

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

VALÉRIA VIDAL DE OLIVEIRA

***SÍNTESE DE NANOFITAS DE TITANATOS DE SÓDIO
COM POTENCIAL FOTOCATALÍTICO BACTERICIDA***

Florianópolis – SC

2011

VALÉRIA VIDAL DE OLIVEIRA

*SÍNTESE DE NANOFITAS DE TITANATOS DE SÓDIO COM
POTENCIAL FOTOCATALÍTICO BACTERICIDA*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Florianópolis, SC
(2011)

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

0489 Oliveira, Valéria Vidal de
Síntese de nanofitas de titanatos de sódio com potencial
fotocatalítico bactericida (dissertação) / Valéria Vidal de
Oliveira / orientador, Henrique de Melo Lisboa. -
Florianópolis, SC, 2011.
106 p.: il., gráf., tabs.

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

Inclui referências e apêndices

1. Engenharia ambiental. 2. Fotocatálise. 3. Síntese
hidrotérmica. 4. Titanatos. 5. Nanofitas. I. Lisboa, Henrique
de Melo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

CDU 628.4

**"SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE TITONATO DE SÓDIO COM POTENCIAL
FOTOCATALÍTICO ANTIBACTERICIDA"**

VALÉRIA VIDAL DE OLIVEIRA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.


Aprovado por:



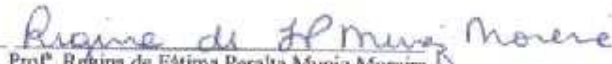
Prof. Fernando Soares Pinto Sant'Anna, Dr.




Prof. William Geison Matias, Dr.



Prof. Henrique de Mello Lisboa, Dr.
(Orientador)



Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira,
Dra.



Prof. Flávio Rubens Lapoli
(coordenador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Zacarias e Geny,
por não colocarem barreiras à minha
criatividade e espontaneidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Henrique de Melo Lisboa pela orientação durante todo o trabalho, pelo tempo despendido, pelo incentivo nas horas difíceis, tanto acadêmicas quanto pessoais, pelo reconhecimento, por acreditar no meu potencial e pelo exemplo de integridade profissional e pessoal.

À empresa Innovations Intelligence Management Ltda., financiadora desta pesquisa, na forma de bolsa de pesquisa e insumos, aqui representada pelo físico Walterley Neves, pela confiança em mim depositada, pelos ensinamentos na área de Física, pelos equipamentos fabricados e/ou adquiridos, pelos contatos dentro e fora da UFSC, pelo tempo despendido e pela amizade sincera.

Ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENS/UFSC), pelo espaço físico, pela experiência profissional e acadêmica e pelo ambiente de trabalho agradável, o qual incentiva a criatividade e a perseverança.

Ao prof^o. Dr. André Avelino Pasa e Prof^o. Dr. Alexandre Da Cas Viegas, pela disponibilidade da estrutura e equipamentos do Laboratório de Filmes Finos e Superfície (FSC/UFSC).

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (UFSC), ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM/EMC/UFSC), a Hidroclínica – Análises Químicas, e ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA/ENS/UFSC) pela estrutura e equipamentos utilizados.

Aos colegas de laboratório e amigos pessoais Isabel, Marlon, Álvaro, Gilson, Mariana, Marina, Magnun, Felipe e Vicente pelo apoio incondicional.

Ao Iuri Brandt pelas análises no difratometro de raios X (DRX) e no espectrofotômetro UV-Vis. Ao João Batista Graciosa, pela ajuda no tratamento dos gráficos. À Patricia Bonadese Prates pela ajuda na análise dos resultados das caracterizações DRX. À Rosecler Bilibio pela ajuda com a manipulação de bactérias.

Aos membros da banca que prontamente aceitaram o convite, mesmo a defesa ocorrendo em período de férias, e pelas contribuições para o melhoramento desta pesquisa.

Agradeço à professora. Dr^a. Lucilene Inês Gargioli de Souza, pela amizade, ensinamentos e por me ajudar a não perder o foco.

Tudo deveria se tornar o
mais simples possível,
mas não simplificado
(Albert Einstein)

RESUMO

Materiais nanoestruturados representam um estado intermediário entre átomos, moléculas e matéria condensada, permitindo que suas propriedades sejam diferenciadas e/ou intensificadas em relação ao seu sólido estendido. Nanotubos, nanofios, nanobastões, nanofolhas e nanofitas, são exemplos de nanoestruturas que atraem considerável atenção, devido as suas propriedades físicas e químicas exclusivas, com aplicações potenciais em dispositivos eletrônicos e fotoelétricos. A síntese destas nanoestruturas, utilizando como matéria-prima o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido intensivamente investigada para aplicações em fotocatalise, a qual tem se mostrado promissora em aplicações ambientais. O objetivo principal deste trabalho foi encontrar os melhores parâmetros para a síntese hidrotérmica alcalina de nanoestruturas (em especial nanofitas), a partir de óxido de titânio, com potencial fotocatalítico, visando à inibição de crescimento da bactéria *Escherichia coli*, verificados após teste de difusão em ágar Mueller-Hilton. Foi investigado também a influência de tratamentos pós-síntese na atividade fotocatalítica: dopagem com íons Ag^+ e lavagem com água destilada. Conclui-se que as nanoestruturas, principalmente devido a presença de nanofitas, obtidas com os novos parâmetros propostos para a síntese hidrotérmica, com 2 M de TiO_2 anatase em solução aquosa de NaOH 10 M autoclavados a 145 ± 1 °C durante 24 horas, apresentaram alto potencial fotocatalítico na inibição do crescimento das bactérias *E. coli*, obtendo-se halo inibitório de 100%. Este resultado foi superior ao encontrado para o antibiótico comercial amoxicilina. A adição de íons Ag^+ na região interparedes e a lavagem com água destilada alteraram a morfologia e a estrutura cristalina, diminuindo a fotoatividade. A prata mostrou-se suficiente para apresentar atividade bactericida, não necessitando de iluminação e/ou suporte catalítico. A caracterização das nanoestruturas revelou que absovem luz UV com $\lambda < 372$ nm; morfologia de nanofitas em novelos de nanoestruturas; superfície formada pelos elementos Na, O e Ti; e com forma cristalina estrutural predominante de titanatos lamelares de sódio da família $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ e $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, estes mantendo água entre as lamelas. Recomenda-se que novas pesquisas sobre as potencialidades de aplicações ambientais das nanoestruturas sintetizadas, com os parâmetros desta pesquisa, sejam realizadas.

PALAVRAS-CHAVE: fotocatalise, síntese hidrotérmica, titanatos, nanofitas.

ABSTRACT

Nanostructured materials represent an intermediate state between atoms, molecules and condensed matter, allowing their properties to be differentiated and/or strengthened in relation to its extended solid. Nanotubes, nanowires, nanorods, nanosheets and nanobelts, are examples of nanostructures that attract considerable attention due to their unique physical and chemical properties, with potential applications in electronic devices and photoelectric. The synthesis of these nanostructures, using as raw material titanium dioxide (TiO₂) has been intensively investigated for applications in photocatalysis, which has shown promise in environmental applications. The main objective of this study was to find the best parameters for the alkaline hydrothermal synthesis of nanostructures (particularly nanoribbons), from titanium oxide, photocatalytic potential, aiming at inhibiting the growth of the bacterium *Escherichia coli*, verified after diffusion test Muille-Hilton agar. Investigado was also the influence of post-synthesis treatments on the photocatalytic activity: doping with Ag⁺ and washing with distilled water. It is concluded that the nanostructures, mainly due to the presence of nanoribbons obtained with the new parameters proposed for the hydrothermal synthesis, using 2 M of TiO₂ anatase in aqueous NaOH 10 M autoclaved at 145 ± 1 ° C for 24 hours exhibited a high photocatalytic potential in inhibiting the growth of the *E. coli*, obtaining 100% inhibition halo. This result was higher than that found for the commercial antibiotic amoxicillin. The addition of Ag⁺ ions in the region interparedes and washing with distilled water altered the morphology and crystal structure, decreasing the photoactivity. Silver proved to be sufficient to produce bactericidal activity and does not require lighting and / or catalytic support. The characterization of nanostructures revealed that soaked up the UV light with λ <372 nm; morphology of nanoribbons in skeins of nanostructures; surface formed by the elements Na, O and Ti, and crystalline structure with predominantly lamellar sodium titanate family and A₂Ti_nO_{2n+1} A₂Ti_nO_{2n+1}.nH₂O, maintaining these water between the lamellae. It is recommended that further research on the potential of environmental applications of nanostructures synthesized, with the parameters of this research has been done.

KEYWORDS: photocatalysis, hydrothermal synthesis, titanates, nanoribbons.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. FOTOCATÁLISE	4
2.1.1. Semicondutores e a fotocatalise	5
2.1.2. Titânias e titanatos	6
2.1.3. Limitações da fotocatalise	11
2.1.4. Mecanismo geral de reações mediadas pelo semicondutor TiO_2 na fotodegradação de compostos orgânicos	11
2.2. SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA DE NANOESTRUTURAS.....	14
2.2.1. Efeitos dos parâmetros de síntese.....	18
2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	20
2.3.1. Difração por raios X.....	20
2.3.2. Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de refletância especular na região do UV-Vis.....	22
2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios X (EDS).....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA	26
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
3.2.1. Rota de lavagem pós-síntese.....	27
3.2.2. Preparação das amostras contendo íons Ag^+ na região interparedes.....	28
3.2.3. Preparação das amostras com o precursor TiO_2	29
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
3.3.1. Difração por raios X (DRX).....	31
3.3.2. Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de refletância especular na região do UV-Vis.....	32
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS).....	34
3.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	34
3.4.1. Cultura pura de bactérias <i>Escherichia coli</i>	35
3.4.2. Preparação do meio ágar Muiler Hilton	36
3.4.3. Inoculação das bactérias <i>Escherichia coli</i> nas placas de Petri	37
3.4.4. Incubação das Placas e Medição do Halo Inibitório	39

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.1.1. <i>Difração por Raios X (DRX)</i>	42
4.1.2. <i>Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de reflectância especular na região do UV-Vis</i>	45
4.1.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)</i>	48
4.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO	58
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	65
6. BIBLIOGRAFIA	69
APÊNDICE 1 – DIFRATOGRAMAS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	74
APÊNDICE 2 – ESPÉCTROS ÓPTICOS ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	78
ANEXO 1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO TIO₂ COMERCIAL UTILIZADO COMO MATÉRIA-PRIMA	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: estruturas cristalinas do TiO ₂ . (a) anatase; (b) rutilo; e (c) brookita.....	6
Figura 2: Cella unitária de TiO ₂ . (a) rutilo e (b) anatase. O Ti é indicado pelas esferas preenchidas com a cor preta, e o oxigênio pelas esferas sem preenchimento.....	7
Figura 3: Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica “b”. (a) Na ₂ Ti ₃ O ₇ ; (b) K ₂ Ti ₄ O ₉ ; (c) Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ . O contorno da célula unitária está destacado pela linha tracejada.....	9
Figura 4: Estruturas cristalina do TiO ₂ (B).....	10
Figura 5: Mecanismo de fotocatalise.....	12
Figura 6: Esquema do aparato experimental utilizado em reações hidrotermais.....	16
Figura 7: Morfologia das nanopartículas: (a) nanofio; nanofibra; nanobastão; (b) nanotubo (c) nanofita; (d) nanofolha (aberta ou fase de enrolamento).....	17
Figura 8: Morfologia de uma nanoplaca de titanatos de sódio.....	17
Figura 9: Encurvamento de uma nanoplaca de titanatos de sódio.....	18
Figura 10: Diagrama morfológico de fases da Degussa P25, indicando regiões de formação das nanoestruturas, após 20 h de tratamento hidrotérmico. Fase e limites foram estimados através do estudo das concentrações relativas das nanoestruturas, sendo que as mesmas podem co-existir em cada fase.....	19
Figura 11: Estrutura cristalina formada pós-síntese hidrotérmica.....	20
Figura 12: Incidência de raios X e a fórmula da Lei de Bragg. Onde: n=ordem de reflexão; λ=comprimento de onda dos raios x usado; d=distância do plano de átomos; e θ=ângulo difratado medido no equipamento difratômetro.....	21
Figura 13: Esquema de um microscópio eletrônico com uma microsonda eletrônica (detector de raios X.....	24
Figura 14: vista frontal (a) e vista superior (b) da autoclave em aço inox e do copo de teflon utilizados.....	27
Figura 15: Rota de lavagem: (a) decantação de NFOT e (b) medida do pH do sobrenadante.....	28
Figura 17: Difratômetro de raios X, modelo X’Pert Pro, da UFSC.....	31
Figura 18: Processo de <i>dip-coating</i>	32
Figura 19: Equipamento de <i>dip-coating</i>	33
Figura 20: Etapas de preparação das placas de Petri com o meio ágar: (a) descongelamento do meio em banho maria; (b) capela de	

manipulação; (c) pipetação de 5mL de meio ágar Mueller-Hilton nas placas; e (d) placas de Petri prontas.....	37
Figura 21: Etapas da inoculação de bactérias <i>E. coli</i> nas placas de Petri contendo ágar Mueller-Hilton: (a) cepas cultivadas de <i>E. coli</i> ; (b) descongelamento das cepas em água à temperatura ambiente; (c) inoculação; (d) distribuição das cepas com alça de Drigalski (em L); e (d) flambagem da alça.....	38
Figura 22: Pesagem das amostras sintetizadas/preparadas (fotocatalisadores) e da amoxicilina: (a) Balança Shimadzo modelo AY220; (b) porções pesadas.....	39
Figura 23: Estufa/reator utilizada incubação das bactérias presença/ausência dos fotocatalisadores e antibiótico amoxicilina. (a) vista frontal; (b) vista interna; e (c) detalhe interno da disposição placas.....	40
Figura 24: (a) Paquímetro digital.....	40
Figura 24: (b) detalhe da medida de um halo inibitório.....	41
Figura 25: Micrografias de MEV da amostra TiO ₂ (titânia, como obtida).....	49
Figura 26: Micrografias de MEV da amostra TiO _{2,scal} (titânia calcinada a 460 °C).....	49
Figura 27: Micrografias de MEV da amostra NFOT, onde “a” aponta para nanoestruturas cilíndricas.....	51
Figura 28: Micrografias em MEV da amostra NFOT _{-L,Ag,cal} (nanofitas de titanato de sódio lavada, com adição de íons Ag ⁺ , e calcinada)...	53
Figura 29a: Micrografias em MEV da amostra NFOT _{-L,cal} (nanofitas de titanato de sódio lavada, e calcinada). Em detalhe uma nanofita contorcida nas extremidades e aberta no centro sobre um aglomerado de nanopartículas.....	53
Figura 29b: Micrografias em MEV da amostra NFOT _{-L,cal} (nanofitas de titanato de sódio lavada e calcinada), mostrando sua morfologia geral, com nanofitas contorcidas.....	54
Figura 30: Micrografias em MEV da amostra NFOT _{-cal} (nanofolhas de titanato de sódio calcinada).....	56
Figura 31: Micrografias em MEV da amostra NFOT _{-cal} . Detalhe de uma nanofita (b) sobreposta a uma microfita (a).....	56
Figura 32: Micrografias de MEV da amostra NFOT _{-Ag,cal} . A letra “a” aponta a presença de microbastões com microporos; e a letra “b” indica estruturas cilíndricas (nanotubos, nanobastões e/ou nanofios).....	57
Figura 33: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias <i>E. coli</i> (a) com ausência de fotocatalisador (branco das análises), ocorreu a	

proliferação das bactérias; e (b) na presença de 0,35 mg do antimicrobiano NFOT-_{cal} não houve o crescimento de colônias.....59

Figura 34: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. coli* na presença de 0,35 mg do antimicrobiano NFOT.....60

Figura 35: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. Coli* na presença de 0,35 mg de TiO₂.....61

Figura 36: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. coli* na presença de 0,35 mg de TiO_{2-cal}.....61

Figura 37: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. coli* sem iluminação (a e b) e sob luz UVA (c e d), das amostras NFOT-_{L,Ag,cal} (a e c) e NFOT-_{Ag,cal} (b e d).....62

Figura 38: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. coli* sob luz UVA na presença do antimicrobiano NFOT-_{L,cal}.....63

Figura 39: Placa de Petri inoculada com 100 µL de bactérias *E. coli* sob luz UVA na presença de 0,35 mg do antimicrobiano Amoxicilina..64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades cristalográficas de titânias e titanatos lamelares.....9

Tabela 2. Taxa constante (k) para reações do radical OH com poluentes atmosféricos a 298 K (unidade: 10-13cm³.mol⁻¹s⁻¹).....12

Tabela 3: Halos inibitórios, em mm, obtidos na avaliação fotocatalítica.....59

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Difratoogramas de raios X da titânia comercial. $\text{TiO}_2\text{-cal}$ refere-se a amostra calcinada e TiO_2 referente a amostra sem tratamento térmico, a qual foi utilizada como matéria-prima na síntese hidrotérmica. Onde: A = anatase; e u.a = unidades arbitrárias.....	42
Gráfico 2: Difratoogramas de raios X das amostras NFOT, NFOT- L,cal e NFOT- -cal . Onde: u.a = unidades arbitrárias.....	43
Gráfico 3: Difratoogramas de raios X das amostras NFOT- -L,Ag,cal e NFOT- -Ag,cal . Onde: Ag = Prata; e u.a = unidades arbitrárias. Os difratoogramas na íntegra constam no Apêndice 1.....	44
Gráfico 4: Espectro eletrônico de Reflectância do vidro utilizado como suporte para os filmes finos das amostras sintetizadas....	45
Gráfico 5: Espectro eletrônico de Reflectância da amostra TiO_2 . Nota-se a ausência de pico de absorção de luz pela amostra.....	46
Gráfico 6: Espectro eletrônico de Reflectância da amostra $\text{TiO}_2\text{-cal}$	47
Gráfico 7: Espectro eletrônico de Reflectância de todas as amostras.....	47
Gráfico 8: Espectro EDS obtido da amostra TiO_2 (titânia, como obtida).....	50
Gráfico 9: Espectro EDS obtido da amostra $\text{TiO}_2\text{,cal}$ (titânia calcinada a 460 °C).....	50
Gráfico 10: Espectro EDS da amostra NFOT (nanofitas de óxido de titânio após síntese hidrotérmica).....	52
Gráfico 11: Espectro EDS da amostra NFOT- -L,Ag,cal	54
Gráfico 12: Espectro EDS da amostra NFOT- -L,cal	55
Gráfico 13: Espectro EDS da amostra NFOT- -cal	57
Gráfico 14: Espectro EDS da amostra NFOT- -Ag,cal	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

μL	microlitro
ANT	antibiótico amoxicilina
BC	banda de condução
BV	banda de valência
DRX	Difração de raios X
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
e^-	elétron
EDS	Espectroscopia de dispersão de raios X
eV	elétron volt
h+	lacuna
k	taxa constante de reação fotocatalítica
K	graus Kelvin
kHz	kilohertz
kv	kilovolt
M	Molar
mA	miliampere
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	mililitro
NFOT	nanofitas de óxido de titânio ou titanatos
NFOT _{-Ag,ca}	nanofitas de óxido de titânio com adição de íons Ag^+ e calcinada
NFOT _{-cal}	nanofitas de óxido de titânio calcinada
NFOT _{-L,Ag,t}	nanofitas de óxido de titânio lavada, com íons Ag^+ e calcinada
NFOT _{-L,cal}	nanofitas de óxido de titânio lavada e calcinada
nm	nano
$^{\circ}\text{C}$	graus Célsius
pH	potencial hidrogeniônico
PTFE	politetrafluoretileno
TiO_2	óxido de titânio ou titânia
$\text{TiO}_2\text{-cal}$	óxido de titânio calcinado
u.a.	unidades arbitrárias
UFC	Unidades Formadoras de Colônia
UV	luz ultravioleta (λ entre 400 a 1 nm)
UVA	luz ultravioleta longa (λ entre 400 a 320 nm)
UVC	luz ultravioleta curta (λ entre 280 a 100 nm)
Vis	luz visível (λ entre 400 e 700 nm)
W	Watts
θ	Theta (grau)
λ	comprimento de onda luminosa

1. INTRODUÇÃO

A espécie de bactérias *Escherichia coli* (*E.coli*) compreende cepas (linhagens) com e sem potencial patogênico. Estas se classificam como patogênicas diarreitogênicas, quando ocorrem no intestino, e extraintestinais, as que apresentam capacidade de colonização em outros locais do organismo como sangue, trato urinário e sistema nervoso central.

A ocorrência de *E. coli* patogênicas no ambiente é um problema de saúde pública, devido aos riscos de surtos maciços. Na água e em alimentos, sua ocorrência indica contaminação fecal, causando ao homem intensas cólicas abdominais, diarreia, vômitos, etc. Em crianças é a principal causa de falência renal aguda. No Brasil, as doenças infecciosas e parasitárias (DIP) são parâmetros utilizados para avaliar o nível de desenvolvimento de uma determinada região: um problema sanitário e ambiental.

O processo infeccioso engloba a adesão da bactéria em uma superfície, seguida pela sua colonização. Bactérias Gram-positivas e Gram-negativas causam doenças apenas quando encontram um meio favorável ao seu crescimento. Por isso, várias pesquisas procuram desenvolver superfícies com funções bactericidas, e que não gerem subprodutos nocivos decorrentes da desinfecção (do inglês DBPs).

A fotocatalise sobre TiO_2 mostrou-se promissora em aplicações ambientais visando a destruição de bactérias *E. coli*, pois não gera subprodutos. Huang *et al.* (2000) realizaram um estudo ilustrando os danos causados ao envoltório da célula, bem como nos componentes intracelulares da bactéria *E. coli* na presença de TiO_2 e luz UV. Em suma, a sequência de eventos envolve danos oxidativos na parede celular (após 20 min) e na membrana citoplasmática, provocando um aumento imediato da permeabilidade, o que propicia a entrada de pequenas e a fuga de grandes moléculas da célula, resultando em sua morte. Além disso, as células com membranas danificadas podem sofrer ataque direto das partículas de TiO_2 aos seus componentes intracelulares.

O potencial fotocatalítico bactericida pode ser intensificado através da utilização de materiais nanoestruturados (tamanho do cristalito inferior a 100 nm).

A escala nanométrica ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) representa um estado intermediário entre átomo, moléculas e a matéria condensada, onde as leis clássicas de comportamento da matéria podem não ser aplicáveis,

permitindo que suas propriedades possam ser intensificadas e/ou alteradas, em relação ao seu sólido estendido.

Dentre os processos de produção de nanoestruturas de óxido de titânio, destaca-se o método utilizado pioneiramente por Kasuga e colaboradores (1998), conhecido por síntese hidrotérmica alcalina, pois a sua execução é relativamente simples e barata. Entretanto, pequenas variações nos parâmetros de síntese como, por exemplo, tempo, temperatura, concentração e tipo do soluto e da base, podem alterar a morfologia, propriedades químicas e físicas, e a fotoatividade.

O objetivo principal deste trabalho é encontrar os melhores parâmetros para a síntese hidrotérmica alcalina de nanoestruturas, a partir de óxido de titânio, com potencial fotocatalítico bactericida, visando à inibição de crescimento da bactéria *Escherichia coli*, verificados após teste de suscetibilidade de microorganismos a antibióticos, método de difusão em ágar Mueller-Hilton. Também é investigada a influência de tratamentos pós-síntese na atividade fotocatalítica: dopagem com íons Ag^+ e processo de lavagem com água destilada.

A escolha do tema sobre a fotocatalise ocorreu porque esta se destaca, dentre as diversas tecnologias empregadas no tratamento de poluentes, nos diversos compartimentos ambientais (ar, água e solo), pois não gera nenhum outro resíduo a ser tratado, pouca ou nenhuma manutenção (estabelecidas condições de operação) e seu custo é baixo, se comparado a outras técnicas como, por exemplo, no caso do tratamento de poluentes atmosféricos, à adsorção e a lavagem e incineração de gases. Além disso, pode ser usada para tratar diversos compostos orgânicos e alguns inorgânicos, e para purificação e desinfecção do ambiente.

A nanotecnologia aplicada à produção de nanoestruturas de óxido de titânio com potencial fotocatalítico bactericida é de uso recente e pouco desenvolvida no Brasil. Deste modo, esta pesquisa procura desenvolver tecnologias brasileiras para síntese de nanoestruturas com potencial antimicrobiano.

1.1. OBJETIVO GERAL

Definir quais os melhores parâmetros para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de titanatos de sódio com potencial fotocatalítico bactericida, visando à inibição de crescimento da bactéria *Escherichia coli*.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a estrutura das nanopartículas sintetizadas, antes e após lavagem com água destilada, com e sem adição de íons Ag^+ , e da titânia utilizada como matéria-prima, por Difração de raios X (DRX);

- Caracterizar os intervalos de comprimentos de onda absorvidos (espectros ópticos) pelas amostras sintetizadas, antes e após lavagem com água destilada, com e sem adição de íons Ag^+ , e da titânia utilizada como matéria-prima, por Espectrofotometria UV-Vis;

- Caracterizar a superfície da titânia utilizada como matéria-prima, e das amostras sintetizadas, antes e após lavagem com água destilada, com e sem a adição de íons Ag^+ , por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- Caracterizar a composição superficial da titânia utilizada como matéria-prima, e das amostras sintetizadas, antes e após lavagem com água destilada, com e sem a adição de íons Ag^+ , por Espectroscopia de Dispersão de raios X (EDS);

- Avaliar o potencial fotocatalítico da titânia utilizada como matéria-prima e das nanoestruturas de titanato de sódio sintetizadas, na inibição do crescimento da bactéria *Escherichia coli*.

- Avaliar a influência na fotoatividade da dopagem com íons prata (Ag^+) às nanoestruturas;

- Avaliar a influência na fotoatividade do processo de lavagem das nanoestruturas com água destilada;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão trata da aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de compostos orgânicos. Ela inicia com os mecanismos da fotocatalise e aponta as principais características do semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), comumente utilizado como catalizador de reações fotoinduzidas e como matéria-prima para a síntese de nanoestruturas de titanato. Em seguida, é apresentado o método hidrotérmico de síntese de nanoestruturas e uma breve descrição das técnicas de caracterização adotadas nesta pesquisa.

2.1. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise, catálise¹ sob radiações de luz (natural ou artificial), foi inicialmente relatada por A. Fujishima e K. Honda na revista *Nature* em 1972. Os autores deixaram um eletrodo de dióxido de titânio (TiO_2), em solução aquosa, exposto a luz forte, e notaram que bolhas de gás evoluíram na superfície do eletrodo e não desapareceram quando a luz foi desligada. As bolhas consistiam de gás oxigênio. No eletrodo contrário, feito de platina (Pt), eles observaram que gás hidrogênio havia sido gerado. Deste modo, a água era decomposta em hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Na superfície do eletrodo de dióxido de titânio ocorreu a fotocatalise, mais tarde também chamada de efeito Honda-Fujishima. Este método permitiu extrair hidrogênio, uma fonte de energia limpa, a partir de água, utilizando como fonte de energia a luz solar em baixa tensão, 1,5 a 2 Volts ou mais (TASUKAWA, 2005). Isso abriu a possibilidade de conversão de energia solar por semicondutores ou sensibilizadores.

As primeiras possibilidades de utilização da fotocatalise em aplicações ambientais, utilizando o fotocatalisador TiO_2 , foram examinadas ao decompor cianeto em água (FRANK e BARD, 1977^a; FRANK e BARD 1977^b) e pela completa mineralização de clorometanos (CCl_4 , CHCl_3) e do tricloroetileno (CH_2Cl_2) a HCl e CO_2 , durante a iluminação de suspensão de TiO_2 em meio aquoso (HSIAO; LEE; OLLIS, 1983; PRUDEN e OLLIS, 1983).

¹ Termo definido em 1836 por J. J. Berzelius que indica o fenômeno que ocorre quando há aumento da quantidade de produtos obtidos em uma reação química na presença de uma substância (catalisador) que não sofre, aparentemente, nenhuma alteração (RIVES; SCHIAVELLO; PALMISANO, 2003).

Desde então, esta tecnologia se tornou promissora para a base científica e engenharia, pela variedade de aplicações ambientais, tais como a purificação do ar e da água. Além disso, demonstrou ser útil para a inativação de células cancerígenas (CAI *et al.*, 1992) para controle de odores (SUZUKI, 1993) e para destruição de microorganismos, como bactérias (IRELAND *et al.*, 1993) e vírus (SJOGREN e SIERKA, 1994).

2.1.1. Semicondutores e a fotocatalise

Os semicondutores são materiais cristalinos que apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por duas bandas energéticas. A banda energética mais externa, com maior energia, possui elétrons livres e se denomina banda de valência (BV). A banda mais interna, completa (sem elétrons livres), se denomina banda de condução (BC). O deslocamento de um elétron da banda de valência à banda de condução dá lugar a uma carga positiva (lacuna) à banda de valência, por efeito de uma radiação de frequência apropriada (fotocondução) ou por aquecimento (termocondutividade) (RIVES; SCHIAVELLO; PALMISANO, 2003).

A zona entre as bandas (sem elétrons), que absorve energia para o deslocamento do elétron da BV, recebe o nome de *bandgap*. Cada tipo de sólido absorve uma quantidade de energia característica nesta região. Para medir o *bandgap* de um sólido é utilizado como unidade de energia o eletro-volt (eV), que corresponde a energia adquirida por um elétron quando se move abaixo da diferença de potencial de 1 volt ($1\text{ eV}=1,602\cdot 10^{-19}\text{J}$) (RIVES; SCHIAVELLO; PALMISANO, 2003).

Quando o semicondutor absorve fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O *bandgap* do dióxido de titânio é $\sim 3,2\text{ eV}$, do diamante é próximo de 6 eV , enquanto que o do Silício é cerca de $1,1\text{ eV}$ (KANECO e OKURA, 2002; RIVES; SCHIAVELLO; PALMISANO, 2003).

Dentre os semicondutores, o dióxido de titânio ou titânia (TiO_2) se destaca, principalmente por não apresentar toxicidade, ser estável quimicamente e custo relativamente baixo (KANECO e OKURA, 2002).

2.1.2. Titânias e titanatos

Titânias

Entre os compostos de titânio (Ti) as titânias (TiO_2), são consagradas como as mais importantes, com produção anual superior a 4 milhões de toneladas (MORGADO, 2007). A aplicação das titânias é variada: revestimento anti-reflexo; em células solares de silício; em filmes finos e dispositivos ópticos; e em sensores de gás. Devido à sua hemocompatibilidade com o corpo humano, também é usada como um biomaterial (como substituinte ósseo e reforço mecânico).

O TiO_2 é um óxido anfótero², embora mais ácido que básico, e polimorfo. Ele pode ser encontrado principalmente nas três formas cristalinas alotrópicas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookite (ortorrômbica), conforme Figura 1.

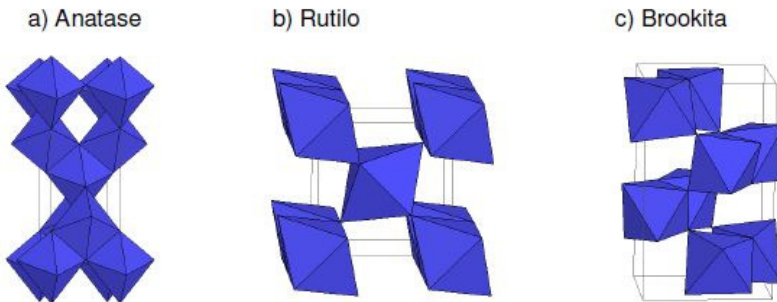


Figura 1: estruturas cristalinas do TiO_2 . (a) anatase; (b) rutilo; e (c) brookita
Fonte: CARP; HUISMAN; RELLER, 2004.

As estruturas das titânias nas formas rutilo e anatase, consistem de cristais formados de Ti^{4+} no centro de um octaedro de oxigênio (TiO_6), onde os átomos de titânio estão ligados a seis átomos de oxigênio, que, por sua vez, ligam-se a outros átomos de titânio. A forma

² Substância que pode se comportar como um ácido se estiver na presença de uma base, ou como uma base, na presença de um ácido.

estrutural Brookita das titânias, apesar de quimicamente igual às duas primeiras, está cristalizada no sistema ortorrômbico.

O que diferencia as formas alotrópicas do TiO_2 entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio (Ti-O), assim como os diferentes arranjos de TiO_6 na formação da rede cristalográfica (CARMO, 2009).

A tendência de simetria rutilo-anatase-brookite é sempre decrescente (NORTON e CARTER, 2007). A Figura 2 mostra em detalhe as estruturas anatase e rutilo, preferencialmente usadas em fotocatalise.

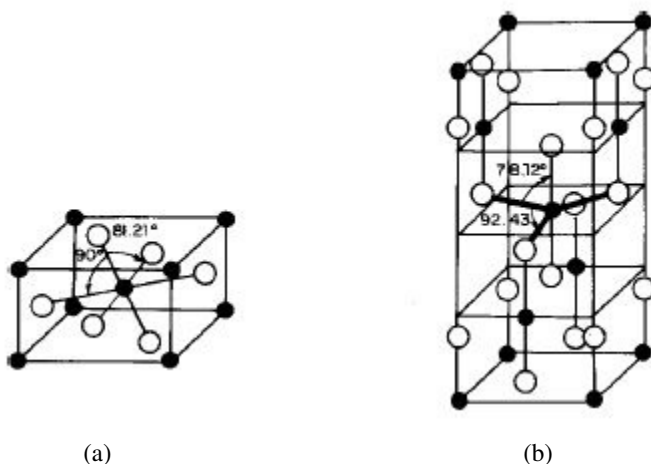


Figura 2: Cella unitária de TiO_2 . (a) rutilo e (b) anatase. O Ti é indicado pelas esferas preenchidas com a cor preta, e o oxigênio pelas esferas sem preenchimento.

Fonte: ZIOLLI e JARDIM, 1997.

O TiO_2 na fase anatase demonstrou ser, até momento, o semicondutor mais adequado para utilização em fotocatalise. Entretanto, a obtenção da fase TiO_2 anatase não é trivial. Diversas pesquisas tem sido feitas com o objetivo de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas na fase cristalina anatase, com tamanho e morfologia controlados. Estes fatores são determinantes para que um material possua eficiência em uma determinada aplicação, como em fotocatalise (MOURÃO *et al.*, 2009).

A estabilidade das diferentes formas de TiO_2 depende do tamanho da partícula. Rutilo é a forma mais estável para as partículas de tamanho superior a 35 nm (ZHANG e BANFIELD, 2000). Anatase é a forma mais estável para as nanopartículas inferiores a 11 nm. Brookite foi encontrado para ser o mais estável para as nanopartículas no intervalo 11-35 nm (SHKLOVER *et al*, 1997).

Titanatos lamelares são formados pelas mesmas unidades que formam as titânias: octaedros de TiO_6 , que dependendo da forma como são conectados por vértices e arestas, dão origem a diversas formas de titanatos (CARMO, 2009).

Titanatos lamelares

Estruturas lamelares, ou em camadas, apresentam átomos, no mesmo plano, ligados covalentemente entre si, e ligados fracamente por forças de Van der Waals na direção perpendicular a este plano. Nesta direção onde as ligações são menos intensas, é o local onde são introduzidas as moléculas ou íons de outros elementos, visando alterar a distância interlamelar e, como consequência, altera as propriedades físicas, químicas e mecânicas do sólido cristalino (PERGHER; CORMA; FORNES, 1999).

Titanatos lamelares (monoclínicos) derivados do TiO_2 , são obtidos adicionando-se à estrutura do dióxido de titânio átomos de outros elementos, geralmente metais alcalinos.

Os titanatos de metal alcalino, geralmente, pertencem à série $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, onde “A” são cátions desse metal, com $1 \leq n \leq 8$. Estruturas lamelares apresentam $2 \leq n \leq 6$ ou 9 e tunelar para valores de n igual a 6, 7 ou 8. Os membros desta série possuem estruturas cristalinas conhecidas, formando redes de octaedros de TiO_6 , com espaços interlamelares ocupados pelos cátions do metal alcalino, mantendo o valor das cargas, e todos com praticamente o mesmo valor de “b”. A simetria do tipo monoclínica é predominante nos membros desta série (CARMO, 2009; MORGADO, 2007; MORGAN *et al.*, 2008). A Figura 3 mostra algumas estruturas lamelares vistas da direção cristalográfica “b”.

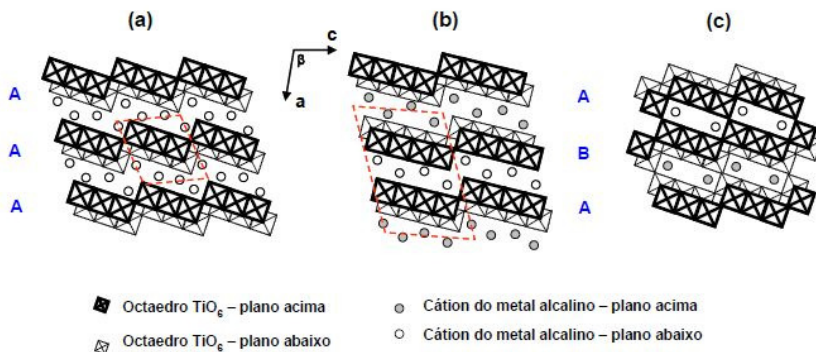


Figura 3: Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica “b”. (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. O contorno da célula unitária está destacado pela linha tracejada.

Fonte: MORGADO, 2007.

As estruturas de titanatos na forma lamelar, como por exemplo, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (com $n < 6$ ou $n = 9$) apresentados na Figura 3, apresentam grande capacidade de troca iônica e a presença de água interlamelar. Em oposição, as estruturas cristalinas de titanatos na forma de túnel, como $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (com $n > 6$), são condensadas, e por este motivo não acomodam água interlamelar e apresentam potencial de troca iônica inferior aos titanatos lamelares, embora apresentem melhor estabilidade química e capacidade isolante (CARMO, 2009; MORGADO, 2007).

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre as estruturas cristalinas mais encontradas das titânias e titanatos lamelares.

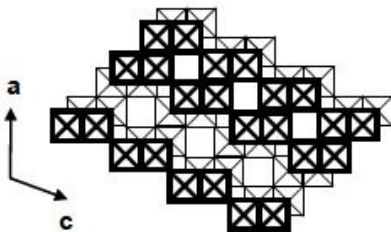
A decomposição térmica de titanatos protonizados ($\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$) dá origem a quarta forma alotrópica da titânia, o $\text{TiO}_2(\text{B})$ cuja simetria é monoclinica metaestável: converte-se com facilidade a anatásio em temperaturas superiores a 550°C , cujas aplicações estão voltadas a eletroquímica. A Figura 4 mostra a estrutura cristalina do $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Tabela 1: Propriedades cristalográficas de titânias e titanatos lamelares.

Fase	Simetria	Parâmetros de rede (nm)(°)				d_{inter} (nm)	Ref.
		a	b	c	β		
Rutilo	Tetragonal	0,4584	--	0,2953	--	--	Carp et al, 2004
Anatásio	Tetragonal	0,3733	--	0,937	--	--	Carp et al, 2004
Brookita	Ortorrômbica	0,9187	0,5458	0,5147	--	--	Luo et al, 2005
TiO ₂ (B)	Monoclínica	1,2163	0,3750	0,6513	107,3	--	Marchand, 1980
K ₂ Ti ₂ O ₅	Monoclínica	0,6620	0,3800	1,137	100,1	0,656	Andersson, 1961 ^a
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Monoclínica	0,8571	0,3804	0,9135	101,6	0,838	Andersson, 1961 ^b
H ₂ Ti ₃ O ₇	Monoclínica	1,603	0,3750	0,9190	101,5	0,787	Feist&Davies, 1992
K ₂ Ti ₄ O ₉	Monoclínica	1,827	0,3792	1,204	106,5	0,876	Izawa et al, 1982
H ₂ Ti ₄ O ₉ .H ₂ O	Monoclínica	1,877	0,3750	1,162	104,6	0,905	Izawa et al, 1982
H ₂ Ti ₅ O ₁₁ .3H ₂ O	Monoclínica	2.343	0,3749	1,5029	117,2	1,152	Sasaki et al, 1992
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Monoclínica	1,5131	0,3745	0,9159	99,3	0,747	Andersson, 1962 ^a
H _{0,7} Ti _{1,825} - _{0,175} O ₄ .H ₂ O	Ortorrômbica	0,3783	1,8735	0,2978	90	0,940	Sasaki et al, 1995

d_{inter} = diâmetro interlamelar

Fonte: MORGADO, 2007.

**Figura 4:** Estruturas cristalina do TiO₂(B).

Fonte: MORGADO, 2007.

2.1.3. Limitações da fotocatalise

A fotoindução na superfície do TiO_2 só ocorre para comprimentos de ondas abaixo de 387 nm (luz ultravioleta), aprox. 10 Wcm^{-2} , limitando sua aplicação à iluminação com comprimentos de onda maiores (luz visível). Muitas tentativas tem sido feitas para sensibilizar o semicondutor a absorver luz visível (KANECO e OKURA, 2002). Para este fim, a modificação do TiO_2 com dopantes não-metálicos, tais como C, N, e S, tem-se mostrado eficiente para promover a excitação do TiO_2 sob luz visível e, conseqüentemente, radiação solar. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 , ocasionam maior atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas (MOURÃO *et al*, 2009).

Outro problema é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) que diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Aumentar a sobrevivência destas é fundamental para a fotodegradação mais eficiente. A incorporação de alguns metais (por exemplo, Ouro (Au), Prata (Ag) e Platina (Pt)), à estrutura do semicondutor, tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade, através do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas (MOURÃO *et al*, 2009).

Dado que exista uma oferta suficiente de O_2 , vapor d'água e iluminação UV, substratos orgânicos podem ser completamente degradados em CO_2 e H_2O , e em minerais e ácidos. Entretanto, a taxa de fotoatividade também é influenciada pelos parâmetros: intensidade luminosa, concentração do substrato (poluente a ser degradado), pressão parcial de O_2 , umidade, tipo de substrato, e assim por diante. Além disso, em muitos casos, a geração de reações intermediárias relativamente estáveis reduz a taxa de remoção e até mesmo pára a reação, através do bloqueio de locais ativos (SAUER e OLLINS, 1996).

2.1.4. Mecanismo geral de reações mediadas pelo semicondutor TiO_2 na fotodegradação de compostos orgânicos

A fotocatalise sobre TiO_2 é caracterizada pela presença de fenômenos fotoinduzidos (Figura 5) originados no *bandgap* do semicondutor (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Quando a superfície do TiO_2 é iluminada com luz de comprimento de onda menor do que 387 nm, espécies de oxigênio são

ativadas (do radical hidroxila (OH^\cdot), O^\cdot , O_3^\cdot , superóxido (O_2^\cdot)), e outras, produzidas pelas reações que formam lacunas positivas (h^+) e electrons (e^-), na presença de O_2 e H_2O no ar; ou pelo grupo OH^\cdot entrelaçado com o oxigênio do TiO_2 . A ativação de espécies de oxigênio pode oxidar poluentes perigosos (orgânicos) para dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), e a halogênios de hidrogênio (HX), quando os compostos orgânicos são halogenados, e pode oxidar SO_2 e NO_x (poluentes atmosféricos inorgânicos) a H_2SO_4 e HNO_3 , respectivamente (KANECO e OKURA, 2002).

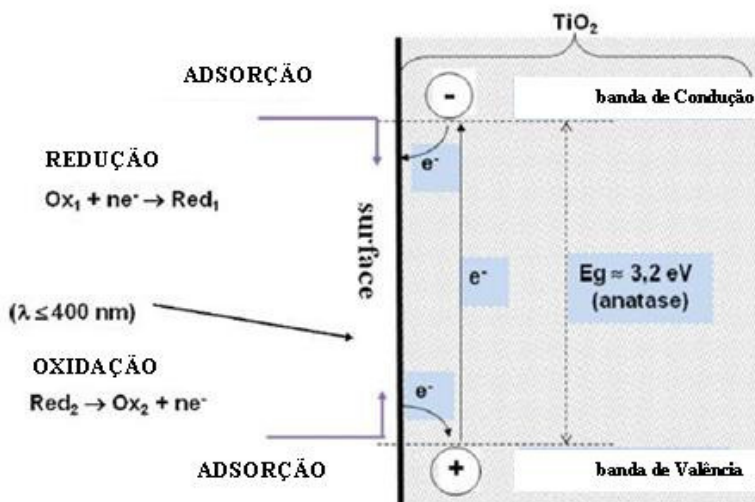


Figura 5: Mecanismo de fotocatalise.

Fonte: Herrmann, 2010.

Das espécies de oxigênio, o de maior poder oxidante é o radical OH^\cdot , cujo poder é de 2,8 eV, sendo somente ultrapassado pelo Flúor (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). As constantes de velocidade (k) do OH^\cdot para alguns poluentes orgânicos e inorgânicos são sumarizadas na Tabela 2.

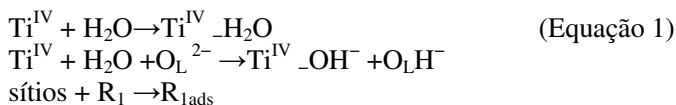
Tabela 2. Constante de velocidade (k) para reações do radical OH^\cdot com poluentes atmosféricos a 298 K (unidade: $10^{-13}\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Poluente	k	Poluente	k	Poluente	k
CO	1.3	CH ₃ OH	7.9	<i>t</i> -2-C ₄ H ₈	700
NO ₂	670	C ₂ H ₅ OH	1.6	CH ₃ CCl ₃	0.1
NH ₃	1.6	CH ₃ COOH	8.0	CHCl=CCl ₂	21
SO ₂	20	CH ₄	0.06	CCl ₂ =CCl ₂	1.7
CH ₃ SH	330	C ₂ H ₆	2.5	C ₆ H ₆	10
H ₂ S	48	C ₃ H ₈	11	Tolueno	61
HCHO	92	C ₂ H ₄	90	<i>m</i> -Xileno	240
CH ₃ CHO	200	C ₃ H ₆	300	C ₆ H ₅ Cl	6

Fonte: KANECO e OKURA (2002).

A fotocatalise heterogênia, utilizando o fotocatalisador TiO₂, segue, de maneira geral, o mecanismo descrito pelas Equações de 1 a 4 (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Etapa 1 - Adsorção na partícula do catalisador

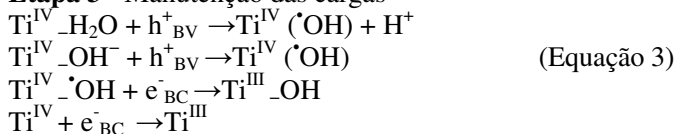


onde R₁ é um substrato (poluente) e R_{1ads} é o substrato adsorvido

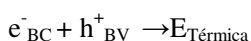
Etapa 2 - Excitação do semicondutor



Etapa 3 - Manutenção das cargas



Etapa 4 - Recombinação das cargas





onde:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O^2_{-L} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

2.2. SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA DE NANOESTRUTURAS

O estudo da nanotecnologia foi impulsionado pelo físico Richard Feynman, em 1959, numa palestra concedida no encontro anual da Sociedade America de Física (APS), no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CALTECH), com o título *Há mais espaço lá embaixo*. Feynman defendeu a hipótese de que dispositivos poderiam ser construídos em escala atômica, através da manipulação dos átomos. Desde então, ao longo das décadas, muitas pesquisas foram feitas a fim de alcançar o controle de processos industriais, em nível atômico e molecular (FEYNMAN, 1992).

Partículas nanoestruturadas apresentam uma área superficial por unidade de massa (superfície específica) muito maior se comparado aos sólidos estendidos, podendo alterar as propriedades e reações que dependem da superfície, como a fotocatalise. Quando uma partícula diminui de tamanho, uma maior porção de seus átomos são encontrados na superfície. Por exemplo, uma partícula esférica de 30 nm de diâmetro tem 5% de seus átomos na sua superfície, com 10 nm apresenta 20%, enquanto que uma partícula com 3 nm, apresenta 50% de seus átomos na superfície (FERREIRA, 2006).

Após a síntese bem sucedida de nanotubos de carbono por Iijima (1991), e de nanotubos inorgânicos de dicalcogênitos metálicos por Tenne *et al* (1992), houve grande interesse da comunidade científica em produzir nanoestruturas cristalinas tubulares, nanoporosas, e com diâmetros uniformes, pois estas características poderiam conferir propriedades extraordinárias, para uma ampla aplicação dos mesmos em processos e materiais.

Nanotubos de titanato ou titânia foram sintetizados pela primeira vez em 1996, por Hoyer (HOYER, 1996), utilizando o método de replicação, obtendo nanotubos com diâmetros de 7 a 10 nm. Desde então, um grande número de métodos e estratégias são extensivamente pesquisados, a maior parte deles laboriosos e/ou caros.

Kasuga *et al* (1998) foram os pioneiros na síntese de nanotubos de dióxido de titânio utilizando um método simples e barato. O método consistiu no tratamento hidrotérmico, de TiO_2 , em solução aquosa de NaOH, seguido de lavagem com água destilada e ácido clorídrico (HCl) diluído, até $\text{pH} = 7$. Obteve-se nanotubos com medidas aproximadas de 8 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento; com superfície específica de aproximadamente $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; e área superficial 200% maior comparada a de seu precursor. Apesar da simplicidade da técnica, até o momento o mecanismo de formação dos nanotubos não foi esclarecido.

No tratamento hidrotérmico ocorre o aquecimento de reagentes e solventes em um ambiente hermeticamente fechado, chamado de autoclave, sob pressão aplicada ou autógena. Quando o solvente é a água, chama-se de método hidrotérmico, e quando o solvente é orgânico, recebe o nome de solvotérmico. Em ambiente fechado os solventes podem ser aquecidos a temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição, devido ao aumento da pressão autogerada pelo aquecimento. Variações pequenas nos principais parâmetros de síntese, como pH e concentração do precursor, podem alterar as propriedades das nanoestruturas sintetizadas, como a morfologia, tamanho, constituição química, potencial fotocatalítico, etc. (MOURÃO *et al*, 2009). Depois de preparado o sólido ele deve passar por uma etapa de caracterização.

Os aparatos normalmente utilizados em ensaios hidrotermais (Figura 6) consistem de uma autoclave em aço inox (reator), com duas sondas internas para o controle de temperatura e pressão, a qual é inserida uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), e aquecida externamente em um forno tubular (MOURÃO *et al*, 2009). Atualmente, poucos fornecedores trabalham com este tipo de autoclave, elevando o custo do processo. Uma alternativa barata, é a utilização de autoclave de inox sem sondas, inserida em um forno do tipo mulha com controle de temperatura. É sabido que a pressão interna no reator varia de 20 a 40 atm.

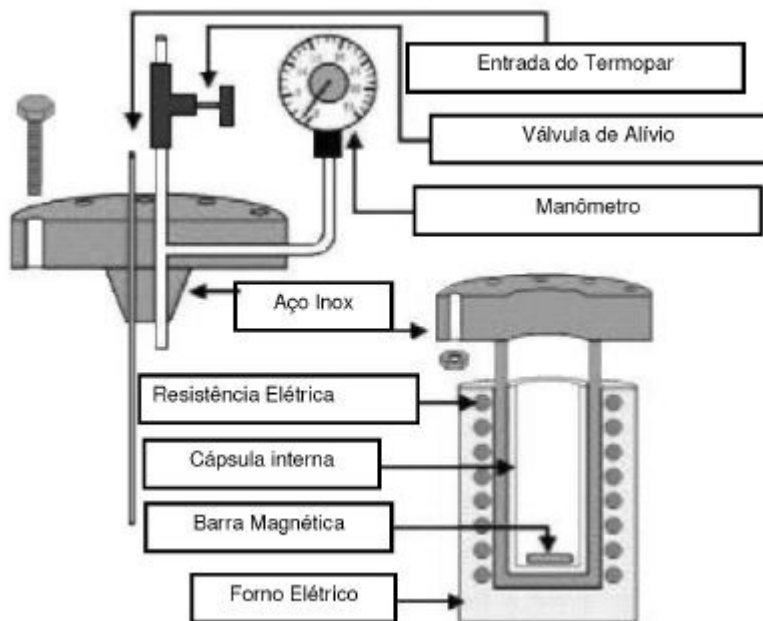


Figura 6: Esquema do aparato experimental utilizado em reações hidrotermais.
Fonte: MOURÃO *et al.*, 2009.

A literatura registra a obtenção de nanocompostos, de óxidos de titânio e de outros óxidos, com as mais diferentes morfologias, por exemplo, nanocubos, nanotriângulos, nanobastões, nanofios, nanoprismas, nanotubos, nanocintas, nanofibras, nanoanéis, nanomolas e nanofolhas, entre outras. Nem sempre tais morfologias são formadas por um único nanocristal, podendo também ser formada por aglomerados de nanocristais. Morgado (2007) propôs uma classificação para algumas destas nanoestruturas, observada na Figura 7.

Diversas propriedades dependem da morfologia, destacando-se a atividade catalítica das nanopartículas. Observa-se que para um mesmo composto a atividade fotocatalítica pode ser alterada conforme a cristalinidade da amostra (MORGADO, 2007).

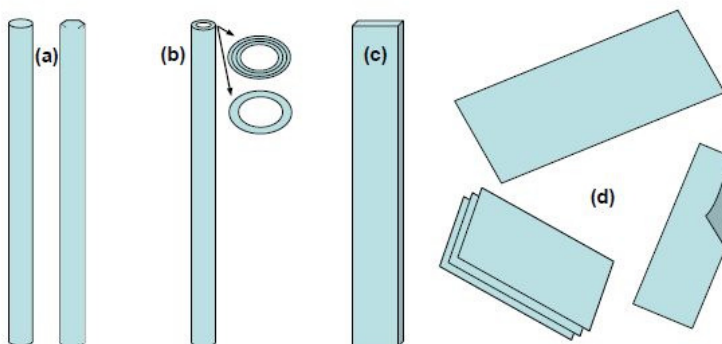


Figura 7: Morfologia das nanopartículas: (a) nanofio; nanofibra; nanobastão; (b) nanotubo (c) nanofita; (d) nanofolha (aberta ou fase de enrolamento).
Fonte: MORGADO, 2007.

Uma das teorias mais aceitas do processo de formação de nanobastões, nanofios e nanofitas inorgânicos, é a de que podem ser preparados a partir da fragmentação de compostos lamelares (nanoplacas) numa direção específica, e a formação de nanotubos se daria pelo encurvamento destes compostos. As paredes dos nanotubos também podem sofrer achatamento, originando nanobastões (FERREIRA, 2006). Ainda o processo de formação destas estruturas não está totalmente claro. A Figura 8 apresenta uma nanoplaca produto da síntese de Kasuga.

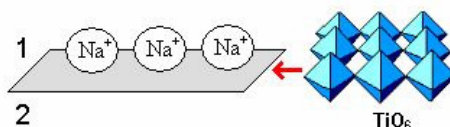


Figura 8: Morfologia de uma nanoplaca de titanatos de sódio.

A região 1 apontada na Figura 8, representa a superfície mais energética, onde ocorrem as ligações com os íons Na^+ , já a região 2

não apresenta ligações, menos energética. Em suma, esta diferença de energia entre as duas regiões provoca a curvatura da nanoplaca, originando nanotubos (Figura 9).

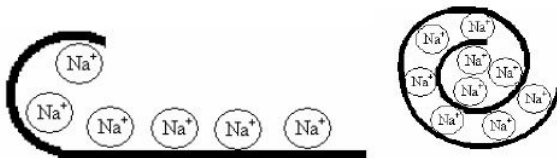


Figura 9: Encurvamento de uma nanoplaca de titanatos de sódio.

2.2.1. Efeitos dos parâmetros de síntese

A síntese hidrotérmica alcalina proposta por Kasuga e colaboradores (1998), possui como principais parâmetros: o tamanho da partícula e tipo do precursor; a molaridade e o tipo de base; tempo e temperatura de reação; a relação TiO_2/NaOH ; e o tipo de lavagem.

Morgado (2007) analisou a influência do tamanho da partícula do óxido de titânio anatásio, utilizado como matéria-prima na síntese hidrotérmica, na morfologia das nanoestruturas formadas. Partículas com diâmetros médios de 200 e 8 nm com área superficial específica de 7 e 150 m^2/g , respectivamente, foram investigadas. Para o precursor de maior diâmetro os produtos obtidos foram somente nanotubos. Para o precursor de menor diâmetro concomitantemente a formação de nanotubos, houve a presença de estruturas em camadas, caracterizadas como nanofitas. Neste caso, houve uma produção menor de nanotubos. O autor conclui que quanto menor o tamanho da partícula do precursor, maior será o processo de sua dissolução e recristalização durante a síntese, tornando-se mais fácil a formação de nanofitas do que seu curvamento para a formação de nanotubos.

Kasuga *et al.* (1998) avaliaram a influência da concentração da molaridade da base na obtenção de nanotubos. Soluções aquosas de TiO_2 com 2,5, 5, 10, e 20 M de NaOH foram preparadas, obtendo-se maior eficiência na conversão de nanotubos a concentração de 10 M.

A temperatura da reação afeta a formação e morfologia das fases de titanatos. Nanofibras e nanoplacas são favorecidas em altas ($> 130^\circ\text{C}$) e baixas temperaturas, respectivamente (XU *et al.*, 2003). Morgan *et al.* (2008) realizaram uma investigação sistemática da concentração de NaOH (5-10 M) e temperatura (100-220 $^\circ\text{C}$) de reação hidrotérmica, utilizando como precursor a titânia comercial Degussa P25, chegando-se à um diagrama morfológico de fases, apresentado na Figura 10.

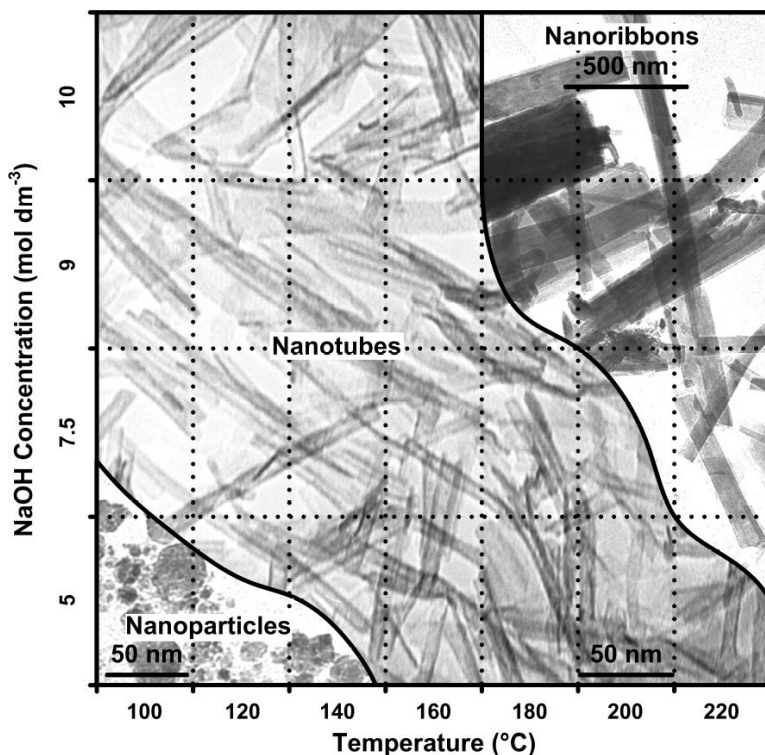


Figura 10: Diagrama morfológico de fases da Degussa P25, indicando regiões de formação das nanoestruturas, após 20 h de tratamento hidrotérmico. Fase e limites foram estimados através do estudo das concentrações relativas das nanoestruturas, sendo que as mesmas podem co-existir em cada fase.

Fonte: MORGAN *et al.*, 2008.

A temperatura e o tempo de tratamento também afetam a quantidade e o comprimento dos nanotubos sintetizados, os quais aumentam gradativamente nas faixas entre 100 e 200 $^\circ\text{C}$, e em períodos

que variam geralmente de 12 a 168 h, neste caso quanto maior o tempo melhor. Seo e colaboradores (2001) sintetizaram nanotubos, de pós digeridos de TiO_2 em solução aquosa de NaOH 5 M, com maior área superficial específica, tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, obtendo maiores quantidades de nanotubos a $200\text{ }^\circ\text{C}$, e o aparecimento de nanofitas acima de $170\text{ }^\circ\text{C}$.

Durante a síntese hidrotérmica alcalina de Kasuga *et al.* (1998) íons Na^+ ficam conectados fisicamente as estruturas cristalinas dos titanatos, não fazendo parte da mesma. O procedimento de lavagem é realizado para que estes íons sejam retirados do meio (Figura 11). Neste caso, a estabilidade das nanoestruturas pode ser alterada de acordo com o pH do meio ao qual são expostas e/ou com o passar do tempo. Nesta avaliação são realizadas lavagens nos produtos pós-síntese, usualmente com água destilada e/ou com solução diluída de HCl .

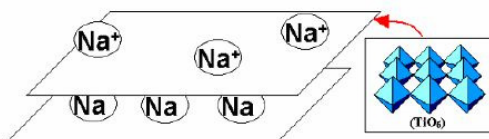


Figura 11: Estrutura cristalina formada pós-síntese hidrotérmica.

Diâmetros diferentes alteram a faixa de comprimento de onda adsorvido por eles (XU *et al.*, 2003).

2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Difração por raios X

A descoberta dos métodos de difração de raios X em 1912 por Von Laue levou ao entendimento de propriedades físicas dos metais e de outros sólidos. Estes métodos são muito difundidos na determinação de estruturas de vários tipos de produtos cristalinos, naturais ou de natureza

complexa, como vitaminas, antibióticos, esteróides, etc. Quando a amostra é policristalina denomina-se “método de pó”. Os métodos de difração de pós são os únicos capazes de fornecer informações qualitativas e quantitativas dos compostos presentes em uma amostra. Outras técnicas analíticas fornecem somente a porcentagem de K^+ , Br^- , Na^+ e Cl^- na mesma. Os métodos de pós são baseados no fato de que cada substância cristalina possui um padrão de difração de raios X (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), através da Lei de Bragg (Equação 7), como apresentada na Figura 12.

A amostra deve ser moída e homogeneizada. Desta forma, maior número de cristais estarão orientados para a reflexão em todos os espaçamentos interplanares, de forma a cumprir a Lei de Bragg. A identificação de compostos cristalinos a partir de seu difratograma em pó é empírica, e está baseada na posição das linhas, em termos de θ ou 2θ , e suas intensidades relativas. A quantificação é realizada pela comparação da medida da intensidade das linhas de difração com padrões feitos com quantidades conhecidas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

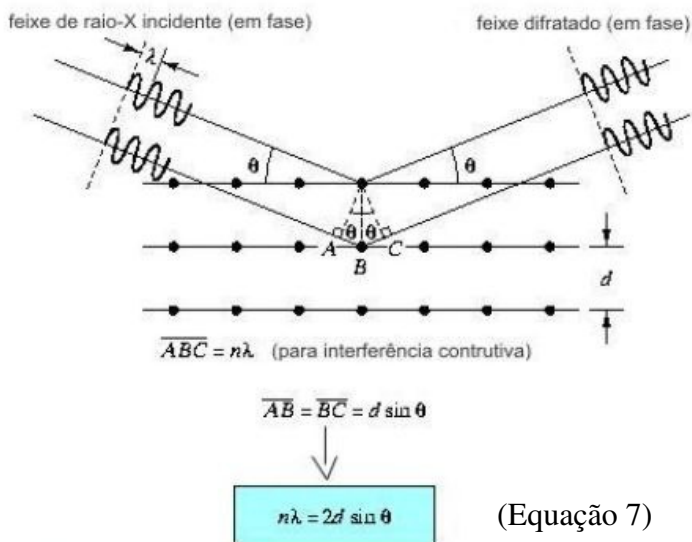


Figura 12: Incidência de raios X e a fórmula da Lei de Bragg. Onde: n =ordem de reflexão; λ =comprimento de onda dos raios x usado; d =distância do plano de átomos; e θ =ângulo difratado medido no equipamento difratômetro.

Fonte: RODRIGUES, 2005.

2.3.2. Espectroscopia eletrônica de absorção com medidas de reflectância especular na região do UV-Vis

A espectroscopia de absorção molecular, da radiação eletromagnética ultravioleta e visível (UV-Vis), está baseada na medida da transmitância (T) ou absorbância (A), de amostra contida em um meio sólido transparente, com um caminho ótico de b cm. Da mesma maneira, a concentração c da amostra está relacionada linearmente com a absorbância, através da Lei de Beer, representada pela Equação 8 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

P, P_0 = Potência/Intensidade da radiação – Energia da radiação (em ergs) incidente em um detector de 1 cm^2 de área por segundo;

A = absorbância (densidade óptica);

T = Transmitância (transmissão);

b = caminho da radiação;

c = concentração da amostra;

ϵ = absorptividade molar.

Espectrometria de reflexão especular

A espectrometria de reflexão especular ocorre quando o meio reflector é uma superfície lisa e polida de sólidos e de sólidos recobertos (por exemplo, com filmes finos). Nela o ângulo de reflexão da radiação é igual ao ângulo de incidência. Num gráfico de reflectância R , a fração de energia incidente, que é refletida por uma superfície contendo compostos absorventes, será menor para comprimentos de onda que são absorvidos. A aparência geral deste espectro de reflectância *versus* o comprimento de onda é semelhante a um espectro de transmissão da espécie. Existem quatro tipos de reflexão de radiação: reflexão especular, difusa, interna e total (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios X (EDS)

Os métodos de caracterização de superfícies são realizados a fim de fornecerem informações sobre a natureza física (microscopia) e química (espectroscopia) de um sólido, em contato com uma fase líquida ou gasosa: normalmente as propriedades físicas e químicas de superfície diferem substancialmente daquelas do interior do sólido. A caracterização das propriedades de superfície é de importância vital em muitos campos, como para a catálise heterogênea (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Na análise em um microscópio eletrônico um feixe de elétrons energéticos, finamente focalizado ou com uma sonda apropriada, varre a superfície de uma amostra sólida, com um padrão de rastreamento (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Rastreamento é um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos ou televisão, no qual um feixe de elétrons é (1) deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), (2) retornado a posição inicial e (3) deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finamente convertido em imagem (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)”.

No processo de varredura vários sinais são produzidos por uma superfície, os mais comuns são elétrons espalhados e secundários e emissão de raios X (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Estes raios X são captados por uma microsonda e usados para identificar todos os elementos presentes na superfície (análise qualitativa) e quantificar apenas os elementos pesados (análise semi-quantitativa). Este procedimento é denominado de análise por energia dispersiva por raios X (EDS). A Figura 13 mostra um esquema de um instrumento combinado, que é tanto um microscópio eletrônico como uma microsonda eletrônica.

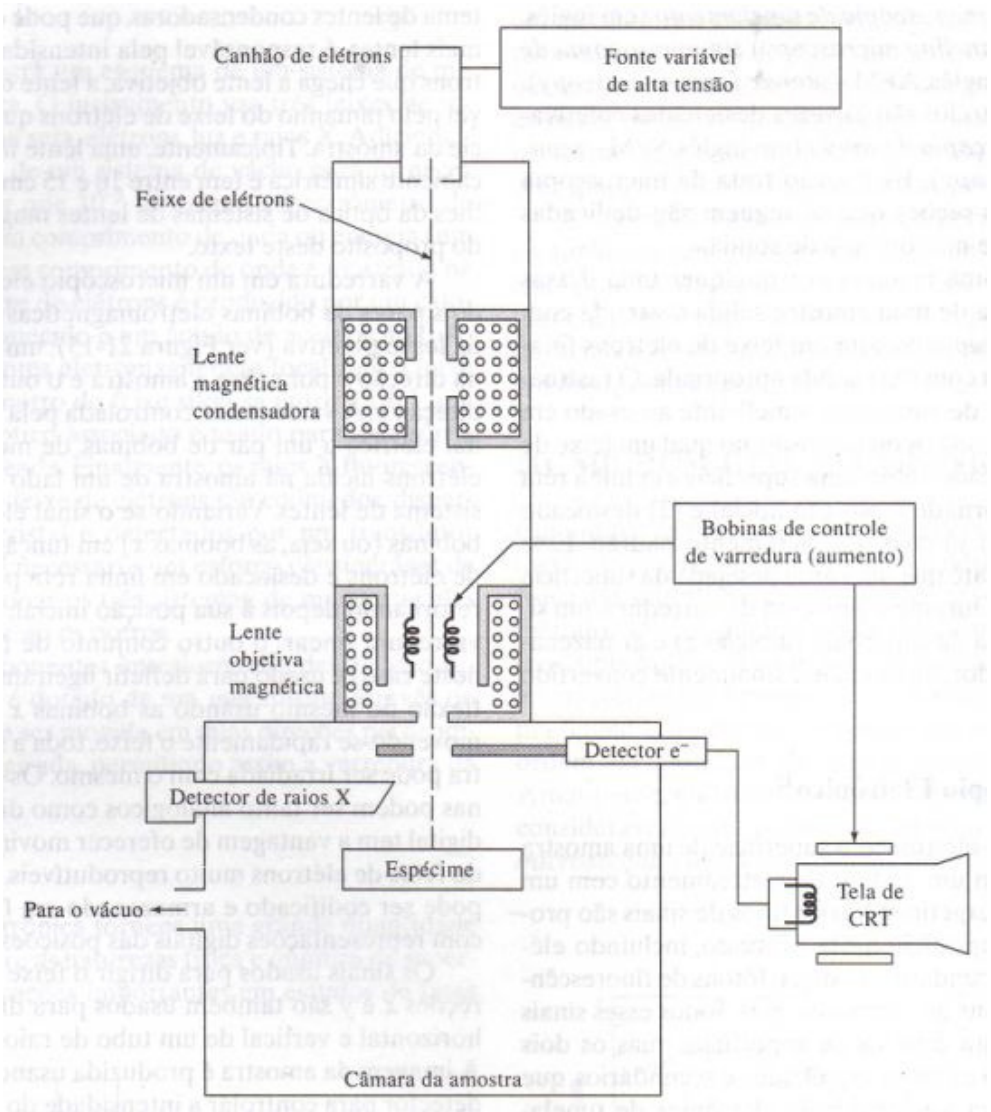


Figura 13: Esquema de um microscópio eletrônico com uma microsonda eletrônica (detector de raios X).

Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002.

A fim de evitar o acúmulo de cargas, associado ao fluxo livre de elétrons, sobre amostras não-condutoras (amostras biológicas e minerais), é comum recobrir a superfície das mesmas com um filme fino metálico, por bombardeio ou por evaporação à vácuo (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

6. BIBLIOGRAFIA

CAI, R. X.; KUBOTA, Y.; SHUIN, T.; SAKAI, H.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Induction of Cytotoxicity by Photoexcited TiO₂ Particles1. *Cancer Research*, v. 52, p. 2346-2348, 1992.

CARMO, J. D. O. D. 2009, 92f. **Atividade Fotocatalítica de nanotubos de titanatos frente a bactérias**. Dissertação (Mestrado em nanociências) - Centro Universitário Franciscano. Santa Maria, 2009.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid State Chemistry*, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

FERREIRA, Odair Pastor. 2006. 176f. **Nanotubos e Nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamerares):Preparação, caracterização e propriedades**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2006.

FEYNMAN, R. P. There`s plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v.1, n.1, 60-66, 1992.

FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *Journal of the American Chemical Society*, v.99, p 303-304, 1977^a.

FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry*, n. 81, p. 1484-1488, 1977^b.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v.238, p. 37-38, 1972.

GE, Lei; XU, Mingxia; FANG, Haibo; SUN, Ming. Preparation of TiO₂ thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 720-725, 2006.

- HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p.461-468, 2010.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.
- HOYER, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, v. 12, n.6, p.1411-1413,1996.
- HSIAO, C. Y.; LEE, C. L.; OLLIS, D. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *Journal of Catalysis*, v. 82, n. 2, p. 418-423, 1983.
- HUANG, Z.; MANESS, C-P.; BLAKE, M.D.; WOLFRUM, J.E.; SMOLINSKI, L. S.; JACOBY, A.W. Bactericidal mode of titaniumdioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 130, p.163-170, 2000.
- IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, p. 1668-1670, 1993.
- JLJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, p.56.59, 1991.
- KAFIZAS, Andreas; KELLICI, Suela; DARR J. A.; PARKIN, Ivan P. Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 204, p. 183-190, 2009.
- KANECO, M.; OKURA, I. *Photocatalysis: Science and Tecnology*. Hong Kong: Springer, 2002. 356p.
- KASUGA, Tomoko; HIRAMATSU, Masayoshi; HOSON Akihiko; SEKINO, Toru; NIIHARA, KOICHI. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v.14, p.3160-3163, 1998.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. *Microbiologia de Brook*. Tradução e revisão técnica Cyntia Maria Kiaw, São Paulo: Prentice Hall, 2004. 608p.

MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. Avaliação do processo de limpeza superficial de pós de zircônia. *Revista Cerâmica*, v.48, n. 308, p. 187-191, 2002.

MORGADO JÚNIOR, Edison. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. 2007. 206 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MORGAN, D. L.; ZHU, H. Y.; FROST, R. L.; WACLAWIK, E. R. Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. *Chemistry of Materials*, v.20, n.12, p.3800-3802, 2008.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NORTON, M. G.; CARTER, C. B. *Ceramic Materials science And Engineering*. Nova York: Springer Verlag, 2007, 716p.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNES, V. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades, *Química Nova*, v.22, n.5, p.693-709, 1999.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

RIVES, V.; SCHIAVELLO, M.; PALMISANO, L. *Fundamentos de Química*. Barcelona: Ariel Ciência. 2003. 844p.

SAUER, M. L.; OLLIS, D. F. Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis, *Journal of Catalysis*, v. 163, n.1, p. 215-217, 1996.

SEO, D.S.; KIM, J.K.; KIM, H. Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder, *Journal of Crystal Growth*, v. 229, p. 428-432, 2001.

SHKLOVER, V.; NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; BARBE, C.; KAY, A.; HAIBACH, T.; STEURER, W.; HERMANN, R.; NISSEN, H.U.; GRÄTZEL, M. Structure of nanocrystalline TiO₂ powders and precursor to their highly efficient photosensitizer *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 430-439, 1997.

SJOGREN, J. C.; SIERKA, R. A. Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 60, n.1, p. 344-347, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5th ed. Porto Alegre, Editora: Bookman, 2002. 836p.

SOUZA, Nair Rodrigues. 2005. 72f. Dissertação. **Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho**. (Dissertação em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP). São Paulo. 2005.

SUZUKI, K. In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier: Amsterdam, 1993. 836p.

TASUKAWA, Y., Cosmopia Inc. Discovery and applications of photocatalysis, Japan *Nanonet Bulletin*, v. 44, p. 1-5, 2005. Entrevistado: Akira Fujishima.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, v.360, p. 444-446, 1992.

XU, H.; JIANG, Y.; NIE, Z.; LEE, J.; KONISHI, H.; WANG, Y.; OSINSKI, M. Titanium oxide based nanotubes, nanofibers, nanoflowers, and nanodiscs. *Microscopy and Microanalysis*, v.9, p. 358-359, 2003.

ZHANG, H. e BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F., Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325, 1998.

WONG M. S.; SUN, D. S.; CHANG, H. H. Bactericidal Performance of Visible-Light Responsive Titania Photocatalyst with Silver Nanostructures. *PloS ONE* 5(4): e10394. doi:10.1371/journal.pone.0010394. 2010.