



Universidade do Porto

**FEUP** Faculdade de  
Engenharia

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

# Investigação de $TiO_2$ aplicado em superfícies cerâmicas para exterior - efeito “self-cleaning”

**Maria João Monteiro Matos**

Dissertação submetida para obtenção do grau de  
**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE GESTÃO**

---

**Presidente do Júri:** António Manuel Antunes Fiúza

(Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

---

**Orientador académico:** Adélio Miguel Magalhães Mendes

(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

---

**Orientador na empresa:** Teresa Oliveira

(Doutora da empresa WeDoTech - Companhia de ideias e tecnologias, Lda)

*Porto, Julho de 2012*

---

## **MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2011/2012**

*Editado por*

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio electrónico: feup@fe.up.pt

Endereço electrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2011/2012 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

---

Para o meu querido avô,

Marcelino Monteiro

---



## Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Maria João Monteiro Matos

(Maria João Monteiro Matos)

---

## Agradecimentos

Sendo este trabalho mais uma das muitas etapas importantes do meu percurso académico e também pessoal, não posso deixar de agradecer a todos aqueles que contribuíram para a concretização do mesmo.

Ao Professor Doutor Adélio Mendes pelo interesse no tema, estímulo e apoio, pela orientação científica e conhecimentos que me transmitiu ao longo da realização deste trabalho, pelos recursos e equipamentos que me disponibilizou e também pelo voto de confiança depositado em mim.

Ao Doutor Yoann Leydet, pela disponibilidade, apoio, atitude assertiva, transmissão de conhecimentos e mútua interação.

A todos os profissionais da empresa WeDoTech, sobretudo à Dra. Teresa Oliveira, Dr. Ruben Jorge e Dra. Inês Baptista, que me receberam com muita simpatia, que se mostraram sempre interessados pelo tema deste trabalho e que, além disso, me deram a oportunidade de visitar uma indústria cerâmica. Destaco o apoio, disponibilidade e motivação transmitida no início e no decorrer do trabalho pela Dra. Teresa Oliveira, de quem me mantive mais próxima.

A todos os investigadores presentes no laboratório F104 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP, nomeadamente, à Eng.<sup>a</sup> Joana Ângelo, Eng.<sup>a</sup> Diana Dias, Eng.<sup>o</sup> Pedro Magalhães e Eng.<sup>o</sup> Diogo Nunes, sempre disponíveis a ajudar e a apoiar-me.

A todos os profissionais presentes nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química que me receberam sempre com muita simpatia e cederam material laboratorial, sobretudo à Eng.<sup>a</sup> Vera Sousa, cujo apoio foi essencial na transição de ambiente empresarial para laboratorial.

Ao Lino Marques, por todas as palavras positivas, de apoio e incentivo que me transmitiu ao longo da realização deste trabalho.

À minha mãe, por me apoiar incondicionalmente ao longo do curso e também pelos valores de respeito, humildade no ato de aprendizagem, espírito de curiosidade, persistência e honestidade que me transmitiu ao longo da vida e me fizeram o que sou hoje, e ao meu irmão, que esteve sempre presente em todas as etapas da minha vida.

---

## Resumo

Este trabalho consistiu na análise da atividade fotocatalítica de peças cerâmicas vidradas nas quais foi aplicado TiO<sub>2</sub> fotocatalítico. A fotoatividade foi avaliada através da degradação de azul de metileno e de óleo sob radiação UV. Contudo, os cerâmicos não revelaram fotoatividade, o que poderá dever-se ao facto do TiO<sub>2</sub> apresentar-se não ativo após a cozedura das peças a 900 °C. A partir desse momento, foram analisados quatro fotocatalisadores e a sua atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno após tratamento térmico a 450 °C e/ou 900 °C, quando submetidos a radiação na região do UV e do visível. Foi também avaliado o efeito da irradiação UV nesses fotocatalisadores. Para além disso, foi testada a aplicação de frita de vidro de muito baixo ponto de fusão e P25 sob peças de vidro e realizou-se a avaliação da sua fotoatividade.

Em relação à fotoatividade das amostras expostas a radiação UV, o TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas revelou uma atividade fotocatalítica elevada na ausência de calcinação e quando calcinado a 450 °C. O vlp 7000 calcinado a 450 °C apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, uma vez que as nanopartículas de carbono são eliminadas durante o tratamento térmico, o que poderá contribuir para aumentar a degradação de azul de metileno. Contudo, na ausência de calcinação, o vlp 7000 apresenta reduzido desempenho fotocatalítico, devido à presença das nanopartículas de carbono, que provavelmente contribuem para aumentar a taxa de recombinação do par elétron/lacuna. Constatou-se ainda que as amostras de vlp 7000 e P25 calcinadas a 900 °C apresentam reduzida fotodegradação de azul de metileno. O tratamento térmico do TiO<sub>2</sub>-grafeno a 450 °C provocou a eliminação do grafeno, o que poderá ter causado a diminuição da atividade fotocatalítica. Pelo contrário, na ausência de calcinação, este fotocatalisador apresenta elevado desempenho fotocatalítico. A irradiação UV contribui para aumentar o hiato energético do vlp 7000 e do TiO<sub>2</sub>-grafeno, o que causa a perda de absorção no visível. No entanto, a mudança espectral observada para o TiO<sub>2</sub>-grafeno é pouco significativa em comparação com a obtida para o vlp 7000. Relativamente à fotoatividade do foto-TiO<sub>2</sub> quando sujeito a radiação visível, conclui-se que o tratamento térmico do vlp 7000 a 450 °C provoca uma redução drástica da atividade fotocatalítica. Na ausência de calcinação, o vlp 7000 apresenta maior desempenho fotocatalítico. A calcinação do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-grafeno a 450 °C provoca uma redução na fotoatividade, o que não acontece com o material irradiado, que revela fotoatividade mais elevada. Quanto à aplicação de P25 e frita de vidro sob suporte de vidro apurou-se que a amostra composta por 5 % de P25 e 95 % de frita de vidro aderiu ao vidro, quando submetida a tratamento térmico de 550 °C durante 2 horas. Contudo, esta não revelou atividade fotocatalítica após irradiação UV (30 W·m<sup>-2</sup>).

---

**Palavras Chave (Tema):** Fotocatálise Heterogénea, Dióxido de titânio, Atividade fotocatalítica, Degradação de azul de metileno.

---

## Abstract

This work consisted in the analysis of photocatalytic activity of ceramic pieces in which was applied TiO<sub>2</sub> photocatalytic. The photo activity was evaluated through the degradation of methylene blue and oil under UV radiation. However, ceramic did not show photo activity, which may be due to the fact that the TiO<sub>2</sub> is not active after cooking the pieces at 900°C. From that moment, four photocatalysts and their photocatalytic activity in degradation of methylene blue after heat treatment at 450 °C and/or 900 °C were analyzed when subjected to radiation in the UV and visible regions. The effect of UV irradiation in these photocatalysts was also evaluated. In addition, it was tested the use of glass powder with very low melting point and P25 in glass pieces and the photo activity evaluation was made.

In relation to the photo activity under UV irradiation, TiO<sub>2</sub> applied on ceramic revealed a high photocatalytic activity in the absence of calcination and when calcinated at 450 °C. The vlp 7000 calcined at 450 °C showed the best photocatalytic performance since the carbon nanoparticles are eliminated during the heat treatment, which may contribute to increase the degradation of methylene blue. However, in the absence of calcination, the vlp 7000 presents a reduced photocatalytic performance due to the presence of carbon nanoparticles, which probably contribute to increase the recombination rate of electron/hole pairs. It has been noticed that vlp 7000 and P25 samples calcinated at 900 °C present reduced photodegradation of methylene blue. The heat treatment of TiO<sub>2</sub>-graphene at 450 °C led to the elimination of graphene, which may have caused the decrease of photocatalytic activity. On the contrary, in the absence of calcination, this photocatalyst shows high photocatalytic performance. The UV irradiation contributes to increase the energy gap of vlp 7000 and TiO<sub>2</sub> doped graphene, which causes the loss of absorption in the visible. However, the spectral shift observed in the TiO<sub>2</sub>-graphene is not significant compared with that obtained for the vlp 7000. For the photo activity under visible light, it is concluded that heat treatment of the vlp 7000 at 450 °C causes a drastic reduction of photocatalytic activity. In the absence of calcination, the vlp 7000 has a higher photocatalytic performance. The calcination of TiO<sub>2</sub> photocatalyst graphene at 450 °C causes a reduction in the photo activity of this composite material, which does not happen with the irradiated composite that reveals higher photo activity. In relation to the application of P25 and glass powder in glass support, it was found that the sample consisting of 5% of P25 and 95% of glass powder adhered to the glass, when subjected to heat treatment of 550 °C after 2 hours. However, this did not reveal photocatalytic activity under UV irradiation (30 W·m<sup>-2</sup>).

**Keywords (Topic):** Heterogeneous Photocatalysis, Titanium dioxide, Photocatalytic activity, Degradation of methylene blue.

---

# Índice

|   |          |
|---|----------|
| Índice.....   | i        |
| Notação e glossário.....  | vii      |
| <b>1 Introdução.....</b>  | <b>1</b> |
| 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto.....                              | 1        |
| 1.2 Contributos do trabalho.....  | 1        |
| 1.3 Organização da Tese.....  | 2        |
| <b>2 Estado da Arte.....</b>  | <b>3</b> |
| 2.1 Fotocatálise Heterogénea.....   | 3        |
| 2.2 Catalisadores de reações fotocatalíticas.....                             | 5        |
| 2.3 Dióxido de titânio, TiO <sub>2</sub> .....                                | 6        |
| 2.3.1 Limitações do processo fotocatalítico.....                              | 6        |
| 2.3.2 Fatores que afetam o processo fotocatalítico.....                       | 7        |
| <i>Parâmetros operacionais</i> .....  | 7        |
| pH do meio.....   | 7        |
| Concentração de substrato.....  | 7        |
| Intensidade de luz.....   | 7        |
| Carga de catalisador.....   | 8        |
| Temperatura.....  | 8        |
| Pressão de oxigénio.....  | 8        |
| <i>Propriedades estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub></i> .....       | 9        |
| Estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> .....                                | 9        |
| Área superficial.....   | 9        |
| Dimensão das partículas.....  | 9        |
| 2.3.3 Métodos que permitem aumentar a fotoatividade do TiO <sub>2</sub> ..... | 9        |
| <i>Dopagem de TiO<sub>2</sub> com elementos não metálicos</i> .....           | 10       |
| <i>Compósito TiO<sub>2</sub>-grafeno</i> .....                                | 10       |
| 2.3.4 Aplicações fotocatalíticas do TiO <sub>2</sub> .....                    | 11       |

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>3</b> | <b>Descrição Técnica e Discussão de Resultados</b>                           | <b>13</b> |
| 3.1      | Parte Industrial   | 13        |
| 3.1.1    | Método de deposição de TiO <sub>2</sub> em peças cerâmicas                   | 13        |
| 3.1.2    | Resultados obtidos   | 15        |
| 3.1.3    | Discussão de Resultados  | 19        |
| 3.2      | Parte Laboratorial   | 20        |
| 3.2.1    | Objetivos da atividade experimental  | 20        |
| 3.2.2    | Caracterização dos tipos de TiO <sub>2</sub> usados no estudo                | 20        |
| 3.2.3    | Técnicas de caracterização de TiO <sub>2</sub> no UV/Vis                     | 21        |
| 3.2.4    | Espectros dos diferentes catalisadores                                       | 22        |
| 3.2.5    | Avaliação da fotoatividade   | 23        |
|          | <i>Atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador na região do UV</i>      | <i>26</i> |
|          | <u>Efeito da temperatura de calcinação</u>                                   | <u>27</u> |
|          | <u>Efeito da fotoirradiação UV nos catalisadores</u>                         | <u>31</u> |
|          | <i>Atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador na região do visível</i> | <i>35</i> |
| 3.2.6    | Aplicação de frita de vidro e P25 sob suporte de vidro                       | 38        |
| <b>4</b> | <b>Conclusões</b>  | <b>45</b> |
| <b>5</b> | <b>Avaliação do trabalho realizado</b>                                       | <b>47</b> |
| 5.1      | Objetivos realizados   | 47        |
| 5.2      | Limitações e Trabalho Futuro   | 47        |
| 5.3      | Apreciação final   | 47        |
|          | <b>Referências</b>   | <b>49</b> |

# Índice de Figuras

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figura 1 - Partícula do semicondutor (TiO<sub>2</sub>). A: espécie aceitadora de elétrons; A': espécie reduzida; D: espécie dadora de elétrons; D': espécie oxidada.....</i>             | <i>3</i>  |
| <i>Figura 2 - Posições de banda (topo da banda de valência e base da banda de condução) de diversos semicondutores em conjunto com alguns potenciais redox seleccionados.....</i>           | <i>6</i>  |
| <i>Figura 3 - Espectro solar.....</i>   | <i>6</i>  |
| <i>Figura 4 - Comportamento das cargas na interface do grafeno e do TiO<sub>2</sub>.....</i>  | <i>11</i> |
| <i>Figura 5 - Resultados obtidos nas amostras da peça branca 1, ensaio A antes e após 6h25min de radiação UV e no escuro.....</i>   | <i>19</i> |
| <i>Figura 6 - Resultados obtidos nas amostras da peça branca 2, ensaio D antes e após 4h de radiação UV e no escuro.....</i>  | <i>19</i> |
| <i>Figura 7 - Espectroscopia de refletância difusa das amostras de Kronos 1001, Kronos 7050, P25, TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas, Vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno.....</i> | <i>22</i> |
| <i>Figura 8 - Estrutura química da molécula do corante azul de metileno.....</i>  | <i>23</i> |
| <i>Figura 9 - Espectroscopia de absorção de azul de metileno.....</i>   | <i>24</i> |
| <i>Figura 10 - Espectro da lâmpada de UV (Vilbert Lourmat - BLB 365 nm, 2 Lâmpadas x 6W).....</i>   | <i>25</i> |
| <i>Figura 11 - Espectro da lâmpada fluorescente Philips Master TL-Mini Super 80 6W/840.....</i>   | <i>26</i> |
| <i>Figura 12 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno em suspensão sob ação de radiação na região do UV.....</i>  | <i>26</i> |
| <i>Figura 13 - Fotodegradação de azul de metileno pelos vários tipos de TiO<sub>2</sub> não clacinados em suspensão sob radiação UV.....</i>  | <i>27</i> |
| <i>Figura 14 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos não calcinado e calcinado a 450 °C e 900 °C sob radiação UV.....</i>                               | <i>28</i> |
| <i>Figura 15 - Degradação de azul de metileno por P25 não calcinado e calcinado a 900 °C sob radiação UV.....</i>   | <i>29</i> |
| <i>Figura 16 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 não calcinado e calcinado a 450 °C e 900 °C sob radiação UV.....</i>   | <i>29</i> |
| <i>Figura 17 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado e calcinado a 450 °C sob radiação UV.....</i>   | <i>30</i> |

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 18 - Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) do vlp 7000 não calcinado irradiado (a) e correspondente hiato energético (b)</i> .....                                   | 32 |
| <i>Figura 19 - Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) do TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado irradiado (a) e correspondente refletância ao longo do tempo (b)</i> .....       | 33 |
| <i>Figura 20 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinados, calcinados a 450 °C e irradiados sob radiação UV</i> .....                                | 34 |
| <i>Figura 21 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 em suspensão sob ação de radiação na região do visível</i> .....  | 35 |
| <i>Figura 22 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 não calcinado, calcinado a 450 °C e irradiado sob radiação visível</i> .....  | 36 |
| <i>Figura 23 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado, calcinado a 450 °C e irradiado sob radiação visível</i> .....   | 37 |
| <i>Figura 24 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 60 minutos usando o secador</i> .....   | 39 |
| <i>Figura 25 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 45 minutos usando o secador</i> .....   | 39 |
| <i>Figura 26 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 30 minutos usando o secador</i> .....   | 39 |
| <i>Figura 27 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 15 minutos usando o secador</i> .....   | 39 |
| <i>Figura 28 - Tratamento térmico a 400 °C durante 3 horas usando o secador</i> .....  | 40 |
| <i>Figura 29 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 2 horas usando o secador</i> .....  | 40 |
| <i>Figura 30 - Amostra de vidro ativado com frita de vidro após calcinação a 450 °C durante 2 horas</i> .....  | 41 |
| <i>Figura 31 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros antes de calcinação a 450 °C durante 30 min: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %</i> .....  | 42 |
| <i>Figura 32 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros após calcinação a 450 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %</i> .....     | 42 |
| <i>Figura 33 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros antes de calcinação a 550 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %</i> ..... | 43 |

*Figura 34 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros após calcinação a 550 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %.....43*

*Figura 35 - Valores de absorvância a 664 nm obtidos para a peça composta por 5 % P25 e 95 % de frita de vidro após radiação UV com intensidade de 30 W·m<sup>-2</sup> .....44*

# Índice de Tabelas

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Tabela 1 - Caracterização dos ensaios em termos de composição das suspensões aplicadas.....</i>   | <i>13</i> |
| <i>Tabela 2 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio A.....</i>   | <i>14</i> |
| <i>Tabela 3 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio B.....</i>   | <i>14</i> |
| <i>Tabela 4 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio C.....</i>   | <i>14</i> |
| <i>Tabela 5 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio D.....</i>   | <i>15</i> |
| <i>Tabela 6 - Peças e respetivo ensaio e condições dos testes de degradação, tempo decorrido e alterações observadas no óleo e azul de metileno.....</i>           | <i>16</i> |
| <i>Tabela 7 - Amostras de TiO<sub>2</sub> em estudo, fase cristalográfica e dimensão das partículas.....</i>   | <i>21</i> |
| <i>Tabela 8 - Condições das lâmpadas UV e visível aplicadas em todos os ensaios realizados.....</i>  | <i>25</i> |
| <i>Tabela 9 - Resultados de <math>k_{a0}</math> (min<sup>-1</sup>) e <math>t^{1/2}</math> (min) obtidos para as amostras em estudo após radiação UV.....</i>       | <i>31</i> |
| <i>Tabela 10 - Resultados de <math>k_{a0}</math> (min<sup>-1</sup>) e <math>t^{1/2}</math> (min) obtidos para as amostras em estudo após radiação visível.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabela 11 - Percentagem de P25 e frita de vidro e respetiva massa, em mg, a aplicar no vidro ativado.....</i>   | <i>41</i> |

## Notação e Glossário

|                               |  |                     |
|-------------------------------|--|---------------------|
| TiO <sub>2</sub>              | Dióxido de titânio   |                     |
| Vis                           | Visível  |                     |
| Pt                            | Platina  |                     |
| e <sup>-</sup>                | Elétrão  |                     |
| h <sup>+</sup>                | Lacuna   |                     |
| BV                            | Banda de condução  |                     |
| BC                            | Banda de valência  |                     |
| hν                            | Irradiação   |                     |
| O <sub>2</sub>                | Oxigénio   |                     |
| H <sub>2</sub> O              | Água   |                     |
| HO·                           | Radical hidroxilo  |                     |
| H <sup>+</sup>                | Ião hidrogénio   |                     |
| CO <sub>2</sub>               | Dióxido de carbono   |                     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Peróxido de Hidrogénio   |                     |
| R                             | Refletância  | %                   |
| A                             | Absorção   | u.a.                |
| A <sub>0</sub>                | Absorção inicial   | u.a.                |
| C                             | Concentração   | mol·L <sup>-1</sup> |
| C <sub>0</sub>                | Concentração inicial   | mol·L <sup>-1</sup> |
| t                             | Tempo  | min                 |
| nm                            | Nanómetros   | nm                  |
| k <sub>a</sub>                | Constante cinética   | min <sup>-1</sup>   |
| t <sup>1/2</sup>              | Tempo de meia vida   | min                 |
| NO <sub>x</sub>               | Óxidos de azoto  |                     |
| CO                            | Monóxido de carbono  |                     |
| SO <sub>2</sub>               | Dióxido de enxofre   |                     |
| PM <sub>10</sub>              | Partículas de diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a 10 µm  |                     |
| PM <sub>2,5</sub>             | Partículas de diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a 2,5 µm |                     |
| O <sub>3</sub>                | Ozono  |                     |
| TiCl <sub>4</sub>             | Tetracloroeto de titânio                                       |                     |

### Letras gregas

|   |                     |
|---|---------------------|
| λ | Comprimento de onda |
| Δ | Calor               |

### Lista de Siglas

|       |  |
|-------|--|
| FEUP  | Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto           |
| UV    | Ultravioleta   |
| P25   | Titânio P-25 da Degussa                                    |
| LEPAE | Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia |

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A fotocatalise heterogénea é um processo oxidativo avançado. O fotocatalisador mais usado nestes processos é o dióxido de titânio na forma de anatase. O TiO<sub>2</sub> tem um hiato energético de ca. 3,2 eV a que corresponde a absorção de radiação com um comprimento de onda inferior a 380 nm, a que corresponde 5 % da energia radiante solar. No TiO<sub>2</sub> dá-se a separação de cargas e a sua migração para a superfície onde poderá participar em reações redox. As lacunas originam radicais hidroxilo, altamente oxidantes (potencial de oxidação de 2,8 V) e os eletrões excitados originam o radical superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Estes radicais são intermediários nas reações de degradação de substâncias, principalmente orgânicas.

Desta forma, o TiO<sub>2</sub> tornou-se o semiconductor de excelência para aplicação em diversos substratos, pelo facto de ser uma substância não tóxica, quimicamente inerte na presença de luz, barata, estável, fácil de manusear e de depositar em filmes finos e por ser amplamente utilizado e conhecido na indústria. Nesse sentido, pretendeu-se tirar partido das propriedades fotocatalíticas da anatase nanoparticulada, doravante designada de foto-TiO<sub>2</sub>, para criar superfícies cerâmicas com características auto-limpantes, suscetíveis de ser aplicadas no exterior. Deste modo, o trabalho desenvolvido foi realizado em duas partes, que incluem a vertente empresarial, efetuada na empresa WeDoTech, através da qual foi visitada uma indústria cerâmica, e a vertente laboratorial, realizada na FEUP. Assim, na empresa de cerâmica foram realizados ensaios de aplicação de TiO<sub>2</sub> na superfície de peças cerâmicas através do método de pulverização. Nos laboratórios da FEUP foi testada a atividade fotocatalítica das camadas de TiO<sub>2</sub> depositadas nas peças cerâmicas na degradação de azul de metileno sob radiação UV. Além disso, foi analisado o comportamento de diferentes tipos de TiO<sub>2</sub> em suspensão, e da sua calcinação a 450 °C e/ou 900 °C, na fotodegradação de azul de metileno sob radiação UV (10 W·m<sup>-2</sup>) e visível (50 W·m<sup>-2</sup>). Foi também avaliado o efeito da irradiação UV e a adição de dopantes (nanopartículas de carbono e grafeno) no processo de degradação fotocatalítica do corante. Outros dos objetivos do trabalho incluiu a aplicação de frita de vidro e TiO<sub>2</sub>-P25 sob peças de vidro, e correspondente avaliação da fotoatividade.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho pioneiro demonstra a possibilidade da imobilização do foto-TiO<sub>2</sub> em superfícies vidradas. Estas superfícies, na presença de radiação UV, têm o potencial de desenvolver propriedades de auto-limpeza, fotoinativação de microorganismos e de elevada hidrofobicidade.

### 1.3 Organização da Tese

A presente dissertação divide-se em quatro secções, designadamente, Estado da Arte, Descrição Técnica e Discussão de Resultados, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

O Estado da Arte aborda a importância da fotocatalise heterogénea e apresenta uma abordagem acerca do foto-TiO<sub>2</sub>, para além de apresentar outros catalisadores intervenientes em reações fotocatalíticas. De seguida, apresenta-se o foto-TiO<sub>2</sub> em particular, onde se refere as limitações do processo fotocatalítico, os fatores que afetam esse processo, os métodos que permitem aumentar a sua fotoatividade e as suas aplicações fotocatalíticas.

A Descrição Técnica e Discussão de Resultados divide-se em parte industrial e laboratorial. Desta forma, na parte industrial é descrito o método de deposição de TiO<sub>2</sub> em peças cerâmicas, bem como os resultados obtidos e respetiva discussão de resultados. Na parte laboratorial, são apresentados os objetivos, realiza-se a caracterização dos tipos de TiO<sub>2</sub> usados no estudo, são exibidas as técnicas de caracterização utilizadas no UV/Visível, representam-se os espetros dos diferentes catalisadores. Nesta secção é ainda apresentada a avaliação da fotoatividade e, nesse sentido, analisa-se a atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador na região do UV e do visível e os efeitos da temperatura de calcinação e da irradiação UV no desempenho fotocatalítico. Por fim, apresenta-se o método seguido para aplicação de frita de vidro e P25 sob suporte de vidro.

No capítulo das conclusões são apresentados os resultados do trabalho elaborado, de acordo com os objetivos estabelecidos.

Por fim, na secção de avaliação do trabalho realizado avalia-se o grau de realização dos objetivos propostos, assim como as limitações encontradas no decorrer do projeto e sugestões de trabalhos futuros.

## 2 Estado da Arte

### 2.1 Fotocatálise Heterogénea

Em 1972, Fujishima e Honda reportaram a decomposição fotossensibilizada da água em hidrogénio e oxigénio ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) utilizando uma célula eletroquímica composta por um elétrodo Pt e um elétrodo do semiconductor TiO<sub>2</sub>. Este trabalho pioneiro demonstra a importância da fotocatálise heterogénea, em particular dos semicondutores para converter energia luminosa em energia química útil [1]. O vasto conhecimento adquirido durante o desenvolvimento fotoeletroquímico de semicondutores durante as décadas de 70 e 80 ajudou bastante no desenvolvimento da fotocatálise [2]. Assim, a introdução das propriedades de oxidação e dos semicondutores potencia a sua aplicação na proteção do ambiente. Nos últimos anos, a fotocatálise tornou-se cada vez mais atrativa para a indústria, especialmente devido ao desenvolvimento de tecnologias de purificação da água e ar. Em comparação com os processos de oxidação avançada tradicionais, a fotocatálise heterogénea é uma tecnologia que apresenta vantagens, tais como facilidade de instalação e operação a temperatura ambiente, não necessita de processos posteriores, baixo consumo de energia e, consequentemente, reduzido custo [3].

Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a diferença energética existente entre elas denominada por hiato energético (*bandgap*). Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é ilustrada na Figura 1 [3].

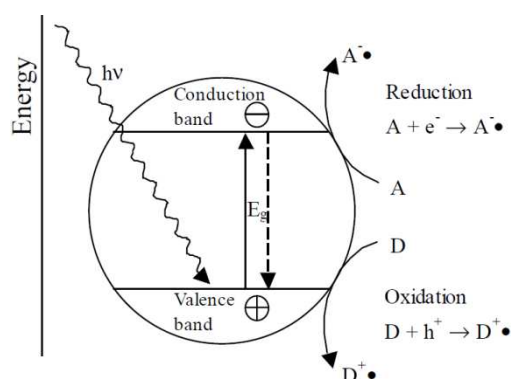
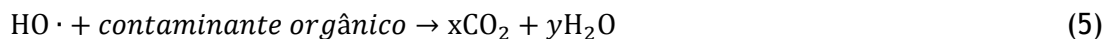


Figura 1 - Partícula do semiconductor (TiO<sub>2</sub>). A: espécie aceitadora de eletrões; A<sup>-</sup>: espécie reduzida; D: espécie dadora de eletrões; D<sup>+</sup>: espécie oxidada [3]

A absorção de fótons de energia igual ou superior ao hiato energético promove um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, gerando na banda de valência uma lacuna positiva ( $h^+$ ). Assim que os fótons são absorvidos geram-se pares  $e^-/h^+$  (eletrões/lacunas)

(equação 1). Este processo é designado por fotocatalise e ocorre com energia de Gibbs negativa, isto é,  $\Delta G < 0$ , o que indica que a reação ocorre de forma espontânea sendo assim termodinamicamente favorável [4].

Depois de formados, os pares  $e^-/h^+$  podem sofrer vários destinos: a) podem sofrer recombinação (que pode ocorrer no centro da partícula do semiconductor ou na sua superfície), dissipando a energia excitada sob a forma de calor (equação 2); b) podem migrar para a superfície, na qual o eletrão,  $e^-$ , reage com o oxigénio presente na atmosfera provocando a génese do anião superóxido, que corresponde a uma espécie muito reativa (equação 3), enquanto que a lacuna foto gerada,  $h^+$ , reage com a molécula de água adsorvida, conduzindo à formação de radicais hidroxilo, fortemente oxidantes (equação 4). A equação 5 representa a degradação e mineralização de contaminantes orgânicos [4]. A reação de foto-oxidação é descrita através da cinética de Langmuir-Hinshelwood, o que indica que os poluentes necessitam de ser adsorvidos antes de ser degradados [5].



Os radicais hidroxilo e superóxidos são normalmente as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica [6]. Apesar disso, outras espécies oxidantes podem ser geradas a partir do anião superóxido, nomeadamente o peróxido de hidrogénio que, sob radiação UV, pode conduzir à formação de radicais hidroxilo, de acordo com as equações 6 a 8 [5].



Por definição, na fotocatalise heterógena os reagentes e o catalisador encontram-se em diferentes fases e a reação ocorre na superfície entre as duas fases. O mecanismo geral da fotocatalise heterogénea envolve o transporte das moléculas reativas dispersas na fase líquida para a superfície da partícula do catalisador e a adsorção dessas moléculas nos sítios ativos, local onde ocorrem reações químicas que envolvem as espécies adsorvidas. Seguidamente, os produtos da reação são desorvidos e transferidos do interior dos poros existentes na superfície da partícula até à fase fluida. Desta forma, para que um sistema fotocatalítico

heterogêneo seja capaz de degradar compostos orgânicos ou inorgânicos necessita dos seguintes componentes: um reagente, um fóton com comprimento de onda adequado, superfície do catalisador (normalmente um semicondutor como o foto-TiO<sub>2</sub>) e um agente com elevado poder oxidante [7]. Assim, a fotocatalise heterogênea é um processo promissor entre os processos oxidativos avançados, que correspondem a novos processos de descontaminação ambiental que têm atraído grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Deste modo, na presença de luz UV, estes baseiam-se na formação de radicais hidroxilo, altamente reativos ( $E^0 = +2,8$  V), que podem reagir de forma não seletiva com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos, promovendo a sua total mineralização em compostos inócuos, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [8].

## 2.2 Catalisadores de reações fotocatalíticas

Os catalisadores fotocatalíticos referem-se a sólidos que promovem reações na presença de luz, sem que se consumam durante esta. Os catalisadores utilizados em reações fotocatalíticas são semicondutores. Para serem usados numa reação, estes últimos devem ser fotoativos, capazes de utilizar luz visível e/ou UV, biologicamente e quimicamente inertes, fotoestáveis e de baixo custo [9, 10]. Deste modo, existem vários semicondutores usados em reações fotocatalíticas, incluindo vários óxidos metálicos, como o TiO<sub>2</sub>, ZnO (óxido de zinco), ZrO<sub>2</sub> (zircónia), CeO<sub>2</sub> (óxido de cirea), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite), WO<sub>3</sub> (óxido de tungsténio), entre outros, e ainda sulfetos, como é o caso do CdS (sulfeto de cádmio), MoS<sub>2</sub> (dissulfeto de molibdénio) e ZnS (sulfeto de zinco). Alguns destes semicondutores não apresentam estabilidade a longo termo em meio aquoso. Por outro lado, os semicondutores como o CdS, CdSe (seleneto de cádmio) e PbS (sulfeto de chumbo) não são suficientemente estáveis em meio aquoso, já que sofrem corrosão fotoanódica, que pode ser parcialmente suprimida através da adição de sulfito e sulfureto na solução de contacto. Além disso, estes materiais são tóxicos. A hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) absorve na região do visível, mas apresenta uma atividade fotocatalítica consideravelmente mais baixa do que o TiO<sub>2</sub> ou o ZnO, o que poderá dever-se à formação de corrosão ou à formação de estados de transferência de carga metal-ligando ou ligando-metal de curta duração. Ainda que o ZnO e o TiO<sub>2</sub> apresentem hiatos energéticos próximos, o óxido de zinco apresenta alguma instabilidade química em soluções aquosas iluminadas, sendo que a formação de Zn(OH)<sub>2</sub> na superfície da partícula conduz à desativação do catalisador. O WO<sub>3</sub> foi também estudado enquanto catalisador, contudo, é menos ativo fotocataliticamente do que o foto-TiO<sub>2</sub> [9]. A Figura 2 ilustra o hiato energético de vários semicondutores e os potenciais padrão de alguns pares redox [11]. O nível energético na base da banda de condução e no topo da banda de valência determinam, respetivamente, o potencial de redução dos eletrões e a capacidade de oxidação das lacunas fotogeradas, que refletem a aptidão do sistema para promover reações de redução e oxidação [12].

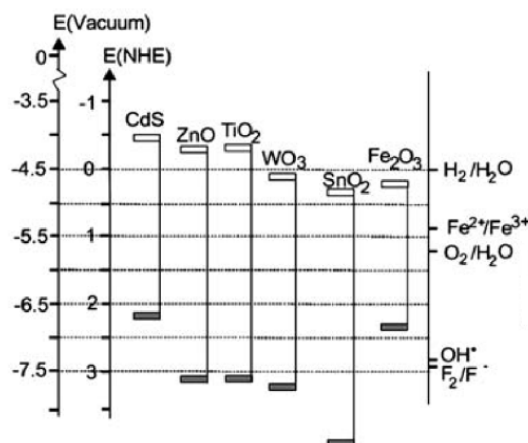


Figura 2 - Posições de banda (topo da banda de valência e base da banda de condução) de diversos semicondutores em conjunto com alguns potenciais redox selecionados [11]

## 2.3 Dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>

A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, anatase, nanoparticulado (dimensão da partícula inferior a 100 nm), quer seja sozinho ou modificado por outras substâncias químicas, possui elevada eficiência. Desta forma, o TiO<sub>2</sub> tornou-se o material de excelência para aplicação em diversos substratos, pelo facto de ser uma substância não tóxica, quimicamente inerte na presença de luz, barata, estável, fácil de manusear e de depositar em filmes finos e por ser amplamente utilizado e conhecido na indústria [13, 14].

### 2.3.1 Limitações do processo fotocatalítico

Um dos aspetos interessantes da fotocatalise heterogénea reside na possibilidade de utilizar a luz solar para ativação do semicondutor. No entanto, duas das mais importantes limitações do processo fotocatalítico prendem-se com a rápida recombinação das cargas fotoinduzidas e a baixa eficiência sob luz solar [9]. O hiato energético elevado do foto-TiO<sub>2</sub>, 3,2 eV, requer a absorção de radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm, a que corresponde aproximadamente 5 % do espectro solar, tal como ilustrado na Figura 3 [3].

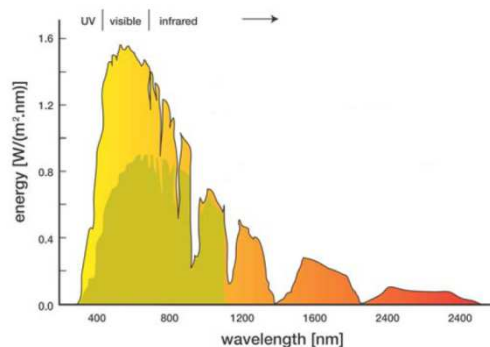


Figura 3 - Espectro solar [9]

Assim, apesar de o foto-TiO<sub>2</sub> ser considerado o semicondutor que apresenta grande atividade fotocatalítica, a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> é apontada como o principal limitante do rendimento total do processo [7]. Deste modo, os pares elétron/lacuna fotogerados durante a fotocatalise heterogênea apresentam um tempo de recombinação na ordem dos 10<sup>-9</sup> segundos, enquanto que o tempo de interação química do foto-TiO<sub>2</sub> com os poluentes adsorvidos possui tempos na gama de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-3</sup> segundos. A discrepância entre estes dois tempos limita a eficiência fotocatalítica [15].

### 2.3.2 Fatores que afetam o processo fotocatalítico

O processo fotocatalítico é afetado por parâmetros operacionais e pelas propriedades estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub>, que serão abordadas de seguida com maior detalhe.

#### *Parâmetros operacionais*

As taxas de reação fotocatalítica são afetadas por variadas condições de operação, que incluem o pH do meio, a concentração do substrato, a intensidade da luz, a carga de catalisador, a temperatura e a pressão de oxigénio. Para além disso, a fotoeficiência pode ainda ser afetada pelas propriedades físicas e químicas intrínsecas do catalisador [12].

#### pH do meio

A variação do pH afeta a superfície do TiO<sub>2</sub> devido à natureza anfotérica das partículas de TiO<sub>2</sub>, o que indica este se pode comportar como um ácido ou uma base consoante o reagente presente, apresentando um ponto de carga zero a pH próximo de 6,5. Desta forma, quando submetido a condições ácidas ou básicas, o TiO<sub>2</sub> pode ser, respetivamente, protonado ou deprotonado. O efeito do pH sobre a velocidade da reação pode ser interpretado em termos de interações eletrostáticas entre partículas carregadas de TiO<sub>2</sub> e do substrato, o que afeta o processo de adsorção, já que as reações são processos que ocorrem na superfície [12].

#### Concentração de substrato

Em reações de degradação fotocatalítica, a taxa diminui com o aumento da concentração inicial de poluentes orgânicos. Os principais passos da reação fotocatalítica ocorrem na superfície do catalisador e, portanto, quanto maior a capacidade de adsorção, maior a taxa de reação [12].

#### Intensidade de luz

O fluxo radiante, que é proporcional à intensidade da luz, constitui um importante parâmetro no design do reator e na escolha da fonte de luz. A taxa de degradação

fotocatalítica segue dois regimes distintos em relação ao fluxo radiante, nomeadamente, um regime de primeira ordem de baixo fluxo de fótons e um regime de meia ordem para altas intensidades. Assim, no regime de primeira ordem, os pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> são consumidos mais rapidamente em reações químicas do que em reações recombinantes, enquanto que no regime de meia ordem, a recombinação do e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> representa o processo dominante [12].

#### Carga de Catalisador

Em processos fotocatalíticos, as taxas iniciais de reação são proporcionais à massa do catalisador. No entanto, acima de certa quantidade, estas taxas de reação tornam-se independentes da massa do catalisador. Este limite corresponde à máxima quantidade de TiO<sub>2</sub> na qual todas as partículas são totalmente atingidas pela radiação.

Para cada aplicação fotocatalítica, deve ser efetuada a determinação da carga de catalisadores ótima, com o intuito de evitar excesso de catalisador e garantir uma total absorção de fótons eficientes [12].

#### Temperatura

O processo global de degradação fotocatalítica não se revela muito sensível à temperatura. A dependência da taxa de degradação da temperatura é refletida pela baixa energia de ativação (5-20 kJ·mol<sup>-1</sup>) em comparação com as reações térmicas comuns. Devido à ativação fotónica, os sistemas fotocatalíticos não requerem aquecimento e podem operar a temperatura ambiente, o que torna o processo atrativo, sobretudo quando realizado em meios aquosos e especialmente para métodos que envolvem a purificação de água, já que não ocorre gasto de energia no aquecimento da água, a qual possui uma elevada capacidade calorífica [12]. Estudos reportam que a temperatura ideal encontra-se entre 20 e 80 °C [16].

#### Pressão de oxigénio

O oxigénio é essencial para a degradação de compostos orgânicos por parte do semicondutor. O oxigénio dissolvido é fortemente eletrofílico, pelo que o aumento da sua concentração provavelmente iria reduzir a taxa de recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. No entanto, elevadas concentrações conduzem a uma diminuição na taxa de reação, o que pode ser atribuído ao facto da superfície do TiO<sub>2</sub> tornar-se muito hidroxilada, o que provoca a inibição da adsorção de poluentes nos sítios ativos [12].

### ***Propriedades estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub>***

A eficiência do fotocatalisador em reações fotocatalíticas é influenciada por inúmeros parâmetros, que englobam a composição cristalina do TiO<sub>2</sub>, a sua área superficial e as dimensões dos cristais [12].

#### Estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>

Uma das explicações para a anatase ser considerada a fase cristalina com maior atividade fotocatalítica deve-se ao facto de possuir uma elevada área superficial e de ter um maior número de sítios reduzidos de Ti<sup>3+</sup> do que o rutilo. Os Ti<sup>3+</sup> são formados pela redução de sítios Ti<sup>4+</sup> por eletrões fotogerados e contribuem para a diminuição da velocidade de recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> [17].

#### Área superficial

A área superficial de um catalisador sólido está diretamente relacionada com a concentração de sítios ativos para adsorção e reação. Uma elevada área superficial pode revelar-se um fator determinante em determinadas reações de fotodegradação, já que a adsorção de grandes quantidades de substrato e oxigénio promove a taxa de reação. Contudo, os pós com elevadas áreas superficiais estão geralmente associados a defeitos na rede cristalina, o que facilita a recombinação de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogerados, conduzindo a uma baixa atividade fotocatalítica [12].

A cristalinidade é um requisito importante, na medida que a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> amorfo é irrelevante, logo, deve ser encontrado um equilíbrio entre a área de superfície e a cristalinidade, a fim de se obter a máxima fotoatividade [12].

#### Dimensão das partículas

Quando o tamanho de partícula diminui, a razão área/volume aumenta e, conseqüentemente, a área superficial relativa aumenta também. Esta característica é bastante vantajosa, já que a maior parte das reações fotoquímicas ocorrem na superfície da estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> [4].

### **2.3.3 Métodos que permitem aumentar a fotoatividade do TiO<sub>2</sub>**

As limitações do processo fotocatalítico têm sido recentemente fonte de grande desenvolvimento na área da produção e caracterização de fotocatalisadores com TiO<sub>2</sub>. Assim, nos últimos anos tem sido dedicado um grande esforço para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> através da incorporação de níveis de energia no seu hiato energético; a alteração do tempo de vida dos portadores de carga; a substituição do Ti<sup>4+</sup> por um catião com igual tamanho e, finalmente, a deslocação da banda de condução e/ou de valência para

permitir a fotoexcitação a energias mais baixas. Na prática, tudo isto consiste na modificação do catalisador, conseguida através de dopagem [9].

### ***Dopagem de TiO<sub>2</sub> com elementos não metálicos***

A modificação do foto-TiO<sub>2</sub> com dopantes não metálicos, tais como carbono, azoto e enxofre mostrou ser eficiente para promover a excitação do TiO<sub>2</sub> sob luz visível e, conseqüentemente, radiação solar. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO<sub>2</sub>, ampliam a banda de absorção deste material para maiores comprimentos de onda, o que permite aumentar a atividade fotocatalítica devido ao maior número de cargas fotogeradas [18].

Uma nova abordagem para induzir a fotocatalise do TiO<sub>2</sub> para a luz visível refere-se à substituição do oxigénio por aniões e catiões, tais como N<sup>3+</sup>, C<sup>4+</sup>, S<sup>4+</sup>, X<sup>-</sup> (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), de forma a promover o estreitamento do hiato energético. Assim, os filmes e pós de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> possuem uma melhoria relativamente ao TiO<sub>2</sub> quando expostos a luz visível (comprimento de onda inferior a 500 nm) em termos de absorção ótica e atividade fotocatalítica, quer em solução (como azul de metileno), quer na fase gasosa (como acetona). Por outro lado, o TiO<sub>2</sub> modificado quimicamente por carbono, TiO<sub>2-2x</sub>C<sub>x</sub>, absorve a luz a comprimentos de onda inferiores a 600 nm, o que permite obter maiores densidades de fotocorrente, para além de eficientes fotoconversões [12]. As experiências fotocatalíticas recorrem a fotocatalisadores comerciais de TiO<sub>2</sub> dopados com carbono que permitem degradar compostos orgânicos quando expostos a luz visível, tais como Kronos vlp 7000, vlp 7001, vlp 7100 e vlp 7101. Estudos revelam que o Kronos vlp 7000 é o mais ativo entre os fotocatalisadores enumerados anteriormente [19].

### ***Compósito TiO<sub>2</sub>-grafeno***

Atualmente, o grafeno tem atraído a atenção de investigadores devido às suas propriedades físico químicas (elevada mobilidade dos portadores de carga, grande resistência mecânica, excelente condutividade térmica e elevada área superficial teórica) e à sua estrutura geométrica. O grafeno corresponde a uma das formas alotrópicas do carbono e pode ser visto como uma única camada atômica de grafite, com duas faces (2D), o que possibilita o TiO<sub>2</sub> de atuar em ambas as faces. Para além disso, o grafeno pode ser produzido em grande escala e a baixo custo [15]. A síntese de TiO<sub>2</sub> nas folhas de grafeno favorece a distribuição das nanopartículas, facilitando a fotodegradação dos poluentes, o que contribui para aumentar a atividade fotocatalítica [15]. No compósito TiO<sub>2</sub>-grafeno, os pares eletrão/lacuna são formados no interior do TiO<sub>2</sub> através de excitação eletrónica causada pela radiação UV. Uma vez que o grafeno atua como aceitador de eletrões, os eletrões fotogerados tendem a transferir-se para as folhas de grafeno, reagindo com o oxigénio dissolvido, impedindo a recombinação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> [15, 19]. Na Figura 4 encontra-se ilustrado o comportamento das cargas na interface do grafeno e do TiO<sub>2</sub> [15].

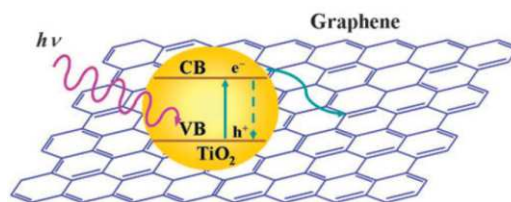
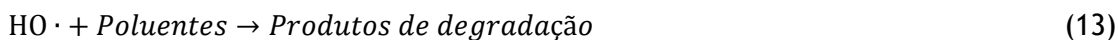
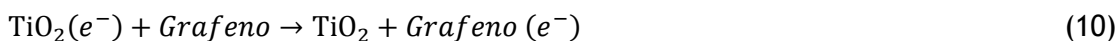


Figura 4 - Comportamento das cargas na interface do grafeno e do TiO<sub>2</sub> [15]

Entretanto, as lacunas podem reagir com água adsorvida para formar radicais hidroxilo ou podem oxidar diretamente vários compostos orgânicos. As principais etapas de reação neste mecanismo de degradação fotocatalítica sob exposição a luz UV apresentam-se nas seguintes equações (9 a 13) [19].



Apesar dos consideráveis progressos alcançados nos semicondutores à base de grafeno, os estudos nesta área encontram-se ainda no estágio primário, pelo que são necessários desenvolvimentos futuros. Nesse sentido, devem ser desenvolvidos novos métodos de síntese, de forma a preparar grafeno ou folhas de óxido de grafeno com maior pureza; deve ser realizada uma conceção mais cuidadosa dos compósitos funcionais para se obter maior qualidade, uniformidade morfológica em nanoescala e melhores propriedades fotocatalíticas e devem ser realizados mais estudos que permitam aumentar a compreensão geral do mecanismo de aumento da atividade fotocatalítica por grafeno nos semicondutores [19].

### 2.3.4 Aplicações fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub>, na forma de rutilo, é usado principalmente como um pigmento, devido ao seu brilho, elevado índice de refração e resistência à descoloração. Assim, cerca de 70 % da sua produção total é usada como pigmento em tintas. No entanto, para além disso o TiO<sub>2</sub> pode ser utilizado como pigmento em esmaltes, plásticos, papel, fibras, produtos farmacêuticos, cosméticos, pastas dos dentes e alimentos (E171, designação da União Europeia para aditivo de alimentos de cor branca). Trabalhos de investigação tentam promover novas aplicações do foto-TiO<sub>2</sub>, que incluem aplicações antimicrobianas e médicas, superfícies auto-limpantes, tratamento de água e remediação de solos [20]. Estudos laboratoriais demonstram que o TiO<sub>2</sub>, na fase anatase, é o fotocatalisador mais adequado para tratamentos ambientais e outras aplicações, que englobam a destruição de microorganismos, como bactérias e vírus; controlo de odores;

remoção de mercúrio; inativação de células cancerígenas e controlo da poluição atmosférica (conversão de NO<sub>x</sub> e de SO<sub>2</sub>, entre outros) [13].

A poluição atmosférica aumentou nas cidades nas últimas décadas, tendo consequências, tanto na qualidade do ambiente urbano, como no custo de manutenção dos edifícios, em especial nas suas fachadas. As indústrias e os veículos produzem inúmeros poluentes gasosos (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>, O<sub>3</sub>, entre outros) cuja existência representa um perigo para a saúde humana [21]. O revestimento de materiais de construção exteriores com TiO<sub>2</sub> permite conferir a estes materiais propriedades de auto-limpeza, graças às propriedades fotocatalíticas e superhidrofílicas deste semicondutor, contribuindo para manter as fachadas externas dos edifícios limpas por longos períodos de tempo, para além de prevenir o crescimento de microorganismos, o controlo da poluição e o embaciamento, se o substrato for o vidro [4,14].

Foi a partir de 1985, quando a inativação fotocatalítica de *Saccharomyces cerevisiae* foi reportada quando exposta a radiação UV, que a fotocatalise heterogénea se revelou uma ferramenta promissora que permite a desinfeção e a destoxificação [22]. Os produtos de reação da fotocatalise heterogénea incluem radicais superóxido, hidroxilo e peróxido de hidrogénio, que são conhecidos pelo seu efeito antimicrobiano [23]. É geralmente aceite que a inativação de microorganismos se deve à produção de radicais oxidativos, principalmente do radical hidroxilo (HO·), pelo foto-TiO<sub>2</sub> quando irradiado. A concentração ótima de TiO<sub>2</sub> reportada na literatura para estudos de degradação fotocatalítica de substâncias orgânicas varia entre 0,1 a 5 g·l<sup>-1</sup>. Assim, encontra-se reportado a inativação fotocatalítica de bactérias como *Escherichia coli*, *Bacillus pumilus*, *Salmonella typhimurium*, *Serratia marcescens*, *Pseudomonas stutzeri*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus rattus*, *Actinomyces viscosus*, *Streptococcus sobrinus*, *Bacillus subtilis*, esporos de *Clostridium perfringens*, entre outros [24]. Em 1992, foi reportado que a decomposição da membrana celular e a perda da sua permeabilidade são os fatores responsáveis pela morte celular das bactérias [22].

## 3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

### 3.1 Parte Industrial

#### 3.1.1 Método de deposição de TiO<sub>2</sub> em peças cerâmicas

Os constituintes típicos dos materiais cerâmicos são óxidos metálicos, silicatos, nitretos, aluminatos, entre outros. As etapas do processamento cerâmico, como a morfologia dos pós precursores, a conformação e os ciclos de tratamentos térmicos afetam diretamente as propriedades físicas [25]. As peças cerâmicas utilizadas neste trabalho possuem uma base argilosa e também produtos orgânicos que foram removidos durante o processo de calcinação. Assim, nas experiências realizadas na indústria cerâmica foram usados dois tipos de cerâmicos, um de cor branca (sem granilha) e outro de cor bege (com granilha). A granilha é uma frita moída, constituída essencialmente por areia e boro, com ponto de fusão de cerca de 1200 °C. As experiências foram todas realizadas recorrendo a um aerógrafo (pulverização), sendo que para cada suspensão e cada tipo de peça cerâmica foram usadas duas gramagens. Para vidrar as peças foram utilizadas fritas de chumbo (FFP500) e alcalina (FFA4), misturadas com TiO<sub>2</sub> anatase existente na empresa, e uma frita já contendo TiO<sub>2</sub> (FOAE8100). A aplicação de TiO<sub>2</sub> é feita em terceiro fogo, sendo a primeira cozedura para cozer o suporte, a segunda o vidro e a terceira a decoração, sendo este terceiro fogo a uma temperatura entre 700 °C e 900 °C. Neste caso, as peças sofreram tratamento térmico a 900 °C, uma vez que se verificou que a 700 °C os constituintes aplicados saem facilmente. De seguida, na Tabela 1, são apresentados os ensaios realizados, bem como as diferentes concentrações, em percentagem, dos constituintes que foram utilizados. Nas Tabelas 2 a 5 são apresentadas as características das peças cerâmicas revestidas.

*Tabela 1 - Caracterização dos ensaios em termos de composição das suspensões aplicadas*

| Constituintes                | Ensaio A | Ensaio B | Ensaio C | Ensaio D |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| FOAE 8100 (%)                | 93       | 0        | 0        | 0        |
| D'ARGOR <sup>1</sup> (%)     | 6,95     | 0        | 0        | 0        |
| Bentone GS <sup>2</sup> (%)  | 0,05     | 0,5      | 0,5      | 0        |
| TiO <sub>2</sub> anatase (%) | 0        | 29,5     | 70       | 50       |

<sup>1</sup> Funciona como uma cola

<sup>2</sup> Atribui viscosidade e resistência

|                   |   |    |      |    |
|-------------------|---|----|------|----|
| FFP 500 moído (%) | 0 | 70 | 29,5 | 0  |
| FFA4 (%)          | 0 | 0  | 0    | 50 |

Tabela 2 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio A

| Ensaio A           | Peça branca 1 | Peça branca 2  | Peça bege 1 | Peça bege 2 |
|--------------------|---------------|----------------|-------------|-------------|
| Dimensão (cm)      | 14 × 11       | Não foi obtida | 15 × 11     | 15 × 19     |
| Peso peça (g)      | 341,4         | 351,5          | 306,1       | 545,2       |
| Peso suspensão (g) | 1,5           | 3,1            | 1,5         | 6,6         |
| Densidade (g)      | 1300          |                |             |             |

Tabela 3 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio B

| Ensaio B <sup>3</sup> | Peça branca 1 | Peça branca 2 |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Dimensão (cm)         | 17 × 12,5     | 16 × 12,5     |
| Peso peça (g)         | 453,7         | 440,5         |
| Peso suspensão (g)    | 2,2           | 5,1           |
| Densidade (g)         | 1382          |               |

Tabela 4 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio C

| Ensaio C           | Peça branca 1 | Peça branca 2 | Peça bege 1 | Peça bege 2    |
|--------------------|---------------|---------------|-------------|----------------|
| Dimensão (cm)      | 16 × 12,5     | 16 × 14       | 14 × 15     | Não foi obtida |
| Peso peça (g)      | 443,5         | 483,3         | 401,2       | 422,2          |
| Peso suspensão (g) | 2,5           | 6,1           | 1,9         | 5,1            |
| Densidade (g)      | 1370          |               |             |                |

<sup>3</sup> Neste ensaio não se realizou a deposição da suspensão na peça bege, já que estas estavam a ser cortadas noutra divisão e na altura não estavam disponíveis, pelo que se passou para o ensaio seguinte

Tabela 5 - Dimensão e peso da peça, peso e densidade da suspensão usadas no ensaio D

| Ensaio D           | Peça branca 1 | Peça branca 2 | Peça bege 1 | Peça bege 2    |
|--------------------|---------------|---------------|-------------|----------------|
| Dimensão (cm)      | 11,5 × 15     | 11 × 16       | 14 × 15     | Não foi obtida |
| Peso peça (g)      | 375,0         | 384,1         | 419,6       | 440,7          |
| Peso suspensão (g) | 2,0           | 3,5           | 1,9         | 4,7            |
| Densidade (g)      | 1350          |               |             |                |

As peças foram sujeitas a estudos de fotodegradação, para avaliar a atividade fotocatalítica das camadas depositadas. Assim, em cada peça foram colocadas duas gotas, uma de azul de metileno, com concentração de 20 g·l<sup>-1</sup>, e outra de óleo usado de carros (obtido numa oficina), sendo posteriormente colocadas sob radiação UV e também no escuro. O processo de degradação fotocatalítica nas peças foi apenas determinado visualmente através de fotografias que apresentam as peças antes e após a colocação sob a exposição UV e escuro. De referir que o tempo de permanência no escuro e sob radiação UV variou de amostra para amostra, tendo por objetivo averiguar se o fator tempo era determinante para testar o efeito fotocatalítico. Desta forma, foram testadas 30 amostras, que incluem dois controlos (um correspondente à peça branca e outro correspondente à peça bege) e 28 amostras, sendo que estas englobam 8 amostras para cada um dos ensaios A, C e D e 4 amostras para o ensaio B. Para cada ensaio A, C e D foram testadas duas amostras de cada tipo de peça, ou seja, duas amostras da peça branca 1, duas amostras da peça branca 2, duas amostras da peça bege 1 e duas amostras da peça bege 2, enquanto que no caso do ensaio B foram testadas duas amostras da peça branca 1 e duas amostras da peça branca 2. As amostras testadas foram escolhidas aleatoriamente.

### 3.1.2 Resultados obtidos

As amostras submetidas à exposição UV foram colocadas a uma distância de 7 cm da lâmpada, de forma a garantir uma irradiação de 10 W·m<sup>-2</sup>. Seguidamente, na Tabela 6, são apresentados os resultados obtidos em todas as peças após exposição a radiação UV e escuro.

Tabela 6 - Peças e respetivo ensaio e condições dos testes de degradação, tempo decorrido e alterações observadas no óleo e azul de metileno

| Peças           | Ensaio      | Condições do teste de degradação | Tempo decorrido | Óleo                           | Azul de metileno               |              |
|-----------------|-------------|----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Controlo Branco | ---         | Radiação UV                      | 2h38min         | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Controlo Bege   | ---         | Escuro                           | 2h38min         | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Branca 1        | A           | Radiação UV                      | 6h25min         | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
|                 |             | Escuro                           |                 | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Branca 2        |             | Radiação UV                      | 3h22min         | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
|                 |             | Escuro                           |                 | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Bege 1          |             | Radiação UV                      | 4h              | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
|                 |             | Escuro                           |                 | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Bege 2          |             | Radiação UV                      | 3h20min         | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
|                 |             | Escuro                           |                 | Não foi observada alteração    | Descoloração                   |              |
| Branca 1        |             | B                                | Radiação UV     | 2h38min                        | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração |
|                 |             |                                  | Escuro          |                                | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração |
| Branca 2        | Radiação UV |                                  | 4h08min         | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração                   |              |

|          |             |             |             |   |                                |              |
|----------|-------------|-------------|-------------|---|--------------------------------|--------------|
|          |             | Escuro      |             | Espalhamento da mancha de óleo                        | Descoloração                   |              |
| Branca 1 | C           | Radiação UV | 3h          | Descoloração; espalhamento da mancha de óleo          | Não foi observada alteração    |              |
|          |             | Escuro      |             | Espalhamento da mancha de óleo                        | Reduzida descoloração          |              |
| Branca 2 |             | Radiação UV | 4h08min     | Descoloração; espalhamento da mancha de óleo          | Não foi observada alteração    |              |
|          |             | Escuro      |             | Reduzida descoloração; espalhamento da mancha de óleo | Não foi observada alteração    |              |
| Bege 1   |             | Radiação UV | 2h          | Descoloração; espalhamento da mancha de óleo          | Descoloração                   |              |
|          |             | Escuro      |             | Espalhamento da mancha de óleo                        | Não foi observada alteração    |              |
| Bege 2   |             | Radiação UV | 8h          | Descoloração; espalhamento da mancha de óleo          | Reduzida descoloração          |              |
|          |             | Escuro      |             | Descoloração; espalhamento da mancha de óleo          | Reduzida descoloração          |              |
| Branca 1 |             | D           | Radiação UV | 3h  | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração |
|          |             |             | Escuro      |   | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração |
| Branca 2 | Radiação UV |             | 4h          | Espalhamento da mancha de óleo                        | Descoloração                   |              |

|        |  |             |    |                                |                             |
|--------|--|-------------|----|--------------------------------|-----------------------------|
|        |  | Escuro      |    | Espalhamento da mancha de óleo | Não foi observada alteração |
| Bege 1 |  | Radiação UV | 2h | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração                |
|        |  | Escuro      |    | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração                |
| Bege 2 |  | Radiação UV | 8h | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração                |
|        |  | Escuro      |    | Espalhamento da mancha de óleo | Descoloração                |

De seguida, na Figura 5 apresenta-se a imagem relativa à peça branca 1, do ensaio A antes da irradiação UV (canto superior esquerdo) e no escuro (canto inferior esquerdo) e depois de 6h25min de irradiação UV (canto superior direito) e da permanência no escuro (canto inferior direito). Esta figura pretende ser representativa dos resultados obtidos para a generalidade das peças testadas, já que se verifica a descoloração do azul de metileno, tanto sob radiação UV, como no escuro e também se observa que a gota de óleo não sofre degradação.

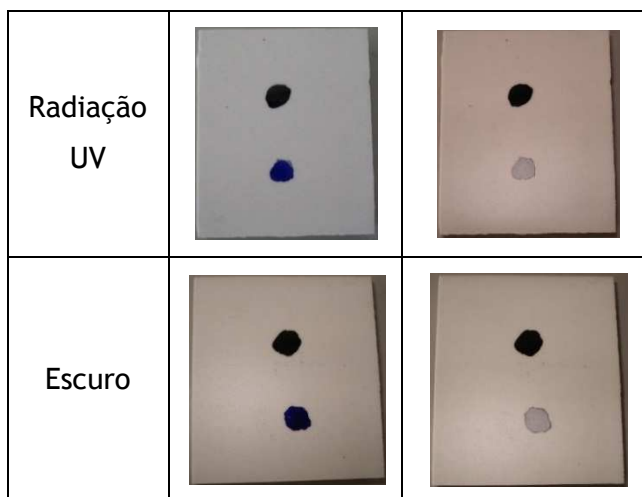


Figura 5 - Resultados obtidos nas amostras da peça branca 1, ensaio A antes e após 6h 25min de radiação UV e no escuro

A Figura 6 pretende ilustrar a mancha de óleo obtida após a aplicação da gota, que ocorreu quer após radiação UV, quer no escuro, e ainda a descoloração do corante nas duas situações.

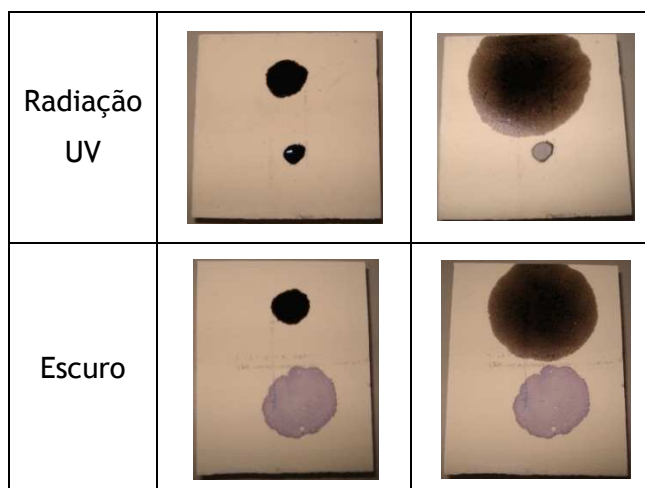


Figura 6 - Resultados obtidos nas amostras da peça branca 2, ensaio D antes e após 4 h de radiação UV e no escuro

### 3.1.3 Discussão de Resultados

Na maioria das amostras testadas não foram observadas diferenças entre os resultados obtidos após radiação UV e no escuro, para o mesmo ensaio e tempo de permanência. Deste modo, verificou-se que na maioria das peças testadas, e em todos os ensaios, o azul de metileno sofreu descoloração, devida a absorção, enquanto que o óleo sofreu espalhamento, quer em peças de cor branca, quer em peças de cor bege. Os testes de fotodegradação foram iniciados com o controlo da peça branca (sem aplicação de TiO<sub>2</sub> na superfície) colocada sob radiação UV, pelo que a descoloração não seria de esperar. Contudo, a descoloração do corante orgânico ocorreu após 1 hora de irradiação UV, muito provavelmente porque ocorreu a sua

absorção. Não se verificou descoloração da mancha de óleo. O mesmo resultado foi obtido para o controlo da peça bege, colocada no escuro. De referir também que ocorreu a descoloração do azul de metileno e o espalhamento do óleo em algumas das peças testadas, antes de estas serem irradiadas com UV. Além disso, o fator tempo não influenciou os resultados, pois quer as amostras submetidas a radiação UV durante 2 horas, quer durante 8 horas não demonstraram efeitos significativos de fotodegradação. Assim, não se verificou efeito fotocatalítico por parte do TiO<sub>2</sub> anatase aplicado. Deste modo, com o intuito de apurar as razões que causaram a inativação da fotoatividade do TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas, foi realizado um trabalho de investigação a nível laboratorial que incluiu testes à atividade fotocatalítica, não só ao TiO<sub>2</sub> adicionado aos cerâmicos, mas também de diferentes amostras de TiO<sub>2</sub>, sob variadas condições, sob o propósito de encontrar soluções que exibam maior fotoatividade e se tornem viáveis para aplicação em substratos.

## **3.2 Parte Laboratorial**

### **3.2.1 Objetivos da atividade experimental**

Esta atividade experimental tem como objetivo avaliar o comportamento de diferentes tipos de TiO<sub>2</sub>, em suspensão aquosa, na degradação de soluções de azul de metileno (5 mg·l<sup>-1</sup>) sob radiação na região do UV e do visível. Pretende-se também testar vários parâmetros, mais concretamente, a influência de diferentes temperaturas de calcinação (450 °C e/ou 900 °C), o efeito da irradiação UV e a adição de dopantes (nanopartículas de carbono e grafeno) no processo de degradação fotocatalítica do corante. Nesse sentido, pretende-se averiguar qual a amostra de TiO<sub>2</sub> que revela maior atividade fotocatalítica.

### **3.2.2 Caracterização dos tipos de TiO<sub>2</sub> usados no estudo**

Neste trabalho foram utilizadas quatro amostras de TiO<sub>2</sub>, nomeadamente, Kronos® vlp 7000, KronoClean®7050 e Kronos®1001, fornecidos pela ZeusQuímica, Lda e P25, existente nos laboratórios da FEUP. De todas as formulações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> existentes, o material mais usado a nível de dióxido de titânio comercial para aplicações de oxidação fotocatalítica é o Degussa P25, que é designado comercialmente desde 2007 por AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25. Este consiste num pó de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> altamente dispersado, fabricado de acordo com o processo patenteado AEROSIL®, composto por uma mistura de 80% de anatase e 20% de rutilo, com uma área superficial de 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> e apresenta partículas que possuem um tamanho médio de 21 nm [9].

Para além das amostras referidas foi também utilizada uma amostra do TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas e ainda uma amostra composta de TiO<sub>2</sub>-grafeno (que possui cerca de 0,1 % de grafeno) preparado no LEPAE. Na Tabela 7 apresenta-se a fase cristalográfica e respetiva dimensão das partículas em cada amostra em estudo.

Tabela 7 - Amostras de TiO<sub>2</sub> em estudo, fase cristalográfica e dimensão das partículas

| Amostras de TiO <sub>2</sub> em estudo  | Fase cristalográfica        | Dimensão das partículas   |
|---|-----------------------------|---|
| P25                                     | 80 % Anatase<br>20 % Rutilo | ≈21 nm [26]   |
| Kronos® vlp 7000                        | Anatase                     | ≈15 nm [27]   |
| TiO <sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos | Anatase                     | Sem informações   |
| TiO <sub>2</sub> -grafeno               | Anatase                     | ≈20 nm<br>(Espessura das plaquetas de grafeno entre 0,4 e 50 nm) [28] |
| KronoClean®7050                         | Anatase                     | ≈15 nm [29]   |
| Kronos®1001                             | Anatase                     | ≈0,24 μm [30]   |

### 3.2.3 Técnicas de caracterização de TiO<sub>2</sub> no UV/Vis

A absorvância diz respeito à razão entre a radiação absorvida e a radiação incidente. Assim, a absorvância,  $A$ , é dada pela lei de Beer-Lambert, representada na equação 14.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (14)$$

na qual  $A$  representa a absorvância,  $\varepsilon$  o coeficiente de absorção,  $c$  a concentração da solução e  $l$  a distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra.

A absorvância pode ainda ser representada de acordo com a equação 15.

$$A = \log(I_0/I) \quad (15)$$

sendo que  $I_0$  corresponde à intensidade do feixe de luz incidente e  $I$  à intensidade da luz transmitida [31].

Quando a amostra não é transparente, é possível obter as propriedades óticas de um material através da medição da refletância. Esta define-se como a razão entre a quantidade total de

radiação refletida por uma superfície e a quantidade total de radiação incidente sobre essa superfície.

Neste trabalho, o equipamento usado para caracterizar o TiO<sub>2</sub> foi o espectrofotômetro UV/Vis. Assim, a fotoatividade foi avaliada através dos espectros fornecidos pelo espectrofotômetro UV/Vis Lambda™ 750 da PerkinElmer e também pelo espectrofotômetro getSpec 2048, a funcionar com lâmpada na região do UV/Vis, composto por duas fibras óticas e uma porta amostra, tendo os resultados sido registados no programa AvaSoft©7.6.1. Full-2011 Avantes. Para todos os ensaios realizados com este último espectrofotômetro, o tempo de integração correspondeu a 5 m·s<sup>-1</sup> e foram realizados, em média, 400 varrimentos.

### 3.2.4 Espectros dos diferentes catalisadores

Foram realizadas pastilhas com seis amostras de TiO<sub>2</sub>, isto é, P25, Kronos® vlp 7000, KronoClean®7050, Kronos®1001, TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos e TiO<sub>2</sub>-grafeno. Para isso, cada fotocatalisador foi espalhado com uma espátula numa área previamente marcada na pastilha com as dimensões de 3 x 3 cm<sup>2</sup>, foi colocada uma folha branca e outra pastilha por cima. Este conjunto foi colocado numa prensa com uma pressão de cerca de 34 bar durante 5 minutos.

Cada pastilha foi colocada no espectrofotômetro UV/Vis Lambda™ 750 da PerkinElmer, tendo sido obtidos os valores de refletância difusa, em percentagem, para os comprimentos de onda compreendidos entre 300 nm e 450 nm. Assim, a Figura 7 ilustra os valores de refletância obtidos para a gama de comprimentos de onda selecionados, para cada uma das amostras de TiO<sub>2</sub> em estudo.

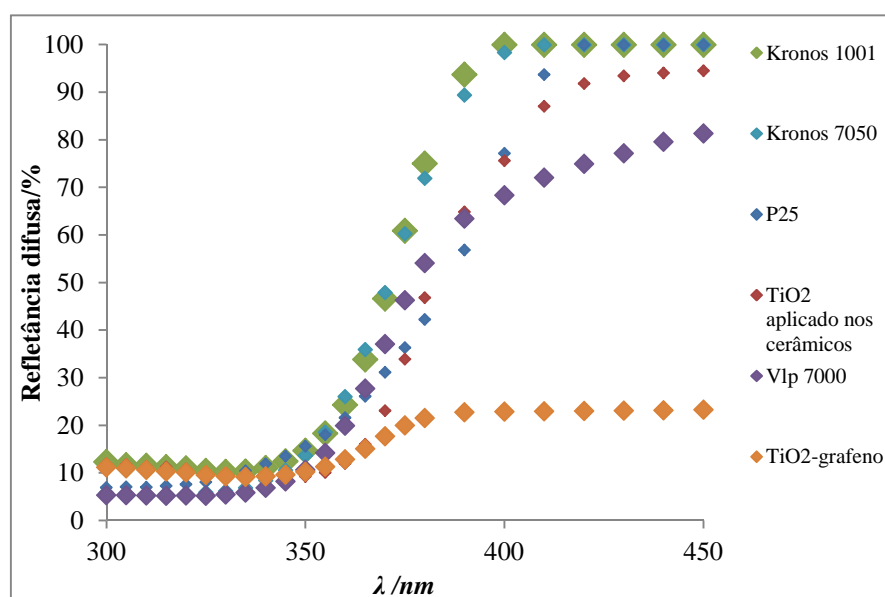


Figura 7 - Espectroscopia de refletância difusa (%) das amostras de Kronos 1001, Kronos 7050, P25, TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas, Vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno

A rugosidade do filme aplicado influencia os valores de refletância registrados, uma vez que, se o filme for muito rugoso ocorre refletância em outras direções que não a do detector, razão pela qual se obteve valores de refletância entre 5 % a 12 % entre os comprimentos de onda de 300 nm a 350 nm para todos os filmes em estudo.

A análise da Figura 7 permite verificar que o Kronos 1001 e o Kronos 7050 não absorvem radiação na região do visível, já que a refletância corresponde a 100 % entre os comprimentos de onda de 400 nm e 450 nm. Em contraste, o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-grafeno absorve cerca de 77,1 % da radiação visível a comprimento de onda de 400 nm e 76,7 % a 450 nm. O vlp 7000 absorve cerca de 31,6 % de radiação visível a comprimento de onda de 400 nm e 18,7 % no comprimento de onda de 450 nm. O P25 revela alguma absorção de luz na região do visível, o que se deve à presença de 20 % de rutilo na sua constituição, sobretudo para o comprimento de onda de 400 nm, ao qual corresponde uma absorção de cerca de 22,8 %. Contudo, a 450 nm não revela absorção no visível. Por outro lado, a amostra de TiO<sub>2</sub> aplicada nas peças cerâmicas registou uma absorção de 24,3 % a 400 nm e 5,5 % a 450 nm. Deste modo, é possível concluir que o TiO<sub>2</sub>-grafeno corresponde à amostra de TiO<sub>2</sub> com maior percentagem de absorção na região do visível, revelando-se, portanto, como o fotocatalisador com maior aptidão para aplicações que utilizam a energia solar como fonte de energia.

Neste trabalho foram estudados quatro amostras de foto-TiO<sub>2</sub>, nomeadamente, TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos, P25, vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno. Todas as amostras referidas atrás apresentam absorção da luz na região do visível, ao contrário do que acontece com o Kronos 1001 e 7050, sendo que o TiO<sub>2</sub> utilizado nas peças cerâmicas revela maior absorção do que as amostras de Kronos 1001 e 7050.

### 3.2.5 Avaliação da fotoatividade

Para caracterizar a fotoatividade dos catalisadores foi desenvolvida uma metodologia de ensaio com base na degradação de azul de metileno, cuja fórmula química é C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl, tal como se verifica na Figura 8. Na experiências realizadas, o pH da solução de azul de metileno correspondeu a sete, ou seja, é neutro.

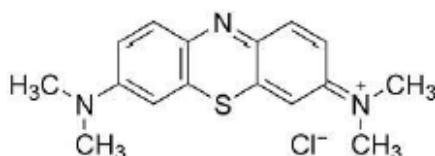


Figura 8 - Estrutura química da molécula do corante azul de metileno [32]

Esta molécula é caracterizada por uma elevada deslocalização dos eletrões, de acordo com a banda de absorção no visível a 664 nm. A irradiação do catalisador provoca a produção de

vários radicais pelo TiO<sub>2</sub>, através da formação do par elétron/lacuna, que permitem oxidar o azul de metileno. Deste modo, esta reação provoca uma descoloração da solução causada pela perda de aromaticidade do corante oxidado. Assim, a medição da absorvância da solução possibilita a caracterização da fotorreatividade dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>. Este método consiste na adição de 50 mg de fotocatalisador a uma solução de 100 g de azul de metileno ( $A \approx 1,20$  a 664 nm), tal como representado na Figura 9, seguida de agitação da solução durante 30 minutos, de forma a garantir o equilíbrio no processo de adesão do fotocatalisador. De seguida, a suspensão resultante é irradiada na região do UV ou do visível. Por fim, recolhem-se várias amostras ao longo do tempo que são centrifugadas, para que seja possível a medição das suas absorvâncias. Desta forma, o método realizado neste trabalho permite a caracterização da fotoatividade dos vários catalisadores com uma precisão importante e de forma reprodutível no que diz respeito à velocidade de degradação dos diferentes catalisadores em estudo.

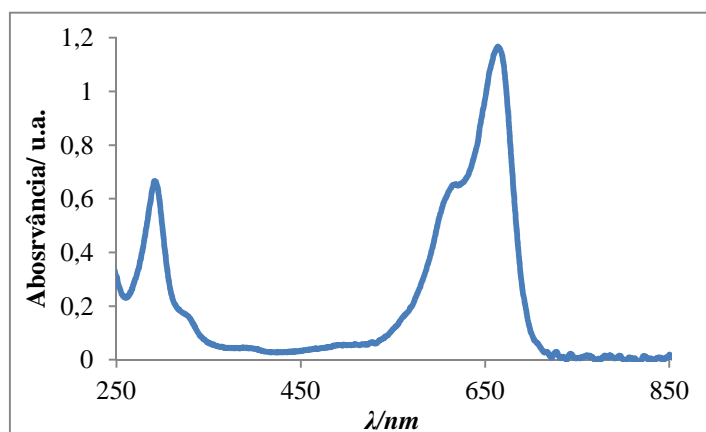


Figura 9 - Espectroscopia de absorção de azul de metileno

Pode-se considerar que a variação da absorvância,  $A/A_0$ , e a variação da concentração,  $C/C_0$ , são diretamente proporcionais, o que pode ser comprovado pela aplicação da Lei de Beer-Lambert, representada na equação 16.  $C_0$  e  $A_0$  são, respetivamente, os valores iniciais de concentração e absorvância de azul de metileno.

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\varepsilon \times C \times l}{\varepsilon \times C_0 \times l} \Leftrightarrow \frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (16)$$

Desta forma é possível aplicar a expressão indicada na equação 17.

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = k_a \times t \quad (17)$$

A razão  $A/A_0$  traduz a atenuação da intensidade da banda característica do corante, cujo máximo se situa no comprimento de onda correspondente a 664 nm. Assim, a taxa de fotodegradação do azul de metileno foi obtida através do cálculo da variação da concentração ( $C/C_0$ ) a partir da variação da absorvância ( $A/A_0$ ) a 664 nm.

A partir do valor das constantes de velocidade aparente de reação obtidos,  $k_a$ , é possível determinar o tempo de meia vida, que corresponde ao tempo necessário, em minutos, para que a solução apresente uma descoloração de 50 %, representado por  $t^{1/2}$  e calculado através da equação 18 [33].

$$t^{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_a} \quad (18)$$

As condições aplicadas em todos os ensaios realizados que utilizaram lâmpadas UV e visível como fonte de irradiação são apresentadas na Tabela 8. A determinação da irradiância das lâmpadas UV e visível usadas nos ensaios de degradação fotocatalítica do azul de metileno foi obtida através da utilização do radiômetro Delta OHM HD 2102.2. Assim, foi utilizada uma sonda de medição de irradiação LP 471 RAD, com uma gama espectral entre 400 nm e 1050 nm, e também uma sonda de medição de irradiação LP 471 UVA, com uma gama espectral entre 315 nm e 400 nm, com um pico a 360 nm.

Tabela 8 - Condições das lâmpadas UV e visível aplicadas em todos os ensaios realizados

| Lâmpada | Irradiância (W·m <sup>-2</sup> ) | Distância da suspensão à lâmpada (cm) | Tempo de irradiação (min) |
|---------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| UV      | 10                               | 7                                     | 30                        |
| Visível | 50                               | 1                                     | 170                       |

Nos ensaios efetuados com radiação UV utilizou-se uma lâmpada que apresenta o espectro representado na Figura 10.

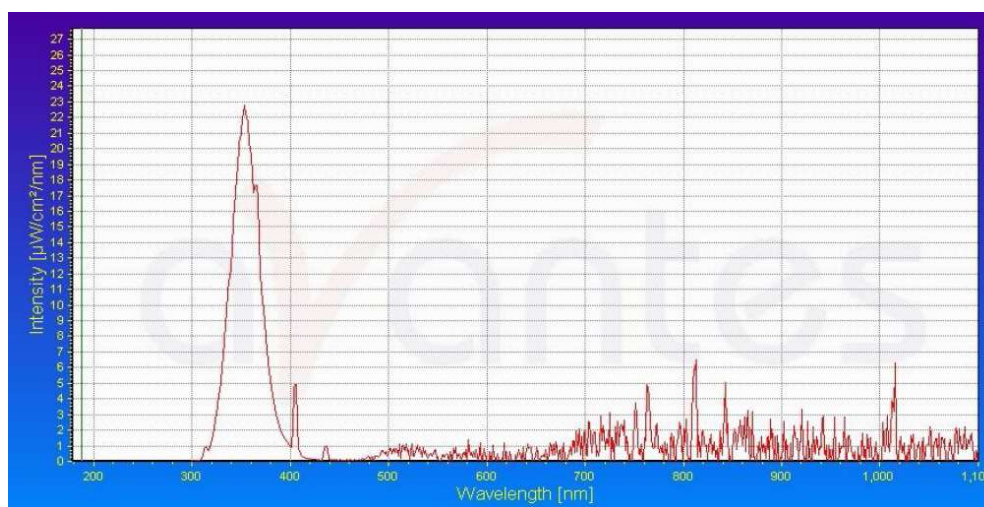


Figura 10 - Espectro da lâmpada de UV (Vilbert Lourmat - BLB 365 nm, 2 Lâmpadas x 6W)

Os ensaios realizados com radiação visível utilizaram uma lâmpada cujo espectro está presente na Figura 11.

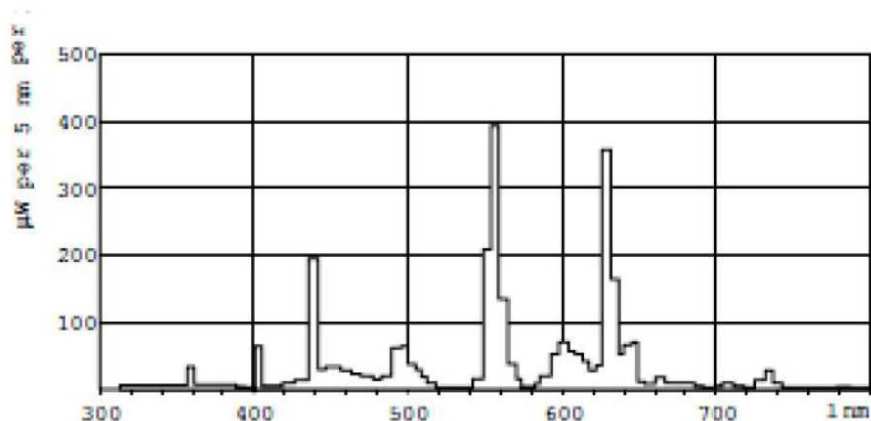


Figura 11 - Espectro da lâmpada fluorescente Philips Master TL-Mini Super 80 6W/840 [34]

### Atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador na região do UV

Na Figura 12 observa-se a degradação da solução de azul de metileno ao longo do tempo através da redução da intensidade do pico de absorvância característico deste corante orgânico (664 nm). Os valores de absorvância obtidos sofreram uma correção para que a 800 nm a absorvância fosse igual a zero. Não existem valores de absorvância negativos, mas verifica-se que nas experiências realizadas há valores inferiores a zero para este parâmetro, o que se deve ao facto de, durante a centrifugação da suspensão, nem toda as partículas de TiO<sub>2</sub> ficarem depositadas no fundo. Assim, quando foi realizada a leitura da absorvância, a solução de azul de metileno apresentou algumas partículas de TiO<sub>2</sub>, o que justifica os valores negativos obtidos.

Para cada fotocatalisador foram obtidos espectros semelhantes ao apresentado nesta figura, sendo que os valores registados, ao longo do tempo, para a absorvância a 664 nm permitiram obter a relação  $C/C_0$  apresentada nos gráficos das figuras seguintes.

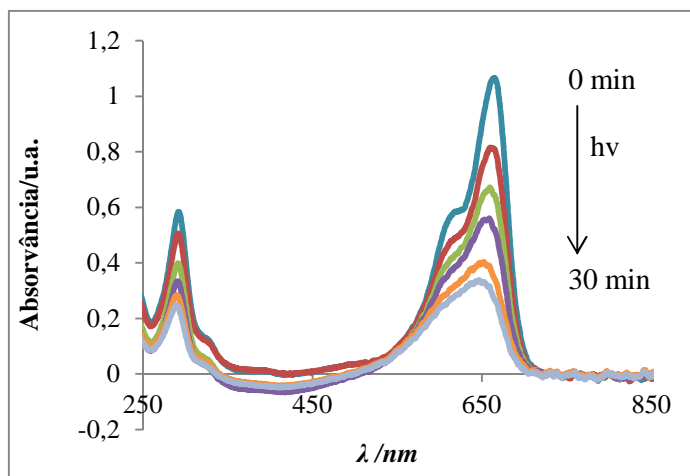


Figura 12 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno em suspensão sob ação de radiação na região do UV

De acordo com a metodologia apresentada atrás, foi possível obter o desempenho fotocatalítico dos diferentes tipos de TiO<sub>2</sub> através da degradação de azul de metileno. Assim, na Figura 13 encontra-se apresentado a fotodegradação deste corante orgânico, após 30 minutos de irradiação UV, para as amostras em estudo, sem qualquer tratamento térmico.

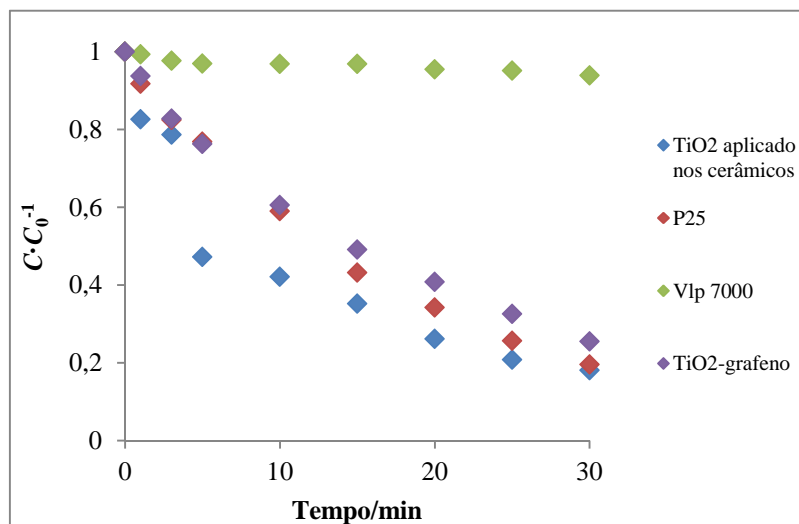


Figura 13 - Fotodegradação de azul de metileno pelos vários tipos de TiO<sub>2</sub> não calcinados em suspensão sob radiação UV

A visualização da Figura 13 permite constatar que a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>-grafeno, do P25 e do TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas é elevada, o que se traduz em menores valores de concentração obtidos ao longo do tempo de ensaio, sendo que entre estes, o TiO<sub>2</sub> usado na indústria cerâmica é o que revela maior fotodegradação do corante. Por outro lado, verifica-se que a fotoatividade do vlp 7000 é bastante reduzida na região do UV.

#### Efeito da temperatura de calcinação

De forma a avaliar o efeito da temperatura de calcinação na fotoatividade, as amostras de TiO<sub>2</sub> utilizados neste estudo sofreram tratamento térmico a 450 °C e/ou 900 °C. Assim, as amostras de TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos e de vlp 7000 foram calcinadas a 450 °C e 900 °C, enquanto que o P25 e o TiO<sub>2</sub>-grafeno foram calcinados a 900 °C e 450 °C, respetivamente. Todas as amostras foram calcinadas durante 2 horas num forno com atmosfera oxidante (ar) com uma taxa de aquecimento de 2 °C·min<sup>-1</sup>. De seguida os catalisadores foram expostos a radiação UV durante 30 minutos. As amostras sofreram tratamento térmico a 900 °C, uma vez que as peças cerâmicas produzidas na indústria cerâmica foram cozidas a esta temperatura.

A amostra de P25 não sofreu tratamento térmico a 450 °C, uma vez que se sabe que a esta temperatura não ocorre passagem da fase anatase para rutilo, pelo que a degradação de azul de metileno não deverá sofrer alterações significativas quando comparada com o P25 antes de sofrer calcinação.

Nas Figuras 14 a 17 compara-se a fotoatividade das amostras em estudo através da história da degradação do azul de metileno, irradiadas com UV, sem qualquer tratamento térmico e após calcinação a 450 °C e a 900 °C.

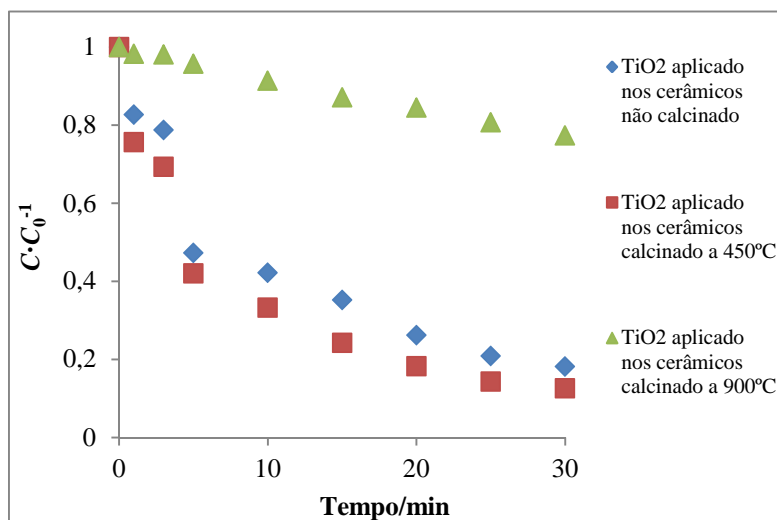


Figura 14 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos não calcinado e calcinado a 450 °C e 900 °C sob radiação UV

Através da observação da Figura 14 é possível verificar que ocorreu uma diminuição da fotodegradação do corante após a calcinação das amostras a 900 °C em relação às amostras inicial e calcinada a 450 °C, o que poderá dever-se à passagem da fase anatase para rutilo (fase menos fotoativa, logo indesejável), razão pela qual os testes realizados nas peças de cerâmica produzidas nesta indústria demonstraram resultados nulos de fotodegradação do corante azul de metileno e do óleo. A taxa de degradação alcançada por esta amostra de TiO<sub>2</sub>, quando calcinada a 450 °C, é bastante próxima da descoloração atingida pela amostra na ausência de calcinação. De forma a comprovar a transição de fases devem ser aplicadas técnicas de caracterização, tais como difração de raios X, microscopia ou microscopia eletrónica de varrimento.

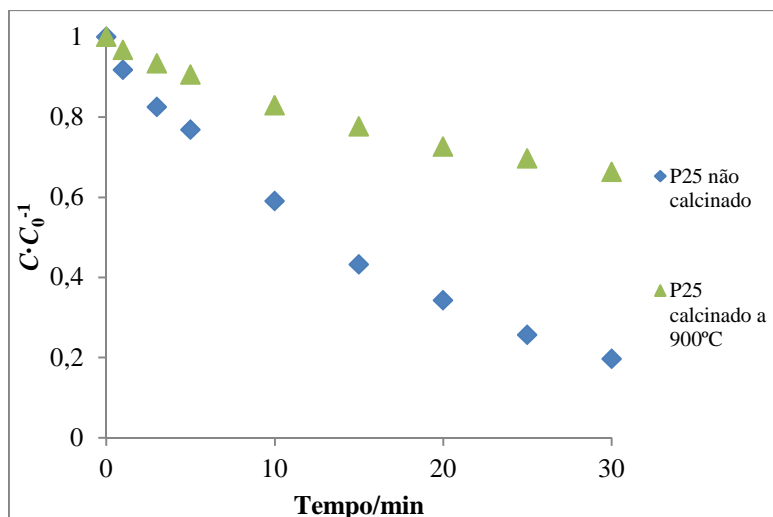


Figura 15 - Degradação de azul de metileno por P25 não calcinado e calcinado a 900 °C sob radiação UV

A atividade fotocatalítica do P25 diminui consideravelmente quando este foto-TiO<sub>2</sub> nanoparticulado sofre calcinação a 900 °C, tal como representado na Figura 15, devido, provavelmente, à passagem da fase anatase para rutilo, que é menos fotoativa, razão pela qual a atividade fotocatalítica deste semicondutor se revelou bastante reduzida. Em contraste, o P25 sem qualquer tipo de tratamento térmico revela-se capaz de fotodegradar o corante orgânico.

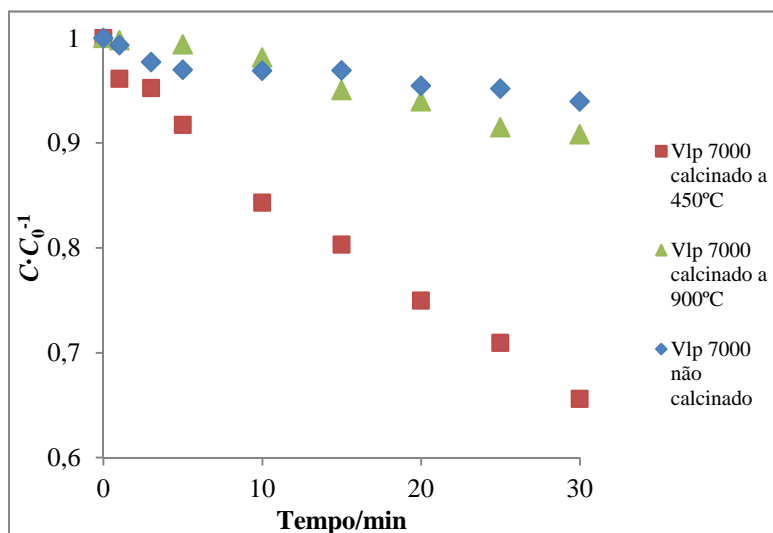


Figura 16 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 não calcinado e calcinado a 450 °C e 900 °C sob radiação UV

O vlp 7000 corresponde a um fotocatalisador decorado com nanopartículas de carbono, pelo que estas encontram-se na superfície das partículas de TiO<sub>2</sub>. De acordo com os resultados apresentados na Figura 16, o vlp 7000 calcinado a 450 °C apresenta o melhor desempenho fotocatalítico, o que contribui para o aumento da degradação de azul de metileno. Ainda que

o tratamento térmico a 450 °C não permita uma transição de fase, conduz à perda de cor deste fotocatalisador, devido à eliminação do carbono. Além disso, o aumento de reatividade do vlp 7000 calcinado a 450 °C demonstra que as nanopartículas de carbono existentes na superfície do vlp 7000 são responsáveis por uma taxa de recombinação do par elétron/lacuna superior à que ocorre na partícula de TiO<sub>2</sub>, razão pela qual o vlp 7000, na ausência de calcinação, apresenta uma redução da fotoatividade. As nanopartículas de carbono apresentam um tamanho bastante reduzido, não promovem a separação espacial dos portadores de carga e não apresentam especificidade. Deste modo, verifica-se que as nanopartículas de carbono exercem um efeito negativo na fotoatividade deste material compósito. Por outro lado, e tal como nos casos apresentados atrás, este fotocatalisador revela uma reduzida atividade fotocatalítica a 900 °C, o que se deve, provavelmente, à transformação da fase anatase para rutilo.

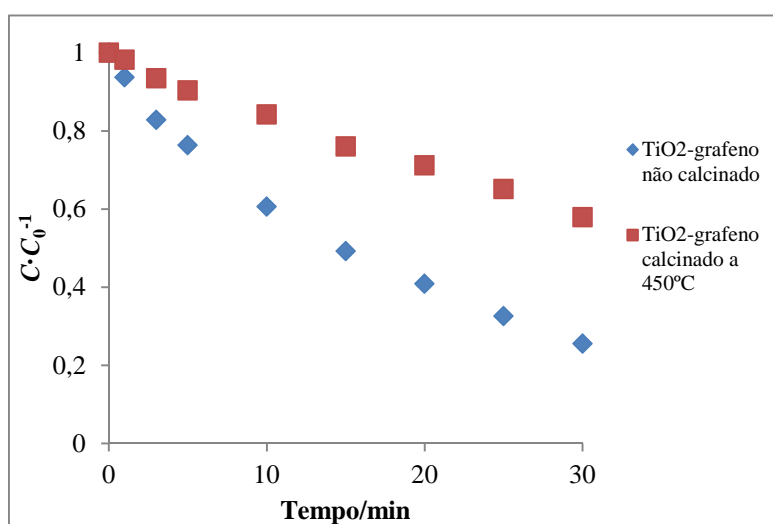


Figura 17 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado e calcinado a 450 °C sob radiação UV

A análise da Figura 17 permite inferir que a calcinação do TiO<sub>2</sub>-grafeno a 450 °C causa a diminuição da atividade fotocatalítica em comparação com o compósito que não sofreu calcinação. Ao contrário das nanopartículas de carbono do vlp 7000, o grafeno possui um efeito positivo na reatividade do TiO<sub>2</sub>. O grafeno corresponde a uma camada ultrafina em duas dimensões de átomos de carbono que formam uma estrutura em favos de mel, e que apresenta elevada resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica. A sua grande área superficial possibilita que as nanopartículas de carbono estejam presentes em ambas as faces da plaqueta, o que contribui para diminuir a taxa de recombinação do par elétron/lacuna, ao promover uma elevada mobilidade dos portadores de carga e também uma separação espacial dos elétrons fotogerados. Além disso, a camada apresenta uma dimensão cerca de cem vezes superior à das partículas de TiO<sub>2</sub>.

De seguida, na Tabela 9, são apresentados os resultados da constante cinética inicial, em módulo, e do tempo de meia vida obtidos para os diferentes tipos de TiO<sub>2</sub> após 30 minutos de irradiação UV. Assim, verifica-se que o TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas, calcinado a 450 °C, possui a maior taxa de fotodegradação do corante orgânico, uma vez que apresenta uma elevada constante cinética, logo, reduzido tempo de meia vida. Deste modo, a difração de raios X é uma das técnicas de caracterização que possibilita obter mais informações acerca da forma e tamanho das partículas do TiO<sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos e que seria interessante de analisar, já que este fotocatalisador apresenta elevada fotoatividade.

*Tabela 9 - Resultados de  $k_{a0}$  (min<sup>-1</sup>) e  $t^{1/2}$  (min) obtidos para as amostras em estudo após radiação UV*

| Amostras de TiO <sub>2</sub>                               | $k_{a0}$ (min <sup>-1</sup> ) | $t^{1/2}$ (min) |
|--|-------------------------------|-----------------|
| TiO <sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos não calcinado      | 0,173                         | 4               |
| TiO <sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos calcinado a 450 °C | 0,2439                        | 3               |
| TiO <sub>2</sub> aplicado nos cerâmicos calcinado a 900 °C | 0,0075                        | 92              |
| Vlp 7000 não calcinado                                     | 0,0076                        | 91              |
| Vlp 7000 calcinado a 450 °C                                | 0,0158                        | 44              |
| Vlp 7000 calcinado a 900 °C                                | 0,0019                        | 365             |
| P25 não calcinado  | 0,0567                        | 12              |
| P25 calcinado a 900 °C                                     | 0,0322                        | 22              |
| TiO <sub>2</sub> -grafeno não calcinado                    | 0,0569                        | 12              |
| TiO <sub>2</sub> -grafeno calcinado a 450 °C               | 0,0137                        | 51              |

#### Efeito da fotorradiação UV nos catalisadores

Os produtos fotocatalíticos baseados no TiO<sub>2</sub> podem ser utilizados em materiais de construção exteriores para aplicação nas fachadas exteriores dos edifícios, onde vão estar sujeitos a radiação solar, fonte de radiação ultravioleta. Assim, pretende-se simular as condições de exposição a radiação UV no laboratório a fim de verificar se estas introduzem alterações nas propriedades dos fotocatalisadores. Desta forma, nas Figuras 18 e 19 apresenta-se a refletância das amostras de vlp 7000 e de TiO<sub>2</sub>-grafeno sob radiação UV durante 7000 minutos, e correspondente evolução do hiato energético.

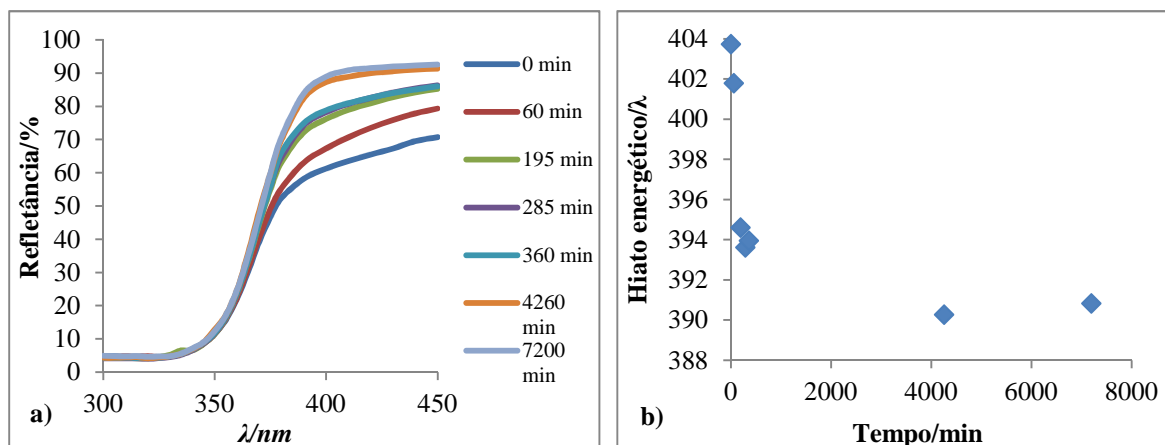


Figura 18 - Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) do vlp 7000 não calcinado irradiado (a) e correspondente hiato energético (b)

Os resultados apresentados na Figura 18 permitem verificar que a irradiação do vlp 7000 provoca uma diminuição da absorção de luz na região do visível ao longo do tempo de ensaio, o que se traduz por um aumento dos valores de refletância registados. Assim, a absorção a 450 nm passa de 29,3 %, no tempo zero, para 7,4 % no final de 120 horas. O vlp 7000, quando irradiado, passa da sua cor característica, amarelo, para cor branca. Através dos valores da refletância foram obtidos os valores da transmitância e através desta foi realizada a primeira derivada, que permitiu obter os valores de comprimento de onda obtidos na Figura 18 b).

Ao aumento da refletância está associada a diminuição do comprimento de onda do hiato energético, o que implica um aumento do hiato energético (em eV) e, conseqüentemente, a perda de absorção no visível. Por outro lado, não foram observadas mudanças espectrais durante a irradiação de P25, realizada em iguais condições, o que indica a estabilidade das fases anatase e rutilo quando submetidas a irradiação. Os ensaios realizados demonstraram que a luz não promove a transformação de fase no vlp 7000. Assim, a mudança observada no espectro é atribuída à instabilidade das nanopartículas de carbono quando irradiadas com luz UV. Desta forma, os radicais hidroxilo formados durante a irradiação reagem com as ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  do carbono, podendo causar distúrbios na estrutura da molécula responsável pela sua cor, nomeadamente ao nível da deslocalização dos eletrões. Constata-se ainda que, se a irradiação fosse mantida durante um tempo superior, o hiato energético tende a estabilizar e a aproximar-se de valores próximos de 385 nm, isto é, passa a comportar-se como anatase.

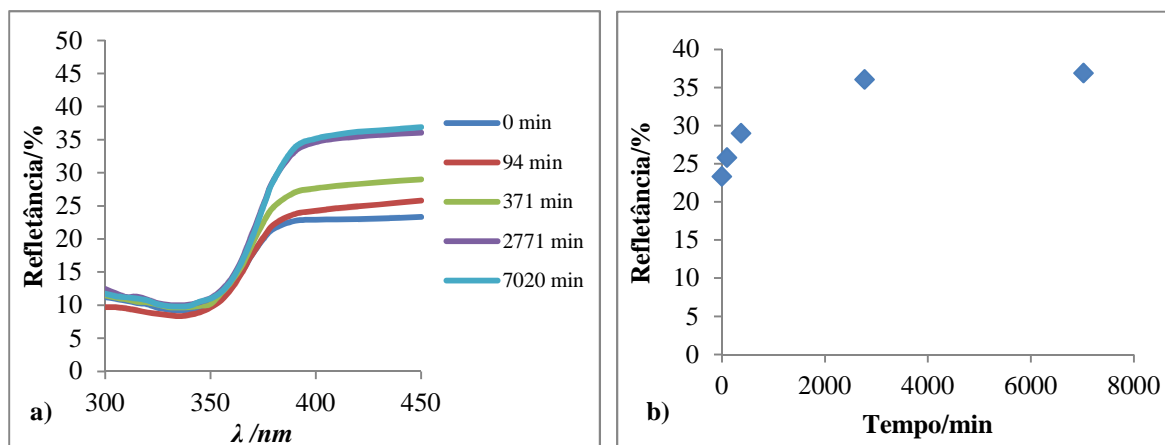


Figura 19 - Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) do TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado irradiado (a) e correspondente refletância ao longo do tempo (b)

A análise da Figura 19 permite constatar que a refletância do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-grafeno aumenta ligeiramente ao longo do tempo de irradiação, o que provoca a redução da absorção de luz na região do visível. Deste modo, a absorção de luz no comprimento de onda correspondente a 450 nm passa de 76,7 % no tempo inicial para 63,1 % no final de 117 horas. De referir que, apesar de ocorrer uma redução da absorção de luz no visível, esta mudança é pouco significativa comparativamente com o caso do vlp 7000. Assim, é possível verificar que o TiO<sub>2</sub>-grafeno possui uma maior absorção de luz visível do que o vlp 7000, apresentado na Figura 18. O grafeno é um polímero com ciclos aromáticos estáveis de carbono, que possui uma rede  $\pi$  muito forte, o que se deve à elevada deslocalização dos eletrões. Deste modo, as reações no grafeno são mais difíceis de ocorrer. As alterações verificadas na refletância podem dever-se a oxidação nos defeitos do grafeno ou ao facto de, na sua preparação, ser queimado em azoto, o que poderá levar a modificações das propriedades de adsorção. Estes fatores são apenas suposições, pelo que não estão provadas as verdadeiras causas. Após irradiação, apesar de se verificar uma perda de cor, de preto para amarelo, não ocorre perda de propriedades fotocatalíticas. A modificação espectral verificada para o TiO<sub>2</sub>-grafeno está em concordância com a modificação no catalisador e poderá dever-se à reduzida oxidação deste fotocatalisador. Verifica-se que os valores da refletância tendem a manter-se constantes ao longo do tempo de irradiação, o que indica que podem ocorrer algumas reações no início, mas que após algum tempo atinge-se um patamar constante. Assim, são necessárias mais experiências para confirmar os resultados obtidos. Não foi apresentado o hiato energético, em termos de comprimentos de onda, do TiO<sub>2</sub>-grafeno, uma vez que este apresenta apenas a absorção do grafeno sozinho ( $\approx 500$  nm).

De seguida, o vlp 7000 e o TiO<sub>2</sub>-grafeno foram irradiados com UV durante 5 horas. Posteriormente, foram introduzidos na solução de azul de metileno e expostos a radiação UV, com o intuito de averiguar a atividade fotocatalítica das amostras irradiadas na degradação

do corante orgânico. Na Figura 20 apresenta-se a fotodegradação das amostras não calcinadas, calcinadas a 450 °C e irradiadas, na presença de radiação UV.

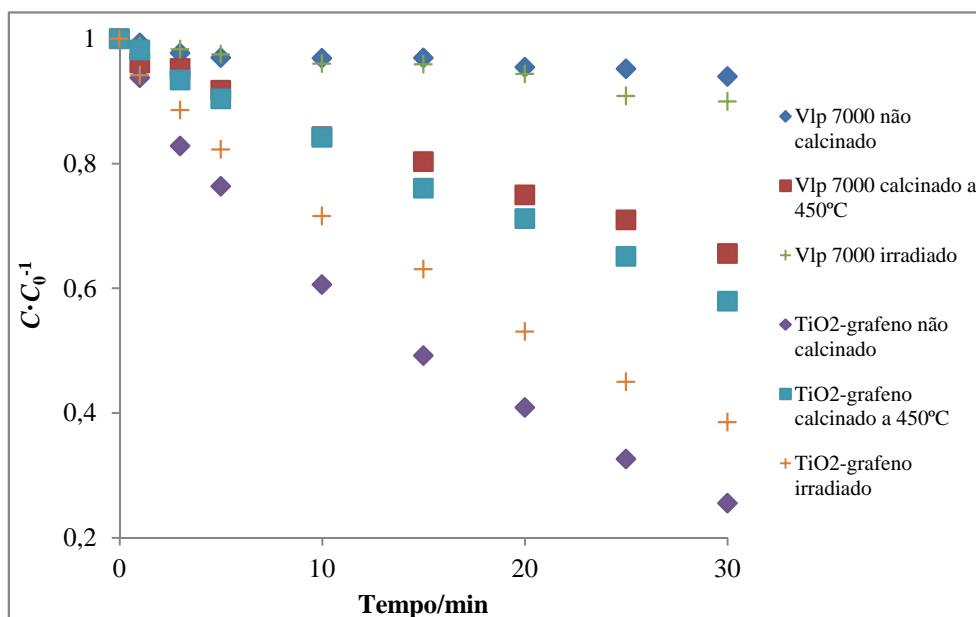


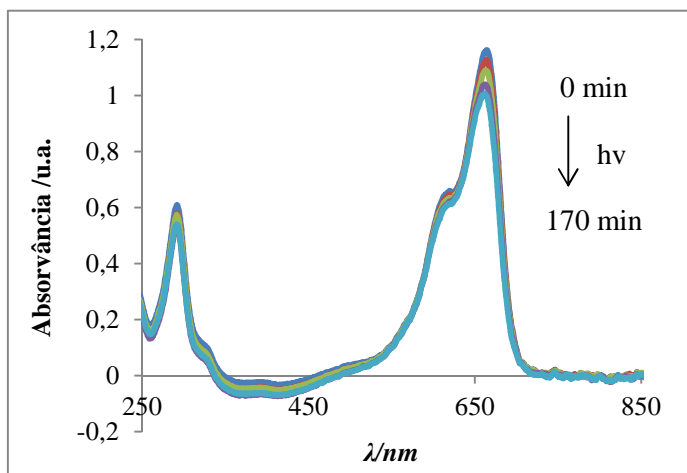
Figura 20 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinados, calcinados a 450 °C e irradiados sob radiação UV

A análise da Figura 20 permite constatar que as nanopartículas de carbono exercem um efeito negativo na fotoatividade do vlp 7000. Assim, na presença destas nanopartículas, o que acontece no caso do vlp 7000 não calcinado e irradiado, a fotodegradação de azul de metileno é bastante reduzida, o que leva a supor que nas nanopartículas de carbono aumentam a taxa de recombinação rápida do par elétron/lacuna, o que conduz a reduzidos valores de atividade fotocatalítica. Ao contrário, quando as nanopartículas desaparecem da superfície deste fotocatalisador, o que ocorre após o tratamento térmico a 450 °C, a fotoatividade aumenta, e assim a taxa de recombinação do par elétron/lacuna diminui.

No caso do TiO<sub>2</sub>-grafeno acontece precisamente o oposto, já que as nanopartículas de carbono possuem uma influência positiva neste fotocatalisador. Deste modo, quando estas estão presentes, no caso do material não calcinado e irradiado, a atividade fotocatalítica aumenta, pois os elétrons fotogerados na partícula de TiO<sub>2</sub> transferem-se para as folhas de grafeno, impedindo a recombinação, uma vez que se promove uma separação espacial, o que permite aumentar a fotoatividade. Após a calcinação a 450 °C, este material composto não apresenta grafeno, razão pela qual a fotodegradação de azul de metileno é reduzida, funcionando este fotocatalisador como anatase.

### ***Atividade fotocatalítica de cada fotocatalisador na região do visível***

O efeito da temperatura de calcinação foi também testado sob exposição a radiação visível, nomeadamente nas amostras de vlp 7000 e TiO<sub>2</sub>-grafeno, já que estas apresentam propriedades que lhes permite absorver radiação na região do visível. Deste modo, foram analisados os desempenhos fotocatalíticos do vlp 7000 não calcinado, irradiado e calcinado a 450 °C, quando expostos a radiação visível. Para além disso, estudou-se também a fotoatividade do TiO<sub>2</sub>-grafeno sem tratamento térmico, irradiado e calcinado a 450 °C, sob exposição a radiação visível. Estas amostras foram irradiados com UV durante 5 horas e introduzidos na solução de azul de metileno, tal como nas experiências apresentadas anteriormente, mas desta vez sujeitos a radiação visível. Na Figura 21 encontra-se representado o espectro da absorvância em função do comprimento de onda do vlp 7000, sob exposição a radiação na gama do visível durante 170 minutos, que pretende representar a forma dos espectros obtidos para os restantes pós analisados.



*Figura 21 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 em suspensão sob ação de radiação na região do visível*

Na Figura 21 observa-se a degradação da solução do corante orgânico através da redução da intensidade do pico de absorvância característico do azul de metileno (664 nm). Para cada fotocatalisador foram obtidos espectros semelhantes ao apresentado na Figura 21, sendo que os valores registados, ao longo do tempo, para a absorvância a 664 nm permitiram obter a relação  $C/C_0$  apresentada nas figuras seguintes.

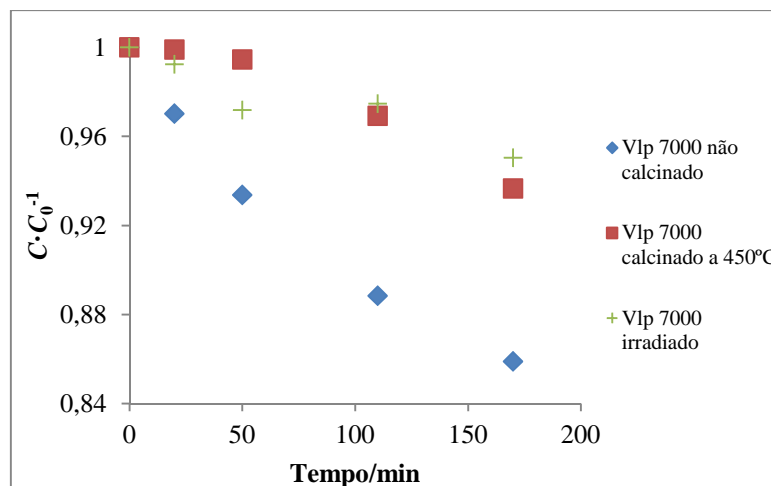


Figura 22 - Degradação de azul de metileno por vlp 7000 não calcinado, calcinado a 450 °C e irradiado sob radiação visível

A análise da Figura 22 permite inferir que o tratamento térmico do vlp 7000 a 450 °C provoca a eliminação das nanopartículas de carbono, para além de potenciar perdas de propriedades de absorção no visível, o que se traduz numa reduzida atividade fotocatalítica, já que este catalisador passa a comportar-se como anatase. A irradiação do vlp 7000 conduz à redução da absorção de luz na região do visível, o que se traduz numa atividade fotocatalítica reduzida. Por outro lado, na ausência de calcinação, o vlp 7000 apresenta maior desempenho fotocatalítico, já que o hiato energético deste fotocatalisador permite a absorção de cerca de 20 % da luz no visível, capaz de promover a transferência de um eletrão da banda de valência para a banda de condução, levando à formação de uma lacuna na banda de valência, que, ao reagir com uma molécula de água adsorvida, leva à formação de radicais hidroxilo, capazes de degradar compostos orgânicos.

A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>-grafeno foi testada com diferentes condições das utilizadas até ao momento nos ensaios realizados. Assim, a massa de fotocatalisador adicionada aumentou de 50 para 100 mg e a quantidade de solução de azul de metileno utilizada sofreu uma redução de 100 para 50 g. A concentração do corante mantém-se igual a 5 mg·l<sup>-1</sup>. Na Figura 23 representa-se a fotoatividade do TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado, TiO<sub>2</sub>-grafeno irradiado e TiO<sub>2</sub>-grafeno calcinado a 450 °C, todos expostos a radiação na região do visível, sob as condições anunciadas atrás.

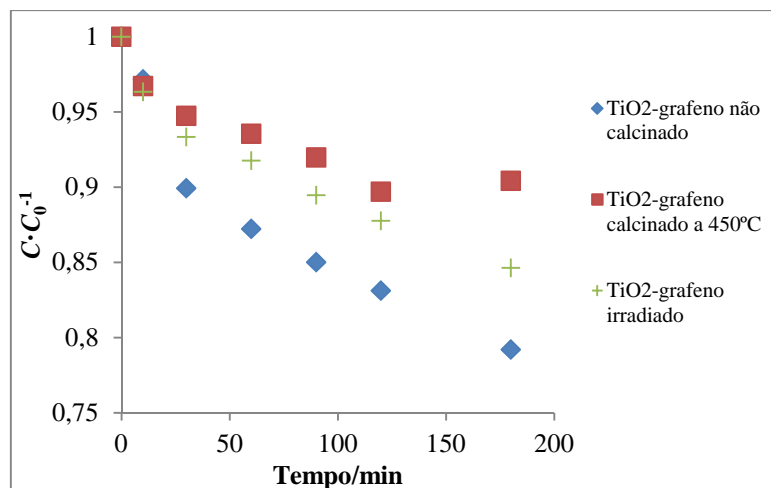


Figura 23 - Degradação de azul de metileno por TiO<sub>2</sub>-grafeno não calcinado, calcinado a 450 °C e irradiado sob radiação visível

O TiO<sub>2</sub>-grafeno irradiado não perde propriedades fotocatalíticas, pois apresenta uma fotodegradação de azul de metileno, tal como se verifica na Figura 23, que indica que o grafeno não é eliminado durante a irradiação. Na ausência de calcinação, o grafeno permite aumentar a absorção de radiação do visível, razão pela qual este material apresenta atividade fotocatalítica na região do visível. Além disso, o hiato energético do TiO<sub>2</sub>-grafeno permite a absorção de cerca de 80 % de luz no visível. Em contraste, a reduzida fotoatividade após calcinação a 450 °C, deve-se à eliminação do grafeno, o que impossibilita a transferência de elétrons do TiO<sub>2</sub> para as folhas de grafeno e consequente reação com o oxigénio dissolvido.

No geral, os valores de degradação fotocatalítica atingidos na presença de radiação visível são reduzidos, sobretudo quando comparados com os valores obtidos para as mesmas amostras irradiadas com UV, à exceção do vlp 7000, cuja atividade fotocatalítica é superior na gama do visível, o que o torna apropriado para aplicações no exterior.

Os resultados para a constante cinética inicial, em módulo, e tempo de meia vida obtidos após 170 minutos de irradiação no visível para as diferentes amostras encontram-se na Tabela 10, na qual se verifica que o vlp 7000 não calcinado é o fotocatalisador que apresenta maior taxa de degradação do azul de metileno, pelo que necessita de menos tempo para atingir uma descoloração da solução no valor de 50 %.

Tabela 10 - Resultados de  $k_{a0}$  (min<sup>-1</sup>) e  $t^{1/2}$  (min) obtidos para as amostras em estudo após radiação visível

| Amostras de TiO <sub>2</sub> | $k_{a0}$ (min <sup>-1</sup> ) | $t^{1/2}$ (min) |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Vlp7000 não calcinado        | 0,0013                        | 533             |
| Vlp7000 calcinado a 450 °C   | 0,0001                        | 6931            |
| Vlp 7000 irradiado           | 0,0006                        | 1151            |

|  |        |      |
|--|--------|------|
| TiO <sub>2</sub> -grafeno não calcinado      | 0,0006 | 1151 |
| TiO <sub>2</sub> -grafeno calcinado a 450 °C | 0,0008 | 866  |
| TiO <sub>2</sub> -grafeno irradiado          | 0,0007 | 990  |

### 3.2.6 Aplicação de frita de vidro e P25 sob suporte de vidro

Os ensaios realizados na indústria cerâmica mostram que, para temperaturas inferiores a 700 °C, não ocorre adesão entre o suporte e o TiO<sub>2</sub> pré pulverizado na peça cerâmica. Por outro lado, a adesão entre as duas partes começa a acontecer a uma temperatura próxima de 900 °C. Contudo, as peças cerâmicas pulverizadas com TiO<sub>2</sub> calcinadas a 900 °C não demonstram fotodegradação de azul de metileno após radiação UV. As experiências realizadas na parte laboratorial revelam a desativação do TiO<sub>2</sub> após o tratamento térmico, já que a fase anatase ativa em catálise sofre alteração para rutilo. Deste modo, a temperatura limite para a transição de fase corresponde a 550 °C, o que indica que a ativação do TiO<sub>2</sub> requer temperaturas de calcinação inferiores a 550 °C.

Em 2001, a empresa Pilkington Glass anunciou o desenvolvimento das primeiras janelas com propriedades auto-limpantes, designadas por Pilkington Activ™, sendo que nos meses seguintes outra grande firma de vidro efetuou produtos similares, denominados de PPG's SunClean™. Como resultado, até à data, os vidros são os revestimentos mais amplamente comercializados como material auto limpante [14].

Outro dos objetivos deste trabalho corresponde à aplicação de frita de vidro e de P25 sob um suporte de vidro. Assim, nesta etapa vai ser utilizada uma frita com baixo ponto de fusão, isto é, que funde a temperatura inferior a 450 °C. Desta forma, pretende-se conseguir uma boa adesão da frita de vidro ao material de suporte e, para além disso, manter o TiO<sub>2</sub> na fase anatase e obter fotoatividade sob radiação UV.

Numa primeira fase foi aplicada a frita de vidro em substratos de vidro, com dimensões 2 x 2 cm<sup>2</sup> e espessura de 3 mm, com recurso a uma espátula, de forma a investigar a temperatura ótima de calcinação e respetiva duração, para além de averiguar a adesão da frita ao substrato. Assim, as amostras em estudo foram colocadas num secador, a temperatura constante de 400 °C, durante diferentes tempos, nomeadamente, 60, 45, 30 e 15 minutos. As Figuras 24 a 27 apresentam as amostras em estudo antes e após da colocação no secador, durante o tempo estipulado.

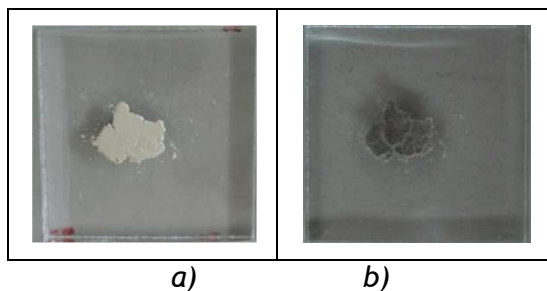


Figura 24 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 60 minutos usando o secador

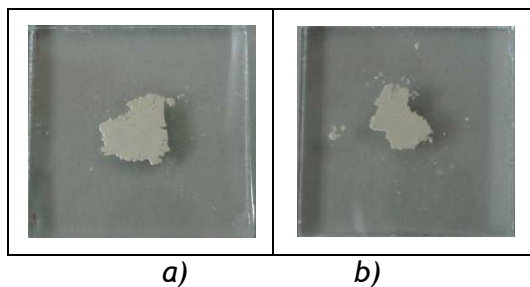


Figura 25 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 45 minutos usando o secador

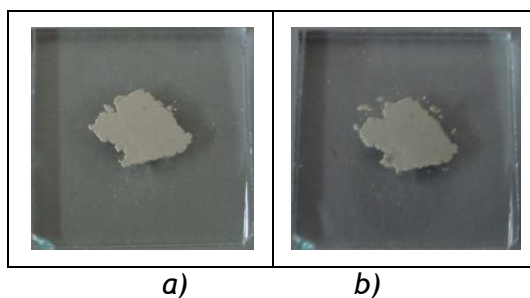


Figura 26 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 30 minutos usando o secador

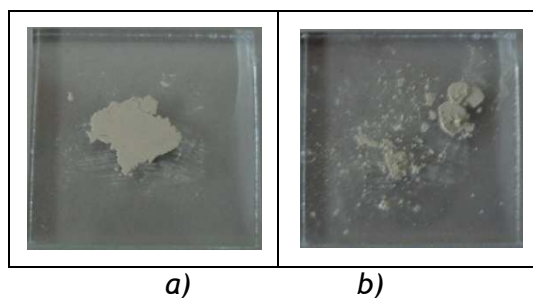
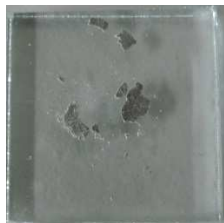


Figura 27 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 15 minutos usando o secador

Verificou-se que nenhuma das amostras aderiu ao substrato de vidro, pelo que a duração da secagem não foi suficiente para promover a adesão da frita de vidro ao substrato. A frita aplicada na amostra submetida a secagem durante 15 minutos, ilustrada na Figura 27, despedaçou-se após o vidro ter sido retirado do suporte em frente ao secador. Uma das

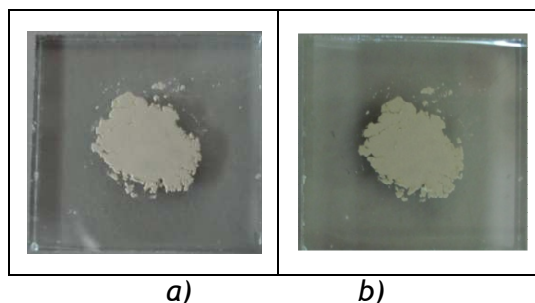
desvantagens da frita de vidro aplicada nestes ensaios deve-se ao facto desta adquirir cor escura quando calcinada.

A amostra que foi submetida a secagem durante 1 hora foi colocada novamente no secador, mas desta vez durante 2 horas, tendo sido mantida a temperatura de 400 °C. O aspeto do pó aplicado no vidro, após as 3 horas de secagem apresenta-se na Figura 28.



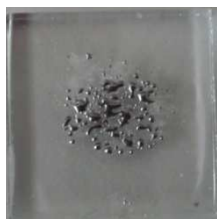
*Figura 28 - Tratamento térmico a 400 °C durante 3 horas usando o secador*

Contudo, constatou-se que após o tempo total de 3 horas de secagem, a frita de vidro não aderiu ao vidro, tendo várias partes do pó acabado por sair facilmente da peça de vidro. Ainda assim, foi possível observar que a densidade da frita de vidro é superior nestas condições. Com o intuito de ultrapassar esta dificuldade no que concerne à fixação da frita foi realizada a ativação do vidro. Para tal foi realizada uma solução de 40 mM de TiCl<sub>4</sub> em 80 ml de etanol. Depois de preparada a solução, foram colocadas 10 amostras de vidro no seu interior, que foram colocadas numa placa de aquecimento a 60 °C durante 2 horas, de modo a promover a sua ativação. No final, as amostras de vidro foram depositadas num frasco com etanol para conservarem as propriedades de ativação. Seguidamente foi realizada a mesma experiência no secador, pelo que foi retirada uma peça de vidro ativado do frasco com etanol, foi limpa e colocou-se um pouco de frita de vidro com ajuda de uma espátula. A peça de vidro com a frita aplicada na superfície foi colocada no secador durante 2 horas a 400 °C, tal como ilustrado na Figura 29.



*Figura 29 - Antes (a) e depois (b) do tratamento térmico a 400 °C durante 2 horas usando o secador*

Após as 2 horas no secador, verificou-se que a frita não se fixou ao vidro ativado, pelo que a mesma amostra foi colocado no forno com atmosfera oxidante durante 2 horas a 450 °C, onde adquiriu o aspeto representado na Figura 30.



*Figura 30 - Amostra de vidro ativado com frita de vidro após calcinação a 450 °C durante 2 horas*

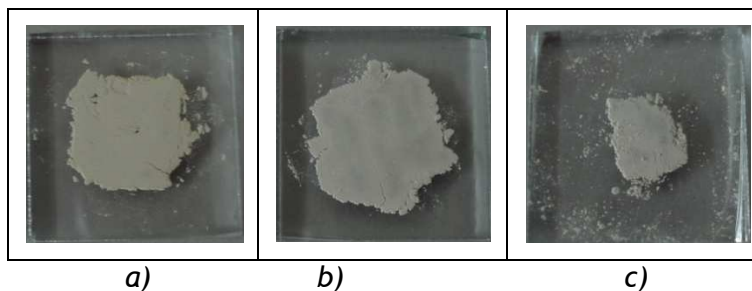
Constatou-se que houve uma forte adesão da frita de vidro ao vidro ativado quando este foi colocado no forno em atmosfera oxidante, tendo a frita de vidro adquirido uma cor preta brilhante, já que a temperatura a que foi submetida fez com que o seu ponto de fusão fosse ultrapassado.

Seguidamente foi realizada a mistura da frita de vidro com P25 (por ser o material nanoparticulado mais usado comercialmente para aplicações de oxidação fotocatalítica) em diferentes proporções, com a massa correspondente, indicada na Tabela 11, para aplicação nas amostras de vidro ativado. Para ser possível obter uma comparação entre a atividade do P25 em diferentes proporções, a massa deste fotocatalisador foi mantida constante e igual a 2 mg.

*Tabela 11 - Percentagem de P25 e frita de vidro e respetiva massa, em mg, a aplicar no vidro ativado*

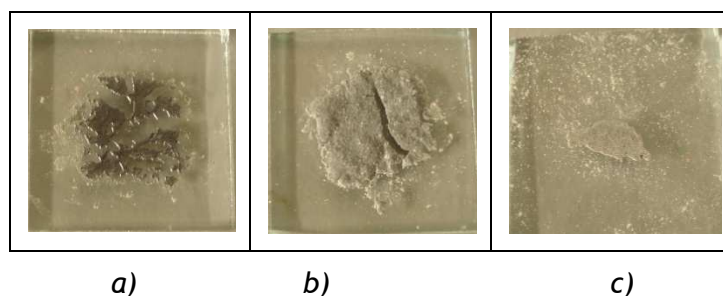
| P25 (%) / Frita de vidro (%) | Massa P25 (mg) / Frita de vidro (mg) |
|------------------------------|--------------------------------------|
| 0 / 100                      | 0 / 40                               |
| 5 / 95                       | 2 / 38                               |
| 10 / 90                      | 2 / 18                               |

O P25 e a frita de vidro, com a massa indicada na Tabela 11, foram misturados e colocados sob as amostras de vidro ativadas, tal como representado na Figura 31, e sofreram tratamento térmico a 450 °C durante 30 minutos num forno com atmosfera oxidante. Este forno encontrava-se a uma temperatura inicial de 25 °C que aumentou à razão de 5° C · min<sup>-1</sup> até atingir 450 °C, temperatura que foi mantida durante 30 minutos, tendo depois sofrido uma redução até atingir novamente a temperatura de 25 °C.



*Figura 31 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros antes de calcinação a 450 °C durante 30 min: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %*

Após a calcinação constatou-se que as amostras em estudo não sofreram adesão no vidro ativado. Assim, as mesmas foram colocadas num forno em atmosfera oxidante a 450 °C durante 2 horas. Na Figura 32 observa-se os resultados obtidos e verifica-se que apenas a amostra de P25 misturada com frita de vidro na proporção de 0 % / 100 % aderiu ao substrato, ou seja, sem P25. Contudo, as outras duas amostras (b) e c)) não demonstraram fixação no vidro, sendo que a amostra da direita (c) acabou por quebrar e despedaçar-se. Ainda assim, é possível referir que a amostra com 5 % de P25 e 95 % de frita de vidro revelou-se compacta, já que o material se encontra aglomerado.



*Figura 32 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros após calcinação a 450 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %*

De forma a averiguar a influência da temperatura no tratamento térmico, foram realizadas novas amostras com as condições anunciadas na Tabela 11, mas desta vez foram calcinadas a 550 °C durante 2 horas no forno em atmosfera oxidante, temperatura que ultrapassa o seu ponto de fusão. Antes da calcinação, as peças apresentavam o aspeto representado na Figura 33.

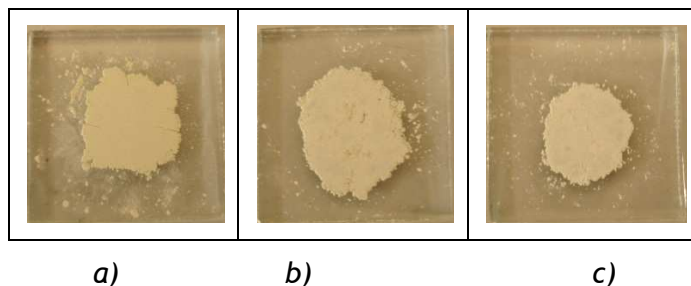


Figura 33 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros antes de calcinação a 550 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %

A Figura 34 ilustra o aspeto das amostras após calcinação. Deste modo, é possível constatar que as amostras da esquerda (a) e centro (b) sofreram adesão no substrato, ao contrário da representada à direita (c). Desta forma, verificou-se que a amostra com uma proporção de P25 / frita de vidro de 5 % / 95 % revelou condições para ser aplicada em testes de fotodegradação.

Em todos os ensaios efetuados concluiu-se que a amostra com 10 % de P25 e 90 % de frita de vidro não revelou resultados positivos para a sua utilização em aplicações de fotocatalise, uma vez que não ocorre adesão no vidro e devido ao facto de se apresentar na forma de pó pouco compacto e facilmente quebrável após calcinação.

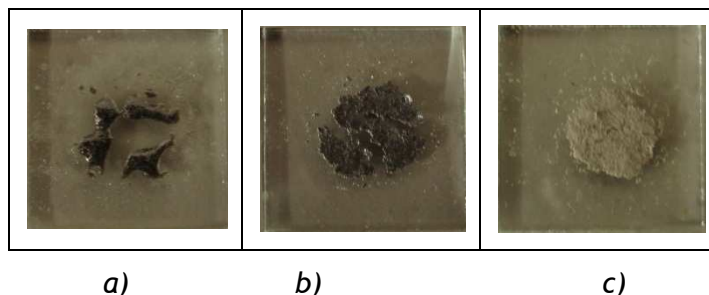


Figura 34 - P25 misturado com frita de vidro aplicado nos vidros após calcinação a 550 °C durante 2 horas: a) 0 % / 100 % (P25/frita de vidro); b) 5 % / 95 %; c) 10 % / 90 %

A amostra apresentada no centro da Figura 34 (b) foi testada em termos de atividade fotocatalítica na degradação de azul de metileno. Deste modo, numa das partes de uma caixa de Petri foram colocados cerca de 29,8 ml deste corante, de forma a preencher praticamente todo o volume do recipiente. De seguida foi introduzida a peça composta por 5 % de P25 e 95 % de frita de vidro na solução e colocada sob exposição UV durante 90 minutos, com agitação constante, conseguida com recurso a uma pipeta. Em primeiro lugar, os ensaios foram realizados com irradiação correspondente a 10 W·m<sup>-2</sup>, que não revelaram fotoatividade na degradação do corante orgânico e, de seguida, com 30 W·m<sup>-2</sup>, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 35.

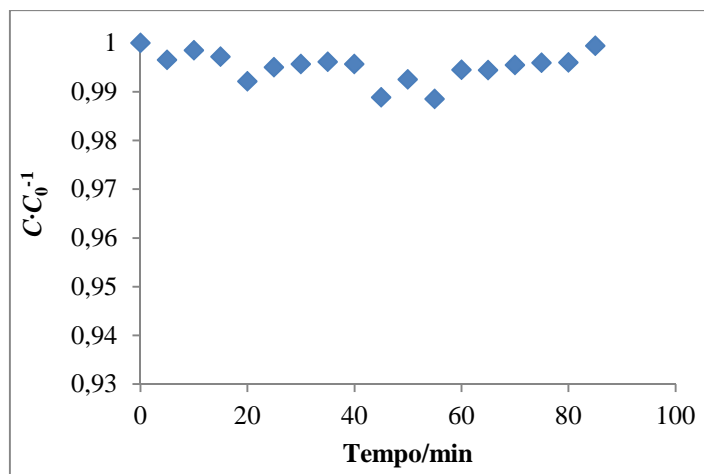


Figura 35 - Valores de absorvância a 664 nm obtidos para a peça composta por 5 % P25 e 95 % de frita de vidro após radiação UV com intensidade de  $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$

A análise da Figura 35 permite constatar que a peça não revela fotoatividade, nas condições realizadas. Existem alguns fatores que podem ter influenciado negativamente os resultados. Assim, a quantidade de P25 adicionada à frita de vidro pode não ter sido suficiente para promover a degradação fotocatalítica do corante. Outra das razões para a ausência fotodegradação prende-se com o facto de o suporte apresentar reduzida porosidade ou mesmo porosidade nula, o que impede o acesso de azul de metileno ao P25. Estas dificuldades podem ser ultrapassadas através da introdução de bicarbonato de sódio, sais e tensoativos para promover o aumento da porosidade do filme, através de tratamento térmico ou dissolução no solvente.

## 4 Conclusões

Este trabalho consistiu na análise da atividade fotocatalítica de peças cerâmicas vidradas nas quais foi aplicado TiO<sub>2</sub> fotocatalítico. A fotoatividade foi avaliada através da degradação de azul de metileno e de óleo sob radiação UV. Contudo, os cerâmicos não revelaram fotoatividade, o que poderá dever-se ao facto do TiO<sub>2</sub> apresentar-se não ativo após a cozedura das peças a 900 °C. A partir desse momento, foram analisados quatro fotocatalisadores e a sua atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno após tratamento térmico a 450 °C e/ou 900 °C, quando submetidos a radiação na região do UV e do visível.

Em relação à fotoatividade das amostras expostas a radiação UV, o TiO<sub>2</sub> aplicado nas peças cerâmicas revelou uma atividade fotocatalítica elevada na ausência de calcinação e quando calcinado a 450 °C. O vlp 7000 calcinado a 450 °C apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, uma vez que as nanopartículas de carbono são eliminadas durante o tratamento térmico, o que poderá contribuir para aumentar a degradação de azul de metileno. Contudo, na ausência de calcinação, o vlp 7000 apresenta reduzido desempenho fotocatalítico, devido à presença das nanopartículas de carbono, que provavelmente contribuem para aumentar a taxa de recombinação do par eletrão/lacuna. Constatou-se ainda que as amostras de vlp 7000 e P25 calcinadas a 900 °C apresentam reduzida fotodegradação de azul de metileno. O tratamento térmico do TiO<sub>2</sub>-grafeno a 450 °C provocou a eliminação do grafeno, o que poderá ter causado a diminuição da atividade fotocatalítica. Pelo contrário, na ausência de calcinação, este fotocatalisador apresenta elevado desempenho fotocatalítico.

A irradiação do vlp 7000 provoca uma diminuição da absorção de luz na região do visível, o que se traduz no aumento dos valores de refletância. A mudança observada no espectro deverá estar relacionada com a oxidação das nanopartículas de carbono quando irradiadas com luz UV. De referir que não foram observadas mudanças espectrais durante a irradiação de P25, realizada em iguais condições. A irradiação do TiO<sub>2</sub>-grafeno apenas provoca uma ligeira redução da absorção de luz na região do visível, sendo que as mudanças espectrais observadas no caso do vlp 7000 são mais relevantes do que no TiO<sub>2</sub>-grafeno.

Relativamente à fotoatividade do foto-TiO<sub>2</sub> quando sujeito a radiação visível, conclui-se que o tratamento térmico do vlp 7000 a 450 °C provoca uma redução drástica da atividade fotocatalítica. A irradiação do vlp 7000 conduz ao aumento do hiato energético, o que poderá contribuir para a redução da fotoatividade. Na ausência de calcinação, o vlp 7000 apresenta maior desempenho fotocatalítico. O TiO<sub>2</sub>-grafeno apresenta fotoatividade na gama do visível.

Assim, a calcinação a 450 °C provoca uma redução na fotoatividade deste material compósito, mas a atividade fotocatalítica do compósito irradiado revelou-se superior.

Quanto à aplicação de frita de vidro de muito baixo ponto de fusão e P25 sob suporte de vidro pretendeu-se investigar a temperatura ótima de calcinação, e a sua duração, de forma a promover uma boa adesão da frita de vidro e do P25 ao material de suporte e também manter o TiO<sub>2</sub> na fase anatase e obter fotoatividade sob radiação UV. Assim, em primeiro lugar foi testada a fixação da frita de vidro no vidro ativado, que foi conseguida quando a amostra foi colocada no forno com atmosfera oxidante a 450 °C durante 2 horas. De seguida, foi realizada a mistura de P25 com a frita de vidro, em diferentes proporções. Apurou-se que a amostra composta por 5 % de P25 e 95 % de frita de vidro aderiu ao vidro, quando submetida a tratamento térmico de 550° C durante 2 horas. Contudo, esta não revelou atividade fotocatalítica sob radiação UV (30 W·m<sup>-2</sup>).

## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos para este trabalho prendem-se, em primeiro lugar, com a avaliação da atividade fotocatalítica de peças cerâmicas vidradas nas quais foi aplicado um tipo de foto-TiO<sub>2</sub>. Assim, testou-se a degradação de azul de metileno sob radiação UV. Contudo, estas não revelaram fotoatividade. Em segundo lugar, analisou-se o comportamento de diferentes foto-TiO<sub>2</sub> em suspensão e após calcinação na fotodegradação do mesmo corante, sob radiação na região do UV e do visível. Esta análise permitiu dar uma resposta provável à ausência de fotoatividade das peças cerâmicas e ainda identificar outras amostras de TiO<sub>2</sub> com maior atividade fotocatalítica nas condições utilizadas. Em terceiro lugar, analisou-se o efeito fotocatalítico da irradiação UV no vlp 7000 e no TiO<sub>2</sub>-grafeno, através da qual se verificou que a irradiação contribui para aumentar o hiato energético. Este aumento origina a perda de absorção no visível, sendo a mudança observada no TiO<sub>2</sub>-grafeno pouco significativa em comparação com a produzida no fotocatalisador vlp 7000. Em quarto lugar, realizou-se a aplicação de frita de vidro com baixo ponto de fusão e de P25 em peças de vidro, e avaliou-se a sua fotoatividade. Assim, constatou-se que a amostra composta por 5 % de P25 e 95 % de frita de vidro aderiu ao vidro, quando submetida a tratamento térmico de 550° C durante 2 horas. No entanto, não revelou atividade fotocatalítica quando irradiada com UV, nas condições realizadas. Ainda assim, os resultados obtidos permitiram realizar uma avaliação crítica aos fatores que podem ter contribuído para a inexistência de fotodegradação.

### 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Num trabalho de investigação, o fator tempo é determinante. Assim, seria interessante realizar futuramente um estudo detalhado das variáveis influentes e da otimização das condições de operação no estudo da aplicação de frita de vidro e P25 nas peças de vidro e respetivo desempenho fotocatalítico. Além disso, utilizar uma frita de vidro que não adquira cor preta após a calcinação.

### 5.3 Apreciação final

Este trabalho permitiu-me desenvolver um projeto que conteve uma vertente empresarial, através do qual tive oportunidade de visitar uma indústria cerâmica e uma vertente laboratorial, onde tentei dar respostas aos resultados menos bons e investigar soluções que permitissem melhorar o desempenho fotocatalítico. Os trabalhos experimentais realizados a nível da aplicação de P25 e frita de vidro de baixo ponto de fusão foram pioneiros, pelo que

nem sempre conduziram a resultados relevantes, mas permitiram dar alguns passos na investigação científica. Deste modo, no que respeita aos resultados obtidos, considero que são uma ferramenta útil para perceber o comportamento dos fenómenos estudados, mas principalmente para direccionar outros projetos. Considero que foi uma experiência inovadora e enriquecedora a nível intelectual e prático, já que o trabalho de investigação desenvolvido permitiu-me assimilar conceitos e fenómenos com os quais nunca tinha contactado nem aplicado numa componente experimental.

## Referências

- [1] Anpo, M., Dohshi, S., Kitano, M., Hu, Y., Takeuchi, M., Matsuoka, M. The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35:1-27 (2005).
- [2] Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D. Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21 (2000).
- [3] Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials, LACER No. 5 (2000).
- [4] Fonseca, A. *Avaliação da eficácia de tratamentos convencionais e aplicações alternativas para prevenir a biodeterioração em património cultural*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal, 2009.
- [5] Oliveira, J., Silveira, L. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis, *Vivências*. Vol.7, N.12: p.91-104, Maio, 2011.
- [6] Collazzo, G. *Síntese e caracterização de nanocristais de TiO<sub>2</sub> via processo hidrotérmico e sua atividade na fotodegradação de um corante da indústria coureira*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Centro de tecnologia, Programa de pós-graduação em engenharia de Processos, Santa Maria, RS, Brasil, 2009.
- [7] Figueiredo, J., Pereira, M., Faria, J. *Catalysis from theory to application- An integrated course*, Coimbra, Portugal, 2008.
- [8] Nogueira, R., Jardim, W. *A fotocatalise heterogénea e sua aplicação ambiental*, Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, Brasil, 1997.
- [9] Silva, C. *Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.
- [10] Ribeiro, M. *Avaliação da atividade fotocatalítica sobre a inativação de escherichia coli, staphylococcus aureus e Saccharomyces cerevisiae utilizando dióxido de titânio, para aplicação em desinfecção de águas*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brasil, 2005.
- [11] Wang, S., Ang, H., Tade, M. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environment International*, 33, 694-705 (2007).
- [12] Carp, O., Huisman, C., Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177 (2004).

- [13] Kwon, S., Fan, M., Cooper, A., Yang, H. Photocatalytic Applications of Micro- and Nano-TiO<sub>2</sub> in Environmental Engineering, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **38:3**, 197-226 (2008).
- [14] Parkin, I, Palgrave, R. Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1689-1695 (2005).
- [15] Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X., Li, C. Preparation of graphene-TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity, *New J. Chem.*, **35**, 353-359 (2011).
- [16] Hewer, T. *Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, Brasil, 2006.
- [17] Santos, J. *Desenvolvimento de biocidas inorgânicos a base de óxidos de titânio e silício com prata para desinfecção de águas contaminadas com microrganismo*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Botucatu, Brasil, 2010.
- [18] Mourão, H., Mendonça. V., Malagutti, A., Ribeiro, C. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, 2181-2190 (2009).
- [19] Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 782-796 (2012).
- [20] Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., Goetz, N. Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products, *Environmental Science & Technology*, **46**, 2242-2250 (2012).
- [21] Paramés, J., Brito, J. Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza, *Teoria e Prática na Engenharia Civil*, n.15, p.55-62, Abril 2010.
- [22] Mitoraj, D., Janczyk, A., Strus, M., Kisch. H., Stochel, G., Heczko, P., Macyk, W. Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **6**, 642-648 (2007).
- [23] Muranyi, P., Schraml, C., Wunderlich, J.: Antimicrobial efficiency of titanium dioxide-coated surfaces, *Journal of Applied Microbiology*, **108**, 1966-1973 (2010).
- [24] Rincón, A.G., Pulgarin, C.: Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 263-284 (2003).

- [25] Oliveira, R. *Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicação no monitoramento do conteúdo de águas em solos*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos -SP, Brasil, 2010.
- [26] Disponível em <http://journals.iucr.org/j/issues/2010/06/00/aj5162/aj5162sup1.pdf>
- [27] Patent Application Publication, Oct.13, 2005, US 2005/0227854 A1
- [28] Fascículo de patente de invenção, PT 105064, Outubro, 2011
- [29] Disponível em [http://www.kronosww.com/khome.nsf/Grades\\_GB.pdf](http://www.kronosww.com/khome.nsf/Grades_GB.pdf)
- [30] Neuhaus, D. ATR Infrared Spectrometer for Planetary Exploration, Proceedings of the 37th ESLAB Symposium `Tools and Technologies for Future Planetary Exploration', Noordwijk, The Netherlands (ESA SP-543, April 2004).
- [31] *Bioquímica/Bioquímica I Prática - Introdução teórica (espectrofotometria)*, disponível em [http://www.anaseca.uac.pt/pdf\\_bioquimica/introd\\_espectrof.pdf](http://www.anaseca.uac.pt/pdf_bioquimica/introd_espectrof.pdf)
- [32] Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>
- [33] Ribeiro, K., Ignachewski, F., Fujiwara, S. *Estudos cinéticos da degradação do corante Preto Reativo 5 por esferas de acetato de celulose/Fe via processo tipo Fenton*, Sociedade Brasileira de Química.
- [34] Disponível em [http://download.p4c.philips.com/l4b/9/928000584050\\_eu/928000584050\\_eu\\_pss\\_aen.pdf](http://download.p4c.philips.com/l4b/9/928000584050_eu/928000584050_eu_pss_aen.pdf)