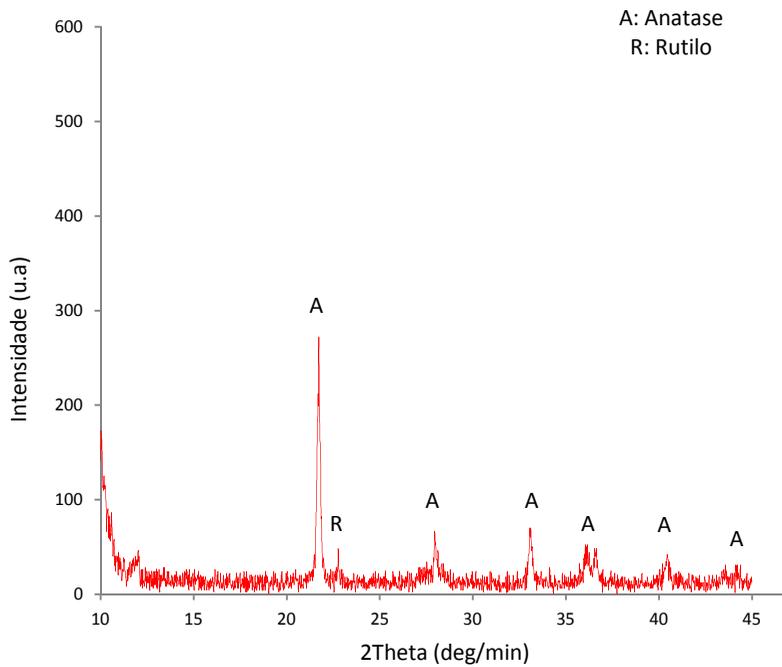


Figura 21 - Difratoograma da titânia P25.

A sílica foi selecionada como material totalmente amorfo (Figura 22).

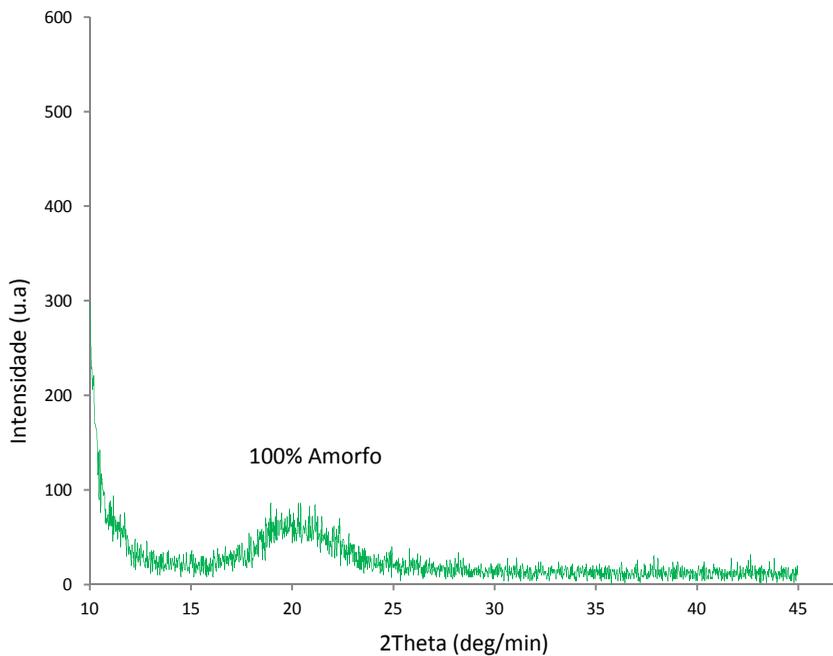


Figura 22 - Difratograma da Silica amorfa

O quartzo utilizado como estabilizante apresenta fase cristalina bem definida (Figuras 23).

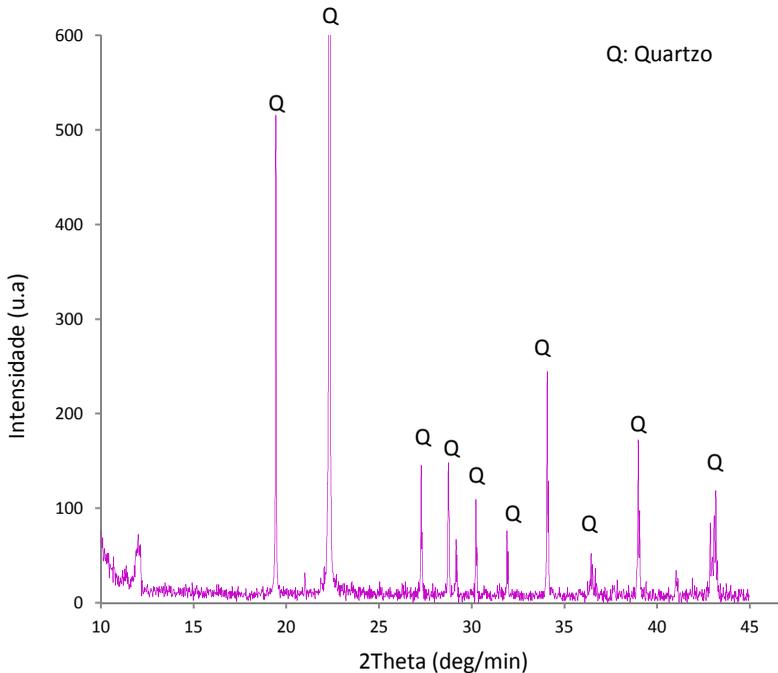


Figura 23 - Difratoograma do Quartzo.

4.1.2 Área superficial específica (ASE)

O valor da ASE foi determinado pelo método B.E.T (*Brunauer, Emmett, Teller*). O valor da área superficial do P25 é maior que o Kronos (Tabela 8) e relaciona-se diretamente com o tamanho das partículas (Tabela 9): quanto menor o tamanho maior a sua superfície específica [74] e maior sua reatividade no tratamento térmico.

Tabela 7 - Área superficial específica das titânias

Titânia	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
P25	188
Kronos 1001	10

4.1.3 Distribuição do tamanho das partículas (DTP)

A Figura 24 apresenta os resultados da distribuição de tamanho de partícula das titânias e dos estabilizantes, os diâmetros médios de tamanho de partícula são apresentados na tabela 9.

Entre as titânias destaca-se o P25 com menor tamanho de partícula ($d_{50}=0,1 \mu\text{m}$). O Kronos apresenta diâmetro médio maior ($d_{50}=0,4 \mu\text{m}$) porém apresentou distribuição bimodal das partículas, esta característica deve-se ao tamanho submicrométrico deste pó o que proporciona sua aglomeração. Os estabilizantes: sílica amorfa e quartzo apresentam partículas maiores que o Kronos: $0,3 \mu\text{m}$ e $0,6 \mu\text{m}$ respectivamente. O processo de redução das partículas via moagem da sílica amorfa foi importante, pois reduziu o diâmetro médio de $30 \mu\text{m}$ para $0,3 \mu\text{m}$. A sílica amorfa apresentou distribuição do tamanho das partículas polimodal em função do próprio formato (fibras) após a moagem de 20 e 120 min a distribuição das partículas foi uniforme, não ocorrendo picos secundários.

Tabela 8 - Diâmetros médios das titânias e dos dopantes

Componentes/ dopante	Tempo moagem dopante (min)	$d_{50} (\mu\text{m})$
P25 (P)	-	0,1
Kronos (K)	-	0,4
SiO ₂ amorfa (S)	-	30,3
SiO ₂ amorfa (S)	20	12,1
SiO ₂ amorfa (S)	120	0,3
SiO ₂ cristalina (Q)	-	0,6

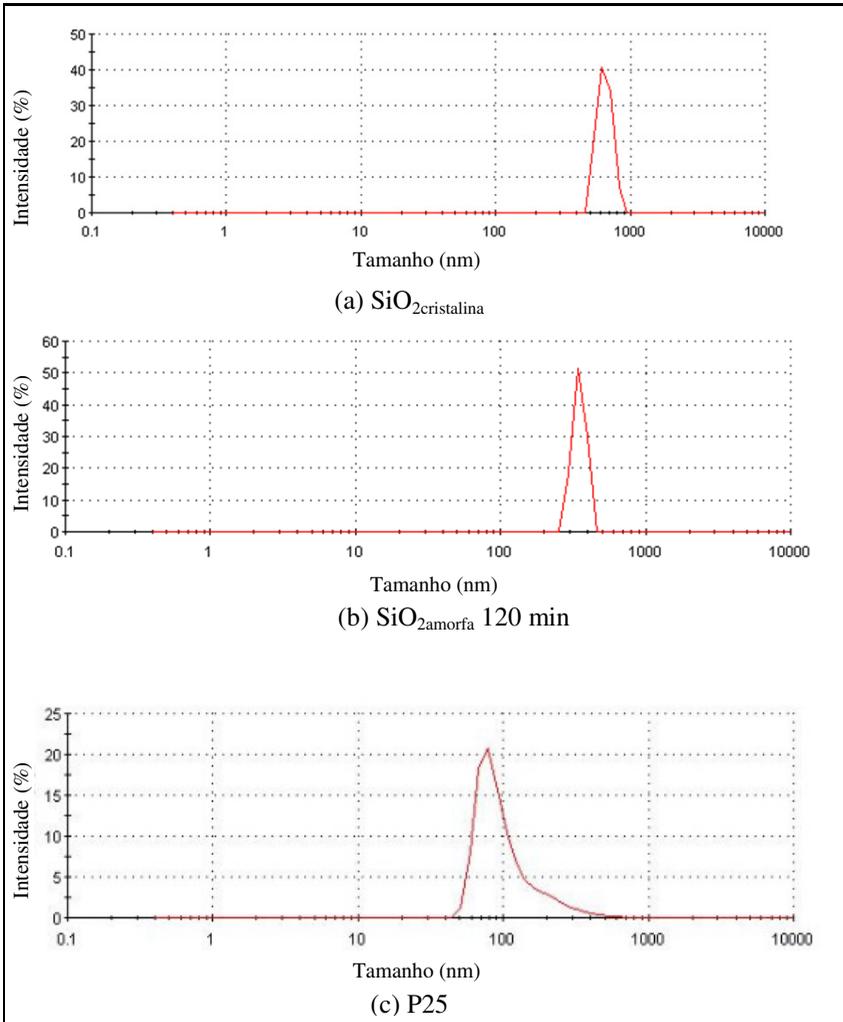


Figura 24 - Distribuição tamanho de partículas das titânias e dopantes

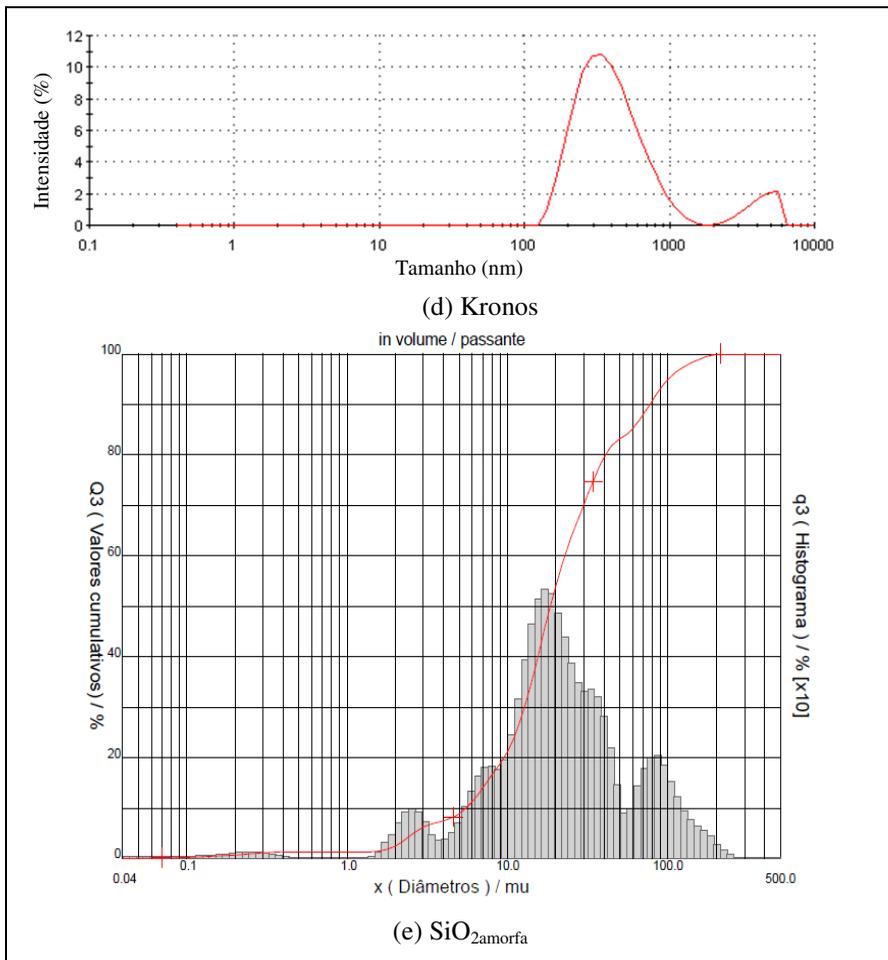


Figura 24 - Distribuição tamanho de partículas das titânias e dopantes

Continuação

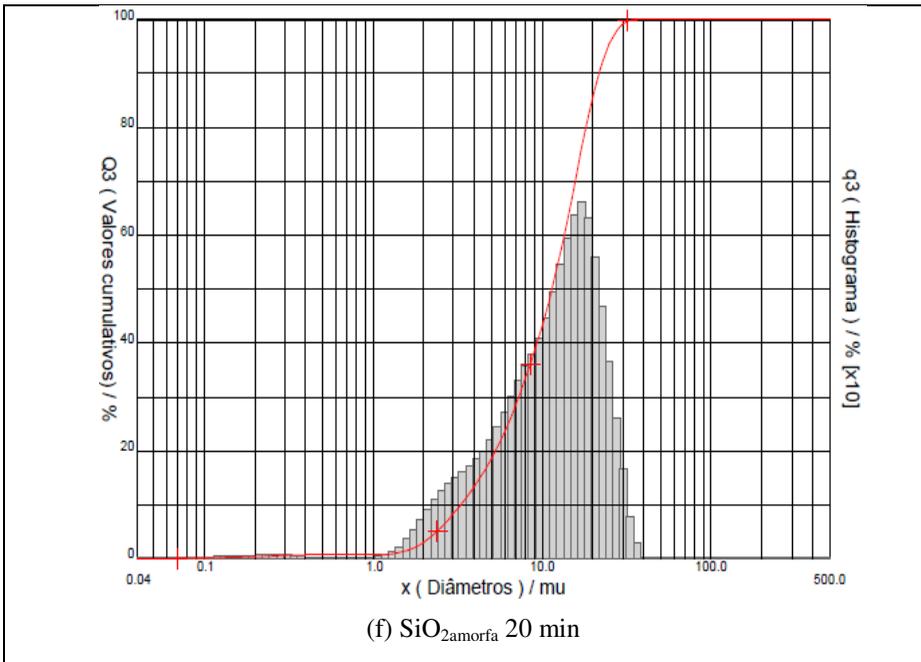


Figura 24 - Distribuição tamanho de partículas das titânias e dopantes.

4.1.4 Análise química

A composição química das titânias e dos estabilizantes selecionados é caracterizada pela alta pureza, a Tabela 10 apresenta os resultados da análise química dos elementos mais representativos e perda ao fogo (PF). A perda ao fogo provavelmente está relacionada com a água de constituição e/ou matéria orgânica presente na amostra.

Tabela 9 - Composição das titânias e dos dopantes via FRX (% massa)

Componentes/ dopante	P(%)	K(%)	Si(%)	Q(%)
SiO ₂	-	-	94,83	95,00
Al ₂ O ₃	-	-	0,24	3,00
Fe ₂ O ₃	-	-	0,02	0,35
CaO	-	-	0,08	0,20
Na ₂ O	-	-	0,05	-
K ₂ O	-	-	<0,01	-
MnO	-	-	<0,01	-
TiO ₂	99,50	99,10	0,02	0,15
MgO	-	-	0,96	-
P ₂ O ₅	-	-	<0,01	-
Perda ao Fogo	0,50	0,90	3,79	1,00

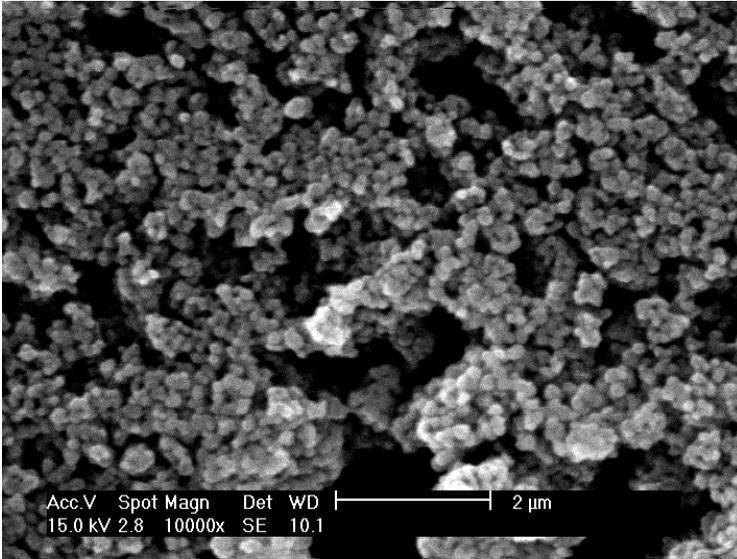
O quartzo apresentou 3% de alumina e ela pode também atuar como estabilizante. Segundo pesquisas [1] o alumínio é apontado como inibidor.

4.1.5 Microscopia eletrônica por varredura

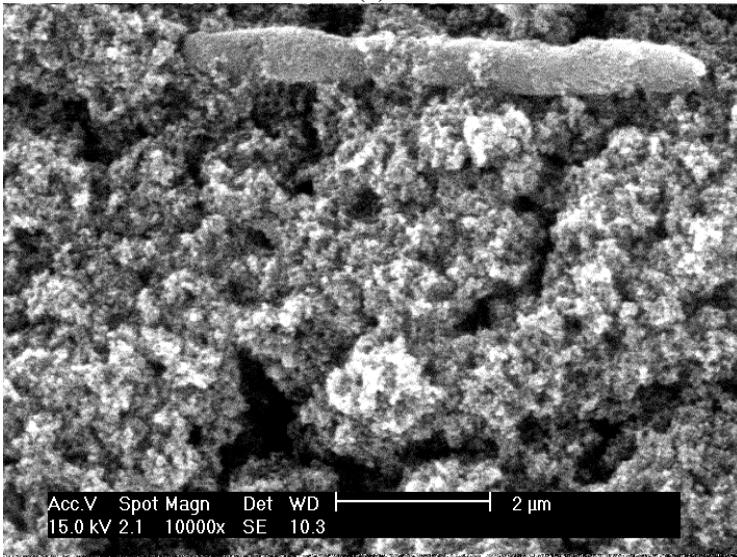
As imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura permitem observar o tamanho e a morfologia dos pós. De acordo com a bibliografia [5,7] a transformação de A→R é acelerada quanto maior for a sua área superficial específica.

A figura 25 apresentam as micrografias das titânias em estudo, com ampliações de 10.000 vezes. A titânia P25 é a que possui o menor tamanho de partícula em relação a Kronos. Pode-se relacionar também com os resultados obtidos de área superficial os quais estão de acordo com as observações efetuadas por MEV.

Portanto, a titânia P25, devido ao seu menor tamanho de partícula apresenta maior área superficial específica e, deverá já em temperaturas de 950°C transformar-se totalmente em rutilo.



(a)



(b)

Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV dos pós da titânia: (a) Kronos 1001 e (b) P25

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DOS PÓS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

4.2.1 Difração de raio X da titânia P25 estabilizada com sílica amorfa (S20)

A Figura 26 apresenta os difratogramas que correspondem a titânia P25 (P) estabilizada com 33% de sílica amorfa (S20) e tratada termicamente em duas temperaturas máximas: 950°C e 1100°C.

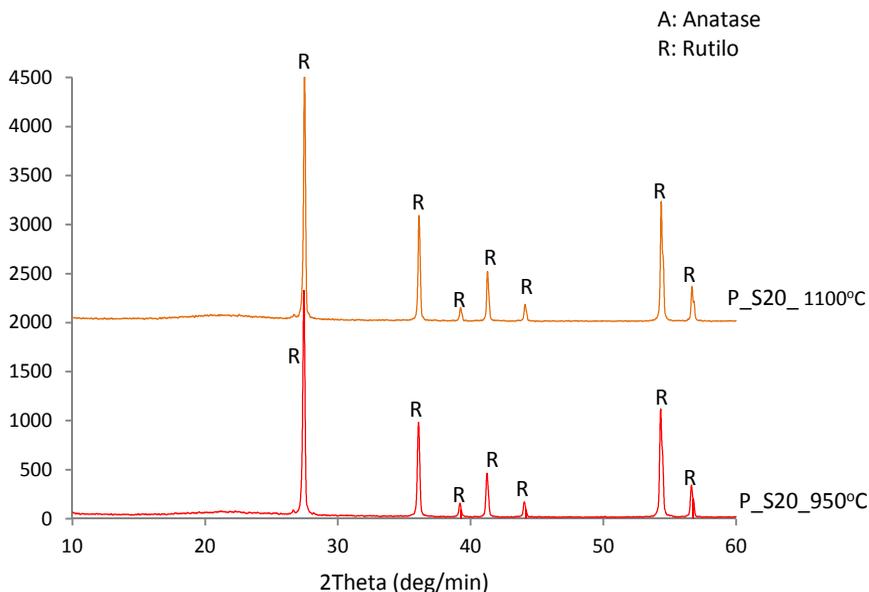


Figura 26 - Difratogramas da Titânia P25 estabilizada com 33% de sílica amorfa (S20) e tratada em diferentes temperaturas.

Observa-se que a estabilização não foi eficiente para inibir a transformação $A \rightarrow R$, em nenhum dos dois tratamentos térmicos, os difratogramas revelaram 100% da fase rutilo presente das composições e no tratamento térmico a elevadas temperaturas. Estes resultados estão de

acordo com os relatados na literatura. A transformação é promovida pelos valores de área superficial elevada, que incentivam o fenômeno de nucleação e crescimento [5,7,83,84]. Normalmente, a fase anatase é irreversivelmente convertida para a fase rutilo a 500°C - 600 °C em condições normais e utilizando titânias de elevada área superficial [65].

4.2.2 Difração de raio X da titânia Kronos

A Figura 27 apresenta os difratogramas da titânia Kronos tratada termicamente em duas temperaturas: 950°C e 1100°C.

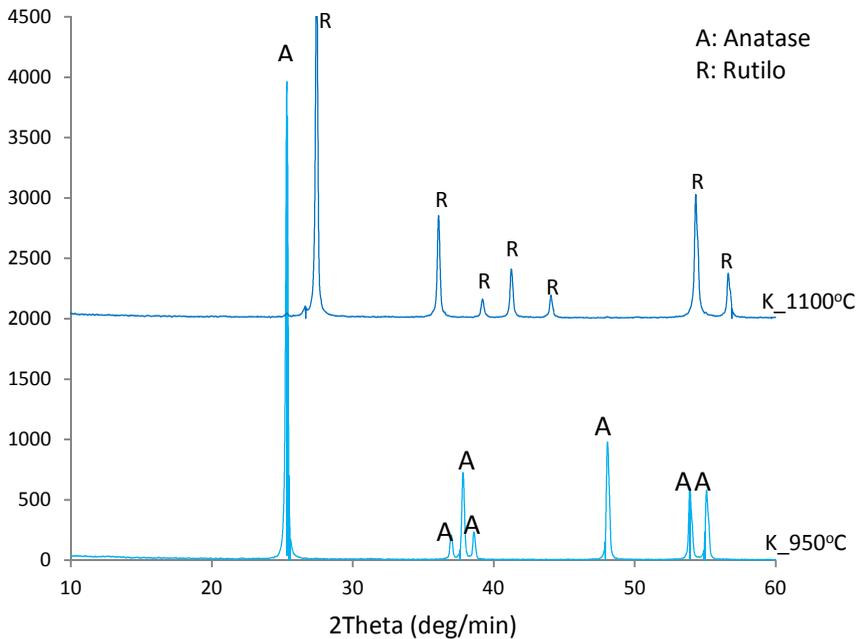


Figura 27 - Difratogramas da titânia Kronos tratada em diferentes temperaturas

A titânia Kronos tratada termicamente a 950°C não transformou-se em rutilo, ou seja ela apresentou-se estável. Pode-se comparar com o difratograma de caracterização da titânia kronos a 25°C (Figura 20). Ambos apresentam 100% de fase anatase. Isso pode ser explicada pela baixa reatividade associada a sua menor área superficial [5,7]. Já com o aumento da temperatura para 1100°C, a titânia perde sua

estabilidade transformando-se em rutilo. O aumento da temperatura e o crescimento do cristalito de anatase devem ser correlacionados, ao aumentar a temperatura aumenta-se o cristalito [80] e este ao atingir o raio crítico (30-40 nm) transforma-se em rutilo [65,72,83]. Não foram realizados novos tratamentos térmicos porque encontramos 100% de fase rutilo já a 1100°C.

4.2.3 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com sílica amorfa (S20)

A Figura 28 apresenta os difratogramas da titânia Kronos (K) estabilizada com 33% de sílica amorfa (S20) e tratada termicamente em duas temperaturas: 950°C e 1100°C.

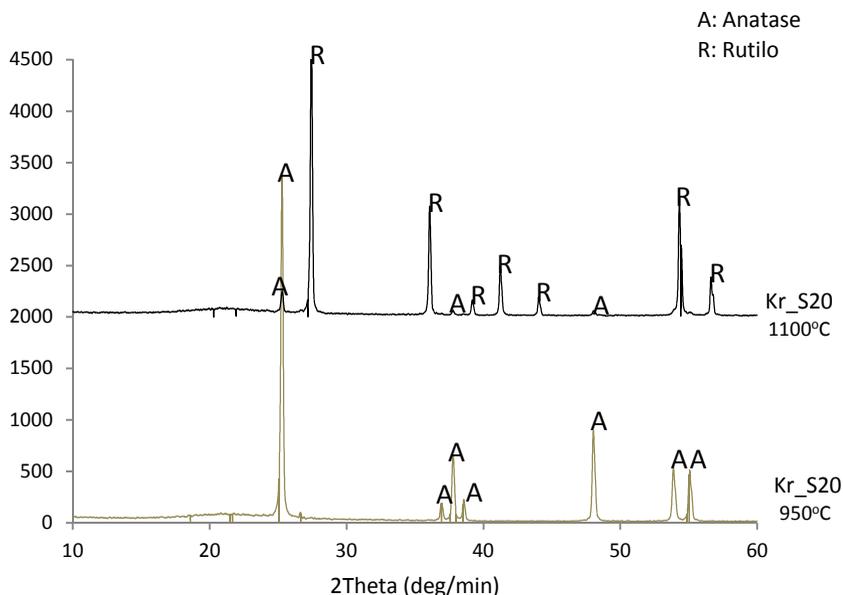


Figura 28 - Difratogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S20 e tratada em diferentes temperaturas

Observa-se que a estabilização com S20 não modificou a fase presente na titânia Kronos tratada na temperatura máxima de 950°C

permanecendo estável, ou seja, temos a presença de 100% da fase anatase, porém ao aumentar a temperatura o difratograma revela que a estabilização inibe parcialmente a transformação de fase A→R, é possível identificar os picos cristalinos de anatase, embora pouco definidos e em pequena quantidade. O crescimento da fase rutilo ocorreu proporcionalmente com o aumento da temperatura. A obtenção dos picos de anatase após a adição de dióxido de silício confirma os estudos feitos por alguns autores de que a presença de impurezas/dopantes pode influenciar nas transformações de fases na titânia, o mecanismo ainda não é totalmente conhecido, mas os autores sugerem que o dióxido de silício na fase amorfa deve envolver as superfícies dos cristais da titânia retardando a transformação [8]. Pode-se afirmar que a sílica amorfa inibe parcialmente a transformação A→R em comparação a titânia pura. Pesquisas apontam que a presença de sílica amorfa tem sido sugerida para inibir a difusão e reduzir o contato entre as partículas de anatase, reduzindo assim os sítios disponíveis para a nucleação heterogênea inibindo a transformação de fase [1] e o crescimento do núcleo [8,85]. Não foram realizados novos tratamentos térmicos porque a fase majoritária já a 1100°C é rutilo.

4.2.4 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com sílica amorfa (S120)

No item anterior verificou-se que a adição de sílica amorfa (S20) inibe parcialmente a transformação da fase rutilo, para avaliar a influência do tamanho médio das partículas desenvolveu-se uma nova dopagem utilizando a sílica amorfa com tamanho médio de 0,3 µm (S120) e na mesma proporção (33% de S120 e 67%K).

Podemos analisar as intensidades dos picos da fase anatase no difratograma 29.

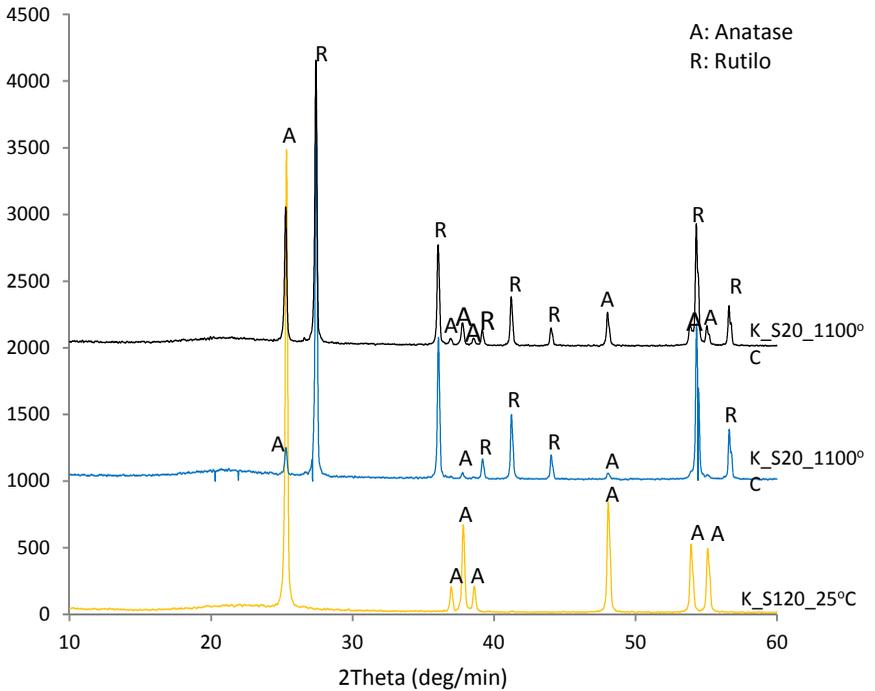


Figura 29 - Difratogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S20 e S120.

Os picos de anatase tratados a 1100°C estabilizados com S120 são mais intensos ao compararmos com a estabilização com S20, a redução do tamanho das partículas caracterizou maior cristalização e maior reatividade, a sílica amorfa inibiu a difusão e reduziu o contato entre as partículas de anatase, reduzindo consequentemente os sítios disponíveis para a nucleação heterogênea e o crescimento do núcleo, inibindo consequentemente a transformação de fase, conforme já comentado e relatado pela literatura [1].

Ao compararmos os difratogramas da estabilização com sílica amorfa (S120) a 1100°C e a temperatura ambiente, verifica-se a redução do número de picos e da cristalização dos mesmos, caracterizados pelo aumento da temperatura e pela transformação da fase A→R.

Para avaliar a influência da temperatura máxima e a temperatura final onde temos 100% de transformação da fase A→R

realizou-se tratamento térmico das composições com S120 a 1150°C e 1200°C (difratograma 30).

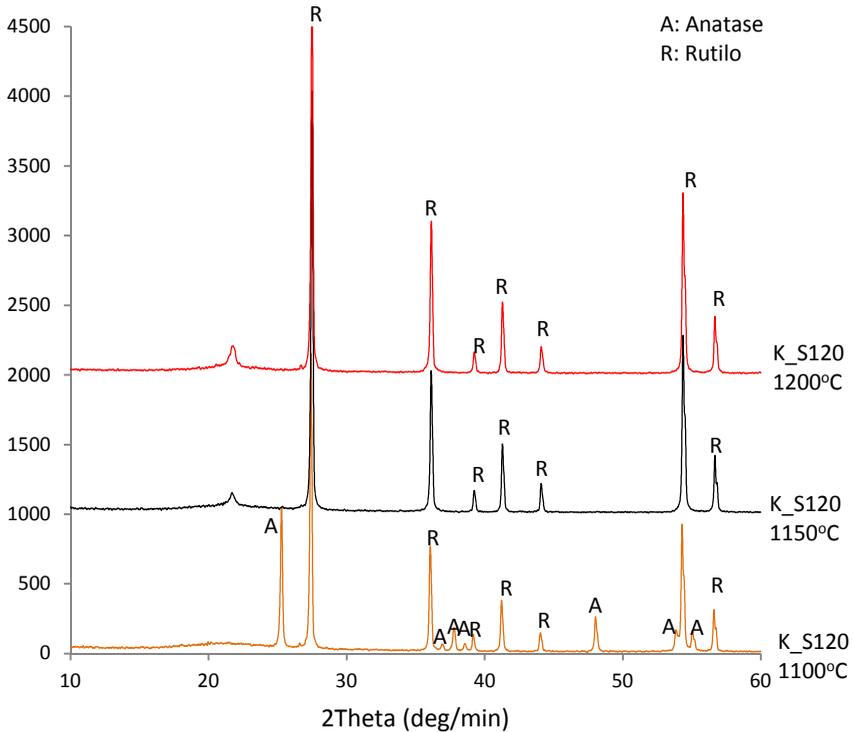


Figura 30 - Difratogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de S120 e tratada termicamente a 1100 °C, 1150°C e 1200°C.

Pode-se verificar no difratograma que as composições tratadas a temperatura de 1150°C, 100% da fase rutilo, comparando-se aos outros difratogramas a 1100°C e 1150°C ressalta-se que o aumento de apenas 50°C já foi suficiente para promover a fase rutilo.

4.2.5 Difração de raio X da titânia kronos estabilizada com quartzo (Q)

Complementando as análises fez-se a comparação utilizando-se um estabilizante de fase cristalina, neste caso o quartzo. Realizou-se tratamento térmico nas temperaturas de 1100°C, 1150°C e 1200°C (Figura 31).

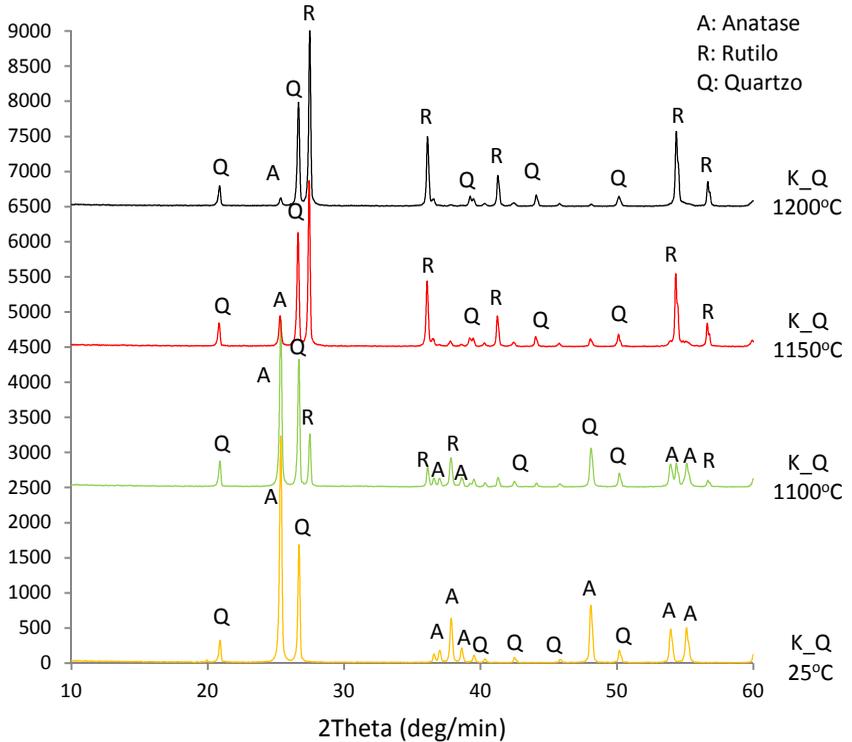


Figura 31 - Difratomogramas da titânia Kronos estabilizada com 33% de Qr e tratada em diferentes temperaturas

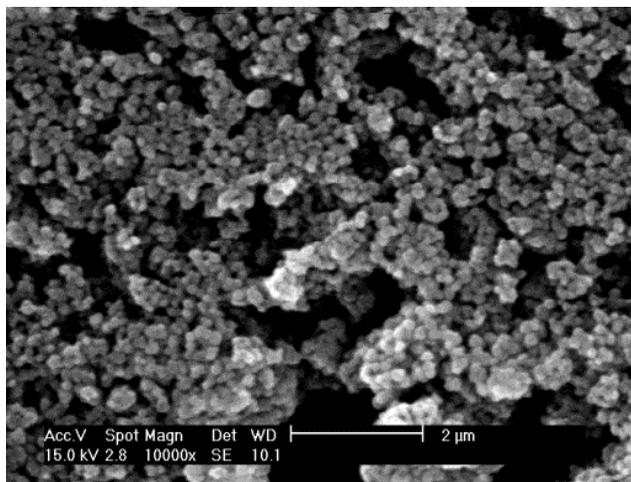
Avaliando os difratogramas verifica-se que o quartzo apresentou resultados de estabilização mais eficientes em comparação a sílica amorfa. Na temperatura de 1100°C a fase anatase presente é predominante e o pico inicial de anatase está bem definido. Nas

temperaturas de 1150°C e 1200°C, embora os picos sejam bem menores, encontra-se a fase anatase, esta verificação até o momento não é relatada por nenhuma literatura. Da mesma forma que a sílica amorfa atua a inibir a fase A→R, sugere-se que o quartzo esteja reduzindo o contato entre as partículas, e conseqüentemente reduzindo os sítios de nucleação heterogênea e o crescimento do núcleo. Não foi possível definir a temperatura final onde 100% da titânia tem fase rutilo.

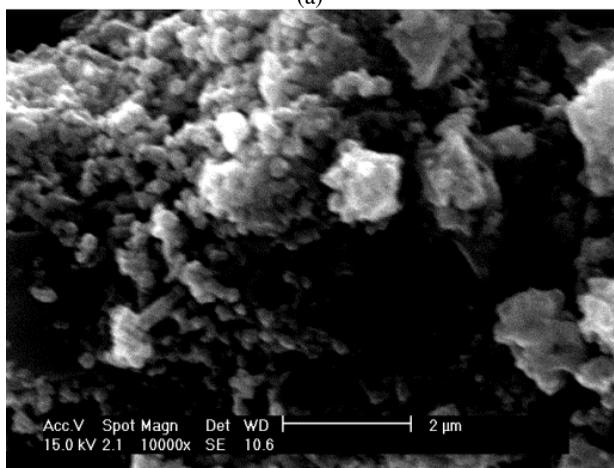
4.2.6 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) das misturas dos pós após tratamento térmico.

Foram selecionados os melhores resultados após a caracterização via DRX e avaliados por microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas permitem observar a morfologia e microestrutura dos pós.

As Figuras 32 e 33 apresentam as microscopias dos pós de titânia a 25°C (a) e tratada a 1100°C (b) com ampliação de 10.000 e 2.500 vezes, respectivamente.

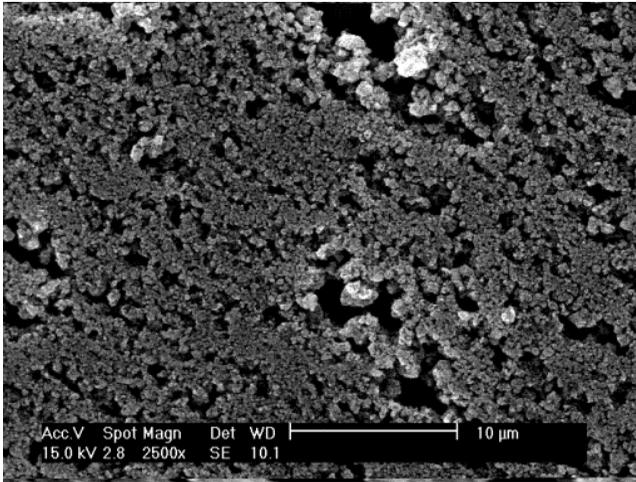


(a)

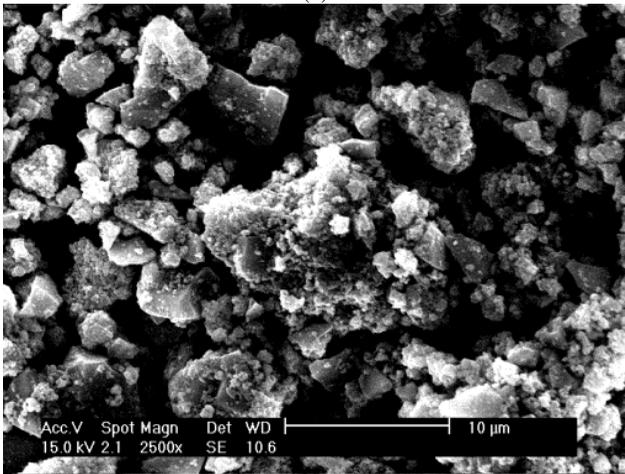


(b)

Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos: (a) 25°C e (b) 1100°C.



(a)



(b)

Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos: (a) 25°C e (b) 1100°C.

Pode-se observar após o tratamento térmico modificações microestruturais da titânia, ocorre sinterização e evolução do tamanho das partículas.

As Figuras 34 e 35 apresentam as microscopias dos pós de titânia estabilizada com sílica amorfa (S120) a 25°C(a), tratada a 1100°C (b) e tratada a 1150°C (c) com ampliação de 10.000 vezes e 2.500 vezes, respectivamente.

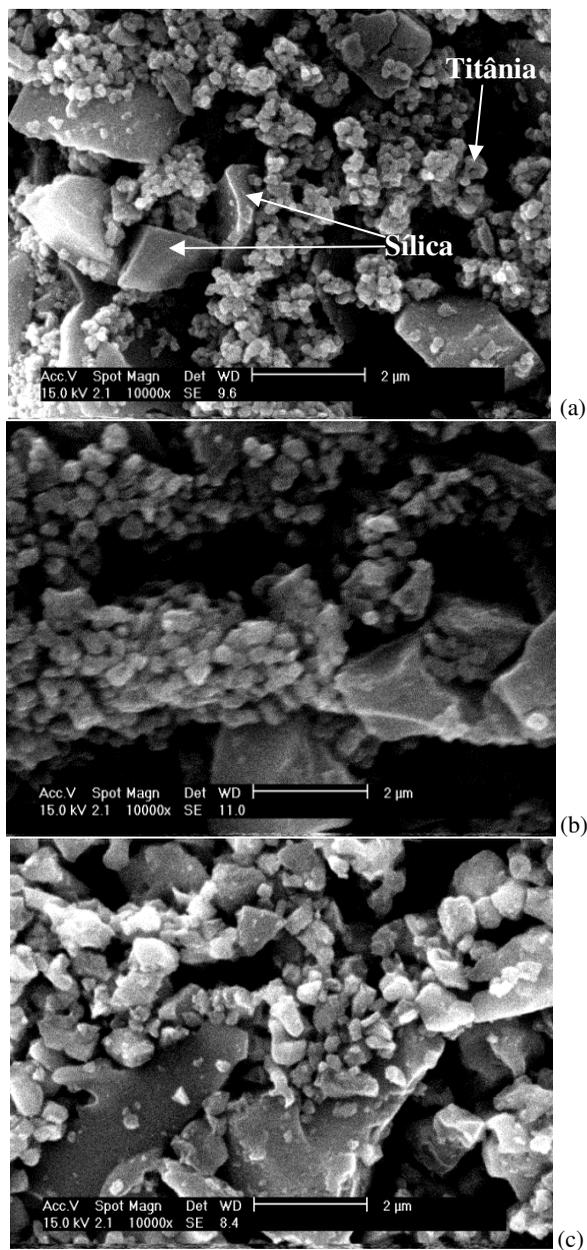


Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com sílica amorfa: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150°C.

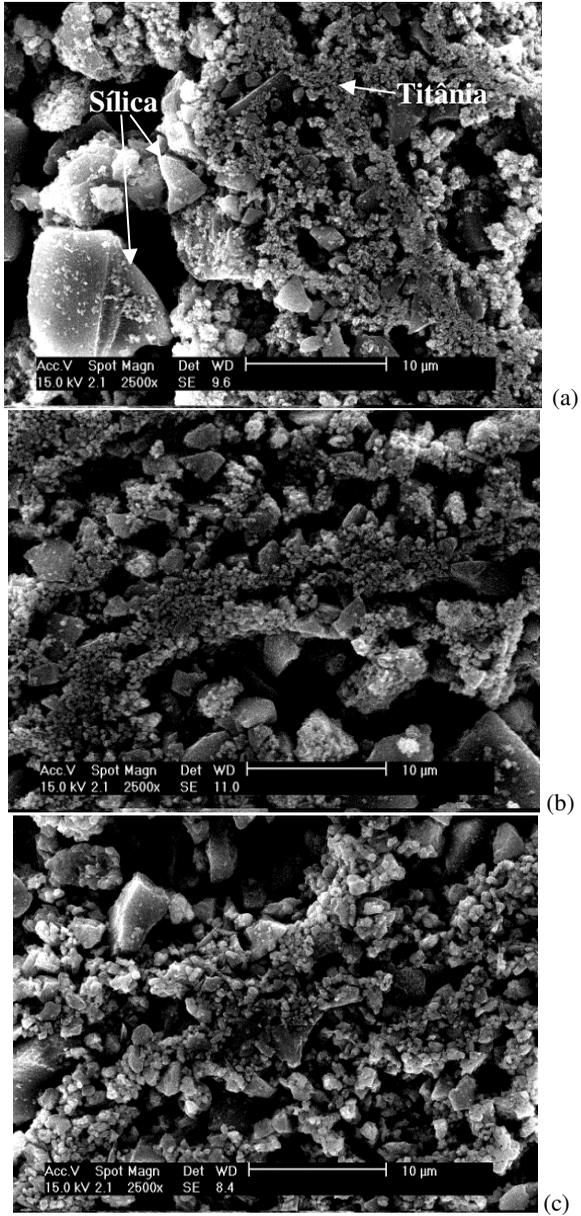


Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com sílica amorfa: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150 °C.

Pode-se observar a presença da sílica amorfa entre as partículas da titânia e a diferença microestrutural entre ambos. Após tratamento a 1150°C observa-se também sinterização e aumento do tamanho das partículas de titânia.

As Figuras 36 e 37 apresentam as microscopias dos pós de titânia estabilizada com quartzo a 25°C(a), tratada a 1100°C (b) e tratada a 1150°C (c) com ampliação de 10.000 vezes e 2.500 vezes, respectivamente.

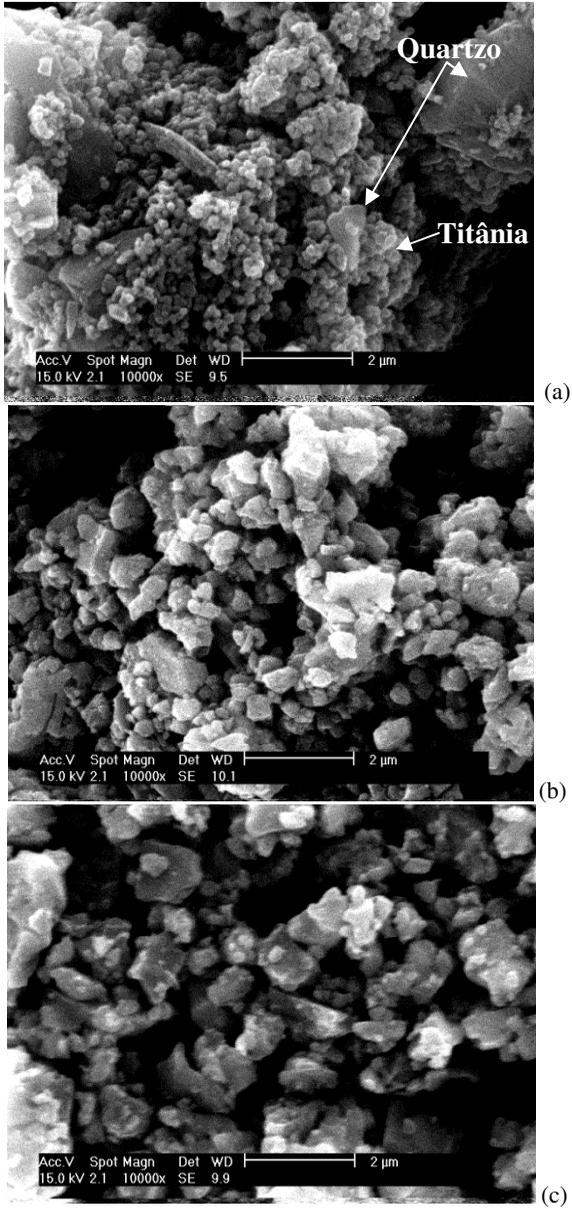


Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com Quartzo: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150°C.

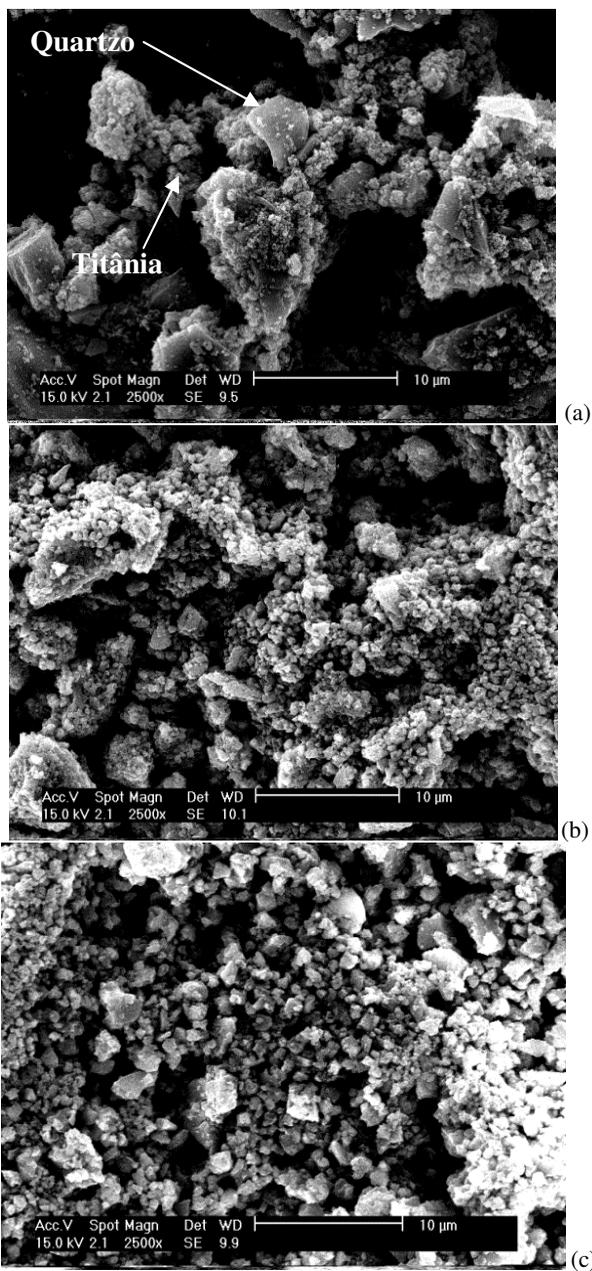


Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV da titânia Kronos estabilizada com Quartzo: (a) 25°C, (b) 1100°C e (c) 1150°C.

Pode-se observar a diferença entre os tamanhos das partículas da titânia e do quartzo. Com a evolução da temperatura observa-se sinterização e aumento do tamanho das partículas da titânia.

5 CONCLUSÃO

A estabilidade dos pós de titânia depende de diversos fatores, tais como o tamanho da partícula, a área superficial específica e as fases cristalinas presentes.

O estudo das titânias comerciais P25 e Kronos 1001, permitiu relacionar que P25 possui menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, maior área superficial específica, sua temperatura de transformação A→R ocorre a temperatura inferior ao Kronos 1001. Este comportamento está relacionado com o seu menor tamanho de partícula e superior reatividade. Portanto a titânia mais indicada para aplicação a temperaturas elevadas é a Kronos.

A presença dos estabilizantes influencia na transformação da fase A→R, isto pode ser justificado pela eficiência destes particulados como dióxido de silício, pois atuaram junto com a titânia de maneira a inibir os sítios de reação. Ao relacionar os tamanhos médios das partículas de sílica amorfa, verificou-se que a estabilização com tamanho menor foi mais eficiente.

Avaliando os efeitos do dióxido de silício, o quartzo apresentou maior inibição da transformação A→R, comparado com a sílica amorfa. Provavelmente o mecanismo de inibição do quartzo seja similar, porém para ambos estabilizantes ele não é totalmente conhecido. O quartzo não é citado pela literatura sendo estudado pela primeira vez neste trabalho.

Ao relacionarmos as temperaturas máximas de cada estabilizante, pode-se afirmar que neste estudo a temperatura para aplicação em revestimentos cerâmicos é de 1100°C e o estabilizante ideal é o quartzo. Nas temperaturas de 1150°C e 1200°C a fase majoritária é rutilo e portanto estas temperaturas não poderão ser consideradas estáveis para anatase.

Observa-se também que ao aumentar a temperatura ocorre sinterização da titânia e conseqüentemente aumento dos tamanhos das partículas.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas para continuidade dos estudos iniciados neste trabalho:

- 1 - Propor uma hipótese para a obtenção da fase anatase a partir dos estabilizantes.
- 2 - Testar a fotodegração das superfícies cerâmicas/vidros com corantes orgânicos.
- 3 - Testar a funcionalidade das superfícies cerâmicas/vidros como anti-bactericida e auto-limpante.

7 REFERÊNCIAS

- [1] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 855.
- [2] G.S. McNulty, *Norm V International Conference* (2007) 1.
- [3] J. Fazenda, in: *Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia*, 2009, pp. 340–345.
- [4] M. Hirano, T. Ito, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 661.
- [5] R.M.R. Pires, *Otimização Industrial De Revestimentos Cerâmicos Com Propriedades Fotocatalíticas*, Aveiro, 2010.
- [6] M.E.Q. Lacey, W.N. Schirmer, *Ambiência* 4 (2008) 309.
- [7] M.P. Seabra, R.R. Pires, J.A. Labrincha, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 692.
- [8] A.O. Silva, *Estudo Da Obtenção De Filmes De Anatásio Utilizando Rf-magnetron Sputtering*, UFSC, 2000.
- [9] Y. Shao, D. Tang, J. Sun, Y. Lee, W. Xiong, *China Particuology* 2 (2004) 119.
- [10] A.A. Neto, *Departamento Nacional De Produção Mineral. Sumário Mineral: Titânio*, Brasília, 2011.
- [11] A. Maia, *Departamento Nacional De Produção Mineral. Balanço Mineral 2001: Titânio*, Brasília, 2001.
- [12] C.A.M. Baltar, J.A. Sampaio, M.C. Andrade, *CETEM. Minerais De Titânio*, Rio de Janeiro, 2005.
- [13] R.N. Shreve, J.A. Brink, in: *Indústrias De Processos Químicos*, 1980, pp. 346–348.

- [14] I. Piwoński, K. Kądzioła, A. Kisielewska, K. Soliwoda, M. Wolszczak, K. Lisowska, N. Wrońska, A. Felczak, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7076.
- [15] M.P. Seabra, I.M.M. Salvado, J.A. Labrincha, *Ceramics International* 37 (2011) 3317.
- [16] S.A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, J. Márquez Marín, M. Gutiérrez-Villarreal, O. Zelaya-Angel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1454.
- [17] N. Yao, K. Lun Yeung, *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 13.
- [18] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7370.
- [19] S. Jin, F. Shiraishi, *Chemical Engineering Journal* 97 (2004) 203.
- [20] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, S. Sanjabi, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 103 (2011) 289.
- [21] M. Bellardita, M. Addamo, A.D. Paola, G. Marci, L. Palmisano, L. Cassar, M. Borsa, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 707.
- [22] S.M. Gupta, M. Tripathi, *Chinese Science Bulletin* 56 (2011) 1639.
- [23] D.L. Liao, B.Q. Liao, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 (2007) 363.
- [24] A.L. Castro, M.R. Nunes, A.P. Carvalho, F.M. Costa, M.H. Florêncio, *Solid State Sciences* 10 (2008) 602.
- [25] A.A. Bernardes, M.C.S. Bulhosa, F.F. Gonçalves, M.G. Montes, D. Oca, *Química Nova* 34 (2011) 1343.
- [26] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 76.

- [27] J. Chen, S.C. Kou, C.S. Poon, *Building and Environment* 46 (2011) 1827.
- [28] L. Xiong, W. Sun, Y. Yang, C. Chen, J. Ni, *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011) 211.
- [29] L. Andronic, D. Andrasi, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 58 (2010) 201.
- [30] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27.
- [31] S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, 148 (2002) 153.
- [32] S. Pascoali, *Obtenção e Caracterização De Filmes De TiO₂ Depositados Sobre Cerâmica De Revestimento via Magnetron Sputtering DC*, UFSC, 2007.
- [33] L. Jing, S. Li, S. Song, L. Xue, H. Fu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 1030.
- [34] O. Ruiz, F. Sanmiguel, C. Gargori, F. Galindo, G. Monrós, *Cerâmica Industrial* (2009) 7.
- [35] G.T. Saleiro, S.L. Cardoso, R. Toledo, J.N.F. Holanda, *Cerâmica* 56 (2010) 162.
- [36] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, A. Jada, F. Senocq, L. Daoudi, *Applied Clay Science* 52 (2011) 301.
- [37] D.S. Tsoukleris, A.I. Kontos, P. Aloupogiannis, P. Falaras, *Catalysis Today* 124 (2007) 110.
- [38] M. Fassier, N. Chouard, C.S. Peyratout, D.S. Smith, H. Riegler, D.G. Kurth, C. Ducroquetz, M.A. Bruneaux, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 565.

- [39] D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 3669.
- [40] U. Diebold, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53.
- [41] X. Zhao, Q. Zhao, J. Yu, B. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1424.
- [42] B. Jiang, J.M. Zuo, N. Jiang, M. O'Keeffe, J.C.H. Spence, *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography* 59 (2003) 341.
- [43] J.L. Morais, *Estudo Da Potencialidade De Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados Com Processos Biológicos Tradicionais, Para Tratamento De Chorume De Aterro Sanitário, UFPR, 2005.*
- [44] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1.
- [45] S. Amemiya, *Three Bond Technical News* 31 (2004) 25.
- [46] L. Zhao, M. Han, J. Lian, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3394.
- [47] M. Shang-Di, W.Y. Ching, *Physical Review B* 51 (1995) 13023.
- [48] M.F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota, A. Fujishima, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1091.
- [49] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1.
- [50] R.F.P. Nogueira, W.F. Jardim, *Química Nova* 21 (1998) 69.
- [51] G. Li, L. Chen, M.E. Graham, K.A. Gray, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275 (2007) 30.
- [52] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1.

- [53] K.A. Dornelles, *Absortância Solar De Superfícies Opacas*, UNICAMP, 2008.
- [54] M.C. Hidalgo, S. Sakthivel, D. Bahnemann, *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 183.
- [55] E. Rego, J. Marto, P.S. Marcos, J.A. Labrincha, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 109.
- [56] M. Hofer, D. Penner, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2887.
- [57] J. Chen, C. Poon, *Building and Environment* 44 (2009) 1899.
- [58] J.V.S. Melo, G. Trichês, *Building and Environment* 49 (2012) 117.
- [59] B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, *Solar Energy* 83 (2009) 1794.
- [60] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 213.
- [61] M.D.O. Melo, L.A. Silva, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 1399.
- [62] B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaaser, *Thin Solid Films* 472 (2005) 114.
- [63] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- [64] E.C. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1955.
- [65] Z. Zeng, C. Peng, Y. Hong, Y. Lu, J. Wu, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 2948.
- [66] V.S. Smitha, K.A. Manjumol, K. V. Baiju, S. Ghosh, P. Perumal, K.G.K. Warriar, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 54 (2010) 203.

- [67] E. Arpaç, F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, H. Sayilkan, *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 69.
- [68] J. Määttä, M. Piispanen, H.R. Kymäläinen, A. Uusi-Rauva, K.R. Hurme, S. Areva, A.M. Sjöberg, L. Hupa, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4569.
- [69] M. Piispanen, J. Määttä, S. Areva, A.M. Sjöberg, M. Hupa, L. Hupa, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1855.
- [70] J. B. Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, R. Chtourou, *Current Applied Physics* 12 (2012) 422.
- [71] H.F. Levin, E.M.; McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, 1975 Supplement, Jan 01, United States, 1975.
- [72] D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1527.
- [73] H.A.J.L. Mourão, V.R. de Mendonça, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Química Nova* 32 (2009) 2181.
- [74] E.B.M. Rego, *Fotodegradação De Soluções De Laranja II e Efluentes Da Indústria Têxtil Por Camadas De TiO₂ e ZnO, Serigrafadas Em Peças Cerâmicas*, Aveiro, 2008.
- [75] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica De Varredura*, 2007.
- [76] C.R. Chinaglia, C.A. Correa, *Polímeros* 7 (1997) 19.
- [77] A.P.B. Nunes, *Síntese, Caracterização e Aplicações De Fotocatalisadores*, UFRGS, 2011.
- [78] V. Gomes, *Desenvolvimento e Caracterização De Pigmentos Cerâmicos Baseados Em Alumina e Mulita Obtidos a Partir De Lama De Anodização De Alumínio*, UFSC, 2005.
- [79] N. Nagata, M.I.M.S. Bueno, P.G. Peralta-zamora, 24 (2001) 531.

- [80] N. Wetchakun, S. Phanichphant, *Current Applied Physics* 8 (2008) 343.
- [81] A.A.P. Ferreira, H. Yamanaka, *Química Nova* 29 (2006) 137.
- [82] F. Sayılkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, Ş. Şener, E. Arpaç, H. Sayılkan, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 127.
- [83] D.M. Tobaldi, A. Tucci, G. Camera-Roda, G. Baldi, L. Esposito, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2645.
- [84] D.M. Tobaldi, A. Sever Škapin, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J. a. Labrincha, *Ceramics International* (2012).
- [85] D.M. Tobaldi, L. Gao, A.F. Gualtieri, A.S. Škapin, A. Tucci, C. Giacobbe, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2012) 1709.