

Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas

Por

SIARA SILVESTRI

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Coorientador: Prof. Dr. Dacharmir Hotza

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silvestri, Siara

Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas / Siara Silvestri ; orientador, Bruno Szpoganicz ; coorientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2015.

124 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química. 3. TiO₂. 4. Cerâmica Biomórfica. 5. Matriz Orgânica. I. Szpoganicz, Bruno . II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Siara Silvestri

**OBTENÇÃO DE PLACAS FOTOCATALÍTICAS DE TiO_2 A PARTIR
DE ESTRUTURAS BIOMÓRFICAS**

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do título de Doutor em Química
no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina

Florianópolis-SC, 5 de março de 2015



Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa

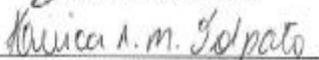
BANCA EXAMINADORA



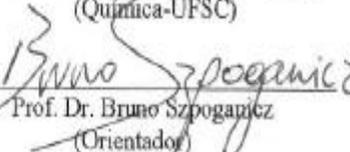
Prof. Dr. Antonio S. Mangrich
(Química-UFPR)



Prof. Dr. João Batista R. Neto
(Eng. Materiais-UFSC)



Prof. Dr. Hérica A. M. Volpato
(Química-UFSC)



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
(Orientador)



Prof. Dr. Sergio da Silva Cava
(Eng. Materiais-UFPel)



Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi
(Química-UFSC)



Prof. Dr. Ademir Neves
(Química-UFSC)



Prof. Dr. Dachamir Hotza
(Coorientador)

AGRADECIMENTOS

Ao longo dos anos de trabalho que resultaram nesta tese, pessoas e instituições me ajudaram, ensinando e apoiando. Agora com a finalização desta etapa agradeço a todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Química e de Engenharia de Materiais da UFSC, assim como da Universidade de Aveiro, pelas oportunidades que me foram dadas de participar de discussões e eventos nacionais e internacionais.

Agradeço às agências financiadoras deste projeto CNPq (bolsa de doutorado) e CAPES (bolsa de doutorado sanduíche). Agradeço também aos auxílios financeiros cedidos pela FAPESC para custear análises de caracterização do material desenvolvido.

RESUMO

Título: Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO_2 a partir de estruturas biomórficas

Autor: Siara Silvestri

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidas e caracterizadas placas finas e planas de dióxido de titânio (TiO_2) a partir da infiltração de soluções precursoras de titânio em matriz orgânica (papel), seguido de hidrólise em hidróxido de amônio, como uma alternativa tridimensional para a fixação do TiO_2 . O grande interesse de obter placas finas deve-se à maior relação superfície/volume, com grande área superficial ativa. A ação fotocatalítica é especialmente favorecida por TiO_2 na faixa nanométrica e pela fase anatase majoritária, que é a fase ativada sob radiação ultravioleta (UV-A). Além disso, as placas foram produzidas por infiltração direta, evitando a geração de subprodutos de síntese. A adição de cargas através da incorporação de íons dopantes (Ba^{2+} e La^{3+}) nas soluções precursoras introduz cargas na rede cristalina, e a incorporação de íons Zr^{4+} pode causar tração na rede por agir como um íon substitucional de raio atômico levemente maior que o do Ti^{4+} . Foram também avaliados os efeitos das adições dos íons Ba^{2+} , La^{3+} e Zr^{4+} na transição de fase anatase para rutilo. Foi avaliado o efeito da matriz orgânica e das diferentes temperaturas de infiltração e calcinação no processo de transição de fase, conteúdo de fase e da incorporação de dopantes através de caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X e por área superficial específica. Foram ainda determinados o tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer e as energias do *bandgap* pela análise dos espectros na região do UV-Vis. Os parâmetros de rede das amostras refinadas pelo Método de Rietveld, foram determinados pelo programa JANA2000. Os radicais gerados nos ensaios de fotoatividade foram caracterizados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Já os subprodutos da descoloração do corante laranja II foram avaliados por cromatografia líquida. A matriz orgânica fornece a microestrutura para a geração de placas de TiO_2 , e essa microestrutura aumenta a temperatura de transição de fase anatase para rutilo. A fase anatase esteve majoritária até 800 °C e presente acima de 1000 °C. A eficiência fotocatalítica foi eficaz para todos os testes realizados (meio aquoso, gasoso e biológico), e melhor quando comparada ao pó comercial P25 usado como padrão.

Palavras-chave: TiO_2 , cerâmica biomórfica, matriz orgânica.

ABSTRACT

Title: Obtaining photocatalytic plates of TiO₂ by biomorphic structures

Autor: Siara Silvestri

Advisor: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

In this PhD thesis, were developed and characterized flat thin-plates of titanium dioxide (TiO₂) infiltration from the titanium precursor solution in the organic matrix (paper), followed by hydrolysis in ammonium hydroxide as a tridimensional alternative to the fixing of TiO₂. The great interest to obtain thin plates is due to the higher surface/volume ratio, with large active surface area. The photocatalytic action is especially favored by TiO₂ in the nanometer range and the majority anatase phase which is the active layer under ultraviolet radiation (UV-A). Furthermore, the TiO₂ plates were produced by direct infiltration, avoiding the generation of synthesis products. Charge addition by the addition of dopants ions (Ba²⁺ and La³⁺) in the precursor solutions introduces loads in the crystal lattice, and addition of Zr⁴⁺ ions can cause strain on the lattice to act as an atomic radius of substitutional ion slightly larger than Ti⁴⁺ ion. Were also evaluated the addition effects of Ba²⁺, La³⁺ and Zr⁴⁺ ions on TiO₂-anatase-rutile phase transition. The effect of the organic matrix and the different temperatures of infiltration and calcination on the phase transition, phase content and the addition of dopants were investigated, by Scanning Electron Microscopy characterization, X-ray diffraction and Specific Surface Area. We also determined the size of the crystallites by Scherrer equation and the bandgap energy by UV-Vis analysis. The lattice parameters of samples refined by the Rietveld method were determined by JANA2000 program. The radicals generated in photoactivity tests were characterized by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. Since the Orange II dye discoloration by-products were evaluated by Liquid Chromatography. The organic matrix microstructure provides for the generation of TiO₂ plates, and this increases the microstructure phase transition temperature of anatase to rutile. The anatase phase was majority up to 800 °C and this above 1000 °C. The photocatalytic efficiency was effective in all tests (aqueous, gaseous and biological), and much better when compared to commercial powder P25 used as standard.

Keywords: TiO₂, biomorphic ceramics, organic matrix.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia da estrutura da celulose presente na composição do papel.....	02
Figura 2.1: Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) brooquita.....	06
Figura 2.2: Estrutura cristalina do TiO ₂ anatase (A) e rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho.....	07
Figura 2.3: Diagrama de nível de energia do TiO ₂	08
Figura 2.4: Mecanismo de separação de elétron-lacuna no pó comercial P25 proposto durante a fotocatalise por Sun e colaboradores.....	09
Figura 2.5: Formação de radical aduto detectado por espectroscopia EPR.....	11
Figura 2.6: Esquema de densificação e transformação da fase anatase para rutilo adaptado do modelo de Edelson e Glaeser.....	14
Figura 2.7: Esquema da rota de processamento utilizada para a produção das placas de TiO ₂	17
Figura 2.8: Representação estrutural do corante laranja II.....	26
Figura 3.1 Procedimento de infiltração da matriz orgânica em precursores TTiP ou TiCl ₄ e hidrólise em NH ₄ OH.....	29
Figura 3.2: Fotorreator de degradação de NO _x (A- analisador de gases, B- câmara hermética e sistema informático).....	33
Figura 3.3: Esquema do fotorreator utilizado para degradação de NO _x	34
Figura 3.4: A: Fotorreator para ensaios de fotocatalise com bactérias <i>E. coli</i> . B: Luminômetro usado para medir o decréscimo da bioluminescência das bactérias estudadas.....	35
Figura 3.5: Fotorreator de descoloração para o corante laranja II.....	36
Figura 4.1: DRX de placas infiltradas em TTiP e hidrolisadas em HNO ₃ , calcinadas a 800 °C, durante 30 min, com variação da taxa de aquecimento em 1, 5 e 10 °C/min.....	37
Figura 4.2: Análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da placa infiltrada e hidrolisada em TiCl ₄ a 25 °C (RT).....	39
Figura 4.3. DRX das amostras infiltradas em -25 °C (DI), 0 °C (IB) e 25 °C (RT), e calcinadas entre 180 e 1000 °C. A = anatase; R = rutilo; * = NH ₄ Cl.....	40
Figura 4.4: Difração de raios-X do pó resultante da hidrólise das soluções precursoras residuais (TiCl ₄ e NH ₄ OH) usadas para a produção de placas de TiO ₂	42

Figura 4.5: Difratoograma de placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 700 e 1000 °C. A= anatase e R= rutilo.	43
Figura 4.6: DRX das placas de TTiP dopadas com 1 e 5 % m/m de Zr ⁴⁺ , Ba ²⁺ e La ³⁺ , calcinadas entre 600 e 1000 °C. A = anatase; R = rutilo....	44
Figura 4.7: Tamanho de cristalito para as placas infiltradas em TiCl ₄ a DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação.....	47
Figura 4.8: Quantificação das fases anatase e rutilo para as placas infiltradas em TiCl ₄ a DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação.....	48
Figura 4.9: Razão c/a dos parâmetros de rede para placas preparadas a partir de TiCl ₄ a -25 °C (DI), 0 °C (IB) e 25 °C (RT).....	49
Figura 4.10: Área superficial específica(S _{BET}), densidade e volume da cela unitária das matrizes orgânicas infiltradas em TiCl ₄ a -25 °C (DI); 0 °C (IB) e 25 °C (RT) em função da temperatura de calcinação.....	50
Figura 4.11: Tamanho dos cristalitos, área superficial específica (S _{BET}) e conteúdo das fases para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas de 700 a 1000 °C.....	52
Figura 4.12: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das placas preparadas a partir de TTiP em função da temperatura de calcinação.....	54
Figura 4.13: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de Ba ²⁺ , La ³⁺ ou Zr ⁴⁺ em diferentes temperaturas de calcinação.....	56
Figura 4.14: Tamanho dos cristalitos, área superficial específica (S _{BET}) e quantificação das fases para amostras preparadas a partir de TTiP dopadas com 1 e 5 % de Ba ²⁺ , La ³⁺ ou Zr ⁴⁺ em diferentes temperaturas de calcinação.....	60
Figura 4.15: Imagem da matriz orgânica (a) antes da infiltração e da placa (b) obtida após infiltração, hidrólise e calcinação a 800 °C.....	63
Figura 4.16: Micrografias das amostras (a) matriz orgânica antes da infiltração; matrizes orgânicas infiltradas a: 1 = -25 °C (DI), 2 = 0 °C (IB); 3 = 25 °C (RT); e calcinadas a (b) 180; (c) 300; (d) 400; (e) 800; (f) 900; e (g) 1000 °C.....	65
Figura 4.17: Micrografias de placas preparadas com TiCl ₄ ou TTiP, evidenciando as estruturas características de SiO ₂ diatomácea presentes na matriz orgânica Canson Arches TF.....	67
Figura 4.18: Microscopias das placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas a (a) 400; (b) 600; (c) 700; (d) 800; (e) 900 e (f) 1000 °C....	68

Figura 4.19: Micrografias das placas produzidas por TTiP e dopadas com (a) La 1%, (b) La 5%, (c) Ba 1%, (d) Ba 5%, (e) Zr 1% e (f) Zr 5%, e calcinadas a 800 °C.....	69
Figura 4.20: Espectros de EPR para a placa TTiP- Ba 1% calcinada a 800 °C paralela e perpendicular ao campo magnético do equipamento.....	73
Figura 4.21: Espectros de EPR das placas DI (-25 °C), IB (0 °C), RT (25 °C), TTiP calcinadas a 800 °C e do pó P25, irradiadas com luz UV por 0, 1, 5 e 10 minutos.....	74
Figura 4.22: Espectros de EPR das placas dopadas com 1 e 5% de Ba ²⁺ , La ³⁺ ou Zr ⁴⁺ calcinadas a 800 °C, irradiadas com luz UV por 0, 1, 5 e 10 minutos.....	77
Figura 4.23: Espectros de EPR das placas DI, (-25 °C), IB (0 °C), RT (25 °C), TTiP calcinadas a 800 °C e do pó P25 com DMPO e irradiadas com luz UV por 1, 5 e 10 minutos.....	79
Figura 4.24: Espectros de EPR das placas dopadas com 1 e 5 % de Ba ²⁺ , La ³⁺ ou Zr ⁴⁺ calcinadas a 800 °C com DMPO e irradiadas com luz UV por 1, 5 e 10 minutos.....	80
Figura 4.25: Degradação de NO _x (%) <i>versus</i> tempo de irradiação UV nas amostras preparadas a partir de TiCl ₄ , TTiP, TTiP dopado e pó comercial de TiO ₂ (P25).....	82
Figura 4.26: Inibição do crescimento das bactérias <i>E.coli</i> com as placas preparadas a partir de (a) TTiP e (b) TTiP dopada com Zr 5 %, calcinadas a 800 °C.....	85
Figura 4.27: Descoloração do corante laranja II em relação ao tempo por placas de TiO ₂ preparadas a partir de TiCl ₄ em diferentes temperaturas de infiltração (-25 °C: DI; 0 °C: IB; 25 °C: RT) e calcinadas a 800 °C, pó comercial P25 e controle claro (CC) e controle escuro (CE).....	87
Figura 4.28: Descoloração do corante laranja II em relação ao tempo por placas de TiO ₂ produzidas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e 900 °C.....	88
Figura 4.29: Mecanismo de descoloração do corante laranja II.....	89
Figura 4.30: Espectro de cromatografia líquida do corante laranja II após 30 h de ensaio.....	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Biomorfos produzidos a partir de matrizes orgânicas.....	18
Quadro 2: Pesquisas publicadas sobre degradação de NO_x usando TiO_2 como fotocatalisador.....	23
Quadro 3: Métodos de determinação de atividade fotocatalítica do TiO_2 utilizados na descoloração de corantes orgânicos.....	28
Quadro 4.1: Valores de energia de <i>bandgap</i> (eV) para o pó comercial P25 e para as placas preparadas a partir de TiCl_4 a -25°C (DI), 0°C (IB) e 25°C (RT) e calcinadas a 600, 800 e 900°C	70
Quadro 4.2: Valores de energia de <i>bandgap</i> para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e 1000°C	71
Quadro 4.3: Valores de energia de <i>bandgap</i> para as placas preparadas a partir de TTiP e dopadas com 1-5 % m/m de Ba, La ou Zr e calcinadas a 800°C	71
Quadro 4.4: Valores de g para espectros de EPR das placas obtidas a partir de TiCl_4 (DI: -25°C ; IB: 0°C e RT: 25°C) e TTiP.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Å**: Ângstrons
ART: transição de fase anatase para rutilo
Ba(CO₃)₂: bicarbonato de bário
CC: controle claro
CE: controle escuro
CFU: colony-forming units (unidades formadoras de colônia)
cm²: centímetro quadrado
cm³: centímetro cúbico
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
DI: dry ice (-25 °C) (gelo seco)
DMPO: 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido
e⁻/h⁺: par elétron lacuna
EPR: ressonância paramagnética eletrônica
ETA: Estação de tratamento de esgoto
EtOH: etanol
G: Gauss
GHz: gigaHertz
IB: ice bath (0 °C) (banho de gelo)
IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IQA: Índice de qualidade do ar
ISO: International Standard (Métodos internacionais)
L: litro
La(NO₃)₃: nitrato de lantânio (III)
m/m: razão massa/massa
m²: metro quadrado
m³: metro cúbico
mg: miligrama
mM: milimolar
ms: milisegundos
mW: miliWatts
NC: número de coordenação
NH₄OH: hidróxido de amônio
nm: nanômetro
°C: grau Celcius
P25: TiO₂ pó comercial
PBS: phosphate buffered saline (solução salina tamponada de fosfato)

pm: picômetro (10^{-12} m)

POAs: processos oxidativos avançados

ppb: partes por bilhão

ppm: partes por milhão

rpm: rotações por minuto

RT: room temperature (25 °C) (temperatura ambiente)

TC: tamanho de cristalito (nm)

TEOS: tetraethyl-orthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

TiCl₄: tetracloreto de titânio

TiO₂: dióxido de titânio

TTiP: isopropóxido de titânio

UNI: Nazionale Italiano di Unificazione (Unificação Nacional Italiana)

USEPA: United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos)

UV: ultravioleta

W: Watts

WHO: World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

ZrO(NO₃)₂: óxinitrato de zircônio (IV)

µg: micrograma

µW: microWatts

SUMÁRIO

1. Introdução e objetivos.....	01
1.1 Objetivos gerais.....	04
1.2 Objetivos específicos.....	04
2. Revisão da Literatura.....	04
2.1 Propriedade fotocatalítica do TiO ₂	04
2.2 Transição da fase anatase para rutilo (ART).....	12
2.2.1 Fatores que afetam a transição de anatase para rutilo.....	14
2.3 Matrizes orgânicas para biomodelagem.....	16
2.3.1 Penetração de líquidos no papel.....	20
2.4 Métodos de determinação da eficiência fotocatalítica (ξ).....	20
2.4.1 Gases.....	21
2.4.2 Microorganismos.....	23
2.4.3 Corantes.....	25
3. Procedimento experimental.....	27
3.1 Seleção das matrizes orgânicas.....	27
3.2 Infiltração das soluções contendo titânia.....	27
3.3 Reação de síntese de TiO ₂ a partir de TTiP.....	27
3.4 Reação de síntese de TiO ₂ a partir de TiCl ₄	29
3.5 Caracterizações.....	30
3.6 Testes de eficiência fotocatalítica.....	32
4. Resultados e discussão.....	37
4.1 Análise Térmica.....	38
4.2 Difractometria de Raios-X.....	40
4.3 Estrutura Cristalina.....	47
4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	63
4.5 Energia de <i>bandgap</i>	70
4.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	72
4.7 Testes de Fotodegradação.....	81
4.7.1 Degradação de gases NO _x	81
4.7.2 Inibição do crescimento de bactérias Gram Negativas.....	84
4.7.3 Descoloração do corante laranja II.....	86
5. Conclusões.....	91
6. Referências.....	92
Anexo I	
Artigo: Synthesis of biomorphic paper-derived anatase.....	103
Anexo II	
Quadro A1: Tamanho de cristalito (TC - nm) e conteúdo de anatase e rutilo (%) para amostras DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação. A = anatase; R = rutilo.....	104

Quadro A2: Área superficial específica (S_{BET}), densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das matrizes orgânicas preparadas a partir de TiCl_4 a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (DD); $0\text{ }^\circ\text{C}$ (IB) e $25\text{ }^\circ\text{C}$ (RT) em função da temperatura de calcinação. A= anatase; R= rutilo.....105

Anexo III

Quadro A3: Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica (S_{BET}) e conteúdo das fases para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas de 700 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$106

Quadro A4: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das placas preparadas a partir de TTiP em função da temperatura de calcinação.....106

Anexo IV

Quadro A5: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de La^{3+} , Ba^{2+} ou Zr^{4+} em diferentes temperaturas de calcinação.....107

Quadro A6: Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica (S_{BET}) e conteúdo para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de La^{3+} , Ba^{2+} ou Zr^{4+} em diferentes temperaturas de calcinação.....108

Anexo V

Figura A1: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TiCl_4 e calcinadas em 600 , 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$109

Figura A2: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e pó comercial P25.....110

Figura A3: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP dopadas e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$110

1. Introdução e objetivos

Fatores como a crescente poluição ambiental, escassez de energia e bactérias resistentes a antibióticos são de grande preocupação global. Para o desenvolvimento sustentável da sociedade, os avanços das tecnologias verdes para uma fonte alternativa de energia limpa e técnicas de remediação ambiental são uma necessidade urgente. Ao mesmo tempo, há uma crescente preocupação com a saúde humana e impactos ambientais da produção e utilização de produtos em escala nanométrica. Portanto, há uma necessidade de métodos "verdes" que reduzam a quantidade de resíduos perigosos. Entende-se por química verde, a utilização de um conjunto de princípios que reduz ou elimina o uso ou a geração de substâncias perigosas na concepção, fabrico e aplicação de produtos químicos, com o objetivo de minimizar riscos químicos à saúde e ao ambiente, reduzindo o desperdício e evitando a poluição (GHERNAOUT; GHERNAOUT; NACEUR, 2011).

O dióxido de titânio ou titânia (TiO_2) existe em três formas cristalográficas: anatase, brooquita e rutilo. Próximo a $600\text{ }^\circ\text{C}$, a fase anatase, fotocataliticamente ativa, se transforma em rutilo (ART). Esta transição da fase, ocorre quando o parâmetro de rede c dos cristalitos de anatase cresce até que o cristalito atinja um tamanho crítico ($\sim 30\text{ nm}$) e transforma-se em rutilo (SHAO et al., 2004). A ART é afetada pela presença de vacâncias, impurezas ou dopantes presentes na estrutura, métodos de preparação, pela temperatura de síntese e calcinação, entre outros fatores (REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006; HANAOR; SORRELL, 2011).

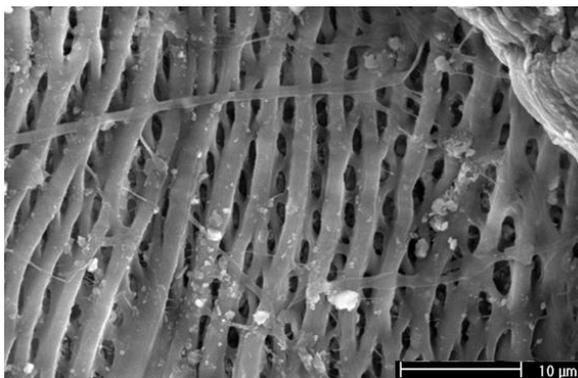
Quando o TiO_2 é exposto a radiação UV, seus elétrons são conduzidos a um estado eletronicamente excitado. Como consequência, ocorre a formação de radicais reativos livres, principalmente radicais hidroxil, superóxidos e um par elétron-lacuna (e^-/h^+) na camada de valência, os quais conferem ao material um caráter oxidante capaz de degradar moléculas orgânicas adsorvidas na superfície. A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende, principalmente, do conteúdo das fases cristalinas, anatase e rutilo, presentes no material (HANAOR; SORRELL, 2011; HENDERSON, 2011).

A morfologia celular e os poros de materiais bioorgânicos (como madeira, folhas, papel, papelão, juta, algodão) são facilmente acessíveis por líquidos infiltrantes. Usando processos de infiltração e hidrólise, as estruturas bioorgânicas podem ser convertidas em óxidos ou carbetos cerâmicos biomórficos, mantendo as características

morfológicas do modelo nativo (matriz orgânica- *biotemplate*) (CAO; RUSINA; SIEBER, 2004; FAN; SIEBER, 2005; CHOW; ZHANG, 2009).

A celulose tem uma estrutura linear, fibrosa e úmida (**Fig.1**) na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias justapostas de glicose. A celulose, presente na composição do papel, confere rigidez, porosidade e capacidade de absorção de líquidos. Os compostos orgânicos, tais como a celulose, se decompõem completamente em torno de 400 °C (ROBERT, 2007; FAN; CHOW; ZHANG, 2009) porque ocorre a quebra das ligações C-O da celulose e a produção de componentes voláteis, como o CO e CH₄.

Figura 1: Micrografia da estrutura da celulose presente na composição do papel.



(Fonte: próprio autor)

Para a produção de materiais cerâmicos e compósitos a partir de matrizes orgânicas, diferentes técnicas de processamento podem ser aplicadas, tais como sol-gel, infiltração, filmes, dependendo das propriedades desejadas dos materiais cerâmicos finais, como resistência mecânica, área superficial específica, porosidade e distribuição de tamanho de poros (SIEBER, 2005; FAN; CHOW; ZHANG, 2009). O método de réplica consiste em gerar um material cerâmico mimetizando a estrutura morfológica da matriz orgânica. Sendo assim, precursores cerâmicos líquidos podem ser usados para infiltrar a matriz orgânica. A partir de uma reação de hidrólise dos precursores gera-se, após um processo de calcinação para eliminação da parte orgânica, uma placa

cerâmica com as características morfológicas da matriz (OTA et al., 2000; HUANG; KUNITAKE, 2003; CAO; RAMBO; SIEBER, 2004; POPOVSKA et al., 2005; SIEBER, CAO, RAMBO, 2008).

A maioria dos estudos de fotocatalise com TiO_2 são feitos com o material na forma de pó (unidimensional), mesmo os que usam *biotemplates* no processo de produção (DALTON et al., 2002; KAWAHARA et al., 2003). No entanto, é de extrema dificuldade remover este pó nanométrico das soluções catalisadas, e maior ainda é a dificuldade de remoção em degradações gasosas. Há estudos que usam o TiO_2 , como fotocatalisador, fixado na forma de filme fino (OHKO et al., 2008) ou tinta (MAGGOS et al., 2007) sob placas metálicas (SEABRA et al., 2011) ou cerâmicas (HOFER; PENNER, 2011) de maneira bidimensional, porém este método de fixação tem pouca durabilidade devido à baixa adesão. Há ainda o emprego do TiO_2 incorporado em massas cimentícias (CHEN; POON, 2009), neste caso a atividade fotocatalítica é reduzida, pois parte do material está no interior da peça, visto que a fotocatalise ocorre na superfície (HANAOR; SORRELL, 2011).

A ideia inicial deste projeto era desenvolver um degradante para cloraminas. As cloraminas são resíduos tóxicos provenientes da cloração em estações de tratamento de água (ETA). Após vários ensaios em bancada, viu-se a possibilidade de ampliar a ideia para outros poluentes orgânicos. Sendo assim, nesta tese foi desenvolvida uma alternativa inovadora e pioneira para a fixação tridimensional de TiO_2 e foram estudados os efeitos da matriz orgânica na transição da fase anatase para rutilo, através do desenvolvimento da microestrutura, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, entre outros, a fim de retardar a temperatura da transição de fase; não havendo ainda na literatura, segundo nosso conhecimento, estudos registrados com produção de placas tridimensionais de TiO_2 para aplicação em fotocatalise.

As placas produzidas nesta tese são importantes para aplicações práticas porque possuem morfologia com grandes proporções superfície/volume, que fornecem uma vantagem significativa na forma de vias de difusão eficientes para degradação de espécies poluentes. Além disso, uma estrutura interconectada é potencialmente superior na fotocatalise, não só para a mobilidade das cargas, mas também do ponto de vista prático para a remoção do fotocatalisador do ambiente, diferentemente dos purificadores fotocatalíticos publicados na literatura até o presente momento, que utilizam apenas partículas de TiO_2 em pó ou fixadas sobre substratos (DE RICHTER; CAILLOL, 2011).

1.1 Objetivos gerais

- Desenvolver e caracterizar placas de titânia a partir de partículas nanométricas e com a fase anatase majoritária.
- Estudar a inter-relação entre processamento, microestrutura e comportamento fotocatalítico através da degradação de poluentes aquosos e atmosféricos e do efeito no crescimento de bactérias.

1.2 Objetivos específicos

- Identificar a matriz orgânica mais apropriada para a produção de placas de TiO₂.
- Estudar o efeito do precursor a ser utilizado, comparando o desempenho de alcóxido e cloreto de titânia, tempo e temperatura de infiltração e de calcinação.
- Obter estruturas finas de TiO₂, com elevada área superficial acessível para a radiação UV, produzindo um fotocatalisador eficiente.
- Avaliar o efeito de dopantes (Ba²⁺, La³⁺ e Zr⁴⁺) na microestrutura das placas, assim como na transição de fase e ação fotocatalisadora.
- Caracterizar as placas por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X (parâmetros de rede), área superficial específica, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e UV-vis (cálculo de *band gap*).
- Avaliar a eficiência fotocatalítica das placas obtidas na descoloração do corante laranja II, na degradação de gases NO_x e na inibição do crescimento de bactérias Gram negativas (*E. coli*).

2. Revisão da Literatura

2.1 Propriedade fotocatalítica do TiO₂

O TiO₂ é um material muito atrativo devido às suas múltiplas aplicações. O TiO₂ pode ser usado como fotocatalisador, (NEGISHI;

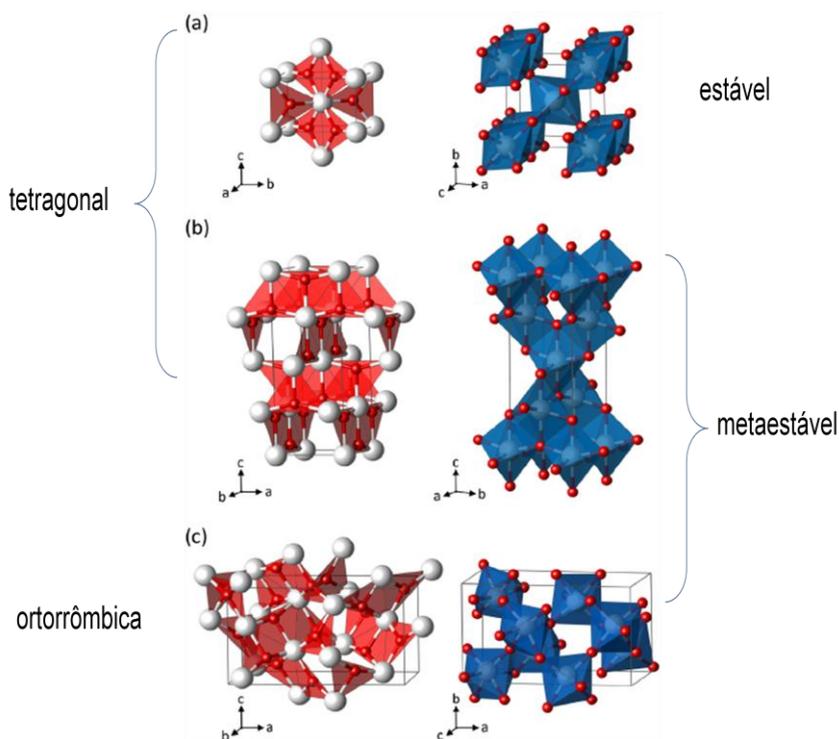
TAKEUCHI; IBUSUKI, 1998; DI PAOLA et al., 2008; UZUNOVA-BUJNOVA et al., 2010) ou suporte catalítico (POPOVSKA et al., 2005), assim como em sensores (HAGHIGHAT; KHODADADI; MORTAZAVI, 2008) e células fotovoltaicas (KIM et al., 2004; GUPTA; TRIPATHI, 2012) e solares (KIM et al., 2004). É um semicondutor e um fotocatalisador com alta eficiência na geração de hidrogênio através da irradiação de luz ultravioleta (CHATTERJEE, 2010).

A fotocatalise tem emergido como um processo avançado de oxidação para a descontaminação (HOSSAIN et al., 2008; BELLARDITA et al., 2010; BOUNA et al., 2011) e remoção de micro-organismos da água contaminada como uma alternativa ao tratamento convencional de água potável, bem como para a produção de água ultrapura para aplicações farmacêuticas (HIDALGO; SAKTHIVEL; BAHNEMANN, 2004), descoloração de corantes orgânicos (REGO et al., 2009; SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011), degradação de poluentes do ar, na obtenção de superfícies auto limpantes (CHEN; POON, 2009; HOFER; PENNER, 2011), na esterilização, e até mesmo na terapia contra tumores (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011) devido à geração de espécies oxidantes. Características como baixo custo, baixa toxicidade e a resistência à corrosão fotoinduzida são algumas das propriedades que tornam o TiO_2 interessante. Comercialmente, ele é utilizado como pigmento branco em tintas, agente opacificante em tintas coloridas, branqueador de papel, carga para plásticos e borracha e para alvejar e remover o brilho do náilon (LEE, 1996).

O dióxido de titânio apresenta três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal, D_{4h}^{14} - $P4_2/mnm$, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), anatase (tetragonal, D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502$) e brooquita (romboédrica, D_{2h}^{15} - $Pbca$, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$) (DIEBOLD, 2003) (**Fig. 2.1**).

Anatase e rutilo são isômeros de cadeia, e sua coordenação é formada por um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas, TiO_6 (HANAOR; SORRELL, 2011). As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos. A estrutura rutilo consiste em um empacotamento cúbico de corpo centrado distorcido (NC: $\text{Ti} = 6$ e $\text{O} = 3$) de átomos de oxigênio. Duas das seis ligações Ti-O são ligeiramente mais longas ($1,98 \text{ \AA}$) do que as outras quatro ligações na estrutura rutilo ($1,95 \text{ \AA}$).

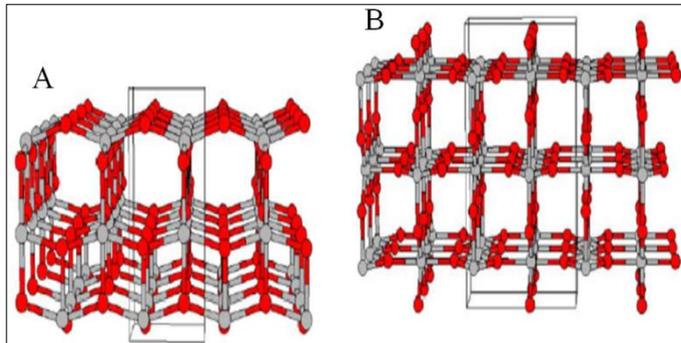
Figura 2.1: Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) brooquita.



(Fonte: LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012)

Na estrutura anatase os átomos estão dispostos em filas de ziguezague. Duas das seis ligações Ti-O são mais longas do que as outras quatro ligações ($1,96 \text{ \AA}$; $1,94 \text{ \AA}$). Logo, cada octaedro do rutilo está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para anatase, cada octaedro está em contato com 8 vizinhos. A **Figura 2.2** mostra as diferenças nas interações Ti-O nas estruturas cristalinas da anatase e do rutilo (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Esta geometria estrutural provoca um desdobramento no campo cristalino nos orbitais d em dois conjuntos de orbitais e_g e t_{2g} . Os átomos de O estão cercados por três átomos de Ti em uma geometria planar, assim a hibridização do átomo de O em sp^2 forma três ligações sigma- σ (p_x , p_y e s) no plano e uma ligação π (p_z) perpendicular ao plano (DIEBOLD, 2003; ZHAO et al., 2008).

Figura 2.2: Estrutura cristalina do TiO₂ anatase (A) e rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho.



(Fonte: GUPTA; TRIPATHI, 2011)

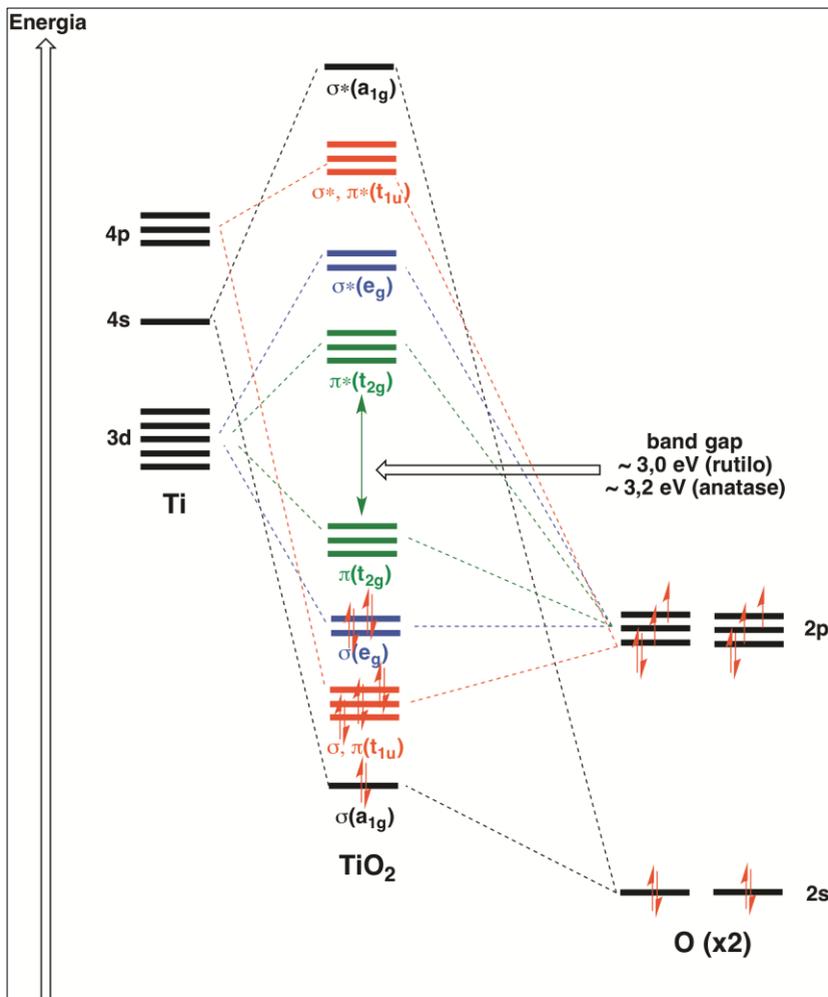
Os orbitais e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) apontam diretamente para o oxigênio e formam ligações tipo σ . A nuvem eletrônica desses dois orbitais é repelida fortemente pelos elétrons de oxigênio coordenados, resultando em um aumento de energia. Os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} e d_{xz}) formam ligações π com os oxigênios. A força repulsiva entre d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} e ligantes de oxigênio é fraca, levando a uma diminuição da energia para os orbitais. Os orbitais 3d, 4s e 4p do Ti estão linearmente combinados com os orbitais 2s e 2p do O (**Figura 2.3**) (ZHAO et al., 2008).

A banda de valência do dióxido de titânio é composta pelo orbital 2p do O enquanto a banda de condução é composta pelo orbital 3d do Ti. Quando rutilo e anatase são irradiados com luz de 413 nm e 388 nm, respectivamente, os elétrons da banda de valência são excitados à banda de condução. Ao mesmo tempo lacunas são criadas, e correspondem ao número de elétrons que foram excitados para a banda de condução (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

A geração de pares elétron-lacuna pode ser representada pela **equação 1** (CHEN; POON, 2009):



Figura 2.3: Diagrama de nível de energia do TiO₂.



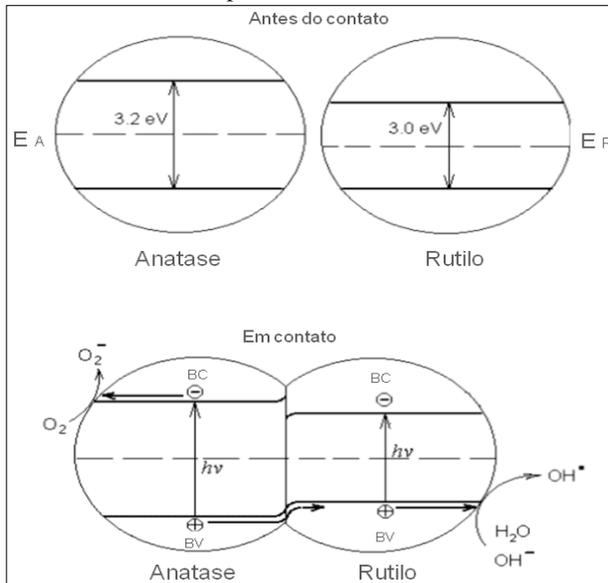
(Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2008)

Proposto no início de 1990 por Bickley e colaboradores (BICKLEY et al., 1991), a hipótese dominante de que a atividade fotocatalítica é aumentada com a presença de fases mistas (anatase e rutile), em relação às fases puras, sugere a transferência de elétrons fotogerados de anatase para um sítio de aprisionamento de elétrons de mais baixa energia no

rutilo. Esta transferência de elétrons pode reduzir a taxa de recombinação, reduzindo a banda de separação entre o elétron e a lacuna, resultando em uma maior atividade fotocatalítica.

Um conceito alternativo de separação de carga em TiO_2 de fase mista é proposto por Hurum e colaboradores (HURUM et al., 2006) onde a transferência de energia é invertida, indicando que os elétrons migram do rutilo para a anatase. Energeticamente, Hurum afirma que isso é possível se a transferência é de rutilo para sítios de aprisionamento de elétrons de mais baixa energia de anatase. Além disso, Sun e colaboradores (SUN; VORONTSOV; SMIRNIOTIS, 2003) também propõem uma banda de deslocamento que ocorre na interface entre as fases, mudando as posições relativas das bandas de valência e de condução, conforme o esquema da **Figura 2.4**. Estes resultados sugerem que a interface rutilo-anatase é a chave para explicar a atividade fotocatalítica de materiais de fase mista de TiO_2 ser mais eficaz que a fase anatase pura.

Figura 2.4: Mecanismo de separação de elétron-lacuna no pó comercial P25 proposto durante a fotocatalíse por Sun e colaboradores.



(Fonte: SUN; VORONTSOV; SMIRNIOTIS, 2003)

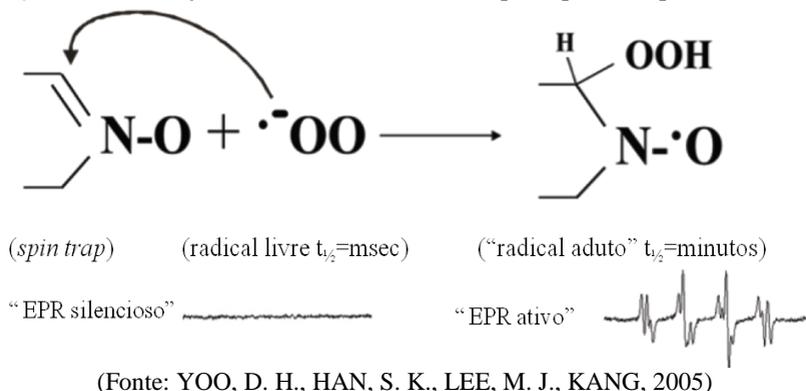
Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como agentes oxidantes fortes para mineralizar os poluentes orgânicos tóxicos nas condições ambientes em substâncias inofensivas. Entre os vários POAs ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}/\text{O}_2^-$, H_2O_2 , $^1\text{O}_2$), a fotocatalise mediada pelos semicondutores, como TiO_2 , tem sido muito estudada devido à este potencial (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010).

Em muitos processos que são realizados em meio aquoso, ou com catalisadores sujeitos a uma exposição prolongada à atmosfera, ocorre uma adsorção de água na superfície do catalisador, tanto no seu estado molecular não dissociado ou como íons hidroxila (HANAOR; SORRELL, 2011). Quando esta água, é oxidada pelas lacunas, são formados radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (BICKLEY et al., 1991), ou seja, a lacuna h^+ reage com a água ou com o íon HO^- para formar o radical hidroxila. A reação da lacuna com água forma ainda o íon H^+ , conforme as **equações 2 e 3** (BICKLEY et al., 1991; HENDERSON, 2011; NAKATA; FUJISHIMA, 2012):



Em geral, o método mais direto para medir e caracterizar os radicais livres em química, biologia e medicina, é a detecção por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). No entanto, devido à sua alta reatividade e meia-vida curta, a detecção direta no EPR de muitos radicais livres (por exemplo, superóxido, radical hidroxil, radicais alquil, etc) é praticamente impossível na solução em temperatura ambiente. A *spin trapping* é uma técnica desenvolvida na década de 1960 em que um composto nitrona ou nitroso reage com um radical livre para formar um radical livre estável e identificável que é detectado por espectroscopia EPR. A técnica de *spin trapping* envolve a adição de um radical livre reativo do outro lado da ligação dupla de um *spin trap* diamagnético para formar um radical livre muito mais estável (um "radical aduto") que pode então ser medido com EPR:

Figura 2.5: Formação de radical aduto detectado por espectroscopia EPR.



O capturador de espécies radicalares (*spin trap*) mais popular é o DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido). A detecção EPR de DMPO/•OOH via EPR não está isenta de problemas, tais como: a interferência de metais de transição, curto tempo de vida de DMPO/•OOH, reação de $O_2^{\bullet-}$ com DMPO/•OOH e DMPO/•OH, e a possibilidade que DMPO/•OOH converte-se espontaneamente para formar DMPO/•OH (BREZOVÁ et al., 2014) que se apresentam no espectro por quatro linhas características, **Equação 4**.



Se o oxigênio está presente quando este processo ocorre, os radicais intermediários dos compostos orgânicos podem sofrer reações em cadeia e consumir o oxigênio. Assim, a matéria orgânica se decompõe, tornando-se dióxido de carbono e água (LAM; SIN; MOHAMED, 2008) como os principais produtos finais, juntamente com NO_x e HCl para compostos orgânicos contendo nitrogênio e cloro (SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011). Sob certas condições, compostos orgânicos podem reagir diretamente com as lacunas, resultando em decomposições oxidativas.

O elétron (e^-) reage com o oxigênio molecular para formar o ânion radical superóxido, seguido de protonação conforme as **equações 5 e 6** (LAM; SIN; MOHAMED, 2008):





Posteriormente é formado o peróxido de hidrogênio (**Equações 7 e 8**) (LAM; SIN; MOHAMED, 2008):



A fotoexcitação das placas de TiO_2 resulta na geração de portadores de carga presos na superfície (BREZOVÁ et al., 2014). Na presença de oxigênio molecular, os radicais $\text{O}_2^{\bullet -}$ são gerados e apresentam apenas uma linha espectral em espectroscopia de EPR. Características paramagnéticas são observadas pela intensidade g dos picos, os valores de g dos radicais de oxigênio foram relatados na gama de 2,00 a 2,03, onde $g = 1,94 - 1,993$ são característicos do íon Ti^{3+} (XING et al., 2013; YANG et al., 2013; FANG; XING; ZHANG, 2014); $g = 2,004$ de vacâncias de oxigênio (V_o^{\bullet}) (XING et al., 2013; FANG; XING; ZHANG, 2014); $g = 2,011$ de radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (YANG et al., 2013); $g = 2,007$ representativo do íon O_3^- (CORONADO et al., 2001; MEI et al., 2010) e $g = 2,02$ do íon O_2^- (XING et al., 2013; FANG; XING; ZHANG, 2014).

2.2 Transição da fase anatase para rutilo (ART)

De acordo com a Lei de Pauling, a estrutura rutilo é mais estável que a anatase. Suas diferenças estruturais levam à alta energia de ativação, 418 e 752 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para anatase e rutilo, respectivamente (SHAO et al., 2004). Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas eletrônicas diferentes. Por exemplo, para energia de *bandgap* e densidade, tem-se para a anatase valores iguais a $E_g = 3,2$ eV e $d = 3,894$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; e para rutilo: $E_g = 3,0$ eV e $d = 4,250$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SUN; VORONTSOV; SMIRNIOTIS, 2003). A transformação de anatase em rutilo é muito estudada, pois este é um dos parâmetros mais críticos na aplicação como fotocatalisador, em catálises de um modo geral, e como material cerâmico.

Inibir a transformação de fase é importante para a aplicação em cerâmicas tradicionais que são sinterizadas a elevadas temperaturas (acima de 600 °C). A transformação da fase anatase → rutilo (ART) ocorre por volta de 600 °C (MAZAHERI; RAZAVI HESABI;

SADRNEZHAAD, 2008; HANAOR; SORRELL, 2011); e é gradual sendo dependente de numerosos parâmetros relacionados com a natureza do material, tratamento térmico e método de medição.

A anatase é geralmente mais estável quando os cristalitos são menores que 30 nm, enquanto rutilo é a fase mais favorecida em maior tamanho de cristal. A transformação da fase anatase → rutilo é relatada como um processo de nucleação e crescimento (REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006; MEHRANPOUR; ASKARI; GHAMSARI, 2010; MEHRANPOUR et al., 2012) e pode ser verificado que os cristalitos atingem um tamanho crítico por um processo de crescimento preferencialmente no parâmetro de rede c (SHAO et al., 2004). 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 da temperatura (GOPAL; MOBERLY CHAN, 1997; LI; WHITE; LIM, 2004; SUN et al., 2009).

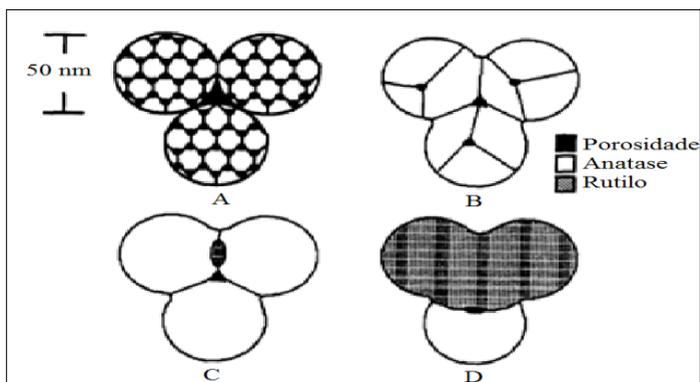
Para o pó de TiO_2 estudado por Shao e colaboradores (SHAO et al., 2004), abaixo de 600 °C, só existe a fase anatase. Pela equação de Sherrer, o tamanho de cristalito médio é calculado como sendo de cerca de 13 nm a 360 °C, e cerca de 60 nm a 600 °C quando a fase rutilo começa a aparecer. Acima de 600 °C, anatase e rutilo co-existem. A 750 °C o cristal de anatase tem cerca de 48 nm, e de rutilo, cerca de 70 nm. Quando a temperatura atinge 900 °C, anatase está totalmente transformada em rutilo com um tamanho de cristal inferior a 100 nm. Quando o pó é calcinado a 950 °C, o tamanho do cristal aumenta para cerca de 115 nm (SHAO et al., 2004).

A formação da nanoestrutura de cristalitos de TiO_2 é baseada em dois passos: no primeiro passo a nucleação e a agregação de nanocristalitos ($\approx 2 - 10$ nm) é adquirida e na segunda etapa o crescimento de nanofibras alongadas ao longo dos planos atômicos (110) do rutilo (MEHRANPOUR; ASKARI; GHAMSARI, 2010).

À medida que a amostra começa a densificar próximo a 600 °C, (**Figura 2.6**), verifica-se que um grão de anatase consome cada aglomerado hospedeiro, de tal forma que cada aglomerado original torna-se um único grão de anatase (**Figura 2.6-B**). Os poros aparecem para fixar os limites de grão de anatase, tal que o tamanho de grão de anatase não pode exceder 50 nm (ou seja, o tamanho médio do aglomerado original). Subsequentemente, grãos nucleados começam a crescer (**Figura 2.6-C e D**). Por causa de um baixo número de núcleos, grãos de rutilo são capazes de crescer além do tamanho original do

aglomerado (HAGUE; MAYO, 1993). Uma vez que a transformação de anatase para rutilo é completa, o tamanho dos cristalitos ainda é nanométrico.

Figura 2.6: Esquema de densificação e transformação da fase anatase para rutilo adaptado do modelo de Edelson e Glaeser. À medida que o corpo verde (A) é aquecido, começa a sinterização. A maior parte da porosidade entre cristalitos é rapidamente eliminada (B). O grão então nucleia (C) e cresce através da matriz de anatase (D).



(Fonte: EDELSON; GLAESER, 1988)

Quando os cristalitos com uma forma alongada iniciarem a sinterização, eles podem se agrupar para formar grãos mais isotrópicos. Essa proposta baseia-se em um mecanismo de crescimento de cristalitos pela associação de dois cristalitos menores. De fato, a estrutura de anatase é geralmente desenvolvida ao longo dos eixos *a* e *b* enquanto o eixo *c* pode crescer de forma diferente dando assim origem a anisotropia do cristalito (PEREGO et al., 2010).

2.2.1 Fatores que afetam a transição de anatase para rutilo

A velocidade de reação de transformação de fase é determinada por parâmetros como tamanho de grão, pureza dos reagentes, atmosfera e temperatura de calcinação e método de síntese (BANFIELD, 1997; SHAO et al., 2004; REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006; MEHRANPOUR; ASKARI; GHAMSARI, 2010; HANAOR; SORRELL, 2011), além dos fatores como estrutura cristalina, tamanho e

forma das partículas, área superficial, porosidade, volume da amostra, taxa de aquecimento, tempo de imersão, impurezas, dopantes e microestrutura (HANAOR; SORRELL, 2011; HENDERSON, 2011).

Íons dopantes podem entrar na estrutura da anatase e influenciar o nível de vacâncias de oxigênio, promovendo ou inibindo assim a transformação de anatase para rutilo, dependendo do tamanho e da valência do íon dopante, por causarem defeitos na estrutura.

Os agentes dopantes modificam a estrutura cristalina da matriz, favorecendo uma fase cristalina particular. A estrutura cristalina determina algumas das propriedades físicas e químicas do material; em seguida, é importante compreender o modo como o dopante afeta a rede cristalina. Existem várias características dos dopantes que possam ter influência na cinética da transformação da fase cristalina do dióxido de titânio; entre estes, é possível citar raio iônico, estado de oxidação, configuração eletrônica, etc. (HANAOR; SORRELL, 2011).

Processos que criam vacâncias de oxigênio, como por exemplo a adição de dopantes com uma valência inferior a do Ti^{4+} (Ba^{2+} , La^{3+}) podem atrasar a ART, devido à necessidade de equilíbrio de carga. Assim como, a tensão causada na rede pela adição de íons dopantes com valência igual ou maior que Ti^{4+} (como Zr^{4+}), em posições substitucionais (FARRELL, 2001).

Ao adicionar íons que possuem valência menor que 4, como La^{3+} (116 pm) e Ba^{2+} (136 pm) na estrutura do TiO_2 , porém com raios iônicos maiores que o do Ti^{4+} (60,5 pm) estes são termodinamicamente favoráveis para ocupar posições substitucionais na estrutura, aumentando o número de vacâncias de oxigênio pela necessidade do equilíbrio de cargas (REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006; HANAOR; SORRELL, 2011).

Cátions quadrivalentes tais como Zr^{4+} (72 pm) que possuem a mesma valência que o Ti^{4+} , ocupam posições substitucionais, no sentido de que o átomo dopante ocupa o lugar de um átomo de Ti na estrutura do TiO_2 . Como o Zr^{4+} têm um raio iônico maior que o Ti^{4+} , pode causar uma tensão na rede, dificultando o crescimento dos grãos e retardando a transformação de fase anatase para rutilo (HAYASHI; KIMURA, 1986; WU, 1990).

2.3 Matrizes orgânicas para biomodelagem

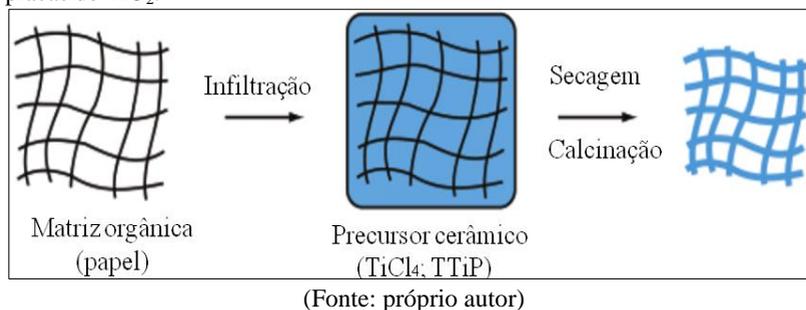
Na maioria das pesquisas realizadas em fotocatalise, o TiO_2 utilizado está sob a forma de partículas em pó, muitas vezes dispersos em suspensão. Porém, para muitas aplicações, a forma mais adequada seria sua fixação a um substrato inerte. Alguns estudos estão produzindo vidros de auto-limpeza (ZHANG, 2003) e telhas cerâmicas que utilizam filmes finos de TiO_2 para a decomposição e remoção de poluentes orgânicos (MARCOS et al., 2008; REGO et al., 2009; SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011). A principal desvantagem de um revestimento de TiO_2 é a diminuição de sua área de superfície específica em comparação a do pó.

O dióxido de titânio pode ser sintetizado em laboratório através de várias técnicas, sendo a sol-gel uma das mais utilizadas. Neste caso, parte-se de um precursor como tetraisopropóxido de titânio (TTiP - $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (OTA et al., 2000; CAO; RUSINA; SIEBER, 2004; RAMBO et al., 2005) ou tetracloreto de titânio (TiCl_4) (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; ROBERT, 2007; CHEN; POON, 2009). A utilização do TTiP como precursor é mais referenciada pelos pesquisadores, onde sóis aquosos de TTiP (20 % TTiP + 80 % álcool isopropílico) são obtidos a partir da peptização e hidrólise de TTiP usando água destilada.

O TiO_2 sintetizado em laboratório oferece vantagens como: controle da estequiometria (GUPTA; TRIPATHI, 2011), do tamanho e da forma das nanopartículas (quando se usa um surfactante) (LIAO, 2007), e obtenção de um produto homogêneo (GUPTA; TRIPATHI, 2011). Além disso, pós obtidos por sol-gel geralmente apresentam uma área superficial maior que a referência comercial Evonik[®] P25 (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011) e, conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica. Por fim, é possível também controlar a cristalinidade e a estabilidade da fase anatase (BANFIELD, 1997; REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006).

Para gerar placas de TiO_2 a partir de matrizes orgânicas usou-se o método de réplica, que se baseia na impregnação da estrutura celular com uma suspensão cerâmica ou solução precursora, a fim de produzir uma cerâmica macroporosa exibindo a mesma morfologia do material poroso inicial (**Fig. 2.7**). Muitas estruturas celulares sintéticas e naturais podem ser utilizadas como modelos para fabricar cerâmicas macroporosas através da técnica de réplica (STUDART et al., 2006).

Figura 2.7. Esquema da rota de processamento utilizada para a produção das placas de TiO₂.



Técnicas de biomodelagem a partir do método de réplica foram desenvolvidas para utilizar estruturas naturais, como madeira, fibras, celulose e/ou papel como modelo para a técnica de conversão em materiais cerâmicos e compósitos (SIEBER, 2005; FAN; CHOW; ZHANG, 2009). Estruturas naturais são materiais de baixo custo e disponíveis a uma escala comercial. Para a fabricação de cerâmicas e compósitos a partir de estruturas naturais pré-formadas, diferentes técnicas de processamento podem ser aplicadas, dependendo das propriedades dos materiais finais, como resistência mecânica, área superficial específica, porosidade e distribuição de tamanho de poro (POPOVSKA et al., 2005; SIEBER, 2005; FAN; CHOW; ZHANG, 2009).

Materiais orgânicos como madeira, celulose e fibras naturais, apresentam uma estrutura tridimensional que pode ser infiltrada com líquidos e utilizada como matriz orgânica para conversão em cerâmicas monolíticas (OTA et al., 2000; HUANG; KUNITAKE, 2003; CAO; RUSINA; SIEBER, 2004; SIEBER, CAO, RAMBO, 2008; GUERRERO et al., 2013) e compósitos cerâmicos (DIEBOLD, 2003; LI; WHITE; LIM, 2004), obtendo uma cerâmica biomórfica que combina a morfologia do material orgânico com a química do material cerâmico.

Cerâmicas biomórficas de Al₂O₃ foram preparadas através do processo sol-gel de superfície usando papel de filtro como matriz orgânica. Os papéis de filtro foram infiltrados com γ -AlOOH sol e posteriormente sinterizados em altas temperaturas para produzir a cerâmica Al₂O₃ biomórfica. Os resultados mostraram que o material final tem uma estrutura hierárquica originado a partir da morfologia da celulose do papel (ZUO et al., 2011). As temperaturas de sinterização

apresentam um forte efeito sobre a distribuição de tamanho de poros de superfície da cerâmica obtida (RAMBO; SIEBER, 2005; ZUO et al., 2011). Também foram geradas cerâmicas biomórficas de ZrO_2 (SIEBER.; CAO; RAMBO, 2008; KIMLING; CARUSO, 2012).

Biomórfos de TiO_2 foram produzidos por infiltração de fibras naturais ou infiltração de madeira (OTA et al., 2000; CAO; RAMBO; SIEBER, 2004; RAMBO et al., 2005; GUERRERO et al., 2013), em $TiCl_4$ (PATEL; PADHI, 1993; POPOVSKA et al., 2005; GHANEM et al., 2007; RODRIGUEZ; REINERT; COMET, 2007) ou isopropóxido de titânio (SHAO et al., 2004; HENDERSON, 2011; HOFER; PENNER, 2011; SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011) (**Quadro 1**). Os biomorfos fabricados apresentaram anatase como a fase majoritária, quando calcinados a 400 °C (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010), 500 °C (RODRIGUEZ; REINERT; COMET, 2007; YAO; WANG, 2007), 600 °C (CAO; RUSINA; SIEBER, 2004) ou 800 °C (OTA et al., 2000), e rutilo quando calcinados acima de 800 °C (RAO; TRYK, 2000; SHAO et al., 2004; REGO et al., 2009; CHEN; POON, 2009; FUJISHIMA; SHAN; GHAZI; RASHID, 2010; HENDERSON, 2011). A maioria das matrizes orgânicas são madeira incineradas antes da infiltração e usadas para gerar carbetos de titânio (TiC).

Quadro 1: Biomorfos produzidos a partir de matrizes orgânicas.

<i>Biomaterial</i>	<i>Precursor</i>	<i>Método preparação</i>	<i>Temperatura de calcinação</i>	<i>Produ- to final</i>
<i>Pinus sylvestris</i> ¹	TTiP + H ₂ O (hidrólise)	Infiltração a vácuo seguida de pirólise 800 °C/1h	1550 °C/1h	TiC
Feltros de fibras de celulose, madeira, papelão ondulado ¹	TTiP + ácido acético + H ₂ O	Sol-gel: infiltração a vácuo seguida de pirólise 800 °C/1h	1200 °C/3h	TiC
Papel carbonizado ²	TiCl ₄ -H ₂ /CH ₄	Infiltração de vapor químico (CVI)	850 °C/6h	TiC

<i>Pinus sylvestris</i> pirolisado 800 °C/1h ³	TTiP hidrolisado em TEOS:EtOH:H ₂ O 1:1:3	Infiltração a vácuo	1600 °C/1h	TiC
Madeira natural ⁴	TTiP + H ₂ O	Sol-gel: infiltração a vácuo	1250 °C/1h	TiC
Madeira (cedro, cipreste japoneses e Judus Japonesa) ⁵	TTiP + isopropanol + H ₂ O	Infiltração a vácuo por 1h	1400 °C/2h	TiO ₂
Papel de filtro ⁶	n-butóxido de titânio	Deposição de filme-gel	450 °C /6h	Anatase (10 nm)
Papel pirolisado 800 °C/1h ⁷	TiCl ₄ -H ₂ /CH ₄	Infiltração de vapor químico (CVI)	400 a 1200 °C /20h	TiC
Fibras de sisal, juta e coco pirolisadas 800 °C ⁸	TiCl ₄ + H ₂ O	Adsorção	1600 °C	TiC
Fibras de algodão ⁹	Ti ⁴⁺ em solução eletrolítica (fio metálico + grafite)	Imersão em suspensão	600 °C	Anatase + rutilo + TiC
Polpa de madeira ¹⁰	TiO ₂ pó + fibras de carbono	Produção de papel	930 °C	Anatase + grafite
Membrana de acetato de celulose ¹¹	Tetrabutillortotitana to + H ₂ O + EtOH + HNO ₃	Infiltração/ 2h	500 °C/6h	Anatase
Grafite esfoliada ¹²			650 °C /48h	85/15 (A/R)
Fibras de carbono ¹²	TiCl ₄ + <i>n</i> -hexano	Infiltração	600 °C /4h	90/10 (A/R)
Fibras de celulose ¹²			500 °C /15h	Anatase

1: (CAO; RAMBO; SIEBER, 2004); 2: (POPOVSKA et al., 2005); 3: (RAMBO et al., 2005); 4: (GUERRERO et al., 2013); 5: (OTA et al., 2000); 6: (HUANG; KUNITAKE, 2003); 7: (GHANEM et al., 2007); 8: (PATEL, M.; PADHI, 1993); 9: (XIA.; HSU, et al., 2012); 10: (ZHANG et al., 2013); 11: (YAO; WANG, 2007); 12: (RODRIGUEZ; REINERT; COMET, 2007). A: anatase; R: rutilo.

2.3.1 Penetração de líquidos no papel

A capacidade de penetração de fluídos em papel é uma propriedade do material importante para muitos produtos, e influenciada por fatores como a microestrutura biológica e a porosidade. Para que um líquido penetre no papel, é necessário romper as tensões superficiais do papel (ROBERT, 2007). Um fluído aquoso pode penetrar numa folha de papel, quer através dos poros na folha (as áreas entre as fibras na trama) ou através das fibras. Quanto maior for o tamanho médio dos poros de uma dada folha de papel, maior será a probabilidade do fluido penetrar na folha através dos poros e não pelas fibras (ROBERT, 2007).

Para obter uma boa reprodução de estruturas naturais, um precursor líquido é favorável, e o método de sol-gel é muito apropriado, considerando as suas vantagens, como flexibilidade de controle químico e as condições de reação amenas. Ao utilizar o processo sol-gel para a produção de materiais biomórficos, uma boa molhabilidade entre o precursor e a matriz orgânica é crucial para o produto final, de modo a preservar a morfologia e as características finais da matriz orgânica. Uma boa molhabilidade entre a matriz orgânica e o precursor é importante não só para uma replicação fiel da morfologia, mas também para uma reprodução confiável de propriedades e funções da matriz (FAN; CHOW; ZHANG, 2009).

2.4 Métodos de determinação da eficiência fotocatalítica (ξ)

A capacidade de um material em acelerar reações com o auxílio de fótons é denominada de fotocatalise (PASCOALI, 2007). Existe na literatura uma variedade de ensaios para determinar a eficiência da fotocatalise de pós ou filmes de TiO_2 aplicados em substratos cerâmicos (CHUAYBAMROONG et al., 2011; ZYOUND et al., 2011; FOLLI et al., 2012). Normas específicas determinam que a eficiência fotocatalítica pode ser avaliada através de três técnicas:

a. Determinação da atividade de degradação catalítica de poluentes orgânicos no ar (ISO 22197-1, 2007; UNI 11238-2, 2007; UNI 11247, 2010);

b. Determinação da inativação de microorganismos (ISO 20743, 2007).

c. Determinação da atividade fotocatalítica de superfícies em meio aquoso por degradação de azul de metileno (ISO 10678, 2010);

Geralmente, os reatores utilizados para o ensaio fotocatalítico são aparatos simples que utilizam uma lâmpada UV com comprimento de onda conhecido. Como contaminante, utiliza-se uma série de poluentes da água e do ar incluindo fenóis, hidrocarbonetos aromáticos e corantes azóicos, identificados como substâncias perigosas pela *United States Environmental Protection Agency* - USEPA (TSOUKLERIS et al., 2007). A Organização Mundial da Saúde informou que 80 % das doenças e um terço das mortes em países em desenvolvimento são devido ao consumo de água contaminada (World Health Organization, 2014).

2.4.1 Gases

A Organização Mundial da Saúde estima que 3,7 milhões de mortes em 2012 podem ter sido atribuídas à poluição do ar ambiente. Aproximadamente 88 % dessas mortes ocorrem em países de baixa e média renda, principalmente nas regiões do Pacífico Ocidental e do Sudeste Asiático. Estima-se que 4,3 milhões de mortes tenham sido provocadas pela poluição do ar doméstico (poeiras, fumos, fuligem). Sendo assim, a poluição do ar é responsável por cerca de 1 em cada 8 mortes em todo o mundo, ou seja, 8 milhões de mortes foram causadas pela poluição do ar em 2012, que abrange a poluição do ar doméstico e do ambiente (World Health Organization, 2014).

Os óxidos de nitrogênio, emitidos para a atmosfera a partir de combustão a altas temperaturas e pelo escape de veículos, são os grandes responsáveis pela “névoa de poluição” que por vezes se faz notar nas cidades e que reduz a visibilidade. A média anual das concentrações de dióxido de azoto em áreas urbanas está geralmente no intervalo 10-45 ppb. Esta poluição causa ainda mais impactos no campo ambiental, tendo ação direta no aquecimento global, sendo responsável

pela degradação de ecossistemas e potenciadora de chuvas ácidas (RICHTER; CAILLOL, 2011).

O Índice de qualidade do ar (IQA) é um indicador padronizado do nível de poluição do ar numa determinada região, e resulta de uma média aritmética calculada para cada indicador, de acordo com os resultados de várias estações da rede de medição da região. No Brasil, os padrões foram instituídos pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) e aprovados pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), através da resolução CONAMA 03/90 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1990), e determinam que a concentração média aritmética anual de NO_x deve ser de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, ou concentração média de 1h de $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, através dos métodos de amostragem e análise via Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.

A norma italiana UNI 11247 (UNI 11247, 2010) e a norma ISO 22197-1 (ISO 22197-1, 2007) são normas referenciais importantes a serem utilizadas na medida da degradação fotocatalítica de poluentes atmosféricos. Essas normas referem-se à determinação do índice de redução de óxidos de nitrogênio no ar por materiais inorgânicos fotocatalíticos: método de ensaio em fluxo contínuo. Neste método, avalia-se o índice de redução fotocatalítica dos óxidos de nitrogênio presentes nos gases de origem, devido à ação de material inorgânico disperso numa matriz de cimento e/ou cal ou cerâmica. Os testes fotocatalíticos são realizados com uma mistura de gases NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) de modo a simular um ar poluído.

Testes de degradação de NO_x foram realizados com TiO_2 em pó por Chin e colaboradores (CHIN et al., 2011) onde a eficiência de degradação de NO_x foi de 10 % mais elevada do que a do pó comercial P25; Estes testes também foram realizados utilizando o TiO_2 em pó imobilizado em tinta por Maggos e col. (MAGGOS et al., 2007) com eficiência fotocatalítica de 20 % em 600 minutos, e ainda o pó adicionado em massas cimentícias por De Melo e col. (DE MELO; TRICHÊS, 2012; FOLLI et al., 2012) com eficiência catalítica de 100 % em 90 minutos, assim como outros apresentados no **Quadro 2**.

Quadro 2: Pesquisas publicadas sobre degradação de NO_x usando TiO₂ como fotocatalisador.

TiO ₂	Área	Intensidade UV	Tempo/ eficiência	Umidade	Volume NO _x
40 mg pó ¹³	0,126 mg/cm ²	30 μW/cm ²	-	40 %	475 cm ³ 20-100 ppm
1; 3 ou 5% pó em peça cimentícia ¹⁴	600 cm ²	10-40 W.m ²	40 min/90%	30-70 %	5 L/min 20 ppm
micro-TiO ₂ ¹⁵	9 cm ²	20 W.m ²	90 min/ 100 %	60 %	3,58 L 600 ppb
nano-TiO ₂ ¹⁵	em peça cimentícia				
Tinta acrílica ¹⁶	322 m ²	1 W.cm ²	5 h / 20 %	20 %	917 m ³ 50 ppm
Filme fino ¹⁷	5 x10 cm ²	1 mW.cm ²	10 h / 8%	50 %	2 L/min 1 ppm

13: (CHIN et al., 2011); 14: (DE MELO; TRICHÈS, 2012); 15: (FOLLI et al., 2012); 16: (MAGGOS et al., 2007); 17: (OHKO et al., 2008)

2.4.2 Microorganismos

A bactéria *Escherichia coli* é encontrada no trato intestinal humano e pode ser transmitida de pessoa para pessoa através dos sedimentos ou por via oral. Existem, enquanto parte da microbiota normal no intestino, em grandes números. Cada pessoa evacua em média, com as fezes, um trilhão de bactérias *E.coli* todos os dias. A presença da *E.coli* em água ou alimentos é indicativa de contaminação com fezes humanas (ou mais raramente de outros animais) e a contaminação humana se dá pelo contato com bactérias de outros indivíduos e pode causar várias doenças, como infecções urinárias, diarreia, colite hemorrágica e síndrome hemolítico-urêmica (insuficiência renal aguda) podendo levar à morte. A quantidade de *E.coli* em cada mililitro de água é uma das principais medidas usadas no controle da higiene da água potável municipal, preparados alimentares e água de piscinas. Esta medida é conhecida oficialmente como índice coliforme da água. O diagnóstico é feito pela cultura de amostras dos líquidos infectados e observação microscópica com análises bioquímicas (World Health Organization, 2014).

Os radicais livres formados pelo mecanismo de fotocatalise (OH[•] e O₂^{•-}) são os principais responsáveis pelo ataque às membranas citoplasmáticas e parede celular dos microorganismos levando-os à morte

(CHEN; POON, 2009; CHUAYBAMROONG et al., 2011; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011). O poder bactericida do TiO_2 foi comprovado na inativação de microorganismos, tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* (IRELAND et al., 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; GAMAGE; ZHANG, 2010) e como consequência, superfícies auto-esterilizantes podem ser preparadas. No caso de *Escherichia coli*, por exemplo, uma suspensão de 150 mL contendo 3×10^4 células foram iluminadas (irradiância de 10 mW.cm^{-2}) sobre uma placa de vidro revestida com TiO_2 . Nesta condição, não verificaram-se células remanescentes após 1 h de irradiação, segundo Fujishima e colaboradores (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Pesquisas recentes têm mostrado que a fotocatalise com TiO_2 pode eliminar bactérias gram-positivas e gram-negativas, apesar das bactérias gram-positivas serem menos sensíveis devido à sua capacidade de formar esporos. Também foi relatado eficiência para a eliminação de vírus, incluindo Poliovírus 1 (WATTS et al., 1995), vírus da Hepatite B (ZAN et al., 2007) e vírus Herpes Simplex (CHO et al., 2004, GERRITY et al., 2008). A concentração de TiO_2 geralmente necessária para matar as bactérias varia entre 100 e 1.000 ppm, dependendo do tamanho das partículas e da intensidade e comprimento de onda da luz utilizada (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011).

Filmes finos fotocatalíticos aplicados em vários substratos têm aplicação potencial na auto-desinfecção de superfícies e materiais, podendo ser utilizados para implantes médicos, instrumentos cirúrgicos, superfícies em laboratórios e em ambientes hospitalares (CHEN; POON, 2009), equipamentos nas indústrias farmacêuticas e alimentícias. Além disso, podem ser usados em embalagens de alimentos para reduzir o risco de doenças alimentares (GAMAGE; ZHANG, 2010).

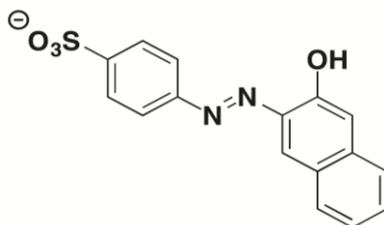
Um aparato simples, como um lâmpada fluorescente revestida com o fotocatalisador (TiO_2) em contato com um fluxo de ar contendo microrganismos, de acordo com Chuaybamroong e col. demonstrou ser eficaz na esterilização do ar (CHUAYBAMROONG et al., 2011). Pode-se ainda aumentar a eficiência da titânia pela dopagem com metais e não metais (GAMAGE; ZHANG, 2010). Outro método estudado corresponde à preparação de um filtro revestido com o fotocatalisador P25 dopado com íons de prata. Neste caso, ao se passar um fluxo de ar contaminado por uma cultura microbiana, foi verificado uma eficiente degradação (VOHRA et al., 2006).

2.4.3 Corantes

Os corantes são utilizados em vários materiais como, em têxteis, detergentes, engomantes, amaciantes, papel e tintas. Estes devem ser estáveis à luz, aos processos de lavagem e apresentar uma fixação uniforme ao substrato. A versatilidade de aplicações dos corantes na indústria aliada a sua utilização por via líquida gera, normalmente, efluentes contaminados que causam problemas ambientais e de saúde pública, pois são compostos de difícil degradabilidade aumentando a toxicidade dos efluentes, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; FAISAL; TARIQ; MUNEER, 2007).

Os corantes “azo” estão entre os compostos orgânicos mais nocivos. Estas substâncias, (laranja, vermelho ou amarelo de metila) são resíduos carcinogênicos, de alta toxicidade, normalmente usados no processo de tingimento de tecidos causando sérios problemas ambientais e de saúde, onde o limite imposto pela resolução CONAMA 20 para descartes e de 15 mg/L (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1986). Por essa razão, a remoção é da mais alta prioridade (TSOUKLERIS et al., 2007).

O corante laranja II é um corante ácido, devido ao grupo sulfônico, tem a fórmula molecular $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ e apresenta a estrutura exibida na **Figura 2.8**. A absorção do laranja II ocorre entre 480 e 490 nm, a cor absorvida é azul-esverdeado e a cor complementar (cor observada) é o laranja, devido à grande conjugação de ligações duplas e simples que a ligação do grupo azo proporciona (N=N). As ligações azo são as ligações mais ativas nas moléculas azo-corantes e podem ser oxidadas por radicais hidroxila, ou reduzidas por elétrons na banda de condução. A clivagem de ligações N=N conduz à descoloração dos corantes em razão da quebra da conjugação acima referida (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; FAISAL; TARIQ; MUNEER, 2007). A descoloração fotocatalítica de soluções aquosas do corante laranja II foi analisada com o uso de placas fotocatalisadoras de TiO_2 sob luz UV artificial irradiada. Este sistema permite a descoloração de corantes do tipo azo, em razão da redução do grupo cromóforo a sub-produtos menos nocivos.

Figura 2.8: Representação estrutural do corante laranja II.

(Fonte: Sigma Aldrich)

O **Quadro 3** foi compilado com estudos de determinação da atividade fotocatalítica do TiO_2 para a descoloração de corantes orgânicos.

Quadro 3: Métodos de determinação de atividade fotocatalítica do TiO_2 utilizados para descoloração de corantes orgânicos.

Corante	Fotocatalisador	Grão	λ (nm)	Óxido	Corante	pH	Potência da radiação/ tempo	Aditivos
Laranja ácido ⁷ ¹⁸	TiO_2 P25	40 μm	485	0,75 g/L	600 mg/L	10	400 W/ 30min	W^{+6} e Ca^{+2}
Laranja de acridina ¹⁹	TiO_2 P25	20 nm	449	1 g/L	0,4 mM	10	125 W/ 75min	H_2O_2
Brometo de etídio ¹⁹	TiO_2 P25	20 nm	482	1 g/L	0,2 mM	4, 6	125 W/ 195min	$(\text{NH}_4)_2$ S_2O_8
Antocianina ²⁰	TiO_2 pó anatase	5 μm	540	1 g/L	0,12 g/L	4, 5	0,021 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ /90min	Carvão ativado
Alaranjado de metila ²⁰	TiO_2 pó anatase	5 μm	480	1 g/L	0,12 g/L	3- 4, 5	0,021 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ /40min	Antoci- anina

18: (KIRIAKIDOU; KONARIDES; VERYKIOS, 1999); 19: (FAISAL; ABU TARIQ; MUNEER, 2007); 20: (ZYOUUD et al., 2011).

O TiO_2 comercial em pó é o mais utilizado para os ensaios citados acima. Tanto a luz solar como a luz artificial podem ser utilizadas como ativadoras do TiO_2 na descoloração dos corantes, porém, a norma ISO 10678 (ISO 10678, 2010) ressalta apenas a utilização do corante azul de metileno como contaminante, que se autodescolore na presença da radiação UV.

3. Procedimento experimental

3.1 Seleção das matrizes orgânicas

Para que uma matriz orgânica seja usada como modelo estrutural deve ser facilmente infiltrável, porosa, fina, rígida e após a calcinação deve ter sua estrutura preservada, não ser frágil nem quebradiça. Com a finalidade de aproveitar estruturas presentes na natureza que agem como fotorreatores naturais, como as folhas que fazem a fotossíntese, ou que tenham celulose em sua estrutura, diversos materiais orgânicos, como folhas de árvores, casca de batata, papel com diferentes granulometrias, papelão e alguns tecidos a base de algodão, foram testados a fim de avaliar o melhor *biotemplate* a ser usado como matriz orgânica de fixação do TiO_2 .

Considerando todos os aspectos avaliados, o papel Canson Arches TF, França, 850 g/m² foi utilizado para geração das placas de TiO_2 .

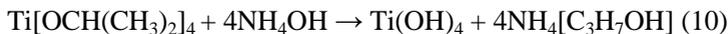
3.2 Infiltração das soluções contendo titânia

Retângulos de 20 x 30 x 1,4 mm de papel, foram usados como matriz para geração de placas de TiO_2 via método de réplica. Foram produzidas placas a partir de dois precursores: isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, TTiP, Aldrich, 97 %) e tetracloreto de titânio (TiCl_4 , Merck, 99 %).

3.3 Reação de síntese de TiO_2 a partir de TTiP

O TTiP usado como precursor das placas de TiO_2 , reage com a água através da **Equação 9** e com NH_4OH (**Equação 10**) para formar

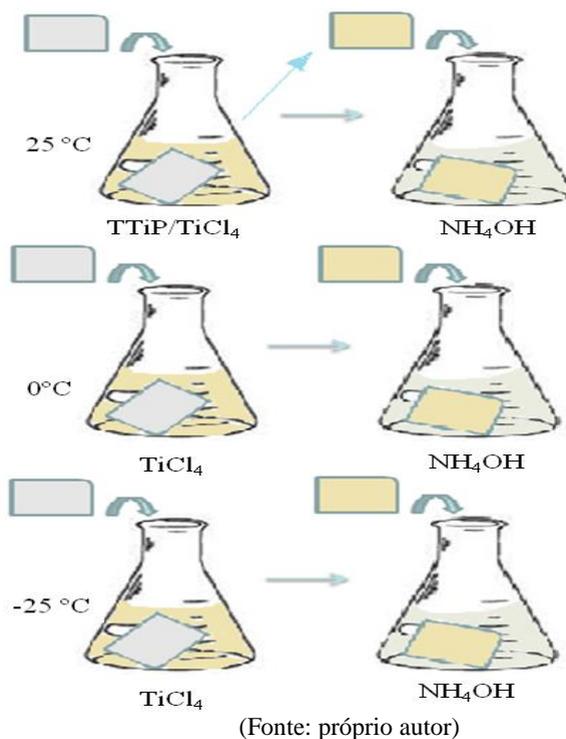
hidróxido de titânio. O hidróxido de titânio é convertido em dióxido de titânio (**Equação 11**) sob aquecimento em mufla (GUPTA; TRIPATHI, 2012).



O processo de infiltração e hidrólise para a preparação das placas a partir do TTiP foi realizado em temperatura ambiente, uma vez que a reação de hidrólise não é exotérmica e o TTiP tem ponto de solidificação próximo de 17 °C.

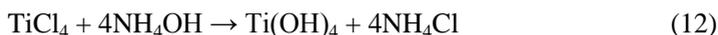
O papel foi imerso e totalmente coberto pelo precursor TTiP, a temperatura ambiente para infiltração, por 24 horas. Após o papel estar completamente molhado pelo precursor, removeu-se da solução e introduziu-se o mesmo em solução de hidróxido de amônio (NH₄OH, Synth, 27 %) para hidrólise sob agitação magnética (**Fig.3.1**). Após 24 horas, o papel foi retirado desta solução e seco ao ar a temperatura ambiente, na capela. Finalmente, as diversas matrizes infiltradas e hidrolisadas foram calcinadas em forno tipo mufla, uma a cada temperatura, 180, 300, 400, 600 700, 800, 850, 900 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min por 30 minutos na temperatura final. Seguindo o mesmo procedimento, testou-se também a hidrólise em HNO₃ ao invés de NH₄OH.

Figura 3.1: Procedimento de infiltração da matriz orgânica em precursores TTiP ou TiCl_4 e hidrólise em NH_4OH .



3.4 Reação de síntese de TiO_2 a partir de TiCl_4

A **Equação 12** representa a reação de hidrólise na matriz orgânica infiltrada em TiCl_4 . A água presente na solução de NH_4OH (27 % v/v) reage com TiCl_4 conforme a **Equação 13**, que caracteriza-se por um caráter exotérmico no processo de hidrólise, ΔH $-54,29 \text{ KJ mol}^{-1}$ (ANWAR et al., 2012).



Uma reação exotérmica não é desejável para o processo pois o excesso de calor liberado pode queimar as fibras superficiais do papel usado como matriz, além de que a reação é explosiva e perigosa. Para evitar acidentes e a queima da matriz orgânica, reduziu-se a temperatura das soluções TiCl_4 e NH_4OH , separadamente, com o auxílio de banhos de gelo seco, para que se mantivessem a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (**DI**); em banho de gelo a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (**IB**) e na temperatura ambiente a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (**RT**) (**Fig. 3.1**). A infiltração da solução precursora de TiCl_4 no papel é bastante rápida, logo, o processo de infiltração e hidrólise realizou-se em 15 min.

A fim de retardar a temperatura de transição de fase, foram adicionados sais de Ba^{2+} , La^{3+} e Zr^{4+} devido às suas diferentes propriedades periódicas, como raio atômico e valência; à solução precursora de TTiP, por não necessitar de redução de temperatura no processo de síntese. Para isso, homogenizou-se 10 ml de TTiP com 1 e 5 % m/m de $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, separadamente, e somente então a infiltração foi realizada, seguida pela hidrólise em NH_4OH . A quantidade de dopante escolhida foi baseada em estudos feitos por Reidy e colaboradores (REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006) que demonstraram que a solubilidade máxima de Zr em matriz de TiO_2 está entre 1 e 5 %, e seguiu-se a mesma quantidade para os demais dopantes.

3.5 Caracterizações

Após a calcinação, as fases cristalográficas presentes nas placas e a respectiva porcentagem de cada fase foram determinadas a partir de análise de difração de raios-X (DRX - Philips X'Pert) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\alpha = 0,15418\text{ nm}$), refinadas pelo método de Rietveld, e o Programa JANA2000 para obter os valores de densidade, volume da cela unitária, parâmetros de rede e quantificação das fases anatase e rutilo. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da fórmula de Scherrer (**Equação 14**) (PATTERSON, 1939):

$$d_{\text{DRX}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

onde d é o tamanho médio dos cristalitos ou domínios ordenados, que podem ser menores ou iguais ao tamanho de grão; K é um fator adimensional, e um valor típico de cerca de 0,9 para partículas esféricas; λ é o comprimento de onda de raios-X; β é a linha de ampliação na metade da intensidade máxima (FWHM), depois de subtrair a linha de ampliação instrumental, em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

O método Brunauer, Emmett e Teller (BET - Quantachrome NOVA 2200e) foi usado para a determinação da área superficial específica nas placas de TiO₂. A decomposição da matriz orgânica antes e após infiltração e hidrólise foi monitorada por análise termogravimétrica e diferencial (TG/DTA - Shimadzu 50), utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A morfologia da microestrutura das placas após calcinação foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips XL 30) seguida de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) para determinação da composição elementar.

Utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis NIR Lambda 750 - PerkinElmer's) para sólidos, foi possível calcular as variações de energia de *gap* em função do comprimento de onda de absorvância pela seguinte equação (**Equação 15**) (CALLISTER, 2001):

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (15)$$

onde:

E_g : Energia do *band gap*

h: constante de Planck (6.626×10^{-34} J s)

c: velocidade da luz no vácuo (2.998×10^8 m/s)

λ : Comprimento de onda da luz onde ocorre absorção máxima (medido experimentalmente no espectrofotômetro).

A geração de radicais O₂^{•-} e HO[•] foi avaliada por ressonância paramagnética eletrônica (EPR- Bruker). As placas foram cortadas em dimensões suficientes para serem colocadas no interior de tubos de quartzo próprios para EPR (3 mm). Todas as placas usadas para esta caracterização foram calcinadas a 800 °C. As amostras foram inseridas em tubo de quartzo adequado para o equipamento em cavidade retangular TE₁₀₂ (ER 4102 ST). As medições foram realizadas com o espectrômetro operando em banda X (EMX Bruker), a 100 KHz de modulação de campo. Os espectros de EPR foram registrados em temperatura ambiente, e em primeiro lugar, sem exposição aos raios UV, e em seguida irradiadas com luz UV (400 W Philips, 365 nm - 20 mW/cm²) por intervalos de tempos de 1, 5 e 10 minutos. As configurações do espectrômetro de EPR típicas para o experimento foram: frequência de microondas: 9,8687 GHz; potência de microondas: 6,93 mW; campo central: 2550 G; largura de varredura de campo magnético: 5000 G; ganho: 7×10^3 ; amplitude de modulação: 10 G;

scan: 60 s; constante de tempo: 5,12 ms e número de scans: 3. As medidas foram feitas com as placas paralelas e perpendiculares ao campo magnético para avaliar a preferência de direção dos radicais $O_2^{\cdot-}$ gerados em diferentes tempos de exposição à radiação.

Para a medição dos radicais HO^{\cdot} fez-se em uma solução 0,2 mol/L de DMPO (5,5-Dimetil-1-pirrolina *N*-óxido - Aldrich) homogeneizada com as placas, formando uma pasta. Esta pasta foi introduzida em um capilar de vidro, seguido da adição do conjunto em um tubo de quartzo para EPR. O programa WIN EPR (Bruker) foi usado para aquisição e manipulação dos espectros obtidos pelo equipamento.

3.6 Testes de eficiência fotocatalítica

A eficiência fotocatalítica das placas de TiO_2 foi investigada através de testes em meio gasoso, pela degradação de NO_x ; *in vitro*, pela inibição do crescimento de bactérias *E. coli*; e em meio aquoso, pela descoloração de uma solução aquosa do corante orgânico laranja II.

Para o teste de degradação de gases NO_x com placas de TiO_2 , foi seguido o procedimento e concentrações descritos na Norma ISO 22197-1 (ISO 22197-1, 2007). A avaliação da eficiência fotocatalítica das placas na inibição do crescimento das bactérias *E. coli* foi baseada na norma ISO 20743 (ISO 20743, 2007). As análises das soluções contendo o corante foram preparadas de acordo com o procedimento descrito nas Normas Internacionais de determinação de atividade fotocatalítica para corantes (ISO 10678, 2010).

A disponibilidade de um fotocatalisador ativado pela luz UV abre uma ampla gama de potenciais para novas aplicações, com o objetivo de melhorar o ar, principalmente em ambientes externos.

A eficiência fotocatalítica foi avaliada com a relação da concentração de NO_x removida. A taxa de conversão (%) de NO_x inicial foi calculada seguindo a **equação 16**:

$$NO_x \text{ conversão/\%} = \frac{[NO_x]_0 - [NO_x]_f}{[NO_x]_0} \times 100 \quad (16)$$

onde $(NO_x)_0$ e $(NO_x)_f$ são, respectivamente, a concentração de NO_x (ambos em ppm) inicial e final após a irradiação.

A descontaminação gasosa foi avaliada recorrendo a ensaios de fotodegradação de NO_x na presença das placas de TiO_2 . Os ensaios realizaram-se em um fotorreator desenvolvido para esses ensaios, no

Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro - Portugal
(**Figura 3.2**).

Figura 3.2: Fotorreator de degradação de NO_x (A- analisador de gases, B- câmara hermética e sistema informático).

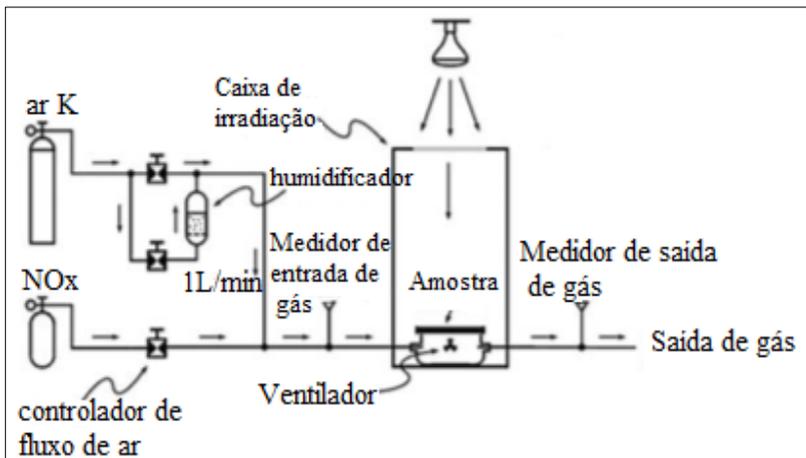


Nos ensaios utilizou-se uma mistura de ar K (ar puro sem contaminantes) e de NO_x . A variação da concentração de NO_x obteve-se variando a vazão de NO_x e mantendo fixa a vazão de ar K em 1 L/min para todos os ensaios efetuados. As válvulas presentes nos cilindros e no fotorreator (medidores de ar de entrada e saída) permitiram o controle da vazão do ar, ao qual foi monitorada via computador (**Figura 3.2 B**) permitindo o ajuste da concentração inicial de NO_x .

Foram colocadas placas com 9 cm² de área superficial, numa câmara hermética (com um volume de 30 L) e irradiadas com 17,5 mW/cm² por uma lâmpada UV (Ultra-vitalux 300 W da Osram) a uma distância mínima permitida de 17 cm da amostra. O ar no fotorreator foi homogeneizado por um ventilador tal como está ilustrado na **Figura 3.3**.

O registro contínuo das concentrações de NO_x , NO e NO_2 , foi efetuado por um analisador de gases (Environnement SA - modelo AC 31M) que se encontrava agrupado ao reator (**Figura 3.2 A**). Após a estabilização da composição dos gases no interior da câmara do fotorreator, a lâmpada foi ligada e monitorou-se a variação da concentração dos óxidos de nitrogênio. Considerou-se o ensaio terminado quando a concentração de NO_x foi estabilizada.

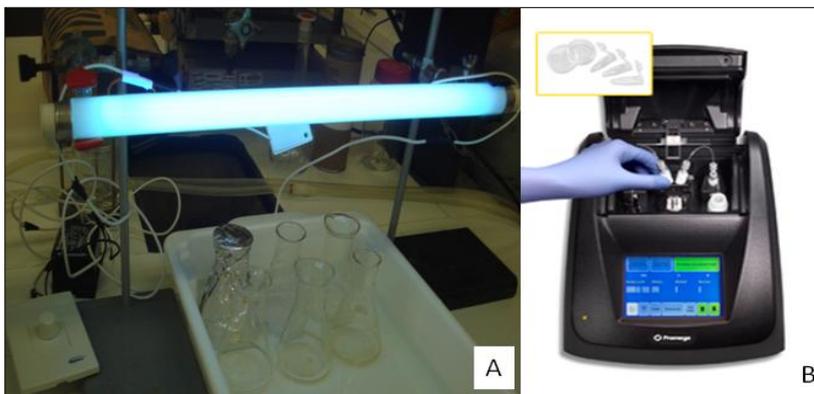
Figura 3.3: Esquema do fotorreator utilizado para degradação de NO_x .



(Fonte: adaptado de (DE MELO, J.V.S.; TRICHÊS, 2012).

Culturas bacterianas foram cultivadas de acordo com Alves e colaboradores (ALVES et al., 2008) e foram diluídas em PBS (solução salina tamponada de fosfato) (1:10) para uma concentração final de 10^6 CFU mL^{-1} (CFU = unidades formadoras de colônia). Esta suspensão bacteriana foi distribuída igualmente em erlenmeyers de vidro esterilizado de 100 mL. Em seguida, duas placas de 3 x 3 cm (60 mg) de TiO_2 foram adicionadas em cada erlenmeyer. As amostras foram protegidas da luz, inicialmente, com papel alumínio e incubadas durante 10 minutos sob agitação de 100 rpm, a 25–30 °C. Soluções controles (claro e escuro) foram realizadas durante os experimentos. No controle claro (com luz UV) não foram adicionadas placas. No controle escuro (sem luz UV), foram adicionadas placas e o erlenmeyer foi protegido da radiação com papel alumínio. As amostras foram expostas a radiação UV (290 – 400 nm), com 20 mW/cm^2 de intensidade (**Figura 3.4**). A lâmpada foi ligada por 30 minutos antes de cada experimento para estabilizar a frequência da radiação. A cada 15 minutos, 1 mL de cada erlenmeyer foi retirado, e a bioluminescência das bactérias foi medida no luminômetro (GLOMAX-20/20) (**Figura 3.4 B**), avaliando a inibição do crescimento pela eficiência fotocatalítica das placas. Cada experimento foi realizado três vezes e cada leitura no luminômetro foi feita em triplicata.

Figura 3.4: A: Fotorreator para ensaios de fotocatalise com bactérias *E. coli*. B: Luminômetro usado para medir o decréscimo da bioluminescência das bactérias estudadas.



(Fonte: próprio autor)

As placas usadas nestes testes foram produzidas a partir de TTiP e TTiP Zr 5 %, calcinadas a 800 °C e os ensaios foram realizados no Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro, Portugal. O controle claro indica se o crescimento das bactérias é inibido apenas com radiação UV e o controle escuro indica se o crescimento das bactérias é inibido pela presença das placas, sem radiação UV.

Os ensaios de descoloração do corante laranja II iniciaram-se com uma solução de corante laranja II (100 mL) (sal bi-sódico, Fluka AG, Buchs, Switzerland) (14 mg/L), placas de titânio (9 cm²) preparadas com diferentes precursores (TiCl₄ e TTiP), a diferentes temperaturas de infiltração e calcinação (DI 800 °C, IB 800 °C, RT 800 °C, TTiP de 600 a 900 °C) e P25 fixado em uma base de vidro por meio de uma suspensão, simulando uma placa e foi utilizada uma lâmpada Black light F15 GE que emite 10 mW/m² de radiação UV.

O primeiro recipiente (CC) continha apenas 100 mL de solução do corante (14 mg/L). Nos outros recipientes, adicionou-se 100 mL da solução do corante (14 mg/L) e placas de TiO₂ (9 cm²), conforme a **Figura 3.5**. O último recipiente foi coberto com papel alumínio (CE) protegendo da radiação UV. Todos os recipientes estavam sob as mesmas condições: potência da radiação que chega às amostras (10 mW/cm² ± 0.5) medida com luxímetro (MRU 201- Instrutherm) a 10 cm de distância dos recipientes, pH 7 e temperatura (23 °C ± 5). A cada hora foram retiradas alíquotas de 1 mL e medida a absorvância em UV-

vis (NIR Lambda 750- PerkinElmer's). O tempo total dos ensaios foi de 30 horas e a eficiência de descoloração (ξ) do corante laranja II foi calculada pela **equação 18** baseada na **equação 17**:

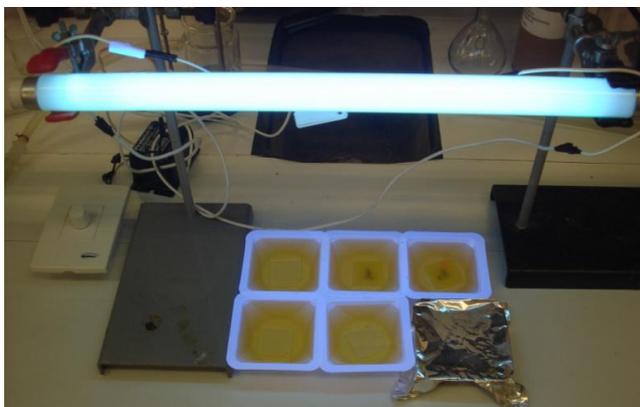
$$\xi (\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (17)$$

onde C_o é a concentração inicial e C_f é a concentração após exposição à irradiação UV ou visível durante um determinado período de tempo (ISO 10678, 2010).

Contudo nos estudos de fotodegradação, o parâmetro medido não foi a concentração, mas sim a absorvância (A) das soluções de laranja II para $\lambda = 486$ nm. Admitindo que a concentração e a absorvância são diretamente proporcionais considera-se válida a equação seguinte:

$$\xi (\%) = \frac{A_o - A_f}{A_o} \times 100 \quad (18)$$

Figura 3.5: Fotorreator de descoloração para o corante laranja II.



(Fonte: próprio autor)

Para avaliar os produtos resultantes da descoloração do corante laranja II, alíquotas das soluções foram retiradas ao início, meio e fim dos testes e avaliadas por cromatografia líquida (LC-MS Agilent 1100).

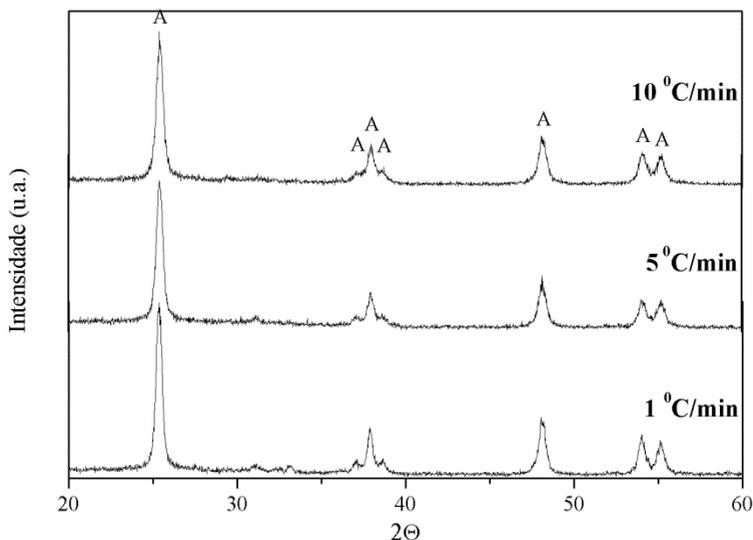
4. Resultados e discussões

Síntese ácida

Segundo Barnard e colaboradores (BARNARD; CURTISS, 2005), nanopartículas de anatase crescem em solução ácida, devido ao excesso de H^+ na superfície. Uma consequência da dependência da transição da fase de anatase para rutilo sobre a química de superfície, é que a ART pode ser induzida por uma mudança nos grupos ácidos absorvidos na superfície.

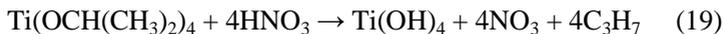
A **Fig. 4.1** ilustra os difratogramas de placas preparadas a partir de TTiP hidrolisadas em HNO_3 , com temperatura de calcinação de 800 °C por 30 min, com variação da taxa de aquecimento em 1, 5 e 10 °C/min, que demonstram apenas a formação da fase anatase.

Figura 4.1: DRX de placas infiltradas em TTiP e hidrolisadas em HNO_3 , calcinadas a 800 °C, durante 30 min, com variação da taxa de aquecimento em 1, 5 e 10 °C/min.



A variação da taxa de aquecimento durante o processo de calcinação não mostrou diferenças quantitativas na obtenção da fase anatase. Sendo assim, a taxa de 10 °C/min foi escolhida para ser padrão em todas as calcinações, por ser a mais rápida, com menor gasto de tempo e energia elétrica.

As placas hidrolisadas em meio ácido (**equação 19**) ficaram frágeis e quebradiças após a calcinação, sendo assim, a hidrólise em meio ácido foi descartada.



Síntese básica

A síntese básica ocorreu segundo as **equações 10 e 12**, e a hidrólise básica foi escolhida para ser padrão para todas as amostras, com os precursores TTiP e TiCl_4 , pois as placas, após calcinação, apresentaram-se mecanicamente mais estáveis do que as placas hidrolisadas em meio ácido.

Com o aumento de pH, ocorre a redução da taxa de nucleação da anatase, pela redução da concentração do complexo do precursor, $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ (BARNARD; CURTISS, 2005). A reação é retardada por um aumento excessivo de amônia livre, mesmo se a concentração de íons livres Ti^{4+} é igual ao nível das condições padrão. A alta concentração de amônia diminui a taxa de crescimento das partículas alongadas, que coincide com o eixo *c* do cristal anatase (GUO et al., 2006).

O crescimento anisotrópico de microcristais de anatase pode ser explicado em termos de taxa de crescimento limitado no sentido normal ao eixo *c* devido à forte adsorção de NH_3 às faces paralelas ao eixo *c*. O pronunciado retardo no crescimento total da anatase pela presença da concentração extremamente elevada de amônia sugere que este fator de inibição torna-se predominante (SUGIMOTO; OKADA, 1997). Quando em solução alcalina, as superfícies são desprotonadas e pH alto envolve a desprotonação total e todos os sítios coordenados na superfície terminam com O^- (SUGIMOTO; OKADA, 1997).

4.1 Análise Térmica

A decomposição e transformação dos compostos presentes na matriz orgânica após infiltração e hidrólise foram monitorados usando análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), até a temperatura de 1000 °C (**Figura 4.2**).

Na curva de DTA, o pico endotérmico próximo a 103 °C está relacionado à eliminação de água adsorvida na amostra. O pico em torno de 203 °C pode corresponder à perda de moléculas de água proveniente do radical hidroxil do $\text{Ti}(\text{OH})_4$, levando à formação de TiO_2 , conforme a **Equação 11** (SUGIMOTO; ZHOU; MURAMATSU, 2002).

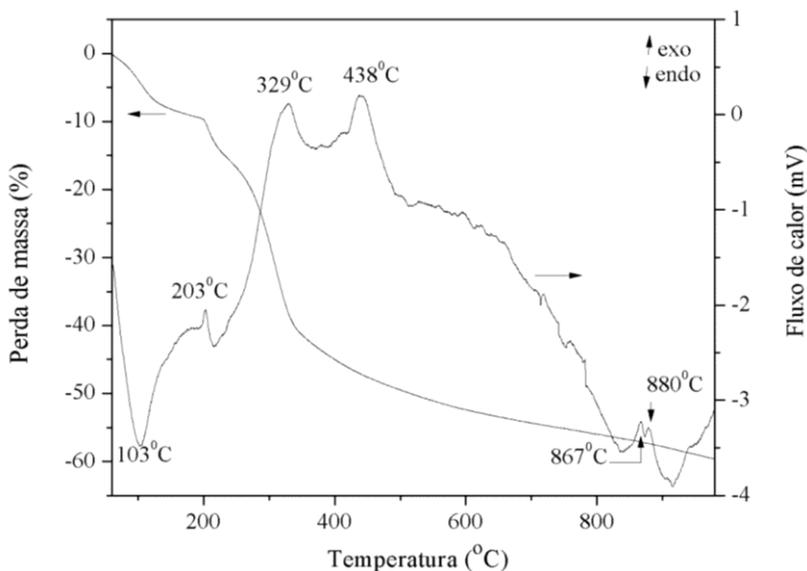
Os picos em 329 e 438 °C, na curva de DTA correspondem, respectivamente, à pirólise do NH_4Cl (**Equação 20**) (GUO et al., 2006), gerado na reação de hidrólise do TiCl_4 na matriz orgânica (**Equação 12**), e à cristalização do TiO_2 amorfo para anatase (KAWAHARA et al., 2003).



Até 350 °C observam-se perdas de massa relativas à decomposição da celulose presente no papel usado como matriz orgânica e perda de água, representando aproximadamente 41 % da perda total de massa.

O perfil dos gráficos de TG e DTA para todas as placas produzidas é muito semelhante, pois o procedimento experimental e a matriz orgânica usada é a mesma para todas as amostras, sendo representado pela amostra RT na **Figura 4.2**.

Figura 4.2: Análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da placa infiltrada e hidrolisada em TiCl_4 a 25 °C (RT).



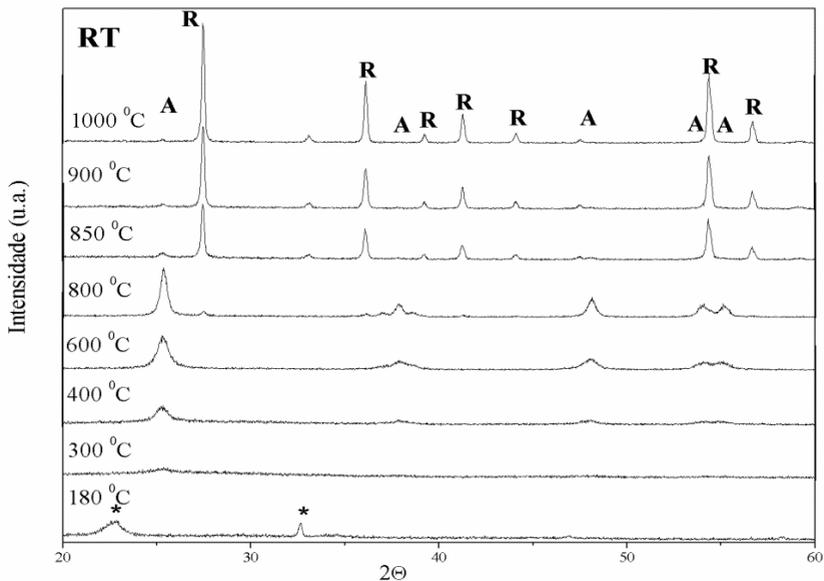
Esperava-se apenas um pico indicativo da transição de anatase para rutilo, porém, dois picos são observados, um em 867 e outro em

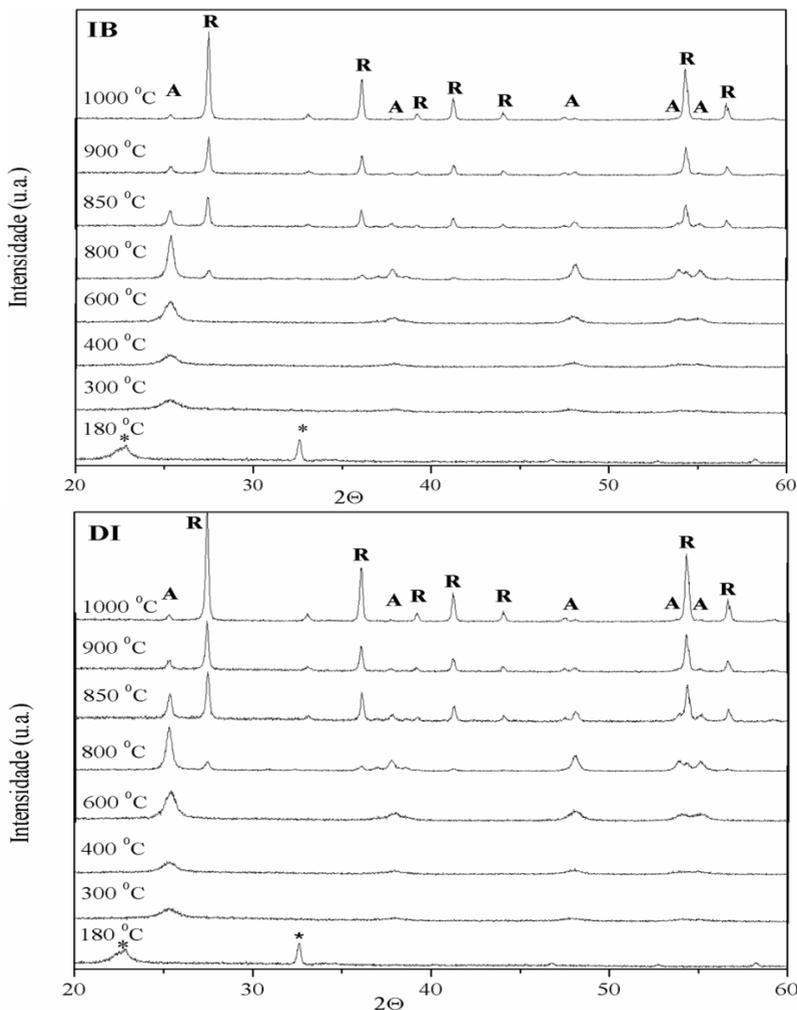
880 °C, não sendo possível afirmar qual deles representa a transição (SELIM; PHILIP; HANAFI, 1990; PEREGO et al., 2010).

4.2 Difratometria de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi usada para identificar as fases presentes no material após a calcinação e a proporção entre as fases anatase/rutilo. A **Figura 4.3** mostra os padrões de difração de raios-X das matrizes orgânicas infiltradas em TiCl_4 à -25, 0 e 25 °C e calcinadas entre 180 e 1000 °C, onde os picos característicos de difração de anatase e rutilo são observados.

Figura 4.3. DRX das amostras infiltradas em -25 °C (DI), 0 °C (IB) e 25 °C (RT), e calcinadas entre 180 e 1000 °C. A = anatase; R = rutilo; * = NH_4Cl .





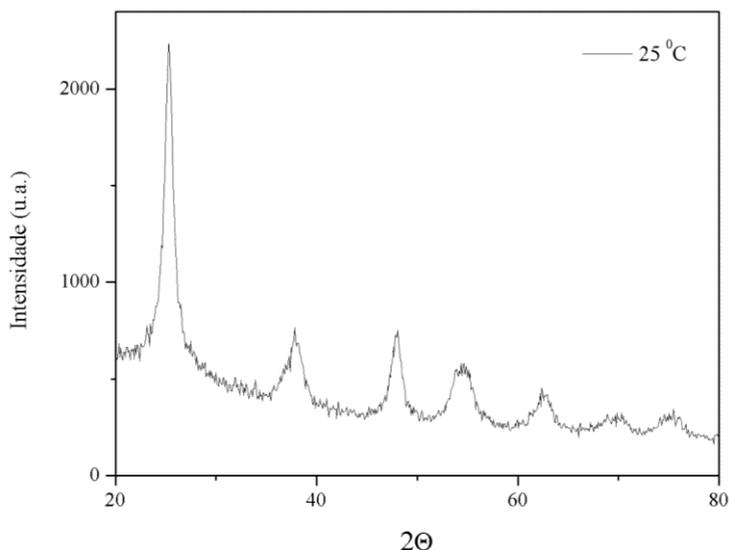
A fase anatase é majoritária até 800 °C, quando surge a fase rutilo. A partir de 800 °C, a amostra DI possui fase de composição majoritária anatase maior que as demais amostras.

Os resultados obtidos pelos difratogramas mostram que é possível estabilizar anatase a temperaturas mais elevadas na forma de placas que em pós não dopados, comparados com resultados da literatura. Usando um processo de síntese por sol-gel com os mesmos reagentes, Anwar e colaboradores (ANWAR et al., 2012), estabilizaram

2 % de anatase em pó a 300 °C. Ha e colaboradores (HA et al., 2000), estabilizaram 20 % de anatase a 900 °C. Usando a matriz orgânica no processo de síntese é possível estabilizar 30 % de anatase a 900 °C e até 3,8 % a 1000 °C, na amostra DI. Com o uso da matriz orgânica a temperatura para a ART ocorre a cerca de 800 °C. Acredita-se que a matriz orgânica é capaz de restringir a formação dos cristalitos, fazendo com que o tamanho inicial seja pequeno. Assim, é necessário o fornecimento de energia, na forma de calor, mais elevada que o relatado na literatura (≈ 600 °C) (HANAOR; SORRELL, 2011) até que atinja o tamanho crítico de transformação para rutilo.

As soluções residuais de TiCl_4 geradas pela produção das placas nesta tese foram hidrolisados com soluções residuais de NH_4OH , ambas a baixa temperatura sob banho de gelo, onde foi obtido um pó branco. Este pó foi mantido na capela, em temperatura ambiente sob fluxo de ar até completa evaporação do hidróxido de amônio residual. Este pó residual não foi calcinado e foi caracterizado por difração de raios-X, conforme a **Figura 4.4**.

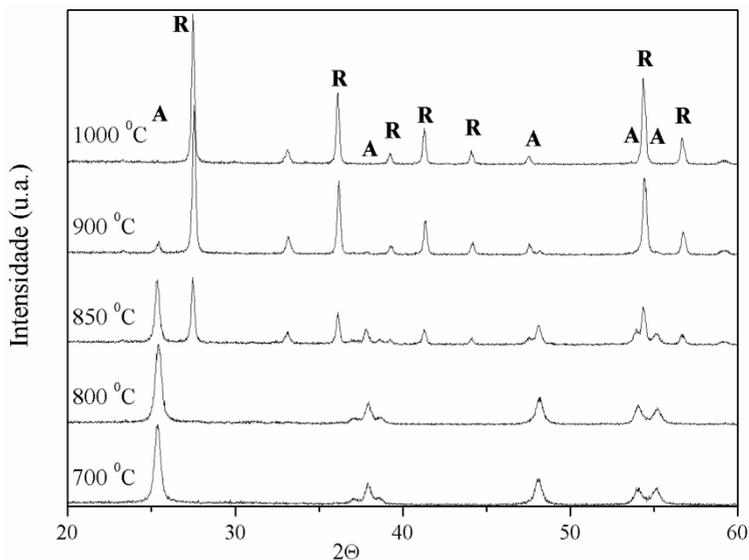
Figura 4.4: Difração de raios-X do pó resultante da hidrólise das soluções precursoras residuais (TiCl_4 e NH_4OH) usadas para a produção de placas de TiO_2 .



O pó residual apresenta picos característicos de anatase, mesmo em ausência de calcinação, excelente para ser usado em aplicações de TiO_2 em pó.

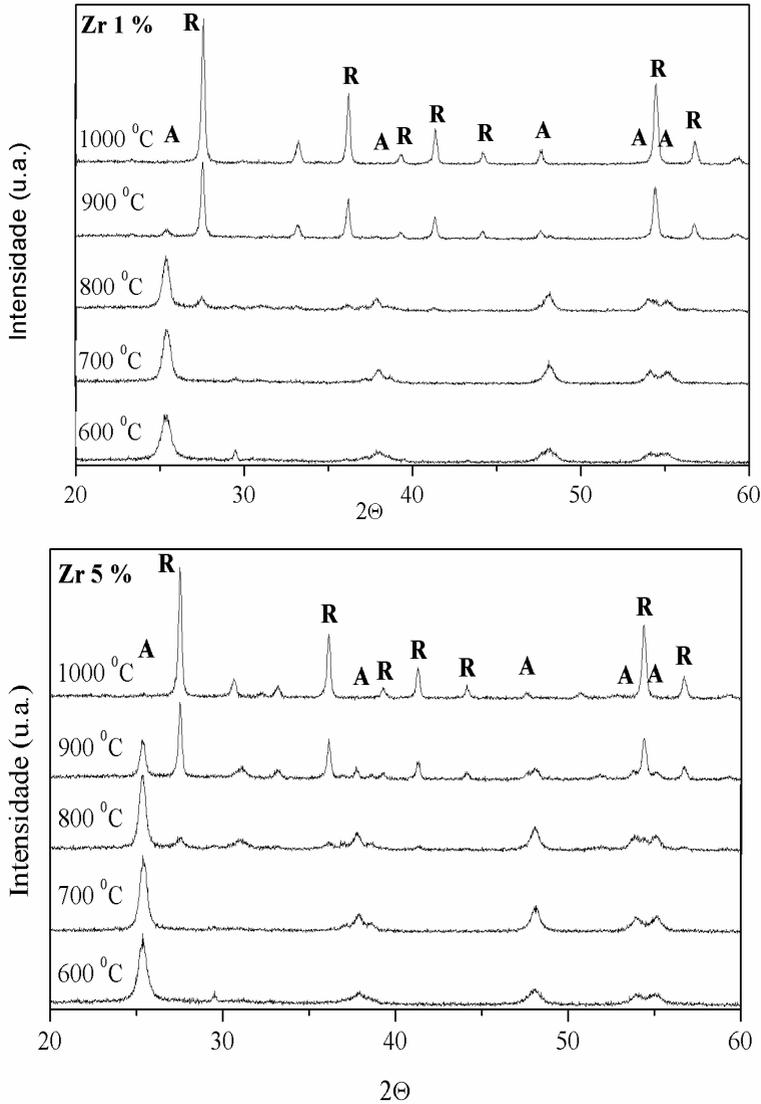
Os picos característicos das placas preparadas com o precursor TTiP, calcinadas em temperaturas diferentes, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ são apresentados na **Fig. 4.5**. Com o aquecimento, a intensidade de picos característicos de anatase aumenta significativamente enquanto que a largura diminui. Para essas amostras, abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$, apenas a fase anatase está presente. A fase rutilo surge aos $850\text{ }^\circ\text{C}$; até $900\text{ }^\circ\text{C}$ as fases anatase e rutilo co-existem. A partir de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ apenas a fase rutilo está presente.

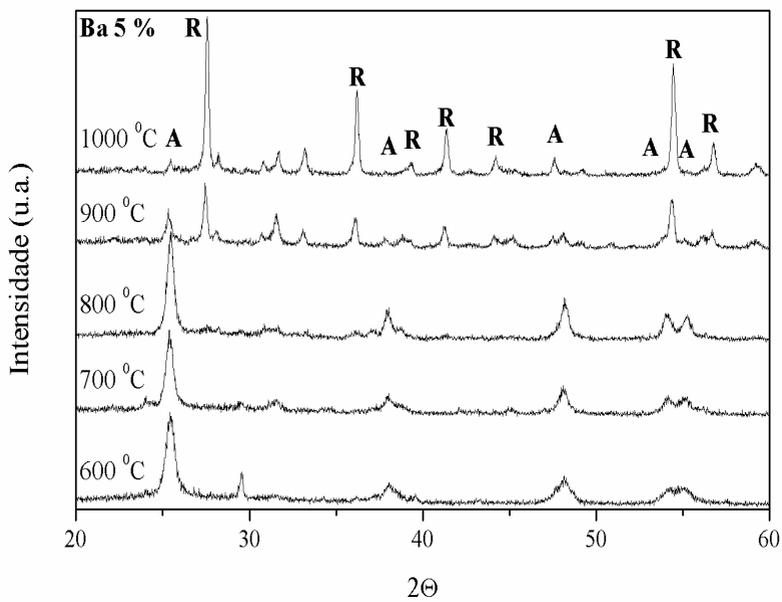
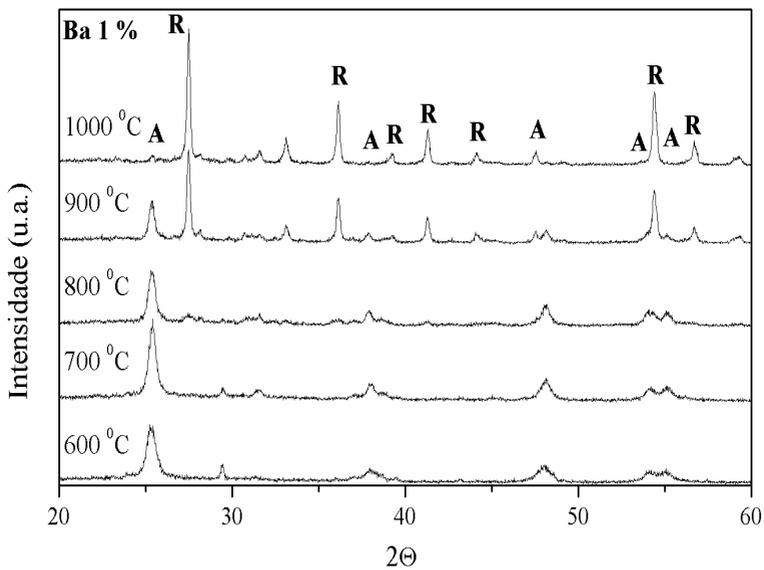
Figura 4.5: Difratograma de placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 700 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A= anatase e R= rutilo.

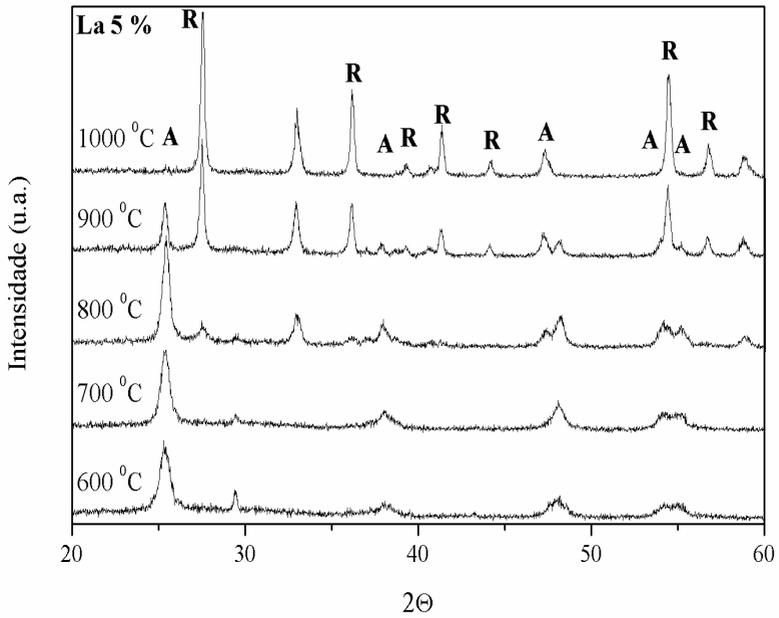
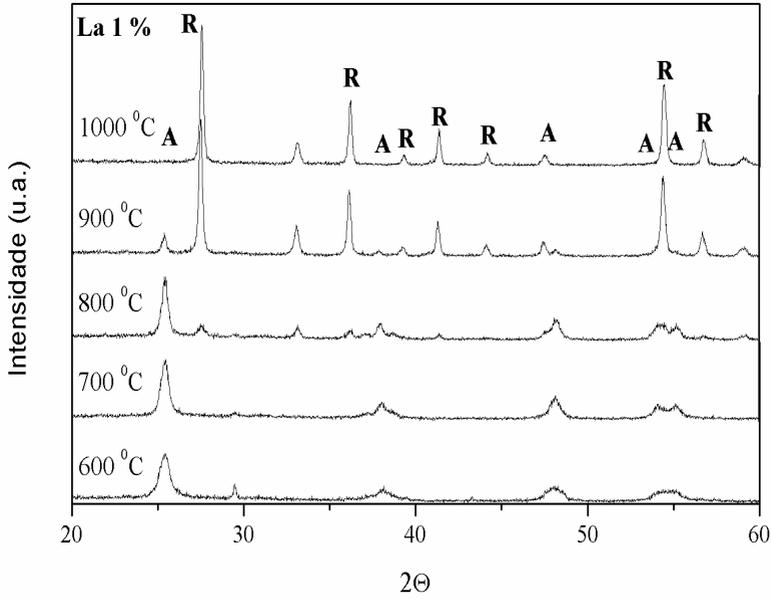


A **Figura 4.6** mostra os padrões de DRX de placas preparadas a partir de TTiP dopadas com 1 e 5 % m/m de Zr^{4+} , Ba^{2+} e La^{3+} .

Figura 4.6: DRX das placas de TTiP dopadas com 1 e 5 % m/m de Zr^{4+} , Ba^{2+} e La^{3+} , calcinadas entre 600 e 1000 °C. A = anatase; R = rutilo.







A fase anatase encontra-se presente em todas as amostras até 900 °C. Os picos de rutilo surgem a 800 °C e se intensificam com o aumento da temperatura de calcinação. Amostras dopadas com Zr^{4+} parecem estabilizar a anatase mais fortemente do que as amostras dopadas com Ba^{2+} e La^{3+} , pela maior intensidade dos picos de anatase, enquanto presentes, uma vez que quanto mais intenso é o pico, mais cristalina é a amostra. Não houve formação de uma fase cristalina adicional referente à adição dos dopantes.

4.3 Estrutura cristalina

O tamanho dos cristallitos de anatase e rutilo para as placas preparadas a partir de $TiCl_4$ são apresentados na **Figura 4.7** e a quantificação das fases na **Figura 4.8**. Os cristallitos de anatase são menores que os de rutilo em todas as amostras, e o aumento do tamanho dos cristallitos ocorre com o aumento da temperatura de calcinação. Cristallitos de rutilo surgem em torno de 800 °C, quando os cristallitos de anatase tem tamanho entre 18 e 22 nm. Quanto menor é a temperatura de infiltração e hidrólise, menores são os cristallitos.

Figura 4.7: Tamanho de cristallito para as placas infiltradas em $TiCl_4$ a DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação.

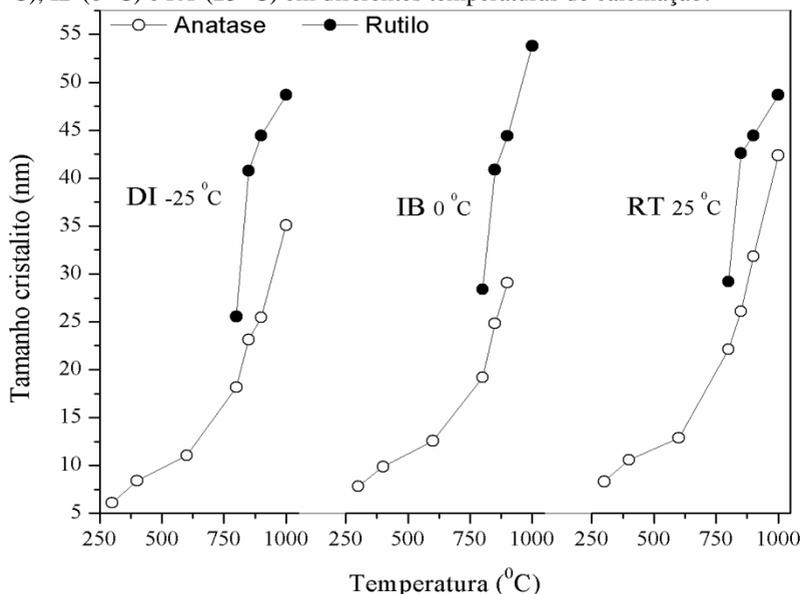
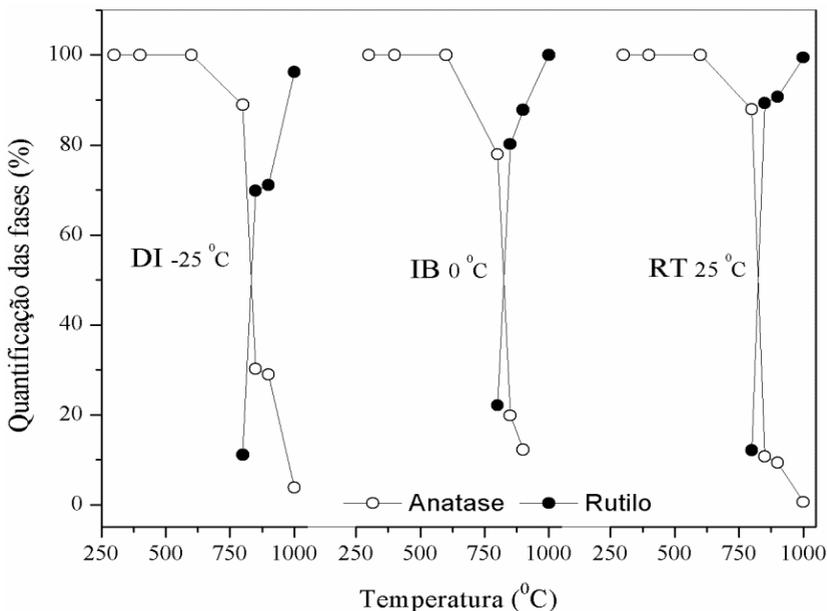
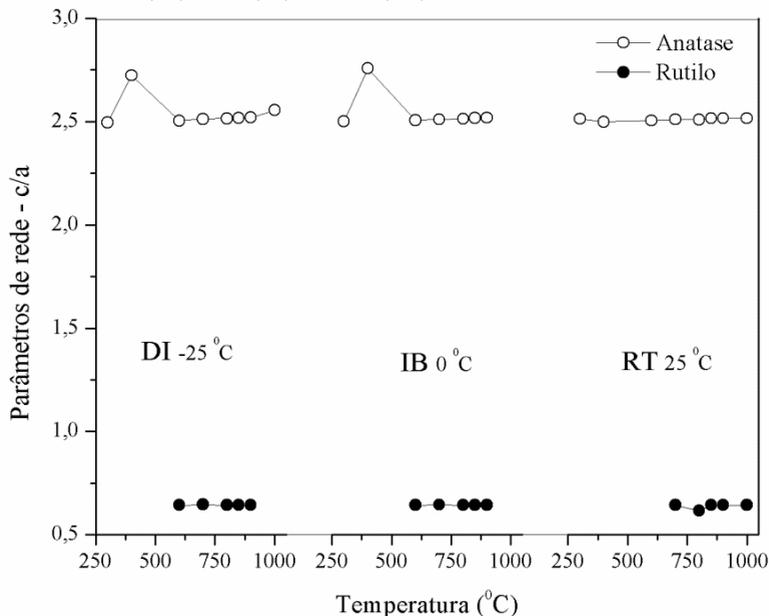


Figura 4.8: Quantificação das fases anatase e rutilo para as placas infiltradas em TiCl_4 a DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação.



Dados cinéticos de crescimento de grão de anatase e rutilo preveem que a energia de superfície de rutilo é significativamente maior do que a de anatase (BANFIELD, 1997). A transição de fase ocorre com a deformação dos parâmetros de rede a e c , conforme a **Figura 4.9**, baseados nas fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 onde $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,513 \text{ \AA}$ para anatase e JCPDS 89-0555 onde $a = b = 4,59053 \text{ \AA}$ e $c = 2,9580 \text{ \AA}$ para rutilo. Segundo Shao (SHAO et al., 2004), quanto menor o tamanho de grão, maior é a área superficial e mais fácil é a mobilidade dos átomos, o que leva a um atraso na transformação de fase. Através da análise de área superficial específica (**Figura 4.10**) foi constatado que as amostras DI, na maioria das temperaturas de calcinação, possuem área superficial específica maior em comparação com as amostras infiltradas IB e RT, conforme **Quadro A2** do anexo II.

Figura 4.9: Razão c/a dos parâmetros de rede para placas preparadas a partir de $TiCl_4$ a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (DI), $0\text{ }^\circ\text{C}$ (IB) e $25\text{ }^\circ\text{C}$ (RT).

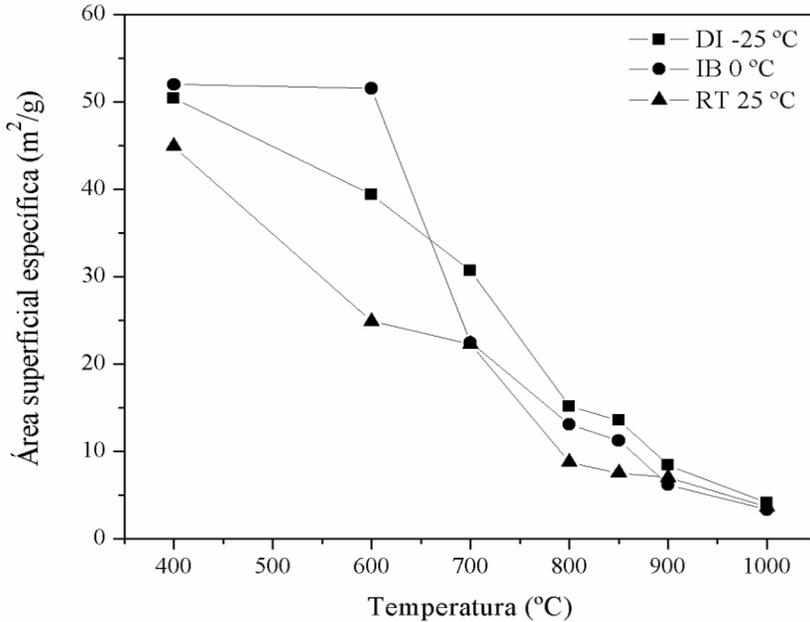


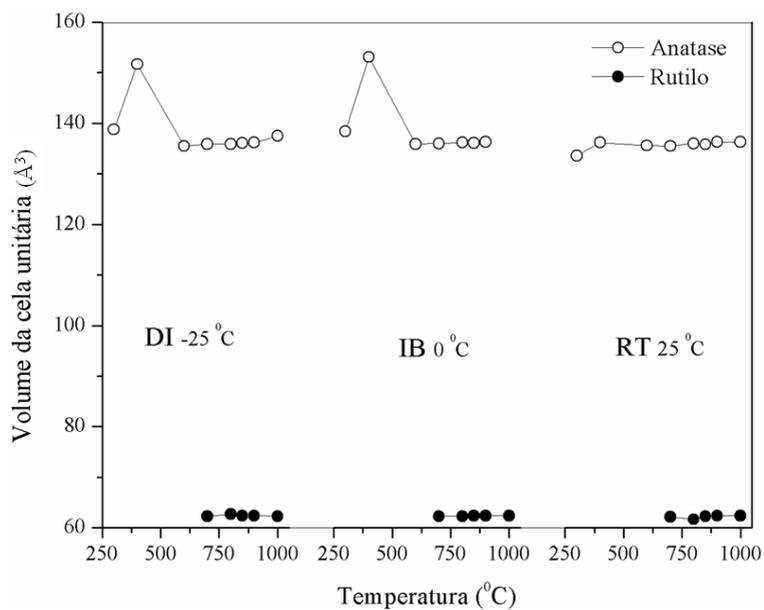
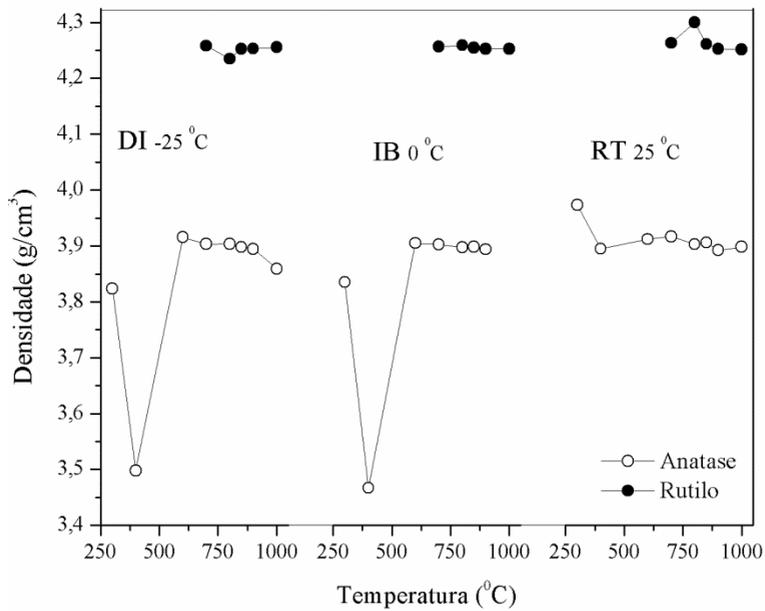
Como mostrado pela difração de raios-X, a redução da temperatura de infiltração e hidrólise favorece o maior conteúdo de anatase nas placas (**Quadro A1** - anexo II). A transição de fase pode ser retardada pela redução do tamanho dos cristalitos. Acredita-se que a estabilidade da anatase nas placas à temperaturas elevadas seja devido ao arranjo tridimensional em forma de rede/trama, que restringe os grãos, devido à morfologia adquirida pelo método de réplica, causando uma tensão na rede (ZHANG; BANFIELD, 1998; GREIL, 2001), logo, retardando a ART. Ou seja, a redução na temperatura de síntese inibe a mobilidade dos grãos e altera a energia de superfície que conduz a uma redução na velocidade de crescimento dos grãos resultando em diminuição no tamanho do grão.

O uso da matriz orgânica e a baixa temperatura de infiltração e hidrólise inibem uma deformação na rede, retardando o processo de nucleação e elevando a temperatura de ART. Quanto menor a temperatura de infiltração e hidrólise, menores são os cristalitos. Isso ocorre porque à baixa temperatura, a taxa de transição da estrutura é limitada pela taxa de nucleação de rutilo, em vez de crescimento de

cristais de rutilo. A transição de anatase para rutilo é governada pela interface nucleação e/ou superfície de nucleação (LI; WHITE; LIM, 2004).

Figura 4.10: Área superficial específica (S_{BET}), densidade e volume da cela unitária das matrizes orgânicas infiltradas em $TiCl_4$ a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (DI); $0\text{ }^\circ\text{C}$ (IB) e $25\text{ }^\circ\text{C}$ (RT) em função da temperatura de calcinação.

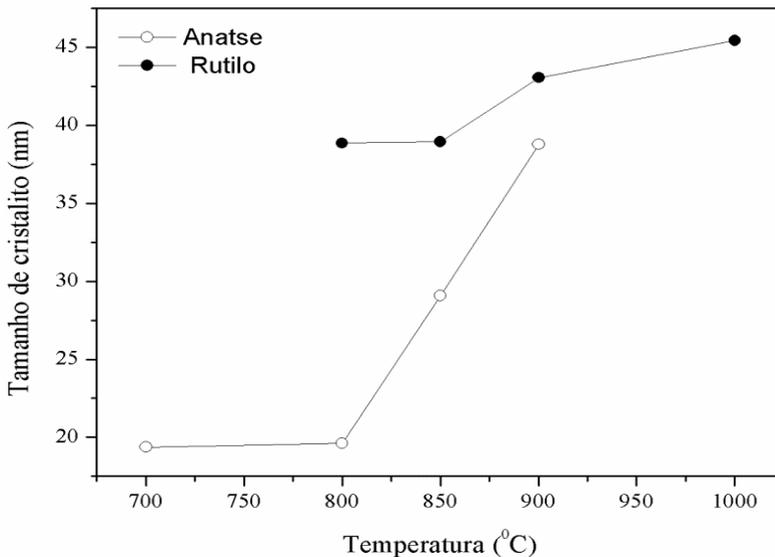


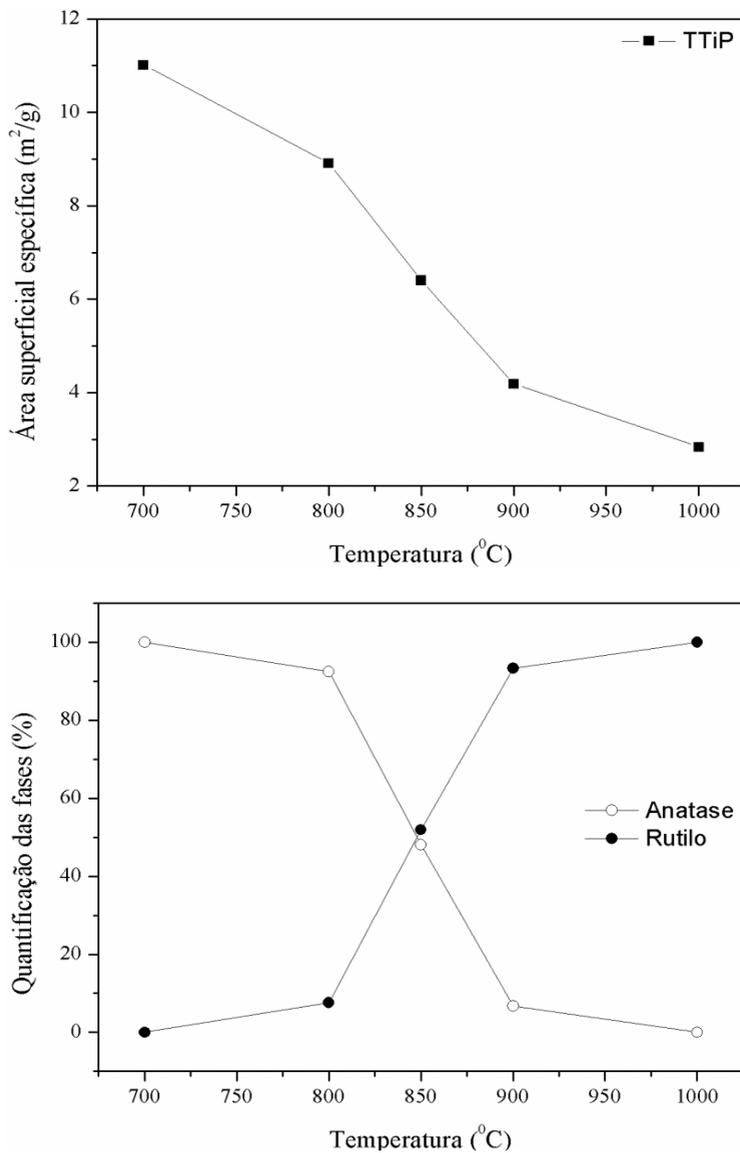


Para as placas preparadas a partir de TTiP (**Figura 4.11**) os cristallitos de anatase têm cerca de 20 nm a 700 °C, e um crescimento mínimo até 800 °C quando a fase rutilo começa a aparecer. Acima de 800 °C, rutilo e anatase co-existem, entretanto o conteúdo de anatase diminui. A 850 °C, os cristais de anatase medem 29 nm e para o rutilo, cerca de 39 nm. Quando a placa é calcinada a 900 °C, o tamanho dos cristallitos de anatase aumenta para 38 nm. Em 1000 °C, a anatase transformou-se totalmente em rutilo com um tamanho de cristallito de 45 nm.

A área superficial específica diminui com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que os cristallitos aumentam.

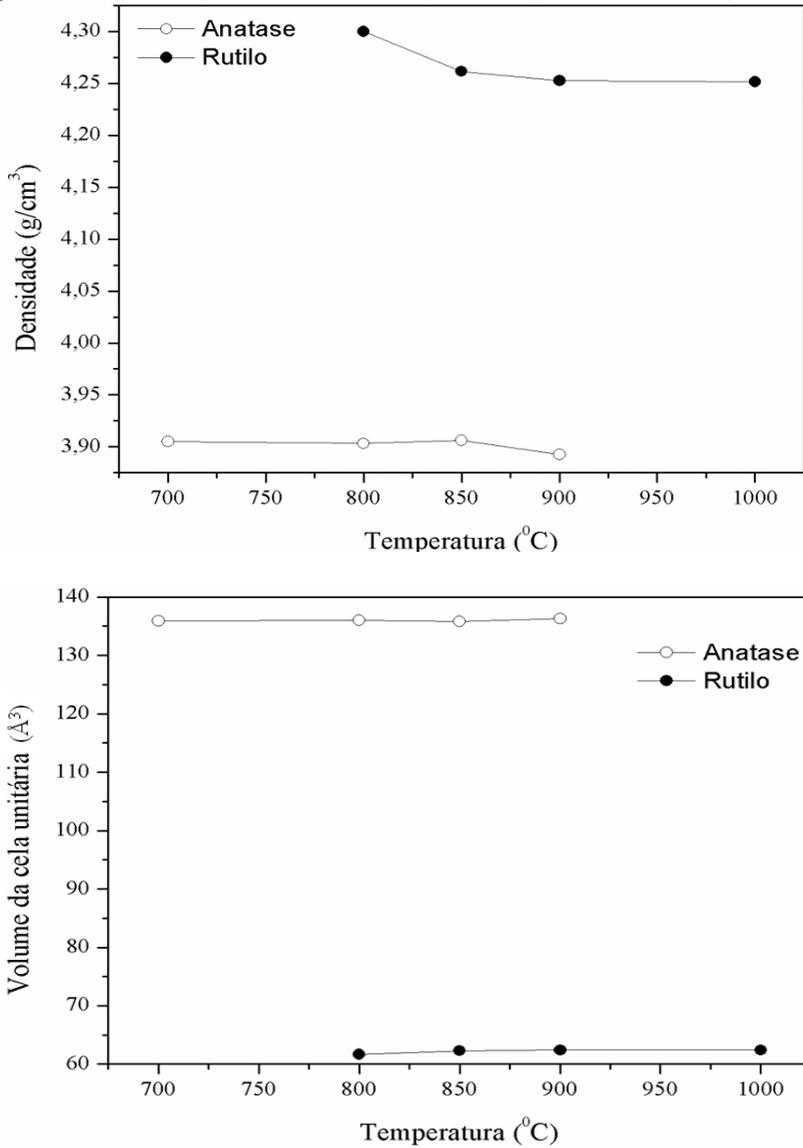
Figura 4.11: Tamanho dos cristallitos, área superficial específica (S_{BET}) e conteúdo das fases para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas de 700 a 1000 °C.

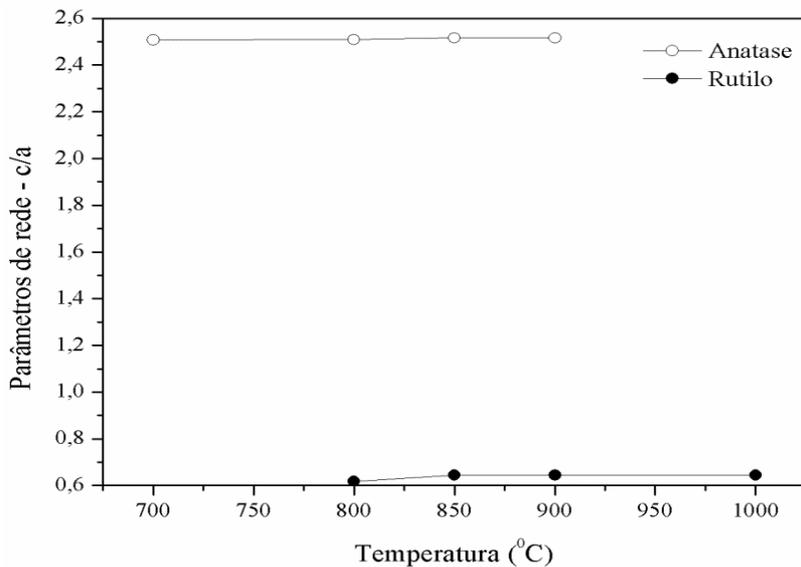




Os valores de densidade, volume da cela unitária e os parâmetros de rede para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas a diferentes temperaturas são apresentados na **Figura 4.12**.

Figura 4.12: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das placas preparadas a partir de TTiP em função da temperatura de calcinação.

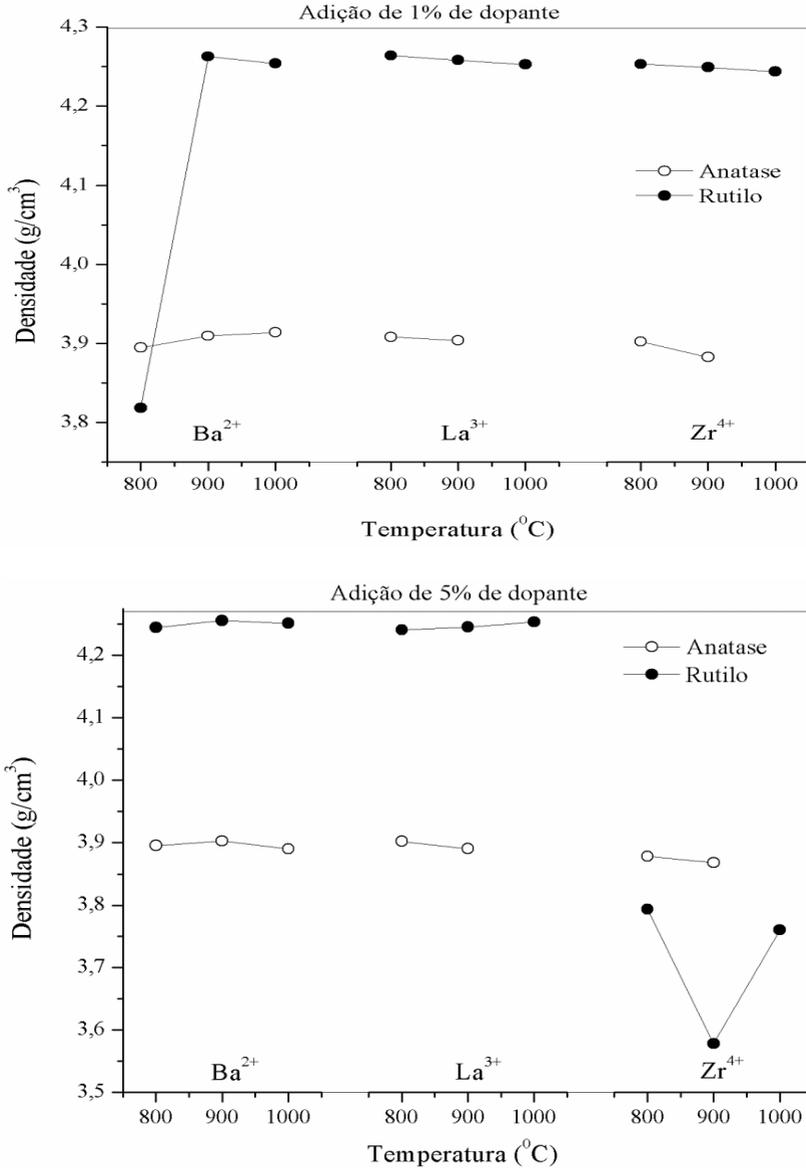


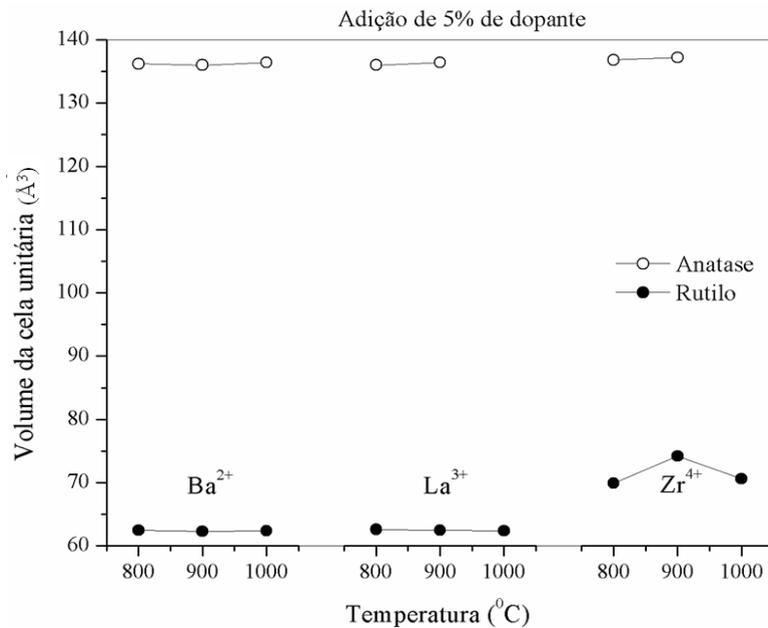
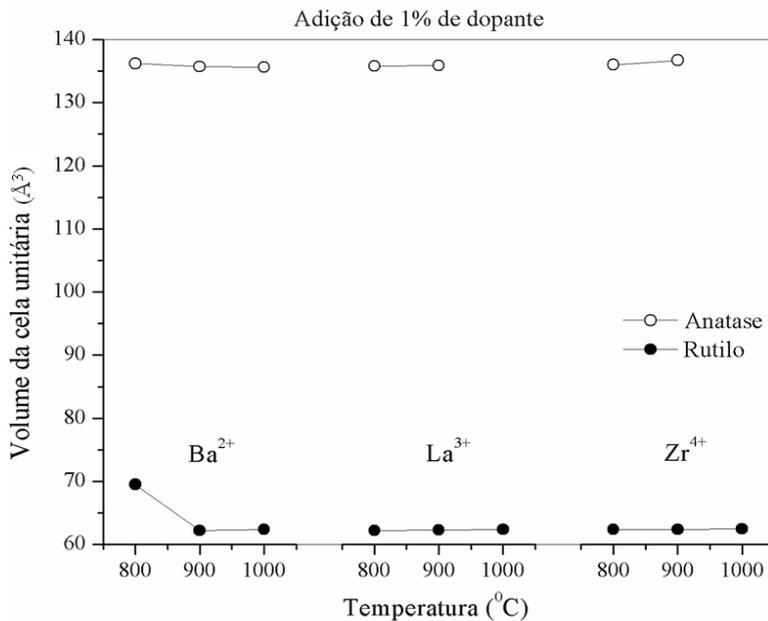


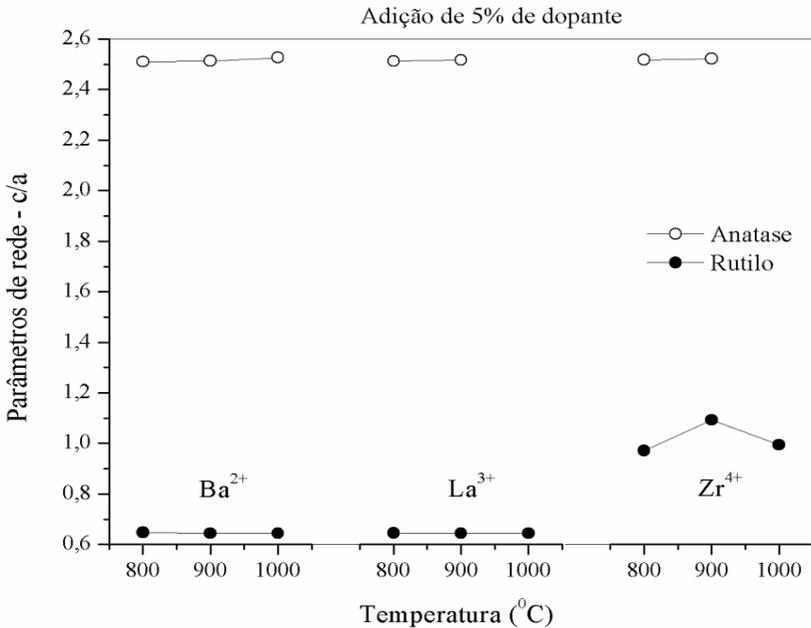
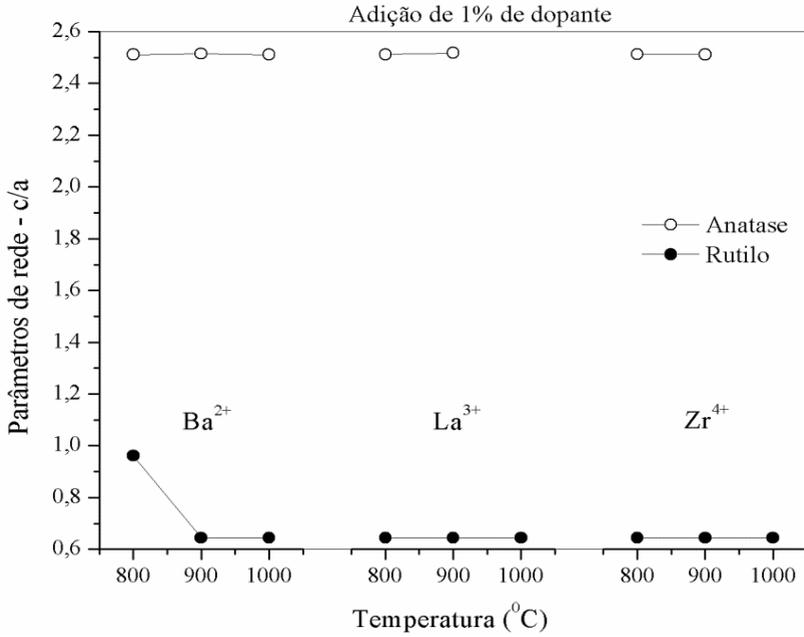
O volume da cela unitária e os parâmetros de rede crescem linearmente com o aumento da temperatura de calcinação, enquanto que a densidade diminui a partir de 850 °C (**Quadro A4** - anexo III).

Os valores de densidade, volume da cela unitária e os parâmetros de rede para as placas preparadas a partir de TTiP dopadas com Ba, La e Zr e calcinadas a diferentes temperaturas são apresentados na **Figura 4.13**.

Figura 4.13: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de Ba^{2+} , La^{3+} e Zr^{4+} em diferentes temperaturas de calcinação.







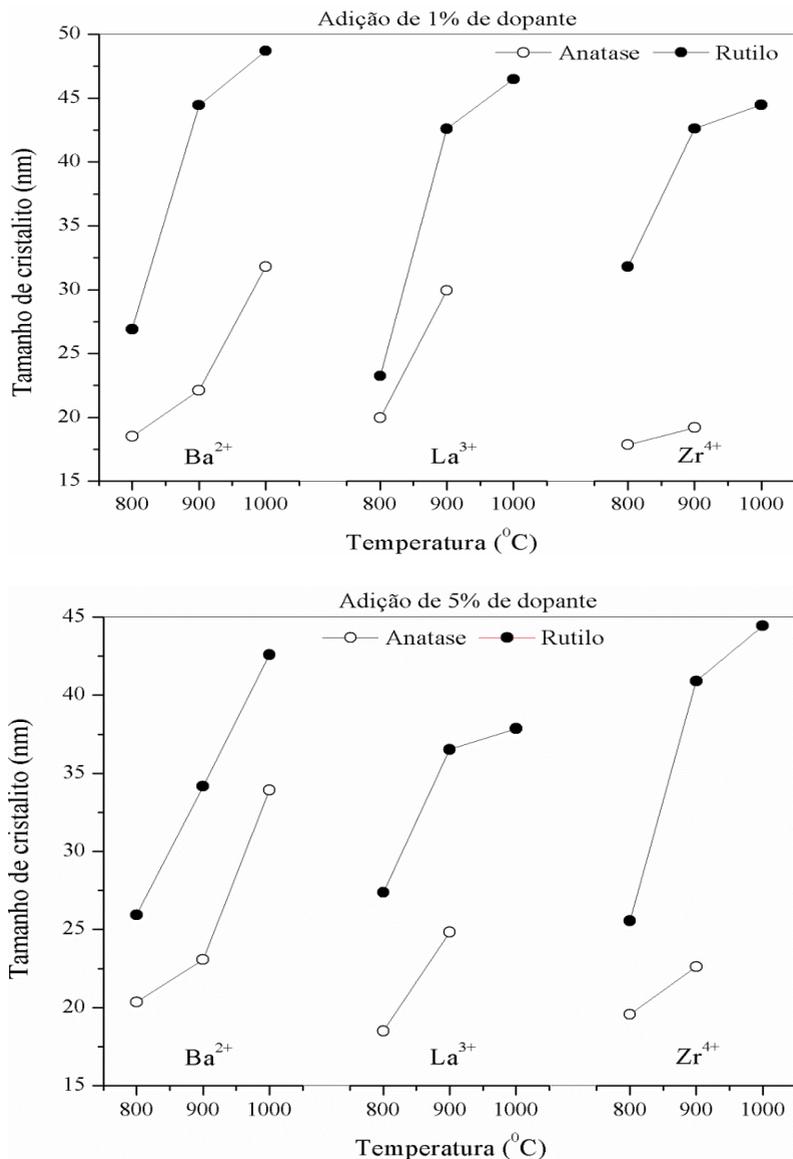
Os valores destacados no **Quadro A5** do anexo IV (**Figura 4.13**) mostram uma variação na estrutura do rutilo para as amostras dopadas com 5 % de Zr calcinadas acima de 800 °C e para a amostra dopada com 1 % de Ba calcinada a 800 °C. Os valores de tamanho de cristalito e conteúdo de fase anatase e rutilo para as placas preparadas a partir de TTiP dopadas com Ba, La e Zr e calcinadas a diferentes temperaturas são apresentados na **Figura 4.14**.

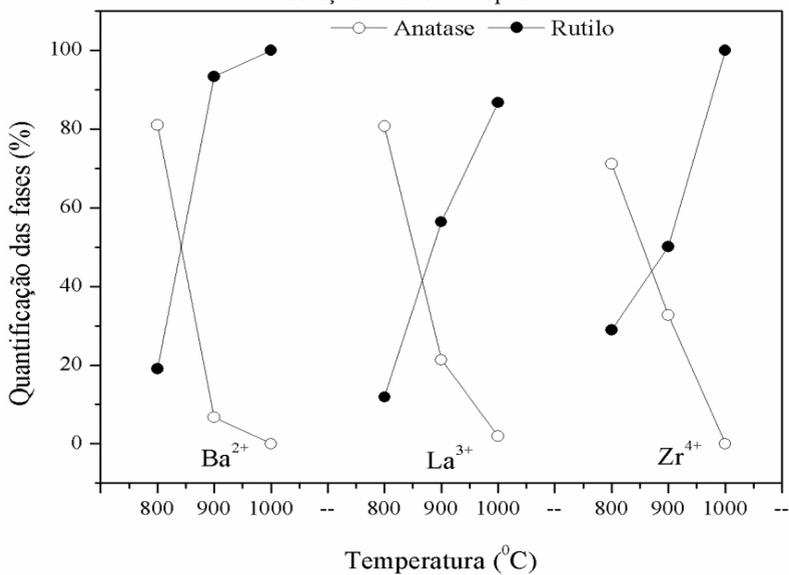
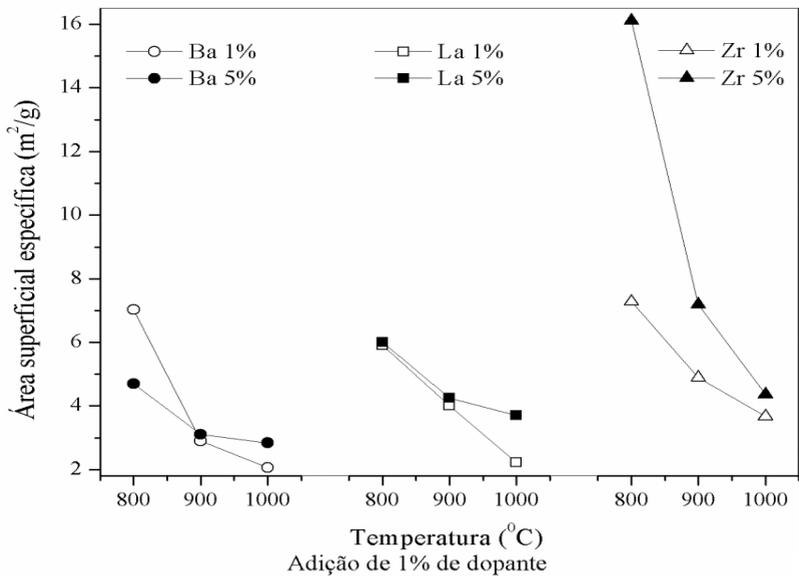
O tamanho médio dos cristalitos aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação. A 600 °C, amostras dopadas com Zr apresentam os maiores tamanhos de cristalito de anatase, quando comparadas com as amostras dopadas com Ba e La. A 700 °C, para todas as amostras dopadas, o tamanho médio dos cristalitos de anatase se encontra entre 15 e 17 nm. A 800 °C, quando os cristalitos de anatase aumentam entre 1 e 2 nm, surgem cristalitos de rutilo, ligeiramente maiores que os de anatase (**Fig. 4.14**).

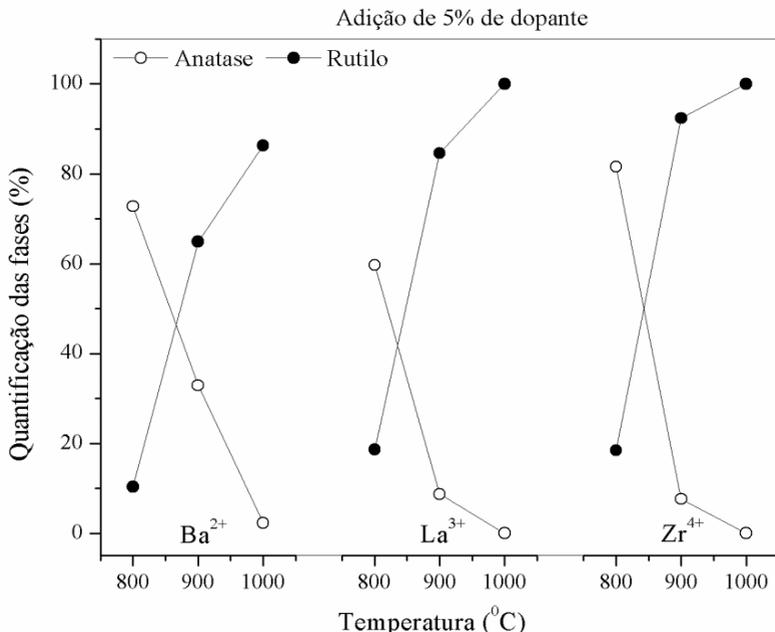
Os raios iônicos do Ba^{2+} (136 pm) e do La^{3+} (116 pm) são maiores do que o do Ti^{4+} (60,5 pm). Portanto, é difícil para os íons Ba^{2+} e La^{3+} ocuparem posições substitucionais ou intersticiais na estrutura do TiO_2 . Logo, os íons de Ba^{2+} e La^{3+} apenas causam um desequilíbrio de carga na estrutura. O desequilíbrio de carga deve ser regenerado, para isso, mais íons de hidróxido podem ser adsorvidos na superfície. A neutralidade de carga requer um aumento de vacâncias de oxigênio e/ou a formação de Ti intersticial de menor valência (Ti^{3+}) (SHOJAIE; LOGHMANI, 2010; HANAOR; SORRELL, 2011). A captura de íons pode inibir a recombinação de pares elétron-lacuna fotogerados (HANAOR; SORRELL, 2011), atrasando a ART.

A dopagem das placas TTiP com Zr somente se mostrou eficiente para estabilizar a fase anatase, ou seja, retardar a ART, em 900 °C por ser possível obter 32,7 % de anatase quando a dopagem é de 1 %. Para as placas dopadas com Ba, tanto com 1 % como com 5 %, foi possível obter maior conteúdo de anatase em 900 e 1000 °C que nas placas TTiP não dopadas.

Figura 4.14: Tamanho dos cristalitos, área superficial específica (S_{BET}) e quantificação das fases para amostras preparadas a partir de TTiP dopadas com 1 e 5 % de Ba^{2+} , La^{3+} , ou Zr^{4+} em diferentes temperaturas de calcinação.







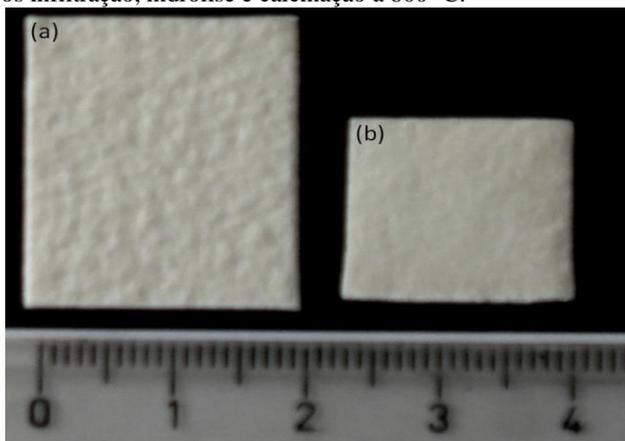
A 900 °C os cristalitos de anatase para as amostras Zr 1%, Ba 1% e Zr 5% apresentam o menor crescimento dentre as demais amostras. A 1000 °C, a fase anatase foi convertida completamente em rutilo, exceto para as amostras dopadas com Ba²⁺. A variação da quantidade de dopante (1 ou 5 % m/m) não provocou efeitos significativos nos parâmetros de rede, densidade, volume, tamanho de cristalito, conteúdo de fases e ART.

Valores bem parecidos de tamanho de cristalito foram observados para os sistemas com e sem dopantes. Esperava-se que a adição de dopantes causasse uma distorção nos parâmetros de rede, retardando a transição de fase. Sugere-se que os dopantes afetam o processo de transformação por um aumento ou diminuição da taxa de transporte de elétrons sem afetar os parâmetros de rede. O mesmo foi observado por Reidy e colaboradores para pós preparados com TTiP via sol-gel (REIDY; HOLMES; MORRIS, 2006) e por Feng e colaboradores para pós preparados por síntese hidrotérmica (FENG; ZHANG; YU, 2012).

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

O método de incorporação de TiO_2 em matriz orgânica é baseado na infiltração da estrutura orgânica por uma solução de precursor cerâmico a fim de produzir uma placa cerâmica, que tem a mesma morfologia do material inicial (papel), tal como ilustrado nas microscopias da **Figura 4.15**.

Figura 4.15: Imagem da matriz orgânica (a) antes da infiltração e da placa (b) obtida após infiltração, hidrólise e calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



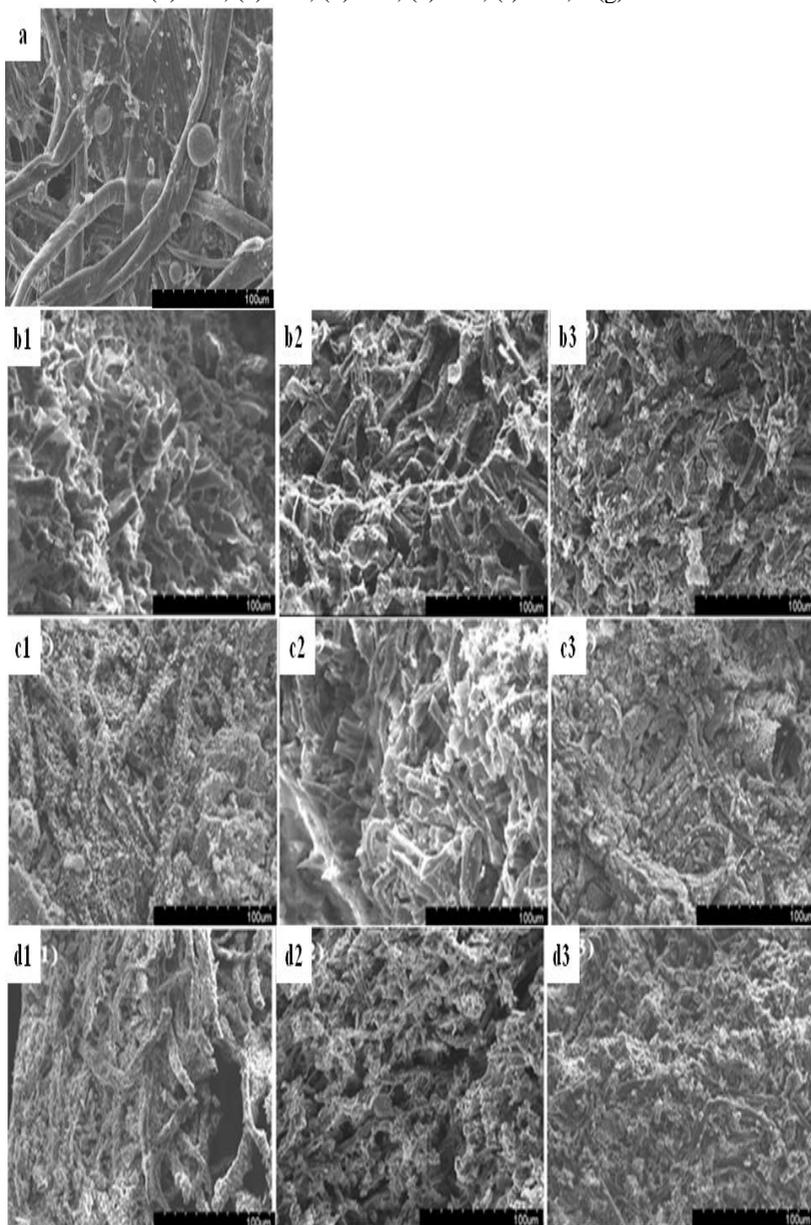
O processo de fabricação de placas cerâmicas usando papel como um modelo microestrutural pode ser dividido em duas fases: a formação das fibras de TiO_2 e a remoção do papel utilizado como matriz.

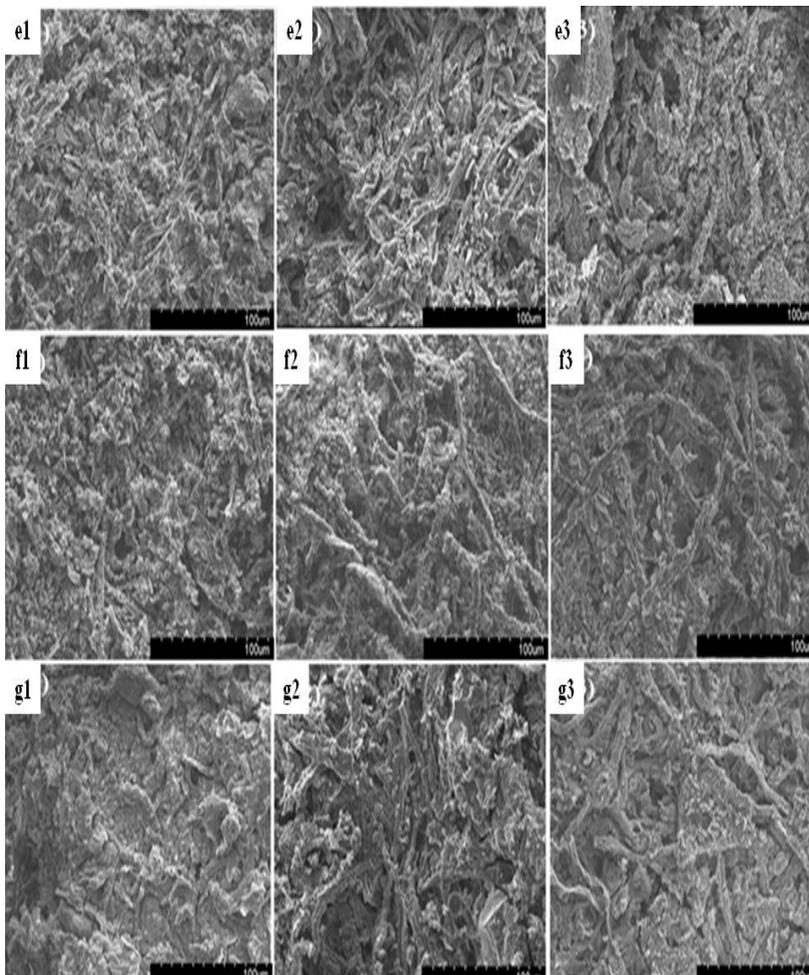
A **Figura 4.16** mostra o perfil morfológico das placas de TiO_2 com um aumento de 300 vezes. As características microestruturais encontradas em todas as amostras são muito semelhantes, devido à característica original da matriz orgânica (**Fig. 4.16 (a)**). Fibras de TiO_2 são formadas durante o processo de calcinação. Após a formação das fibras de TiO_2 , o papel é removido através do processo de decomposição (**Fig. 4.2**), que começa por volta dos $300\text{ }^\circ\text{C}$, e termina próximo a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Pelos resultados das análises microscópica e termogravimétrica, é observado o desenvolvimento da amostra em função do aumento da

temperatura de infiltração, hidrólise e calcinação. Na **Fig. 4.16 (b)**, as amostras são calcinadas a 180 °C, e apresentam uma perda de massa de 9 %, o que indica a evaporação dos solventes utilizados, conforme a análise térmica (**Fig.4.2**). Na **Fig. 4.16 (c)**, as amostras são calcinadas a 300 °C, com uma perda de massa de 17 %, correspondente ao início da decomposição do material orgânico. Na **Fig. 4.16 (d)**, as amostras são calcinadas a 400 °C, atingindo 18 % de perda de massa, relativa ao fim da decomposição da matéria orgânica, formando a placa cerâmica, que é um suporte para partículas de TiO_2 com uma estrutura interconectada. Na **Fig. 4.16 (e)**, as amostras são calcinadas a 800 °C e apresentam uma perda de massa de 12 %. Na **Fig. 4.16 (f)** e **(g)**, as amostras são calcinadas a 900 e 1000 °C, respectivamente, somando uma perda de massa de 3 % e totalizando uma perda de massa de 59 % em relação à matriz a verde, o que indica a decomposição total da matéria orgânica e a formação da placa cerâmica de TiO_2 .

Figura 4.16: Micrografias das amostras (a) matriz orgânica antes da infiltração; matrizes orgânicas infiltradas a: 1 = -25 °C (DI), 2 = 0 °C (IB); 3 = 25 °C (RT); e calcinadas a (b) 180; (c) 300; (d) 400; (e) 800; (f) 900; e (g) 1000 °C.





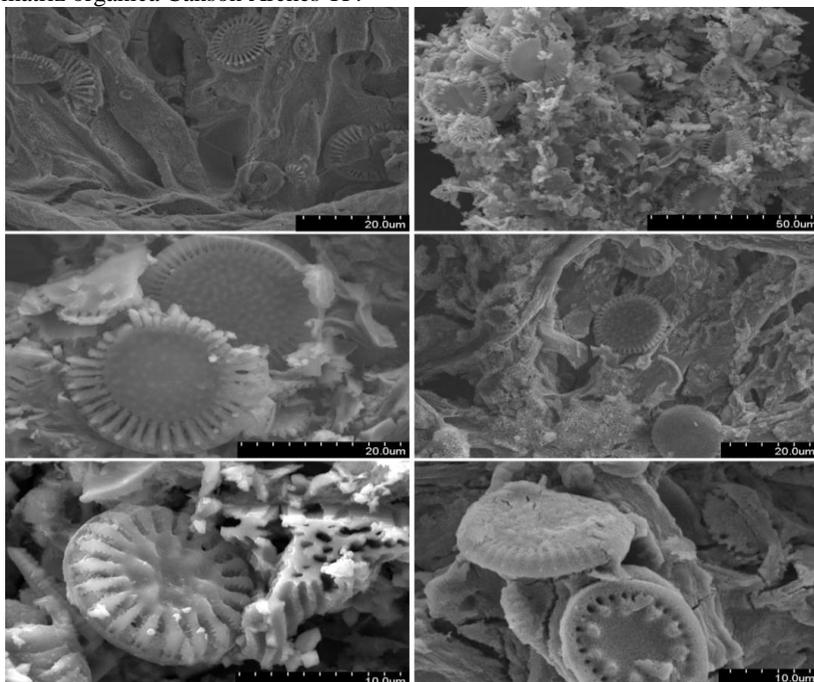
A análise de EDS foi usada para determinar a composição química semi-quantitativa (% atômica) das placas calcinadas a 800 °C. Para as placas preparadas a partir de TiCl_4 , foi encontrada a composição: Ti (50,5), O (35,4), C (9,5) e Si (4,3) e Ca (0,2) como impurezas devido à adições minerais durante a fabricação do papel. Tais elementos podem estar na forma de calcita (CaCO_3) e diatomita (SiO_2 amorfa) e estão presentes como impurezas do papel. A presença de SiO_2 pode inibir a ART pela contração nos parâmetros de rede se agir como um íon substitucional (Si^{4+}). Já os íons Ca^{2+} podem adicionar cargas na

estrutura e criar vacâncias de oxigênio para balancear a diferença de carga (OKADA et al., 2001; MIN; CHOI, 2004). A presença de SiO_2 foi confirmada por micrografias de estruturas características de diatomáceas (Fig. 4.17). A diatomita é uma rocha muito porosa e leve, usada como absorvente e formada por restos de carapaças de diatomáceas (MARTINOVIC et al., 2006).

Estruturas características de diatomáceas são encontradas em todas as amostras, que corresponde a SiO_2 adicionada na composição do papel, devido à sua capacidade absorvente. Não se observaram estruturas correspondentes à presença de íons cálcio.

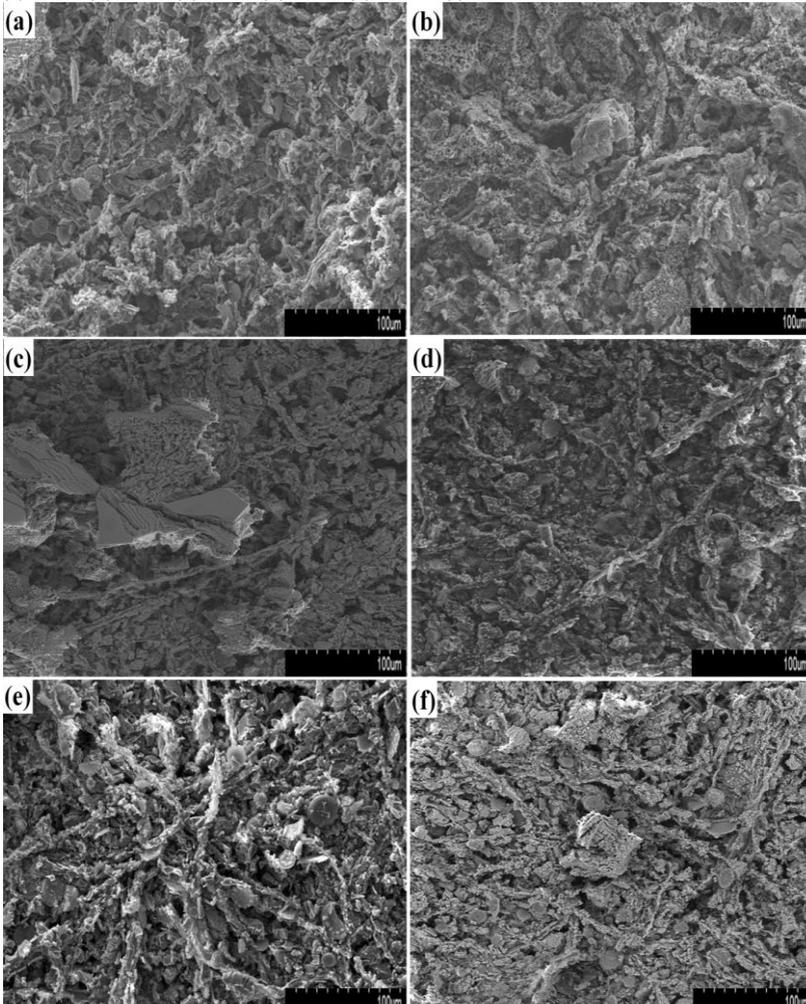
Para as placas preparadas a partir de TTiP e dopantes também foi detectada a presença de sílica e cálcio, pois estão presentes na composição do papel. Para as placas dopadas com 1 % de Ba, este elemento estava presente com porcentagem atômica de 5,47; para as placas com 1 % de La: 6,39 de porcentagem atômica e para as placas com 1 % de Zr, este apresentou-se com 6,53 de porcentagem atômica.

Figura 4.17: Micrografias de placas preparadas com TiCl_4 ou TTiP , evidenciando as estruturas características de SiO_2 diatomácea presentes na matriz orgânica Canson Arches TF.



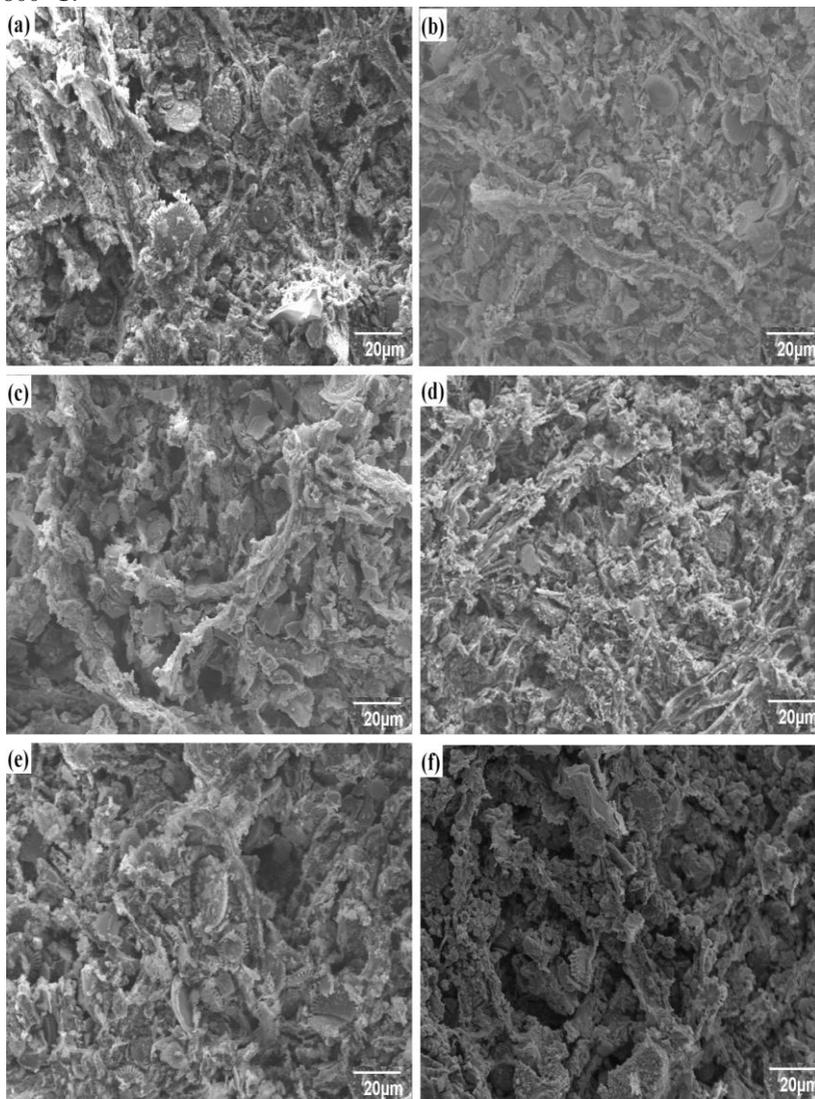
As microestruturas das amostras são similares, devido à morfologia original do papel usado como matriz orgânica, e em todas as placas foram encontradas estruturas características de SiO_2 diatomácea. Assim, a **Figura 4.18** ilustra a morfologia das placas preparadas a partir de TTiP calcinadas a diferentes temperaturas.

Figura 4.18: Microscopias das placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas a (a) 400; (b) 600; (c) 700; (d) 800; (e) 900 e (f) 1000 °C.



As micrografias das amostras preparadas com TTiP dopadas com La, Ba ou Zr são apresentadas na **Figura 4.19**.

Figura 4.19: Micrografias das placas produzidas por TTiP e dopadas com (a) La 1%, (b) La 5%, (c) Ba 1%, (d) Ba 5%, (e) Zr 1% e (f) Zr 5%, e calcinadas a 800 °C.



Observando as micrografias das placas de TTiP dopadas, não se verificaram alterações quando se compara com as placas não dopadas. Como nas demais amostras, foi possível observar a formação de fibras de TiO_2 , assim como a presença de diatomita (SiO_2).

4.5 Energia de *bandgap*

Através das curvas de absorvância das espectroscopias UV-Vis (**Figuras A1, A2 e A3 - Anexo V**) de cada placa foram retirados dados para os cálculos do *bandgap*, realizados através da fórmula: $E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda}$. Estes valores são apresentados nos **Quadros 4.1, 4.2 e 4.3**.

Quadro 4.1: Valores de energia de *bandgap* (eV) para o pó comercial P25 e para as placas preparadas a partir de TiCl_4 a -25°C (DI), 0°C (IB) e 25°C (RT) e calcinadas a 600, 800 e 900°C .

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>DI</i>	<i>IB</i>	<i>RT</i>	<i>P25</i>
-				3,20
600	3,11	3,06	2,98	
800	2,95	3,03	2,96	
900	2,93	3,00	2,95	

Para as amostras preparadas à mesma temperatura de infiltração e hidrólise o valor da energia de *bandgap* decresce com o aumento da temperatura de calcinação, pois há um menor conteúdo de anatase presente. Logo, uma menor quantidade de energia é requerida pelo elétron da banda de valência para atingir a banda de condução.

Quadro 4.2: Valores de energia de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e 1000 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Gap (eV)</i>
600	2,99
700	3,12
800	2,95
850	2,97
900	3,02
1000	3,00

Para as placas preparadas a partir de TTiP, a energia de *bandgap* oscila conforme a temperatura de calcinação, não seguindo um padrão claro. A energia de *bandgap* mais alta, dentre as amostras, é da placa calcinada a 700 °C, e logo em seguida, a 800 °C encontra-se a menor energia de *bandgap*.

Quadro 4.3: Valores de energia de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP e dopadas com 1-5 % m/m de Ba, La ou Zr e calcinadas a 800 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Gap (eV)</i>
Ba 1%	3,10
Ba 5%	3,12
La 1%	2,93
La 5%	2,97
Zr 1%	3,02
Zr 5%	2,95

Para as placas dopadas com Ba²⁺ e La³⁺, a dopagem com 1 % m/m apresentou menor energia de *bandgap* quando comparada com a dopagem de 5 %. Para as placas dopadas com Zr⁴⁺, a dopagem de 1 % apresentou uma energia de *bandgap* superior em relação a placa dopada com 5 %.

Entre as placas dopadas com Ba²⁺, a variação da energia de *bandgap* é de 0,02 unidades; para as placas dopadas com La³⁺, 0,04

unidades, e para as placas dopadas com Zr^{4+} , a variação é de 0,07 unidades. Todas as placas têm energia de *bandgap* inferior ao do pó comercial P25.

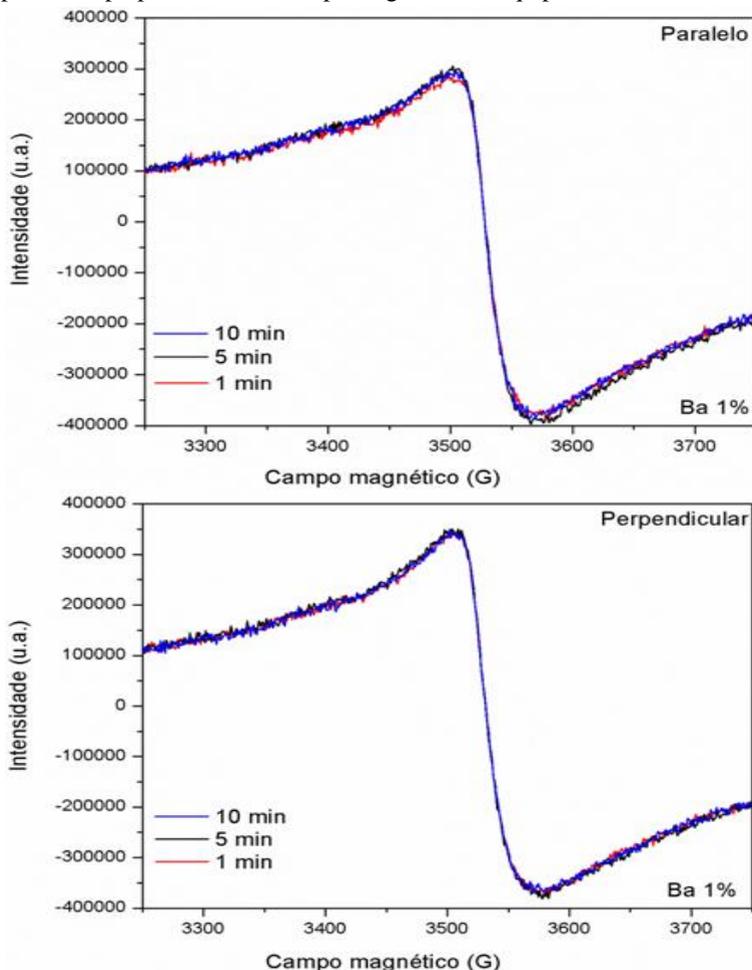
Nas placas, a tração que uma molécula pode fazer sobre a molécula vizinha devido ao arranjo em forma de uma trama, pode inibir o crescimento dos grãos. Thulin e colaboradores (THULIN; GUERRA, 2008) propuseram que a tensão em materiais de TiO_2 deve diminuir a energia de *bandgap* e aumentar a eficiência de fótons. Desta forma, íons de Zr^{4+} podem estar ocupando posições substitucionais na rede do TiO_2 , isto é possível pois seu raio atômico não ultrapassa 15 % do tamanho do raio do Ti^{4+} (HANAOR; SORRELL, 2011), e então, podem provocar uma tensão na rede, reduzindo a energia de *bandgap*. Diferentemente da adição de Ba^{2+} e La^{3+} , que apenas introduzem cargas às placas, e possuem propriedades químicas e periódicas bem diferentes do Ti^{4+} enquanto que as propriedades do Zr^{4+} são bem próximas a do Ti^{4+} .

4.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica, foram avaliadas as gerações de radicais superóxido e hidroxil pelas placas preparadas a partir de $TiCl_4$, TTiP e TTiP dopadas.

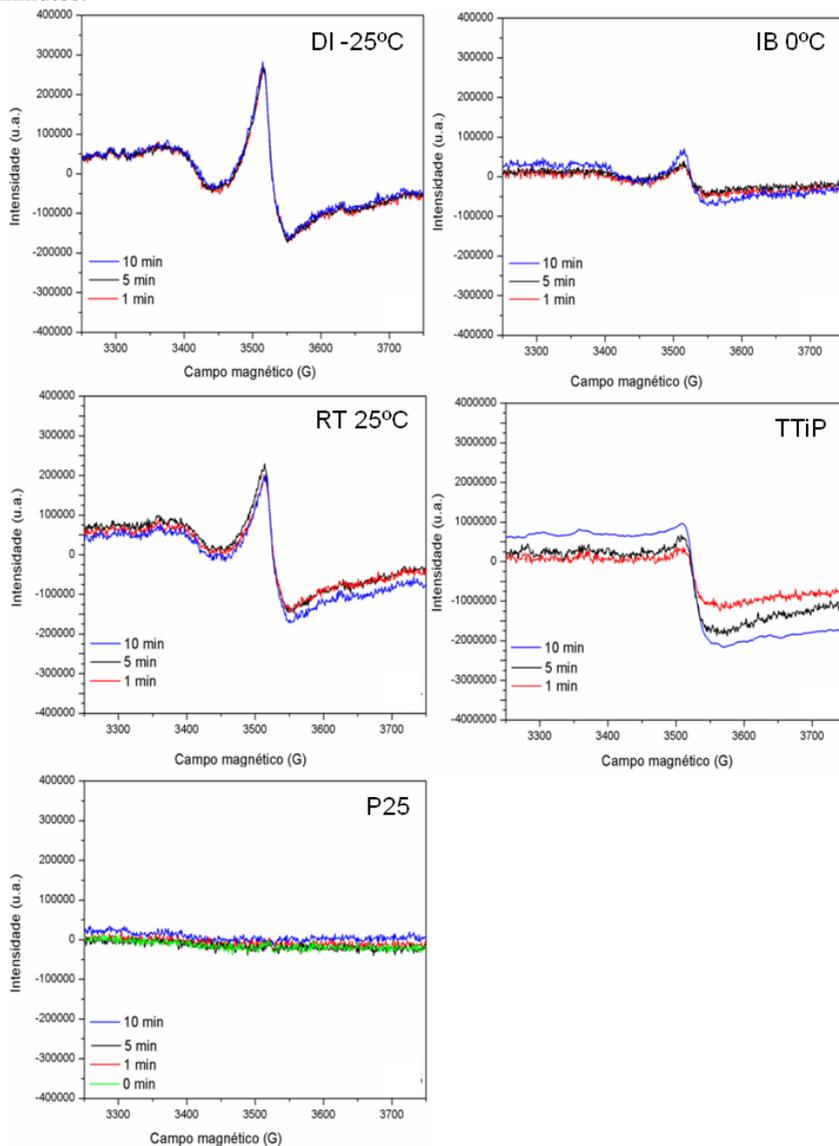
Foram avaliados os espectros das placas no sentido paralelo e perpendicular ao campo magnético do equipamento, nos diferentes tempos de irradiação de luz UV, sem a presença da radiação UV não há a geração de radicais, logo o espectro é uma linha contínua. Não houve diferenças significativas nos espectros de cada amostra a cada medida, indicando que a geração de radicais não tem preferência de direção em relação ao campo magnético. A **Fig. 4.20** representa os demais espectros através da placa TTiP-Ba 1% calcinada a 800 °C.

Figura 4.20: Espectros de EPR para a placa TTiP- Ba 1% calcinada a 800 °C paralela e perpendicular ao campo magnético do equipamento.



Pela avaliação dos espectros paralelos e perpendiculares, que se apresentaram bastante semelhantes, apenas os espectros paralelos foram selecionados. A geração de radicais de oxigênio foi avaliada apenas com a inserção de um pedaço da placa dentro do tubo próprio para EPR, sem adição de nenhuma solução. Os espectros das placas preparadas a partir de TiCl_4 (DI: -25 °C, IB: 0 °C, RT: 25 °C), TTiP e do pó comercial P25 estão na **Figura 4.21**.

Figura 4.21: Espectros de EPR das placas DI (-25 °C), IB (0 °C), RT (25 °C), TTiP calcinadas a 800 °C e do pó P25, irradiadas com luz UV por 0, 1, 5 e 10 minutos.



Para todas as placas, exceto as preparadas a partir de TTiP, a quantidade de radicais gerados manteve-se praticamente a mesma com o aumento do tempo de irradiação, isto indica que a quantidade de radicais gerados é independente do tempo de exposição das placas à luz UV. Não foram observadas linhas características da geração de radicais pelo pó comercial P25 com a mesma intensidade que nas placas. Os sinais de g encontrados para cada espectro estão no **Quadro 4.4** e indicam o fator de proporcionalidade que depende das interações dos elétrons desemparelhados com átomos no seu entorno, e também indicam a presença de estruturas ou espécies radicalares. Ao comparar os valores encontrados com dados da literatura, acredita-se que as placas geraram radicais $O_2^{\cdot-}$, O_3^- e vacâncias de oxigênio (V_o^{\cdot}), observados pela sobreposição dos picos, uma vez que os valores de g encontrados são intermediários dos valores usados como referência (g = 2,004 para V_o^{\cdot} , g = 2,007 para O_3^- , g = 2,011 e 2,02 para $O_2^{\cdot-}$).

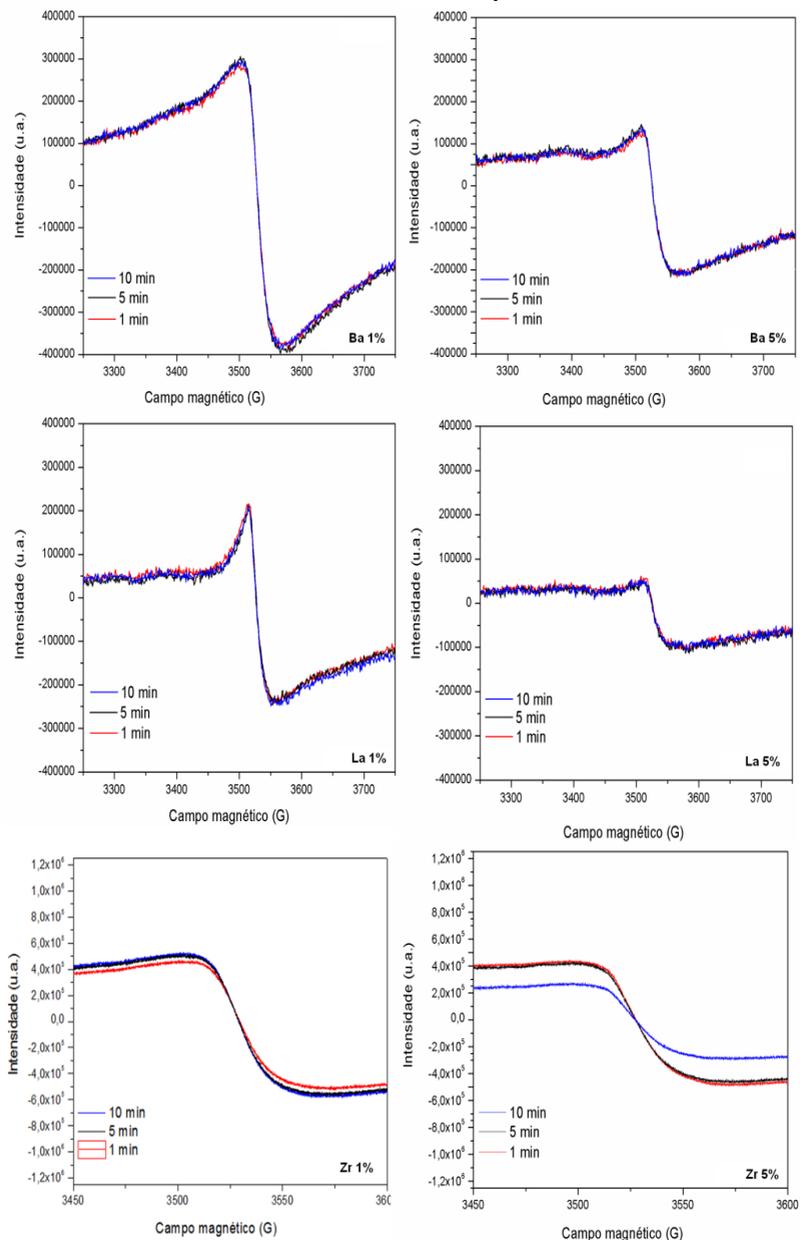
Quadro 4.4: Valores de g para espectros de EPR das placas obtidas a partir de $TiCl_4$ (DI: -25 °C, IB: 0 °C, RT: 25 °C) e TTiP.

Placa	Tempo de irradiação		Placa	Tempo de irradiação	
	(min)	g		(min)	g
DI	1	2,006	TTiP - La 5%	1	2,014
	5	2,006		5	2,009
	10	2,006		10	2,006
IB	1	2,006	TTiP - Ba 1%	1	2,016
	5	2,006		5	2,011
	10	2,006		10	2,015
RT	1	2,005	TTiP -Ba 5%	1	2,011
	5	2,005		5	2,008
	10	2,005		10	2,008
TTiP	1	2,013	TTiP -Zr 1%	1	2,011
	5	2,008		5	2,008
	10	2,011		10	2,008
TTiP - La 1%	1	2,006	TTiP -Zr 5%	1	2,009
	5	2,006		5	2,009
	10	2,009		10	2,009

As placas preparadas com o precursor TTiP e dopadas com Ba^{2+} , La^{3+} e Zr^{4+} também foram avaliadas, **Figura 4.22**.

As placas dopadas com 1 % geram maior quantidade de radicais que as placas dopadas com 5 %, observado pela maior intensidade do pico representativo. Dentre as amostras dopadas, a com Zr^{4+} gerou maior quantidade de radicais frente as demais amostras. Para as amostras dopadas com Ba^{2+} e La^{3+} a quantidade de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$, O_3^- gerados manteve-se praticamente a mesma com o aumento do tempo de irradiação. Para a placa dopada com Zr^{4+} , a quantidade de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e vacâncias de oxigênio geradas pela radiação UV diminui com o tempo de exposição. Acredita-se que seja devido às propriedades periódicas da Zr^{4+} serem mais próximas das propriedades periódicas do Ti^{4+} , frente aos demais dopantes.

Figura 4.22: Espectros de EPR das placas dopadas com 1 e 5% de Ba^{2+} , La^{3+} ou Zr^{4+} calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, irradiadas com luz UV por 1, 5 e 10 minutos.



A capacidade das placas de TiO_2 produzirem radicais hidroxila após fotoexcitação com radiação UV em suspensões aquosas foi monitorada através de EPR utilizando DMPO como um agente de captura de espécie radicalar (BREZOVÁ et al., 2014). Após a exposição contínua das suspensões de TiO_2 , um espectro de quatro linhas (de intensidade 1:2:2:1) de sinal típico de $\bullet\text{DMPO-OH}$ foi encontrado, para as placas preparadas a partir de TiCl_4 (DI, IB e RT) e TTiP e para o pó comercial P25 (**Figura 4.23**) e para as placas preparadas a partir de TTiP dopadas (**Figura 4.24**). A molécula de DMPO possui fotoestabilidade suficiente sob as condições experimentais dadas (BILLIK et al., 2007).

Observa-se variação na quantidade de radicais HO^\bullet gerados por cada placa, quanto maior o tempo de irradiação, mais radicais são gerados. Não foram observados picos nas amostras sem irradiação, uma vez que os radicais somente são gerados em presença de luz UV, por isso essas medidas não estão presentes nos gráficos.

Figura 4.23: Espectros de EPR das placas DI (-25 °C), IB (0 °C), RT (25 °C), TTiP calcinadas a 800 °C e do pó P25 com DMPO e irradiadas com luz UV por 1, 5 e 10 minutos.

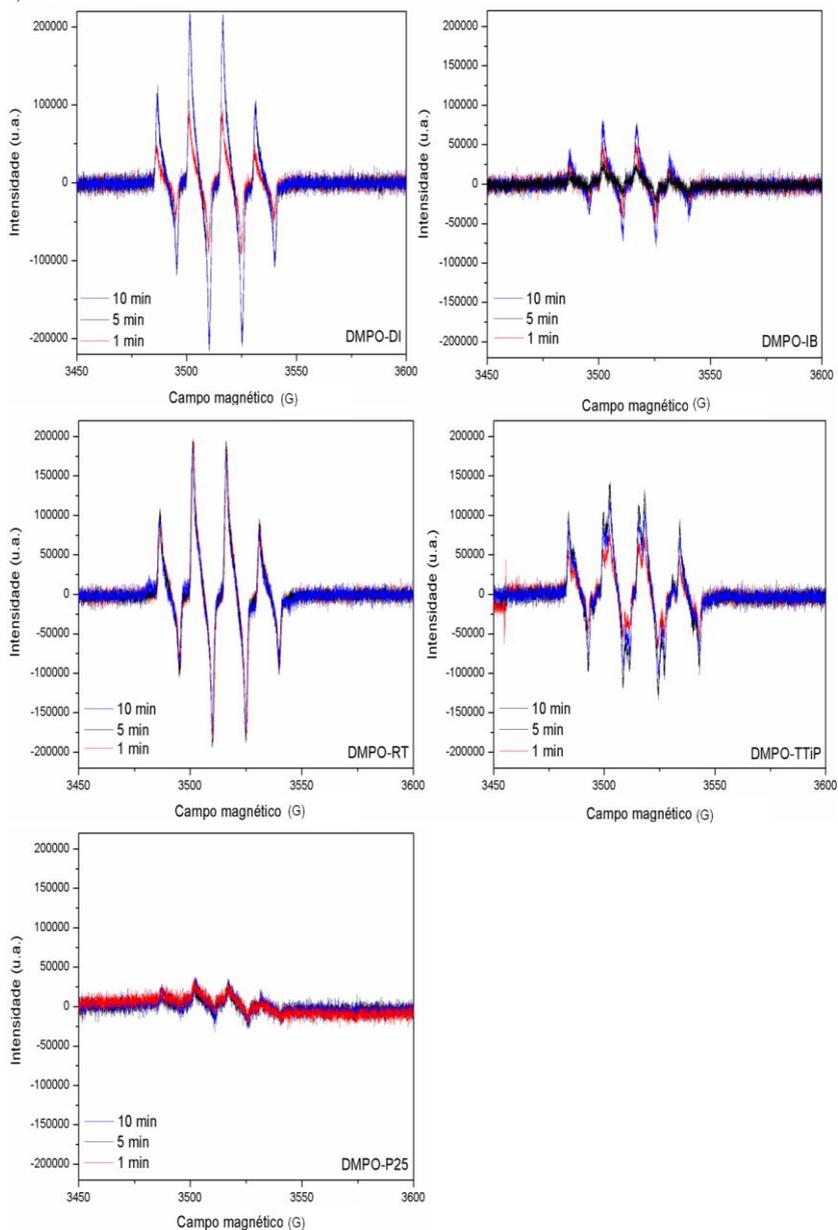
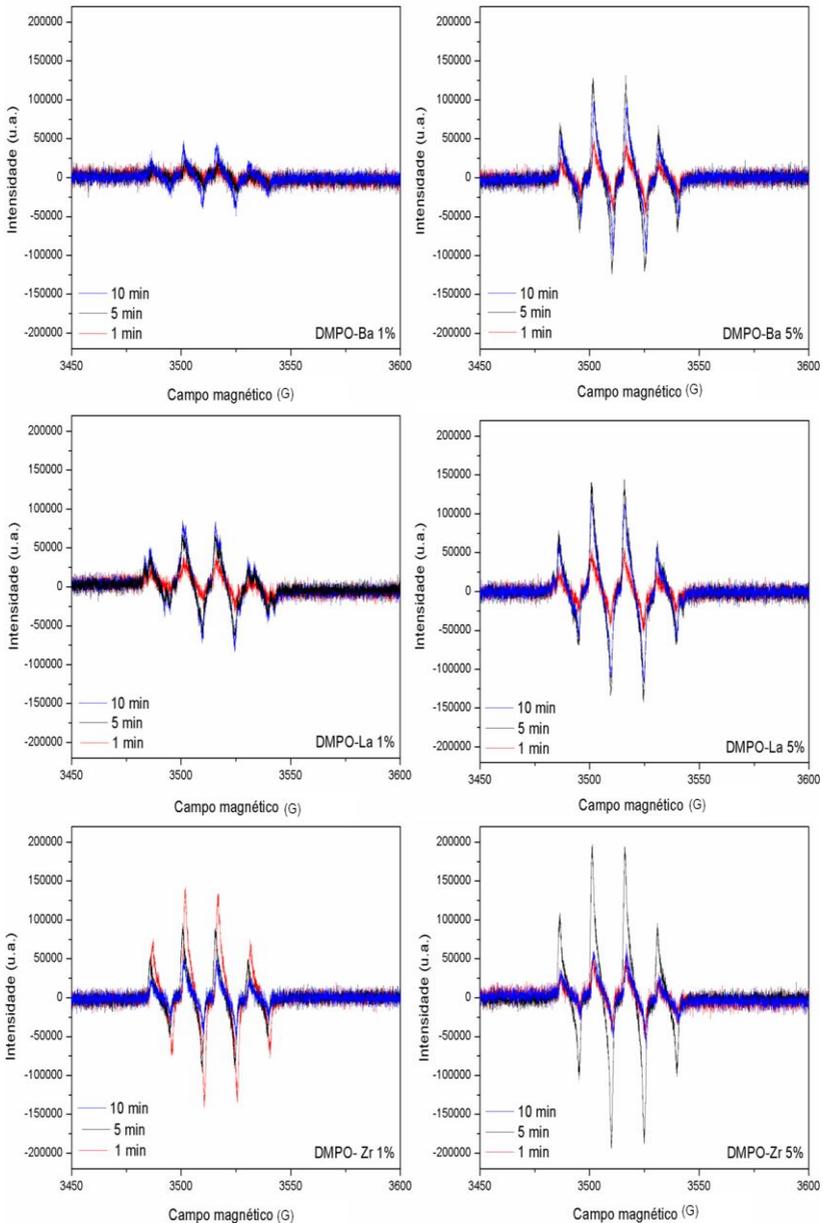


Figura 4.24: Espectros de EPR das placas dopadas com 1 e 5 % de Ba^{2+} , La^{3+} ou Zr^{4+} calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ com DMPO e irradiadas com luz UV por 1, 5 e 10 minutos.



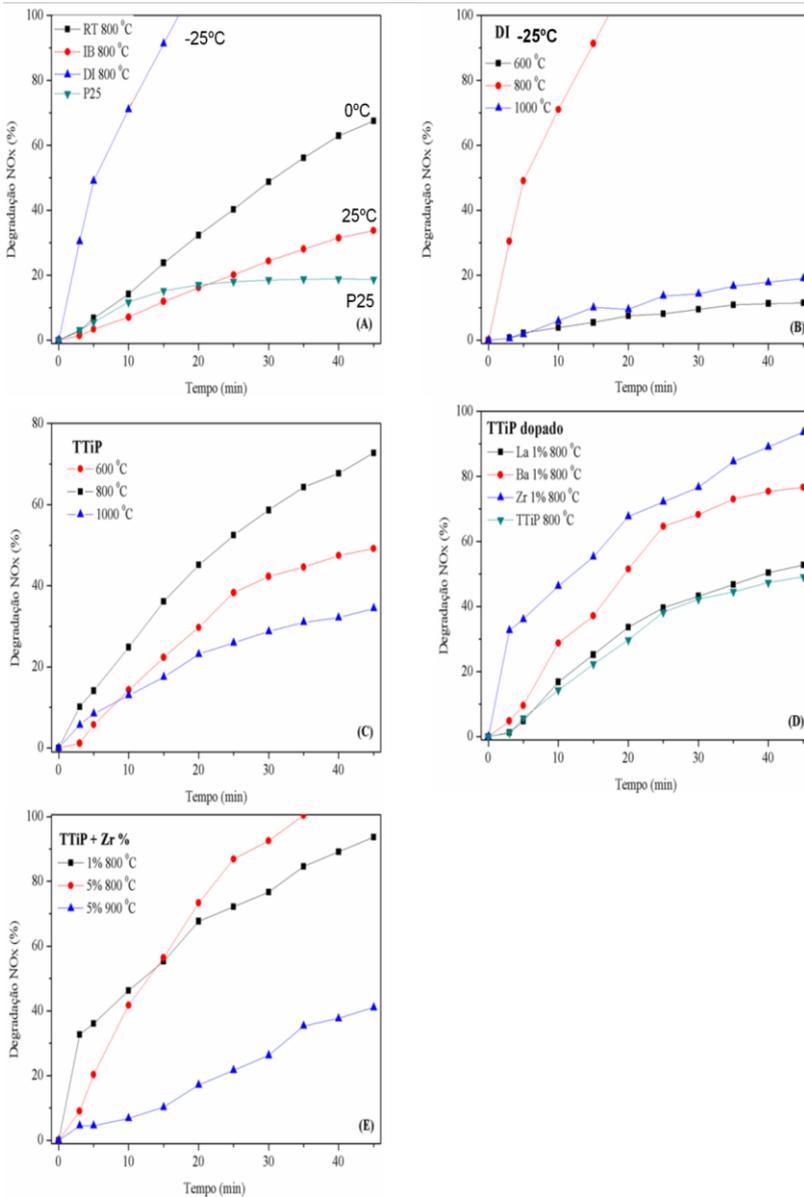
As placas dopadas com 5 % foram capazes de gerar mais radicais HO \cdot , e a dopadas com 1 % geraram mais radicais O $_2^{\cdot-}$, O $_3^{\cdot-}$ e V $_o^{\cdot}$. As placas preparadas a partir de TiCl $_4$ (DI, RT) e a partir de TTiP dopada com Zr $^{4+}$ são capazes de gerar mais radicais que as demais placas. Uma possível explicação para maior a geração de radicais dessas placas deve estar relacionado com o conteúdo de anatase/rutilo, entre 82 e 89 % de anatase a 800 °C, energias de *bandgap* de 2,95 eV e a área superficial específica das placas DI e Zr 5 % são as mais altas para as placas calcinadas a 800 °C, 15,14 e 16,11 m 2 .g $^{-1}$ respectivamente. Sendo assim, espera-se que estas placas (DI e Zr 5 %) apresentem melhor eficiência fotocatalítica que as demais placas. Todas as placas geraram maior quantidade de radicais que o pó comercial P25.

4.7 Testes de Fotodegradação

4.7.1 Degradação de gases NO $_x$

As placas de TiO $_2$ foram usadas para avaliar a capacidade de degradação de uma mistura de gases NO e NO $_2$ (NO $_x$). A **Figura 4.25** compara a degradação de NO $_x$ pelas placas distintas, todas com a mesma área de superfície exposta, 9 cm 2 , calcinadas em diferentes temperaturas.

Figura 4.25: Degradação de NO_x (%) *versus* tempo de irradiação UV nas amostras preparadas a partir de TiCl_4 , TTiP, TTiP dopado e pó comercial de TiO_2 (P25).



O mesmo teste também foi feito usando o pó comercial P25 para fins de comparação, usando a mesma área superficial das placas. O melhor desempenho foi alcançado com a placa DI 800 °C, que degradou 100 % de NO_x em 20 min; seguido pela placa Zr 5 % 800 °C. A eficiência na degradação de NO_x confirma a existência de um grande número de sítios ativos na superfície das placas. Para todos os casos houve degradação de NO_x dentro de 45 min de teste.

As placas dopadas com Zr foram as que apresentaram melhor resultado entre as placas dopadas. As placas dopadas com Zr 5 % são as que apresentam maior conteúdo de anatase, maior área superficial específica e são capazes de gerar maior quantidade de radicais entre as demais amostras dopadas.

Dentre as placas preparadas a partir de TiCl₄, a placa que apresentou a melhor porcentagem de degradação foi a preparada a -25 °C. Acredita-se que a baixa temperatura de infiltração e hidrólise pode reduzir o tamanho dos cristalitos (VARGAS et al., 2011), tornando possível obter maior conteúdo de anatase, a maior área superficial específica, e maior energia de *bandgap* quando calcinadas a 800 °C.

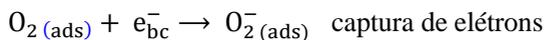
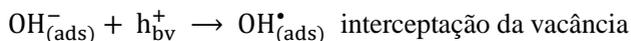
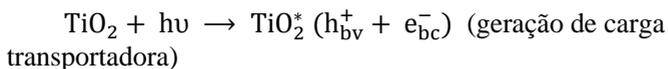
Todas as placas, exceto a DI 600 °C, mostraram um melhor resultado da degradação de NO_x que o pó comercial P25, usado como padrão para testes fotocatalíticos. No pó, tem-se esferas adimensionais com alta área de superfície específica, resultando em uma maior taxa de decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos. Considerando que as placas são tridimensionais, podem ter mobilidade de carga elevada como resultado de sua estrutura de interligação e serem utilizadas na descontaminação ambiental com mais eficiência que em pó. Produtos deste tipo são importantes para a aplicação prática porque as estruturas tridimensionais com poros possuem grandes proporções de superfície/volume, os quais proporcionam uma vantagem significativa na forma de vias de difusão eficazes para poluentes orgânicos (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

A oxidação fotoquímica de óxidos de nitrogênio na fase gasosa pode ocorrer devido ao forte efeito oxidativo das espécies reativas formadas. Por outro lado, como TiO₂ absorve luz UV com energias superiores a 2,9 eV, pares de elétron-lacuna são gerados em sua superfície, que iniciam as reações redox que oxidam os poluentes adsorvidos, de acordo com a **equação 21**, como sugerido por Dalton e colaboradores (DALTON et al., 2002). Os sistemas de reações redox são mais sofisticados devido à geração simultânea de espécies de oxigênio ativo, tais como O₂^{-•}, O₃^{-•}, [•]OH, H₂O₂ e HO₂^{-•}, que influenciam a

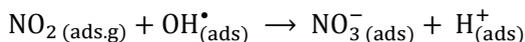
degradação de poluentes, já que quase todos estão envolvidos no ciclo fotocatalítico.

Tendo em conta os resultados obtidos neste trabalho, um mecanismo em etapas é sugerido nas **equações 21 e 22**. Propõe-se que as hidroxilas da superfície (provenientes da água presente no ar) aumentam a eficácia do processo, reagindo com NO_x pelo processo **22 a** ou **22 b**.

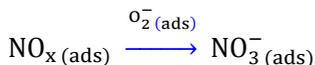
Fotocatálise (21)



Oxidação usando radicais hidroxila: OH^* (22 a)



Oxidação usando "oxigênio ativo": O_2^- (22 b)



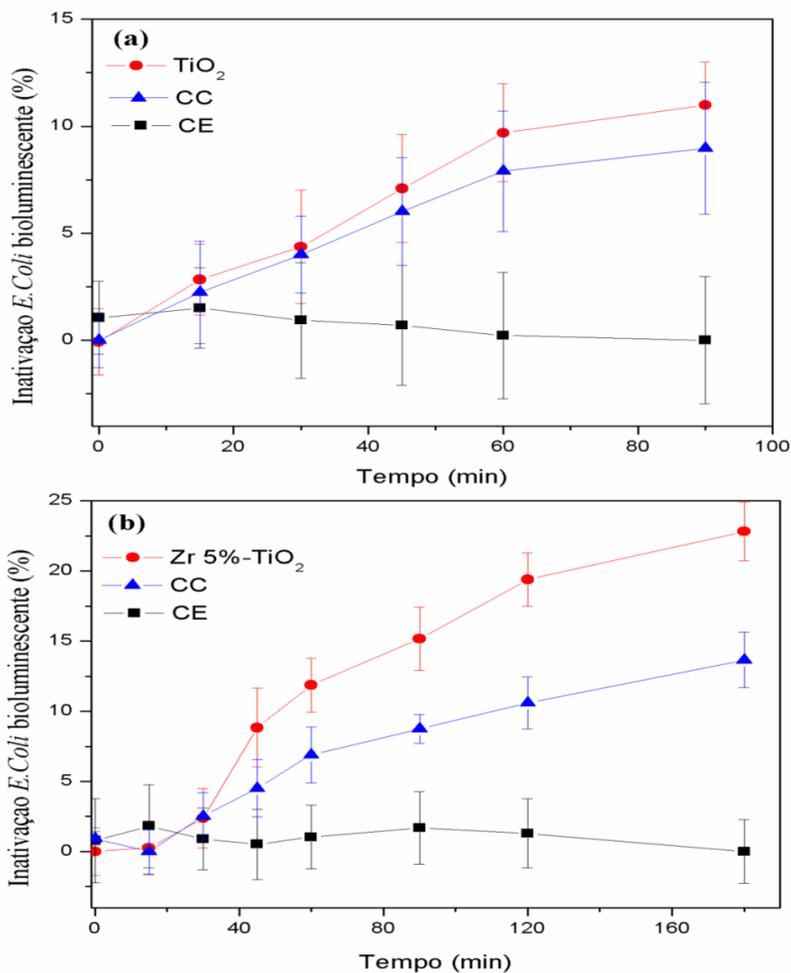
Experiências realizadas aqui têm mostrado que o TiO_2 é eficaz na conversão de óxidos de nitrogênio em nitratos, de acordo com as equações anteriores. E estes testes não geram resíduos químicos, as placas utilizadas nestes testes gasosos podem ser reaproveitadas.

4.7.2 Inibição do crescimento de bactérias Gram Negativas

A partir dos resultados de degradação gasosa obtidos pelas placas, optou-se por fazer os ensaios bacterianos com a placa produzida a partir de TTiP e dopada com 5 % de Zr. A diminuição do crescimento bacteriano pelas placas produzidas a partir de TTiP é comparável àquele induzido apenas por luz UV (**Figura 4.26 a**). Sob irradiação UV o crescimento bacteriano foi inibido em 9 % e em presença das placas

TTiP, sob as mesmas condições de irradiação, o crescimento bacteriano foi inibido em cerca de 11 % após 90 minutos. Para os testes realizados no escuro, no entanto, a concentração bacteriana permaneceu constante. Isso indica que o crescimento de *E. coli* é afetado pela radiação UV e que as placas não afetam o crescimento bacteriano sem a presença de luz UV.

Figura 4.26: Inibição do crescimento das bactérias *E.coli* com as placas preparadas a partir de (a) TTiP e (b) TTiP dopada com Zr 5 %, calcinadas a 800 °C.



A adição de Zr^{4+} como dopante causou um aumento nas propriedades antibacterianas do material, de acordo com o que foi observado na atividade fotocatalítica, o crescimento bacteriano foi inibido em 23 % em 180 minutos (**Figura 4.26 b**). Acredita-se que este efeito ocorre devido ao menor tamanho do cristalito de anatase e rutilo pela adição de Zr^{4+} , aumentando a área superficial específica, e pela maior geração de radicais livres, contribuindo para uma maior atividade fotocatalítica.

Os efeitos causados pelos mecanismos de inativação do crescimento das bactérias sob irradiação de luz envolvem a degradação da parede celular e da membrana citoplasmática, devido à produção de espécies de oxigênio reativas, como o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio. Isto conduz inicialmente à perda do conteúdo celular depois da quebra das células e pode ser seguido por completa mineralização dos microorganismos (DALTON et al., 2002).

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência fotocatalítica das placas de TiO_2 em relação a inativação do crescimento bacteriano, uma vez que as bactérias são responsáveis por grande parte das infecções humanas (FOSTER et al., 2011). Todas as soluções, vidrarias e culturas bacterianas restantes ao final dos ensaios foram auto-clavadas, não havendo acúmulo de resíduos no laboratório.

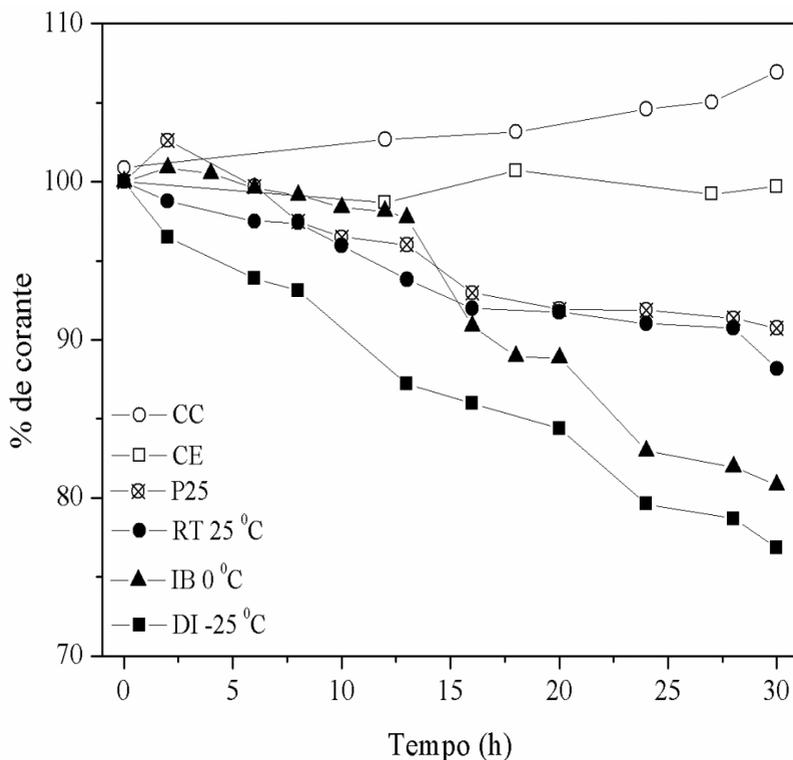
4.7.3 Descoloração do corante laranja II

Os ensaios de descoloração do corante foram adaptados da Norma ISO 10678 (ISO 10678, 2010), uma vez que o corante especificado na norma (azul de metileno) se degrada em presença de radiação UV, fato que não ocorre com o corante laranja II.

Para fins de avaliação da descoloração apenas do corante em relação à radiação emitida pela lâmpada, fez-se o ensaio de controle claro (CC), constituído de 100 ml de solução corada sob as mesmas condições de radiação, sem a presença da TiO_2 . A fim de avaliar a descoloração do corante pelo TiO_2 sem a presença da radiação UV, fez-se o controle escuro (CE), constituído de 100 ml de solução corada, 9 cm^2 de placa de TiO_2 e ausência de radiação, ou seja, mantido no escuro, coberto com papel alumínio, mantidos sob as mesmas condições das demais amostras.

A **Figura 4.27** mostra a evolução temporal da descoloração do corante laranja II pela ação das placas de dióxido de titânio produzidas a partir da infiltração em $TiCl_4$ em diferentes temperaturas e calcinadas a 800 °C e do pó comercial P25, quando sujeitos à radiação UV artificial.

Figura 4.27: Descoloração do corante laranja II em relação ao tempo por placas de TiO_2 preparadas a partir de TiCl_4 em diferentes temperaturas de infiltração (-25 °C: DI; 0 °C: IB; 25 °C: RT) e calcinadas a 800 °C, pó comercial P25 e controle claro (CC) e controle escuro (CE).



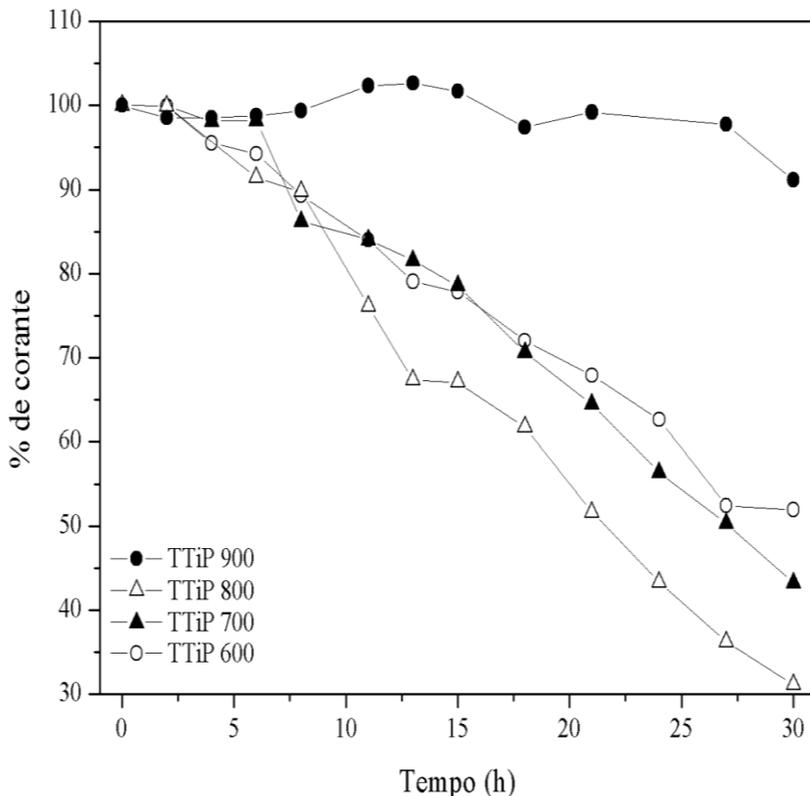
Os valores de descoloração obtidos para o controle claro indicam que não há descoloração do corante apenas com radiação UV, o aumento na % de descoloração acredita-se ser devido à evaporação da água da solução durante o período de ensaio. Os valores de descoloração obtidos para o controle escuro indicam que o TiO_2 não é capaz de descolorir o corante em ausência de radiação UV.

Ao comparar o efeito de descoloração pelas placas produzidas a partir de TiCl_4 , calcinadas a 800 °C, produzidas em diferentes temperaturas (DI, IB e RT) (**Figura 4.27**), a placa que apresentou melhor eficiência na descoloração foi a produzida em menor temperatura (DI: -25 °C), acredita-se ser devido ao menor tamanho de

crystalito, maior área superficial, maior conteúdo de anatase, menor energia de *bandgap* e maior capacidade de geração de radicais livres.

Observando a **Figura 4.28** é possível comparar a eficiência na descoloração entre placas produzidas por TTiP, nas mesmas condições, calcinadas à diferentes temperaturas. A placa que apresentou melhor eficiência na descoloração foi a calcinada à 800 °C.

Figura 4.28: Descoloração do corante laranja II em relação ao tempo por placas de TiO₂ produzidas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e 900 °C.

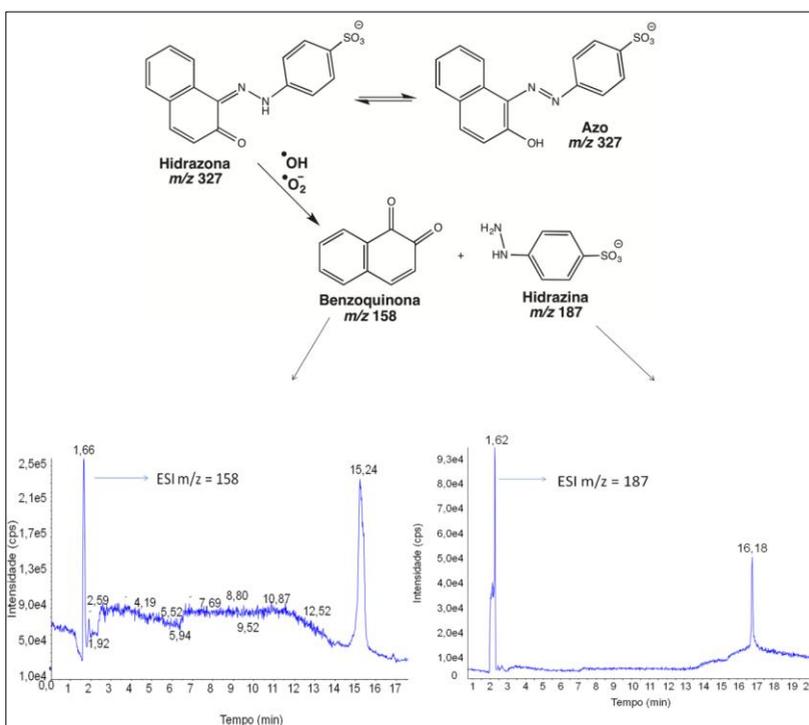


Ao comparar as placas produzidas pelos diferentes precursores (TTiP e TiCl₄) calcinadas na mesma temperatura (800 °C), a placa produzida a partir de TTiP apresenta a maior eficiência na descoloração. Apesar de possuir a mesma energia de *bandgap* que a placa DI (2,95 eV), possui um maior conteúdo de anatase, e acredita-se que esse fato

seja favorável em testes de descolação frente aos corantes (BIAN et al., 2009; VALENCIA; MARÍN; RESTREPO, 2010).

O corante laranja II existe principalmente em duas formas tautoméricas, isto é, a forma azo e a forma hidrazona (prototropismo), como mostrado na **Fig. 4.29**. No entanto, a hidrazona é predominante em solução aquosa. A degradação fotocatalítica leva à descoloração da solução pela diminuição da banda de absorção, o corante é adsorvido na superfície do fotocatalisador através do oxigênio da hidrazona e dos dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato.

Figura 4.29: Mecanismo de descoloração do corante laranja II.

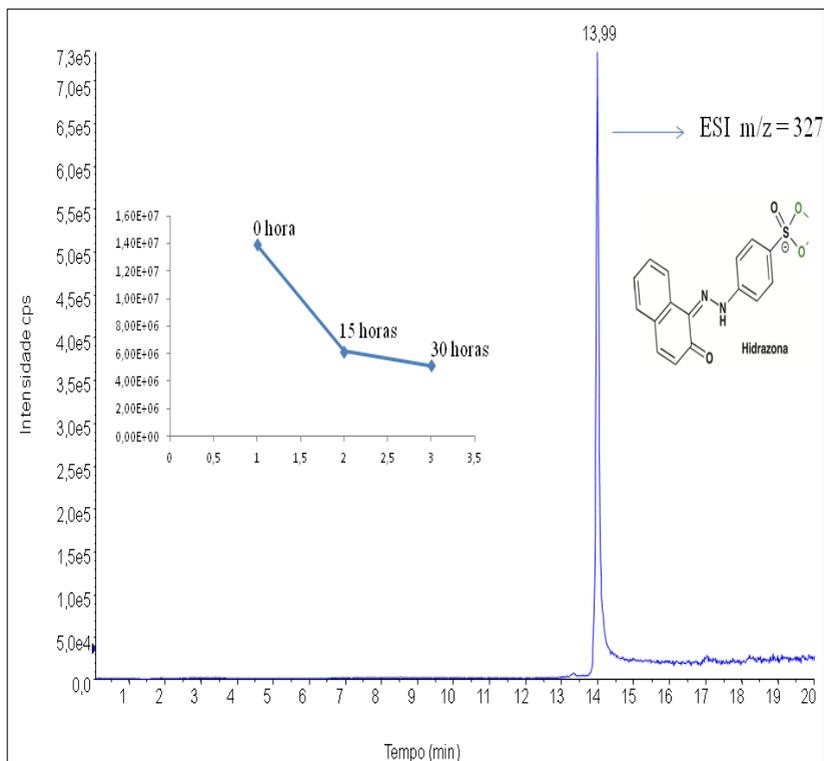


A interação com os radicais gerados na fotocatalise clivam a molécula do corante na ligação azo, **Fig. 4.29**, conforme verificado por análise de cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas. Esta etapa resulta na descoloração da solução, mas não é acompanhado

por uma diminuição significativa da demanda química de oxigênio (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005).

Para a avaliação das espécies intermediárias geradas no processo de degradação, utilizou-se alíquotas das amostras ao início dos ensaios, após 15 e 30 horas de irradiação. Conforme a **Figura 4.30**, a concentração do laranja II é reduzida, sendo fragmentada em hidrazina e benzoquinona (**Figura 4.29**).

Figura 4.30: Espectro de cromatografia líquida do corante laranja II após 30 h de ensaio.



Todo resíduo aquoso gerado por estes testes foi descolorido através do uso das placas desenvolvidas nesta tese sob irradiação de luz UV, até que toda solução estivesse incolor. Os resíduos da descoloração não causam danos à saúde humana, nem ao meio ambiente, quando em baixas concentrações (0,08 ppm (“World Health Organization”, 2014)).

5. Conclusões

Placas biomórficas de TiO_2 foram produzidas pela infiltração de TiCl_4 e TTiP em papel, usado como modelo de microestrutura para a fixação de TiO_2 , e hidrolisadas em NH_4OH , seguidas de calcinação. Diferentes temperaturas de síntese com TiCl_4 foram empregadas (-25, 0 e 25 °C) devido à exotermicidade da reação de hidrólise. A redução da temperatura de síntese aumenta a área superficial e o conteúdo de anatase, limitando a nucleação e o crescimento dos cristalitos, pois inibe a mobilidade dos grãos e altera a energia de superfície que conduz a uma redução na velocidade de crescimento dos grãos resultando em diminuição no tamanho do grão.

Placas obtidas a partir de TTiP apresentaram maior conteúdo de anatase quando comparadas às placas obtidas a partir de TiCl_4 quando calcinadas a 800 °C. As placas TTiP foram as que melhor descoloriram o corante laranja II.

A fim de estabilizar a fase anatase a uma temperatura mais alta possível, ou seja, retardar a ART, foram adicionados dopantes na solução precursora TTiP. Dentre as placas dopadas, as dopadas com Zr^{4+} apresentaram as maiores variações de *bandgap* e tamanho dos cristalitos. Acredita-se que íons de Zr^{4+} possam agir como íons substitucionais na rede do Ti^{4+} , por apresentar mesma valência e raio iônico superior em até 15 % ao do Ti^{4+} , causando uma tensão na rede e atrasando a ART. Os outros íons dopantes, apesar de apresentarem menor valência dificilmente entram na rede cristalina devido ao maior raio iônico, o que provoca uma descompensação de cargas na estrutura.

Todas as placas caracterizadas foram capazes de gerar radicais livres e de degradar o poluente testado. As placas DI, TTiP e Zr se destacaram nos ensaios de fotocatalise.

O aumento da temperatura de calcinação levou à maiores tamanhos do cristalito tanto de anatase quanto de rutilo. A degradação fotocatalítica de NO_x para todas as placas, excepto a DI 600 °C, foram mais eficazes do que pó comercial P25 usado como um padrão fotocatalítico. Isso ocorre porque a estrutura tridimensional das placas leva a uma alta mobilidade de cargas na estrutura e uma boa relação superfície/volume, facilitando a fotocatalise.

A fotoinativação da bactéria *E. coli* foi eficaz para a placa obtida a partir do precursor TTiP dopada com 5 % de Zr^{4+} . Esta abordagem pode ser usada como um método de triagem para

fotoinativação bacteriana para estudos *in vitro* e também para o monitoramento da eficiência de novos fotossensibilizadores.

O uso de papel como matriz orgânica apresenta Si^{4+} e Ca^{2+} na composição final. Esses elementos afetam o crescimento dos cristalitos, colaborando para retardar a transição da fase de anatase para rutilo. Com o uso de papel como matriz orgânica para a geração de placas biomórficas de TiO_2 a transição da fase anatase para rutilo ocorre a uma temperatura mais alta que em filmes finos e em pó, entre 867 e 880 °C, sendo possível a presença de 3,8 % de anatase nas amostras preparadas a partir de TiCl_4 a -25 °C (DI) em até 1000 °C e como fase majoritária a 800 °C.

As placas produzidas através desta metodologia apresentam baixo custo de produção, eficiência fotocatalítica em meio aquoso, gasoso e *in vitro*, são reutilizáveis e não geram resíduos tóxicos para o meio ambiente e para o ser humano.

6. Referências

- ALVES, E. et al. Photodynamic inactivation of recombinant bioluminescent *Escherichia coli* by cationic porphyrins under artificial and solar irradiation. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 35, n. 11, p. 1447–54, nov. 2008.
- ANWAR, M. S. et al. One step synthesis of rutile TiO_2 nanoparticles at low temperature. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 2, p. 1555–1558, fev. 2012.
- BANFIELD, J. A. G. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 . **American Mineralogist**, v. 82, p. 717–728, 1997.
- BARNARD, A. S.; CURTISS, L. A. Prediction of TiO_2 nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. **Nano Letters**, v. 5, n. 7, p. 1261–6, jul. 2005.
- BELLARDITA, M. et al. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 707–13, fev. 2010.
- BIAN, L. et al. Band gap calculation and photocatalytic activity of rare earths doped rutile TiO_2 . **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 3, p. 461–468, jun. 2009.
- BICKLEY, R. I. et al. Investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, p. 178–190, 1991.
- BILLIK, P. et al. Anatase TiO_2 nanocrystals prepared by mechanochemical synthesis and their photochemical activity studied by

- EPR spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 5-6, p. 1112–1116, maio 2007.
- BOUNA, L. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfibers. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 3, p. 301–311, maio 2011.
- BREZOVÁ, V. et al. EPR study of ¹⁷O-enriched titania nanopowders under UV irradiation. **Catalysis Today**, v. 230, p. 112–118, jul. 2014.
- CALLISTER, D. W. **Fundamentals of materials science and engineering an interactive**. 5th. ed. Utah: Wiley, 2001.
- CAO, J.; RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Preparation of porous Al₂O₃-ceramics by biotemplating of wood. **Journal of Porous Materials**, v. 11, p. 163–172, 2004.
- CAO, J.; RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Manufacturing of microcellular, biomorphous oxide ceramics from native pine wood. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1967–1970, jan. 2004.
- CAO, J.; RUSINA, O.; SIEBER, H. Processing of porous TiO₂-ceramics from biological preforms. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1971–1974, jan. 2004.
- CHATTERJEE, D. Effect of excited state redox properties of dye sensitizers on hydrogen production through photo-splitting of water over TiO₂ photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 5, p. 336–339, jan. 2010.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2-3, p. 186–205, out. 2005.
- CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, n. 9, p. 1899–1906, set. 2009.
- CHIN, S. et al. Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides. **Powder Technology**, v. 206, n. 3, p. 306–311, jan. 2011.
- CHO, M. et al. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water research**, v. 38, n. 4, p. 1069–77, fev. 2004.
- CHO, M. et al. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 1, p. 270–275, 2005.

CHUAYBAMROONG, P. et al. Performance of photocatalytic lamps on reduction of culturable airborne microorganism concentration. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 730–5, abr. 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA 20**, 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA 03**, 1990.

CORONADO, J. M. et al. EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation. **Langmuir**, v. 17, n. 12, p. 5368–5374, 2001.

DALTON, J. S. et al. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. **Environmental Pollution**, v. 120, n. 2, p. 415–22, jan. 2002.

DE MELO, J. V. S.; TRICHÊS, G. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). **Building and Environment**, v. 49, p. 117–123, mar. 2012.

DI PAOLA, A. et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1–3, p. 366–376, mar. 2008.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, jan. 2003.

EDELSON, L. H.; GLAESER, A. M. Role of particle substructure in the sintering of monosized titania. **Journal American Ceramic Society**, v. 71, n. 4, p. 225–35, 1988.

FAISAL, M.; ABU TARIQ, M.; MUNEER, M. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 233–239, jan. 2007.

FAN, T.-X.; CHOW, S.-K.; ZHANG, D. Biomorphic mineralization: From biology to materials. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 542–659, jul. 2009.

FANG, W.; XING, M.; ZHANG, J. A new approach to prepare Ti³⁺ self-doped TiO₂ via NaBH₄ reduction and hydrochloric acid treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, p. 240–246, nov. 2014.

FARRELL, K. A. **Synthesis effects on grain size and phase content in the anatase-rutile TiO₂ system**. Worcester Polytechnic Institute, 2001.

- FENG, H.; ZHANG, M.-H.; YU, L. E. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 238–244, jan. 2012.
- FOLLI, A. et al. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539–548, mar. 2012.
- FOSTER, H. A et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847–68, jun. 2011.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, jun. 2000.
- GAMAGE, J.; ZHANG, Z. Applications of photocatalytic disinfection. **International Journal of Photoenergy**, v. 2010, p. 1–11, 2010.
- GEISS, O. et al. Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls. **Building and Environment**, v. 48, p. 107–112, fev. 2012.
- GERRITY, D. et al. Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light. **Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 43, 1261-70, set. 2008.
- GHANEM, H. et al. Processing of biomorphic porous TiO₂ ceramics by chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 3433–3438, jan. 2007.
- GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B.; NACEUR, M. W. Embodying the chemical water treatment in the green chemistry—A review. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 1–10, abr. 2011.
- GOPAL M, MOBERLY CHAN WJ, J. L. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6001–6008, 1997.
- GREIL, P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 2, p. 105–118, fev. 2001.
- GUO, Y. et al. Controlling the particle size of nanocrystalline titania via a thermal dissociation of substrates with ammonium chloride. **Materials Letters**, v. 60, n. 4, p. 494–498, fev. 2006.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, maio 2011.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279–294, 29 jan. 2012.

- HA, P. et al. Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rinsing. **Journal of colloid and interface science**, v. 223, n. 1, p. 16–20, 1 mar. 2000.
- HAGHIGHAT, F.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y. Temperature-independent ceria- and Pt-doped nano-size TiO₂ oxygen lambda sensor using Pt/SiO₂ catalytic filter. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 47–52, jan. 2008.
- HAGUE, D.C.; MAYO, M. J. The effect of crystallization and a phase transformation on the grain growth of nanocrystalline titania. **Nano Structures Materials**, v. 3, p. 61–67, 1993.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.
- HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6-7, p. 185–297, jun. 2011.
- HIDALGO, M. C.; SAKTHIVEL, S.; BAHNEMANN, D. Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1-2, p. 183–189, dez. 2004.
- HOFER, M.; PENNER, D. Thermally stable and photocatalytically active titania for ceramic surfaces. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 2887–2896, dez. 2011.
- HOSSAIN, M. F. et al. Influence of direct current power on the photocatalytic activity of facing target sputtered TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1091–1095, dez. 2008.
- HUANG, J.; KUNITAKE, T. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 39, p. 11834–5, 1 out. 2003.
- HURUM, D. C. et al. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, n. 2-3, p. 155–163, fev. 2006.
- IRELAND, J. C. et al. Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 5, p. 1668–70, maio 1993.
- ISO 10678. Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue, 2010.
- ISO 20743. Determination of antibacterial activity of antibacterial finished products, 2007.
- ISO 22197-1. Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials, 2007.

- KAWAHARA, T. et al. Photocatalytic activity of rutile–anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution–reprecipitation method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 377–381, nov. 2003.
- KIM, H. et al. Laser processing of nanocrystalline TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 3, p. 464, 2004.
- KIMLING, M. C.; CARUSO, R. A. Templating of macroporous or swollen macrostructured polymers. In: **Hierarchically structured porous materials: From nanoscience to catalysis, separation, optics, energy, and life science**. 1st. ed. Melbourne: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., p. 131–172, 2012.
- KIRIAKIDOU, F.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. **Catalysis Today**, v. 54, p. 119–130, 1999.
- LAM, S. M.; SIN, J. C.; MOHAMED, A. R. Recent patents on photocatalysis over nanosized titanium dioxide. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, p. 209–219, 2008.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal**, v. 24, n. 19, p. 195503, 16 maio 2012.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5^a. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., p. 527, 1996.
- LI, Y.; WHITE, T.; LIM, S. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 4-5, p. 1372–1381, abr. 2004.
- LIAO, D. L.; LIAO, B. Q. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 2-3, p. 363–369, abr. 2007.
- GUERRERO, M.; LÓPEZ, M. et al. Multivariate optimization of the synthesis of titania biomorphic ceramics and development of a FT-IR method for quantification synthesis yield. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7861–7867, set. 2013.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669–3686, fev. 2011.
- MAGGOS, T. et al. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 668–73, 31 jul. 2007.

MARCOS, P. S. et al. Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2-3, p. 125–131, jun. 2008.

MARTINOVIC, S. et al. Preparation of filter aids based on diatomites. **International Journal of Mineral Processing**, v. 80, n. 2-4, p. 255–260, set. 2006.

MAZAHERI, M.; RAZAVI HESABI, Z.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 2, p. 139–142, jul. 2008.

MEHRANPOUR, H. et al. LaMer theory approach to study the nucleation and growth of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles. **Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)**, n. I, p. 12–14, 2012.

MEHRANPOUR, H.; ASKARI, M.; GHAMSARI, M. S. **Nanomaterials: nucleation and growth of TiO₂ nanoparticles**. 1st ed. Rijeka: Intech, p. 346, 2010.

MEI, P. et al. EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 1, p. 1–6, jan. 2010.

MIN, B.-K.; CHOI, S.-D. Role of CaO as crystallite growth inhibitor in SnO₂. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 99, n. 2-3, p. 288–296, maio 2004.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, set. 2012.

NEGISHI, N.; TAKEUCHI, K.; IBUSUKI, T. Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5789–5794, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.

OHKO, Y. et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen dioxide with TiO₂ thin films under continuous UV-light illumination. **Journal of Physics and Chemistry C**, v. 112, p. 10502–10508, 2008.

OKADA, K. et al. Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. **Journal of American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, p. 1591–1596, 2001.

OTA, T. et al. Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 6, p. 1521–1523, 2000.

- PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC.** UFSC, 2007.
- PATEL, M.; PADHI, B. K. Titania fibres through jute fibre substrates. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p. 1234–1235, 1993.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for I-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978–982, 1939.
- PEREGO, C. et al. Thermal stability of TiO₂-anatase: Impact of nanoparticles morphology on kinetic phase transformation. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 6, p. 989–995, jun. 2010.
- POPOVSKA, N. et al. Paper derived biomorphic porous titanium carbide and titanium oxide ceramics produced by chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 6, p. 829–836, mar. 2005.
- RAMBO, C. R. et al. Manufacturing of biomorphic (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol–gel processing. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1174–1183, maio 2005.
- RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Novel synthetic route to biomorphic Al₂O₃ ceramics. **Advanced Materials**, v. 17, n. 8, p. 1088–1091, 18 abr. 2005.
- REGO, E. et al. Decolouration of orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1-2, p. 109–114, fev. 2009.
- REIDY, D. J.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1527–1534, jan. 2006.
- RICHTER, R.; CAILLOL, S. Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 1, p. 1–19, mar. 2011.
- ROBERT, J.C. **The Chemistry of Paper**. 1st. ed. [s.l.: s.n.]. p. 1–10
- RODRIGUEZ, P.; REINERT, L.; COMET, M. Synthesis of structured titanium dioxide from carbonaceous templates preparation of supported nanoscaled titania particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, p. 102–108, 2007.
- SELIM, S. A.; PHILIP, CH. A.; HANAFI, S. Effect of thermal treatment on the structure and texture of titania. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 4678–4687, 1990.

- SEABRA, M. P. et al. Photodegradation of orange II solutions by TiO₂ active layers jet sprayed on aluminium sheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 1, p. 175–180, jun. 2011.
- SEABRA, M. P.; PIRES, R. R.; LABRINCHA, J. A. Ceramic tiles for photodegradation of orange II solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 692–702, jul. 2011.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1–8, 1 dez. 2010.
- SHAO, Y. et al. Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique. **China Particuology**, v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.
- SHOJAIE, A. F.; LOGHMANI, M. H. La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 263–269, 15 fev. 2010.
- SIEBER, H. Biomimetic synthesis of ceramics and ceramic composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 412, n. 1-2, p. 43–47, dez. 2005.
- SIEBER, H.; CAO, J.; RAMBO, C. R.; Manufacturing of Porous Oxide Ceramics from Bioorganic Preforms. **Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 23, n. 4, p. 175–81, 2008.
- STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, jun. 2006.
- SUGIMOTO, T.; OKADA, H. I. Synthetic of uniform spindle-type titania particles by the gel–sol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 193, n. 1, p. 140–143, set. 1997.
- SUGIMOTO, T.; ZHOU, X.; MURAMATSU, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 1. Solution chemistry of Ti(OH)⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺_(n) complexes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 252, n. 2, p. 339–46, 15 ago. 2002.
- SUN, A. H. et al. Low temperature synthesis of anatase and rutile titania nanopowders by hydrolysis of TiCl₄ using ammonia gas. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 605–609, jul. 2009.
- SUN, B.; VORONTSOV, A. V; SMIRNIOTIS, P. G. Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation. **Langmuir**, v. 19, p. 3151–3156, 2003.
- THULIN, L.; GUERRA, J. Calculations of strain-modified anatase TiO₂ band structures. **Physical Review B**, v. 77, n. 19, p. 195112, maio 2008.

- TSOUKLERIS, D. S. et al. Photocatalytic properties of screen-printed titania. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p. 110–117, jun. 2007.
- UNI 11238-2. **Determinazione dell'attività di degradazione catalitica di micronquinanti organici in aria**, 2007.
- UNI 11247. **Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici**, 2010.
- UZUNOVA-BUJNOVA, M. et al. Crystal structure, morphology and photocatalytic activity of modified TiO₂ and of spray-deposited TiO₂ films. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 14–20, abr. 2010.
- VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, n. 1, p. 9–14, 21 fev. 2010.
- VARGAS, S. et al. Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 10, p. 3932–3937, 31 jan. 2011.
- VOHRA, A. et al. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 1-2, p. 57–65, abr. 2006.
- WATTS, R. J. et al. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 95–100, jan. 1995.
- World Health Organization.** Disponível em: <<http://www.who.int/en/>>. Acesso em: 19 nov. 2014.
- WU, J. The effect of niobium, calcium and lanthanum dopants on the crystallite growth of TiO₂ powders. **Materials Science and Engineering: B**, v. 5, p. 377–383, 1990.
- XIA, J.H.; HSU, C.T.; Qin, D. D. et al. Cotton fibers nano-TiO₂ composites prepared by as-assembly process and the photocatalytic activities. **Materials Research Bulletin**, v. in press, ago. 2012.
- XING, M. et al. Self-doped Ti³⁺ enhanced TiO₂ nanoparticles with a high-performance photocatalysis. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 236–243, 2013.
- YANG, G. et al. Enhanced visible-light activity of F-N co-doped TiO₂ nanocrystals via nonmetal impurity, Ti³⁺ ions and oxygen vacancies. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 135–142, 2013.
- YAO, J.; WANG, D. Synthesis of porous TiO₂ monolith by organic membrane template. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 165, p. 283–286, 2007.

YOO, D. H., HAN, S. K., LEE, M. J., KANG, J. W. Spin trapping EPR method for simultaneous monitoring of hydroxyl radicals and hydrogen atoms in γ -irradiation process. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 11, n. 2, p. 215–221, 2005.

YOSHIHIRO, H.; TOSHIO, K.; Preparation of rod-shaped BaTiO_3 powder. **Journal of Materials Research**, v. 21, p. 757–762, 1986.

ZAN, L. et al. Photocatalysis effect of nanometer TiO_2 and TiO_2 -coated ceramic plate on Hepatitis B virus. **Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology**, v. 86, n. 2, p. 165–9, 1 fev. 2007.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.

ZHANG, J. et al. Photocatalytic behavior of cellulose-based paper with TiO_2 loaded on carbon fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 175–182, set. 2013.

ZHANG, L. Development of TiO_2 photocatalyst reaction for water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 105–110, abr. 2003.

ZHAO, X. et al. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12-13, p. 1424–1430, fev. 2008.

ZUO, C. et al. Manufacture of biomorphic Al_2O_3 ceramics using filter paper as template. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 455–459, dez. 2011.

ZYUOD, A. et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO_2 -sensitizer in methyl orange photo-degradation. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 6, p. 1268–1275, jun. 2011.



Synthesis of biomorphic paper-derived anatase



Siara Silvestri^a, Bruno Szpoganicz^a, Dachamir Hotza^{b,*}, João A. Labrincha^c

^aLaboratory of Chemical Equilibrium (LABEQ), Department of Chemistry (QMC), Federal University of Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, Brazil

^bLaboratory of Ceramic and Composite Materials (CERMAI), Department of Chemical Engineering (EQA), Federal University of Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, Brazil

^cDepartment of Materials and Ceramics Engineering (DEMAC), University of Aveiro (UA), 3810-293 Aveiro, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2014

Accepted 22 November 2014

Available online 29 November 2014

Keywords:

Titanium dioxide

Anatase;

Biomorphism;

Biotemplate

ABSTRACT

Biomorphic anatase-based plates were obtained using paper as template for fixing TiO₂. Ceramics with a microstructure similar to paper were produced by infiltration in TiCl₄ and hydrolysis in NH₄OH at temperatures between –25 and 25 °C, followed by air drying and calcination up to 1000 °C. After thermal treatment, the samples were characterized by XRD, TG/DTA, BET, SEM and EDX. Plates manufactured by infiltration in TiCl₄ and hydrolysis in NH₄OH at 0 °C presented anatase as major phase, whose amount decreases with increasing calcination temperature. The results showed that by decreasing the infiltration and hydrolysis temperature, the surface area decreased, crystallite size increased and the anatase-to-rutile transformation was inhibited.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium oxide exhibits three polymorphs: anatase, rutile and brookite [1]. Anatase shows the highest photocatalytic capability, acting in the degradation of water and air pollutants, under natural or artificial irradiation [2,3]. This phase is normally obtained at calcination temperatures under 600 °C. At higher temperatures, the anatase-to-rutile transformation (ART) takes place [4–7], which diminishes the photocatalytic action.

The content of anatase depends on the synthesis route, as well as on the purity of the raw materials used and on the grain size of the powder [5]. The key factor affecting the stability of anatase is crystallite size. Higher temperatures and longer heat treatment times promote crystallite growth [5,8]. Anatase crystallites with an initial size between 10 and 30 nm [5,6] tend to transform into rutile after growing up to a size at which the surface energy is no longer sufficient to compensate the overall energy decrease associated to the massive rutile grains. The manipulation of synthesis temperature [9,10], as well as the addition of dopants [11–16] can inhibit or promote the ART in the range of 400–1200 °C.

Organic materials such as wood and natural cellulose fibers have a three-dimensional structure that can be infiltrated with liquid and used as biotemplates for conversion to monolithic ceramics [17–21] and composites [11,22,23]. Synthesis methods that use biological structures as templates were investigated to produce TiO₂. Huang et al. [18] synthesized anatase fibers at 450 °C from filter paper that was pyrolysed and infiltrated with titanium

butoxide. TiO₂ biomorphs were produced from natural fibers [1,19,20,24,25], or wood [17,21,23,26] by infiltration with TiCl₄ [1,24,25] or titanium isopropoxide [17,19–21,23,26]. The biomorphs manufactured using natural fibers or wood showed anatase as the major phase when calcined at 400 [1,19] and 600 °C [1,24], while rutile became the dominant phase at or above 800 °C [1,17,19–21,23,25,26]. Ghanem et al. [1] manufactured porous biomorphic anatase bodies from cellulose fibers that were pyrolysed and infiltrated with TiCl₄; the samples were obtained by oxidation of TiC at 400, 600 and 800 °C. Rodríguez and coworkers [24] reported the production of nanosized anatase particles supported on cellulose fibers by chemical vapor deposition with TiCl₄ and calcination at 500 °C. Porous anatase ceramic bodies showing wood-like microstructure, similar to silicified wood, were prepared by Ota et al. [17] through infiltration with titanium isopropoxide and calcination at 800 °C.

In this work, paper was used as template to generate biomorphic anatase plates, as a green and innovative alternative for fixation of TiO₂. Samples were produced by infiltration with TiCl₄ and hydrolysis in NH₄OH at temperatures ranging from –25 to 25 °C, in order to reduce the amount of heat released in the reaction and as an attempt to produce smaller particles. Samples were then dried in air and calcined up to 1000 °C. The influence of infiltration/hydrolysis and calcination temperatures on ART and on the microstructure of samples is discussed.

2. Experimental

Rectangles of 20 × 30 × 1.4 mm of 850 g/m² paper (Arches TF Canson, France) were used as templates. The samples were

* Corresponding author. Tel.: +55 48 3721 9448; fax: +55 48 3721 9687.
E-mail address: d.hotza@ufsc.br (D. Hotza).

Anexo II

Quadro A1: Tamanho de cristalito (TC - nm) e conteúdo de anatase e rutilo (%) para amostras DI (-25 °C), IB (0 °C) e RT (25 °C) em diferentes temperaturas de calcinação. A = anatase; R = rutilo.

TiCl ₄	300 °C				400 °C				600 °C				800 °C			
	TC		%		TC		%		TC		%		TC		%	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
DI	6,12	-	100	-	8,41	-	100	-	11,06	-	100	-	18,17	25,55	88,9	11,1
IB	7,82	-	100	-	9,88	-	100	-	12,56	-	100	-	19,20	28,39	77,9	22,1
RT	8,33	-	100	-	10,6	-	100	-	12,88	-	100	-	22,12	29,20	87,9	12,1

	850 °C				900 °C				1000 °C			
	TC		%		TC		%		TC		%	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
DI	23,13	40,76	30,2	69,8	25,44	44,44	28,9	71,1	35,09	48,68	3,8	96,2
IB	24,82	40,88	19,8	80,2	29,08	44,44	12,2	87,8	-	53,79	-	100
RT	26,09	42,59	10,7	89,3	31,83	44,45	9,3	90,7	42,38	48,67	0,6	99,4

Quadro A2: Área superficial específica (S_{BET}), densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das matrizes orgânicas preparadas a partir de $TiCl_4$ a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (DI); $0\text{ }^\circ\text{C}$ (IB) e $25\text{ }^\circ\text{C}$ (RT) em função da temperatura de calcinação. A= anatase; R= rutilo.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Densidade ($g.cm^{-3}$)		Vol. Cel. unit. (Å^3)		Parâmetros de rede (Å)			
		A	R	A	R	Anatase		Rutilo	
						a = b	c	a = b	c
DI 300°C	-	3,8238	-	138,8	-	3,8170	9,5252	-	-
DI 400°C	50,44	3,4980	-	151,7	-	3,8192	10,400	-	-
DI 600°C	39,37	3,9157	-	135,5	-	3,7825	9,4723	-	-
DI 700°C	30,69	3,9036	4,2579	135,9	62,3	3,7823	9,5029	4,5911	2,9564
DI 800°C	15,14	3,9039	4,2348	135,9	62,7	3,7811	9,508	4,5917	2,9718
DI 850°C	13,52	3,8983	4,2528	136,1	62,4	3,7817	9,5187	4,5921	2,9587
DI 900°C	8,41	3,8948	4,2533	136,2	62,4	3,7814	9,5285	4,5918	2,9586
DI 1000°C	4,10	3,8594	4,2556	137,5	62,3	3,7755	9,6459	4,5907	2,9585
IB 300°C	-	3,8354	-	138,4	-	3,8107	9,5279	-	-
IB 400°C	52,02	3,4669	-	153,1	-	3,8146	10,519	-	-
IB 600°C	51,57	3,9053	-	135,9	-	3,7847	9,4863	-	-
IB 700°C	22,42	3,9029	4,2565	136	62,3	3,7832	9,4996	4,5911	2,9573
IB 800°C	13,06	3,8974	4,259	136,2	62,3	3,7838	9,5098	4,5845	2,9641
IB 850°C	11,22	3,8984	4,2545	136,1	62,4	3,7817	9,5183	4,5916	2,9580
IB 900°C	6,17	3,8941	4,2527	136,3	62,4	3,7824	9,5251	4,5921	2,9586
IB 1000°C	3,31	-	4,2526	-	62,4	-	-	4,5917	2,9592
RT 300°C	-	3,9735	-	133,6	-	3,7597	9,4479	-	-
RT 400°C	44,93	3,8952	-	136,2	-	3,7919	9,4746	-	-
RT 600°C	24,89	3,9122	-	135,6	-	3,7833	9,4769	-	-
RT 700°C	22,27	3,9169	4,2631	135,5	62,2	3,7792	9,4858	4,5887	2,9559
RT 800°C	8,73	3,9033	4,3	136	61,7	3,7840	9,4950	4,6414	2,8643
RT 850°C	7,48	3,9063	4,2614	135,8	62,3	3,779	9,5077	4,5896	2,9559
RT 900°C	6,97	3,8924	4,2527	136,3	62,4	3,7840	9,5211	4,5920	2,9588
RT 1000°C	3,63	3,8984	4,2515	136,3	62,4	3,7841	9,5221	4,5924	2,9592

Anexo III

Quadro A3: Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica (S_{BET}) e conteúdo das fases para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas de 700 a 1000 °C.

<u>TTiP</u>	<u>Conteúdo (%)</u>		<u>S_{BET}</u> <i>($m^2.g^{-1}$)</i>	<u>Tamanho de cristalito (nm)</u>	
	<u>Anatase</u>	<u>Rutilo</u>		<u>Anatase</u>	<u>Rutilo</u>
700 °C	100	0	11,015	19,38	0
800°C	92,4	7,6	8,912	19,61	38,85
850°C	48,1	51,9	6,403	29,08	38,94
900°C	6,7	93,3	4,189	38,77	43,04
1000°C	0	100	2,833	0	45,43

Quadro A4: Dados de densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede das placas preparadas a partir de TTiP em função da temperatura de calcinação.

<u>TTiP</u>	<u>Densidade ($g.cm^{-3}$)</u>		<u>Vol. Cel.unit. (Å^3)</u>		<u>Parâmetros da cel. unit. (Å)</u>			
	<u>Anatase</u>	<u>Rutilo</u>	<u>Anatase</u>	<u>Rutilo</u>	<u>Anatase</u>		<u>Rutilo</u>	
					<u>$a = b$</u>	<u>c</u>	<u>$a = b$</u>	<u>c</u>
700°C	3,9050	0	135,9	0	3,7844	9,4886	0	0
800°C	3,9033	4,3	136	61,7	3,7840	9,4950	4,6414	2,8643
850°C	3,9063	4,2614	135,8	62,3	3,7790	9,5077	4,5896	2,9559
900°C	3,8924	4,2527	136,3	62,4	3,7840	9,5211	4,5920	2,9588
1000°C	0	4,2515	0	62,4	0	0	4,5924	2,9592

Anexo IV

Quadro A5: Densidade, volume da cela unitária e parâmetros de rede para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de La³⁺, Ba²⁺ ou Zr⁴⁺ em diferentes temperaturas de calcinação.

Temp. (°C)	TTiP dopado	Densidade (g cm ⁻³)		Vol. Cel. unit. (Å ³)		Parâmetros de rede (Å)			
		Anatase	Rutilo	Anatase	Rutilo	Anatase		Rutilo	
						a = b	c	a = b	c
800	La 1%	3,9082	4,2637	135,8	62,2	3,7813	9,4962	4,5880	2,9564
900	La 1%	3,9038	4,2581	135,9	62,3	3,7796	9,5156	4,5901	2,9575
1000	La 1%	-	4,2527	-	62,4	-	-	4,5918	2,9591
800	La 5%	3,9024	4,2409	136	62,6	3,7826	9,5041	4,5939	2,9645
900	La 5%	3,8906	4,2456	136,4	62,5	3,7846	9,5227	4,5946	2,9604
1000	La 5%	-	4,2538	-	62,4	-	-	4,5915	2,9587
800	Ba 1%	3,8948	3,8184	136,2	69,5	3,786	9,5054	4,1650	4,0057
900	Ba 1%	3,9097	4,2626	135,7	62,2	3,7791	9,5035	4,5888	2,9561
1000	Ba 1%	3,914	4,2538	135,6	62,4	3,7796	9,4908	4,5917	2,9585
800	Ba 5%	3,8957	4,2448	136,2	62,5	3,7858	9,5043	4,5873	2,9704
900	Ba 5%	3,9028	4,2559	136	62,3	3,7822	9,5052	4,5905	2,9585
1000	Ba 5%	3,8902	4,2515	136,4	62,4	3,7796	9,5490	4,5925	2,9590
800	Zr 1%	3,9024	4,2529	136	62,4	3,7826	9,5038	4,5922	2,9584
900	Zr 1%	3,8827	4,249	136,7	62,4	3,7896	9,5168	4,5928	2,9604
1000	Zr 1%	-	4,2437	-	62,5	-	-	4,5945	2,9619
800	Zr 5%	3,8785	3,7936	136,8	69,9	3,7879	9,5359	4,1608	4,0399
900	Zr 5%	3,8684	3,5781	137,2	74,2	3,7889	9,5552	4,0791	4,4567
1000	Zr 5%	-	3,7605	-	70,6	-	-	4,1394	4,1178

Quadro A6: Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica (S_{BET}) e conteúdo para amostras de TTiP dopadas com 1 e 5 % de La^{3+} , Ba^{2+} ou Zr^{4+} em diferentes temperaturas de calcinação.

Temp. (°C)	TTiP dopado	Conteúdo (%)		S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho de cristalito (nm)	
		Anatase	Rutilo		Anatase	Rutilo
800	La 1%	81,0	19,0	5,907	19,96	23,24
900	La 1%	6,7	93,3	4,015	29,94	42,6
1000	La 1%	0	100	2,221	0	46,48
800	La 5%	59,7	18,6	6,007	18,51	27,39
900	La 5%	8,7	84,6	4,245	24,83	36,52
1000	La 5%	0	100	3,703	0	37,86
800	Ba 1%	80,7	11,9	7,026	18,51	26,9
900	Ba 1%	21,3	56,4	2,902	22,12	44,44
1000	Ba 1%	1,9	86,7	2,062	31,81	48,69
800	Ba 5%	72,8	10,3	4,702	20,36	25,94
900	Ba 5%	32,9	64,9	3,106	23,08	34,18
1000	Ba 5%	2,3	86,3	2,841	33,93	42,59
800	Zr 1%	71,1	28,9	7,28	17,86	31,8
900	Zr 1%	32,7	50,1	4,897	19,2	42,61
1000	Zr 1%	0	100	3,666	0	44,47
800	Zr 5%	81,6	18,4	16,116	19,57	25,55
900	Zr 5%	7,6	92,4	7,193	22,62	40,89
1000	Zr 5%	0	100	4,356	0	44,44

Anexo V

Figura A1: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TiCl_4 e calcinadas em 600, 800 e 900 °C.

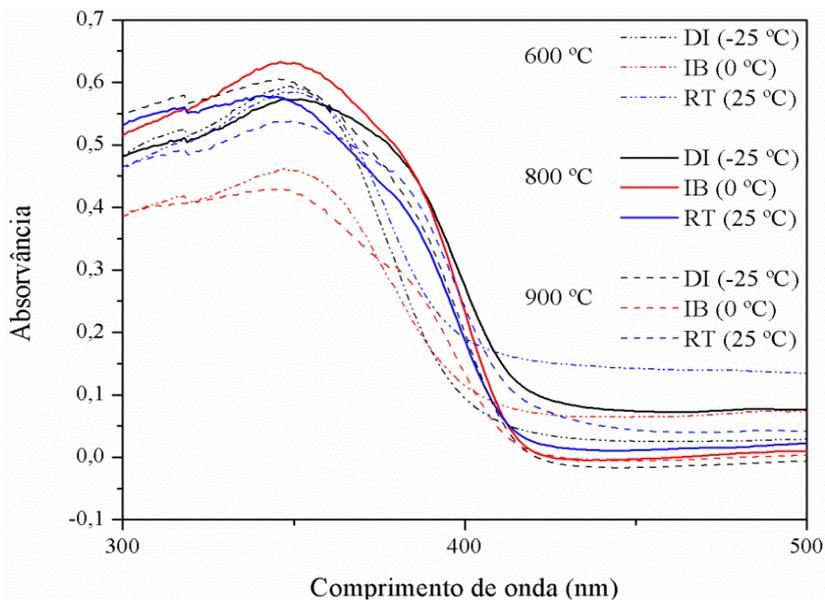


Figura A2: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP e calcinadas entre 600 e 1000 °C e pó comercial P25.

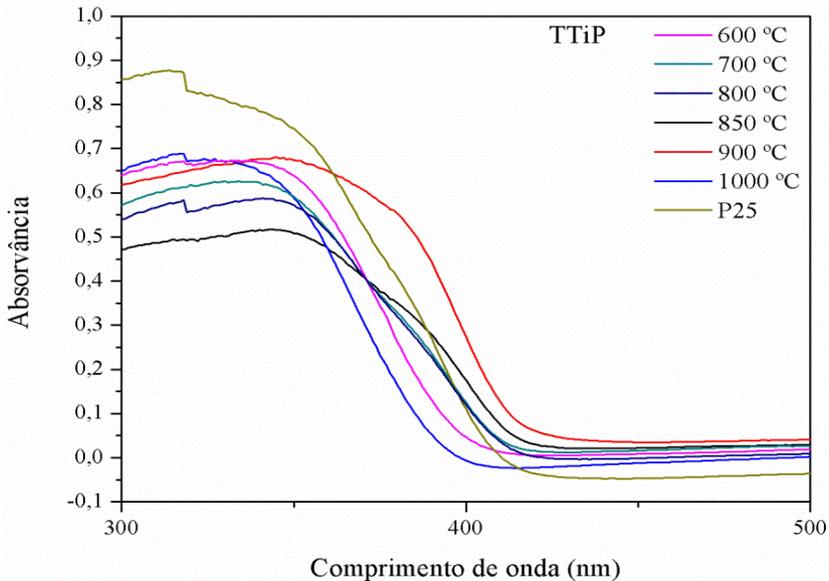


Figura A3: Espectros de UV-Vis usados para os cálculos de *bandgap* para as placas preparadas a partir de TTiP dopadas e calcinadas a 800 °C.

