



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

Talita da Silva Dassoler

**Atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos recobertos com  
titânia suportada em metacaulinita**

FLORIANÓPOLIS

2022

Talita da Silva Dassoler

**Atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos recobertos com  
titânia suportada em metacaulinita**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

FLORIANÓPOLIS

2022

### Ficha de identificação da obra

Dassoler, Talita

Atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos recobertos com titânia suportada em metacaulinita/ Talita Dassoler; orientador, Prof. Dr. Dachamir Hotza, coorientador, Prof. Dr. Agenor De Noni Junior, 2022.

85 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. revestimentos cerâmicos, fotocatalise, titânia, caulinita. I. Hotza, Prof. Dr. Dachamir. II. De Noni Junior, Prof. Dr. Agenor. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Talita da Silva Dassoler

**Atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos recobertos com  
titânia suportada em metacaulinita**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Emerson Henrique de Faria, Dr.

Universidade de Franca

André Luiz da Silva, Dr.

Universidade de São Paulo

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que  
foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

---

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dachamir Hotza, Dr.

Orientador

Florianópolis, abril/2022

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me guiar e proteger sempre.

À minha família, meus pais e irmãos por todo o apoio e suporte ao longo de toda minha vida e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza e ao Prof. Dr. Agenor De Noni Junior pelo suporte e auxílio. Obrigada por confiarem no meu trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais e ao Lema (Laboratório de Energia e Meio Ambiente) pelo apoio na execução desse estudo. À Eloise de Souza Cordeiro pela ajuda.

Aos meus colegas e amigos do trabalho. Vocês foram indispensáveis no sucesso dessa jornada. Meus agradecimentos especiais à Área de Desenvolvimento de Produtos, a toda minha equipe e à Área Técnica. Obrigada pelas orientações e pelo suporte.

Agradeço também à empresa por viabilizar minhas ausências temporárias e permitir com isso, a execução do trabalho.

E a todos(as) os(as) meus(minhas) amigos(as) que, direta ou indiretamente, me apoiaram e contribuíram para a conclusão desta dissertação.

## RESUMO

O dióxido de titânio quando em contato com a radiação ultravioleta consegue decompor compostos orgânicos contaminantes reduzindo com isso os impactos da poluição ambiental. Entretanto, a utilização de dióxido de titânio em revestimentos cerâmicos para fachadas, por exemplo, enfrenta desafios devido ao tratamento térmico que esse processo exige. A titânia em altas temperaturas sofre a transformação de anatase para rutilo (TAR), uma fase cristalina com menor poder fotocatalítico. Uma alternativa estudada para atrasar a TAR é a dispersão de nanopartículas de titânia na superfície de aluminossilicatos. Assim, este trabalho visa a aplicação de titânia suportada em metacaulinita em revestimentos cerâmicos para uso em fachadas, utilizando altas temperaturas, temperaturas usuais de produção industrial em monoqueima. Foi preparado um fotocatalisador de titânia/caulinita por rota hidrolítica sol-gel e a suspensão formada aplicada diretamente sobre os revestimentos cerâmicos já queimados (esmaltados ou não). Para nível de comparação o fotocatalisador comercial (P25) foi aplicado em cima do revestimento cerâmico não esmaltado também. Em seguida, as amostras de titânia/caulinita aplicadas em revestimentos cerâmicos não esmaltados (TC), esmaltados (ETC) e o padrão com P25 (P25) foram queimados em 800, 1015, 1100 e 1185 °C (transformando-se em titânia/metacaulinita) e a eficiência fotocatalítica foi analisada pela degradação do corante azul de metileno. A titânia suportada em metacaulinita garantiu uma grande estabilidade na eficiência fotocatalítica ao longo do aumento de temperatura. Com uma elevação de 385 °C (de 800 para 1185°C) foi observada uma queda de apenas 10,7 pontos percentuais na degradação do azul de metileno para as amostras de fotocatalisador aplicadas em revestimento cerâmico não esmaltado (TC). As amostras esmaltadas (ETC) tiveram desempenho um pouco inferior devido à presença do esmalte e base serigráfica que geram um efeito de encapsulamento nas partículas de titânia, reduzindo seu poder fotocatalítico. Todas as amostras de titânia/metacaulinita acima de 800 °C tiveram resultados superiores ao P25. O fotocatalisador estudado apresentou eficiência significativa em temperaturas de queima industriais de revestimentos cerâmicos (1185°C), sendo a fotodegradação do azul de metileno após 390 min de 53,92% para TC1185, 30,68% para ETC1185 e de apenas 19,05% na amostra com P25 nessa temperatura. Entretanto, as amostras esmaltadas (ETC) apresentaram uma superfície ligeiramente craquelada após a queima e as amostras não esmaltadas (TC) tiveram valores altos de adsorção, refletindo uma maior porosidade na superfície.

**Palavras-chave:** fotocatalise, titânia, caulinita, revestimentos cerâmicos.

## ABSTRACT

When in contact with ultraviolet radiation, titanium dioxide degrades organic compounds and reduces the impacts of environmental contamination. However, the utilization of titanium dioxide in ceramic tiles to use in facades, for example, faces challenges due to the heat treatment that this process requires. Titania in high temperatures suffers an anatase-to-rutile transformation (ART). Rutile is a crystalline phase with less photocatalytic efficiency. An alternative that has been studied to delay ART is the dispersion of titania nanoparticles on aluminosilicate surfaces. In this way, this dissertation studies the application of titania supported in metakaolin on ceramic tiles to facades, using high temperatures near industrial production (single firing). A titania/kaolinite photocatalyst was prepared by the hydrolytic sol-gel route and the suspension was applied directly on the already fired ceramic tiles (glazed or not). To compare, a commercial photocatalyst (P25) was applied on top of the unglazed ceramic tiles as well. Then, the samples of titania/kaolinite applied in unglazed ceramic (TC), glazed (ETC), and the standard with P25 were fired at 800, 1015, 1100, and 1185 °C (transforming into titania/metakaolin), and the efficiency was analyzed by photocatalytic degradation of methylene blue. The titania supported on metakaolin showed great stability in the photocatalytic efficiency along with the temperature increase. With an elevation of 385 °C (from 800 to 1185 °C) a reduction of only 10,7 percentage points in methylene blue degradation was observed for the photocatalyst samples applied to unglazed ceramic tiles (TC). The glazed samples (ETC) had an inferior result because of the glaze and the silk screen base that produces an encapsulation effect on the titania particles and reduces the photocatalytic effect. All titania/metakaolin samples above 800 °C presented better results than that of P25. The studied photocatalyst showed significant efficiency at industrial firing temperatures of ceramic tiles (1185 °C), and the photodegradation of methylene blue after 390 min was 53.92% for TC1185, 30.68% for ETC1185, and only 19.05% in the sample with P25 at this temperature. However, glazed samples (ETC) showed a slightly cracked surface after firing and unglazed samples (TC) had high adsorption values, reflecting a higher surface porosity.

**Keywords:** photocatalysis, titania, kaolinite, ceramic tiles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática puramente pictorial do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo “s” para a formação de orbitais moleculares. (BACCARO; GUTZ, 2017)..	18
Figura 2: (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é formada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a). (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). .....	19
Figura 3: Estados eletrônicos antes (a) e após (b) a excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução em um isolante ou semicondutor. ....	20
Figura 4: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo (a), brookita (b) e anatase (c). Esferas cinzas: Ti, Esferas vermelhas: O.....	21
Figura 5: Representação do processo fotocatalítico. ....	22
Figura 6: Principais técnicas para aplicação de titânia em revestimentos cerâmicos: (a) pulverização, (b) tela serigráfica, (c) impressão por rolo, (d) impressão por jato de tinta, (e) aplicação misturada com esmaltes em campana. Fonte: A autora. ....	31
Figura 7: Estrutura básica da argila caulinita.....	38
Figura 8: Fotodegradação de (A) azul de metileno e (B) alaranjado de metila utilizando titânia/caulinita calcinada em diversas temperaturas (BARBOSA et al., 2015) .....	40
Figura 9: Reação de hidrólise e condensação na síntese da titânia/caulinita (BARBOSA et al., 2015).....	43
Figura 10: Experimento para medição da fotodegradação em azul de metileno. ....	47
Figura 11: Micrografia MEV da vista transversal das amostras ETC, queimada a 1015 °C, com todas as camadas.....	49
Figura 12: Micrografias MEV da superfície das amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C) e ETC 1185 (D) com aumento de 500×.....	50
Figura 13: Micrografias MEV da vista transversal das amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C) e ETC 1185 (D) com aumento de 250×.....	50
Figura 14: Micrografias MEV da superfície das amostras TC 800 (A), TC 1015 (B), TC 1100 (C) e TC 1185 (D) com aumento de 500×.....	52



Figura 15: Micrografias MEV da vista transversal das amostras TC 800 (A), TC 1015 (B), TC 1100 (C) e TC 1185 (D) com aumento de 250×.....	52
Figura 16: Micrografias MEV da superfície das amostras P25 800 (A), P25 1015 (B), P25 1100 (C) e P25 1185 (D) com aumento de 500×. ....	53
Figura 17: Micrografias MEV da vista transversal das amostras P25 800 (A), P25 1015 (B), P25 1100 (C) e P25 1185 (D) com aumento de 800×. ....	54
Figura 18: Mapa elementar do titânio gerado por EDS para as amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C), ETC 1185 (D), TC 800 (E), TC 1015 (F), TC 1100 (G) e TC 1185 (H).....	55
Figura 19: Espectros de DRX das amostras (a) ETC 1100 e ETC 1185;(b) TC 1100 e TC 1185; (c) P25 1100 e P25 1185.....	57
Figura 20: Fotodegradação da titânia/caulinita (e titânia/metacaulinita) em pó calcinada a diferentes temperaturas na presença de azul de metileno: (a) com luz UV; (b) sem luz UV. ....	59
Figura 21: Amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmicos esmaltados (ETC) e amostras de titânia/metacaulinita (TC) e P25 (P25) suportadas em revestimentos cerâmicos não esmaltados. Todas queimadas em 800, 1015, 1100 e 1185°C. ....	62
Figura 22: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmico não esmaltado e queimadas em 800, 1015, 1100, 1185°C .....	63
Figura 23: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras de suportadas em revestimentos cerâmicos esmaltados e queimadas em 800, 1015, 1100, 1185°C: (a) P25; (b) titânia/metacaulinita.....	64
Figura 24: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras ETC, TC e P25 queimadas a: (a) 800 °C; (b)1015 °C; (c) 1100 °C; (d) 1185 °C. ....	67
Figura 25: Eficiência fotocatalítica máxima de todas as amostras testadas após 390 min de degradação em azul de metileno.....	69
Figura 26: Amostra TC 1185 após ensaio com azul de metileno .....	70
Figura 27: Modelos cinético de segunda ordem para: (a) ETC 800; (b) ETC 1015; (c) ETC 1100; (d) ETC 1185; (e) TC 800; (f) TC 1015; (g) TC 1100; (h) TC 1185; (i) P25 800; (j) P25 1015; (k) P25 1100; (l) P25 1185.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de revestimentos cerâmicos para placas prensadas..	16
Tabela 2: Eficiência fotocatalítica de revestimentos comerciais e amostras de laboratório após exposição à radiação UV.....	28
Tabela 3: Resumo dos principais trabalhos publicados sobre titânia aplicada em revestimentos cerâmicos.....	34
Tabela 4: Informações técnicas referentes a engobe, esmalte e base serigráfica .....	42
Tabela 5: Composição química EDS das camadas de esmalte, base serigráfica e fotocatalisador nas amostras ETC. ....	51
Tabela 6: Porcentagem de azul de metileno (AM) adsorvido após ensaio no escuro .....	70
Tabela 7: $R^2$ e constante de velocidade obtidos a partir dos dados experimentais aproximados para o modelo cinético.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
CMC	Carboximetilcelulose
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios X
ETC	Substrato cerâmico esmaltado queimado recoberto com base serigráfica e titânia/metacaulinita
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia por Energia Dispersiva
NBR	Norma Brasileira
PA	Para análise
POAs	Processos Oxidativos Avançados
TAR	Transformação de fase anatase em rutilo
TC	Substrato cerâmico queimado recoberto com titânia/metacaulinita
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Radiação Ultravioleta A
UV/VIS	Radiação Ultravioleta/Visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
1.1. Justificativa.....	13
1.2. Objetivos .....	15
1.2.1. Objetivo geral.....	15
1.2.2. Objetivos específicos .....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1. Revestimentos cerâmicos .....	16
2.2. Processos oxidativos avançados .....	17
2.2.1. Os semicondutores e as bandas de energia.....	18
2.3. Dióxido de titânio.....	20
2.3.1. Síntese.....	25
2.3.2. Aplicação comercial .....	25
2.4. Titânia aplicada em revestimentos cerâmicos.....	28
2.5. Titânia suportada em caulinita .....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1. Materiais .....	42
3.1.1. Produção do fotocatalisador de titânia/caulinita.....	42
3.1.2. Revestimento cerâmico .....	42
3.2. Métodos .....	43
3.2.1. Produção do fotocatalisador de titânia/caulinita.....	43
3.2.2. Produção do revestimento cerâmico.....	44
3.2.3. Aplicação do fotocatalisador no revestimento cerâmico .....	44
3.2.4. Caracterização estrutural e microestrutural .....	45
3.2.5. Eficiência fotocatalítica .....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. Caracterização estrutural e microestrutural .....	49
4.2. Eficiência fotocatalítica.....	58
4.2.1. Eficiência fotocatalítica do pó de titânia/caulinita (e metacaulinita) .	58
4.2.2. Eficiência fotocatalítica dos revestimentos cerâmicos recobertos com titânia/metacaulinita .....	61
5. CONCLUSÕES .....	78
6. REFERÊNCIAS.....	80

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Justificativa

O Brasil é o terceiro maior produtor e segundo maior consumidor de revestimentos cerâmicos no mundo. Em 2020, produziu 840 milhões de metros quadrados para uma capacidade instalada de 1.205 milhões de metros quadrados, sendo a maior parte das vendas concentradas no mercado interno. O país possui cerca de 60 empresas no setor, concentradas principalmente em dois polos produtores: Santa Gertrudes (interior de São Paulo) e Santa Catarina. Além disso, o Nordeste é uma área em expansão para essa atividade. (ANFACER, 2021)

As indústrias cerâmicas estão em constante evolução e busca de mercados inovadores para os seus produtos. Nesse contexto, o porcelanato ganhou novas funções dentro dos ambientes sendo aplicado como bancadas e móveis, revestindo paredes e conquistando a fachada de grandes ambientes residenciais e comerciais, sendo aplicado inclusive em fachadas ventiladas. O porcelanato é por muitas vezes preferido, em relação a outros materiais, por suas características técnicas e estéticas. (ANFACER, 2018; DONDI *et al.*, 2020; SILVA, *et al.*, 2018)

As superfícies de construções (paredes, fachadas, muros, etc.) ficam expostas a condições ambientais diárias, tais como sol, chuva, poluição, etc. Com o passar do tempo, essas superfícies tendem a acumular grande quantidade de impurezas, que demandam tempo e recursos financeiros para limpeza. Dessa forma, a utilização de revestimentos que permitam uma estética adequada por longos períodos e que facilite a limpeza é de grande aceitação no mercado. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013)

Paralelo a isso, a emissão de agentes poluentes no meio ambiente atingiu níveis extremos nas últimas décadas. A poluição ambiental gerada pelos processos industriais e pela queima dos combustíveis fósseis prejudica a saúde da população e gera sérios impactos na qualidade do ar, água e solo. (PETROVIČ *et al.*, 2012; SILVA, 2019)

Dessa forma, buscando reduzir os efeitos prejudiciais da poluição ambiental e manter as superfícies limpas, muitos pesquisadores vêm estudando a aplicação de óxidos semicondutores em revestimentos. Esses óxidos, como o dióxido de titânio por exemplo, possuem atividades fotocatalíticas e podem ser aplicados em revestimentos cerâmicos de fachadas. (SILVA, 2019) No mercado já é possível encontrar telhas, argamassas e até revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas (ACTIVE CERAMIC, 2020; LEHIGH HANSON, 2019; SILVA, 2019; TEGOLA CANADESE, 2019).

Quando o dióxido de titânio entra em contato com a radiação ultravioleta (UV), compostos orgânicos contaminantes (graxas e outras impurezas) podem ser decompostos e a superfície do material torna-se hidrofílica devido a formação de OH<sup>-</sup>. Assim, as gotas de água se espalham com facilidade pela superfície, carregando com elas as impurezas, auxiliando na autolimpeza do revestimento com a água da chuva, por exemplo. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013; SILVA, 2019; ZHANG et al., 2013)

Entretanto, a aplicação de dióxido de titânio em revestimentos cerâmicos enfrenta uma série de desafios impostos pelo tratamento térmico, uma vez que esses materiais são queimados a temperaturas superiores a 1100 °C. A anatase, fase do dióxido de titânio com maior capacidade fotocatalítica, transforma-se em rutilo normalmente em temperaturas na faixa de 400 a 1200 °C. Para pós finos de anatase com alta pureza, a transformação normalmente ocorre entre 600 e 700 °C (HANAOR; SORRELL, 2010). Na literatura, a maioria dos trabalhos que aplicam titânia em revestimentos cerâmicos utilizam temperaturas entre 700 e 900 °C e precisam realizar uma segunda queima do material em cerca de 800 °C, aumentando com isso os custos do processo. (KE *et al.*, 2014; DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013; SCIANCALEPORE; BONDIOLI, 2015; NIEDERHÄUSERN; BONDI; BONDIOLI, 2013)

Portanto, o uso de dopantes vem sendo pesquisado almejando retardar a transformação anatase-rutilo e assim, garantir as propriedades fotocatalíticas em revestimentos cerâmicos, mesmo após queima a temperaturas típicas de processamento industrial. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013; SILVA *et al.*, 2018)

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. *Objetivo geral*

O objetivo principal deste trabalho consiste em estudar a capacidade fotocatalítica, após tratamento térmico a temperaturas superiores a 700 °C, de revestimentos cerâmicos recobertos com titânia suportada em metacaulinita. Esses revestimentos visam o uso em fachadas e ambientes externos que estão em constante contato com a poluição ambiental.

### 1.2.2. *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Testar um método para aplicar o fotocatalisador de titânia/caulinita no revestimento cerâmico (esmaltado e não esmaltado) gerando as amostras a serem analisadas;
- Queimar as amostras produzidas (fotocatalisador + revestimento) em diversas temperaturas, acima de 700 °C;
- Analisar a influência do aumento de temperatura na eficiência fotocatalítica das amostras por meio da degradação do corante azul de metileno;
- Avaliar a microestrutura e a distribuição de partículas de titânia na superfície do revestimento por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva;
- Analisar a presença de anatase e rutilo nas amostras de revestimentos testadas por meio de difração de raios X (DRX).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Revestimentos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos consistem em placas de natureza cerâmica que são utilizadas para cobrir pavimentos (pisos) e paredes (azulejos). Apresentam como propriedades mais importantes as mecânicas e estéticas. Podem ser classificados, de acordo com seu acabamento, em esmaltados ou não esmaltados; quanto ao método de fabricação, em extrudados, prensados ou produzidos por outros processos; e quanto ao grupo de absorção de água (I, II ou III). (OLIVEIRA; HOTZA, 2015)

Segundo a NBR 13818 (1997), para revestimentos prensados utiliza-se a classificação mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação de revestimentos cerâmicos para placas prensadas.

<b>Produto</b>	<b>Grupo de absorção de água</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Módulo de resistência à flexão (MPa)</b>	<b>Carga de ruptura (N) para espessura <math>\geq 7,5</math> mm</b>
Porcelanato	Bla	0 a 0,5	$\geq 35$	$\geq 1300$
Grés	Blb	0,5 a 3,0	$\geq 30$	$\geq 1100$
Semigrés	Blla	3,0 a 6,0	$\geq 22$	$\geq 1000$
Semiporoso	Bllb	6,0 a 10,0	$\geq 18$	$\geq 800$
Poroso	Blll	$> 10,0$	$\geq 15$	$\geq 600$

Fonte: OLIVEIRA; HOTZA, 2015.

Os revestimentos cerâmicos são constituídos, em sua maioria, por um suporte (massa cerâmica<sup>1</sup>) recoberto por uma camada de engobe<sup>2</sup> e outra de esmalte<sup>3</sup>. O engobe consiste na camada intermediária, que possui como funções

---

<sup>1</sup>Cerâmica são sólidos formados pela aplicação de calor, ou calor e pressão, constituídos por ao menos um elemento metálico e um não metálico, ou dois não metais.

<sup>2</sup> Engobe é formado a partir de fritas (20 a 40%), argilas, caulins e materiais não plásticos (quartzo, feldspatos, entre outros).

<sup>3</sup> Esmalte é formado a partir de fritas (90 a 95%) e outras matérias-primas (quartzo, alumina, caulim, etc.) e corantes. Fritas são materiais vítreos obtidos a partir de uma mistura de matérias-primas cristalinas que foram submetidas a um processo de fusão em temperaturas elevadas seguido por um resfriamento rápido. (OLIVEIRA; HOTZA, 2015; SANCHES, 1997)



principais impermeabilizar o material (evitando o aparecimento da mancha d'água), ajustar o coeficiente de expansão térmica e fornecer uma base branca para promover a decoração do revestimento. (SÁNCHEZ, 1997)

Já os esmaltes promovem o aumento da resistência química e física do material cerâmico e definem o aspecto visual do produto (cor, brilho, textura, etc.), sendo um elemento decisivo para a conquista do cliente final. (DURAN *et al.*, 2002)

Devido a beleza, praticidade, facilidade de limpeza e relação custo/benefício, os revestimentos cerâmicos são amplamente utilizados nas construções modernas, sendo encontrados em ambientes residências (áreas internas e externas), comerciais (de tráfico baixo a alto) e industriais. (OLIVEIRA; HOTZA, 2015)

## **2.2. Processos oxidativos avançados**

Os processos oxidativos avançados (POAs) consistem na geração de radicais hidroxilas altamente oxidantes que decompõem os compostos orgânicos e/ou contaminantes presentes no meio. (MAZIVILA *et al.*, 2019) São considerados tecnologias limpas, pois geralmente não envolvem a formação de lodos e transferência de fase dos poluentes e os produtos finais são substâncias não tóxicas ou inertes, como o dióxido de carbono e a água. (BARBOSA *et al.*, 2015; SILVA, 2019)

Os POAs podem ser classificados em sistemas heterogêneos, que utilizam catalisadores sólidos, normalmente semicondutores; e homogêneos, quando não envolvem a utilização de catalisadores. Ambos podem ocorrer com ou sem a presença de radiação ultravioleta. (FELTRIN *et al.*, 2013; SILVA, 2019)

Dentre os processos oxidativos avançados, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que consiste na ativação de um semicondutor por meio de irradiação da luz ultravioleta (artificial) ou luz solar. Dessa forma, esse processo pode ser aplicado em diversas áreas, buscando a degradação de compostos orgânicos e a purificação do ar e água. (SILVA, 2019)

### 2.2.1. Os semicondutores e as bandas de energia

Os materiais sólidos, assim como os semicondutores, são formados pela união de um grande número de átomos, que inicialmente estavam distantes entre si. Ou seja, cada átomo era independente e possuía sua configuração atômica. Porém, à medida que os átomos são aproximados para formar a estrutura do sólido, os elétrons começam a ser perturbados e influenciados pelos demais átomos e núcleos. Há a formação, portanto, de bandas de energia eletrônica, onde cada estado atômico distinto é composto por uma série de estados eletrônicos espaçados, mas muito próximos entre si. (BACCARO; GUTZ, 2017; CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

A Figura 1 ilustra de forma esquemática a formação de uma “banda s”. Quando o número de átomos enfileirados tende ao infinito, observa-se a formação de muitos níveis de energia, quase como se fossem contínuos, formando assim o modelo de banda. (BACCARO; GUTZ, 2017)

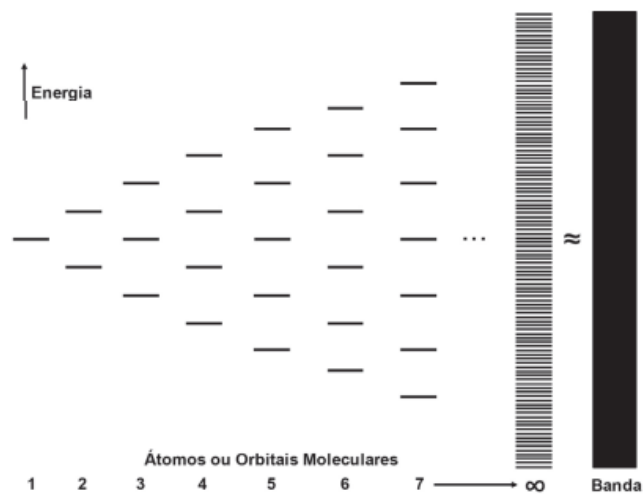


Figura 1: Representação esquemática puramente pictorial do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo “s” para a formação de orbitais moleculares. (BACCARO; GUTZ, 2017)

Os orbitais “s” tem menor energia que os “p”, que tem menor energia que os orbitais “d”. Há a formação de uma falha, um espaçamento entre as bandas de energia chamado de banda proibida. Por sua vez, a diferença de energia

referente a essa falha é chamada de *band gap* (Figura 2). (BACCARO; GUTZ, 2017)

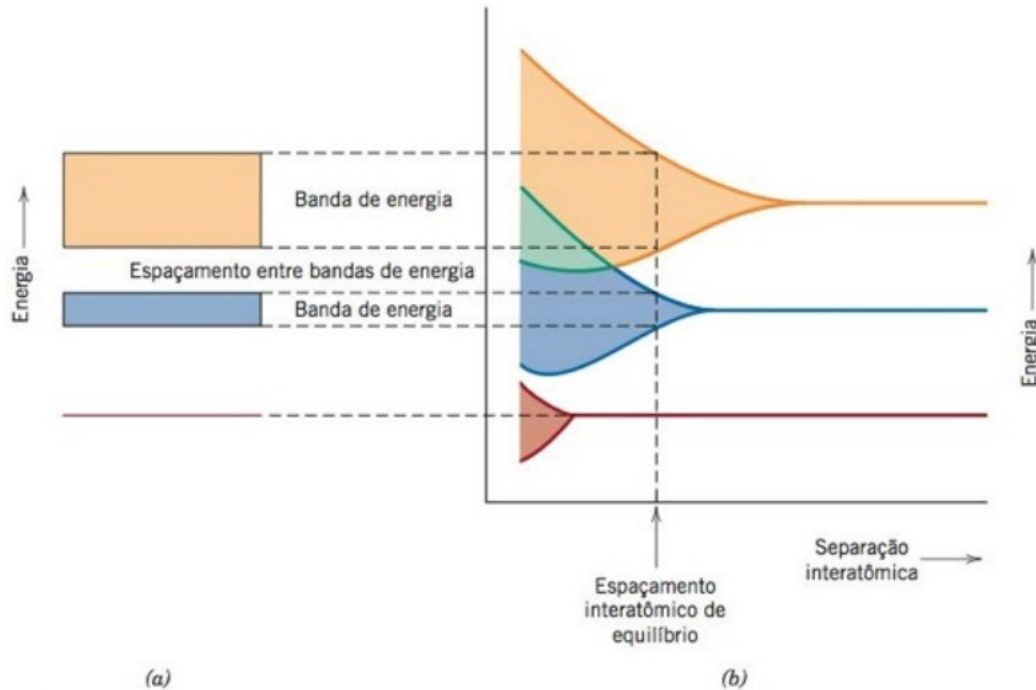


Figura 2: (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é formada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a). (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A banda de valência é, portanto, aquela formada pelos elétrons que estão na camada mais distante do núcleo, com maior nível de energia. Já a banda de condução é a que se encontra na sequência dessa. Nos materiais isolantes e semicondutores, os elétrons da banda de valência podem passar para os estados vazios na parte inferior da banda de condução, vencendo a diferença de energia chamada de *band gap*. Quanto maior for a distância entre as bandas, menor será a condutividade elétrica, pois mais difícil será alcançar essa energia. Por isso, nos semicondutores, o espaçamento entre as bandas é estreito, ao contrário do que ocorre com isolantes. (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

Cada semicondutor apresenta uma energia mínima necessária para o elétron ser promovido da banda de valência à de condução. Em paralelo, são

formados buracos positivos na banda de valência, nos lugares de onde os elétrons saíram. (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

A Figura 3 mostra a ocupação dos estados eletrônicos antes e após a excitação de um elétron da banda de valência para a de condução, com a geração de um elétron livre e a formação de um buraco.

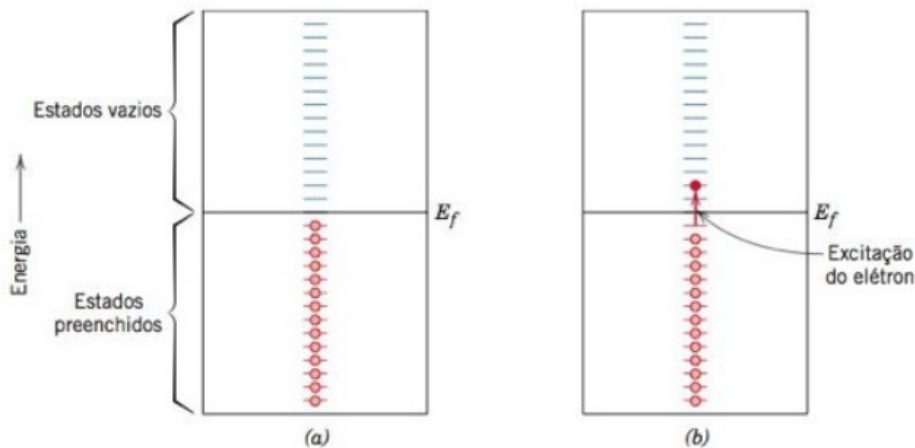


Figura 3: Estados eletrônicos antes (a) e após (b) a excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução em um isolante ou semicondutor. (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

### 2.3. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) destaca-se entre os materiais semicondutores fotocatalíticos devido à alta estabilidade química em grande faixa de pH, não toxicidade, baixo custo e alta atividade fotocatalítica. Por esses motivos, tem sido um dos fotocatalisadores mais estudados e utilizados (LI, *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2016)

A banda de valência do óxido de titânio é composta pelo orbital 2p do oxigênio e a da condução pelo orbital 3d do titânio. Ele permanece altamente estável mesmo quando fotoexcitado e, por isso, é considerado um ótimo catalisador. (FELTRIN *et al.*, 2013)

O  $\text{TiO}_2$  possui três principais polimorfos: rutilo, anatase e brookita. Cada uma dessas fases cristalinas apresenta diferentes propriedades químicas e físicas. A anatase e o rutilo apresentam estruturas cristalinas tetragonais, enquanto a brookita tem estrutura ortorrômbica (Figura 4). A anatase exibe normalmente a maior atividade fotocatalítica, já a fase rutilo é

termodinamicamente mais favorável a temperaturas mais baixas. (FELTRIN *et al.*, 2013; LI, *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2016; SILVA, 2019)

As diferenças na estrutura e no arranjo cristalino causam propriedades diferentes para cada fase. A anatase e rutilo absorvem apenas os raios ultravioletas, apresentando energia de *band gap* de 3,20 eV e 3,02 eV, respectivamente. Da irradiação solar, apenas 5% pode ser utilizada para realizar fotocatalise. Apesar do menor *band gap*, o rutilo tende a apresentar alta taxa de recombinações das cargas e tem baixa capacidade de adsorção do O<sub>2</sub>, o que prejudica sua capacidade fotocatalítica. A brookita é mais complexa que as demais fases pois tem um volume maior de células (oito unidades de TiO<sub>2</sub> em uma célula unitária) e é difícil de ser sintetizada. Possui energia de *band gap* de 2,96 eV (FELTRIN *et al.*, 2013)

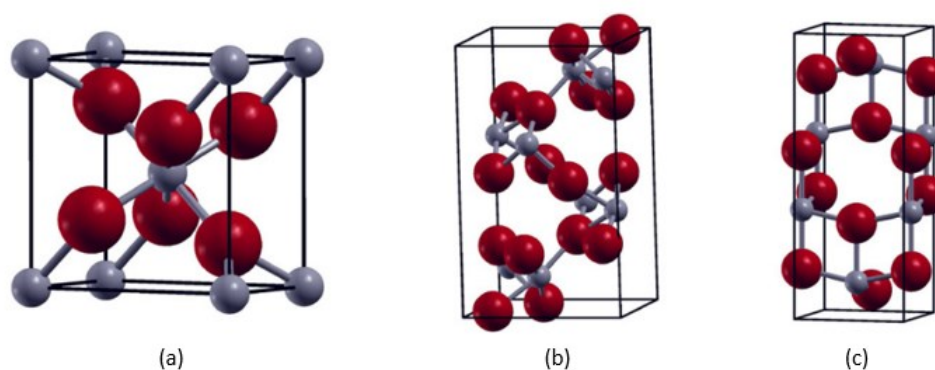
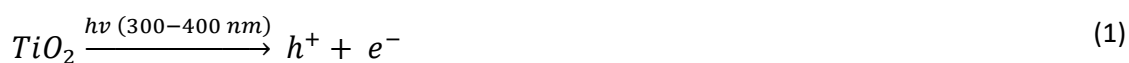
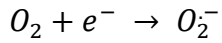


Figura 4: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: rutilo (a), brookita (b) e anatase (c). Esferas cinzas: Ti, Esferas vermelhas: O. (ESCH; GADACZEK; BREDOW, 2014)

Quando o fotocatalisador absorve energia (igual ou superior ao *band gap*), há a excitação dos elétrons (e<sup>-</sup>) e formação dos buracos positivos (h<sup>+</sup>). A superfície do TiO<sub>2</sub> contém água absorvida, que pode ser oxidada pelos buracos positivos formando radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>). Já os elétrons reduzem o oxigênio do ar ou da água em superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ou peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) conforme reações abaixo. (FELTRIN *et al.*, 2013; SILVA, 2019)





O óxido de titânio destaca-se como fotocatalisador devido ao seu alto poder oxidativo proveniente dos buracos positivos formados, que é mais elevado que o poder redutor dos elétrons da banda de condução. (FELTRIN *et al.*, 2013)

Os radicais hidroxilas, o superóxido e o peróxido de hidrogênio são muito reativos e conseguem promover a quebra das ligações carbônicas e com isso, a degradação dos compostos orgânicos. Deve-se considerar também que pode ocorrer recombinação, quando o elétron que foi excitado volta para a banda de valência, o que reduz a eficiência do processo fotocatalítico (Figura 5). (SILVA, 2019)

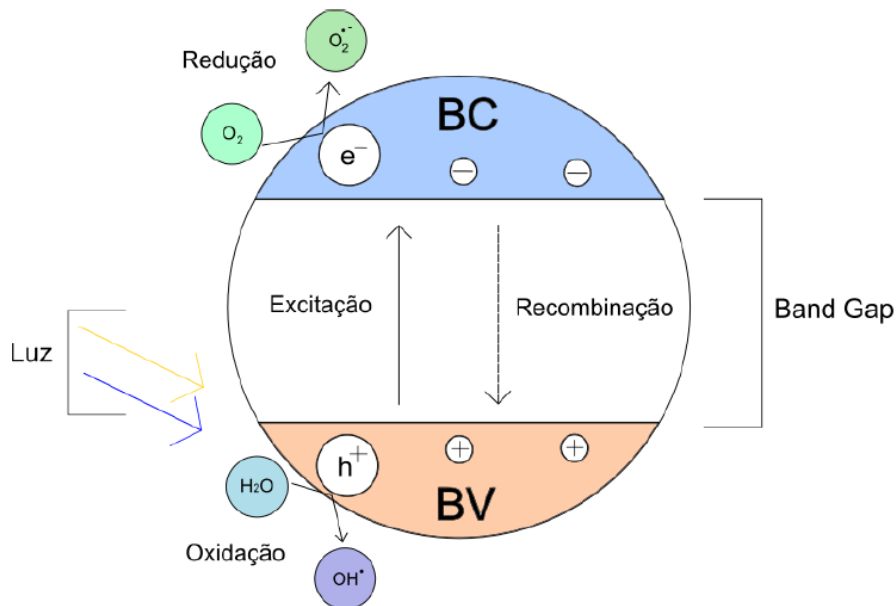
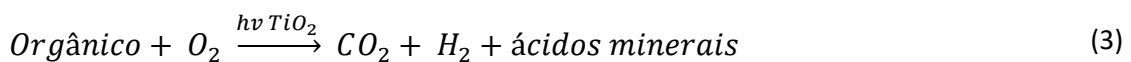


Figura 5: Representação do processo fotocatalítico. (SILVA, 2019)

O mecanismo de reação da degradação dos componentes orgânicos por meio da titânia é variável e a facilidade de decomposição está sujeita a composição dos contaminantes. De forma geral, pode-se representar a equação como: (FELTRIN *et al.*, 2013)



A titânia é constantemente utilizada na composição de vidros e esmaltes cerâmicos, porém pode gerar certa opacidade no meio. Na prática industrial, o dióxido de titânio é aplicado justamente quando é necessário opacificar os esmaltes. Quantidades de 1-4% de titânia opacificam vidrados com alta quantidade de álcalis, 5% causa uma opacificação completa e quantidades maiores que 10% geram superfícies mates, com melhora na resistência química e resistência mecânica. (FELTRIN *et al.*, 2013)

Entretanto, quando  $\text{TiO}_2$  é adicionado a esses esmaltes e queimado à altas temperaturas, produz superfícies amareladas e, por isso, não é indicado para produção de revestimentos brancos. A fase rutilo é sensível à atmosfera de queima e a sua rede cristalina pode acomodar facilmente muitas impurezas como óxido de ferro, por exemplo, que causa amarelamento da superfície. (SUN *et al.*, 2020; TEIXEIRA; BERNARDIN, 2009)

Estudos mostram que o tamanho e a forma do cristalito influenciam na refletância e cor resultante. Observou-se que as partículas menores e redondas de anatase tendem a apresentar uma tonalidade azulada. Com o aumento da temperatura, ocorre a transformação das partículas de anatase em partículas maiores de rutilo, que tem maior poder opacificante, levando ao aparecimento de uma tonalidade amarelada. A mudança de cor (azul para amarelo) corresponde a um aumento na relação rutilo/anatase. (FELTRIN *et al.*, 2013; YEE; ANDREWS, 1956 *apud* TEIXEIRA; BERNARDIN, 2009)

Já a utilização de titânia para aplicações fotocatalíticas é limitada para materiais cerâmicos, uma vez que os tratamentos térmicos afetam a sua eficiência. Em temperaturas elevadas, a anatase transforma-se em rutilo que tem menor atividade fotocatalítica em presença da luz UV. Além disso, com o processo de aquecimento, as nanopartículas de titânio aumentam de tamanho o que gera a redução da área superficial, que também afeta a eficiência fotocatalítica. É importante notar que os íons de metais alcalinos e alcalinoterrosos presentes nos esmaltes tendem a facilitar a transformação de anatase em rutilo. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013; FELTRIN *et al.*, 2013)

A estrutura cristalina, microestrutura, a forma das partículas e tamanho, porosidade, área superficial, atmosfera de queima, taxa de aquecimento, presença de impurezas/dopantes, entre outros, são fatores que afetam a eficiência fotocatalítica. (FELTRIN *et al.*, 2013)

A transformação de fase anatase em rutilo (TAR) não apresenta uma temperatura definida, ocorrendo de 400 a 1200 °C. Considera-se que para pós finos de anatase com alta pureza, a transformação ocorre entre 600 e 700 °C (HANAOR; SORRELL, 2010). A transformação é gradual e depende de vários parâmetros relacionados à natureza do material e ao tratamento térmico aplicado. A composição do substrato utilizado e sua interação com a titânia aplicada também influenciam no tipo de fase resultante. (FELTRIN *et al.*, 2014; HANAOR; SORRELL, 2010; SILVA, 2019)

A transformação da fase anatase em rutilo consiste em um processo de nucleação e crescimento, em que as partículas menores são eliminadas por difusão atômica sofrendo um processo de amadurecimento até atingir o tamanho crítico. (FELTRIN *et al.*, 2014)

O uso de dopantes ou fotocatalisadores suportados tem sido utilizado para atrasar a TAR e melhorar as características físicas e químicas da superfície do TiO<sub>2</sub> almejando, com isso, um aumento na eficiência fotocatalítica. Entre eles, destacam-se Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SILVA *et al.*, 2016), ZnTiO<sub>3</sub> (KE *et al.*, 2014), W-TiO<sub>2</sub> (VAIANO *et al.*, 2014) e Ni-TiO<sub>2</sub>. (BARMEH; NILFOROUSHAN; OTROJ, 2018)

Feltrin (2017) estudou a influência dos polimorfos da sílica – quartzo, cristobalita e sílica amorfa, como estabilizantes para retardar a TAR em altas temperaturas. Em 1100 °C, observou-se que somente o quartzo aumentou a estabilidade térmica da anatase, gerando conversão de 50% em rutilo, contra 96% e 95% quando utilizado cristobalita e sílica amorfa como estabilizantes, respectivamente. As amostras de titânia com quartzo também apresentaram maiores densidades relativas em relação as demais amostras.

Em uma segunda etapa, Feltrin (2017) utilizou alumina e quartzo em diversas proporções como estabilizantes para a anatase pura. Com isso, observou que a adição de partículas de alumina e quartzo geraram uma redução nos pontos de contato anatase-anatase o que resultou em um decréscimo dos sítios de nucleação e conseqüentemente o aumento da estabilidade térmica da anatase. Os melhores resultados foram obtidos com a composição de 9,2% de alumina e 25,4% quartzo (porcentagens mássicas) que resultaram em apenas 5% de conversão de anatase-rutilo (5% TAR) após queima a 1100 °C. Observou também que quanto maior a taxa de aquecimento menor é a TAR obtida.



Já Silva *et al.* (2016) utilizaram nanopartículas de titânio dopadas com diferentes quantidades de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0; 0,5;1; 2 e 5% mol) que foram sinterizadas por coprecipitação. Nas amostras calcinadas a 700 °C, com 5%(mol) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – TiO<sub>2</sub> não foi possível detectar a presença de rutilo, enquanto a amostra com TiO<sub>2</sub> puro apresentou 90% de fase rutilo nessa temperatura. Dessa forma, observou-se que a dopagem atrasou a transformação da anatase em aproximadamente 200 °C. A atividade fotocatalítica medida pela decomposição do azul de metileno exposto a luz visível foi maior na amostra dopada com 5% mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – TiO<sub>2</sub> do que no catalisador comercial (P25).

### 2.3.1. Síntese

O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado comercialmente na forma de suspensão ou pó. As suspensões são produzidas com um meio orgânico como etanol, dietileno glicol ou isopropanol, apresentam tamanho de partículas de 7 a 18 nm e podem ser aplicadas diretamente nas superfícies. Já os pós vendidos comercialmente têm tamanho variando entre 30 e 1000 nm, sendo um dos mais utilizados o Aerosil® P25 (Evonik Degussa) que tem cerca de 30 nm de tamanho de partículas e alta área de superfície específica BET, de cerca BET 50 m<sup>2</sup>/g. No caso dos pós, uma suspensão deve ser preparada para realizar a aplicação no revestimento desejado. O meio líquido a ser utilizado dependerá do método de deposição e aditivos provavelmente serão incorporados para ajustar a viscosidade do meio. (FELTRIN *et al.*, 2013; SILVA, 2019)

O dióxido de titânio pode ser sintetizado por diferentes métodos, como condensação por gás inerte, evaporação por plasma, técnicas hidrotérmicas, método de Pechini, método sol-gel, etc. Dentre esses, o método sol-gel é o mais comum para preparação de fotocatalisadores. (COSTA *et al.*, 2006; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011) Consiste em reações de hidrólise e condensação que são catalisadas por ácidos. Já a etapa da calcinação gera a transformação da estrutura do sólido.

### 2.3.2. Aplicação comercial

O dióxido de titânio pode ter suas propriedades fotocatalíticas utilizadas com diversas funções como purificador da água e do ar, bactericida, agente

esterilizador, entre outros (DLAMINI; MAUBANE-NKADIMENG; MOMA, 2021; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Na construção civil, a aplicação de fotocatalisadores iniciou por volta da década de 90. Vários produtos podem ter suas características alteradas pela inclusão de elementos fotocatalíticos em suas superfícies, tais como: revestimentos cerâmicos, vidros, painéis, pavimentos de concreto, telhas, tintas, paredes de túneis, entre outros. (BIANCHI *et al.*, 2014; CASAGRANDE *et al.*, 2020; DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013; FELTRIN *et al.*, 2013)

A empresa italiana Tegola Canadese desenvolveu a linha de telhas Acti Roof®, por exemplo, que pela aplicação de dióxido de titânio apresenta propriedades bactericidas, autolimpantes e despoluentes. Já a também italiana Italcementi Group lançou o produto TX Active®, um cimento capaz de reduzir os poluentes presentes no ambiente. Foi utilizado na construção de painéis de concreto pré-moldado para a fachada da Igreja do Jubileu (*Chiesa di Dio Padre Misericordioso*) em Roma. (LEHIGH HANSON, 2019; SILVA, 2019; TEGOLA CANADESE, 2019)

O grupo Iris Ceramica comercializa a coleção Active, revestimentos cerâmicos que utilizam dióxido de titânio combinado com prata. Apresentam propriedades antibactericidas inclusive em ambientes com pouca iluminação e atividade fotocatalítica na presença de luz UV, luz solar e luz de LED. (ACTIVE CERAMIC, 2020)

Já a Japonesa Toto criou a tecnologia Hydrotect®, uma camada fotocatalítica de dióxido de titânio com a presença de metais nobres, que pode recobrir diversos revestimentos e promover a purificação do ar, efeitos autolimpantes e antimicrobianos nas superfícies. A brasileira Eliane aplica essa tecnologia nos produtos Cleantec®, revestimentos cerâmicos para áreas internas e externas. (TOTO, 2020)

A tecnologia Hydrotect® possui fórmulas distintas para cada local de uso e aplicabilidade. Os revestimentos para ambientes externos, por exemplo, promovem a retirada de gases que provocam o efeito estufa do ambiente (NOx) e são declarados como autolimpantes. Segundo os fabricantes, uma casa de 150 m<sup>2</sup> com esses revestimentos é capaz de purificar o ar de forma similar a uma área verde de 910 m<sup>2</sup> ou eliminar o NOx gerado por 12 carros que percorrem 30 km por dia. (ELIANETEC, 2020; TOTO, 2020)

Já para locais internos, as propriedades antimicrobianas são ressaltadas, com a possibilidade de eliminação de até 99,99% das bactérias em 4 h, incluindo aquelas que causam odores. Os fabricantes não mencionam quais os testes são aplicados para alcançar esses resultados. (ELIANETEC, 2020; TOTO, 2020)

Muitas empresas pesquisam e buscam desenvolver produtos com capacidades fotocatalíticas. Entretanto, em função do mercado ainda pequeno desses produtos e questões legais ocasionadas pelas patentes existentes, revestimentos fotocatalíticos comerciais ainda são raros. (SILVA *et al.*, 2018)

Ducman; Petrovič; Škapin (2013) analisaram a eficiência fotocatalítica de quatro produtos comerciais declarados como autolimpantes pelos fabricantes: dois revestimentos cerâmicos, um vidro e uma telha. Utilizou-se a fotodegradação do azul de metileno analisada por um espectrofotômetro UV/VIS para comparar os resultados. Em paralelo, os autores prepararam suspensões de titânia (1% e 4%) em isopropanol e aplicaram em revestimentos cerâmicos. As amostras foram secas a 100 °C por 30 min e depois queimadas a 700 e 800 °C em uma taxa de 100 °C/h, permanecendo 30 min na temperatura máxima. Os resultados obtidos mostraram que tanto a amostra somente seca a 100 °C quanto a amostra queimada a 700 °C apresentaram bons resultados, já que a degradação do azul de metileno foi maior que 60% quando exposto a luz UV por 6 h. Já a amostra a 850 °C (4%) apresentou uma decomposição de apenas 16%, devido a transformação parcial da anatase em rutilo (o que reduz a eficiência fotocatalítica) e o crescimento dos grãos de titânia nessa temperatura. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013)

Os produtos comerciais tiveram resultados muito diversos. A Tabela 2 resume os dados encontrados pelos autores. Os revestimentos cerâmicos A e B apresentaram fase anatase na sua composição e partículas nanométricas, porém o desempenho final foi muito diferente, tendo o revestimento B apresentado uma eficiência fotocatalítica quase nula após 6 h. Essa divergência segundo os autores, pode ser explicada pelo fato que o revestimento B apresentou uma camada muito fina de esmalte na superfície acima das nanopartículas de titânia, o que pode dificultar a atividade fotocatalítica. (DUCMAN; PETROVIČ; ŠKAPIN, 2013)

Tabela 2: Eficiência fotocatalítica de revestimentos comerciais e amostras de laboratório após exposição à radiação UV.

Amostras	Temperatura (°C)	Decomposição do MB depois de 2 h (%)	Decomposição do MB depois de 6 h (%)
Revestimento cerâmico A	-	16	41
Revestimento cerâmico B	-	1	3
Vidro C	-	4	15
Telha	-	22	62
Amostra com 1% TiO <sub>2</sub>	100	29	73
	700	31	61
	850	4	9
Amostra com 4% TiO <sub>2</sub>	100	28	74
	700	28	75
	850	6	16

Fonte: DUCMAN; PETROVIĆ; ŠKAPIN, 2013.

Sendo assim, nas condições testadas pelos autores, os produtos comerciais declarados como fotocatalíticos não apresentam desempenho satisfatório. Os testes em laboratório podem não ter reproduzidos os mesmos resultados alcançados pelas empresas produtoras. De qualquer forma, essas divergências geram uma perda de credibilidade por parte do consumidor em relação a eficiência dos revestimentos fotocatalíticos e prejudicam de forma significativa o crescimento desse mercado consumidor.

#### 2.4. Titânia aplicada em revestimentos cerâmicos

A titânia pode ser depositada em diversas superfícies para formação de filmes finos os grossos. A eficiência fotocatalítica é influenciada pela área superficial disponível do TiO<sub>2</sub>, pela adesão das partículas no substrato, pela quantidade de polimorfos presentes e sua proporção, e pelo método de aplicação da camada em cima do revestimento cerâmico, que afeta diretamente na rugosidade da superfície e na quantidade de dióxido de titânio disponível. (FELTRIN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2018)

No caso de revestimentos cerâmicos, torna-se essencial também verificar a influência da aplicação da camada de  $\text{TiO}_2$  na cor, brilho, limpabilidade e outras propriedades dos revestimentos. Essas características não podem ser alteradas para não modificar a aparência dos revestimentos. (SILVA *et al.*, 2018)

O filme de dióxido de titânio depositado sobre as superfícies também auxilia no espalhamento da água. Isso ocorre pois com a exposição a luz, há a formação de  $\text{OH}^-$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , que apresenta alta hidrofiliçidade. Dessa forma, quando a água entra em contato com a superfície, escorre com mais facilidade, suspendendo as impurezas e facilitando a limpeza. (SILVA, 2019; ZHANG *et al.*, 2013)

Uma outra propriedade importante dos revestimentos fotocatalíticos é a sua atividade antibacteriana. Os radicais livres produzidos durante a exposição com a luz podem matar fungos e bactérias. Entretanto, observa-se que as propriedades hidrofílicas medidas por meio do ângulo de contato com a água e as propriedades bactericidas dos revestimentos fotocatalíticos são pouco analisadas pelas pesquisas atuais, em relação a degradação de corantes. (SILVA *et al.*, 2018) (SUN, *et al.*, 2008)

Em revestimentos cerâmicos, o  $\text{TiO}_2$  pode ser aplicado por meio de impressão por rolo ou tela, impressão a jato de tinta, por spray ou imersão. A técnica de imersão não é muito utilizada, pois provoca a cobertura de todos os lados da peça com  $\text{TiO}_2$ , elevando o custo sem trazer benefícios ao produto final. (SILVA *et al.*, 2016)

Na sequência, as principais técnicas de aplicação de titânia em revestimentos cerâmicos serão descritas e a Figura 6 ilustra essas técnicas.

- Pulverização: consiste na aplicação por meio de gotejamento fino em cima do revestimento, utilizando pulverização a altas velocidades. A suspensão deve apresentar baixa viscosidade. É a forma mais comum de aplicação, devido sua facilidade e disponibilidade tanto em laboratório, como nas linhas de produção, onde pode-se utilizar equipamentos de *airless* (aerógrafos) para realizar a aplicação. A espessura da camada obtida é de aproximadamente 0,1-3  $\mu\text{m}$ , o que significa que as camadas são mais finas que outros tipos de aplicações; (FELTRIN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2018; SILVA, 2019)

- Serigrafia: dióxido de titânio em pó pode ser disperso em um meio, normalmente uma suspensão de glicóis e aplicado sobre o revestimento por meio de uma tela serigráfica. Esse método fornece espessuras de camadas entre 5 e 35  $\mu\text{m}$ , dependendo da tela utilizada e alta rugosidade, o que pode dificultar a limpeza; (SILVA *et al.*, 2018)
- Impressão por jato de tinta: a aplicação das partículas de  $\text{TiO}_2$  é realizada pela injeção de tinta na superfície do revestimento cerâmico, penetrando parcialmente no substrato, ocorrendo a posterior evaporação do solvente. É uma tecnologia de deposição em que não ocorre o contato da tinta com o revestimento. As camadas obtidas são de cerca de 70  $\mu\text{m}$ . Entretanto, os testes em escala industrial desse método são difíceis, pois exigem a presença de uma impressora digital total ou parcialmente livre na linha de produção; (SILVA *et al.*, 2018)
- Impressão por rolo: utiliza um rolo de silicone com orifícios (0,1 – 1 mm) que é coberto por tinta, transferindo a mesma para a superfície do revestimento cerâmico. As camadas aplicadas podem chegar a 100  $\mu\text{m}$ , a maior espessura alcançada com todas as técnicas descritas. Deve-se tomar cuidado com o rolo a ser usado, pois essa técnica cria espaços em branco, sem aplicação do  $\text{TiO}_2$ , o que pode levar a redução da eficiência fotocatalítica; (SILVA *et al.*, 2018)
- Mistura com esmaltes: o problema dessa técnica é que durante a queima, muitas partículas de titânia ficam dissolvidas na camada de esmalte e poucas estão disponíveis na superfície. (SILVA *et al.*, 2018)

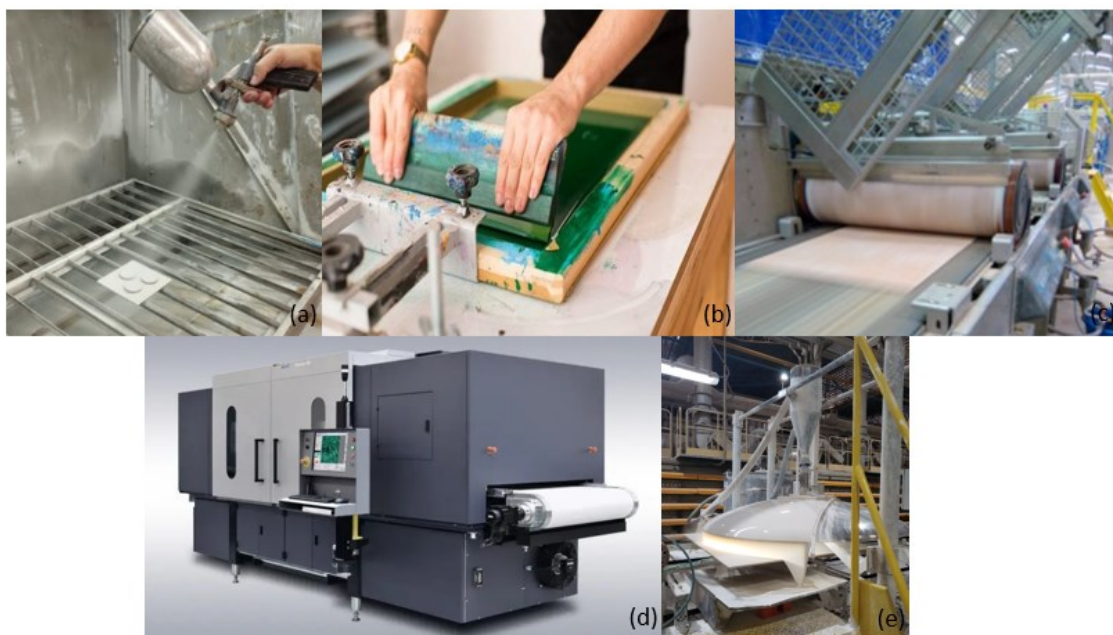


Figura 6: Principais técnicas para aplicação de titânia em revestimentos cerâmicos: (a) pulverização, (b) serigrafia, (c) impressão por rolo, (d) impressão por jato de tinta, (e) aplicação misturada com esmaltes em campana. Fonte: A autora.

Os melhores parâmetros de produção para aplicação da titânia em revestimentos cerâmicos ainda são motivo de estudo. Sabe-se que o ciclo térmico utilizado tem papel importante na eficiência fotocatalítica, e que a temperatura não pode ser alta o suficiente para provocar a transformação anatase-rutilo, mas precisa garantir uma boa adesão entre as partículas de titânia e o revestimento cerâmico. (SILVA, 2019)

Estudos recentes mostram que as temperaturas mais utilizadas estão em torno de 700 a 900 °C, sendo necessária uma segunda queima no material. Nessas temperaturas, é possível preservar a anatase, alcançar uma adequada adesão entre o substrato e a camada aplicada e ainda ter alta área superficial (SILVA *et al.*, 2018)

Ke *et al.* (2014) produziram o fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$  pelo método sol-gel, aplicado sobre um revestimento cerâmico pronto e queimado a 700, 800 e 900 °C. Nas duas temperaturas mais baixas (700 e 800 °C), anatase foi a fase predominante no sistema. Porém, a 900 °C já ocorreu a transformação em rutilo. Em paralelo, o tamanho médio dos cristais de titânia aumentou significativamente com o aquecimento. A 700 °C, o tamanho médio obtido foi de

17,8 nm; a 800 °C, de 28,3 nm; e a 900 °C, os cristais eram maiores do que 100 nm.

Outro ponto importante é o tempo de permanência na máxima temperatura. Muitos dos estudos realizados em laboratório consideram as amostras por tempos fixos na temperatura máxima. Esses tempos são superiores aos encontrados na produção, em forno de rolos com curvas de aquecimento e resfriamento. Industrialmente, os revestimentos cerâmicos permanecem poucos minutos em contato com a temperatura máxima (3-12 min, normalmente). (SILVA *et al.*, 2018)

As características físicas da superfície, como a textura e rugosidade também podem influenciar na eficiência fotocatalítica devido ao aumento da área superficial disponível em superfícies mais ásperas. (FELTRIN *et al.*, 2014)

Quanto à aparência do revestimento cerâmico, o desejável é que a camada de titânia fosse transparente e não afetasse as características do produto tais como cor, brilho, textura, limpabilidade, etc. (SILVA *et al.*, 2018)

Jiang *et al.* (2019) recobriram porcelanatos esmaltados com uma fina camada de TiO<sub>2</sub> dopado com íons N, F e Fe, em diferentes proporções. A amostra com melhor eficiência foi com composição (% mássicos) de 5% F, 0,03% Fe, 7% N na temperatura de 500 °C. A eficiência fotocatalítica obtida foi de aproximadamente 44% de remoção do monóxido de nitrogênio e 30,5% na degradação do azul de metileno após 5 h sob luz visível. Nessa amostra, não foi observado presença de rutilo e a superfície apresentava-se mais rugosa em comparação com as outras duas amostras com melhores resultados fotocatalíticos. Os revestimentos ainda demonstraram capacidade antibacteriana em que somente 1,4% da *E. Coli* depositada em cima do revestimento sobreviveu após 12 h na presença de luz visível. Nos testes de resistência à abrasão, ocorreu um leve decréscimo na porcentagem de conversão de NO à medida que o material era escovado.

Seabra; Pires; Labrincha (2011) utilizaram uma suspensão aquosa de pó de titânia comercial (Kronos Warwick) com CMC (carboximetilcelulose), trifosfato de sódio e um meio serigráfico em várias proporções para aplicar em revestimentos cerâmicos, que foram secos e queimados em forno industrial a 950 °C. As proporções utilizadas de TiO<sub>2</sub> e base foram de 1:1, 9:1, 1:0 (em massa). A utilização da base serigráfica tinha como objetivo tentar aumentar a



aderência entre as camadas. No estudo, os autores observaram que todas as amostras queimadas a 950 °C permaneceram firmemente fixadas ao substrato após a queima. Já a temperaturas inferiores, como 850 °C, a adesão é fraca e as partículas são facilmente removidas da superfície. A adição de bases serigráficas, mesmo em proporções baixas, de 10%, reduziu significativamente a atividade fotocatalítica do meio. A máxima fotodegradação obtida (usando corante Orange II) foi de 31% depois de 11 h em contato com luz visível artificial. O melhor resultado foi obtido com camadas somente de titânia, na concentração de 125 g/m<sup>2</sup>, que alcançaram uma fotodegradação de 96% após 9 h de exposição. Os revestimentos apresentaram uma superfície esteticamente interessante (similar a revestimentos comerciais), de fácil limpeza e com uma fina camada de titânia bem aderida. A baixa performance da titânia com a presença da base serigráfica deve-se ao fato que a mesma recobriu parte das partículas de titânia, reduzindo a área superficial disponível para realização da fotocatalise. (SEABRA; PIRES; LABRINCHA, 2011)

A Tabela 3 mostra um resumo dos principais trabalhos científicos publicados sobre aplicação de titânia em revestimentos cerâmicos destacando a técnica utilizada e os principais resultados obtidos.

Tabela 3: Resumo dos principais trabalhos publicados sobre titânia aplicada em revestimentos cerâmicos.

Autores	Substrato	Catalisador	Aplicação	Procedimento	Queima	Resultados
Petrovic <i>et al.</i> , 2012	Revestimento cerâmico	TiO <sub>2</sub>	Spray	Sol de nanopartículas de titânia vendido comercialmente (Hombikat XXS 100) em isopropanol. Suspensões de 4,5%, 1%, 0,5% e 0,1% em peso foram preparadas.	700 °C na taxa de 100 °C/h, mantendo na temperatura máxima por 30 min.	Com a suspensão de 4,5% teve a maior eficiência fotocatalítica (Após 24 h, 99% de degradação). Solução inicial (Azul de metileno): 40 mL e 10µmol/L. Lâmpada UV-A 40 W, 10 W/m <sup>2</sup> .
Raimondo <i>et al.</i> , 2012	Porcelanato	TiO <sub>2</sub>	Impressão a rolo e jato de tinta	Suspensão comercial de nanoanatase em dietilenoglicol. Quantidade de titânia aplicada: Impressão a rolo - 1,4, 2,0, 3,4, 3,7, 4,6 g/m <sup>2</sup> . Jato de tinta - 0,4 e 0,6 g/m <sup>2</sup> .	Substrato não queimado (*): 1210 °C com ciclo de 50 min; para os já queimados: 400,600, 800 e 1000 °C com ciclo de 60 min.	Testada eficiência fotocatalítica apenas com 600 e 800 °C. A 600 °C alcançou 90% de degradação em 30 min. Já a de 800 °C foi mais lenta, porém em ambas as temperaturas foi alcançado a fotodegradação completa do corante em cerca de 100 min. Solução inicial (Azul de metileno): 500 ppm. Lâmpada UV-A 2,0±0,1 mW/cm <sup>2</sup> .
Ducman <i>et al.</i> , 2013	Revestimento cerâmico, vidro e telha	TiO <sub>2</sub>	Spray	Revestimentos cerâmicos comerciais e amostras de laboratório que foram preparadas com uma suspensão de 1% e 4% de titânia em isopropanol.	700 e 850 °C na taxa de 100 °C/h com 30 min na T máxima.	Na amostra somente seca a 100 °C e na queimada a 700 °C a degradação do azul de metileno foi maior que 60% quando exposto ao UV por 6 h. Já a amostra a 850 °C (4%) apresentou uma decomposição de apenas 16%. Solução inicial (Azul de metileno): 40 mL e 10µmol/L. Lâmpada UV-A 40 W, 10 W/m <sup>2</sup> .
Ke <i>et al.</i> , 2014	Revestimento cerâmico	TiO <sub>2</sub> / ZnTiO <sub>3</sub>	Spray	Um sol-gel de TiO <sub>2</sub> /ZnTiO <sub>3</sub> foi aplicado em cima do revestimento na quantidade de 1,2 g de sol transparente/cm <sup>2</sup> (camada de titânia após queima tem 443 nm).	700, 800 e 900 °C na taxa de 10 °C/min	A eficiência fotocatalítica foi maior na amostra de TiO <sub>2</sub> / ZnTiO <sub>3</sub> na forma de anatase, depois titânia (anatase) pura, e por fim, TiO <sub>2</sub> /ZnTiO <sub>3</sub> na forma de rutilo. Solução inicial (Azul de metileno): 150 mL a 5 mg/L. Lâmpada UV 30 W 6,5 µW/cm <sup>2</sup> .

Seabra, <i>et al.</i> , 2011	Revestimento cerâmico (20x20 cm)	TiO <sub>2</sub>	Spray	Suspensão aquosa do pó de titânia foi preparada com CMC e tripolifosfato de sódio e um meio serigráfico de baixa temperatura.	950 °C, ciclo de 60 min, forno industrial	A adição de bases serigráficas mesmo em proporções baixas (10%) reduziu significativamente a atividade fotocatalítica. A máxima fotodegradação obtida foi de 31% depois de 11 h (luz visível artificial). O melhor resultado foi obtido com camadas somente de titânia na concentração de 125 g/m <sup>2</sup> , que obtiverem uma fotodegradação de 96% após 9 h de exposição. Solução inicial (Alaranjado II): 20 mg/L. Lâmpada 160 W na região visível.
Marcos, <i>et al.</i> , 2008	Revestimento cerâmico esmaltado (monoporosa)	TiO <sub>2</sub> (Kronos)	Tela serigráfica	Titânia foi dispersa em um meio orgânico (NF 1281, Cerandro) na concentração de 1:1 (% peso). Diferentes aberturas de telas foram utilizadas e as camadas depositadas apresentaram as concentrações de 25 e 50 g/m <sup>2</sup> .	Temperaturas variaram de 300 a 1100 °C	Testes abaixo de 600 °C mostraram resíduos de compostos orgânicos presentes, sendo as melhores temperaturas de trabalho de 600 a 950 °C. Os principais resultados das degradações (em luz visível artificial) foram: 93% a 850 °C e 50 g/m <sup>2</sup> ; 89% a 950 °C e 50 g/m <sup>2</sup> , 0% a 1100 °C e 50 g/m <sup>2</sup> (presença somente de rutilo). Solução inicial (Alaranjado II): 20 mg/L. Lâmpada 160 W na região visível.
Sciancalepore, C.; Bondioli, F.; 2015	Porcelanato	TiO <sub>2</sub>	Air - brushing	Um sol foi preparado com TEOS e nanopartículas de titânia suspensas em etanol na proporção de 5%. Foi aplicado uma camada de 0,1 ml/cm <sup>2</sup> .	100,200,400 e 600 °C por 5 min	Melhores resultados foram obtidos a 400 °C, que tiveram boa atividade fotocatalítica e boa adesão. Solução inicial (Azul de metileno): 50 mL e 0,01 mM. Lâmpada UV 10 mW/cm <sup>2</sup> .
Niederhäu sern, <i>et al.</i> , 2013	Porcelanato	TiO <sub>2</sub> + AgNO <sub>3</sub>	Air - brushing	Suspensão sol-gel comercial com 1,5% (peso) de TiO <sub>2</sub> foi misturada com diversas quantidades de nitrato de prata nas proporções 1:10, 1:20, 1:30. Foram aplicadas na quantidade de 0,1 ml/cm <sup>2</sup> .	80 e 200 °C por 30 min	Nas condições do experimento, a inclusão da prata não afetou significativamente a atividade fotocatalítica em comparação com a amostra com titânia pura. Solução inicial (Azul de metileno): 500 ppm. Lâmpada UV 5,5 mW/cm <sup>2</sup> .

Tezza, <i>et al.</i> , 2015	Porcelanato	TiO <sub>2</sub>	Spray	Um esmalte foi preparado adicionando-se titânia a duas fritas diferentes: TEC (borossilicato) e SMT (cálcio). As proporções usadas foram de: 3:7:10:80 para TiO <sub>2</sub> :frita:dispersante:água.	850 a 1000 °C por 1 h em mufla de laboratório, 20 min na temperatura máxima	Em 850 °C as partículas de anatase se transformaram em rutilo. Nenhum dos esmaltes mostrou atividade fotocatalítica expressiva. Segundo os autores esse comportamento pode ser devido a utilização de partículas de titânio submicrométricas e não nanométricas e a presença das fritas que podem ter revestido o titânio e diminuído o poder do catalisador. Solução inicial (Azul de metileno): 5% (volume)
Rego, <i>et al.</i> , 2009	Revestimento cerâmico esmaltado (monoporosa)	TiO <sub>2</sub> e ZnO	Tela serigráfica	O pó de titânia e ZnO foram dispersos em um meio orgânico (NF 1281, Cerandro) na concentração de 1:1 (%peso). A camada depositada foi de 50 g/m <sup>2</sup> .	850 °C	A titânia obteve os melhores resultados com uma eficiência de fotodegradação em torno de 90% depois de 10 h, contra 83% após 12 h quando utilizado o ZnO. Solução inicial (Alaranjado II): 20 mg/L. Irradiação solar.
Jiang, <i>et al.</i> , 2019	Revestimento cerâmico esmaltado	TiO <sub>2</sub> dopado com F, Fe, N	Máquina à vácuo	A titânia dopada com F, Fe, N foi preparada por método sol-gel e aplicada em cima do revestimento.	300, 400, 500 e 600 °C por 2 h	Melhores resultados foram da composição: 5%F, 0,03% Fe, 7% N na temperatura de 500 °C. A eficiência fotocatalítica obtida foi de aproximadamente 44% de remoção do NO e 30,5% na degradação do azul de metileno após 5 h sob luz visível. Observou-se que os fatores que mais interferem na conversão em ordem decrescente são: temperatura, quantidade de ferro, de nitrogênio, e de flúor. Solução inicial (Azul de metileno): 30 mL e 3 mg/L.
Silva, 2017	Revestimento cerâmico esmaltado	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - TiO <sub>2</sub>	Spray	Foi preparado por método sol-gel (5 %mol) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - TiO <sub>2</sub> (5NbTi).	600, 800 e 900 °C (40 °C/min, com 10 min na temperatura máxima)	A melhor eficiência fotocatalítica foi obtida a 600 °C com 5NbTi. Os resultados da amostra de titânia pura a 600 °C foram praticamente idênticos aos obtidos com as amostras de 5NbTi a 800 °C (18,6% e 18,7% de conversão do azul de metileno, respectivamente) Solução inicial (Azul de metileno): 35 mL de 10 µmol/L. Lâmpada UV 300W 10 W/m <sup>2</sup> .

Observa-se pela Tabela 3 que a maioria dos trabalhos pesquisados utilizam temperaturas entre 700 e 900 °C, temperaturas típicas de processos de biqueima<sup>4</sup>. A adição de mais uma etapa de queima mesmo a temperaturas inferiores, gera um aumento de custo significativo para o processo cerâmico, muitas vezes inviabilizando a produção. Apenas um estudo entre os analisados (Marcos, *et al.*, 2008) testou a 1100 °C e não obteve eficiência fotocatalítica nessa condição.

## 2.5. Titânia suportada em caulinita

Suportes com grande área superficial e alta capacidade de adsorção, tais como carvão ativado, aço inox, sílica, zeólitas e argilominerais podem ser utilizados para preparar fotocatalisadores com titânia. (SZCZEPANIK, 2017)

Os argilominerais, aluminossilicatos hidratados, são bons materiais de suporte devido a alta área superficial, grande volume de poros, estabilidade química, propriedades mecânicas adequadas, baixo custo e facilidade de obtenção no mercado. Entre os estudados como suportes para o TiO<sub>2</sub> destacam-se montmorilonita, hectorita, saponita, palygorskita, alofano, caulinita, entre outros. (BARBOSA *et al.*, 2015; KUTLÁKOVÁ *et al.*, 2011; MELO, 2019; SZCZEPANIK, 2017)

A caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) apresenta uma estrutura lamelar de silicatos em duas camadas, unidades tetraédricas de sílica (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>-2</sup> que são neutralizadas por unidades octaédricas de alumina Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>+2</sup> (Figura 7). As ligações dentro da lâmina, entre essas duas camadas, são fortes (intermediárias entre iônicas e covalentes), já com as lâminas adjacentes são mais fracas (forças de Van der Waals). Dessa forma, um cristal de caulinita é formado por um conjunto dessas lâminas duplas empilhadas paralelamente uma sobre as outras, dando origem a placas planas. (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

---

<sup>4</sup> Biqueima é um processo de produção industrial de revestimentos cerâmicos em que primeiro é queimado o suporte cerâmico e depois, em uma segunda queima a temperatura mais baixa, é queimado o esmalte em cima desse suporte. (OLIVEIRA; HOTZA, 2015)

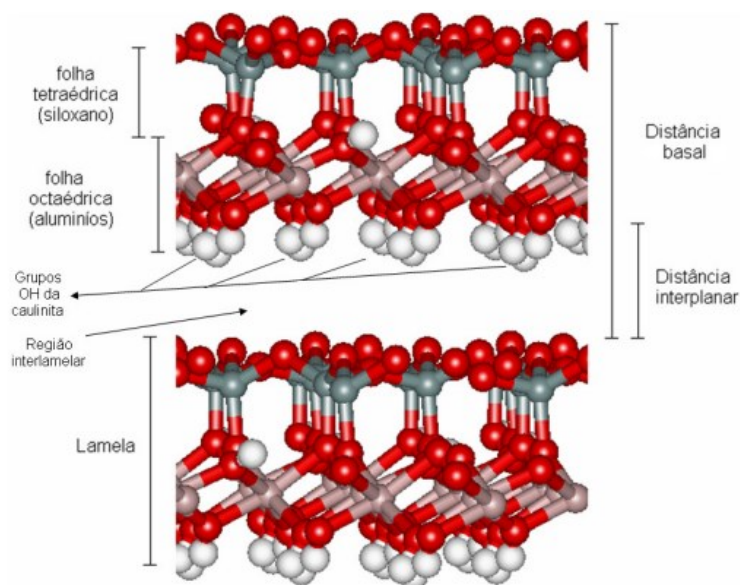
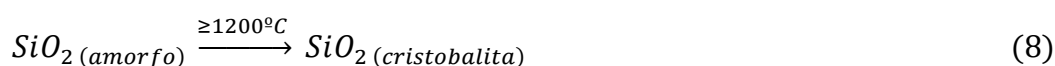
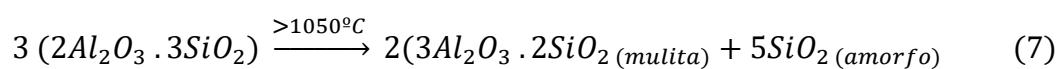
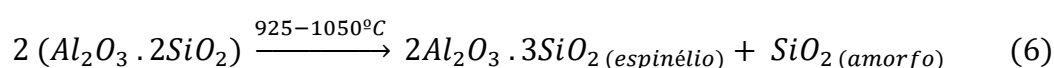
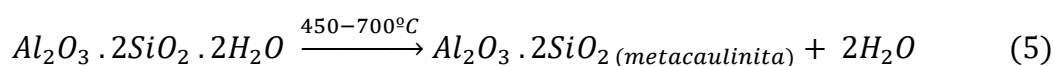


Figura 7: Estrutura básica da argila caulinita (CAMPOS, R.B., 2007)

A dispersão de nanopartículas de titânia na superfície dos argilominerais, como a caulinita, é capaz de aumentar a atividade fotocatalítica devido à presença de maior quantidade de sítios ativos e a redução da aglomeração das partículas de  $\text{TiO}_2$ . (SZCZEPANIK, 2017)

A caulinita quando calcinada a elevadas temperaturas sofre as reações seguintes: (MELO, 2019; PTÁČEK *et al.*, 2011)



Dessa forma, em cerca de 500 °C a caulinita transforma-se em metacaulinita, uma fase menos cristalina. Nela, as folhas tetraédricas de Si-O permanecem quase inalteradas, mas as folhas octaédricas de Al-O se rearranjam em uma forma menos organizada que pode levar a formação de novas reações. (LOPES *et al.*, 2019)

Koči *et al.* (2011) prepararam um compósito de titânia/caulinita por hidrólise térmica de uma suspensão contendo caulinita e sulfato de titânio. A amostra foi seca a 100 °C e calcinada por 1 h a 600 °C. Sua eficiência fotocatalítica na redução do CO<sub>2</sub> foi comparada com amostras de TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25). Observou-se que na amostra de titânia/caulinita houve a formação de metacaulinita e a presença em pequenas quantidades de contaminantes (mica e quartzo) e de anatase. A fase rutilo não foi observada nessa amostra. As nanopartículas de titânia ficaram depositadas preferencialmente nas bordas da caulinita. Os autores concluíram que a titânia/metacaulinita foi mais eficiente na redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> do que a amostra comercial de TiO<sub>2</sub> (P25). Isso pode ocorrer porque com a introdução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na caulinita, ocorre uma redução do tamanho dos cristais de anatase. Além disso, a caulinita pode mudar as propriedades ácido-base da superfície do catalisador, dificultando a recombinação do par elétron- buraco. (KOČI *et al.*, 2011)

Chong *et al.* (2009) utilizaram um método sol-gel de duas etapas para sintetizar o fotocatalisador de titânia/caulinita. Os autores testaram diversas temperaturas de calcinação entre 500 e 700 °C e concluíram que nas condições testadas, a temperatura ideal é de 600 °C para a degradação do corante vermelho congo. Acima de 650 °C, observou-se a presença da fase rutilo, que gerou a ruptura de ligações Ti-O e decréscimo da área superficial específica disponível.

Caulinitas da região de São Simão (Estado de São Paulo) foram usadas para preparar nanocompósitos de titânia/caulinita para degradação de tolueno. A caulinita foi inicialmente expandida com a utilização de dimetilsulfóxido (DMSO) e por método sol-gel foi obtido o fotocatalisador, que sofreu calcinação a 400, 700 e 1000 °C. (MORA *et al.*, 2019)

O fotocatalisador preparado com caulinita vermelha teve desempenho um pouco superior que com caulinita branca, sendo os melhores resultados obtidos com as amostras a 400 °C (cerca de 90% de degradação do tolueno após 24 h). Porém, notou-se atividade fotocatalítica significativa em todas as amostras estudadas, incluindo as calcinadas a temperaturas elevadas, como 1000 °C, que apresentou degradação de tolueno em torno de 80%. (MORA *et al.*, 2019)

Já Barbosa *et al.* (2015) prepararam um fotocatalisador de titânia/caulinita via rota hidrolítica sol-gel a partir de isopropóxido de titânio (IV). A reação ocorreu à temperatura ambiente. A mistura foi lavada com água e centrifugada diversas vezes, seca a 100 °C e então as frações foram calcinadas a 400, 700 e 1000 °C por 24 h. A atividade fotocatalítica foi analisada pela degradação de azul de metileno e alaranjado de metila, conforme Figura 8.

Todas as amostras do fotocatalisador apresentaram uma excelente performance, degradando 100% do corante em 1 h enquanto a amostra de P25 alcançou apenas 10% de degradação em contato com alaranjado de metila e 50% com azul de metileno, nesse mesmo período.

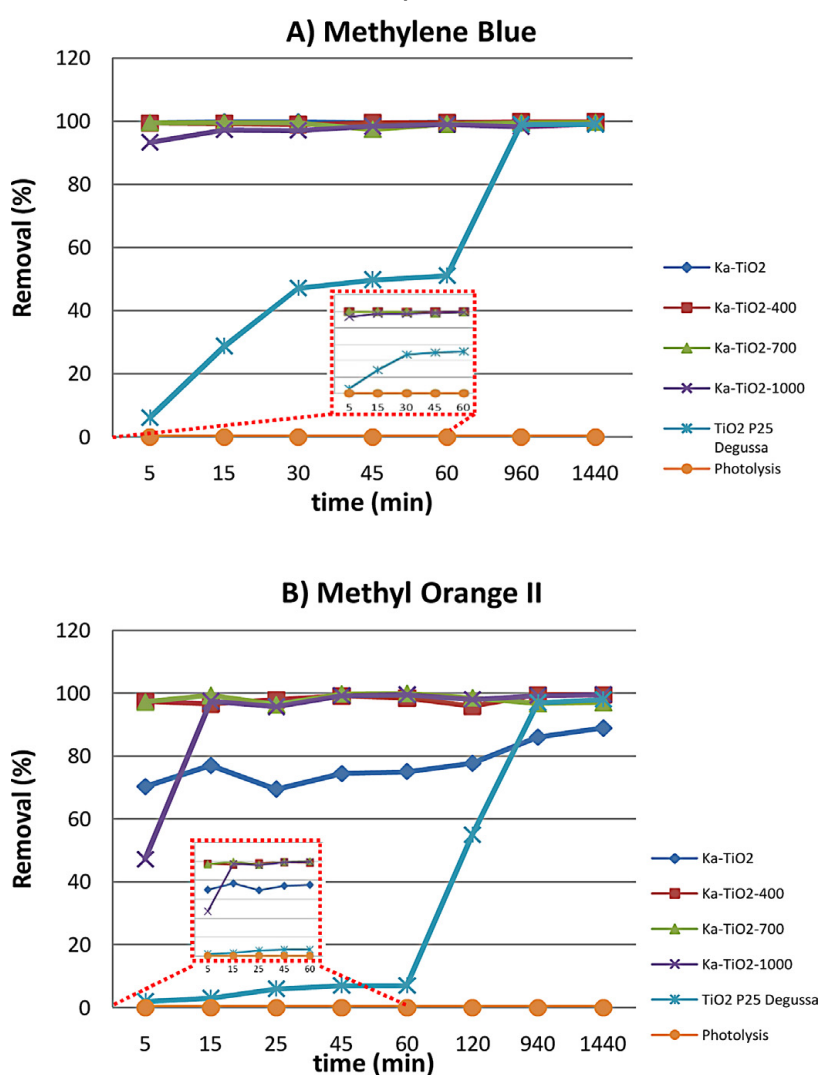


Figura 8: Fotodegradação de (A) azul de metileno e (B) alaranjado de metila utilizando titânia/caulinita calcinada em diversas temperaturas (BARBOSA et al., 2015)



A utilização de fotocatalisadores de titânia suportados em metacaulinita apresentaram na literatura bons resultados para temperaturas elevadas (1000 °C). Esse desempenho foi superior ao obtido com as amostras apenas de titânia aplicadas em revestimentos (Tabela 3).

Assim, o objetivo deste trabalho é utilizar a capacidade fotocatalítica elevada da titânia/metacaulinita para aplicação em um revestimento cerâmico para fachadas. Foi preparado o fotocatalisador proposto por Barbosa *et al.*, (2015) para a aplicação nos revestimentos e a eficiência foi medida pela fotodegradação do azul de metileno. Com isso, pretende-se viabilizar a utilização de altas temperaturas de processamento, que permitam produções dos revestimentos fotocatalíticos em monoqueima<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Monoqueima é um processo de produção industrial de revestimentos cerâmicos em que ocorre a queima simultânea do suporte cerâmico e do esmalte em um único ciclo térmico. (OLIVEIRA; HOTZA,2015)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Produção do fotocatalisador de titânia/caulinita

Para produção do fotocatalisador em estudo foi utilizado álcool etílico absoluto 99,8% PA (etanol), ácido acético P.A (glacial), isopropóxido de titânio (IV) 97% e caulinita (38,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47,31% SiO<sub>2</sub>, Caulisa).

##### 3.1.2. Revestimento cerâmico

O pó atomizado utilizado para produzir os corpos de prova foi cedido por uma empresa de revestimentos cerâmicos do sul de Santa Catarina e foi produzido por moagem a úmido e atomizado em escala industrial. Também foram enviadas pela empresa as amostras de esmalte e engobe de porcelanato para realizar os testes (Tabela 4). Para comparação da eficiência fotocatalítica foi utilizado o dióxido de titânio comercial P25 (Degussa) aplicado com um veículo orgânico (Alfa Química). Já a base serigráfica utilizada foi cedida pela empresa Esmalglass.

Tabela 4: Informações técnicas referentes a engobe, esmalte e base serigráfica

<b>Tipo</b>	<b>Principais óxidos</b>	<b>Coefficiente de dilatação térmica (<math>\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>	<b>Ponto de amolecimento (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>
Engobe para porcelanato	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, CaO, MgO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	62 ± 3	1069
Esmalte mate para porcelanato	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, ZnO	65,4 ± 2	>1000 °C
Base serigráfica cristalina	PbO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,8 ± 2	590 ± 15

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Produção do fotocatalisador de titânia/caulinita

O fotocatalisador de titânia/caulinita foi produzido seguindo metodologia apresentada em trabalhos anteriores (BARBOSA *et al.*, 2015). Foram misturados 40 g de caulim, 400 mL de etanol, 2 mL de ácido acético e 4 mL de isopropóxido de titânio (IV) e mantidos sob agitação constante por 24 h com agitador magnético (2500 rpm) a temperatura ambiente. A suspensão formada foi aplicada diretamente sobre os revestimentos cerâmicos.

A Figura 9 representa as etapas da reação sol-gel realizada para produção do fotocatalisador. Para obtenção do fotocatalisador em pó, a suspensão obtida foi separada utilizando uma centrífuga de mesa (Presvac DCS – 16 RV). O sólido foi então seco em estufa (MS com controlador Tholz MDH) a 100 °C por 24 h e separado em quatro partes. A primeira fração, foi mantida dessa forma, as demais foram calcinadas em mufla (Novus modelo N480D) a 400, 700 e 1000 °C por 3 h (PÓ 100, PÓ 400, PÓ 700 e PÓ 1000, respectivamente). Acima de 500 °C, a caulinita transforma-se em metacaulinita.

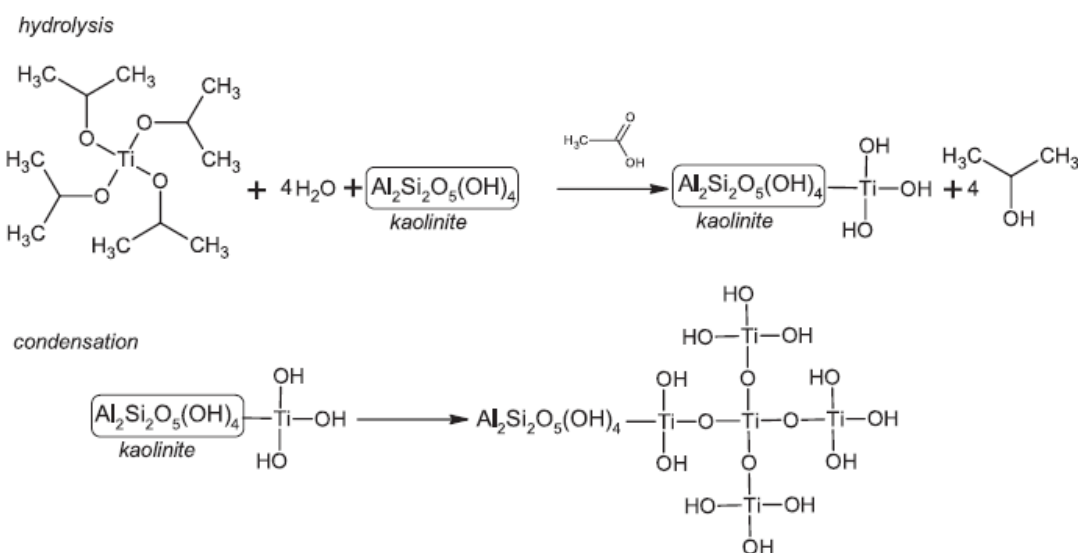


Figura 9: Reação de hidrólise e condensação na síntese da titânia/caulinita (BARBOSA *et al.*, 2015)

### *3.2.2. Produção do revestimento cerâmico*

O pó atomizado de porcelanato com 7% (em massa) de umidade foi conformado por meio de uma prensa hidráulica laboratorial (Nanneti/Mignon/SS/EA) com carga de compactação de 450 kgf/cm<sup>2</sup>. Foram obtidos corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 0,8 cm de espessura. Após compactação, os corpos de provas foram secos em estufa a 90 °C.

A queima foi realizada em forno a rolos laboratorial (Jung/1E01213) a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, ciclo total de 37 min e temperatura máxima de 1185 °C. Essas condições reproduzem uma curva de queima de porcelanato em um forno a rolos industrial.

Para as amostras esmaltadas, o substrato cerâmico passou por processo de esmaltação em linha de produção, com aplicação de engobe e esmalte e só então foi queimado no forno a rolos laboratorial a 1185 °C.

### *3.2.3. Aplicação do fotocatalisador no revestimento cerâmico*

Três tipos de amostras foram preparadas:

- Substrato cerâmico não esmaltado queimado recoberto com titânia comercial P25, na dosagem de 5 g/m<sup>2</sup> (P25);
- Substrato cerâmico não esmaltado queimado recoberto com titânia/caulinita na dosagem de 5 g/m<sup>2</sup> (TC);
- Substrato cerâmico esmaltado queimado recoberto com base serigráfica e titânia/caulinita na dosagem de 5 g/m<sup>2</sup> (ETC).

Para a deposição dos fotocatalisadores na superfície cerâmica foram testados previamente algumas formas de aplicação, como tela serigráfica e pulverização, sendo a última a mais adequada. Além disso, foram avaliados também vários equipamentos para promover a pulverização, sendo os melhores resultados obtidos com as pistolas de aplicação manual pneumáticas, que utilizam ar comprimido para pulverizar a suspensão, conseguindo com isso, uma aplicação homogênea.

Foi preparada uma suspensão com a titânia comercial (P25), o veículo orgânico e poliacrilato de sódio como defloculante e foi aplicado por pulverização em cima dos revestimentos cerâmicos.

A titânia/caulinita já estava em forma de suspensão, como descrito no item 3.2.1., sendo agitada em agitador mecânico de bancada para homogeneização, antes da aplicação nas amostras.

Para as amostras esmaltadas, foi utilizado o substrato cerâmico que passou por processo de esmaltação. Após queima, foi aplicada uma camada de base serigráfica e na sequência a suspensão com titânia/caulinita.

Os corpos de prova nas três condições a serem testadas foram então queimados em forno a rolos laboratorial (Jung/1E01213) em diferentes temperaturas: 800, 1015, 1100 e 1185 °C. Os testes foram iniciados a 800 °C por ser essa uma temperatura máxima comum em estudos na literatura para fotocatalise e testou-se até 1185 °C, temperatura típica de processos cerâmicos industriais. Como acima de 500 °C, a caulinita se transforma em metacaulinita, o fotocatalisador aplicado transformou-se em titânia/metacaulinita após o processo de queima.

Para nível de identificação, as amostras serão sempre mencionados pelas siglas (P25, TC E ETC) seguidos pela temperatura de queima a que foram expostas.

#### *3.2.4. Caracterização estrutural e microestrutural*

As amostras de titânia/metacaulinita suportados em revestimento cerâmico foram submetidas à difratometria de raios X (DRX, Rigaku MiniFlex600) com radiação Cu-K $\alpha$  e velocidade de varredura de 10°/min. O software Profex 5.0.2 foi utilizado para comparar os difratogramas obtidos com o banco de dados cristalográficos e com isso, determinar os picos de anatase e rutilo em cada um dos ensaios.

Para analisar a microestrutura dos filmes de titânia/metacaulinita suportados em revestimento cerâmico foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM3030) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplado. Antes da análise, as amostras foram recobertas com ouro.

### 3.2.5. Eficiência fotocatalítica

As amostras em pó do fotocatalisador produzido foram calcinadas em diferentes temperaturas, conforme procedimento já descrito e tiveram sua eficiência analisada pela fotodegradação em azul de metileno juntamente com uma amostra comercial de P25. Utilizou-se uma solução de 100 mL de azul de metileno (25 mg/L) que ficou em contato com 200 mg de fotocatalisador, sob agitação constante. Após 30 min de contato do fotocatalisador com a solução no escuro, para alcançar o equilíbrio de adsorção, o experimento foi iniciado.

Usou-se um dispositivo composto por uma lâmpada UVA ( $\lambda = 365$  nm, P = 9 W, DULUX S BL UVA 9 W/78, Osram) localizada a 65 mm da superfície da solução. A intensidade da radiação foi verificada por um radiômetro, obtendo-se o valor de  $10,0 \pm 1,0$  W/m<sup>2</sup>, valor indicado pela Norma ISO 10678 (2010).

A concentração da solução foi avaliada periodicamente retirando-se 3 mL da solução, centrifugando a amostra e analisando a mesma em espectrofotômetro UV/VIS (HACH, modelo DR 5000) no comprimento de onda de 664 nm. O teste foi realizado à temperatura ambiente e, após análise, a alíquota de 3 mL foi devolvida à solução principal. Todos os ensaios foram feitos em duplicata e considerou-se a média das duas concentrações medidas.

O procedimento foi repetido sem a presença de luz UV para analisar a adsorção das amostras. A eficiência fotocatalítica ( $\xi$ ) foi calculada com base na concentração inicial de azul de metileno ( $C_0$ ) e na concentração após um determinado período de exposição a luz UV ( $C_s$ ), seguindo a Equação 8:

$$\xi (\%) = \left( \frac{C_0 - C_s}{C_0} \right) \times 100 \quad (8)$$

A eficiência do fotocatalisador acoplado ao substrato cerâmico (esmaltado ou não) também foi analisada pela degradação de uma solução de azul de metileno. Antes de iniciar os ensaios, a amostra a ser analisada foi colocada imersa em água destilada (no escuro) por 24 h para saturar os poros. Depois, foi transferida para a solução de azul de metileno por 15 min, sem radiação e sob agitação constante para garantir o equilíbrio do sistema. Só então, a amostra foi exposta a radiação UV, sendo a lâmpada a ser utilizada já pré-aquecida.

Utilizou-se uma solução de 200 mL de azul de metileno de 3,7 mg/L (10  $\mu$ mol/L), conforme concentração identificada pela ISO 10678 (2010). A

concentração da solução foi avaliada a cada 30 min retirando-se 3 mL da solução e analisando a mesma em espectrofotômetro UV/VIS (HACH, modelo DR 5000) no comprimento de onda de 664 nm. Após análise, a alíquota de 3 mL foi devolvida à solução principal. O teste foi realizado a temperatura ambiente. A lâmpada encontrava-se a 65 mm da solução e a 115 mm do corpo cerâmico, conforme Figura 10. Todos os ensaios foram feitos em duplicata e considerou-se a média das duas concentrações medidas. Após a secagem dos corpos de prova (ao natural), o procedimento foi então repetido sem a presença de luz UV para medir a adsorção das amostras.

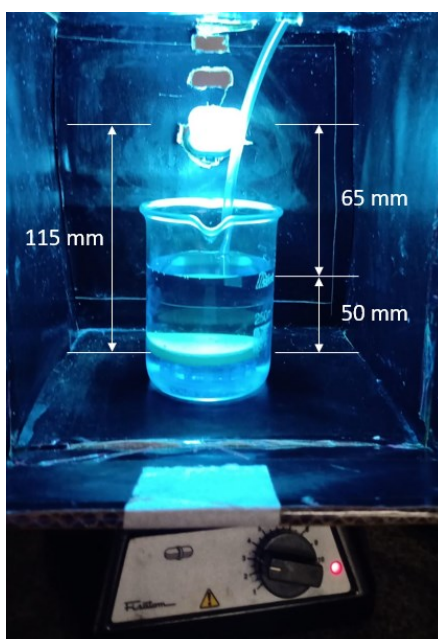


Figura 10: Experimento para medição da fotodegradação em azul de metileno.

A eficiência fotocatalítica ( $\xi$ ) foi medida da mesma forma que para os ensaios com o pó. Os resultados experimentais obtidos foram aproximados para um modelo cinético de segunda ordem (OLIVEIRA; FARIA, 2010), conforme Equação 9:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k.t \quad (9)$$

sendo:

$C$  = concentração final ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$C_0$  = concentração inicial ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$k$  = constante de velocidade ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )

$t$  = tempo (min)



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização estrutural e microestrutural

As análises de microscopia eletrônica da camada de titânia/metacaulinita foram utilizadas para verificar a dispersão do fotocatalisador na superfície cerâmica, assim como a interferência da camada de esmalte e de base serigráfica na aplicação do mesmo.

A Figura 11 mostra todas as camadas presentes nas amostras ETC (suporte cerâmico esmaltado com titânia/metacaulinita) queimada à 1015 °C. De baixo para cima tem-se o suporte cerâmico, a camada de engobe, de esmalte e a base serigráfica (mais clara). Por último, a camada de titânia/metacaulinita na superfície. Essas camadas se apresentam para todas as amostras ETC.

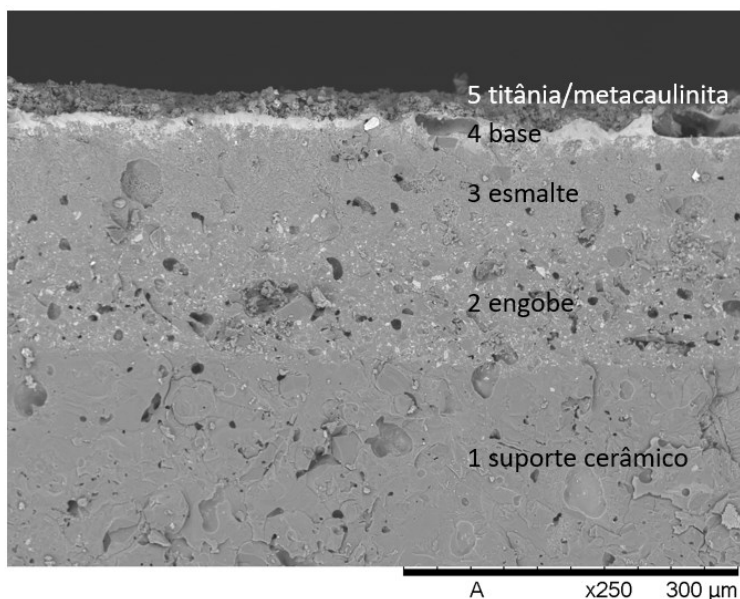


Figura 11: Micrografia MEV da vista transversal das amostras ETC, queimada a 1015 °C, com todas as camadas

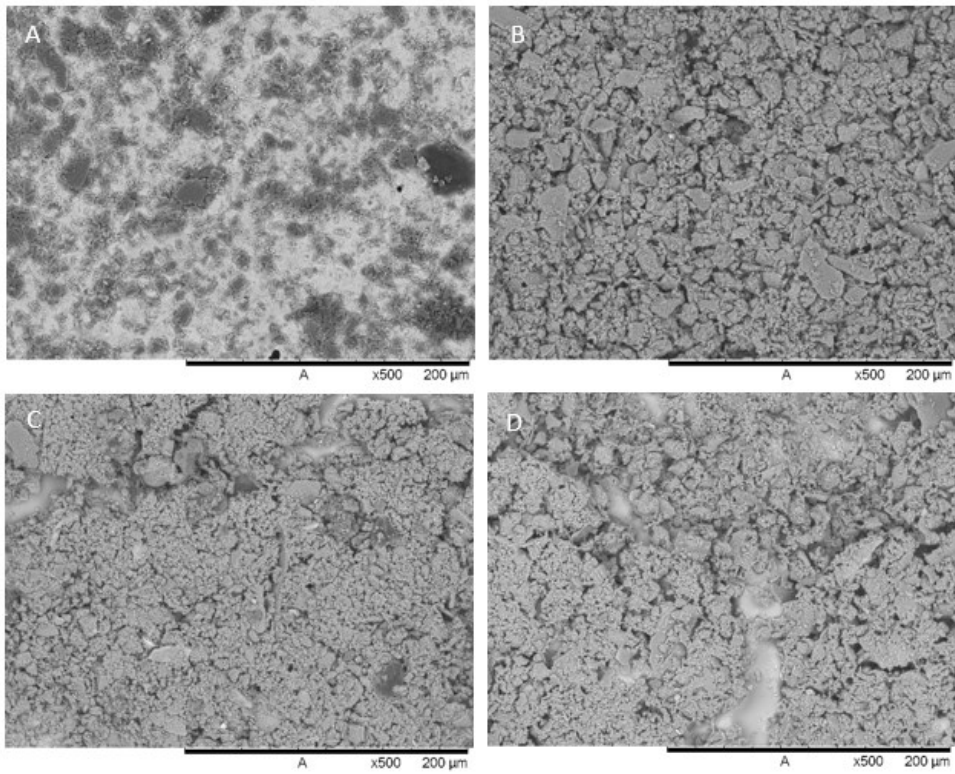


Figura 12: Micrografias MEV da superfície das amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C) e ETC 1185 (D) com aumento de 500×.

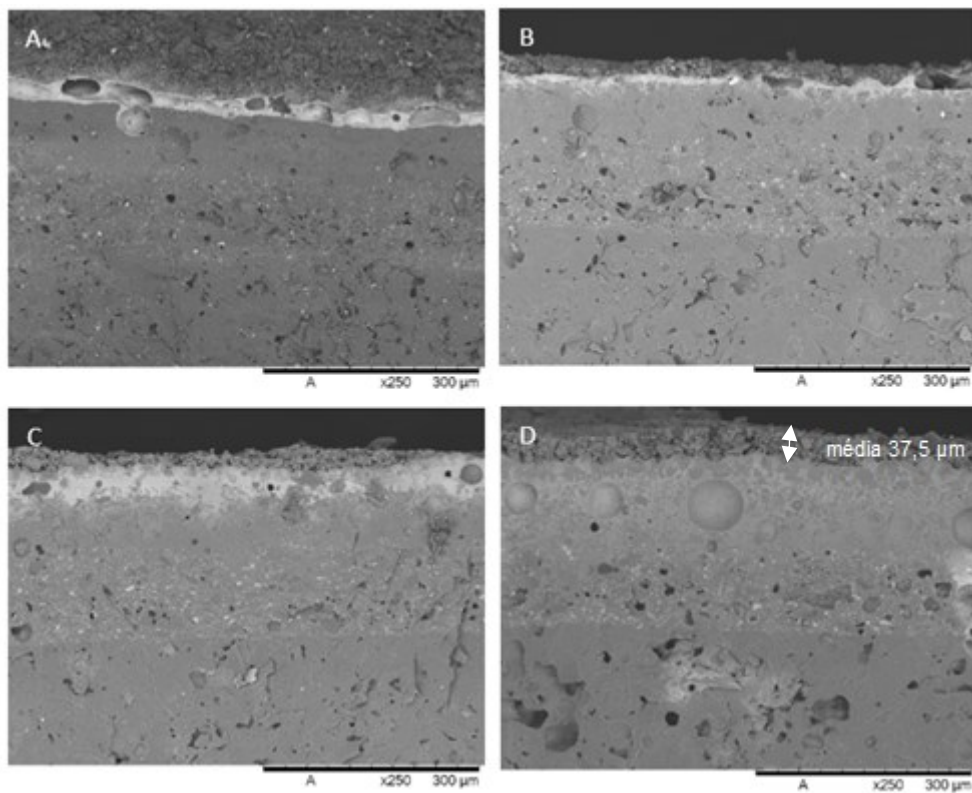


Figura 13: Micrografias MEV da vista transversal das amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C) e ETC 1185 (D) com aumento de 250×.

A Figura 12 mostra a vista superior das amostras de ETC com aumento de 500×, já a Figura 13 apresenta a vista transversal dessas mesmas amostras. É possível observar que a base serigráfica se mistura à camada de titânia/metacaulinita já em 800 °C. A partir da amostra ETC 1100 (Figura 13 - C), a base começa a fundir no esmalte também, a ponto de não ser visualizada claramente na amostra ETC 1185 (Figura 13 - D).

Esse fato também é visualizado na análise química EDS apresentada na Tabela 5. O chumbo é constituinte apenas da base serigráfica (Tabela 4). Nota-se que em 800 °C, o chumbo já se encontra presente na camada de titânia/metacaulinita, ou seja, há uma mistura da base serigráfica com o fotocatalisador em todas as amostras. A 1185°C, há presença de Pb também no esmalte, caracterizando a mistura das três camadas.

Tabela 5: Composição química EDS das camadas de esmalte, base serigráfica e fotocatalisador nas amostras ETC.

Elemento	Composição (% massa)											
	ETC800			ETC1015			ETC1100			ETC1185		
	Esmalte	Base	Titânia/ meta- caulinita	Esmalte	Base	Titânia/ meta- caulinita	Esmalte	Base	Titânia/ meta- caulinita	Esmalte	Base	Titânia/ meta- caulinita
<b>Titânio</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>1,7</b>	<b>0,0</b>	<b>0,6</b>	<b>1,9</b>	<b>0,1</b>	<b>0,6</b>	<b>2,0</b>	<b>0,0</b>	<b>1,2</b>	<b>2,1</b>
<b>Chumbo</b>	<b>0,0</b>	<b>34,0</b>	<b>10,8</b>	<b>0,0</b>	<b>14,3</b>	<b>2,9</b>	<b>0,0</b>	<b>14,9</b>	<b>3,8</b>	<b>2,2</b>	<b>3,2</b>	<b>1,5</b>
Oxigênio	52,0	40,9	47,8	47,4	39,4	54,8	50,0	41,9	48,5	47,8	47,5	49,9
Sódio	1,8	0,8	0,2	2,1	0,1	0,0	1,6	2,1	0,2	1,8	1,5	0,5
Magnésio	2,0	0,3	0,3	1,9	0,8	0,0	1,8	0,6	0,2	2,1	0,8	0,9
Alumínio	9,5	3,4	16,8	10,8	5,9	16,5	9,7	9,9	19,4	9,3	14,3	17,9
Silício	21,6	18,3	19,5	24,5	29,8	19,7	24,1	23,4	22,1	23,9	23,9	21,6
Potássio	0,8	0,0	0,6	1,1	1,5	0,6	0,9	1,1	1,0	0,9	1,5	1,0
Cálcio	5,8	0,6	0,2	8,3	2,5	0,2	6,5	2,8	0,1	6,0	3,3	0,1
Ferro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,9	0,3	0,5	1,7
Zinco	5,6	0,4	0,9	3,3	3,6	1,8	4,6	1,1	0,7	4,9	1,8	1,2
Zircônio	0,8	1,1	1,2	0,7	1,5	1,2	0,6	1,7	1,3	0,8	0,6	1,6

Já para as amostras TC (revestimento cerâmico não esmaltado com titânia/metacaulinita), a Figura 14 e a Figura 15 mostram a vista superior com aumento de 500× e a vista transversal dessas mesmas amostras.

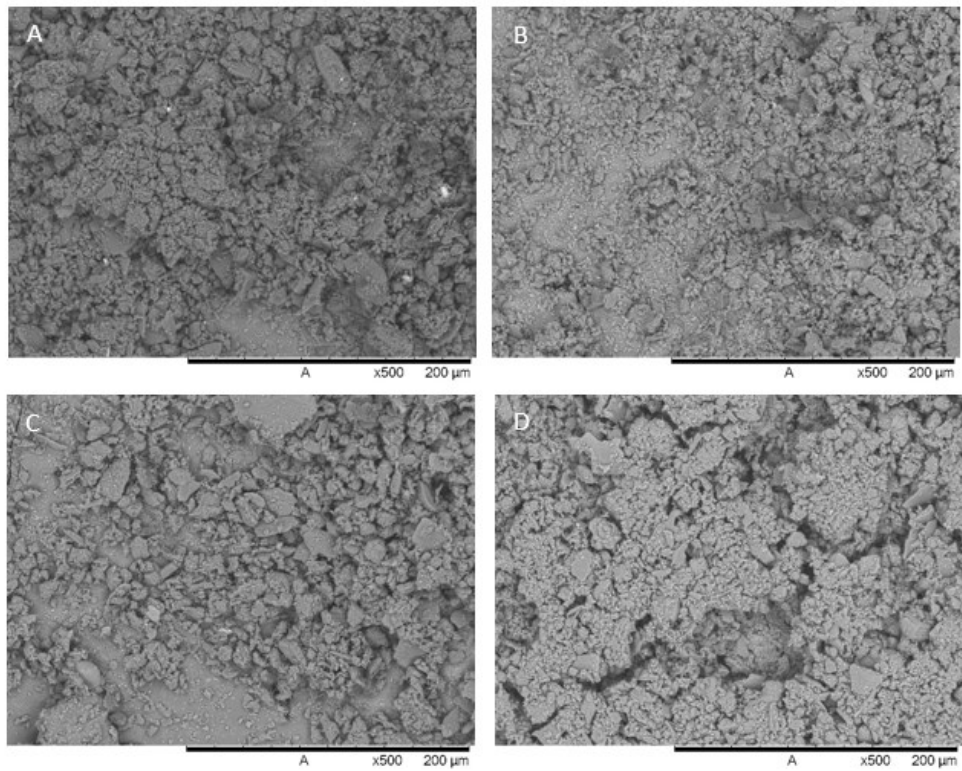


Figura 14: Micrografias MEV da superfície das amostras TC 800 (A), TC 1015 (B), TC 1100 (C) e TC 1185 (D) com aumento de 500×.

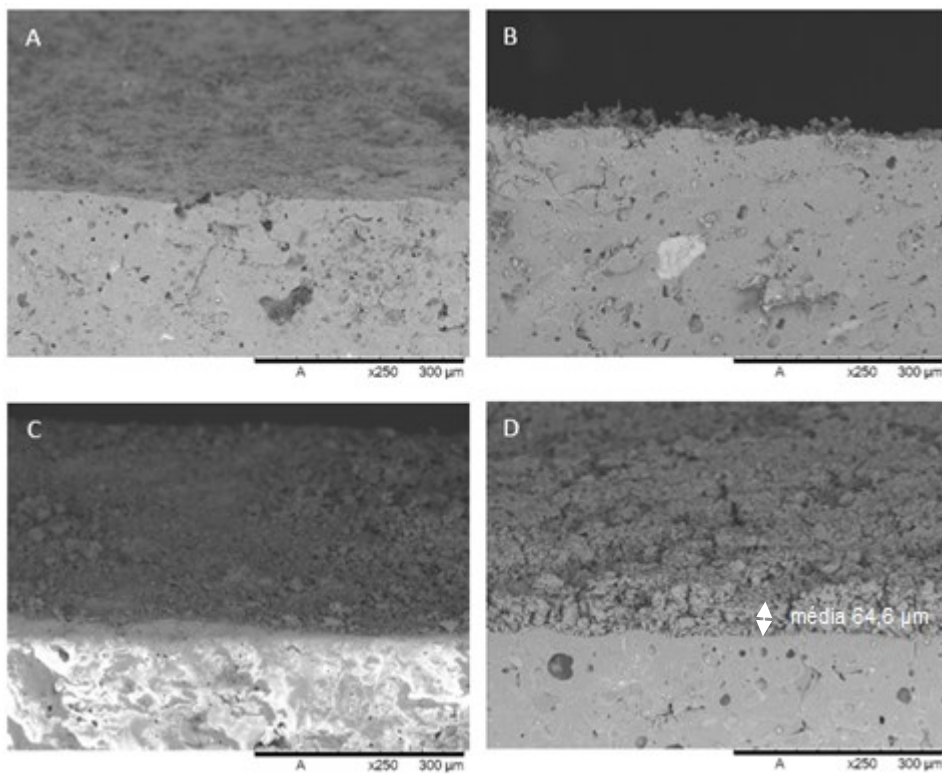


Figura 15: Micrografias MEV da vista transversal das amostras TC 800 (A), TC 1015 (B), TC 1100 (C) e TC 1185 (D) com aumento de 250×.

As amostras TC tiveram baixa adesão da camada do fotocatalisador no revestimento cerâmico não esmaltado, principalmente nas temperaturas mais baixas. Somente ao manusear as amostras para reduzir seu tamanho, a fim de realizar as análises necessárias, parte do fotocatalisador de titânia/metacaulinita foi perdido, como pode ser observado na Figura 15. A amostra TC 1185 é a única que mostra uma camada robusta já aderida a superfície, com espessura média de 64,6  $\mu\text{m}$ .

Por fim, a Figura 16 traz a vista superior das amostras de P25 com aumento de 500 $\times$  e a Figura 17 apresenta a vista transversal com aumento de 800 $\times$ . O P25 mostrou uma boa dispersão sobre a superfície do revestimento. Conforme esperado, a camada total depositada em cima da peça foi menor do que nas amostras anteriores, pois temos a presença somente de titânia nesse caso, sem metacaulinita. Como o veículo utilizado é orgânico, ele evapora logo no início da queima do material.

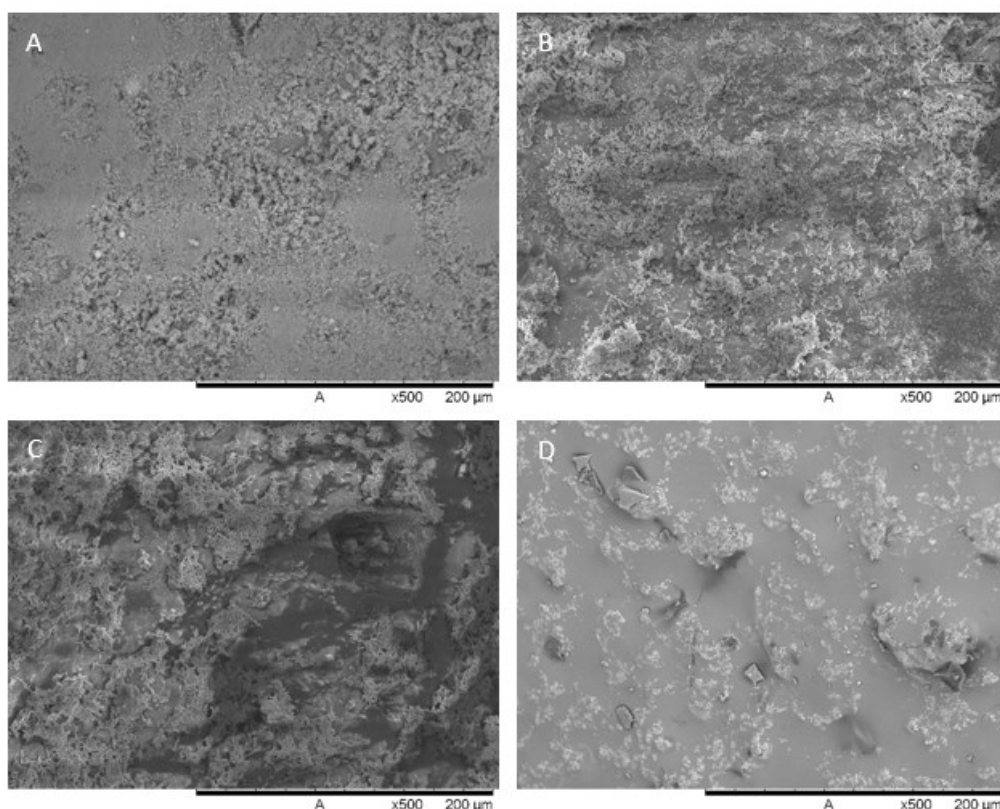


Figura 16: Micrografias MEV da superfície das amostras P25 800 (A), P25 1015 (B), P25 1100 (C) e P25 1185 (D) com aumento de 500 $\times$ .



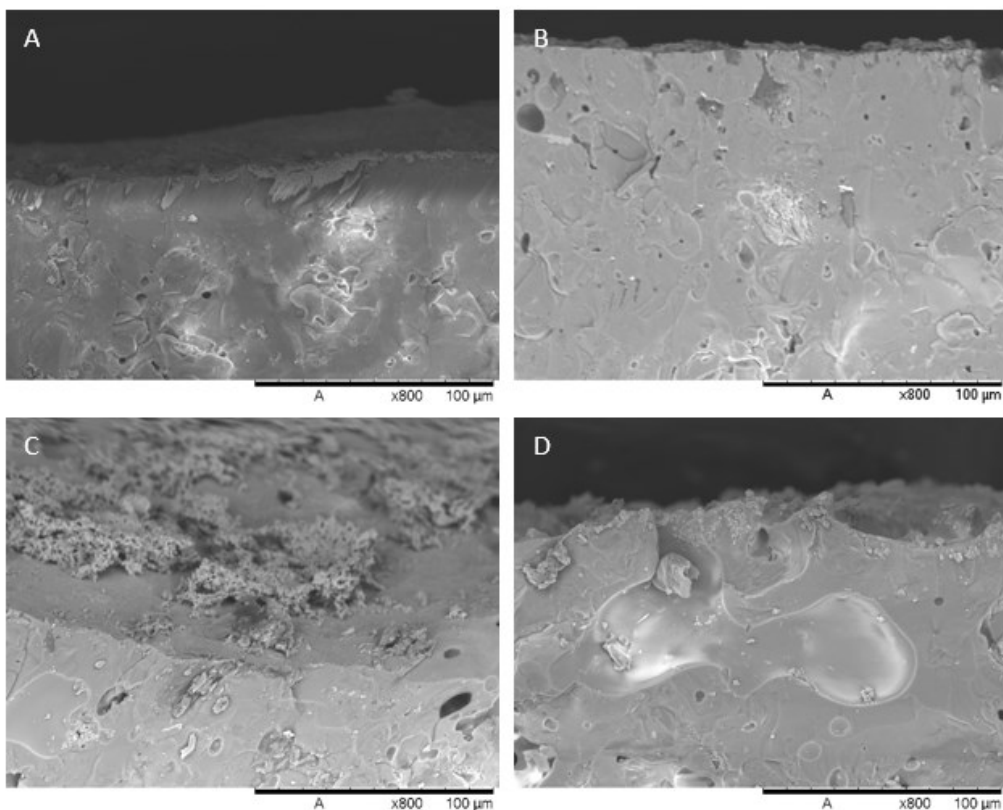


Figura 17: Micrografias MEV da vista transversal das amostras P25 800 (A), P25 1015 (B), P25 1100 (C) e P25 1185 (D) com aumento de 800 $\times$ .

As micrografias da superfície de ETC e TC (Figura 12 e Figura 14) mostram que o fotocatalisador de titânia/metacaulinita está aplicado de forma uniforme por toda a superfície das amostras. O mapa elementar gerado pelo EDS (Figura 18) também comprova uma boa dispersão do titânio, confirmando que o método de aplicação da titânia/metacaulinita foi eficaz.

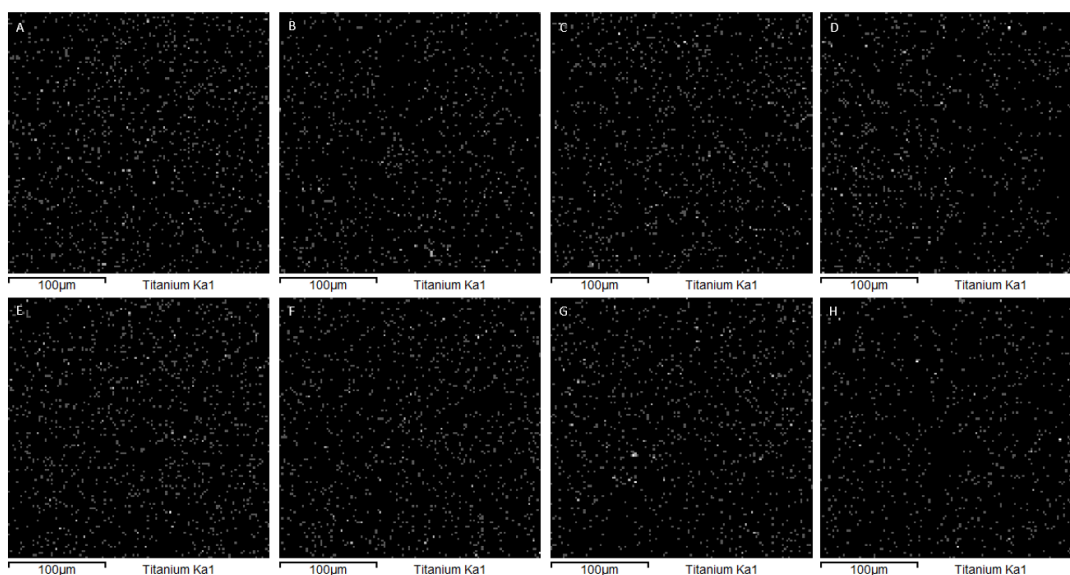


Figura 18: Mapa elemental do titânio gerado por EDS para as amostras ETC 800 (A), ETC 1015 (B), ETC 1100 (C), ETC 1185 (D), TC 800 (E), TC 1015 (F), TC 1100 (G) e TC 1185 (H).

A difratometria de raios X (DRX) permitiu a análise das fases cristalinas presentes no fotocatalisador de titânia/metacaulinita suportado em revestimento cerâmico esmaltado e não esmaltado. Para otimização dos testes, foi realizado DRX apenas das amostras com temperaturas mais elevadas, ou seja, 1100 e 1185°C (Figura 19).

Utilizando um software específico (Profex 5.0.2), foi possível identificar os picos de anatase e rutilo presentes nas amostras. Observou-se uma grande presença de fase amorfa nas amostras não esmaltadas e principalmente nas esmaltadas, o que dificultou as análises das fases presentes.

Todas as amostras identificaram a presença de quartzo e albita que são procedentes das camadas abaixo dos fotocatalisadores, o suporte cerâmico ou as camadas de engobe e esmalte. Já nas amostras ETC e TC (esmaltadas e não esmaltadas), como era esperado, foi encontrado mulita que é proveniente do fotocatalisador em estudo. Devido à alta temperatura (acima de 1050 °C), a caulinita/metacaulinita já se transformou em mulita nesses revestimentos.

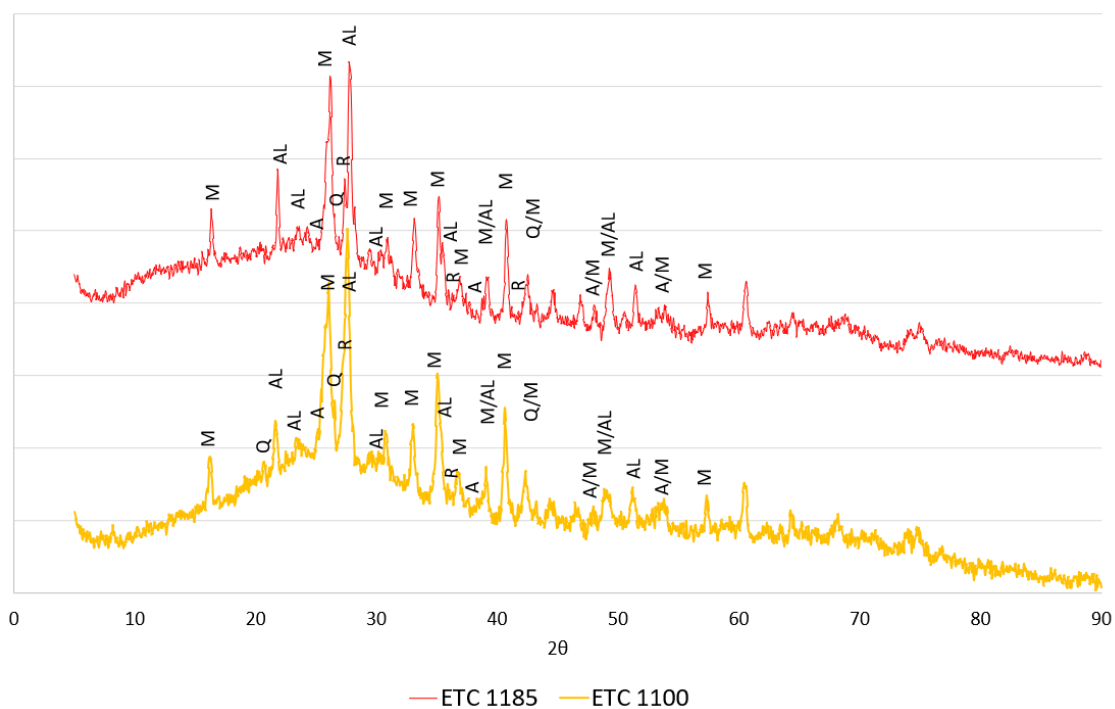
As amostras esmaltadas (ETC) a 1100 e 1185°C apresentaram anatase e rutilo em sua composição (Figura 19a). O principal pico de rutilo localiza-se muito próximo ao pico de albita, dificultando sua visualização. Porém, a 1185 °C com o estreitamento do pico de albita (redução do tamanho do cristalito), é possível

notar com mais clareza a presença de rutilo. Houve também uma redução na altura do principal pico de anatase com o aumento da temperatura, mostrando assim a transformação dessa fase em rutilo.

Nas amostras não esmaltadas (TC) não foi identificado a presença de rutilo em nenhuma das temperaturas, somente anatase (Figura 19b), comprovando que o fotocatalisador em estudo ajudou a atrasar a transformação de fases. Identifica-se também uma presença maior de quartzo nessas amostras em relação a ETC justamente porque o fotocatalisador está em contato direto com o suporte cerâmico.

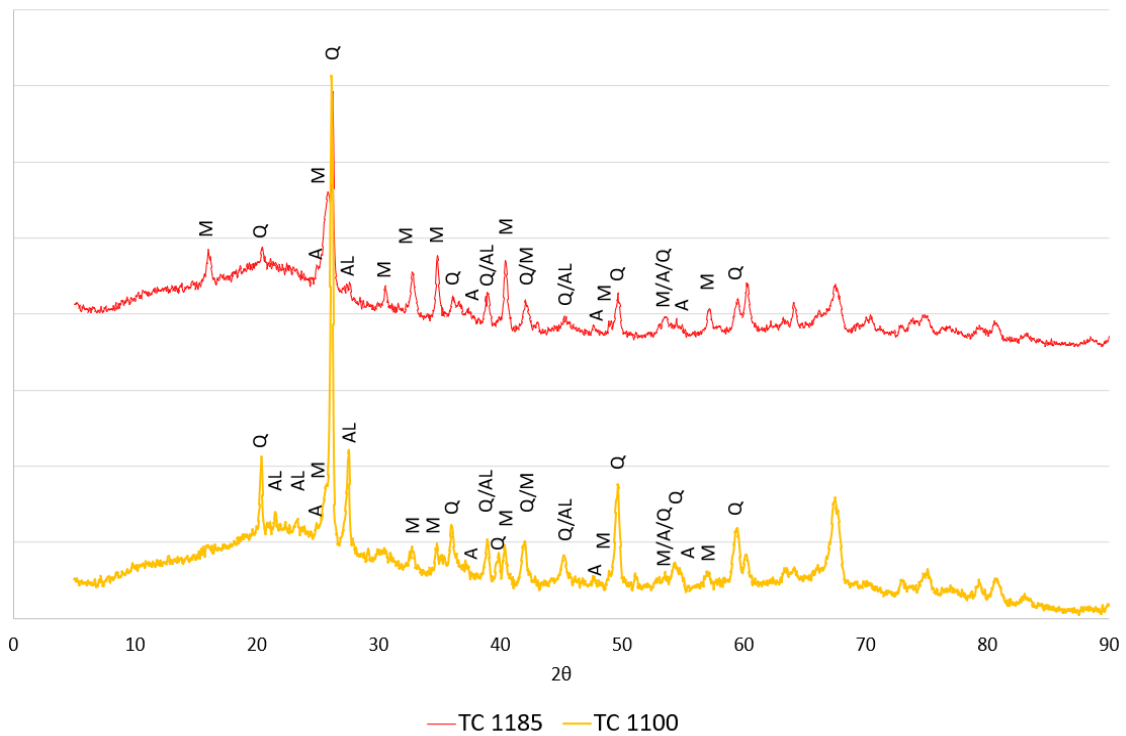
Já nas amostras de P25, não foi encontrada anatase em nenhuma das duas temperaturas testadas, somente rutilo. Nota-se, portanto, que a TAR no revestimento com P25 ocorre em temperaturas inferiores do que nas amostras TC e ETC (<1100 °C).

Dessa forma, o fotocatalisador estudado aplicado em revestimentos cerâmicos conseguiu atrasar a TAR. Nas amostras esmaltadas, foram identificados anatase e rutilo em 1100 e 1185°C e para as amostras não esmaltadas apenas anatase. Já as amostras com P25 só apresentaram rutilo em sua composição nessas temperaturas.

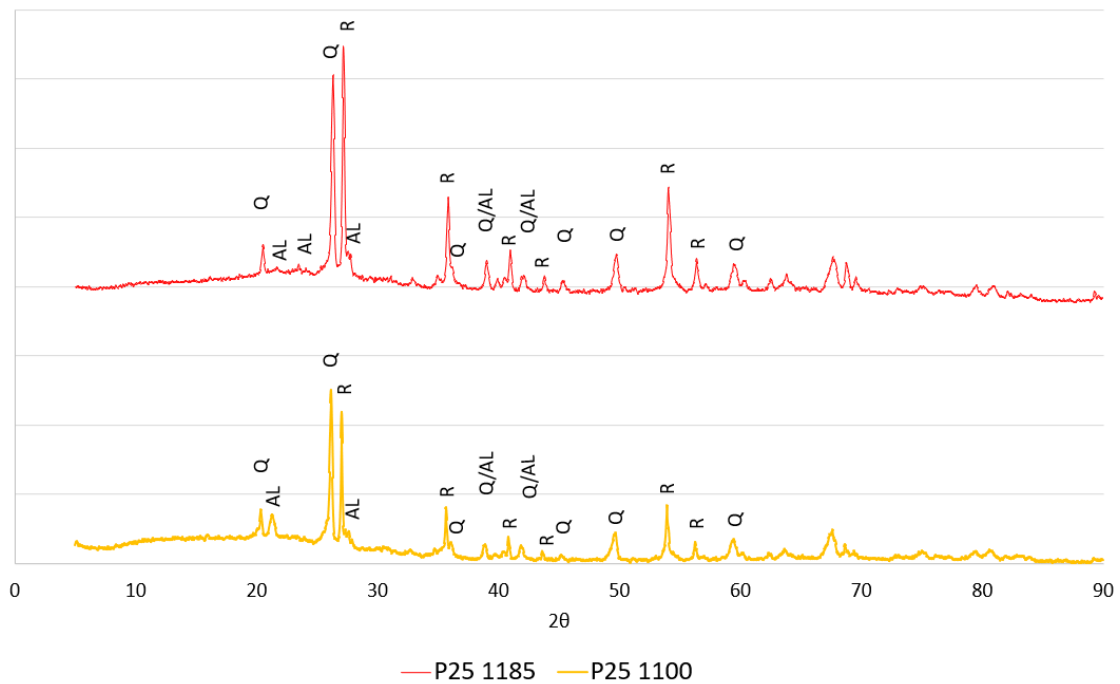


(a)





(b)



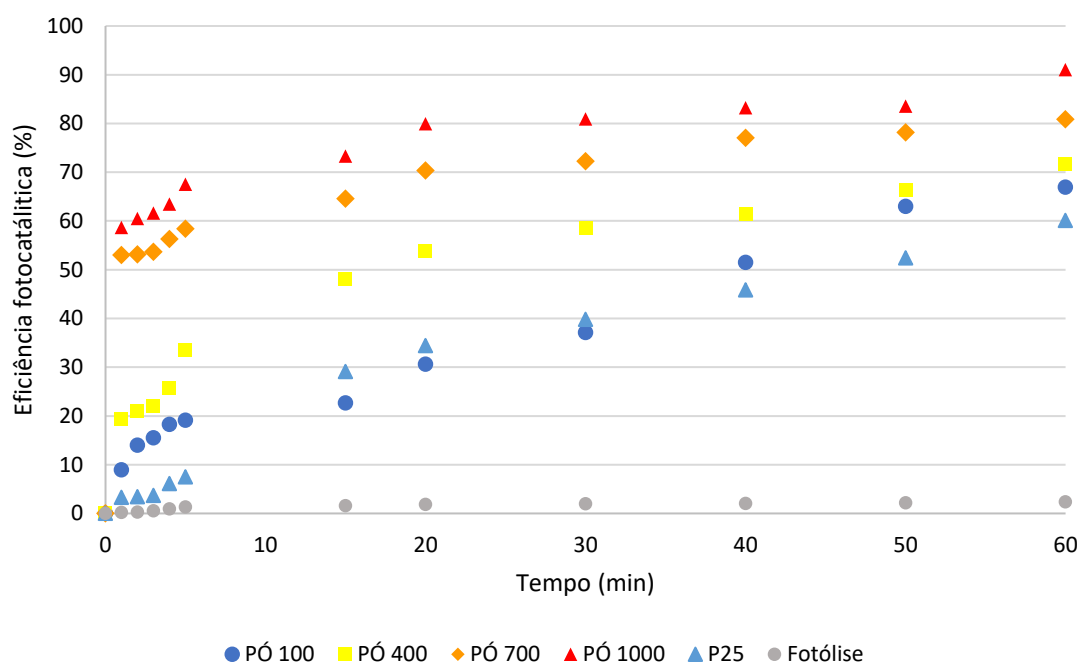
(c)

Figura 19: Espectros de DRX das amostras (a) ETC 1100 e ETC 1185;(b) TC 1100 e TC 1185; (c) P25 1100 e P25 1185, em que A=anatase, R=rutilo, M=mullita, Q=quartzo, AL=albita.

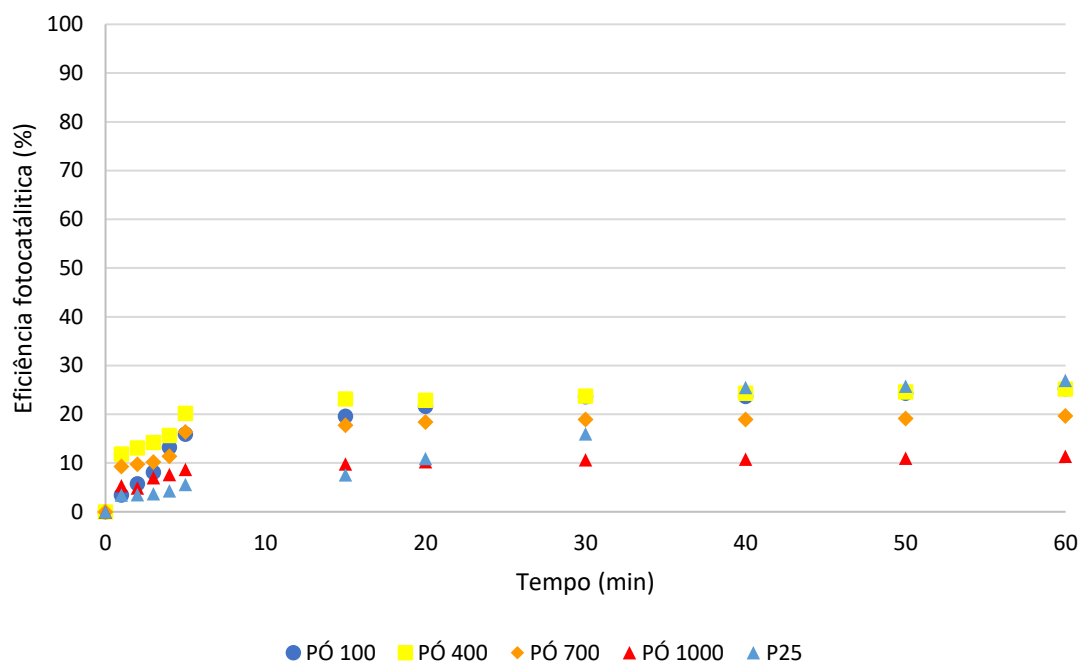
## 4.2. Eficiência fotocatalítica

### 4.2.1. Eficiência fotocatalítica do pó de titânia/caulinita (e metacaulinita)

A Figura 20a apresenta os resultados obtidos para as amostras do fotocatalisador em pó na presença de fonte de radiação UV. Realizou-se o ensaio também de fotólise do corante azul de metileno, sem a presença de fotocatalisador. Já a Figura 20b apresenta os resultados da eficiência fotocatalítica das amostras do fotocatalisador em pó e P25 sem a presença de radiação UV.



(a)



(b)

Figura 20: Fotodegradação da titânia/caulinita (e titânia/metacaulinita) em pó calcinada a diferentes temperaturas na presença de azul de metileno: (a) com luz UV; (b) sem luz UV.

Os resultados obtidos sugerem que, à medida que a temperatura é elevada, a eficiência fotocatalítica da titânia/caulinita (e metacaulinita) em pó aumenta. O melhor resultado alcançado foi na maior temperatura testada (1000 °C), em que ocorreu 91,1% de degradação do azul de metileno após 60 min.

Na sequência, os melhores resultados foram a 700 e 400 °C com eficiência de 80,8% e 71,7%, respectivamente. Já o P25 comercial apresentou resultado muito similar à amostra de titânia/caulinita que ficou exposta a temperatura de 100 °C, obtendo a menor eficiência fotocatalítica, de apenas 60,1% após 1 h de exposição com a solução de azul de metileno.

Esses resultados se assemelham aos obtidos em trabalho anterior por BARBOSA *et al.*, 2015 (Figura 8) em que a eficiência fotocatalítica com a titânia/caulinita (e metacaulinita) calcinada a 1000, 700 e 400 °C foi superior a encontrada para o P25 após 60 min.

Pela Figura 20, observou-se que para todas as amostras testadas, após 60 min ocorreu uma pequena adsorção das moléculas do corante no

fotocatalisador. A adsorção diminui à medida que ocorre o aumento da temperatura, sendo de 11,4% a 1000 °C.

Wongso, *et al.* (2019) sintetizaram catalisadores de titânia/caulinita e titânia-ureia/caulinita que foram calcinados a 500 °C por 3 h. A atividade fotocatalítica também foi medida pela degradação de azul de metileno só que em radiação de luz visível. A amostra com melhor resultado foi a de titânia-ureia/caulinita (Caulinita/U3) com 90% de degradação em 270 min. A presença da caulinita juntamente com a ureia aumentou em 2,3 vezes a eficiência da titânia pura. As amostras também apresentaram adsorção, que após 30 min de ensaio, permaneceu praticamente constante. Entretanto, os autores não estudaram temperaturas mais elevadas para o fotocatalisador.

Já Rieder; Klementová; Szatmár, (2009) sintetizaram titânia com uma pequena quantidade de caulinita dando origem a um fotocatalisador que foi calcinado a 750, 850 e 900 °C por 60 min. A atividade fotocatalítica foi medida pela cinética de decaimento da concentração de 4-clorofenol. A maior atividade fotocatalítica entre as três temperaturas testadas foi a 750 °C (menor temperatura). Na presença de caulinita, as três amostras mantiveram-se sobre a forma de anatase.

Em relação ao fotocatalisador de titânia/caulinita (e metacaulinita) estudado, apesar de não ser possível afirmar o motivo das amostras com maiores temperaturas apresentarem eficiência fotocatalítica superior as demais, uma hipótese seria o nível mais elevado de cristalização da anatase em alta temperatura.

Gao & Zhang (2001) sintetizaram nanopartículas de anatase, rutilo e fases misturadas (anatase e rutilo) a partir de  $TiCl_4$  e analisaram a eficiência fotocatalítica pela degradação do fenol. As amostras de anatase e as amostras misturadas (anatase e rutilo) que continham fase amorfa tiveram eficiência fotocatalítica inferior as amostras com nanopartículas cristalinas. Por exemplo, no caso da anatase, a amostra A25 (seca a 25°C, com 42% fase amorfa) teve eficiência inferior a amostra A400 (calcinada a 400 °C e com 10,5% fase amorfa). E ambas tiveram eficiência fotocatalítica menor que as amostras completamente cristalizadas que foram calcinadas a 600 e 700 °C. Segundo os autores, a presença de fase amorfa pode aumentar a recombinação do par elétron-buraco e com isso, prejudicar a atividade fotocatalítica.

Dessa forma, o aumento da temperatura pode ser benéfico para a atividade fotocatalítica na medida que aumenta a cristalinidade das nanopartículas de anatase. Porém, esse feito tem um limite, já que a partir do momento que a anatase é transformada em rutilo, a eficiência fotocatalítica deve voltar a reduzir.

Para o fotocatalisador utilizado nesse trabalho, destaca-se o fato que, mesmo em temperaturas muito elevadas (como 1000 °C), ele demonstrou um excelente desempenho, aumentando em 50% a eficiência fotocatalítica em comparação com o comercial (P25). Além disso, como o ensaio testou apenas temperaturas até 1000 °C, não é possível concluir a partir de qual temperatura o fotocatalisador começa a reduzir sua eficiência.

Sendo assim, com o procedimento utilizado foi possível obter um fotocatalisador com elevado efeito fotocatalítico mesmo em temperaturas altas. Dando seguimento ao estudo, o fotocatalisador foi então aplicado em um revestimento cerâmico.

#### *4.2.2. Eficiência fotocatalítica dos revestimentos cerâmicos recobertos com titânia/metacaulinita*

A Figura 21 apresenta todas as amostras de titânia/metacaulinita e P25 suportados em revestimentos cerâmicos testadas, queimadas em diferentes temperaturas. Nota-se que as amostras de titânia/metacaulinita tanto esmaltadas como não esmaltadas tiveram leves variações na tonalidade com a temperatura, tornando-se inclusive mais brancas em temperaturas elevadas. Essa característica é importante para revestimentos cerâmicos, onde o aspecto visual é muito valorizado. Por outro lado, as amostras de P25 tornaram-se muito amareladas com o aumento de temperatura, alterando totalmente sua aparência.

Esse comportamento observado na titânia de alteração na cor após a queima já foi relatado na literatura. A anatase tende a apresentar uma tonalidade mais azulada, à medida que a temperatura é elevada, há o aparecimento da cor amarelada. Nos casos relatados, a alteração de tonalidade corresponde a um aumento na quantidade de rutilo em relação a anatase (YEE; ANDREWS, 1956 *apud* TEIXEIRA; BERNARDIN, 2009). Conforme identificado pela análise de

DRX (Figura 19), as amostras de P25 a 1100 e 1185°C apresentaram somente rutilo na sua composição, o que explica a diferença de tonalidade encontrada.

As amostras esmaltadas (ETC) apresentaram também uma superfície ligeiramente craquelada após a queima, com pequenas ranhuras. O efeito piorou à medida que a temperatura foi elevada. Esse efeito não foi observado nas amostras suportadas apenas no substrato cerâmico (TC).

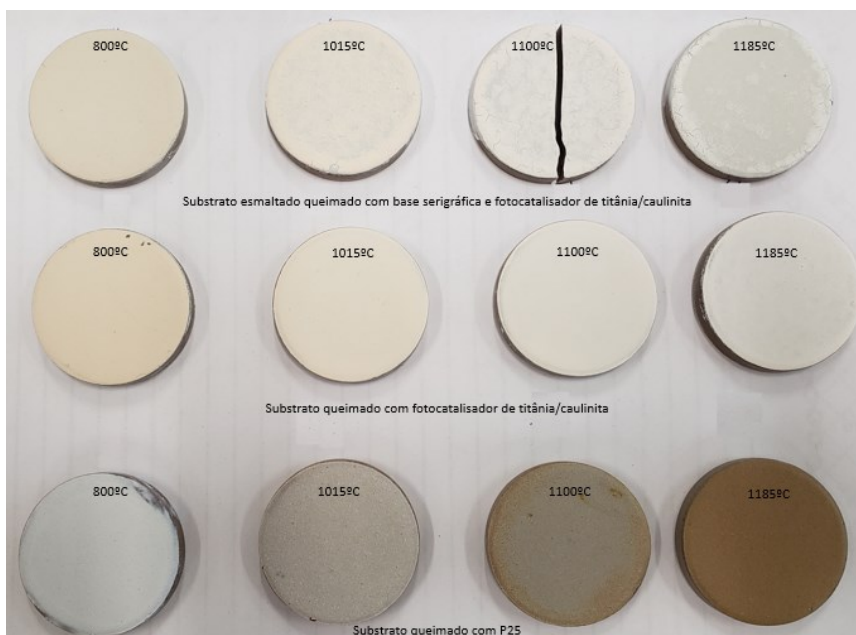


Figura 21: Amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmicos esmaltados (ETC) e amostras de titânia/metacaulinita (TC) e P25 (P25) suportadas em revestimentos cerâmicos não esmaltados. Todas queimadas em 800, 1015, 1100 e 1185°C.

Para analisar a eficiência fotocatalítica, as amostras foram submetidas então ao ensaio de degradação na presença de azul de metileno e radiação UV. Os resultados estão apresentados nas Figura 22 e Figura 23. Em paralelo, a solução de azul de metileno foi exposta a mesma radiação UV sem a presença de nenhum corpo de prova, gerando os dados de fotólise.

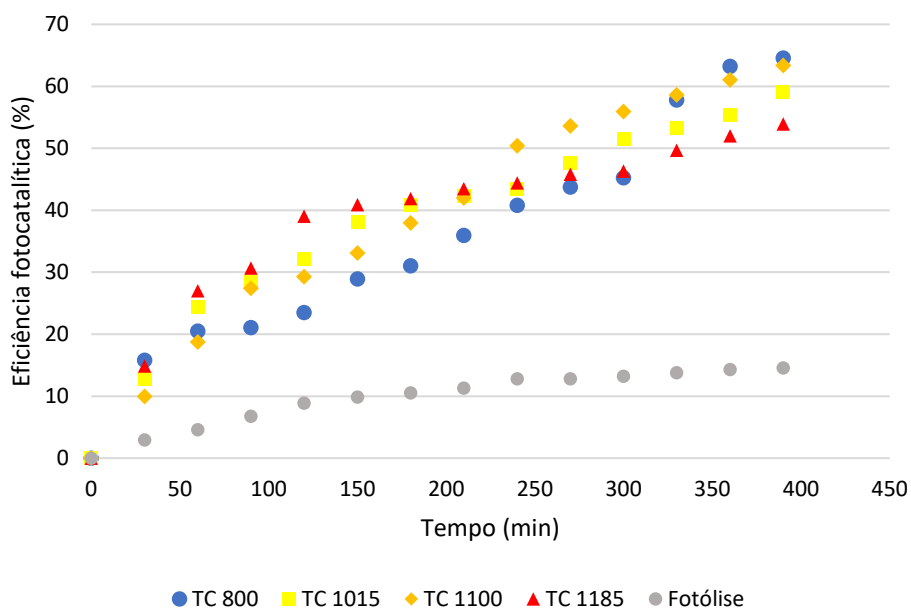
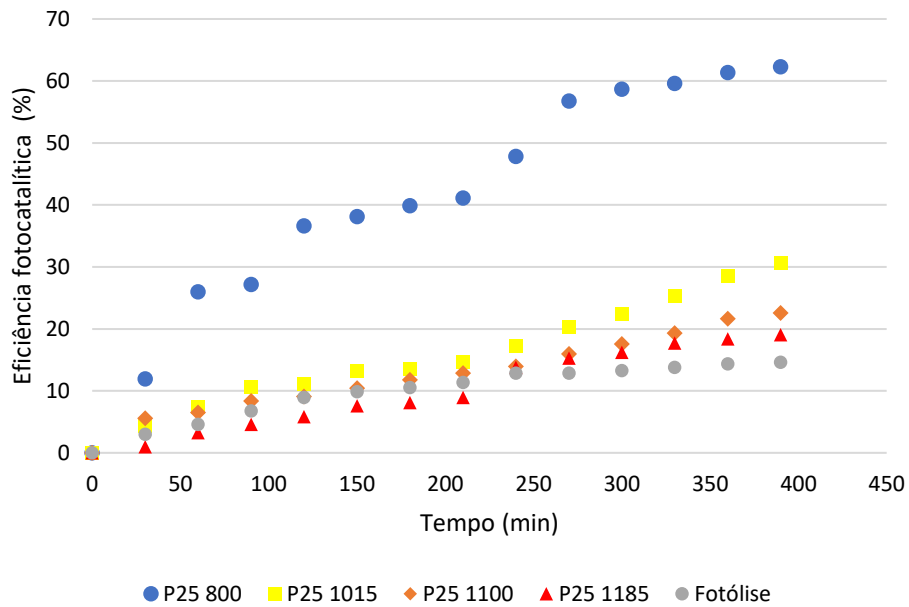


Figura 22: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmico não esmaltado e queimadas em 800, 1015, 1100, 1185°C

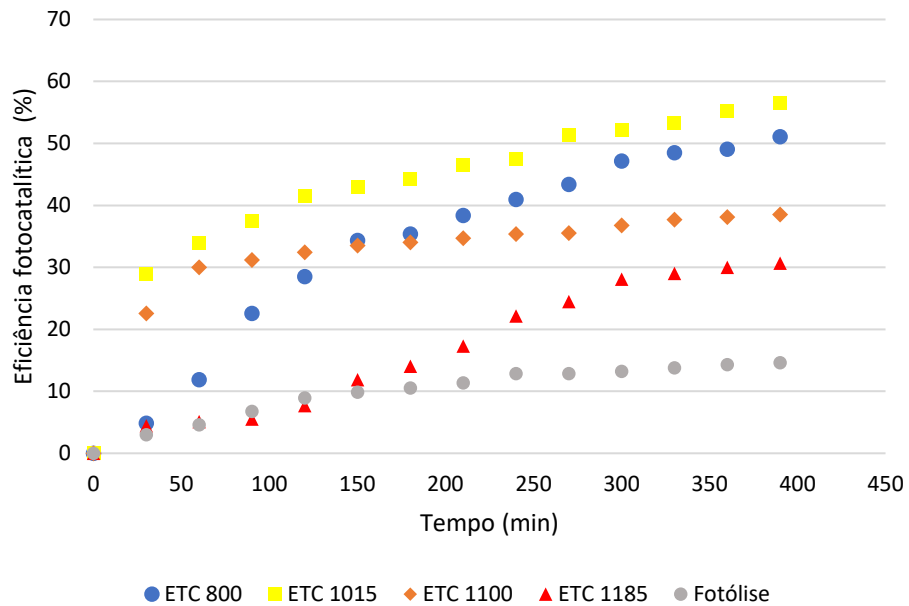
A titânia/metacaulinita suportada em revestimento cerâmico não esmaltado apresentou ótimos resultados, mantendo sua atividade fotocatalítica mesmo com o aumento da temperatura. Em nenhuma das amostras testadas a eficiência ficou abaixo de 50% após 390 min de ensaio. A amostra a 1100 °C, inclusive, teve eficiência fotocatalítica similar à da amostra a 800 °C, obtendo valores de 63,4% e 64,6% respectivamente. Essa temperatura (1100 °C) já se aproxima industrialmente a uma monoqueima de revestimentos cerâmicos. Pela perspectiva industrial, a possibilidade de realizar o processo em monoqueima a temperaturas elevadas é mais vantajosa e reduz os custos totais, em comparação a utilização de uma temperatura de 800 °C por exemplo, que exige uma segunda queima de todo o material.

É importante ressaltar, além disso, a estabilidade observada para o fotocatalisador em estudo. As eficiências fotocatalíticas foram muito similares entre todas as temperaturas analisadas e com um aumento de 385°C (de 800 para 1185°C) foi observada uma queda de apenas 10,7 pontos percentuais no resultado da degradação do azul de metileno. Já para as amostras de P25, o desempenho foi significativo apenas a 800 °C. Para as demais temperaturas, a eficiência fotocatalítica foi muito baixa, ficando igual ou inferior a 30%, sendo de

apenas 19% para a temperatura máxima de 1185°C, valor muito próximo à fotólise medida.



(a)



(b)

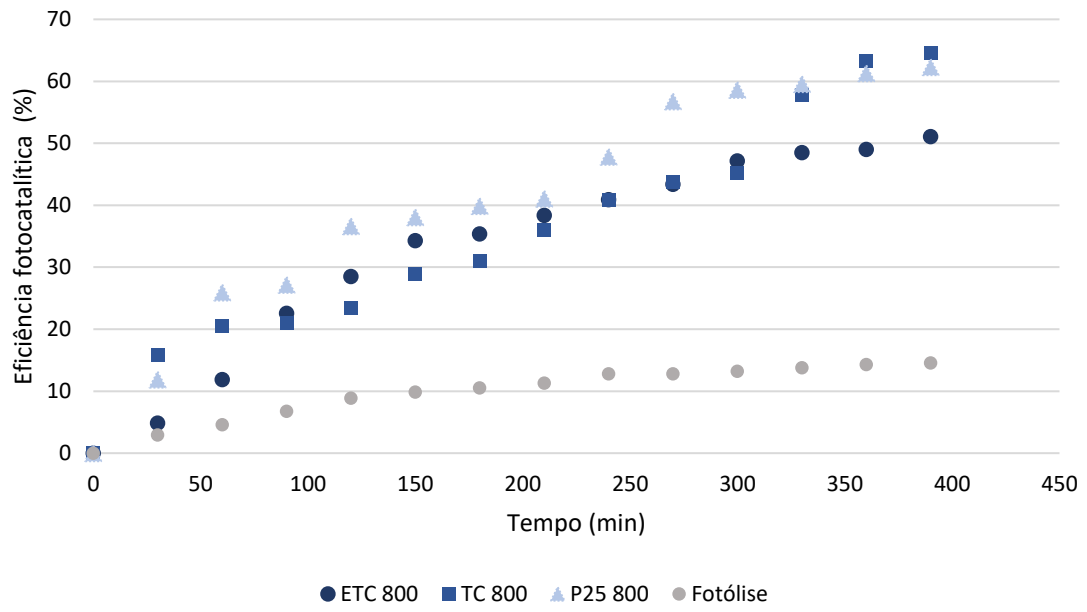
Figura 23: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras de suportadas em revestimentos cerâmicos esmaltados e queimadas em 800, 1015, 1100, 1185°C: (a) P25; (b) titânia/metacaulinita.



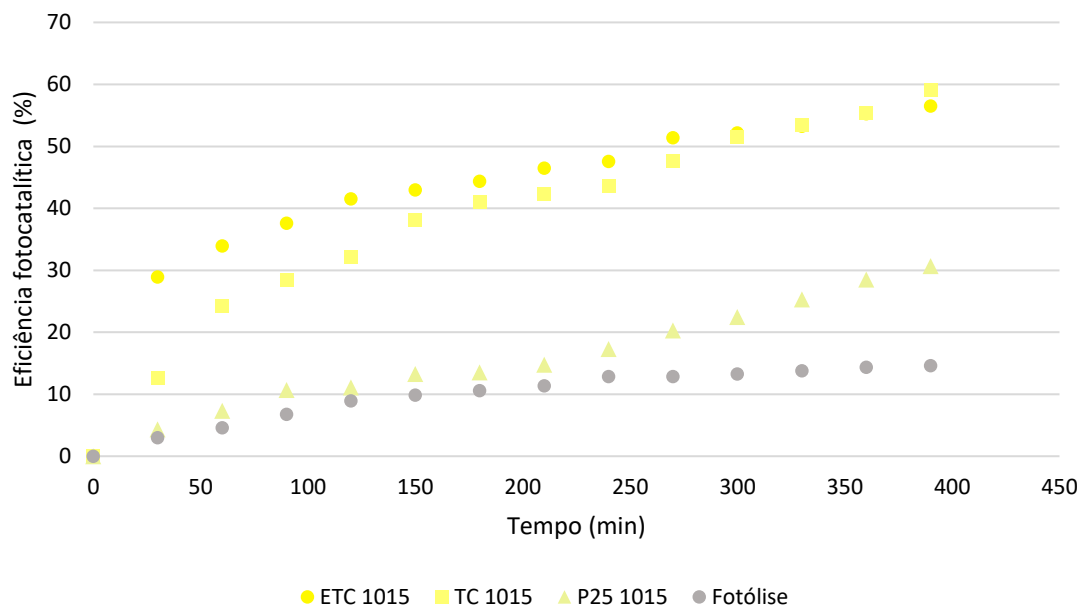
Já as amostras da titânia/metacaulinita suportadas em revestimento cerâmico esmaltado tiveram comportamento similar ao das amostras não esmaltadas, mantendo atividade fotocatalítica mesmo com o aumento da temperatura. Entretanto, a eficiência fotocatalítica foi mais impactada com o aumento da temperatura, nesse caso. A 1015 °C, foi obtido o melhor desempenho com uma degradação de 56,5% em 390 min. Já a 1185 °C, obteve-se o menor resultado, com 30,7% de degradação. Apesar de menor, esse resultado representa um aumento de 60% em relação a degradação obtida a 1185°C na amostra com P25 (19%).

Essa diferença entre os desempenhos dos suportes esmaltados (Figura 23b) e não esmaltados (Figura 22) deve-se à presença do esmalte e base serigráfica que, à medida que se eleva a temperatura, funde, encapsulando partículas de titânia, reduzindo com isso sua disponibilidade na superfície para realizar a fotodegradação (SILVA *et al.*, 2018). A mistura das camadas de base serigráfica e titânia/metacaulinita e o consequente encapsulamento das partículas, foram visualizadas nas análises de MEV e EDS realizadas (Figura 13 e Tabela 5). Resultados similares de interferência do esmalte no processo de fotodegradação já foram encontrados na literatura. Tezza, *et al.* (2015) por exemplo, prepararam esmaltes adicionando titânia a duas fritas diferentes, aplicaram em revestimentos cerâmicos queimados e realizaram novas queimas a 800 e 900 °C. Porém, nenhum dos esmaltes apresentou atividade fotocatalítica expressiva. Foi analisada a fotodegradação da solução de azul de metileno (5% volume) na presença de radiação UV e a taxa de degradação das amostras esmaltadas foram baixas e próximas a taxa de degradação do branco (amostras não esmaltadas). Segundo os autores, uma das razões desses resultados foi que as fritas podem ter revestido o titânio e diminuído o poder do catalisador.

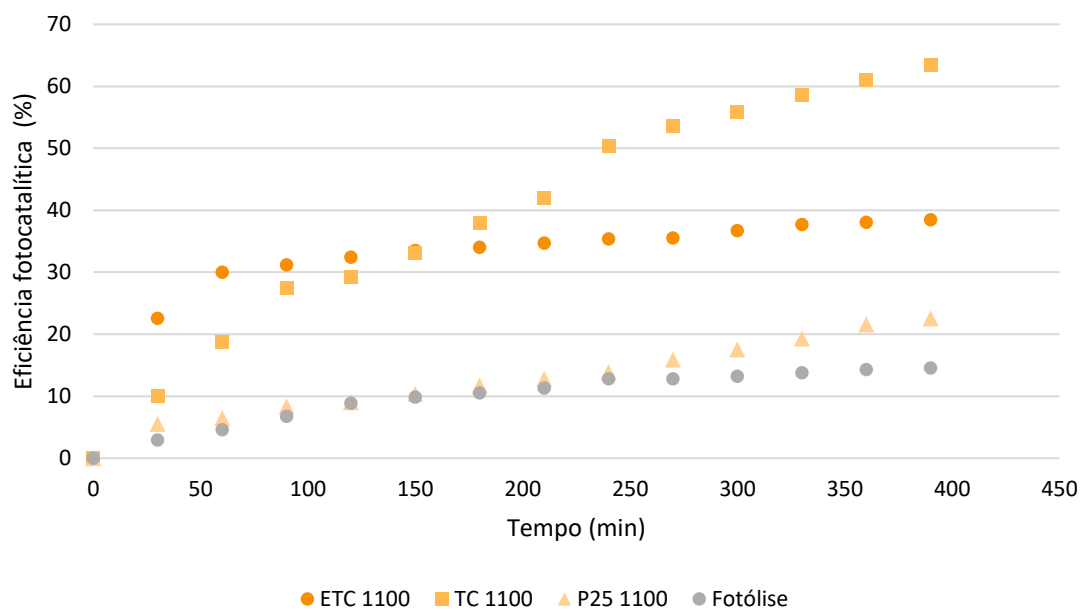
A Figura 24 mostra os resultados das análises de fotodegradação do azul de metileno de todas as amostras, separadas pelas respectivas temperaturas de queima.



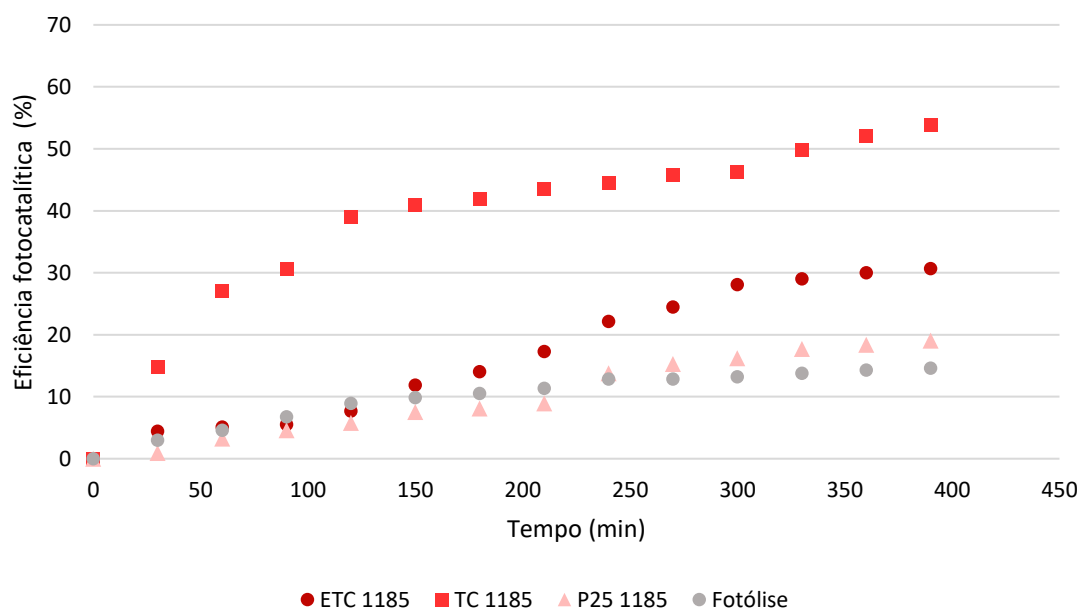
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24: Análise de fotodegradação de azul de metileno para as amostras ETC, TC e P25 queimadas a: (a) 800 °C; (b) 1015 °C; (c) 1100 °C; (d) 1185 °C.

A 800 °C, nota-se que o desempenho das amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimento cerâmico (TC) e de P25 foram muito similares. A amostra TC foi a que apresentou eficiência fotocatalítica

ligeiramente superior tendo 64,6% de degradação após 390 min, contra 62,3% da amostra de P25.

A 1015°C, o P25 apresenta uma queda acentuada do seu desempenho, refletindo provavelmente o início da transformação da anatase presente na amostra em rutilo. A 1100 °C só foi encontrado rutilo no revestimento com P25 (Figura 19c). As amostras de titânia/metacaulinita mantêm o alto desempenho, ambas com eficiência fotocatalítica acima de 55% após 390 min de ensaio. Dessa forma, já é possível notar que a presença de titânia suportada em metacaulinita preservou a atividade fotocatalítica.

Já a 1100 °C, o efeito da presença do esmalte torna-se mais expressivo, e, portanto, a amostra ETC tem sua eficiência fotocatalítica reduzida. Mesmo assim, a amostra ETC mantém um desempenho muito superior ao revestimento apenas com P25.

Em 1185°C, temperatura que se assemelha a uma queima de porcelanato industrial, observa-se ainda uma alta eficiência fotocatalítica da titânia/metacaulinita conseguindo mais de 53% de degradação do azul de metileno em 390 min. Por outro lado, o P25 apresentou seu pior desempenho em todas as temperaturas estudadas.

Na literatura, trabalhos que usam titânia/caulinita (ou titânia/metacaulinita) como fotocatalisador normalmente aplicam temperaturas de calcinação baixas, inferiores a 1000 °C. (CHONG *et al.*, 2009; KOČI *et al.*, 2011; RIEDER; KLEMENTOVÁ; SZATMÁR, 2009; WONGSO *et al.*, 2019; ZHANG; GAN; ZHANG, 2011). Não foram encontrados trabalhos de titânia/metacaulinita em altas temperaturas sendo aplicados em revestimentos cerâmicos para comparar com os dados obtidos nesse estudo.

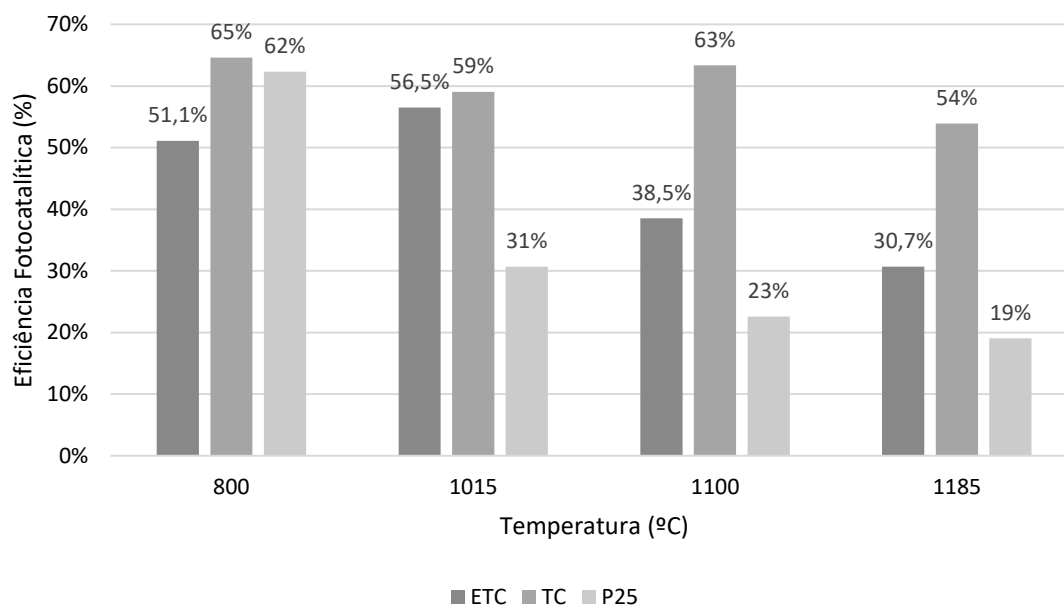


Figura 25: Eficiência fotocatalítica máxima de todas as amostras testadas após 390 min de degradação em azul de metileno

Por fim, a Figura 25 mostra a eficiência fotocatalítica máxima obtida por todas as amostras após 390 min de contato com a solução de azul de metileno. Nota-se que com exceção da temperatura de 800 °C, o P25 tem desempenho muito inferior em todas as temperaturas testadas.

Foram também realizados testes dos mesmos corpos de prova no escuro para analisar a adsorção das amostras (Tabela 6). As amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmicos (TC) apresentaram valores altos de adsorção, refletindo uma maior porosidade na superfície. As amostras, inclusive, após contato com solução de azul de metileno durante os ensaios ficaram com a superfície azulada, conforme exemplificado na Figura 26. Já a amostra ETC manteve níveis de adsorção similares ao P25.

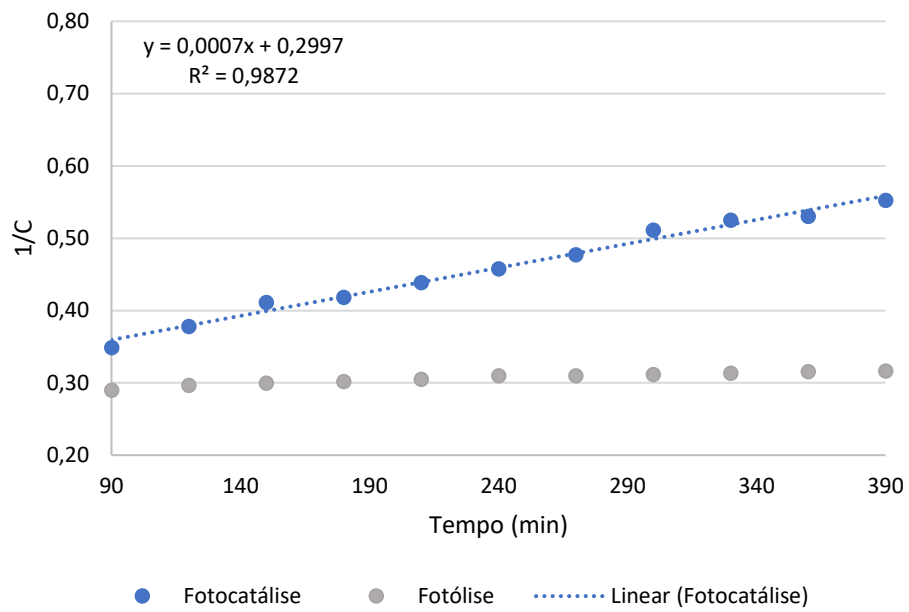
Tabela 6: Porcentagem de azul de metileno (AM) adsorvido após ensaio no escuro

<b>Amostra</b>	<b>% Média de AM adsorvido após 390 min</b>
ETC 800	21,9%
ETC 1015	17,7%
ETC 1100	17,7%
ETC 1185	15,1%
TC 800	36,5%
TC 1015	43,4%
TC 1100	32,2%
TC 1185	39,6%
P25 800	19,1%
P25 1015	20,0%
P25 1100	18,5%
P25 1185	24,1%

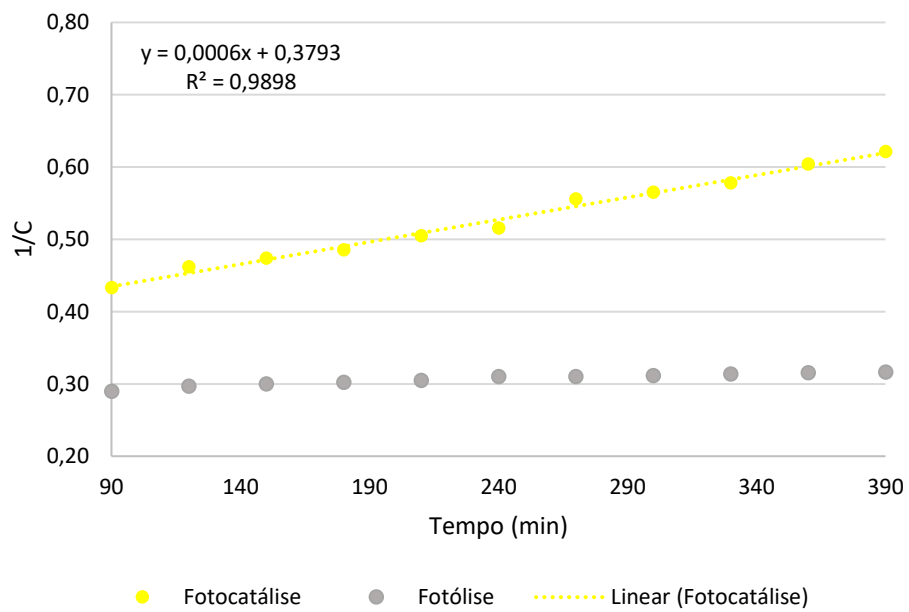
Figura 26: Amostra TC 1185 após ensaio com azul de metileno



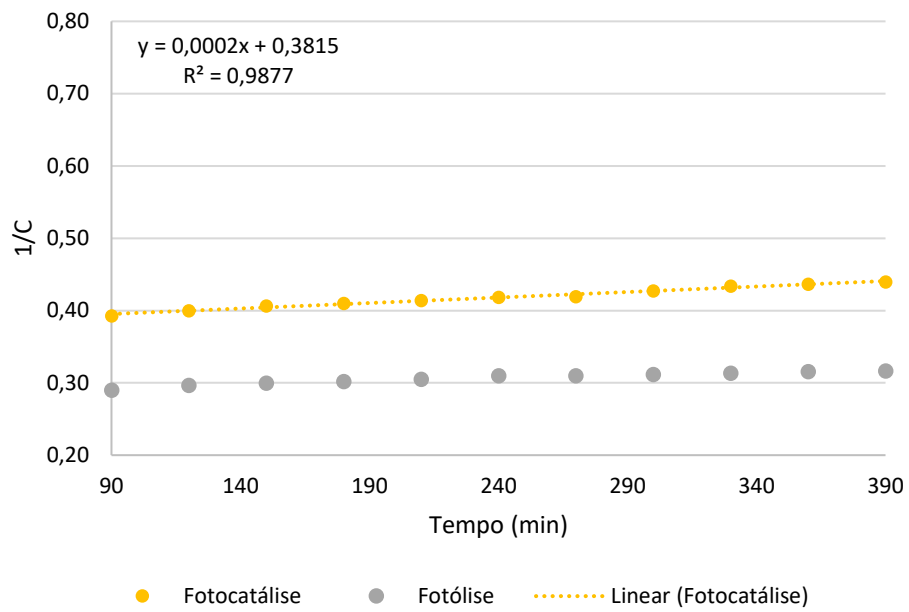
Os resultados experimentais obtidos na fotodegradação de azul de metileno na presença de luz UV foram aproximados para um modelo cinético de segunda ordem conforme descrito no item 3.2.4. e são apresentados na Figura 27. A Tabela 7 exibe os  $R^2$  obtidos e respectivas constantes cinéticas.



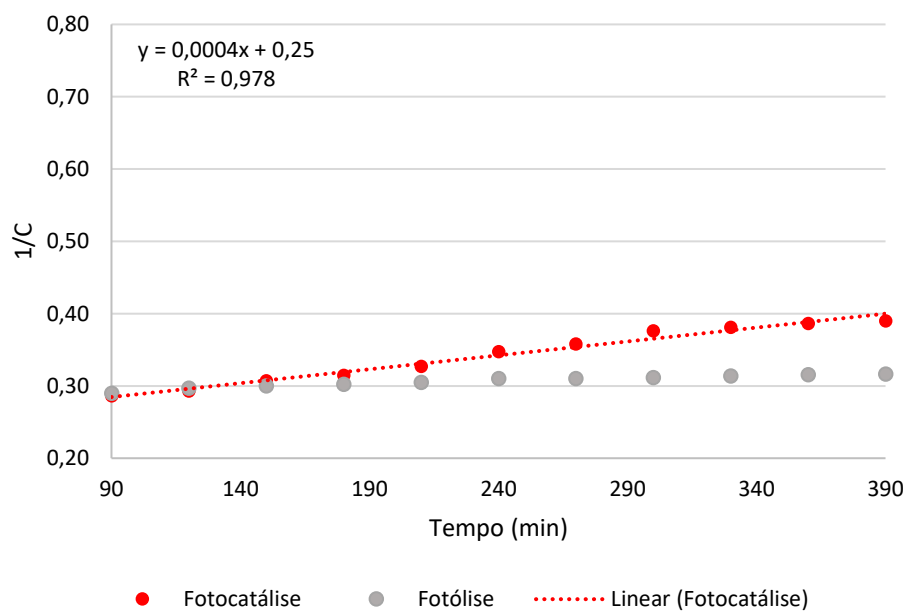
(a) ETC 800



(b) ETC 1015

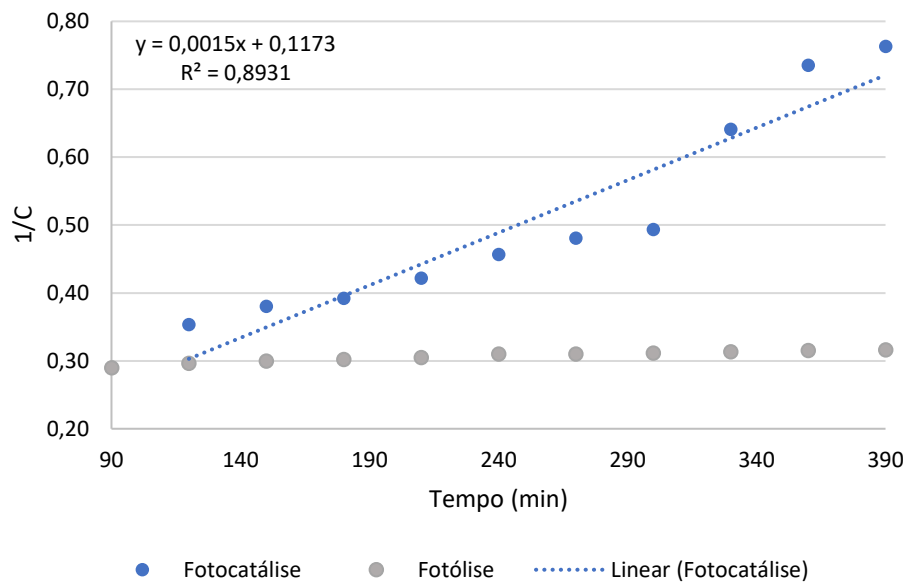


(c) ETC 1100

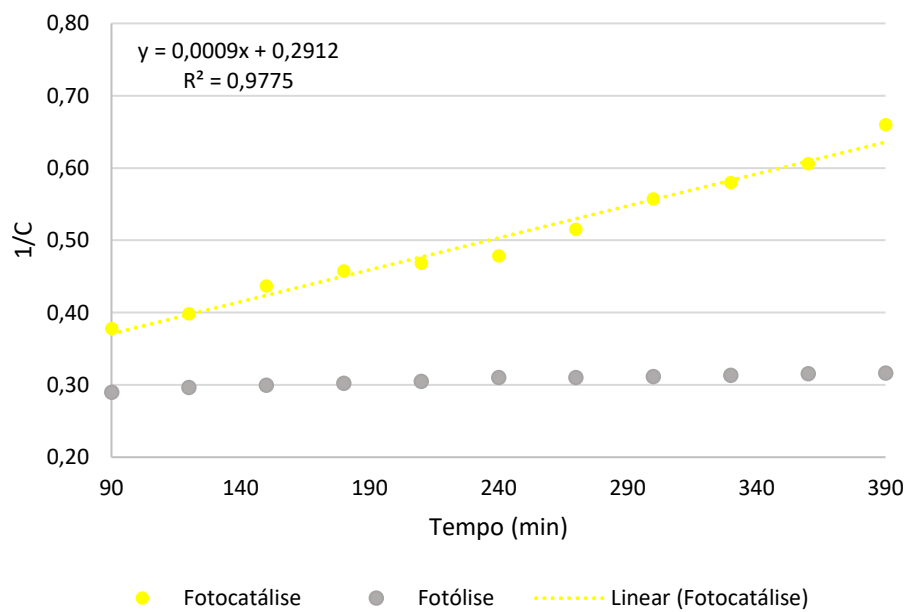


(d) ETC 1185

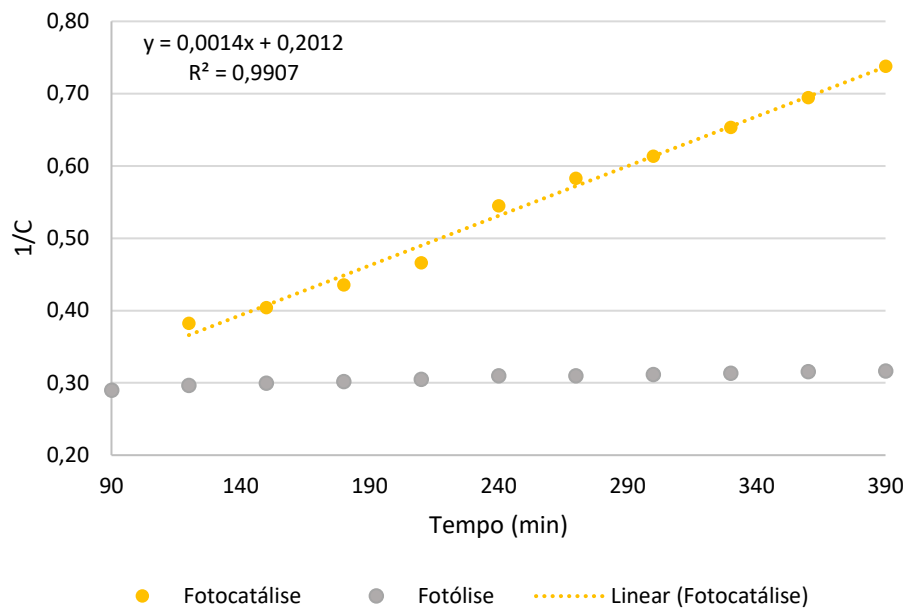




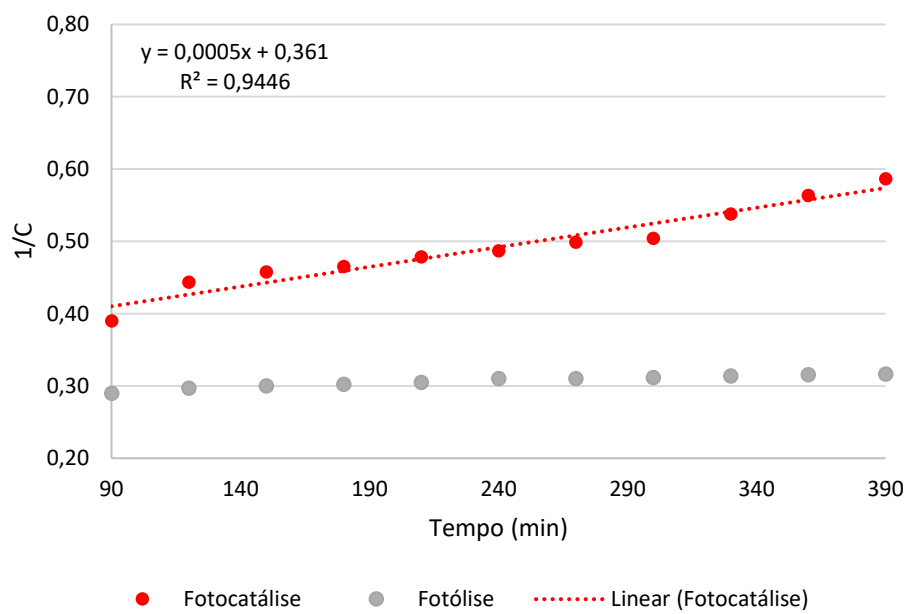
(e) TC 800



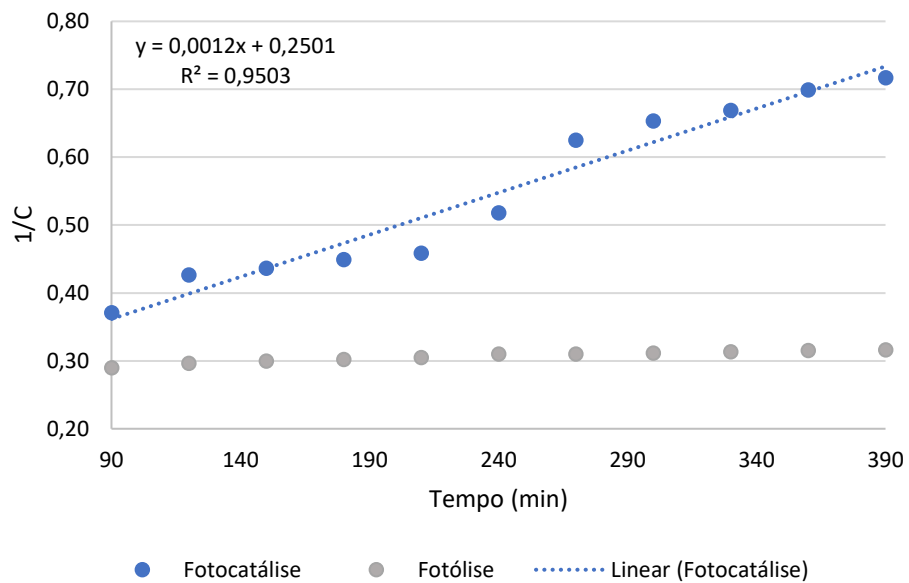
(f) TC 1015



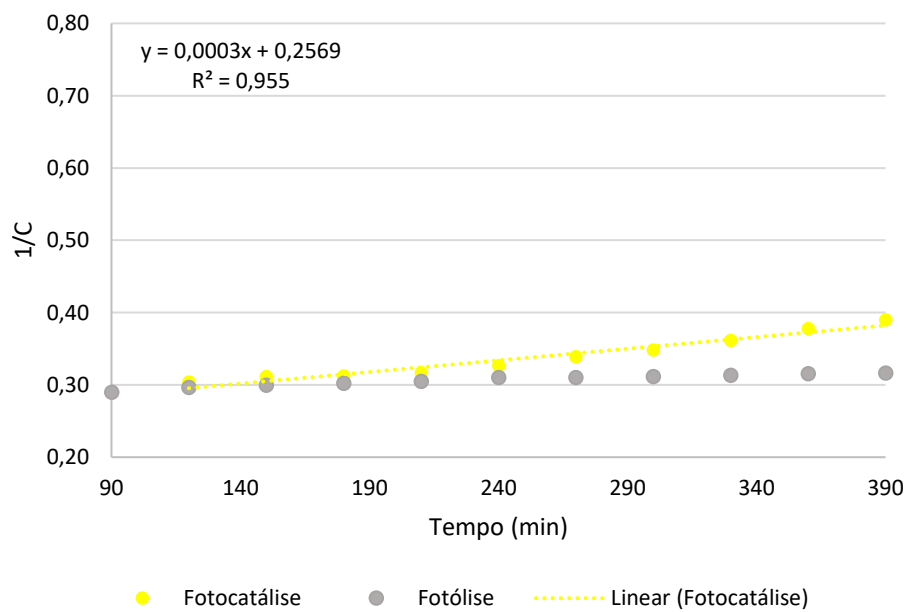
(g) TC 1100



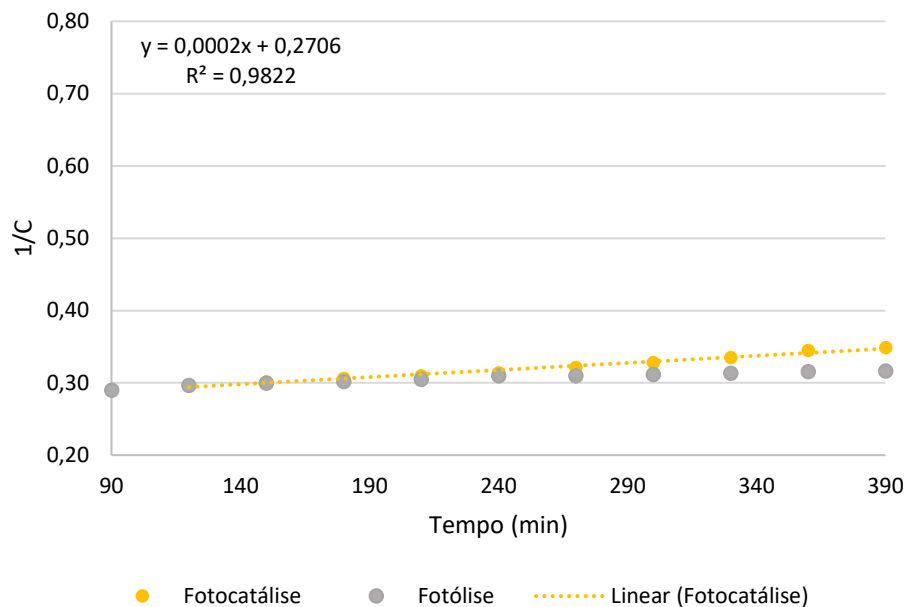
(h) TC 1185



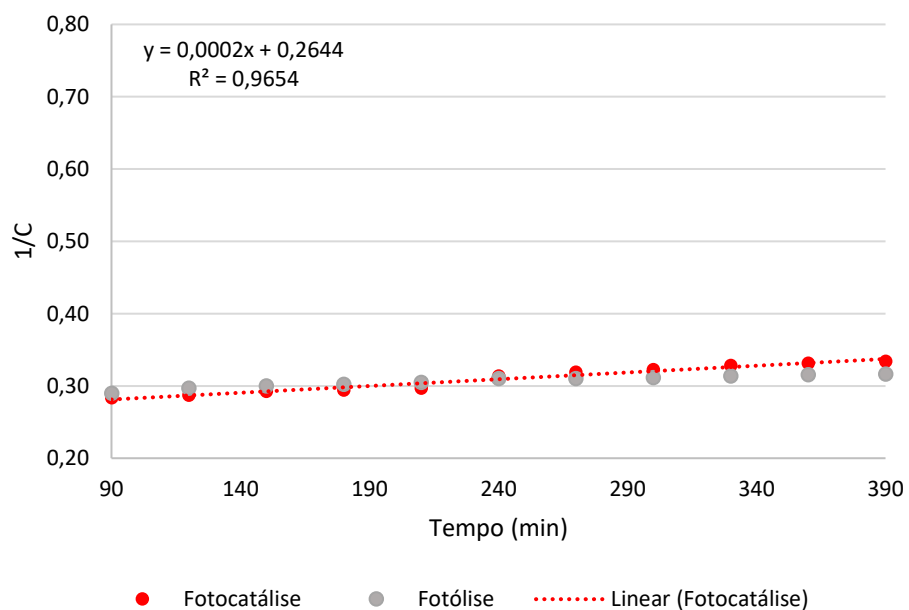
(i) P25 800



(j) P25 1015



(k) P25 1100



(l) P25 1185

Figura 27: Modelos cinético de segunda ordem para: (a) ETC 800; (b) ETC 1015; (c) ETC 1100; (d) ETC 1185; (e) TC 800; (f) TC 1015; (g) TC 1100; (h) TC 1185; (i) P25 800; (j) P25 1015; (k) P25 1100; (l) P25 1185.

Tabela 7: R<sup>2</sup> e constante de velocidade obtidos a partir dos dados experimentais aproximados para o modelo cinético

<b>Amostra</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>K (L.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>
ETC 800	0,99	0,0007
ETC 1015	0,99	0,0006
ETC 1100	0,99	0,0002
ETC 1185	0,98	0,0004
TC 800	0,89	0,0015
TC 1015	0,98	0,0009
TC 1100	0,99	0,0014
TC 1185	0,95	0,0005
P25 800	0,95	0,0012
P25 1015	0,96	0,0003
P25 1100	0,98	0,0002
P25 1185	0,97	0,0002

Como pode ser observado, a cinética de segunda ordem se ajusta bem a praticamente todas as amostras. As constantes cinéticas encontradas demonstram que as reações de fotodegradação na maioria dos casos tornam-se mais lentas com o aumento da temperatura de queima da titânia/metacaulinita suportada em revestimento cerâmico.

## 5. CONCLUSÕES

Pelos dados obtidos, é possível concluir que a presença da titânia suportada em metacaulinita garantiu uma grande estabilidade na eficiência fotocatalítica ao longo do aumento de temperatura. Foi produzido um fotocatalisador que é eficiente mesmo em temperaturas elevadas e que foi aplicado em revestimentos cerâmicos, sem perder suas propriedades fotocatalíticas.

Com um aumento da temperatura de 800 para 1185°C foi observada uma queda de apenas 10,7 pontos percentuais no resultado da degradação do azul de metileno para as amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimento cerâmico não esmaltado (TC).

O desempenho das amostras foi superior ao P25 em todas as temperaturas estudadas acima de 800 °C. Em 1185 °C, máxima temperatura analisada, a TC 1185 apresentava ainda uma alta eficiência fotocatalítica, atingindo mais de 53% de degradação do azul de metileno em 390 min, seguida pela amostra ETC 1185 com 30,7% de degradação e o P25 1185 com apenas 19%, valor muito próximo da fotólise medida para o sistema.

As amostras de titânia/metacaulinita suportadas em revestimentos cerâmicos esmaltados tiveram eficiência fotocatalítica inferior àquela das amostras suportadas em revestimentos não esmaltados. Isso ocorre devido à presença do esmalte e base serigráfica que geram um efeito de encapsulamento nas partículas de titânia, reduzindo seu poder fotocatalítico. Entretanto, mesmo com esse efeito, em 1185°C obteve-se um aumento de 60% na eficiência fotocatalítica em relação à da amostra de P25 exposta à mesma temperatura.

Pela perspectiva industrial, é vantajoso um processo de produção de revestimentos fotocatalíticos que utilize temperaturas elevadas (1185 °C), pois possibilita a aplicação de uma única queima (monoqueima), ou seja, a queima do esmalte e a camada de titânia/caulinita de uma única vez. Há uma redução significativa nos custos produtivos ao ser aplicado esse processo a 1185 °C ao invés de realizar uma segunda queima, necessária após uma primeira queima a temperaturas baixas (800 °C).

Além disso, a temperaturas baixas, observou-se uma baixa adesão da camada de titânia/metacaulinita no revestimento cerâmico, principalmente nas amostras não esmaltadas, o que irá impactar na durabilidade do efeito fotocatalítico no produto final.

Pelos resultados obtidos, conclui-se que o fotocatalisador de titânia/metacaulinita apresentou eficiência fotocatalítica significativa em temperaturas de queima industriais de revestimentos cerâmicos. Portanto, é possível testar futuramente a aplicação da titânia/metacaulinita diretamente por monoqueima, sem agregar novos processos ou custos extras, além daquele envolvido para produção do próprio fotocatalisador.

O fato de as amostras terem sido queimadas em um forno a rolos laboratorial similar a um industrial, com ciclo de queima bem definido, também pode auxiliar na maior eficiência encontrada na titânia/metacaulinita. As amostras testadas ficaram poucos minutos expostas à temperatura máxima e logo já sofrerem reduções na temperatura, assim como acontece em uma produção industrial. Dessa forma, a condição estudada se assemelha muito a uma prática real, reforçando a importância do estudo e dos resultados obtidos assim como sua replicabilidade em uma produção de larga escala.

No aspecto visual, as amostras de titânia/metacaulinita (esmaltadas ou não), tornaram-se levemente mais brancas com o aumento da temperatura. Já as amostras de P25 ficaram muito amareladas, alterando totalmente sua aparência, o que pode dificultar sua utilização como um revestimento cerâmico.

As amostras esmaltadas (ETC) apresentaram também uma superfície ligeiramente craquelada após a queima, com pequenas ranhuras. Já as amostras não esmaltadas (TC) apresentaram valores altos de adsorção, refletindo uma maior porosidade na superfície. Uma vez que a aplicação desejada é para revestimentos cerâmicos de fachadas, a porosidade é menos prejudicial para o produto final.

De qualquer forma, sugerem-se, como estudos futuros, a redução da porosidade e adsorção apresentadas pelas amostras testadas; a análise da adesão da camada de titânia/metacaulinita no revestimento cerâmico e outras melhorias estéticas na superfície do produto, como a redução da opacidade, para torná-lo comercialmente mais atrativo.

## 6. REFERÊNCIAS

- ACTIVE CERAMIC. *Surfaces Active*. Disponível em: <https://www.active-ceramic.com/new-active-2.0>. Acesso em: 28 jun. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13818:1997: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios*. Rio de Janeiro, 1997, 78 p.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES – ANFACER. *Panorama 2021*. São Paulo. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/brasil>. Acesso em: 04 set. 2021.
- BACCARO, A.L.B.; GUTZ, I.G.R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, v.41, n.3, p. 326-339, 2018.
- BARBOSA, L.V.; MARÇAL, L.; NASSAR, E.J.; CALEFI, P.S.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; RIVÉS, V.; GIL, A.; KORILI, S.; CIUFFI, K.J.; FARIA, E.H. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*, v. 246, p. 133-142, maio 2015.
- BARMEH, A.; NILFOROUSHAN, M.R.; OTROJ, S. Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO<sub>2</sub> coating on glazed ceramic tiles under visible light. *Thin Solid Films*, v. 666, p. 137-142, nov. 2018.
- BIANCHI, C.L.; COLOMBO, E.; GATTO, S.; STUCCHI, M.; CERRATO, G.; MORANDI, S.; CAPUCCI, V. Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO<sub>2</sub> as powder or coated on porcelain-grès tiles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, v. 280, p. 27-31, abr. 2014.
- BYRNE, C.; FAGAN, R.; HINDER, S.; MCCORMACK, D.E.; PILLAI, S. New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *RSC Adv.*, v.6, p. 95232-95238, set. 2016.
- CALLISTER, W.D.JR.; RETHWISCH, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAMPOS, R.B. Cálculos mecânico-quânticos de espectros vibracionais de compostos intercalados em caulinitas. Dissertação (Mestrado em Química) – Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- CASAGRANDE, C.A.; REPETTE, W.L.; HOTZA, D. Effect of environmental conditions on degradation of NO<sub>x</sub> gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration. *Journal of Cleaner Production*, v. 274, 123067, jun. 2020.



- CHONG, M.N.; VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.; SAINT, C. Synthesis and characterization of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.117, p.233-242, jan. 2009.
- COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, v.52, p. 255-259, 2006.
- DLAMINI, M.C.; MAUBANE-NKADIMENG, M.S.; MOMA, J.A. The use of TiO<sub>2</sub>/clay heterostructures in the photocatalytic remediation of water containing organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.9, 106546, 2021.
- DONDI, M.; GARCÍA-TEN, J.; RAMBALDI, E.; ZANELLI, C.; VICENT-CABEDO, M. Resource efficiency versus market trends in the ceramic tile industry: Effect on the supply chain in Italy and Spain. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 168, 105271, nov. 2020.
- DUCMAN, V.; PETROVIČ, V.; ŠKAPIN, S.D. Photo-catalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products. *Ceramics International*, v. 39, n.3, p. 2981-2987, abr. 2013.
- DURAN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, A.P.N.; BERNARDIN, A.M. *Introducción a los esmaltes cerámicos*. Madrid: Faenza Editrice Ibérica, 2002.
- ELIANETEC. *Cleantec*. Disponível em: <https://elianetec.com/cleantec>. Acesso em: 21 abr. 2020.
- ESCH, T.R.; GADACZEK, I.; BREDOW, T. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study. *Applied Surface Science*, v.288, p.275-287, 2014.
- FELTRIN, J. *Estabilização da fase anatase a altas temperaturas com partículas submicrométricas de quartzo e alumina*. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59, p. 620-632, 2013.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. *Cerâmica*, v. 60, p. 1-9, 2014.

- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v.63, p.512-582, 2008.
- GAO, L. & ZHANG, Q. Effects of amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Scripta Materialia*, v.44, n.8/9, p. 1195-1198, 2001.
- HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, v. 46, p. 855-874, dez. 2010.
- ISO, International Standard ISO. *10678-Fine Ceramics (Advanced Technical Ceramics) - Determination of Photocatalytic Activity of Surfaces in an Aqueous Medium by Degradation of Methylene Blue*, 2010.
- JIANG, Q.; QI, T.; YANG, T.; LIU, Y. Ceramic tiles for photocatalytic removal of NO in indoor and outdoor air under visible light. *Building and Environment*, v. 158, p. 94-103, jul. 2019.
- KE, S.; CHENG, X.; WANG, Q.; WANG, Y.; PAN, Z. Preparation of a photocatalytic TiO<sub>2</sub>/ZnTiO<sub>3</sub> coating on glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, v.40, n.6, p. 8891-8895, jul. 2014.
- KOČI, K.; MATĚJKA, V.; KOVÁŘ, P.; LACNÝ, Z.; OBALOVÁ, L. Comparison of the pure TiO<sub>2</sub> and kaolinite/TiO<sub>2</sub> composite as catalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction. *Catalysis Today*, v.161, n.1, p. 105-109, 2011.
- KUTLÁKOVÁ, K.M.; TOKARSKÝ, J.; KOVÁR, P.; VOJTĚŠKOVÁ, S.; KOVÁŘOVÁ, A.; SMETANA, B.; KUKUTSCHOVÁ, J.; ČAPKOVÁ, P.; MATĚJKA, V. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1-3, p. 212-220, abr. 2011.
- LEHIGH HANSON. TX Active. Disponível em:  
<https://www.lehighhanson.com/products/cement/tx-active>. Acesso em: 21 jun. 2020.
- LI, C.; ZHU, N.; YANG, S.; HE, X.; ZHENG, S.; SUN, Z.; DIONYSIOU, D.D. A review of clay based photocatalysts: Role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly, microstructure control and performance regulation. *Chemosphere*, v. 273, 129723, jan. 2021.
- LOPES, J.S.; RODRIGUES, W.V.; OLIVEIRA, V.V.; BRAGA, A.N.S.; SILVA, R.T.; FRANÇA, A.A.C.; PAZ, E.C.; OSAJIMA, J.A.; SILVA FILHO, E.C. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. *Applied Clay Science*, v. 168, p. 295-303, fev. 2019.
- MACWAN, D.P.; DAVE, P.N.; CHATURVEDI, S. A review of nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and their applications. *Journal of Materials Science*, v.46, p.3669-3686, fev. 2011.

MARCOS, P.S.; MARTO, J.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J.A. Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 197, n. 2-3, p. 125-131, jun. 2008.

MAZIVILA, S.J.; RICARDO, I.A.; LEITÃO, J.M.M.; SILVA, J.C.G.E. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 24, set. 2019.

MELO, A.P.P. *Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/TiO<sub>2</sub> com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

MORA, L.D.; BONFIM, L.F.; BARBOSA, L.V.; SILVA, T.H.; NASSAR, E.J.; CIUFFI, K.J.; GONZALEZ, B.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; PÉREZ-BERNAL, M.E.; KORILI, S.; GIL, A.; FARIA, E.H. White and Red Brazilian São Simão's Kaolinite–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites as Catalysts for Toluene Photodegradation from Aqueous Solutions. *Materials*, v. 12, nov. 2019.

NIEDERHÄUSERN, S.; BONDI, M; BONDIOLI, F. Self-Cleaning and Antibacteric Ceramic Tile Surface. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 10, n.6, p. 949-956, out. 2013.

OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. *Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos*. 2. ed. Florianópolis: Editora UFSC, 2015.

OLIVEIRA, A.P.; FARIA, R.B. Ordens não inteiras em cinética química. *Quim. Nova*, v. 33, n. 6, p. 1412-1415, jun. 2010.

PETROVIČ, V.; DUCMAN, V.; ŠKAPIN, S.D. Determination of the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> coatings on ceramic tiles by monitoring the photodegradation of organic dyes. *Ceramics International*, v. 38, n.2, p. 1611-1616, mar. 2012.

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, v. 208, n. 1, p. 20-25, mar. 2011.

RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; ZANELLI, C.; MARANI, F.; FOSSA, L.; DONDI, M. Printing nano TiO<sub>2</sub> on large-sized building materials: Technologies, surface modifications and functional behaviour. *Ceramics International*, v. 38, n.6, p. 4685-4693, ago. 2012.

REGO, E.; MARTO, J.; MARCOS, P.S.; LABRINCHA, J.A. Decolouration of Orange II solutions by TiO<sub>2</sub> and ZnO active layers screen-printed on ceramic

tiles under sunlight irradiation. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, n. 1-2, p. 109-114, fev. 2009.

RIEDER, B.M.; KLEMENTOVÁ M.; SZATMÁR, L. High-temperature growth of anatase on kaolinite substrate. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 466, p. 721-730, nov. 2009.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 2 (3/4), p.32-40, maio/ago 1997.

SCIANCEPORE, C.; BONDIOLI, F. Durability of SiO<sub>2</sub> –TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Coatings on Ceramic Tiles. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 12, n. 3, p. 679-684, maio/jun. 2015.

SEABRA, M.P.; PIRES, R.R.; LABRINCHA, J.A. Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n.2, p. 692-702, jul. 2011.

SILVA, A.L.; DONDI, M.; HOTZA, D. Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 11986-11991, out. 2017.

SILVA, A.L.; DONDI, M.; RAIMONDO, M.; HOTZA, D. Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, v.38, n.4, p. 1002-1017, abr. 2018.

SILVA, A.L.; MUCHE, D.N.F.; DEY, S.; HOTZA, D.; CASTRO, R.H.R. Photocatalytic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for glazed ceramic tiles. *Ceramics International*, v.42, n. 4, p. 5113-5122, mar. 2016.

SILVA, J.R. *Análise da eficiência fotocatalítica de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados em cerâmica de revestimento*. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

SUN, S; DING, H.; AO, W.; LIU, Y.; CHANG, L.; ZHANG, J. Preparation of CaCO<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> composite based opaque glaze: Insight into the mechanism of opacification and glaze yellowing inhibition. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 6171-6180, 2020.

SUN, S-Q; SUN, B.; ZHANG, W.; WANG, D. *Preparation and antibacterial activity of Ag-TiO<sub>2</sub> composite film by liquid phase deposition (LPD) method*. *Bulletin of Materials Science*, v. 31, n. 1, p. 61- 66, fev. 2008.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*, v. 141, p. 227-239, jun. 2017

TEGOLA CANADESE. *Acti Roof*. Vittorio Veneto. Disponível em: <https://www.tegolacanadese.com/en/acti-roof/> . Acesso em: 21 abr. 2020.

TEIXEIRA, S.; BERNARDIN, A.M. Development of TiO<sub>2</sub> white glazes for ceramic tiles. *Dyes and Pigments*, v.80, p.292-296, 2009.

TENÓRIO, M.A.R. *Avaliação dos processos oxidativos avançados como tratamento terciário do efluente líquido de uma indústria de pescado*. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

TEZZA, V.B.; SCARPATO, M.; OLIVEIRA, L.F.S.; BERNARDIN, A.M. Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes. *Powder Technology*, v. 276, p. 60-65, maio 2015.

TOTO. *Hydrotec*. Disponível em: <https://jp.toto.com/products/hydro/en/> . Acesso em: 21 abr. 2020.

VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P. Photocatalytic and Antistain Properties of Ceramic Tiles Functionalized with Tungsten-Doped TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Transactions*, v. 39, p. 499-504, 2014.

WONGSO, V.; CHEN, C.J.; RAZZAQ, A.; KAMAL, N.A.; SAMBUDI, N.S. Hybrid kaolin/TiO<sub>2</sub> composite: Effect of urea addition towards an efficient photocatalyst for dye abatement under visible light irradiation. *Applied Clay Science*, v. 180, 105158, jun. 2019.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 3481-3487, fev. 2000.

ZHANG, P.; TIAN, J.; XU, R.; MA, G. Hydrophilicity, photocatalytic activity and stability of tetraethyl orthosilicate modified TiO<sub>2</sub> film on glazed ceramic surface. *Applied Surface Science*, v. 266, p. 141-147, fev. 2013.

ZHANG, Y.; GAN, H.; ZHANG, G. A novel mixed-phase TiO<sub>2</sub>/kaolinite Composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 936-943, jul. 2011.