



José Dilmar Obregon do Carmo

**Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a
bactérias**

Santa Maria, RS

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

José Dilmar Obregon do Carmo

**Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a
bactérias**

Dissertação de mestrado apresentada
ao curso de Pós-Graduação do
Mestrado em Nanociências, Biociências
e Nanomateriais, do Centro Universitário
Franciscano – UNIFRA, para a obtenção
do título de Mestre em Nanociências.

Orientadora: Prof^a Dr^a Solange Cristina da Silva Martins Hoelzel

Santa Maria, RS

2009

**Folha de Assinaturas da Comissão Julgadora da
Dissertação de Mestrado**

Autor: José Dilmar Obregon do Carmo

Título: **Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a
bactérias**

Prof^a. Dr^a Solange Cristina da Silva Martins Hoelzel – Orientadora (UNIFRA)

Prof. Dr. Enio Leandro Machado – (UNISC)

Prof. Dr. Luiz Carlos Rodrigues Junior (UNIFRA)

Trabalho defendido e aprovado pela comissão julgadora em/...../.....

RESUMO

CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
MESTRADO EM NANOCIÊNCIAS, BIOCÊNCIAS E NANOMATERIAIS

Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a bactérias

AUTOR: José Dilmar Obregon do Carmo
ORIENTADORA: Solange Cristina da Silva Martins Hoelzel
Local e Data da Defesa: Santa Maria, 21 de maio de 2009.

O óxido de titânio (TiO_2) é conhecido como um material de excelente atividade fotocatalítica e suas principais aplicações envolvem a remoção de gases, a decomposição de compostos orgânicos e de poluentes, assim como a purificação da água. Os nanotubos de titanatos (ou titânia) têm atraído, em especial, a atenção do mundo científico, devido ao seu potencial de aplicação. São importantes por apresentarem uma maior área superficial e elevado número de grupos hidroxilas, quando comparados ao óxido precursor (TiO_2), abrindo, assim, um novo horizonte para aplicação, principalmente da fotocatalise. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de nanotubos inorgânicos de fórmulas NTTi , NTTiH , NTTiOx , NTTi-Ag , NTTiH-Ag e Ag-NTTiH , sob efeito da luz ultravioleta, frente às bactérias *Escherichia coli* (ATCC 12228) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) como modelo. Os resultados dos testes fotocatalíticos, encontrados nessa pesquisa, concordam com a maioria das publicações conhecidas até agora. As amostras NTTi-Ag , NTTiH-Ag e Ag-NTTiH demonstraram melhor efeito fotocatalítico, comprovado no teste de difusão em Agar Mueller Hinton, quando comparado ao halo de inibição do antibiótico ampicilina. Observou-se um baixo desempenho dos nanotubos de titanatos (TTNT), principalmente das amostras NTTi , NTTiH e NTTiOx frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. É muito provável que isso tenha acontecido devido à forma estrutural desses nanotubos, favorecendo uma maior recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+). Os resultados encontrados, nos tempos 60/90/120 minutos, acredita-se que seja devido ao efeito da luz ultravioleta (λ 365 nm) e não ao efeito dos nanotubos e luz ultravioleta. As amostras com prata apresentaram um halo de inibição (1 a 3 mm) a mais do que os 5 mm do orifício onde foram colocados 50 μl da solução dos microorganismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Nesta parte do estudo, notou-se o sinergismo dos nanotubos com prata e a luz ultravioleta em todos os tempos.

Palavras-chave: Atividade antimicrobiana; Difusão em Agar; Fotocatalise; Titanatos

ABSTRACT

CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO
MASTER DISSERTATION
MASTER COURSE IN NANOSCIENCES, BIOSCIENCES AND NANOMATERIALS

Photocatalytic Activity of Titanates Nanotubes over bacteria

AUTHOR: José Dilmar Obregon do Carmo
ADVISER: Solange Cristina da Silva Martins Hoelzel
Defense Place and Date: Santa Maria, may 21th 2009.

The titanium oxide (TiO_2) is known as a material of excellent photocatalytic activity and its applications in fields that involve the removal of gases, decomposition of organic compounds, water purification and decomposition of pollutants. The nanotubes of titania and titanates have attracted particular attention in the scientific world because of its potential for application by submitting a larger surface area and number of hydroxyl groups when compared to the precursor oxide (TiO_2), opening a new horizon for implementation, especially for photocatalysis. This study aimed to evaluate the photocatalytic performance of samples of inorganic nanotubes of formula NTTi, NTTiH, NTTiOx NTTi-Ag, NTTiH-Ag and Ag-NTTiH on effect of ultraviolet light, before the bacteria *Escherichia coli* (ATCC 12228) and *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) as a model, well known for being the point genetic. The results found in this work, agree with most publications viewed until now. Samples NTTi-Ag, NTTiH-Ag and Ag-NTTiH, showed better photocatalytic effect, shown in the diffusion test on Mueller Hinton agar, when compared to the halo of inhibition of the antibiotic ampicillin. And there was a low performance of the titanates nanotubes (TTNT), specially of the show NTTi, NTTiH and NTTiOx front the bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, probably due to structural form of nanotubes, probably favoring greater recombination of electron pair/gap (e^-/h^+). The results at times 60/90/120 min, should be probably the effect of ultraviolet light (λ 365 nm) and not the effect of the nanotubes and ultraviolet light. The samples with silver showed a halo of inhibition around 1 to 3 mm, more than 5 mm of the hole where they were placed in 50 μ l solution of microorganisms *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. This part of the study observed the synergism of the nanotubes with silver and ultraviolet light at all times.

Keywords: Antimicrobial activity; Photocatalytic activity; Diffusion Agar, Titanate.

AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais,
João Mariano do Carmo (in memorian) e Dinorema Obregon do Carmo;
Aos meus Irmãos,
Lucia de Fátima, Paulo Inácio e Deize Pazzin;
À minha esposa,
Maria Luiza Cioccaro do Carmo;
À minha orientadora,
Dr^a Solange Hoelzel;
Aos meus colegas do curso de mestrado;
A minha amiga Isabel Roggia;
Aos funcionários do Centro Universitário Franciscano;
À instituição, Centro Universitário Franciscano (UNIFRA);
À minha amiga Manuelle H. Martins;
À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP);
Ao Dr Odair P. Oliveira (UNICAMP);
Ao Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES- UNICAMP);
Aos professores do Mestrado em Nanociência(UNIFRA);
À Coordenadora do Mestrado em Nanociência, Dr^a Solange Fagan;
À amiga Dr^a Solange Capaverd;
Ao laboratório de Radiometria EXATA, na pessoa do Sr. Ivo Mai;
Em especial, a todos os autores visitados e citados nesta dissertação;
A todos aqueles
que, de uma maneira ou outra, colaboraram para o desfecho final desta dissertação;
Às secretárias do mestrado, Lidiane e Valdirene;*

*Em especial,
à Aruana Cioccaro do Carmo.*

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Sistemas cristalinos e células unitárias	19
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Resultados obtidos para a Amostra 1 – NTTI-Ag.....	54
TABELA 2 – Resultados obtidos para a Amostra 2 – NTTiH-Ag	56
TABELA 3 – Resultados obtidos para a Amostra 3 – Ag-NTTiH	57
TABELA 4 – Resultados obtidos dos controles sem ativação	58
TABELA 5 – Porcentagem e razão atômica de Na e Ti na amostra NTTi obtida por EDS	58
TABELA 6 – Porcentagem e razão atômica de Ag e Ti nos nanotubos, obtida por EDS.....	59

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Nanotubo de óxido de Vanádio (VOx), por MEV; Vox, nanotubo scroll	15
FIGURA 2 – Nanotubo de NiCl ₂	16
FIGURA 3 – Estruturas atômicas de nanotubos do tipo hexagonal de BeO de parede simples	16
FIGURA 4 – Estruturas cristalinas do TiO ₂	18
FIGURA 5 – Esquema típico de uma estrutura perovskita.....	21
FIGURA 6 – Citações de “fotodecomposição da água em um eletrodo de um semicondutor”, na revista Nature, após 1972.....	25
FIGURA 7 – Número de artigos científicos sobre fotocatalise, no período de 1972 a 2007, da <i>Web of Science</i>	25
FIGURA 8 – Partícula irradiada de semicondutor	26
FIGURA 9 – Inorgânico Fulereo e Carbono Fulereo.....	29
FIGURA 10 – Estruturas planares que formam tubos.....	29
FIGURA 11 – Sistema formação do nanotubo	30
FIGURA 12 – TEM e SAED de imagens nanotubos de TiO ₂ calcinado por 2H, a 400°C	33
FIGURA 13 – TEM e SAED de imagens nanotubos de TiO ₂ calcinado por 2H, a 800°C	33
FIGURA 14 – Modelo de estrutura H ₂ Ti ₃ O ₇ e Lepidocrocita H _x Ti _{2-x/4} .x/4O ₄	34
FIGURA 15 – Imagem MET de nanotubo Au-TiO ₂ e Imagem MET de nanotubo Au-ZrO ₂	39
FIGURA 16 – Câmara de UV, vista frontal	47
FIGURA 17 – Face espelhada interna da Câmara de UV	48
FIGURA 18 – Disposição das lâmpadas na Câmara de UV	48
FIGURA 19 – Espectro FTIR dos nanotubos NTTi	51

FIGURA 20 – Espectro FTIR dos nanotubos NTTiH.....	51
FIGURA 21 – Difratoformas de raios X dos nanotubos NTTi	52
FIGURA 22 – Difratoformas de raios X dos nanotubos NTTi	52
FIGURA 23 – Imagem SEM (microscopia eletrônica de varredura) dos nanotubos de NTTi.....	53
FIGURA 24 – Espectro EDS obtido para os nanotubos NTTi	53
FIGURA 25 – Espectro EDS obtido para os nanotubos de NTTiH.....	54
FIGURA 26 – DRX dos nanotubos de titanato de sódio, de próton e os nanotubos que foram trocados com Ag	55
FIGURA 27 – Imagem SEM (microscopia eletrônica de varredura) dos nanotubos de titanato com Na e os nanotubos que foram trocados com Ag	56
FIGURA 28 – Efeito da luz UV (365 nm) frente à <i>E. coli</i> com ativação (C/A) e sem ativação(S/A)	62
FIGURA 29 – Efeito da Luz UV (365 nm) frente à <i>S. aureus</i> com ativação (C/A) e sem ativação(S/A)	62
FIGURA 30 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 0, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>S. aureus</i>	63
FIGURA 31 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 30 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH- Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>S. aureus</i>	63
FIGURA 32 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 60 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH- Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>S. aureus</i>	64
FIGURA 33 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 90 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH- Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>S. aureus</i>	64
FIGURA 34 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 120 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH- Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>S. aureus</i>	65
FIGURA 35 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 0, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à <i>E.coli</i>	65

- FIGURA 36** – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 30 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*.66
- FIGURA 37** – Atividade antibacteriana da Luz UV (365nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 60 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2 (NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*66
- FIGURA 38** – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 90 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*67
- FIGURA 39** – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 120 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*67

LISTA DE ABREVIATURAS

AMO	Amoxicilina
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
DRX	Difração de Raio X
EDS	Sistema de Energia Dispersiva de raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raio X
Ev	Elétron Volt
FTIR	Fourier Transformed Infrared
HCl	Ácido Clorídrico
HRMET	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MET	Microscopia Eletrônica Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Megahertz
MWNT	<i>Multi-wall nanotubes</i>
Na	Elemento sódio
nm	Nanômetro
NTC	Nanotubos de carbono
NTTI	Nanotubo de Titanato de Sódio
NTTI-Ag	Nanotubo de Titanato de Sódio com Prata Metálica
P-25	TiO ₂ Comercial Fornecido por Degussa
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SWNT	<i>Single-wall nanotubes</i>
TG/TGA	Termogravimetria/Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio
TiO ₂	Óxido de Titânio
TTNT	Titânia (Titanato) Nanotubo
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UV	Ultravioleta
V	Volts
λ	Comprimento de onda
μm	Micrômetro ou Micra
μg	Micrograma
μl	Microlitro

SUMÁRIO

RESUMO	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 TITÂNIO, TITÂNIA (TiO_2) E TITANATOS.....	18
2.1.1 Estrutura e Propriedades.....	18
2.1.2 Propriedades fotocatalíticas das titânias	21
2.1.3 Método de fabricação do TiO_2 e titanatos lamelares	27
2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITÂNIA OU TITANATOS (TTNT)	28
2.2.1 Outros métodos de síntese de TTNT	35
2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATOS PELO MÉTODO HIDROTHERMAL.....	36
2.4 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE TITANATOS	38
2.4.1 Fotocatálise	38
2.4.2 Células solares	39
2.4.3 Baterias de lítio.....	40
2.4.4 Material biocompatível.....	41
2.4.5 Efeito bactericida das titânias, TTNT e prata.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.1.1 Preparação dos nanotubos de titanato de sódio – NTTi	45
3.1.2 Preparação dos nanotubos de titanato de hidrogênio – NTTiH.....	45
3.1.3 Preparação dos nanotubos de titanato de sódio NTTi com prata metálica –NTTi-Ag	45
3.1.4 Preparação dos nanotubos de titanato de hidrogênio NTTiH com prata metálica- NTTiH-Ag	46

3.1.5 Preparação dos nanotubos de titanato com íon Ag^+ na região interparedes – Ag-NTTi.....	46
3.2 DESENVOLVIMENTO DA CÂMARA DE UV	47
3.3 PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DOS INÓCULOS	49
3.4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DIFUSÃO EM CAVIDADE.....	49
3.5 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DIFUSÃO EM DISCO	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO – NTTi e NTTiH.....	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO – NTTI-AG e NTTIH-AG.....	55
4.3 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DE DIFUSÃO EM CAVIDADE.....	57
4.4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DE DIFUSÃO EM DISCO.....	68
5 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXO A – Relatório de Ensaio – Laboratório de Radiometria.....	80

1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos do século XIX, observou-se que muitos fenômenos envolvendo elétrons em sólidos não podiam ser explicados em termos da mecânica clássica. O que se seguiu foi o estabelecimento de uma série de princípios e leis que governam os sistemas de entidades atômicas e subatômicas, o que veio a ser conhecido como mecânica quântica (BARRY et al., 2000).

Feynman (1992), no encontro anual da Sociedade Americana de Física (APS), em 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CALTECH), lançou as bases para fundamentação da Nanotecnologia em sua palestra denominada *Há mais espaço lá embaixo*. Essa se constituiu em convite para penetrar em um novo campo da física.

A nanotecnologia vem despertando muito interesse nas comunidades científicas e, principalmente, ao longo de décadas, foram feitos muitos esforços no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular em processos industriais (FEYNMAN, 1992).

Nos últimos anos, as nanoestruturas de uma dimensão têm atraído muita atenção, devido às suas potenciais aplicações nas mais variadas áreas da ciência. Exemplo mais proeminente é, de fato, o nanotubo de carbono (NTC), que exhibe propriedades físicas interessantes. O desafio passou a ser como combinar os nanotubos e outras estruturas químicas a fim de produzir nanoestruturas com funções e aplicações originais (WU et al., 2006; LEE, 2008). Os nanomateriais, em geral, são muito importantes porque se diferenciam de forma dramática de seus precursores *bulk*. As propriedades dos nanomateriais são determinadas por seu tamanho e morfologia, originando uma fascinante sintonia físico-química (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Uma das principais áreas de pesquisa de NTC é o campo de materiais e dispositivos biomédicos. Muitas aplicações foram propostas para o uso de NTC, incluindo biossensores, veículos de entrega de drogas, vacinas e novos biomateriais (SMART et al., 2006).

Um dos pontos de partida para este novo domínio da ciência foi a descoberta de Kroto et al. (1985). Esses descobriram uma molécula inédita, com massa de 60 átomos de carbono, correspondendo a uma pequena e estável arrumação de átomos de carbono puro, com forma esférica, semelhante a uma bola de futebol ou à

forma geodésica inventada pelo arquiteto norte-americano Buckminster Fuller. Essa nova molécula de carbono foi denominada *Buckyball* e é uma das várias moléculas de carbono conhecidas, que constituem uma família designada *Buckminsterfullerenos*.

Poucos anos depois da descoberta dos fulerenos, pesquisadores da *NEC Corporation* descobriram outra pequena estrutura de carbono produzida em arcos elétricos com eletrodo de grafite (IIJIMA, 1991). Foram identificados filamentos tubulares cilíndricos de carbono puro, como lâminas de grafite enroladas sobre si mesmas com diâmetro de poucos nanômetros. Essas curiosas moléculas de carbono surgem sob várias formas: tubos de uma só camada (SWNT), tubos multicamadas (MWNT), podendo, ainda, ter as extremidades fechadas ou abertas. Tal família foi denominada nanotubos de carbono (NTC).

Após a síntese bem sucedida dos NTC, ocorreu um estímulo à pesquisa no mundo inteiro em razão do impacto tecnológico dessa descoberta (TENNE; RAO, 2004). Nos anos seguintes à descoberta de Lijima (1991), foi relatada a síntese de numerosas nanoestruturas tubulares, usando diferentes métodos de obtenção e vários materiais, tais como: Bi (LI et al., 2001; YANG et al., 2003a); Te (MAYERS; XIA, 2002); V_2O_5 (MACAK et al., 2007; LIUA et al., 2007; TRANQUADA et al., 1995; PATZKE et al., 2002); $H_2Ti_3O_7$ (CHEN et al., 2002); Bn (CHOPRA et al., 1995); VS_2 (TENNE et al., 1992); MoS_2 (FELDMAN et al., 1995); Bi_2S_3 (YE et al., 2002); HF_2S (NATH et al., 2004); ZrS_2 (NATH; RAO, 2002); ReS_2 (COLEMAN et al., 2002; BRONSON et al., 2002), e muitas outras que se assemelham, em suas formações, aos fulerenos e aos NTC (Figuras 1, 2 e 3).

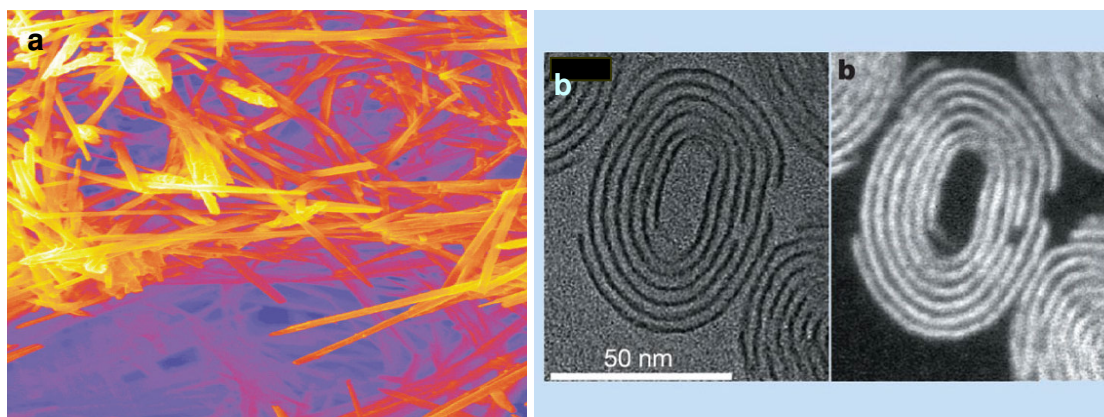


Figura 1 – a. Nanotubo de óxido de Vanádio (VOx), por MEV; b. Vox, nanotubo *scroll* (Fonte: TENNE, 2004, p.640-1).

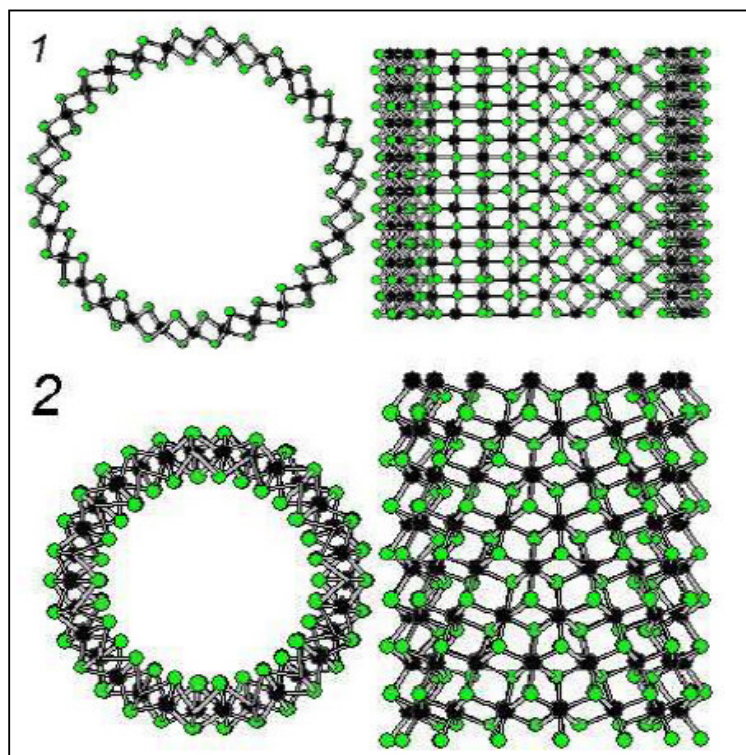


Figura 2 – Nanotubo de NiCl_2 . (Fonte: IVANOVSKAYA et al., 2003, p.5).

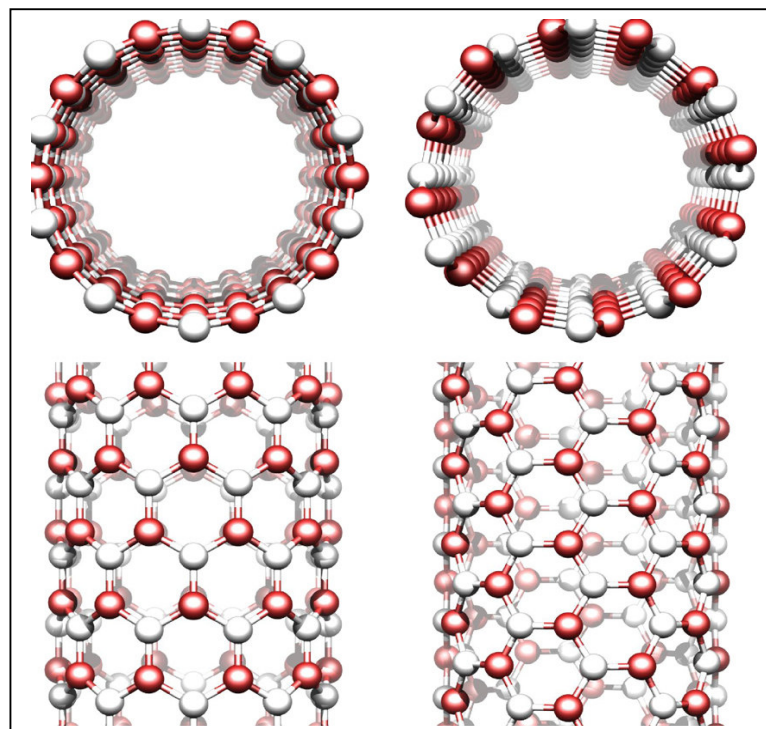


Figura 3 – Estruturas atômicas de nanotubos do tipo hexagonal de BeO de parede simples (Fonte: GORBUNOVA et al., 2008, p.165).

Hoyer (1996) relatou a primeira síntese de nanotubos TiO_2 usando um molde polimérico. Kasuga et al. (1998, 1999) sintetizaram nanotubos de óxido de titânio pelo método hidrotermal alcalino. Esse se trata de um método simples e de fácil aplicação.

O óxido de titânio (TiO_2) é conhecido como um material de excelente atividade fotocatalítica, com aplicações nos campos que envolvem a remoção de gases, a decomposição de aldeídos, a purificação da água e a decomposição de poluentes (KASUGA, 2006).

Os nanotubos de titanatos ou titânia têm atraído, em especial, atenção do mundo científico, devido a seu potencial de aplicação, por apresentarem uma área superficial maior e número elevado de grupos hidroxilas quando comparados ao óxido precursor (TiO_2), abrindo um novo horizonte para aplicação, principalmente da fotocatalise (MOGILEVS et al., 2008).

Tal horizonte foi motivador deste estudo, no qual se focalizou a aplicação dos nanotubos de titanatos, ativados pela luz ultravioleta (λ 365nm), frente a bactérias Gram-negativas e Gram-positivas. Acredita-se que a busca por novas tecnologias, para utilização em grande escala, de custo baixo, que não gerem poluentes ou resíduos ao meio ambiente, será o grande impulso para pesquisa científica neste século.

Considera-se relevante a realização de estudos e pesquisas nesta área, pois a nanotecnologia deverá proporcionar mudanças de paradigmas físicos e de valores para aplicação destes novos materiais, inclusive alguns já estão no nosso dia-a-dia (tecidos, tintas, vernizes, azulejos e pisos) ou em fase experimental, no meio científico e acadêmico. Justifica-se, assim, a realização dessa investigação.

Dessa forma, esse estudo teve por objetivo avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de nanotubos inorgânicos de fórmula NTTi , NTTiH , NTTiOx , NTTi-Ag , NTTiH-Ag e Ag-NTTiH , sob efeito da luz ultravioleta, frente às bactérias *Escherichia coli* (ATCC 12228) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Essas bactérias foram eleitas como modelo por serem bem conhecidas do ponto genético.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TITÂNIO, TITÂNIA (TiO_2) E TITANATOS

2.1.1 Estrutura e Propriedades

O titânio é um elemento de transição, que se encontra no quarto grupo da tabela periódica. É o segundo metal de transição, de número atômico igual a 22 e massa molar igual a 47,90 g/mol e símbolo Ti. Esse elemento foi descoberto por Willian Gregor (geólogo amador inglês) em 1791 e batizado em 1795 por Martin Heinrich Klaproth (químico alemão), que também o descobriu de forma independente. De forma impura, foi obtido por Nilson e Pettersson em 1887. O metal puro (99,9%) foi preparado em 1910 por Matthew A. Hunter, através do aquecimento (700 a 800°C) do tetracloreto de titânio. O metal era apenas uma curiosidade de laboratório até 1946, quando Willian J. Kroll (metalúrgico) demonstrou que poderia ser produzido comercialmente pela redução do tetracloreto de titânio com magnésio, processo bastante usado nos dias de hoje. Na crosta terrestre, é o nono metal mais abundante, encontrado na natureza na forma de óxidos (TiO_2) e na forma de titanatos ferrosos (TiFeO_3 ilmenita) (FUJISHIMA et al., 2008).

O TiO_2 é um material sólido, possui boas propriedades dielétricas, tem excelente absorção no espectro do ultravioleta, alta estabilidade e biocompatibilidade. O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas predominantes: Rutilo, Anatase e Brookita, representadas na Figura 4.

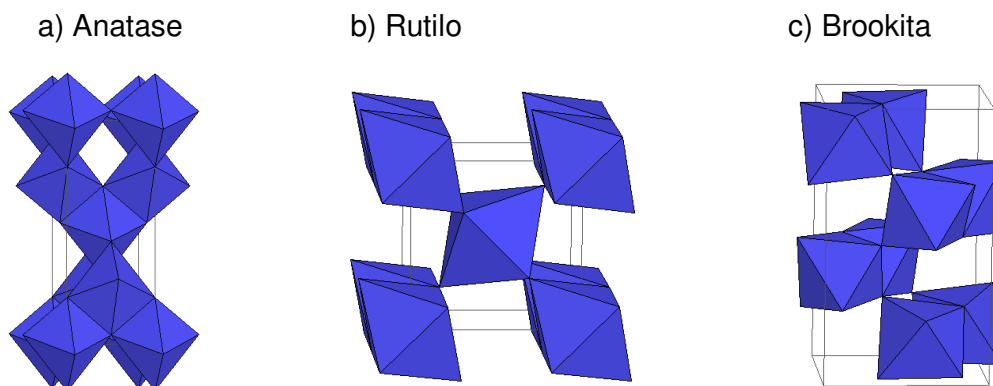


Figura 4 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : a. Anatase, b. Rutilo, c. Brookita. (Fonte: CARPS et al., 2004, p.43)

Nas formas Rutilo e Anatase, os cristais são formados por cadeias de octaedros (TiO_6), sendo que os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio. Esses, por sua vez, ligam-se a três átomos de titânio. A outra forma polimorfa do (TiO_2), Brookita, é constituída quimicamente igual às formas Anatase e Rutilo, porém, cristaliza no sistema ortorrômbico (LUO, 2005). O que diferencia os polimorfos de TiO_2 , entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalográfica (quadro 1).

Quadro 1 – Sistemas cristalinos e células unitárias

SISTEMA CRISTALINO			
	CÉLULAS UNITÁRIAS		
Sistema	Eixos	Ângulos	Exemplos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Anatase, Rutilo
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Brookita
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	SiO_2 (sílica)
Romboédrica	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO_3 (calcita)

As distâncias interiônicas Ti-Ti são maiores na fase Anatase que no Rutilo. A distância Ti-O é levemente menor na fase Anatase. Brookita e Anatase são metaestáveis. O Rutilo é a fase termodinamicamente mais estável. Dificilmente haverá uma transição de fase de Anatase para Rutilo em temperatura ambiente, devido à necessidade de temperaturas superiores 800°C , para ocorrer a transição dessas fases (FUJISHIMA et al., 2008; CARP et al., 2004).

Para Litter (1999), a fase Anatase possui maior atividade fotocatalítica que a fase Rutilo, por ter uma energia de *bandgap* maior (3,23 eV) que o Rutilo (3,02 eV); Com isso, favorece uma maior recombinação do par elétron/lacuna na fase Rutilo. Experimentos com tamanho de partículas afirmam que a estabilidade de fase pode ser revertida quando o tamanho das partículas caírem a valores muito baixos, alterando, dessa forma, os valores da energia de superfície. A fase Anatase é mais

estável para tamanhos menores que 11 nm, Brookita para tamanhos entre 11 e 35 nm e o Rutilo para partículas maiores que 35 nm (CARP et al., 2004).

Os titanatos lamelares apresentam as mesmas unidades formadoras das titânias, octaedros de TiO_6 conectados por vértices e arestas, que dão origem a várias formas de titanatos lamelares. Os titanatos de metais alcalinos têm fórmula geral $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, sendo que A é um metal alcalino e n pode ter valores 2,3 ou 4, quando a estrutura for lamelar ou valores 6, 7 ou 8, quando for tunelar. A estrutura cristalina desses sólidos depende do valor de n. Os espaços interlamelares são ocupados pelo cátion do metal alcalino, mantendo a neutralidade de carga. A maioria dos membros dessa série apresenta estrutura cristalina monoclinica (IZAWA et al., 1982; SASAKI et al., 1985; AIROLDIA et al., 2000).

São representantes da família dos titanatos lamelares: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ e $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, que apresentam estrutura de octaedros ligados pelos vértices, sendo tais unidades combinadas abaixo e acima em forma zig-zag, formando estruturas em degraus. Apresentam ótima capacidade de troca do cátion por prótons, sem perda da estrutura lamelar, formando um derivado protônico. As estruturas tipo túnel, como $\text{N}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, formam-se pela interligação de octaedros de camadas opostas unindo as lamelas. Essas estruturas, por serem condensadas, não acomodam água inter-lamelar e apresentam baixa troca cátion/próton em relação aos titanatos da série $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (SASAKI et al 1987)

Alguns titanatos podem apresentar estrutura Perovskita, de fórmula geral ABO_3 , em que A são íons maiores e ocupam as posições do vértice do cubo, e B são íons menores que ocupam as posições octaédricas no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênios ligados pelos vértices (Figura 5). Os titanatos de cálcio (CaTiO_3), de bário (BaTiO_3), de chumbo (PbTiO_3) e de estrôncio (SrTiO_3) formam estruturas Perovskita. O titanato de chumbo é um material cerâmico, amplamente usado na indústria eletrônica por apresentar características ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas (IZAWA et al., 1982; IZAWA et al., 1983; SASAKI, et al., 1987; CIMINO et al., 2000; CHEN et al., 2002; MORENO-GOOBI et al., 2002 ; BANNIKOV et al., 2008).

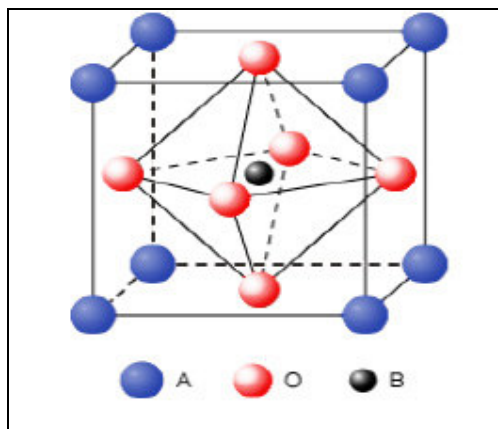


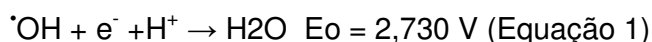
Figura 5 – Esquema típico de uma estrutura perovskita. A (íons maiores), B (íons menores) e O (oxigênios) (Fonte: VARGAS et al., 2007, p.10).

2.1.2 Propriedades fotocatalíticas das titânias

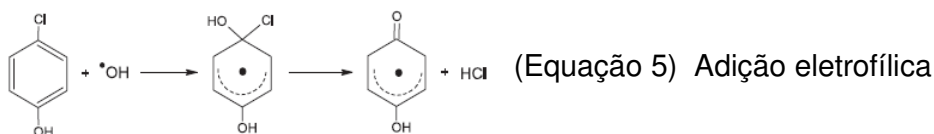
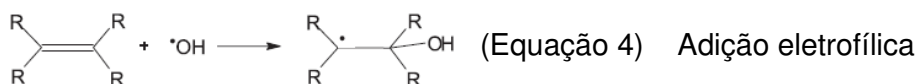
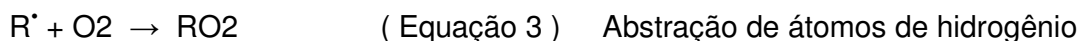
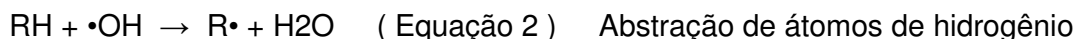
Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos organoclorados que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas. De maneira geral, procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização. Os principais métodos de tratamento de efluentes industriais são os processos biológicos (aeróbios, anaeróbios e enzimático), físicos (decantação, filtração e adsorção) e Químicos (POAS – fotocatalise, ozonização, fenton) (FREIRE et al. 2000).

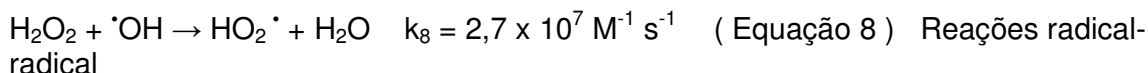
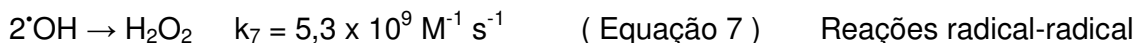
Para SALGADO et al (2009) a poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica etc.). A indústria têxtil, em

particular, utiliza elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente na forma de moléculas corantes complexas. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial. Dentre os POAS os sistemas reacionais mais utilizados são citados: O_3/UV ; $O_3/H_2O_2/UV$; Catalisador/ UV ; O_3/H_2O_2 ; O_3/OH^- ; H_2O_2/UV ; Catalisador/ H_2O_2/UV ; TiO_2/UV ; H_2O_2/Fe^{2+} . São definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot OH$), altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial padrão de redução este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (Equação 1). (NOGUEIRA et al., 2007)



O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical descritas a seguir nas equações (2,3,4,5,6,7 e 8) (NOGUEIRA et al, 2007)





A grande vantagem dos POAS é que, durante o tratamento, os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra, como ocorre em alguns tratamentos convencionais. Isso os coloca como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes. Dentre os POAS, destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 (FERREIRA; DANIEL, 2004).

O termo fotocatalise foi introduzido em 1930. Desde então, representa a área da química que estuda as reações fotocatalíticas. Tais reações acontecem sob o efeito da luz, ou seja, representa um fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise. Não existe uma definição única do termo fotocatalise. É possível definir como catálise de reações da fotoquímica, entre outras, a fotoativação de catalisadores e a ativação fotoquímica de processos catalíticos. A União Internacional da Química Pura (IUPAC) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação. Conseqüentemente, fotocatalise é:

[...] uma mudança na taxa de reações químicas gerada sob ação da luz na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem um quantum de luz e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, entram repetidamente com eles em interações intermediárias e regeneram sua composição química depois de cada ciclo de tais interações (SAUER, 2002, p.26).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo. Entretanto, dois problemas graves impedem a aplicação de TiO_2 . O primeiro é a

recombinação do par elétron/lacuna. O segundo refere-se ao fato de TiO_2 ser ativado por radiação na região de UV (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SU et al., 2008).

A radiação ultravioleta corresponde à região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm. O Comitê Internacional da Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*) recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), sendo a primeira faixa como ultravioleta próximo, e a última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, ser removido o O_2 atmosférico, que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003).

Atualmente, a fotocatalise heterogênea, a qual usa semicondutores, poderia ser aplicada para uma faixa relativamente pequena de compostos e misturas com um custo relativamente igual ao de tratamentos convencionais. Para sua aplicação numa faixa mais larga de compostos e misturas, ainda são necessários mais estudos nesta área, para que, através de um conhecimento mais profundo dos mecanismos envolvidos, possam ser criadas soluções que sejam capazes de otimizar o processo de maneira a torná-lo comercialmente viável (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003).

Enquanto muitos estudos têm sido feitos sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação desses processos é ainda obscuro, existindo muitas divergências entre os pesquisadores. A principal controvérsia é com relação à identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, definir se a etapa inicial ocorre por meio da lacuna (do inglês, *hole*, que também tem sido traduzido como buraco) fotogerada ou via radical hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$). Publicações mais recentes têm proposto a possibilidade de outras espécies, como oxigênio *singlete* ou ânion superóxido, serem os iniciadores dos processos fotocatalíticos. Outro ponto polêmico é a fase em que ocorre a fotooxidação, se em solução, nas vicinidades do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semiconductor (ZIOILLI; JARDIM, 1998). Com a publicação, em 1972, de Fujishima e Honda (1972), da decomposição da água em um eletrodo de TiO_2 , as produções sobre o assunto vêm crescendo num ritmo acelerado, como demonstram as Figuras 6 e 7. Essas estão abrindo frentes de pesquisas para elucidação de como ocorrem os mecanismos da fotocatalise. Os semicondutores, como TiO_2 , possuem um *bandgap* elevado, em torno de 3,2 eV, absorvendo

somente na região do ultravioleta do espectro solar, que corresponde entre 8% a 10 % da energia total, enquanto que a luz visível ocupa 44%.

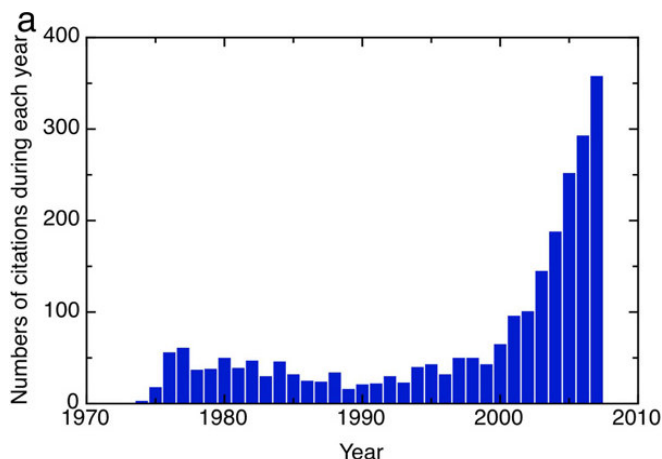


Figura 6 – Citações de “fotodecomposição da água em um eletrodo de um semicondutor”, na revista Nature, após 1972. (FUJISHIMA et al., 2008, p.519).

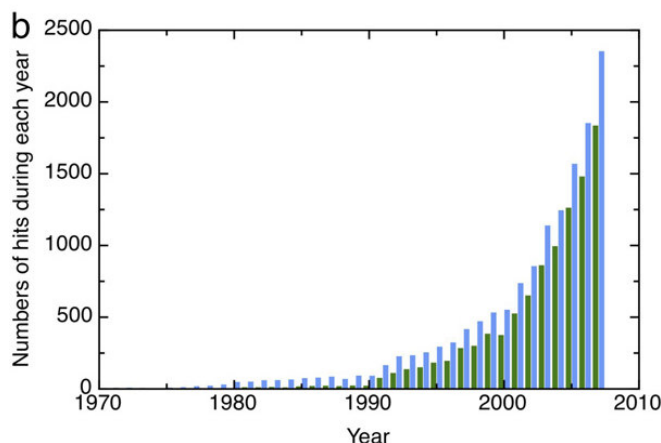


Figura 7 – Número de artigos científicos sobre fotocatalise, no período de 1972 a 2007, da *Web of Science*, sendo a palavra de busca *photocataly* representada nas barras em azul e *TiO₂ and photocataly* representada com barras em verde. (Fonte: FUJISHIMA et al., 2008, p.519).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a geração de pares elétron-lacuna (e^-/h^+), quando um óxido de metal semicondutor é ativado por radiação ultravioleta, com energia maior ou igual à do seu *bandgap*. Essas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, reagindo com espécies adsorvidas. O considerável poder redutor dos elétrons fotogerados permite a

redução de alguns metais e do oxigênio dissolvido, formando o íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$). O oxigênio apresenta uma importante função como seqüestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ , que é apontado como o principal fator limitante para o rendimento do processo. Os buracos fotogerados, poderosos agentes oxidantes, são capazes de gerar radicais hidroxila ($\cdot OH$), oxidando moléculas de água, ou ($-OH$) previamente adsorvidos na superfície do semicondutor. Embora seja considerado o passo primário no mecanismo oxidativo, o ataque do radical $\cdot OH$ sobre o substrato, mecanismos de oxidação direta via lacunas fotogeradas e via espécies reativas de oxigênio, são também possíveis, ainda que com menor frequência (Figura 8) (CORDEIRO et al., 2004).

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , são obtidas partículas com estruturas Anatase ou Rutilo. Muitos pesquisadores argumentam que a forma Rutilo é menos fotoativa que a forma Anatase, ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma Anatase é preferencialmente usada (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

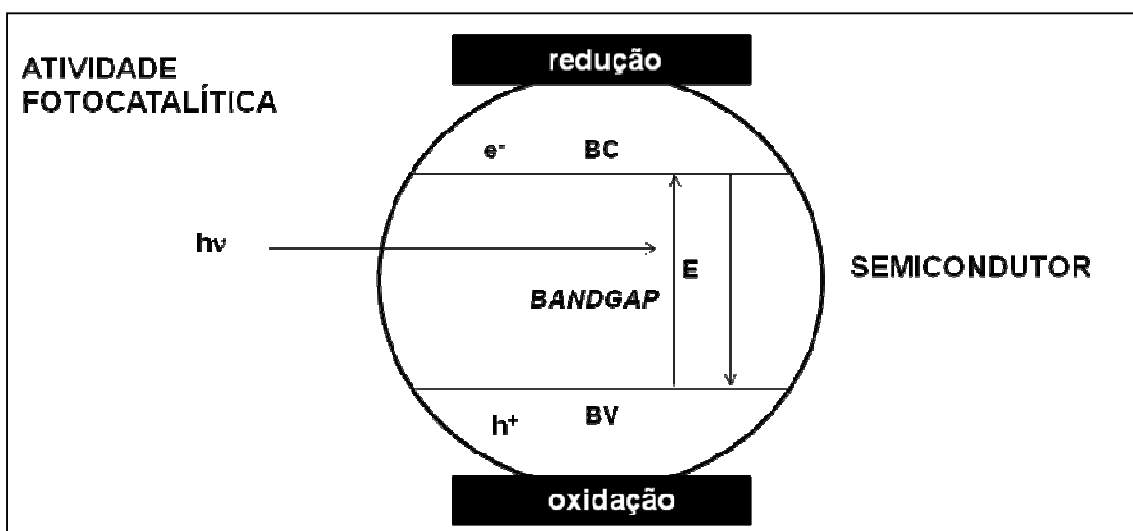


Figura 8 – Partícula irradiada de semicondutor.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas em vários países, visando à maior adequação e otimização do processo fotocatalítico para sua utilização, tanto no

âmbito industrial como na saúde pública. Além de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, as fotoxidações com TiO_2 são promissoras para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações, como materiais autolimpantes e auto-esterilizantes (CORDEIRO et al., 2004).

Para Carp e colaboradores (2004), os processos de oxidação e redução, além de decomporem substâncias orgânicas, matam fungos e bactérias, promovem oxidação de ânions inorgânicos, como nitritos e nitratos, e realizam a redução de metais em meio aquoso (efluentes). O número de pesquisas com o tema fotocatalise tem aumentado significativamente nos últimos anos. Países como Índia, China, México e Brasil terão, no futuro, problemas ambientais graves e necessitarão de tecnologias de baixo custo e de fácil aplicação, no que se enquadra a fotocatalise.

2.1.3 Método de produção do TiO_2 e titanatos lamelares

A produção industrial de dióxido de titânio consiste na separação da fração que contém o titânio de outros elementos, como Cromo e Ferro, presentes no minério Ilmenita (FeTiO_3). Isso ocorre pela extração ácida, seguida da combinação do titânio com o oxigênio, na obtenção de cristais de dióxido de titânio, de tamanhos controlados e na adequação do produto, através do pós-tratamento, para a utilização nos diversos segmentos de aplicação. Existem dois processos de produção conhecidos, sulfato e cloro. No processo sulfato, a Ilmenita é transformada em sulfato de ferro e de titânio pela reação com o ácido sulfúrico, após o hidróxido de titânio é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado a 900°C , gerando somente Anatase. Para a produção do Rutilo, é necessário o uso de sementes (Sulfato Titanila ou TiCl_4), na fase de hidrólise. Esse processo gera muitos resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Em função disso, é pouco usado. No processo do cloro, o óxido de ferro da Ilmenita é reduzido em fornos de carvão com adição do enxofre. Isso gera uma lama aquosa constituída de ferro e dióxido de titânio que, oxidado ao ar, é separado em óxido de ferro e dióxido de titânio, na forma Anatase. Numa segunda fase, o Rutilo reage com o cloro e produz tetra cloreto de titânio, que é purificado e oxidado, produzindo óxidos de titânio com grau elevado de pureza (CARP et al., 2004).

A maioria dos titanatos lamelares, do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3-8$), são convencionalmente produzidos por meio da reação em estado sólido, entre TiO_2

(forma cristalina ou amorfa) e um carbonato ou nitrato de metal alcalino, em temperatura geralmente igual ou superior 800°C por período, que varia de 2 a 100 horas. O carbonato (ou nitrato) se decompõe em óxido de metal alcalino e este reage com TiO_2 , levando a variados tipos de Titanatos, dependendo, em especial, da temperatura e da proporção molar entre os reagentes. Assim, por exemplo, o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ podem ser obtidos calcinando-se a mistura de Na_2CO_3 e TiO_2 , em proporção estequiométrica de 1:3 e 1:6, respectivamente (MORGADO JR, 2007).

2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITÂNIA OU TITANATOS (TTNT)

De um ponto de vista histórico, a primeira menção à nanotecnologia foi relatada por J.C. Maxwell em 1867, quando pensou em um experimento com uma pequena entidade que poderia manipular moléculas individuais. O catalisador, para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia, foi a descoberta das partículas subatômicas. O trabalho de G.J. Stoney e J.J. Thompson conduziu à descoberta dos elétrons e ao desenvolvimento da física de partículas. Em 1920, Irving Langmuir introduziu o conceito de nanocamada. Já em 1950, a descoberta de microscópios eletrônicos permitiu a visualização e a manipulação de nanoestruturas (ASIYANBOLA; SOBOYEJO, 2008).

Após a síntese dos fulerenos e dos nanotubos de carbono, o mundo científico se voltou à busca de estruturas similares ao grafite, planares, as quais poderiam originar estruturas como os alotrópicos do carbono. Desencadeou-se uma corrida no meio científico em busca dessas estruturas, que apresentassem uma forma lamelar como a do grafite, para sintetizar materiais tubulares ou em forma de bola (fulerenos) (Figuras 9 e 10).

Hoyer (1996) relatou, pela primeira vez, uma estrutura tubular formada por deposição eletroquímica utilizando alumina nanoporosa em um molde polimérico.

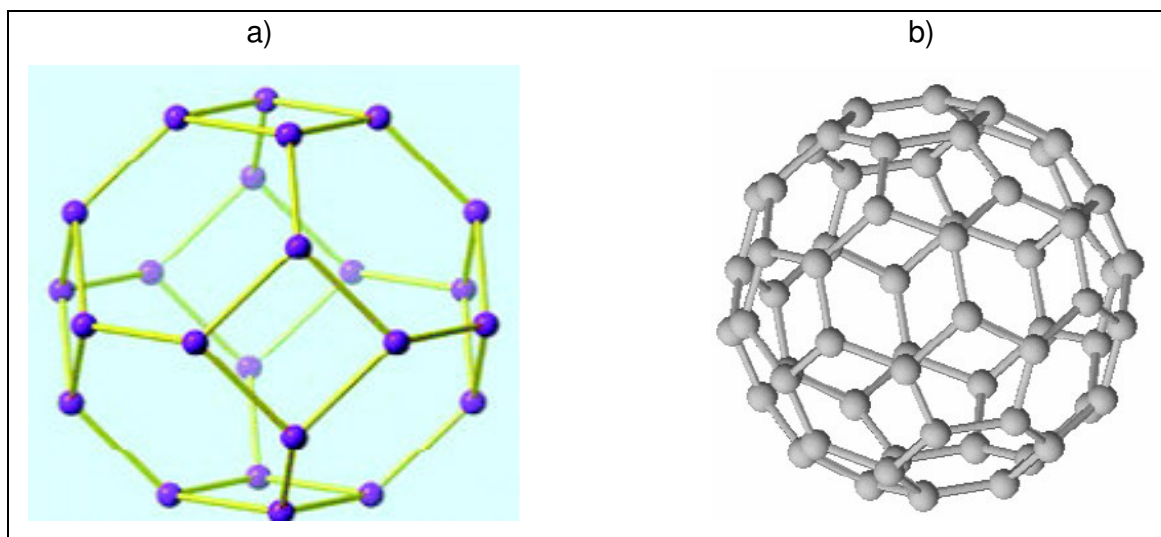


Figura 9 – a. Inorgânico Fulereo; b. Carbono Fulereo. (Fonte: SCIENCE & TECNOLOGY, 2007)

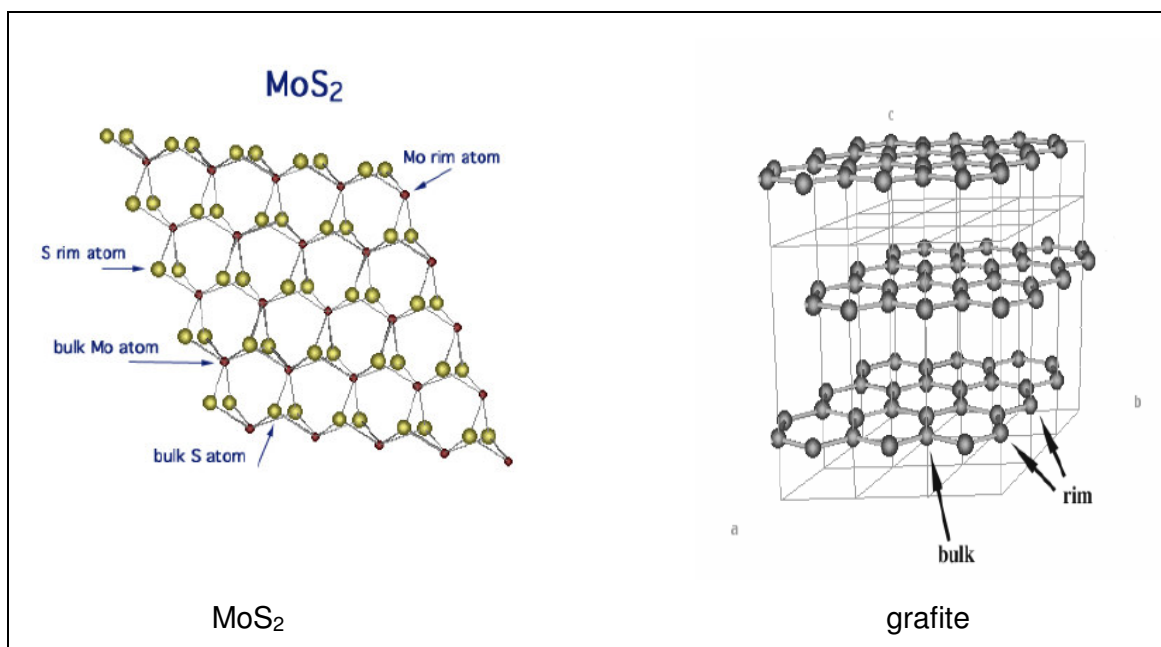


Figura 10 – Estruturas planares que formam tubos. (Fonte: DEEPAK; TENNE, 2008, p.375).

Kasuga e colaboradores (1998) utilizaram dois tipos de materiais: titânia sílica, $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$ (80:20), sintetizada pelo método sol-gel, calcinada a 600°C por duas horas, produzindo nanocristais de Anatase, aparentemente esféricos, com área de superfície elevada; num segundo passo, empregaram TiO_2 comercial, mistura de Anatase e Rutilo. Quando os dois materiais foram submetidos à temperatura de

110°C por 20 horas, em uma solução de NaOH 10 M, ocorreu a formação de nanotubos de TiO_2 . Os tubos apresentaram diâmetro aproximado de 8nm e comprimento médio de 100nm.

Kasuga e colaboradores (1999) realizaram uma segunda pesquisa, desta vez utilizando TiO_2 – Rutilo, que também foi submetido a 110°C por 20 horas, usando vários modos de lavagem. Os autores sugeriram que um produto amorfo era formado na reação, e os nanotubos só apareceriam após lavagem ácida. Baseados em imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio X (EDX), concluíram que a etapa de lavagem, após reação alcalina, constituía o ponto-chave nas sínteses dos nanotubos e, que, durante a reação alcalina, ocorria a quebra das ligações Ti-O-Ti. A partir dessa quebra, surgiam ligações do tipo Ti-OH e Ti-O-Na, e, após a lavagem ácida, ocorria a formação de partículas na forma Anatase planar, as quais se enrolariam para formar o tubo. A troca Na^+ por H^+ dava-se na lavagem ácida. Esse método hidrotermal também revelou ser um meio para síntese de outros materiais nanoestruturados unidimensionais, como nanofibras, nanofitas e nanofios.

Wang e colaboradores (2002) relataram a síntese de nanotubos de TiO_2 usando o método sol-gel. Por meio de SAED e HRTEM, observaram que, para a formação dos nanotubos, era necessário que o material *Bulk* tridimensional (3D) se transformasse em um produto lamelar bidimensional (2D), para se enrolar em nanotubo monidimensional (1D), dando forma a um tubo do tipo *scroll*, formado de camadas de TiO_2 . Do mesmo modo, afirmaram que a forma 2D é essencial na formação dos nanotubos de TiO_2 (Figura 11).

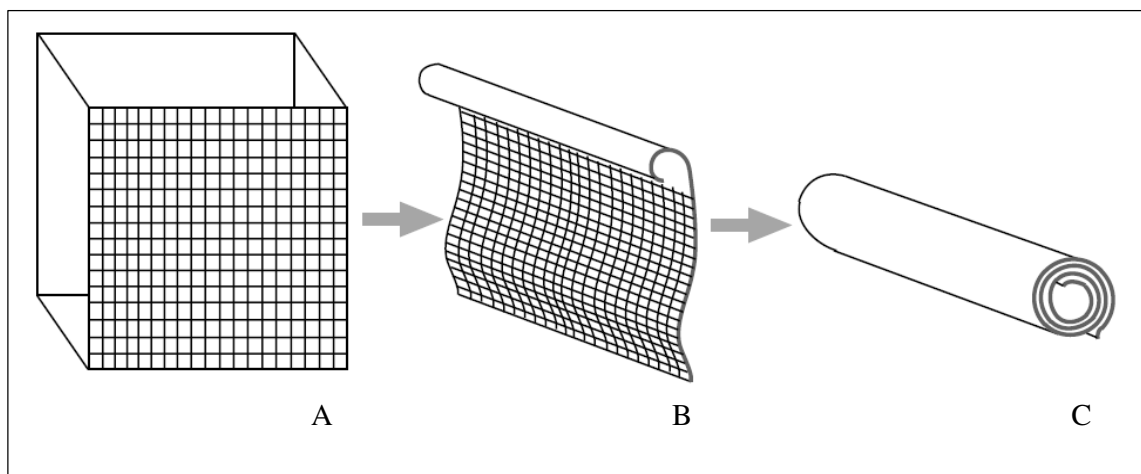


Figura 11 - Sistema formação do nanotubo. (Fonte: WANG et al., 2002, p.430)

A primeira síntese direta de nanotubos de titânio (TNT), sem o uso de moldes caros e de difícil aplicação, foi relatada por Kasuga e colaboradores (1998; 1999), usando um método simples de tratamento hidrotérmico de óxido de titânio, na forma cristalina, em meio aquoso alcalino, seguido de lavagem com água e ácido diluído. Esses estudiosos foram os primeiros a relatar a forma tubular pelo método hidrotermal alcalino (TNT), empregando como caracterização Difração de Raio X (DRX) e Difração de Elétrons (SAED), indicando que os TNT apresentavam padrão predominante de Anatase.

Zhang e colaboradores (2002) obtiveram, também, nanotubos de TiO_2 de partículas de Rutilo com tamanho de 7,2 nm, constatando a dependência morfológica dos nanotubos de TiO_2 , no tamanho da partícula, e a fase cristalina em que se encontravam.

Du e colaboradores (2001) produziram nanotubos pelo método hidrotermal, usando temperatura de 130°C . O estudo é similar ao relatado por Kasuga e colaboradores (1998; 1999), sem o processo de lavagem.

Chen e colaboradores (2002) concluíram que esses nanotubos eram de $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ baseados em DRX e HRTEM. Entretanto, Yao e colaboradores (2003) e Wang e colaboradores (2004) contradisseram as afirmações de Chen e colaboradores (2002). Esses últimos tentaram estabelecer que os tubos eram da estrutura Anatase, formando-se do enrolamento de uma única camada da nanofolha do Anatase. Zhang e colaboradores (2003), utilizando-se de MEV, coletando material da reação em intervalos de 24 horas, encontraram TiO_2 cristalino em um fase desordenada, recristalizando em placas com diversas camadas lamelares com estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. De certo modo, para os autores citados anteriormente, na formação do nanotubo TiO_2 , o ponto-chave do mecanismo é a formação da camada 2D para gerar o tubo.

Já Yang e colaboradores (2003b), em seus estudos, apontaram que o nanotubo, obtido da reação do TiO_2 policristalino com a solução concentrada de NaOH por 20 horas a 110°C , formou estruturas tubulares $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ que, após tratamento ácido, convertiam-se em $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, tendo estrutura cristalina ortorrômbica.

Zhang e colaboradores (2004) confirmaram, em suas pesquisas, que o nanotubo protônico $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ é derivado do nanotubo titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, por uma reação de troca iônica em uma solução de HCl com pH 1.

Além de serem nanotubos idênticos, o nanotubo protônico é termicamente instável, com estrutura ortorrômbica.

Para os autores Tsai e Teng (2006), após o tratamento de TiO_2 com NaOH, surgia uma fase desordenada, que acreditavam ser intermediária para a formação dos nanotubos. Após a lavagem com HCl, a fase desordenada era transformada em nanotubo, com substituição gradual do Na^+ por H^+ . Quando aumentada a acidez da lavagem ácida, os nanotubos tornavam-se defeituosos, por causa da formação da fase Anatase em alguns pontos do tubo, e esse se apresentava numa estrutura de bititanato ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Yuan e Su (2004) sintetizaram nanotubos de titanatos a partir de TiO_2 , na fase cristalina Anatase e Rutilo, utilizando várias concentrações de NaOH, em várias temperaturas e diferentes tempos de reações. Essas amostras, submetidas a análises de EDX, mostraram a existência dos elementos Na, Ti e O. Entretanto, quando o nanotubo era analisado individualmente, o Na não era detectado. Espectroscopia de infravermelho da amostra seca indicou ligações OH existentes, constantemente, nos nanotubos. Esses autores afirmaram, também, que a morfologia dos nanomateriais obtidos dependia dos seguintes processos: matéria-prima, natureza e concentração da solução alcalina, bem como temperatura da reação e tempo. Isso sugere que a síntese das nanoestruturas pode ser controlada. Os nanotubos de trititanato protônico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) foram sintetizados a uma temperatura entre 100 e 160°C e a uma concentração de NaOH entre 10-15 M.

Thorne e colaboradores (2005), em seus experimentos, utilizaram TiO_2 em síntese hidrotérmica à temperatura de 150°C por 72 horas. Obtiveram um rendimento de 80% de nanotubos titanatos. A caracterização por EDX e MEV demonstrou que os nanotubos individuais não apresentavam sódio após lavagem ácida. Esse estudo demonstrou que a forma obtida é de um trititanato protônico hidratado ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Yoshida e colaboradores (2005), empregando o método hidrotermal com pó de TiO_2 em solução aquosa alcalina de NaOH a 10 M, aquecida a 120°C por 6-72 horas, colocada em temperatura ambiente e passada por várias lavagens e tratamento com HCl, por 24 horas, encontraram sódio residual, mesmo após todo esse processo. Quando calcinados em temperaturas acima de 350°C, alguns nanotubos quebravam em partículas da fase Anatase, e outros permaneciam como nanotubos. Em temperaturas ainda mais altas, as partículas mudavam para a fase

Rutilo, e os nanotubos eram convertidos a nanobastões $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Figuras 12 e 13). Para os autores, o nanotubo apresentaria a estrutura de $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$. Esses estudiosos deixaram claro, em seu trabalho, a influência da temperatura nos nanotubos de Titanatos.

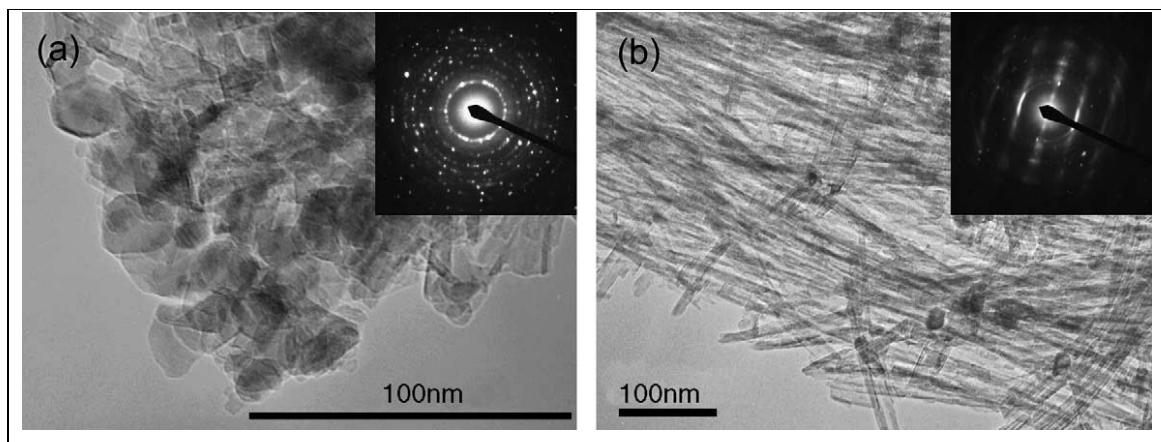


Figura 12 - TEM e SAED de imagens nanotubos de TiO_2 calcinado por 2H, a 400°C : (a) Partículas, (b) Nanotubos. (Fonte: YOSHIDA, 2005, p.414)

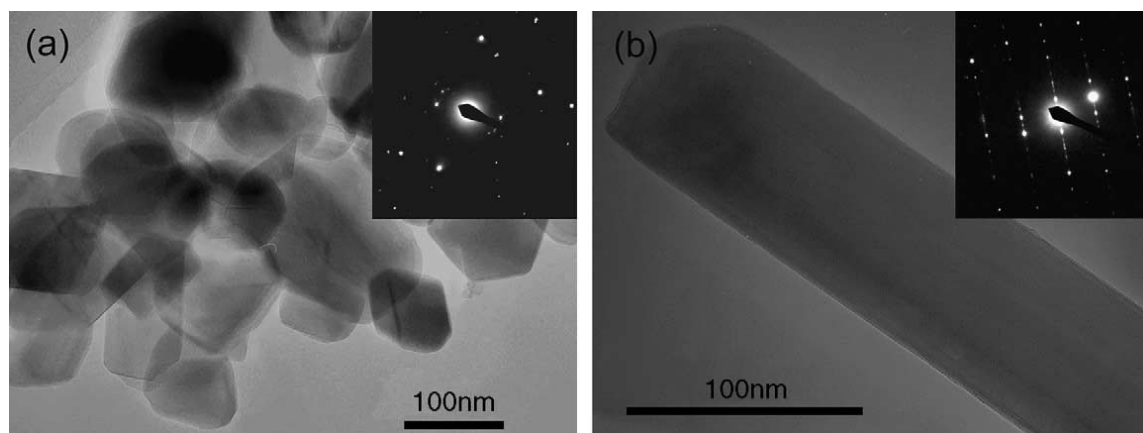


Figura 13 - TEM e SAED de imagens nanotubos de TiO_2 calcinado por 2H, a 800°C : (a) Partículas, (b) Nanobastões. (Fonte: YOSHIDA, 2005, p.415)

Ma e colaboradores (2003) discordaram de Kasuga e colaboradores (1998; 1999) quanto à presença da fase Anatase no TTNT. Em estudo baseado em DRX, Análise Termogravimétrica (TGA), HRTEM e EDS, propuseram a existência do nanotubo de titanato com estrutura de lepidocrocita ($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$). Esse Nanotubo, em imagem de HRTEM, apresentou uma estrutura em camadas enroladas, dando a

forma *scroll*, e os estudos de EDS demonstraram claramente que as folhas eram compostas de Ti e O, não sendo encontrado Na no tubo (Figura 14).

Nakahira e colaboradores (2004), usando três diferentes apresentações de TiO_2 (TiO_2 anatase, TiO_2 Degussa, 70% Anatase e 30% Rutilo e Rutilo TiO_2), empregando, como meio aquoso, NaOH 10M e KOH 10M, variando tempo e temperatura das reações, via rota hidrotermal, sintetizaram nanotubos de titanatos, nas três amostras de TiO_2 . Caracterizados por DRX, apresentaram uma estrutura de um tetratitanato protônico ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Esses autores afirmaram, igualmente, que a morfologia e a cristalinidade eram dependentes da condição de síntese, como temperatura, tempo de reação e lavagem do material.

Percebe-se que a maioria dos autores não concorda com a formação dos nanotubos no processo de lavagem.

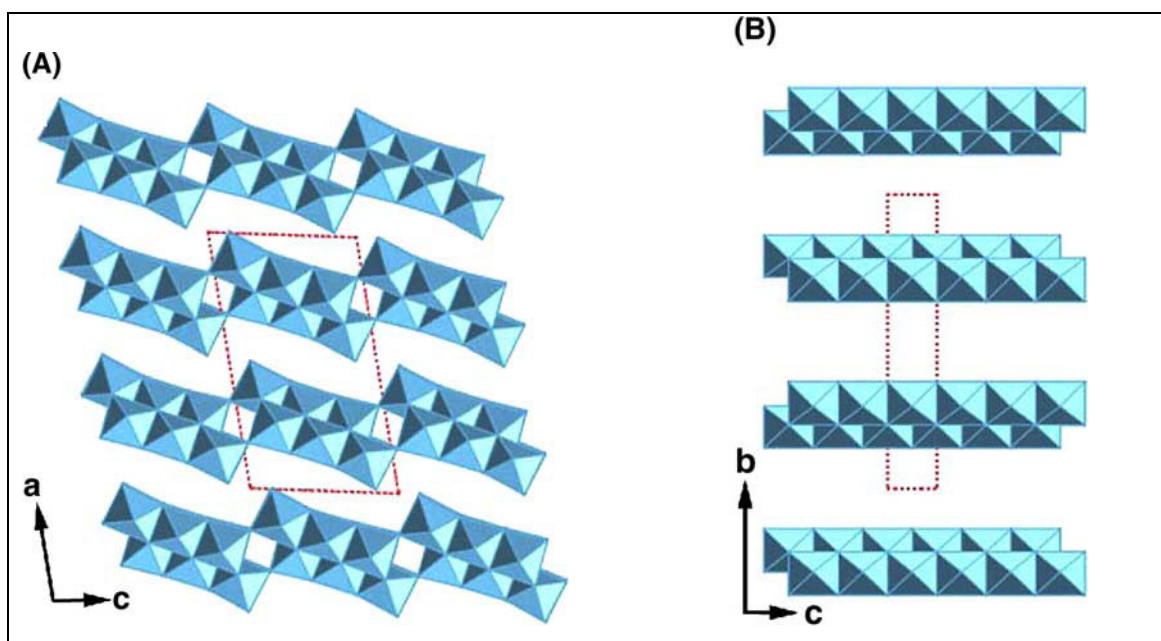


Figura 14 – (a) Modelo de estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. (b) Lepidocrocita $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4} \cdot x/4\text{O}_4$. (Fonte: Ma et al, 2003, p.578)

Ferreira e colaboradores (2006), utilizando o método hidrotermal, sugeriram, em suas pesquisas, uma nova composição química para nanotubos ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), um trititanato de sódio hidratado, em que x é dependente da lavagem, sendo que os nanotubos apresentariam uma fórmula geral ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Tais autores verificaram diferenças na decomposição térmica das

amostras. As amostras protonizadas, quando submetidas a 400°C, transformavam-se em Anatase, e as amostras lavadas com água eram estáveis até 500°C, após, transformavam-se em nanobastões.

Morgado Jr. e colaboradores (2006) concordaram com Ferreira e colaboradores (2006) quanto ao fato de os nanotubos serem um trititanato de fórmula estrutural $(\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

Recentemente Marinkovic e colaboradores (2008) sintetizaram nanotubos de $\text{BaTi}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ estáveis a uma temperatura de 300°C, continuando a existir até 600°C, junto com nanopartículas amorfas. A importância dos nanotubos de Titânia ou Titanatos tem levado a várias pesquisas com a finalidade de determinar sua estrutura, propriedades e aplicações.

Apesar da quantidade de estudos sobre os nanotubos de titanato, ainda não existe um consenso na comunidade científica sobre a estrutura do nanotubo formado no processo de síntese. Entretanto, já existe fundamentação teórica sobre alguns passos, os quais servem como base para novos estudos. O que falta, para clarear a formação dos nanotubos de TTNT, é um consenso dos pesquisadores sobre certos processos, como a respeito de reação hidrotérmica e sobre a lavagem dos tubos.

De tudo exposto até aqui, a maioria dos trabalhos concorda que as nanofolhas são intermediárias na formação dos nanotubos de titanatos; que o NaOH a 10M, como reagente alcalino, é o preferido pela maioria dos autores; e que o melhor rendimento dos TTNT ocorre entre 110°C a 180°C.

2.2.1 Outros métodos de síntese de TTNT

Os nanotubos de titanatos podem ser sintetizados por outras rotas, diferentes daquela seguida por Kasuga e colaboradores. A primeira síntese de nanotubo de TiO_2 (TTNT) foi relatada por Hoyer (1996), que utilizou polimerização de metilmetacrilato sobre poros de uma alumina anódica, formação de um molde polimérico, com deposição eletroquímica sobre este molde, seguida da dissolução do polímero com a formação dos nanotubos TTNT. Zwilling e colaboradores (1999) mostraram, igualmente com sucesso, a formação de nanotubos TiO_2 em uma superfície

anodizada de Ti. A partir desses trabalhos, houve um aumento de publicações voltadas para a síntese, por meio do método de anodização.

Chen e colaboradores (2007) relataram síntese de nanotubos TiO_2 usando o método de anodização. Os tubos eram formados pela oxidação anódica das folhas de Titânio, dentro de um eletrólito adequado. Usualmente, um eletrodo de platina (Pt) é usado como cátodo e HF ou solução contendo HF como eletrólito. Com esse método, foram obtidos Nanotubos com diâmetro interno maior 50nm. Nanotubos de diâmetro menor foram obtidos quando o eletrólito continha ácido acético puro e uma pequena quantidade NH_4F .

Zhang e colaboradores (2003), empregando o método sol-gel com *template* (molde), na preparação de nanotubos de TiO_2 e nanobastões, utilizaram o isopropóxido de titânio (Ti), o qual, dissolvido em álcool etílico, produziu uma primeira solução. Numa segunda fase, uma solução foi preparada, misturando álcool etílico com água e acetilcetona. Essa segunda solução foi misturada, lentamente, na primeira solução de Ti, formando TiO_2 sol, com diferentes proporções molares, em temperatura ambiente. A membrana anódica do molde de alumina foi colocada nesta solução, em tempos diferentes. A solução resultante foi colocada para secar em temperatura ambiente, por um dia. Tal solução anódica foi aquecida a 400°C , por 24 horas. Esse procedimento rendeu nanotubos de TiO_2 e nanobastões nos poros da alumina anódica.

Varghese e colaboradores (2003), usando o método de anodização, obtiveram nanotubos estáveis de TTNT, à temperatura aproximada de 580°C , com ambiente de oxigênio puro. Acima dessa temperatura, os nanotubos perdiam sua estrutura. A estabilidade dos tubos, a altas temperaturas, indicou que o material tem potencial para ser utilizado como sensor de gases. Tanto o processo sol-gel como o de anodização têm pouca aplicação na indústria, apesar de serem efetivos na síntese e no controle morfológico. Suas limitações se devem à alta complexidade de aplicação, ao custo alto, ao uso de materiais corrosivos e a reagentes caros.

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATOS PELO METODO HIDROTHERMAL

Para Kasuga e colaboradores (1998; 1999), a formação dos nanotubos de titanatos passava, primeiramente, pela quebra das ligações Ti-O-Ti, gerando espécies com ligações Ti-OH e Ti-O-Na, que, após, regeneravam-se em ligações Ti-O-Ti mais uma vez, só que numa formação lamelar. Yang e colaboradores (2003b) relataram que as hidroxilas do meio reacional alcalino atacavam as ligações Ti-O-Ti, quebrando a estrutura TiO_2 (Anatase), para posterior formação de estruturas planares, enrolamento e formação do tubo.

Zhang e colaboradores (2003) propuseram um mecanismo de formação pelo qual produziam uma fase desordenada, quando o TiO_2 reagia com NaOH. Essa fase recristalizava em camadas, com composição de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. A deficiência de H na superfície superior das camadas tornava-se responsável por uma assimetria que levava ao dobramento da camada, formando o TTNT. Chen e colaboradores (2003) indicaram que ocorre uma deslaminação do material de partida (TiO_2) cristalino, com posterior enrolamento e que o grau de enrolamento era dependente dos íons hidroxilas. Ma e colaboradores (2003) obtiveram nanotubos diferentes dos demais autores citados, do tipo lepidocrocita, sugerindo que os nanotubos produzidos apresentavam a fórmula estrutural $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}.x/4\text{O}_4$.

Lan e colaboradores (2005) e Wu e colaboradores (2006) concordaram, também, que havia uma dissolução do TiO_2 e posterior recristalinização, em espécies lamelares de titanatos, que evoluíam para nanotubos. As lamelas seriam compostas de NaTi_3O_7 .

Já Bavykin e colaboradores (2004), propuseram um mecanismo diferente para o enrolamento das nanofolhas. Esse enrolamento não seria somente de uma nanofolha, mas sim de uma pilha delas, as quais se curvavam por tensão mecânica provocada pelo desequilíbrio no tamanho das folhas, formando um tubo tipo *Scroll*. Para a maioria dos autores, o processo passa por uma fase de dissolução e recristalização em um formato lamelar, para após se enrolar e formar o tubo.

Ressalta-se, da mesma forma, o interesse nessas nanofolhas, as quais podem vir a se tornar uma nova classe de materiais.

2.4 APLICAÇÕES DOS NANOTUBOS DE TITANATOS

2.4.1 Fotocatálise

Os materiais nanoestruturados do dióxido de titânio (TiO_2) têm atraído a atenção de pesquisadores, em razão de suas inúmeras aplicações, como células voltaicas, sensores de gás e atividade fotocatalítica.

Nos últimos anos, materiais nanodimensionados de TiO_2 , como *Nanowires* (nanofios), *Nanotube* (nanotubos) e *Nanorods* (nanobastões), foram sendo sucessivamente sintetizados. Entre eles, as estruturas dos nanotubos de TiO_2 ou Titanatos, de grande interesse particular, em parte, devido à sua grande área de superfície, superior aos materiais *Bulk* (KIM et al., 2006).

Os nanotubos de titanatos herdaram o *bandgap* largo de seu precursor TiO_2 , absorvendo, na região do ultravioleta, faixa estreita do espectro solar total.

Yan e colaboradores (2007), empregando uma mistura de nanotubo de titanatos e TiO_2 Anatase nanopartícula, comprovaram o sinergismo fotocatalítico desses compostos frente à rodamina B, usando luz visível.

Su e colaboradores (2008), usando nanotubos de titanatos dopados com Boro, calcinando os nanotubos com diferentes temperaturas, 400°C, 550°C e 700°C, demonstraram que a amostra dopada e calcinada a 700°C teve efeito fotocatalítico maior do que as outras amostras. O efeito maior da amostra calcinada a 700°C foi atribuído ao seu índice mais elevado da fase Rutilo, confirmada pela DRX.

Já, Wen e colaboradores (2004) relataram, em sua pesquisa, baixa efetividade fotocatalítica de nanotubos e nanofibras de titanatos, frente ao corante alaranjado de metila. Qamar e colaboradores (2008), em estudo sistemático, tratando da atividade fotocatalítica de nanotubos de titanatos em função dos níveis de sódio e temperatura de calcinação, afirmaram que os nanotubos, quando aquecidos em diferentes temperaturas, apresentavam um incremento do efeito fotocatalítico após a mudança de fase. As amostras preparadas e lavadas apresentaram atividade fotocatalítica significativa.

Xu e colaboradores (2005) apresentaram um pensamento contrário aos demais pesquisadores, afirmando, em seu trabalho, o efeito fotocatalítico dos nanotubos de TiO_2 frente ao cetoaldeído. Contrariando algumas pesquisas, esses

autores relataram a baixa eficiência dos TTNT frente aos corantes rodamina B e procion, sugerindo uma eficiência maior do TiO_2 nanoestruturado.

Alguns autores têm buscado outras alternativas para melhorar o aspecto fotocatalítico dos nanotubos de titanatos. Paramasivam e colaboradores (2008), depositando na superfície dos nanotubos nanopartícula de prata (Ag) e ouro (Au), melhoraram a atividade fotocatalítica dos nanotubos de titanatos frente ao corante laranja ácido 7.

Zhang e colaboradores (2004) demonstraram que é possível uma alta deposição de partículas de Au na estrutura dos nanotubos de TiO_2 e ZrO_2 (Figura 15). Tal fato evidenciou a direção que a pesquisa deveria seguir.

Os nanotubos de titanatos apresentam baixa eficiência fotocatalítica, segundo vários autores. O uso de nanotubos de titanatos dopados com metais, nobres ou de transição, deve ser melhor investigado.

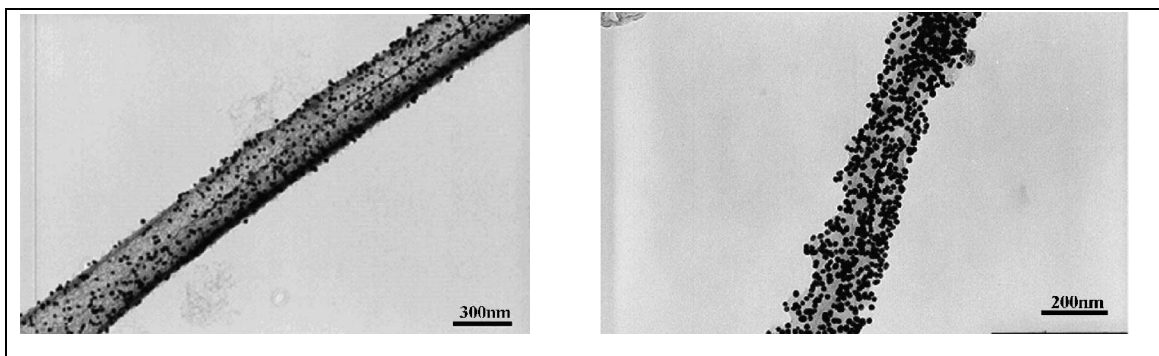


Figura 15 – (a) Imagem MET de nanotubo Au- TiO_2 (b) Imagem MET de nanotubo Au- ZrO_2 (Fonte: ZHANG, 2004, p. 5).

2.4.2 Células solares

Atualmente, as também conhecidas células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) possuem uma camada transparente condutora de eletricidade, que é aplicada sobre uma camada de vidro. Outra película feita de platina funciona como catalisador para otimizar as reações químicas envolvidas com produção de eletricidade. São células de valor elevado. Os semicondutores inorgânicos, como

TTNT, são uma promessa como dispositivos fotovoltaicos, por apresentarem uma área de superfície grande e baixo custo de produção.

Os nanotubos titanatos têm sido estudados para serem os substitutos das titânias nanoestruturadas, como semicondutores. Os detalhes da arquitetura dos TTNT, como: área de superfície interna grande, deposição vertical (anodização), controle do tamanho dos poros, espessura de parede e comprimentos controláveis, bem como transparência, quando fabricados em filmes finos, dão um futuro promissor para esses materiais em células solares.

Recentemente, Doohun e colaboradores (2008) relataram a substituição das nanopartículas de TiO_2 por um tipo especial de nanotubo, o qual foi denominado por eles de *bamboo-type TiO_2 nanotube*, em células do tipo DSSC. Esses estudiosos observaram maior eficácia da conversão nas células de DSSCNT (células solares com nanotubos sensibilizadas por corantes) que nas células DSSCNP (células solares com nanopartículas sensibilizadas por corantes). Há muito a ser feito, mas o futuro apresenta-se promissor para TTNT.

Para Macak e colaboradores (2007), a aplicação em células solares apresenta-se como uma das mais promissoras para os nanotubos de titanatos. Conforme os autores, a possibilidade de trabalhar as camadas dos nanotubos, diminuindo os locais de recombinação, pode melhorar a conversão da energia solar dessas células.

Mor e colaboradores (2006), em pesquisas sobre células solares, observaram que a disposição relativamente curta dos nanotubos ordenados diminuía a fotoabsorção em relação às nanopartículas de TiO_2 usadas como padrão nas DSSC, que é de $10\mu\text{m}$. Os autores sugeriram um tamanho maior na disposição dos nanotubos, $26\mu\text{m}$, pois o corante sensibilizante também se apresentou como um fator limitante para o bom funcionamento das células solares.

2.4.3 Baterias de lítio

A busca por baterias duradouras, com alta capacidade de carga/descarga, com longo tempo de vida útil, esbarrou no problema de como aumentar a capacidade de difusão dos íons lítio no eletrodo sólido. As nanoestruturas deram esperança para o surgimento de novos materiais, com propriedades diferentes

daquelas dos seus precursores. Os nanotubos de titanatos têm sido estudados bastante.

Recentemente, Fang e colaboradores (2008) pesquisaram o nanotubo de Ag/TiO₂, obtido com sucesso pelo método de anodização de uma película pura de titânio, pela reação de decomposição térmica. A análise das propriedades eletrônicas do nanotubo de Ag/TiO₂ indicou a possibilidade de seu uso como material negativo para amostra de bateria do íon-lítio. A adição de Ag ao nanotubo TiO₂ (TTNT) pode significativamente melhorar a condutibilidade eletrônica, o aspecto carregar-d Descarregar e a estabilidade de ciclagem do TTNT. O bom desempenho eletroquímico do composto do nanotubo de Ag/TiO₂ faz com que esse material seja promissor como ânodo para baterias do íon-lítio.

2.4.4 Material biocompatível

As doenças das artérias coronárias são a principal causa de morte nos Estados Unidos. Os casos severos dessas doenças são tratados com próteses vasculares, como os *stends* e enxertos vasculares. As complicações surgem devido à proliferação das células da musculatura do vaso, causando estenose e formação de trombos. A aspereza das superfícies dos materiais utilizados também provoca proliferação das células endoteliais. Os nanotubos produzidos, orientados anodicamente, provocam uma melhora na formação de osteoblastos, exibem baixa imunogenecidade, baixa ativação dos monócitos e secreção de citocinas. Os nanotubos, se usados nos *stends*, provocariam melhora na epiteliação (EC) e diminuição da proliferação das células da musculatura lisa do vaso. Os nanotubos de titanatos serão, provavelmente, integrantes dos novos materiais vasculares (PENG et al., 2009).

Ketul e colaboradores (2007) utilizaram o método de anodização para a síntese de TTNT, de forma controlada, para estudos com células ósseas. Esses autores comprovaram a boa adesão das células e a proliferação sobre a superfície dos TTNT, sugerindo boa biocompatibilidade desses materiais.

Somnath e colaboradores (2007), trabalhando com processos de coagulação do sangue com TTNT, encontraram uma taxa de coagulação maior, quando foram utilizadas ataduras impregnadas com os nanotubos, ou mesmo, quando esses foram

usados diretamente no sangue. Houve, do mesmo modo, um aumento considerável da força do coágulo.

2.4.5 Efeito bactericida das titânias, TTNT e prata

Estima-se que águas contaminadas afetam a saúde de mais de 1,2 bilhões de pessoas no mundo inteiro, contribuindo para a morte de 15 milhões de crianças por ano. Considera-se que 1,3 bilhões de pessoas não têm acesso à água potável. Os microorganismos patogênicos humanos que causam doenças, através da água disponível para beber, adaptam-se facilmente em organismo humano, devido à umidade e à temperatura (36-37°C). Quando eliminados no meio ambiente, são muito sensíveis às condições adversas fora do corpo humano. As bactérias Gram-positivas e Gram-negativas são exemplos desses microorganismos que só causam doenças quando encontram um meio favorável para o seu desenvolvimento.

A desinfecção constitui-se na etapa do tratamento cuja a função consiste na inativação dos microrganismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos e/ou químicos. Os desinfetantes químicos mais comumente utilizados nos processos de desinfecção são, o ozônio (O_3), dióxido de cloro (Cl_2), permanganato de potássio ($KMnO_2$), a mistura ozônio / peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), o íon ferrato (FeO_4^{2-}) o ácido peracético (CH_3COOOH) e outros agentes como sais de prata, sais de cobre e detergentes. Todos agentes químicos utilizados para desinfecção têm a função precípua de controlar doenças e inativar organismos patogênicos. Os desinfetantes químicos tem permitido melhora da qualidade de vida e diminuição da mortalidade infantil por doenças entéricas (DANIEL et al 2001). A ação dos desinfetantes sobre os microrganismos pode se dar sob três mecanismos diversos: a) destruição ou danificação da organização estrutural da célula, b) interferência no nível energético do metabolismo, c) interferência na biosíntese e crescimento devido à combinação de vários mecanismo, como a síntese de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas ou células estruturais. Os métodos físicos para desinfecção começaram a ser desenvolvidos como modo alternativo à cloração e outros métodos químicos geradores de resíduos tóxicos e cancerígenos. Ao contrario de outros desinfetantes, que tem ação química, a radiação ultravioleta atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos

nucléicos dos microrganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e bactérias. Conseqüentemente, a temperatura e a radiação UV podem ser usadas para a inativação desses organismos presentes na água. A desinfecção da água pela luz solar envolve um tratamento simples e de custo baixo (DANIEL et al 2001).

Segundo Brook e colaboradores (2007), a atividade antimicrobiana da prata é conhecida desde a antiguidade, tendo sido mencionada, pela primeira vez, por Hipócrates para o tratamento de úlceras. Desde então, tem sido largamente utilizada como agente antibacteriano, principalmente em tecidos, na cobertura de superfícies (cateteres), bem como incorporado a vidros (vidros bioativos).

Os íons prata (Ag^+) interagem fortemente com doadores de elétrons e sua atividade antimicrobiana envolve interações com grupos sulfidrilas das proteínas e, também, com outros componentes celulares, tais como ácidos nucléicos.

Um estudo detalhado sobre o efeito bactericida da fotocatalise heterogênea com TiO_2 foi realizado por Huang e colaboradores (2000). De acordo com esses pesquisadores, a seqüência de eventos que resulta na inativação bacteriana envolve os danos oxidativos na parede celular e os danos na membrana citoplasmática subjacente, o que aumenta, de modo progressivo, a permeabilidade celular, permitindo a saída do conteúdo intracelular, resultando na morte da célula. Além disso, pode ocorrer o ataque direto das partículas livres de TiO_2 aos componentes intracelulares das células com membrana danificada, acelerando a morte da célula.

Debajan e colaboradores (2007) relataram que nanopartículas de prata e de TiO_2 (Ag-TiO_2) foram mais efetivas frente à bactéria *Escherichia coli* que diante de nanopartículas de prata e nanotubos de titanatos (Ag-TTNT). Isso se deve, provavelmente, ao método de síntese dos TTNT utilizado e à baixa quantidade de TTNT na solução coloidal. Os halos de inibição foram maiores nos discos de antibióticos (5 a 10 mm), enquanto nas nanopartículas (Ag-TiO_2) o halo ficou em (1 a 3 mm). O halo maior no antibiótico se deve à maior difusão desses no meio de cultura. Todas as amostras que continham a prata tiveram um determinado efeito bactericida.

As propriedades antimicrobianas dos compostos de prata e íons prata têm sido historicamente reconhecidas e aplicadas para desinfetar aparelhos médicos, eletrodomésticos e no tratamento da água. Entretanto, a sua toxicidade é parcialmente conhecida. Os íons de prata interagem com os grupos tiolatos das

proteínas, inativando enzimas respiratórias e, principalmente, impedindo a geração de espécies de oxigênios reativos (ROS). Igualmente, impedem a replicação do DNA e afetam a estrutura e a permeabilidade das células. Os íons prata são fotoativos na presença da luz UV (QILI, 2008).

Segundo Yeung e colaboradores (2009), o efeito bactericida das nanopartículas de TiO_2 frente à *B. subtilis* acontece em função das espécies reativas geradas durante a excitação da luz UV. Esses radicais livres, gerados durante fotocatalise, provocam dano na membrana celular em função da peroxidação lipídica, resultando na mudança da permeabilidade e da fluidez da célula, diminuindo, desta forma, a absorção de nutrientes e tornando a célula mais vulnerável ao estresse osmótico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas no Laboratório de Química do Estado Sólido da Universidade Estadual de Campinas (LQES/UNICAMP), pelo professor Dr. Odair P. Ferreira.

3.1.1 Preparação dos nanotubos de titanato de sódio – NTTi

Foram colocados 2,0668g de TiO_2 anatásio em 60 mL de solução aquosa de NaOH 10 mol L^{-1} , sob agitação por 30 minutos. A suspensão foi levada para uma autoclave com capacidade máxima de 90 mL. A mistura reacional foi submetida à temperatura de 150°C , por 7 dias. O sólido obtido foi centrifugado e lavado com água destilada até tornar o pH do sobrenadante entre os valores 11-12. O material foi seco em estufa, na temperatura de 80°C .

3.1.2 Preparação dos nanotubos de titanato de hidrogênio – NTTiH

Foram utilizados 400 mg de nanotubos de titanato de sódio, suspensos em 200 mL de solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por 24 horas. O sólido foi isolado por centrifugação e lavado com água destilada. A secagem foi feita em estufa, na temperatura de 80°C .

3.1.3 Preparação dos nanotubos de titanato de sódio NTTi com prata metálica – NTTi-Ag

Os nanotubos de titanato contendo nanopartículas de prata foram preparados em duas etapas consecutivas:

- i) Na primeira etapa, 200 mg de nanotubos de titanatos de sódio (NTTi) foram suspensos em 100 mL de solução aquosa de AgNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por uma hora em temperatura ambiente. O sólido resultante foi isolado por centrifugação.
- ii) Na segunda etapa, os nanotubos obtidos na etapa anterior, ainda úmidos, foram redispersos em água e mantidos em ultra-som por dez minutos. Em seguida, foi adicionada à suspensão uma solução aquosa de NaBH_4 e foi mantida a suspensão por mais vinte minutos, no ultra-som. O sólido resultante foi isolado por centrifugação, lavado com água destilada e seco em linha de vácuo.

3.1.4 Preparação dos nanotubos de titanato de hidrogênio NTTiH com prata metálica- NTTiH-Ag

Nesta preparação, utilizaram-se nanotubos contendo ambiente interparedes rico em hidrogênio, para a preparação dos nanotubos com prata. Essa preparação, do mesmo modo, foi realizada em duas etapas:

- i) Na primeira, 200 mg de NTTiH foram suspensos em 100 mL de solução aquosa de AgNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A suspensão foi mantida sob agitação por uma hora, em temperatura ambiente. Para separar o sólido, a suspensão foi centrifugada.
- ii) Na segunda etapa, uma nova suspensão foi preparada, adicionado água à amostra obtida na etapa anterior, ainda úmida, e deixando a mistura por dez minutos no ultra-som. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de NaBH_4 à suspensão de nanotubos e manteve-se a suspensão por mais vinte minutos no ultra-som. O sólido foi isolado por centrifugação, lavado com água destilada e seco em linha de vácuo.

3.1.5 Preparação dos nanotubos de titanato com íon Ag^+ na região interparedes – Ag-NTTi

Para a preparação desta amostra, 100 mg de NTTiH foram suspensos em 100 mL de solução aquosa de AgNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. A solução resultante foi mantida

sob agitação por 24 horas, em temperatura ambiente. O sólido foi isolado por centrifugação e lavado com água destilada. Realizou-se a secagem sob vácuo.

3.2 DESENVOLVIMENTO DA CÂMARA DE UV

Foi confeccionada uma câmara de irradiação com Luz UV, com dimensões 50cm/50cm/50cm em MDF, revestida com espelhos em todas as faces. Na parte superior da câmara, foram dispostas três lâmpadas (Sylvania, Modelo Luz Negra F15W12), com comprimento de onda $\lambda=365\text{nm}$, com um total de 45 Watts, acionadas por reator automático (Intral-Mod: POUP-2X16-220V), conforme mostram as Figuras 16 a 18.

A intensidade de irradiância foi aferida por um Espectrorradiômetro RPS 900-R, realizada pela Empresa EXATA, de acordo com o que mostra o relatório de ensaio nº 0100/09, emitido em 28 /01/2009, apresentado no ANEXO A.



Figura 16 – Câmara de UV montada no laboratório do Centro Universitario Franciscano, (UNIFRA) , vista frontal.

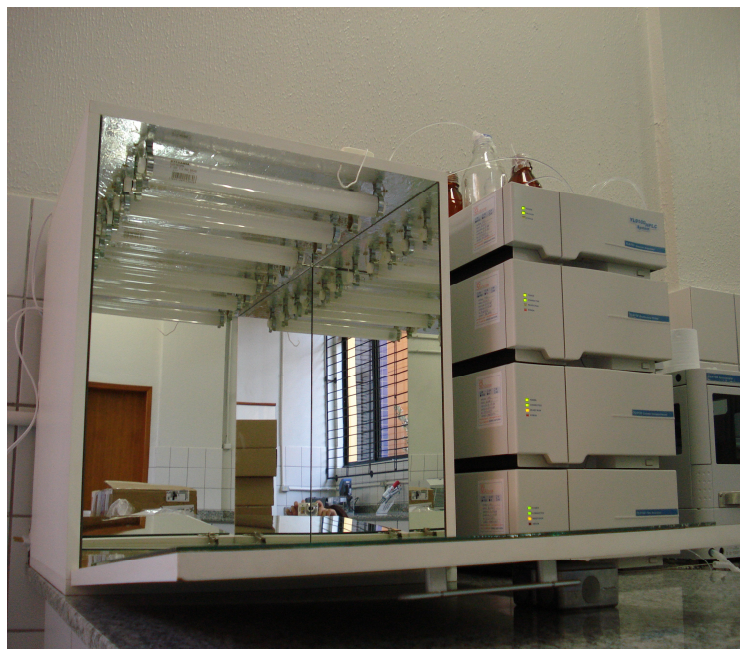


Figura 17 – Face espelhada interna da Câmara de UV montada no laboratório do Centro Univesitário Franciscano (UNIFRA) .



Figura 18 – Disposição das lâmpadas na Câmara de UV montada no laboratório do Centro Universitário Franciscano (UNIFRA).

3.3 PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DOS INÓCULOS

As bactérias testadas, *Escherichia coli* (ATCC 12228) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), foram semeadas em tubos de ensaio inclinados, contendo ágar Mueller-Hinton, e incubadas a 37°C. Após 18 horas, foram semeadas em meio líquido BHI e padronizadas pela escala de MacFarland, para obter um inóculo com concentração de 10^4 - 10^6 UFC/ml.

3.4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DIFUSÃO EM CAVIDADE

A determinação da atividade antimicrobiana foi realizada pelo método da difusão em ágar Mueller-Hinton, frente à *Escherichia coli* e à *S. aureus*.

Ao meio de cultura, liquefeito a 45°C, foi acrescida a suspensão bacteriana na concentração 0,1%. Em seguida, foram adicionados 10ml do meio de cultura inoculado com a bactéria. Após a solidificação do meio, foram confeccionadas cavidades com 5 mm de diâmetro, onde foram adicionados 50 µl das amostras testadas na concentração de 50 µg/ml.

As placas foram submetidas à exposição de lâmpada de luz UV 365nm, na câmara de UV, com intensidade de irradiância de $12,39 \text{ W/m}^2$, nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. A distância entre as placas das lâmpadas de UV foi de 20 cm. A intensidade foi aferida por um Espectrorradiômetro RPS 900-R.

Após a exposição, as placas foram incubadas na temperatura de 37°C, por 24 horas, e os halos de inibição foram medidos em milímetros. Os testes foram realizados em duplicata.

3.5 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DIFUSÃO EM DISCO

A atividade antimicrobiana das amostras NTTI,NTTiH e NTTIOx foi avaliada conforme descrito por DEBANJAN e colaboradores (2007).

Ao meio de cultura, liquefeito a 45°C, foi adicionado um volume de 10 ml de ágar Mueller-Hinton em placas estéreis. Após a solidificação do meio, discos de papel de filtro de 5mm de diâmetro (Whatman nº.1), contendo as amostras de

nanotubos de titanatos com prata e sem prata, colocados assepticamente sobre a superfície do meio semeado com as bactérias indicadoras. As placas foram incubadas na temperatura de 37°C por 18 horas, e os halos de inibição foram medidos em milímetros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO – NTTi e NTTiH

Os nanotubos de titanatos de sódio (NTTi) foram submetidos à troca iônica por H^+ (NTTiH), observando-se, no espectro FTIR, apenas a banda forte em 470 cm^{-1} . A banda em 897 cm^{-1} aparece apenas como um ombro (Figura 19).

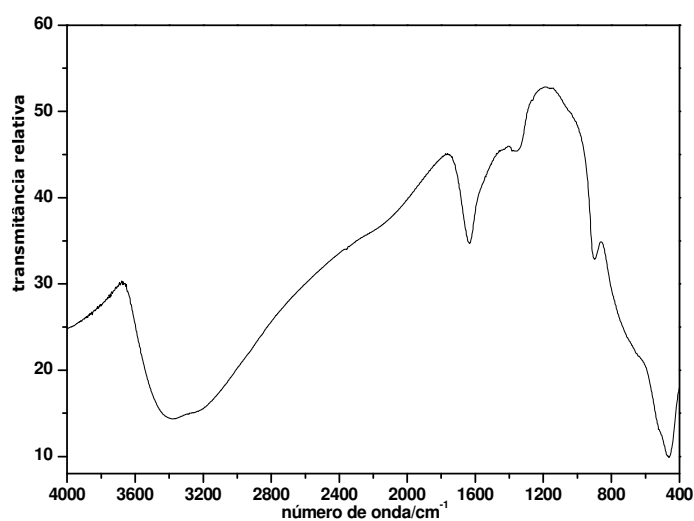


Figura 19 – Espectro FTIR dos nanotubos NTTi

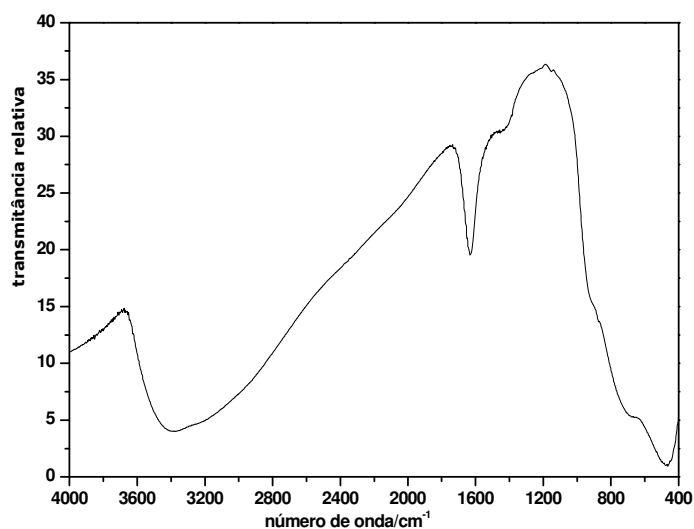


Figura 20 – Espectro FTIR dos nanotubos NTTiH

Os difratogramas de raios X de ambas as amostras (Figuras 20 e 21) apresentaram padrões de difração que podem ser indexados à estrutura do tipo titanato: $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, x variando de 0 a 2.

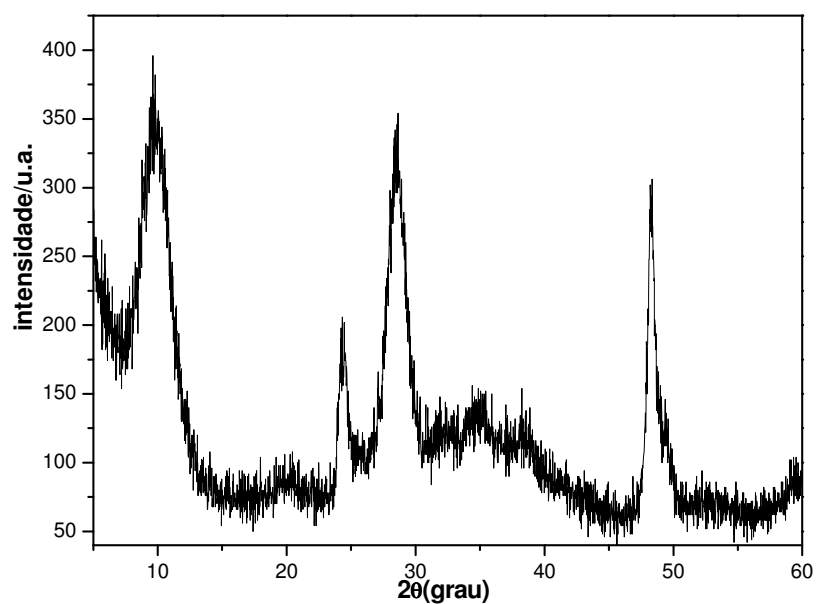


Figura 21 – Difratogramas de raios X dos nanotubos NTTi.

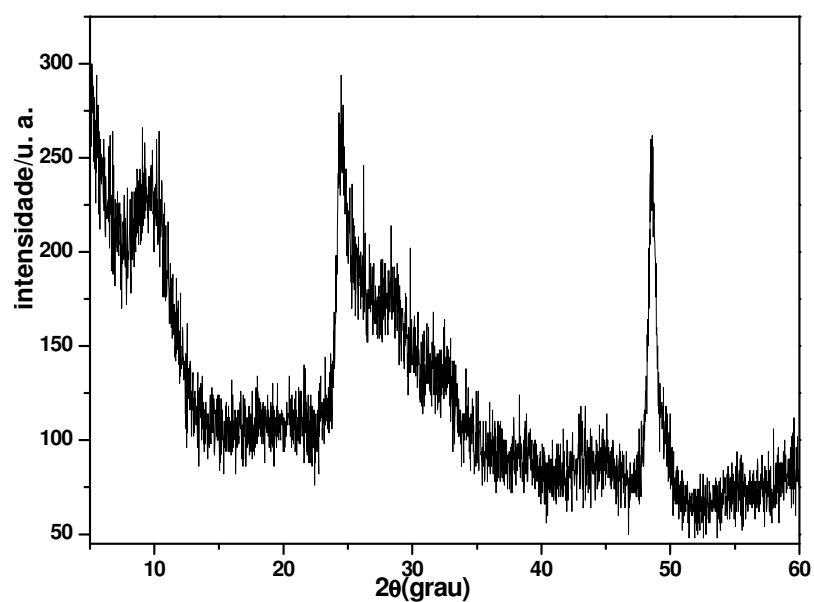


Figura 22 – Difratogramas de raios X dos nanotubos NTTiH.

A imagem SEM (Figura 23) dos nanotubos lavados até pH 11-12 evidencia a presença de partículas com formas cilíndricas, indicando, portanto, a presença dos nanotubos.

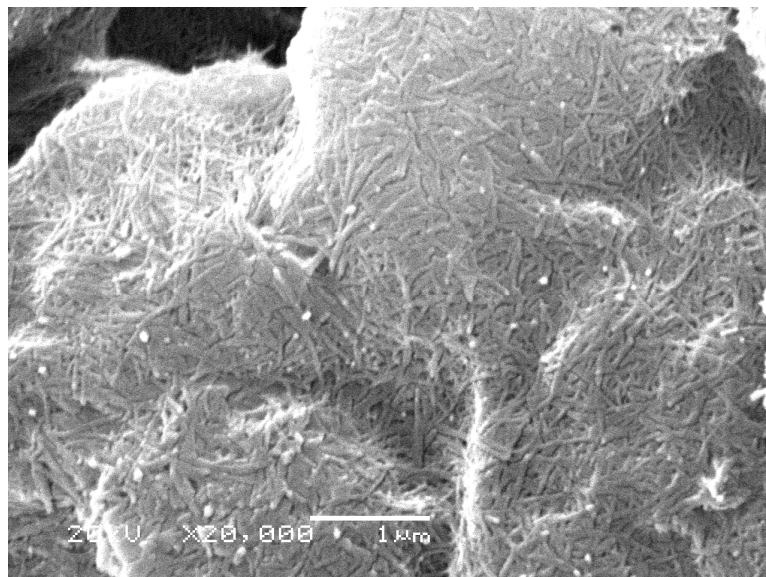


Figura 23 – Imagem SEM (microscopia eletrônica de varredura) dos nanotubos de NTTi.

Os espectros EDS confirmam a presença de Na^+ para os nanotubos lavados até pH 11-12 (Figura 24), e a ausência de Na^+ nos nanotubos trocados por H^+ (Figura 25), indicando que a troca iônica foi completa.

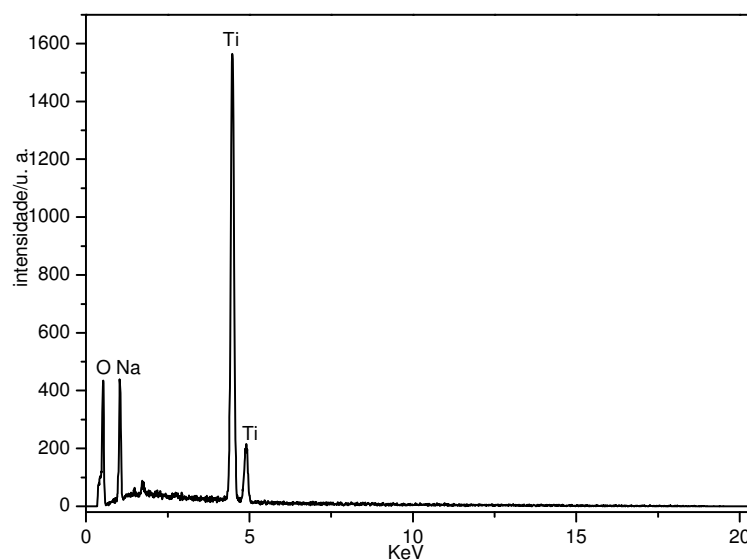


Figura 24 – Espectro EDS obtido para os nanotubos NTTi.

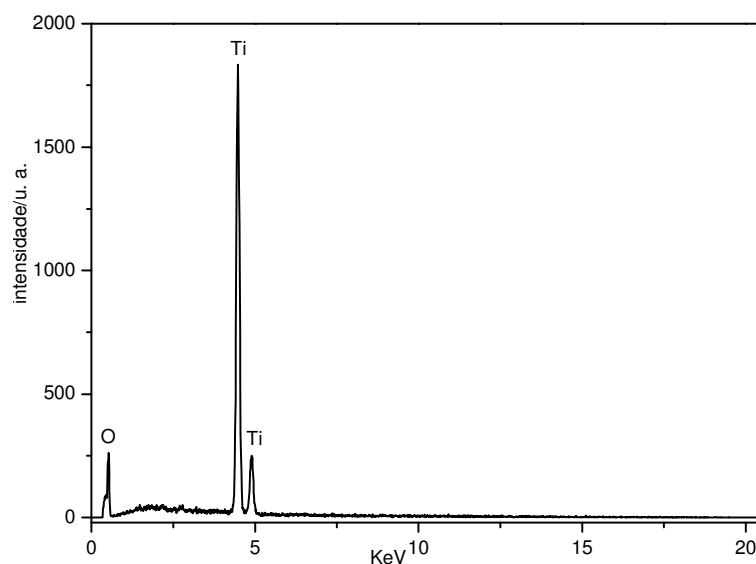


Figura 25 – Espectro EDS, obtido para os nanotubos de NTTiH.

Tabela 1 – Porcentagem e razão atômica de Na e Ti na amostra NTTi obtida por EDS

Amostra	% atômica Na	% atômica Ti	Na/Ti
Nanotubos de titanato de sódio	17,41	27,07	0,64
	15,57	29,08	0,53
	13,92	27,28	0,51
	16,09	29,26	0,55
	15,73	31,35	0,50
	16,35	28,08	0,58
Média	15,84	28,68	0,55

Os dados de EDS, DRX, FTIR e SEM indicam que a amostra NTTi possui nanotubos de titanato de sódio com composição aproximada de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e a amostra NTTiH possui nanotubos de titanato de hidrogênio com composição aproximada de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO – NTTI-AG e NTTIH-AG

Quando foram utilizados nanotubos com ambiente interparedes rico em Na^+ , para a troca iônica com Ag^+ , depois de uma hora de reação, o sólido tornou-se amarelo. Após a adição de borohidreto, a amostra tornou-se preta. Por outro lado, no caso do nanotubo de titanato com H^+ na região interparedes, depois de uma hora de reação de troca iônica com Ag^+ , o sólido ainda continuou branco. Após a adição do NaBH_4 , a amostra tornou-se marrom. Por fim, o nanotubo de titanato rico em H^+ , que foi submetido à troca iônica por Ag^+ , após 24 horas de reação, permaneceu branco.

Em todas as amostras que foram trocadas por Ag, observou-se a presença de picos característicos da fase titanato. Nas amostras em que se adicionou NaBH_4 (NTTi_Ag e NTTiH_Ag), foram notados picos característicos da prata metálica 38 e $44,5^\circ$, em 2θ (Figura 26).

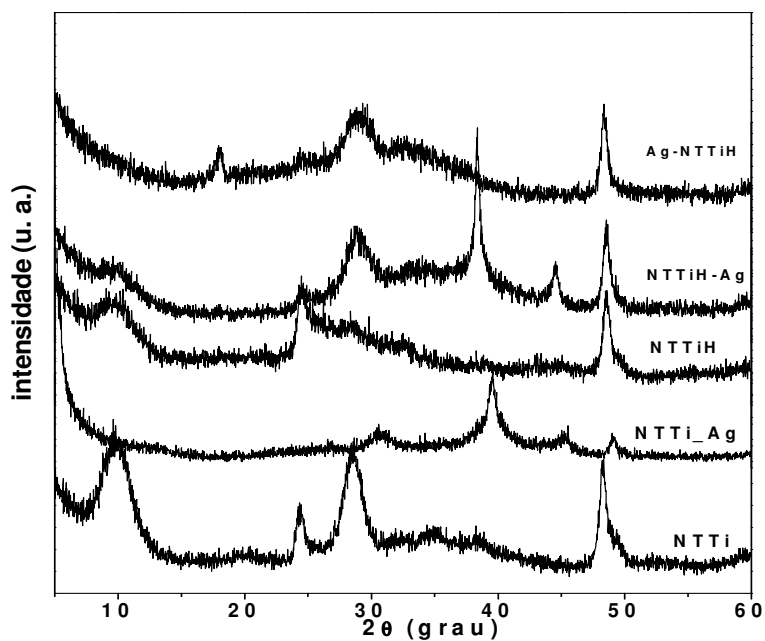


Figura 26 – DRX dos nanotubos de titanato de sódio, de próton e os nanotubos que foram trocados com Ag.

As imagens SEM das amostras são apresentadas na Figura 27. Por intermédio dessas imagens, observa-se, mesmo após a troca e redução dos íons Ag^+ , a presença de nanotubos nos aglomerados. Contudo, a morfologia desses foi modificada.

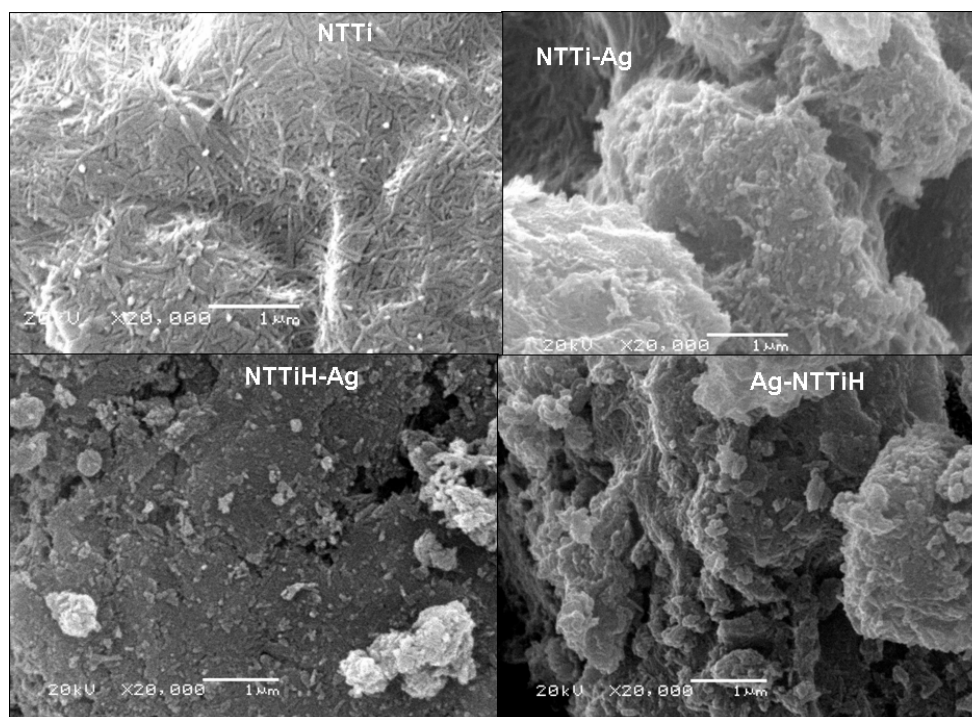


Figura 27 – Imagem SEM (microscopia eletrônica de varredura) dos nanotubos de titanato com Na e os nanotubos que foram trocados com Ag.

As análises feitas por EDS confirmam a presença de Ag nos nanotubos, após a reação de troca, tanto nos nanotubos ricos em Na quanto nos nanotubos ricos em H.

Tabela 2 – Porcentagem e razão atômica de Ag e Ti nos nanotubos obtida por EDS.

Amostra	% atômica Ag	% atômica Ti	Ag/Ti
NTTi_Ag	10,56	18,57	0,57
NTTiH_Ag	3,83	21,76	0,18
Ag-NTTiH	4,47	22,04	0,20

4.3 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DE DIFUSÃO EM CAVIDADE

Os resultados basearam-se na medida do tamanho do halo de inibição de cada amostra, tendo como comparativo um disco do antibiótico ampicilina. Vários trabalhos, na literatura pesquisada, seguem esse padrão como amostra de resultados confiáveis para técnica de avaliação. Os dados coletados de cada amostra foram tabulados e representados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6.

Tabela 3 – Atividade antimicrobiana da amostra – NTTi-Ag frente aos microorganismos *S. aureus* e *E. coli*

AMOSTRA 1 - NTTi-Ag					
Tempo de Ativação	T0	T30	T60	T90	T120
<i>S.aureus</i> (halo em mm)	11	11	11	9	8
<i>E.coli</i> (halo em mm)	11	10	10	10	8
Amoxicilina - 10µg - <i>E.coli</i>	11	13	15	15	15
Amoxicilina - 10µg - <i>S.aureus</i>	14	14	14	18	18

Os dados da Tabela 3 evidenciam o efeito maior do antibiótico amoxicilina para a bactéria *S. aureus* nos tempos de 90 e 120 minutos. Isso já era esperado, pela maior sensibilidade dos microorganismos Gram-positivos ao antibiótico. Os microorganismos Gram-negativos são mais resistentes. Em relação à amostra NTTi-Ag, o *S. aureus* foi mais sensível que a bactéria Gram-negativa *E. coli*.

A Tabela 4 demonstra uma maior eficácia da amostra NTTiH-Ag em relação à amostra dos nanotubos NTTi-Ag, principalmente para a bactéria *S. aureus*.

As amostras de nanotubos de titanatos, com e sem prata, utilizadas neste trabalho, apresentam composição aproximada de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para a amostra NTTi. Já para a amostra NTTiH, a composição aproximada é de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de acordo com os dados obtidos de EDS, DRX, FTIR e SEM.

Tabela 4 – Atividade antimicrobiana da amostra NTTiH-Ag frente aos microorganismos *S. aureus* e *E. coli*.

AMOSTRA 2 - NTTiH-Ag					
Tempo de Ativação (min)	T0	T30	T60	T90	T120
<i>S.aureus</i> (halo em mm)	12	9	11	14	10
<i>E.coli</i> (halo em mm)	10	9	9	10	9
Amoxicilina -10µg – <i>E.coli</i>	11	11	14	14	14
Amoxicilina - 10µg - <i>S.aureus</i>	11	13	11	15	12

Na Tabela 5, nota-se que a amostra testada com nanotubo Ag-NTTiH, no tempo de 90 minutos, apresentou maior sinergismo entre a amostra e o tempo de exposição de luz UV, sendo que a bactéria *S. aureus* foi mais sensível.

Tabela 5 – Atividade antimicrobiana da amostra Ag-NTTiH frente aos microorganismos *S. aureus* e *E. coli*.

AMOSTRA 3 - Ag - NTTiH					
Tempo de Ativação (min)	T0	T30	T60	T90	T120
<i>S.aureus</i> (halo em mm)	11	11	10	10	10
<i>E.coli</i> (halo em mm)	11	10	10	8	10
Amoxicilina -10µg – <i>E.coli</i>	11	11	14	14	14
Amoxicilina - 10µg - <i>S.aureus</i>	11	14	14	15	12

Na Tabela 6, os achados de pesquisa demonstram o efeito das amostras dopadas com prata sem o efeito da Luz UV. Pode-se observar que a amostra Ag-NTTiH apresentou uma inibição para os tempos 60/90/120 minutos frente ao *S. aureus* e *E. coli*.

Segundo Bragg e Rainnie (1973), o efeito bactericida dos íons prata sobre a *E. coli* pode ocorrer devido à inibição da oxidação da glicose, glicerol, fumarato, succinato D- e L-Lactato e substratos endógenos da célula bacteriana. Os íons prata também agem sobre a cadeia respiratória em dois sítios específicos: o sítio

mais sensível aos íons prata localiza-se entre os citocromos b e o citocromo a_2 ; o segundo sítio de inibição é representado pelas flavoproteínas, que recebem os hidrogénios do NADH e da succinato desidrogenase.

Comparando o efeito entre os íons prata, associados aos nanotubos de titanatos, nota-se o aumento da atividade bactericida, pelo provável sinergismo da destes materiais na inativação dos microrganismos testados neste trabalho.

Para Herrmann e colaboradores (1997), a adição da prata promove a separação da carga do par elétron/lacuna do TiO_2 , após a absorção do fóton pela ação de um elétron; de acordo com Dobosz e Sobczynski (2003), nanopartículas de prata também podem aumentar localmente o campo elétrico, facilitando a produção do elétron/lacuna. Assim, esses efeitos gerados pela ação da prata poderiam explicar a maior atividade antibacteriana demonstrada neste estudo.

Page e colaboradores (2006) testaram a atividade fotocatalítica de TiO_2 associado a Ag, frente às bactérias *S. aureus* (NCTC 6571), *E. coli* (NCTC 10418) e *B. cereus* (CH70-2). Os resultados encontrados pelos autores concordam com os obtidos no presente estudo, pois confirmam a ineficiência da combinação Ag_2O - TiO_2 , sem a presença da luz. Quando os autores utilizaram a luz como ativador do sistema, observaram um maior efeito fotocatalítico da Ag_2O - TiO_2 para as bactérias Gram-positivas que para as bactérias Gram-negativas.

Em relação à amostra Ag-NTTiH, observou-se uma maior atividade frente à *E. coli*, não ocorrendo variação no tamanho do halo de inibição com o tempo.

Tabela 6 – Atividade Antimicrobiana das Amostras NTTi-Ag, NTTiH-Ag e Ag-NTTiH, sem Ativação Frente aos Microorganismos *S. aureus* e *E. coli* (os halos são expressos em mm).

Tempo de Ativação (min)	Controle (Sem ativação)				Controle (Sem ativação)			
	<i>S.aureus</i>				<i>E.coli</i>			
	NTTi-Ag	NTTiH-Ag	Ag-NTTiH	Amo 10 μg	NTTi-Ag	NTTiH-Ag	Ag-NTTiH	Amo 10 μg
T0	9	9	9	11	10	10	10	11
T30	10	10	8	13	10	8	10	11
T60	10	10	11	11	10	10	11	14
T90	9	10	15	15	9	10	10	14
T120	10	10	11	12	10	9	10	14

Ao se avaliar o efeito da luz UV 365nm, sem as amostras dos nanotubos, sobre o crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, percebeu-se uma diminuição do número de colônias bacterianas, sendo que, para a bactéria *E. coli*, o número de colônias foi menor do que para a bactéria *S. aureus*, conforme mostram as Figuras 28 e 29. Demonstra-se, assim, que somente a luz UV apresenta efeito bactericida. Esse efeito, combinado com o semicondutor (TTNT) dopado com Ag, aumenta o efeito bactericida, como ilustram as Figuras 28 a 39.

Esse resultado se deve, provavelmente, à estrutura da parede celular das bactérias, que é formada de peptídeoglicano tanto nas Gram-negativas como nas Gram-positivas. Entretanto, nas bactérias Gram-negativas, existe uma membrana interna formada de lipídios, separada por um espaço periplasmático, o que poderia justificar o efeito maior da Luz UV nas bactérias Gram-positivas. De acordo com Liu e Yang (2003), há uma maior sensibilidade das bactérias Gram-negativas para a inativação fotocatalítica pelo TiO_2 , demonstrando que a inativação bacteriana se deve à destruição da parede celular e que pode ser avaliada pela perda de íons potássio, proteínas e RNA bacteriano, bem como pelo aumento de íons cálcio intracelulares.

Cho e colaboradores (2005) reportaram que a eficiência da atividade fotocatalítica depende das espécies reativas de oxigênio sobre o tipo de células ou de microrganismos utilizados. Em suas pesquisas, os autores demonstraram que a *E. coli* pode ser inativada, tanto por Radicais hidroxilas, como por O^{2-} e peróxido de hidrogênio. Os pesquisadores afirmaram que a eficiência da fotocatalise pode ser elucidada pela razão entre absorção do fóton e formação de radicais livres. No entanto, a recombinação do par elétron/lacuna não ocorre em toda a superfície de uma matrix sólida, ou seja, ocorre somente em pequenas frações de elétrons, e as lacunas são geradas sobre a superfície do sólido, portanto, a recombinação do par elétron/lacuna é a etapa limitante para a formação de radicais livres.

A presença de metais de transição, como Au^{+3} , Ag^+ , Nb^{+3} , V^{+2} , Pt^{+4} e Pd^{+2} , nos nanotubos, aumenta a eficiência fotocatalítica, porque o metal produz mais sítios reacionais na superfície, aumentando a quantidade de radicais livres.

Os resultados observados nesse estudo demonstram que houve um aumento da eficiência fotocatalítica quando as amostras eram adicionadas com prata metálica, tanto para a bactéria *E. coli*, como para *S. aureus*.

Em relação à distância entre as placas de Petri e a fonte de irradiação (Lâmpadas de UV 365nm), utilizadas nessa pesquisa, para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras de titanatos, foram testadas as distâncias de 50, 40 e 20 cm. Notou-se que a distância de 20 cm foi mais efetiva do que a de 50 cm e a de 40 cm. Na literatura, foram encontrados vários trabalhos com diferentes ensaios relacionados à distância da luz UV e às amostras.

No trabalho realizado por Yu e colaboradores (2002), com um filme de TiO_2 frente à bactéria *E. coli*, os pesquisadores utilizaram a distância de 4 cm com lâmpada (15 W) de 365 nm. A amostra testada não apresentou efeito inibitório sobre a *E. coli*.

Pal e colaboradores (2006) determinaram o efeito fotocatalítico de nanopartículas de TiO_2 frente aos microrganismos *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* e *Microbacterium sp*, nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos, com irradiação da fonte luminosa entre 400 a 700 nm e lâmpada de 18W. A distância utilizada, entre a fonte luminosa e as placas de Petri, semeadas com as bactérias indicadoras, foi de 8 e 9 cm.

Yates e colaboradores (2007) utilizaram como microrganismo indicador da atividade fotocatalítica os microrganismos *E. coli* e *S. epidermidis*, com amostras de TiO_2 e CuO irradiadas com lâmpadas de 15 W e comprimento de onda de 365 nm, em diferentes tempos. Comprovaram um efeito similar para as bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

A distância e a intensidade da fonte luminosa são, portanto, fatores que podem interferir na atividade fotocatalítica. Em consequência, a energia do fóton gerado tem que ser igual ou maior que o *bandgap* do semicondutor que está sendo utilizado, favorecendo ao elétron, desta forma, migrar da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

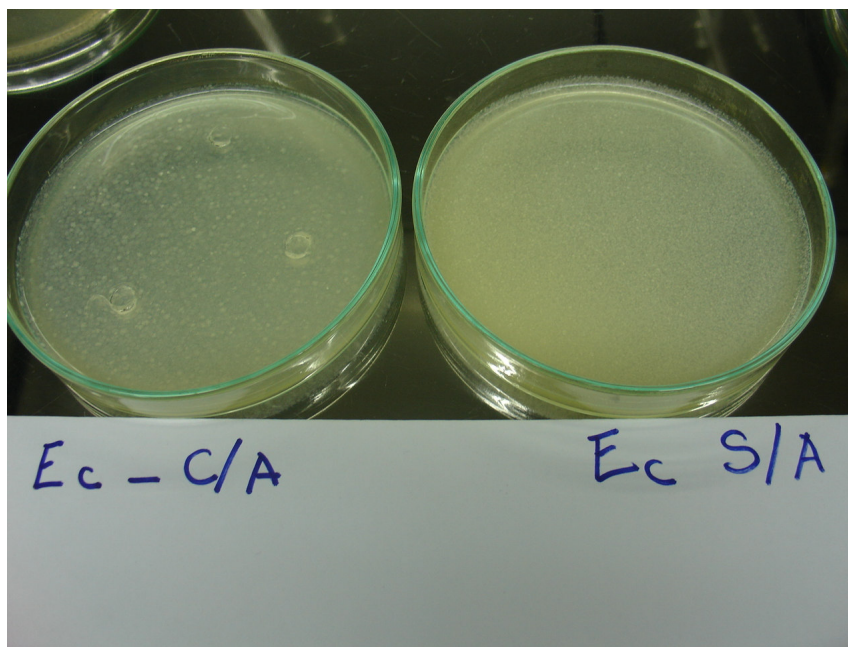


Figura 28 - Efeito da luz UV (365 nm) frente à *E. coli* com ativação (C/A) e sem ativação(S/A).

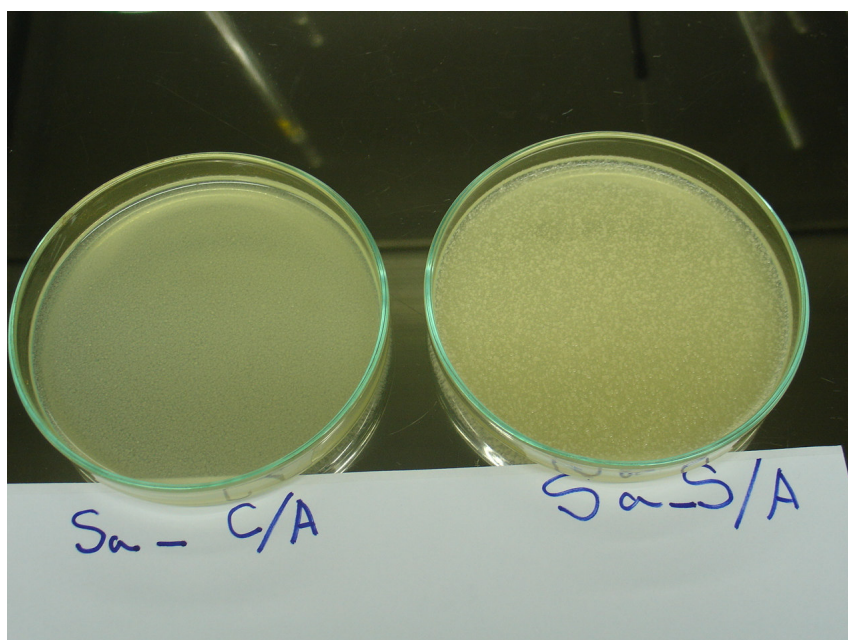


Figura 29 – Efeito da Luz UV (365 nm) frente à *S. aureus* com ativação (C/A) e sem ativação(S/A).

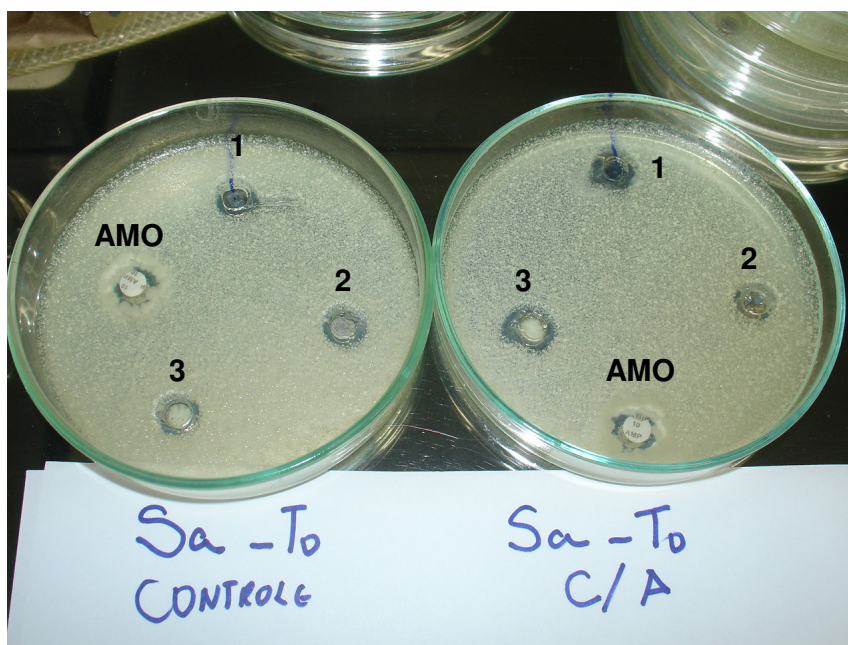


Figura 30 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 0, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *S. aureus*.

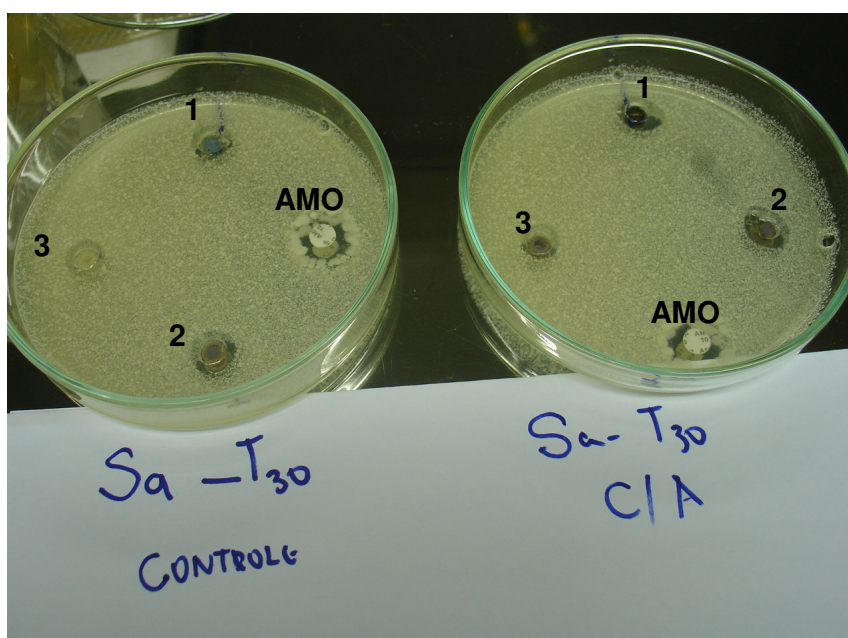


Figura 31 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 30 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *S. aureus*.

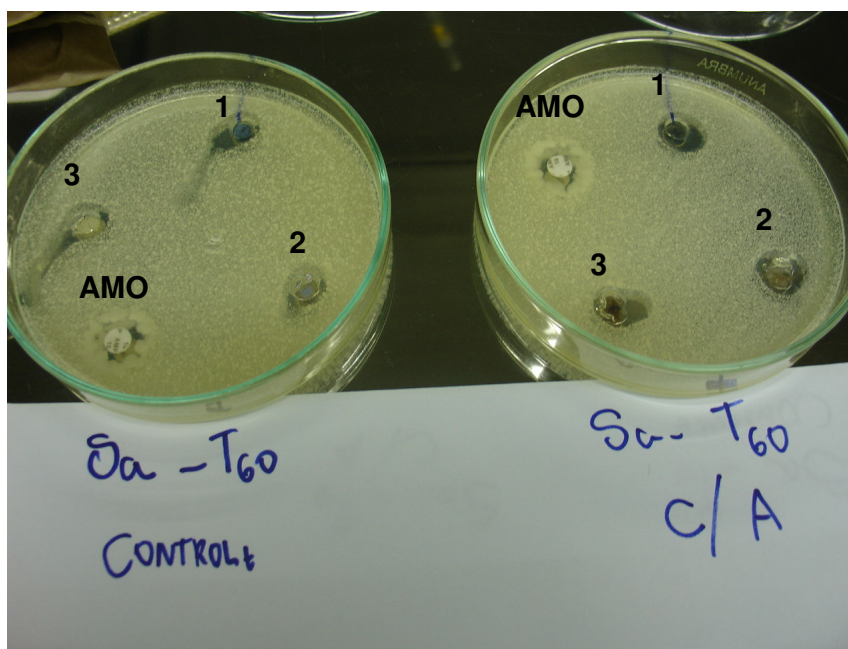


Figura 32 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 60 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *S. aureus*.

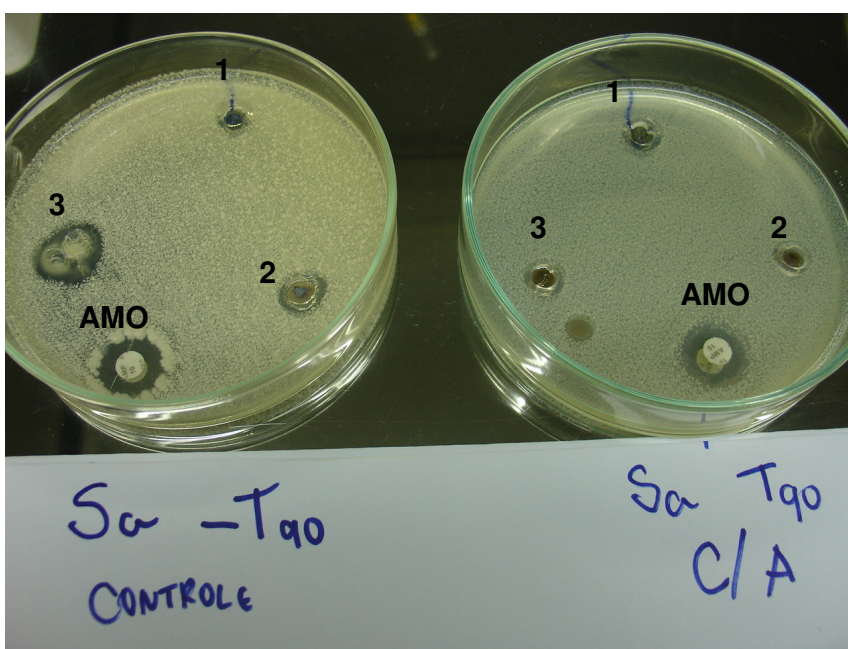


Figura 33 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 90 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *S. aureus*.

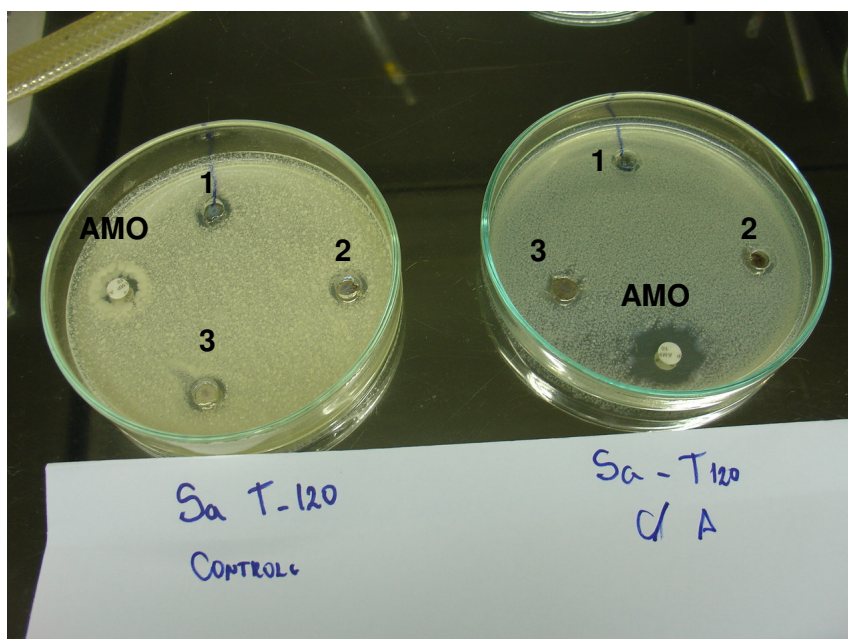


Figura 34 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 120 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *S. aureus*.

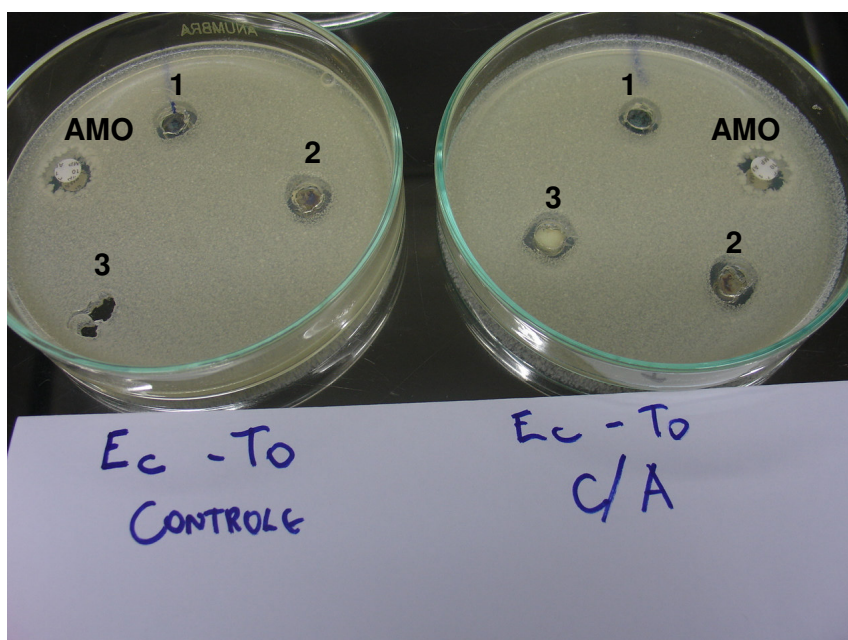


Figura 35 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 0, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E. coli*.

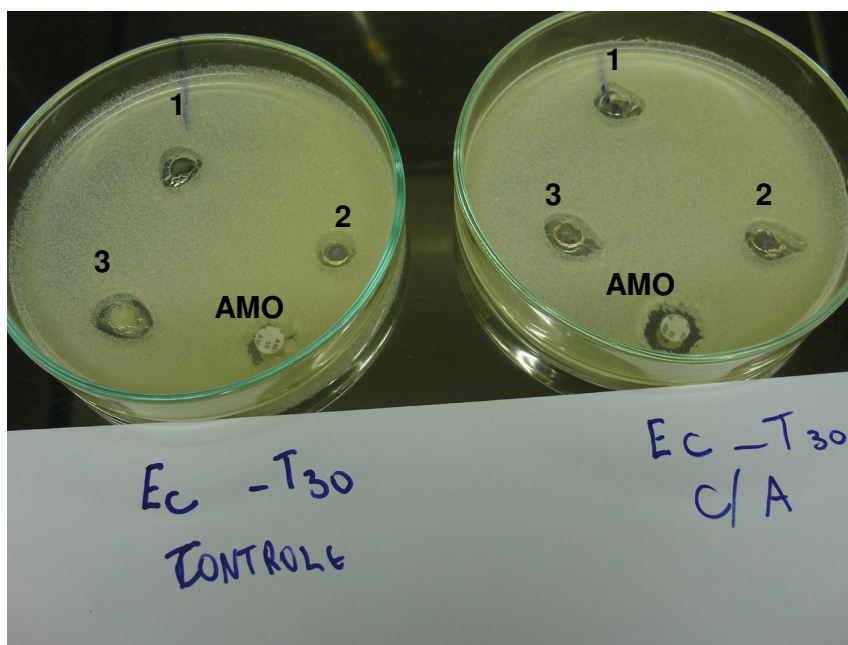


Figura 36 - Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 30 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*.

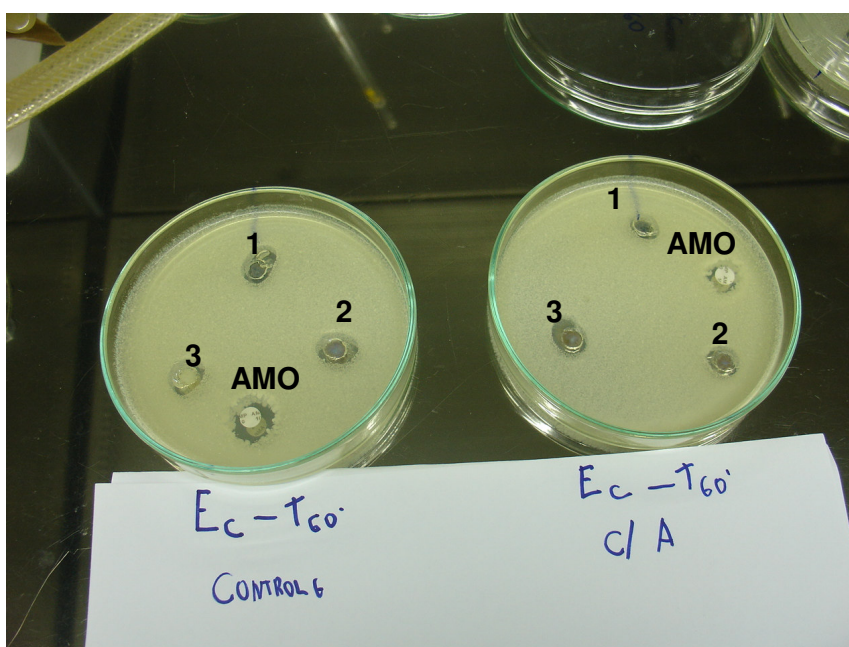


Figura 37 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 60 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2 (NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*.

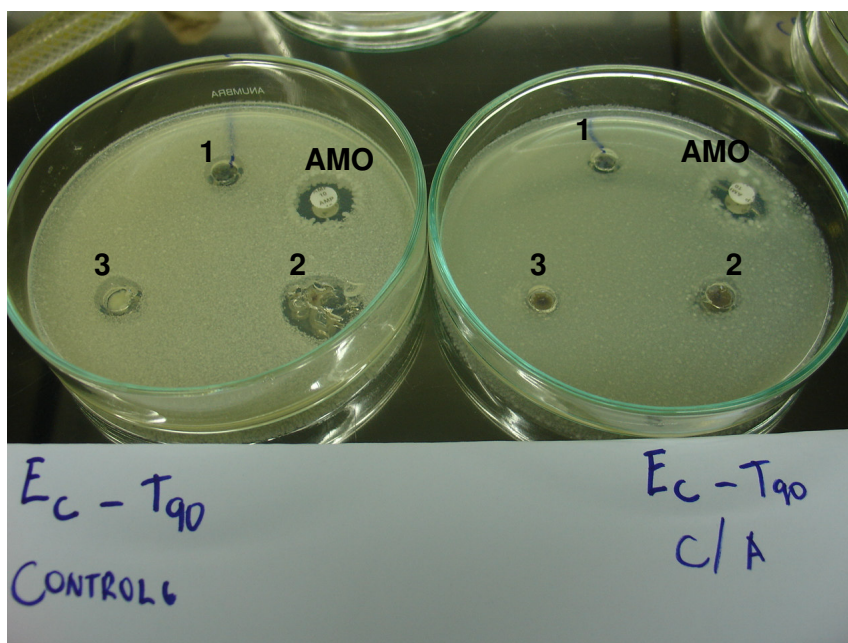


Figura 38 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 90 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*.

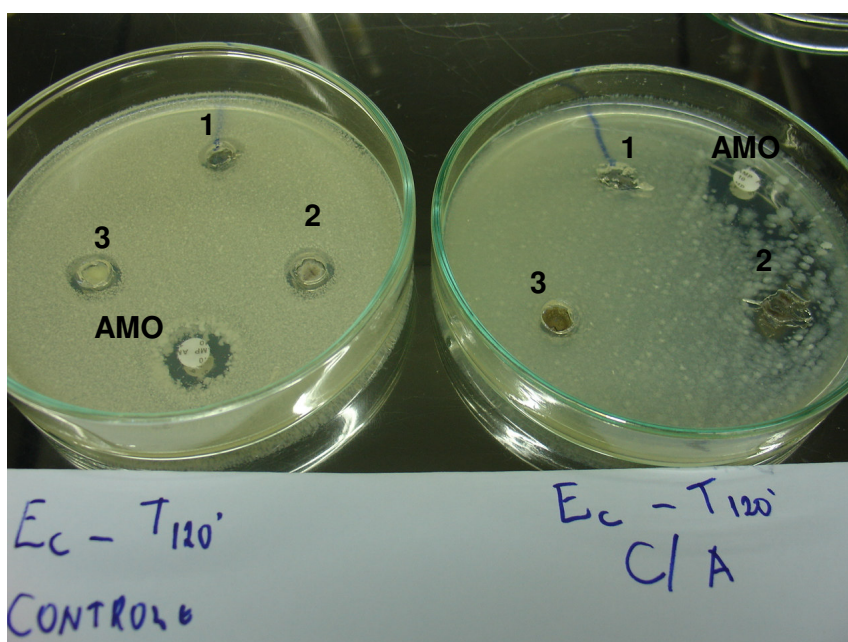


Figura 39 – Atividade antibacteriana da Luz UV (365 nm) sem e com ativação (C/A) no tempo 120 min, para as amostras 1(NTTi-Ag), 2(NTTiH-Ag) e 3(Ag-NNTiH). AMO=amoxicilina, frente à *E.coli*.

4.4 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA PELO MÉTODO DE DIFUSÃO EM DISCO

A atividade antimicrobiana foi realizada pelo método padrão de difusão em disco. As amostras analisadas não apresentaram halos de inibição ao redor dos discos, provavelmente em função da não difusão das amostras no meio de cultura.

Em geral, o fotocatalisador é um semicondutor que necessita de alta fotoatividade para que ocorra rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador, tais como: tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução.

A fotocatalise é uma modalidade de catálise que é ativada por meio da radiação fotônica. A fotocatalise mais conhecida e comumente utilizada é a de dióxido de titânio combinada com radiação ultravioleta – TiO_2/UV . O processo fotocatalítico baseia-se em reações químicas na superfície do TiO_2 , as quais produzem radicais oxidantes ($\text{HO}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$), que provocam a degradação química de qualquer composto e a eliminação total dos microorganismos que entrem em contacto com o fotocatalizador.

Vários estudos demonstram que, para haver a destruição do microorganismo na fotocatalise, utilizando TiO_2/UV , é necessário o contato direto da radiação com os microorganismos. Essas pesquisas igualmente comprovaram que o mecanismo de destruição dos microorganismos se deve à ação conjunta dos raios UV e dos radicais oxidantes produzidos pela fotocatalise.

Para Erkan e colaboradores (2007), o mecanismo de inativação antimicrobiana pelas espécies reativas de oxigênio, geradas durante o processo fotocatalítico, é explicado por diferentes mecanismos, a exemplo de: danos da membrana e parede celular, alteração físico-química da parede celular, alteração da permeabilidade de íons Ca^{+2} , redução da atividade da superóxido dismutase e divisão celular anormal.

Os resultados deste estudo assemelham-se aos encontrados por Erkan e colaboradores (2007), quando avaliaram a atividade antimicrobiana de filmes de TiO_2 , dopados com Pd, frente à *E. coli* e *S. aureus*, demonstrando que há um aumento da atividade antimicrobiana, quando o semicondutor estiver dopado por

metais devido à diminuição do *bandgap*. Esses autores observaram, também, que a *E. coli* apresenta menor atividade do que a *S. aureus*.

5 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes fotocatalíticos encontrados nessa pesquisa concordam com a maioria das publicações conhecidas até agora. O baixo desempenho dos nanotubos de titanatos (TTNT), principalmente das amostras NTTi, NTTiH e NTTiO_x frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, reside, provavelmente, na forma estrutural desses nanotubos, favorecendo uma maior recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+). Os resultados observados, nos tempos 60, 90 e 120 minutos, devem-se, acredita-se, ao maior efeito da luz ultravioleta (λ 365 nm) e não aos nanotubos.

As amostras NTTi-Ag, NTTiH-Ag e Ag-NTTiH demonstraram melhor efeito fotocatalítico, comprovado no teste de difusão em Agar Mueller Hinton, ao serem comparados os halos de inibição dos nanotubos com os do antibiótico ampicilina.

As amostras com prata apresentaram um halo de inibição em torno de 1 a 3 mm a mais do que os 5 mm do orifício onde foram colocados 50 μ l da solução dos microorganismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Nesta parte do estudo, foi possível notar o sinergismo dos nanotubos com prata e luz ultravioleta em todos os tempos.

Apesar da difusão do antibiótico, no meio de cultura, ser maior do que das amostras, essa diferença, provavelmente, ocorreu em função da menor capacidade de difusão da solução de nanotubos em meios sólidos. As amostras sem prata não apresentaram halos de inibição, ficando confinadas aos 5 mm do orifício onde foram depositados os 50 μ l da solução de nanotubos e bactérias.

Foi observado o efeito da luz ao longo do tempo para todas as amostras. Essa pesquisa também demonstrou que a bactéria mais sensível ao efeito luz/tempo foi a *Escherichia coli* após *Staphylococcus aureus*. A mais sensível ao catalisador foi *S. aureus*. Ficou, do mesmo modo, evidente a desidratação de algumas amostras no período prolongado de exposição à luz UV.

Acredita-se ter sido possível vislumbrar a esperança de que, em próximos estudos, busque-se diminuir a recombinação dos pares elétron/lacuna, somando uma melhor eficiência dos nanotubos frente à faixa maior do espectro solar da luz visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AIROLDIA, C.; NUNESA, L.M.; FARIASB, R.F. The intercalation of n-alkyldiamines into crystalline layered titanate. *Materials Research Bulletin*, v.35, p.2081-90, 2000.

ASIYANBOLA, B.; SOBOYEJO, W. For the Surgeon: An Introduction to Nanotechnology. *Journal of Surgical Education*, v.65, n.2, p.155-61, 2008.

BANNIKOV, S.I.R.; KOZHEVNIKOV, V.L.; IVANOVSKII, A.L. Magnetism without magnetic ions in non-magnetic perovskites SrTiO_3 , SrZrO_3 and SrSnO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.320, p.936-42, 2008.

BARRY, A.L.; PFALLER, M.A.; BROWN, S.D.; ESPINEL-INGROFF, A.; GHANNOUM, M. A.; KNAPPA, C.; RENNIE, R.P.; REX, J.H.; RINALDI, M.G. Quality control limits for broth microdilution susceptibility tests of ten antifungal agents. *J Clin Microbiol*, v.38, p.3457-59, 2000.

BAVYKIN, D. V., PARMON, V. N. , LAPKIN, A. A. , WALSH, F. C. , The effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO_2 Nanotubes, *Journal of materials Chemistry*, v. 14, p. 3370-3377, 2004.

BRAGG, D.P.; RAINNIE, J.D. The effect of silver ions on the respiratory chain of *Escherichia coli*. *Can J Microbiol*, v.20, p. 883-889.

BRONSON, M.; HANSEN, T.W.; JACOBSEN, C.J.H. Rhenium(IV) Sulfide Nanotubes. *J Am Chem Soc*, v.124, p.11582, 2002.

BROOK, A. L.; EVANS, P.; FOSTER, A. H.; PEMBLE, E. M.; STEELE, A.; SHEEL, W. D. YATES M. H. Highly bioactive silver and silver/titania composite films grown by chemical vapour deposition. *J Photochem Photobiol A Chem*, v.187, p. 53-63. 2007.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, v.32, p.33-177, 2004.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise. *Quim Nova*, v.26, n.6, p.913-21, 2003.

CHEN, X.; SCHRIVER, M.; SUEN, T.; MAO, S.S. Fabrication of 10 nm diameter TiO_2 nanotube arrays by titanium anodization. *Thin Solid Films*, v.515, p.8511-14, 2007.

CHEN, Y-F.; LEE, C-Y.; YENG, M-Y.; CHIU, H-T. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Mat Chem Physics*, v.81, p. 39-44, 2003.

CHEN, Z.X.; CHEN, Y.; JIANG, Y.S. Comparative study of ABO_3 perovskite compounds. 1. ATiO_3 (A= Ca, Sr, Ba, and Pb) perovskites. *J Phys Chem B*, v.106, n. 39, p.9986, 2002.

CHO M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. Different inactivation behavior of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO_2 photocatalytic disinfection. *Appl Environ Microbial*, v.71, p. 270-5, 2005.

CHOPRA, N.G.; LUYKEN, R.J.; CHERREY, K.; CRESPI, V.H.; COHEN, M.L.; LOUIE, S.G.; ZETTL, A. Boron nitride nanotubes. *Science*, v. 269, p. 966-7, 1995.

CIMINO S.; PIRONE R., LISI L. Zirconia supported LaMnO_3 monoliths for the catalytic combustion of methane. *Applied Catalysis B*, v.35, p.243-54, 2002.

CIMINO, S.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G.; TURCO, M. Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. *Catalysis Today*, v.59, n.1-2, p.19-31, 2000.

COLEMAN, K.S.; SLOAN, J.; HANSON, N.A.; BROWN, G.; CLANCY, G.P.; TERRONES, M.; TERRONES, H.; GREEN, M.L.H. The Formation of ReS_2 Inorganic Fullerene-like Structures Containing Re_4 Parallelogram Units and Metal-Metal Bonds. *J Am Chem Soc*, v.124, p.11580, 2002.

CORDEIRO, A.C.S.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Quim Nova*, v.27, n.5, p.689-94, 2004.

DANIEL, L., A.; BRANDÃO, C., C., S.; GUIMARÃES, J., R.; LIBÂNEO, M.; LUCAS, S., J. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável . *RiMa Artes e Textos*, V.1 p. 139, 2001.

DEBANJAN, G.; SUNKARA, V.M.; LATHA, J.N.L.; SHASHI, S. Photoreduction of Silver on Bare and Colloidal TiO_2 Nanoparticles/Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Tested for Antibacterial Outcome. *J Phys Chem*, v.111, p.13393-7, 2007.

DEEPAK, F.L.; TENNE, R. Gas-phase synthesis of inorganic fullerene-like structures and inorganic nanotubes. *Cent Eur J Chem*, v.6, p.373-89, 2008.

DOBOSZ, A.; SOBCZYNSKI, A. The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol. *Water research*, v.37, p.1489-96, 2003.

DOOHUN, K.; GHICOV, A.; ALBU, S.P.; and SCHMUKI, P. Bamboo-Type TiO_2 Nanotubes: Improved Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Am Chem Soc*, v.130, n.49, p.16454-5, 2008.

DU, G.H.; CHEN, Q.; CHE, R.C.; YUAN, Z.Y.; PENG, L.M. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl Phys Lett*, v.79, p.3702, 2001.

ERKAN, E.; BAKIR, U.; KARAKAS, G. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO_2 and TiO_2 thin films. *J Photochem A Chem*, v.184 p.313-21, 2006.

FANG, D.; HUANG, K.; LIU, S.; LI, Z. Electrochemical properties of ordered TiO₂ nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material. *J Alloys Comp*, v.464, p.5-L9, 2008.

FELDMAN, Y.; WASSERMAN, E.; SROLOVITZ, D.J.; TENNE, R. High rate gas phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerene-like and nanotubes. *Science*, v.267, p.222-5, 1995.

FERREIRA, I.V.L.; DANIEL, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng sanit ambient*, v.9, n.4, p.335-42, 2004.

FERREIRA, O.P.; SOUZA FILHO, A.G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O.L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotube Through ion exchange chemical reaction and thermal decomposition processes. *J Braz Chem Soc*, v.17, p.393-402, 2006.

FEYNMAN, R.P. There is plenty of room at the bottom. *Journal of Electromechanical Systems*, v.1, n.1, 1992.

FREIRE, R., S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L., T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P., P. Novas tendências para tratamentos de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim, Nova*, v.23, p. 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v.238, p.37-8, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANGB, X.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v.63, p.515-82, 2008.

GORBUNOVA, M.A.; SHEIN, I.R.; MAKURIN, Y.N.; IVANOVSKAYA, V.V.; KIJKO, V.S.; IVANOVSKII, A.L. Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls. *Physica E*, v.41, p.164-8, 2008.

HOYER, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. *Langmuir*, v.12, n.6, p.1411-3, 1996.

HERRMANN, M. J.; TAHIRI, H.; AIT-ICHOU, Y.; LASSALETTE, G.; GONZALEZ-ELIPE, R. A.; FERNANDEZ, A. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz. *Appl Catal B*, v.13 p.219, 1997.

HUANG, Z.; MANESS, C-P.; BLAKE, M.D.;WOLFRUM, J.E.; SMOLINSKI, L.S. Bactericidal mode of titaniumdioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem*, v.130, n.2-3, p.163-70, 2000.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, p.56-9, 1991.

IVANOVSKAYA, V.V.; ENYASHIN, A.N.; MEDVEDEVA, N.I.; IVANOVSKII, A.L. Electronic properties of NiCl₂ tubular nanostructures. *SAO/NASA Astrophysics Data*

System, v.10, p.5, 2003. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/>>. Acesso em: 15 ago 2008.

IZAWA, H.; KIKKAWA, S.; KOIZUMI, M. Formation and properties of n-alkylammonium complexes with layered tri- and tetra-titanates. *Polyhedron*, v.2, p.741-4, 1983.

IZAWA, H.; KIKKAWA, S.; KOTZUMI, M. Ion exchange and dehydration of layered titanates: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *J Phys Chem B*, v.86, p.5023-6, 1982.

KASUGA T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced materials*, v.11, n.15, p.1307-11, 1999.

KASUGA T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v.14, n.12, p.3160, 1998.

KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, v.496, n.1, p.141, 2006.

KETUL, C.P.; LEONIB, L.; GRIMESC, C.A.; DESAI, T.A. Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. *Biomaterials*, v.28 p.3188-97, 2007.

KIM, J.C.; CHOI, J.; LEE, Y.B.; HONG, J.H.; LEE, J.I.; YANG, J.W.; LEE, W.I.; HUR, N.H. Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO_2 nanotubes and CdS nanoparticles. *Chem Commun*, v.48, p.5024-26, 2006.

KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, C.O.; CURL, R.F.; SMALEY, R.E. C 60, Buckminsterfullerene, Carbon molecule formation in space and stellar envelopes. *Nature*, v.318, p.162-3, 1985.

LAN, Y., GAO, X., ZHU, H., ZHENG, Z., YAN, T., WU, F., RINGER, S.P., SONG, D. Titanate Nanotube and Nanorods Prepared From Rutile Powder. *Advanced Funtional Materials*, v.15, p.1310-18, 2005.

LEE, J.; PARK, J.; KIM, J.; YI, W. Efficient visible photoluminescence from encapsulation of fluorescent materials inside single-walled carbon nanotubes Colloids and Surfaces A. *Physicochem Eng Aspects*, v.313, p.296-9, 2008.

LI, Y.; WANG, J.; DENG, Z.; WU, Y.; SUN, X.; YU, D.; YANG, P. Bismuth nanotubes. *J Am Chem Soc*, v.123, p.9904, 2001.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.23, p.89-114, 1999.

LIU, L. H.; THOMAS, C. K. Y., Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO_2 activated with ultraviolet light. *Process Biochemistry*, v.39, p.475-81, 2003.

LIUA, Z.; ZHANGA, Q.; QIN, L.C. Reduction in the electronic band-gap of titanium oxide nanotubes. *Solid State Communications*, v.141, p.168-71, 2007.

LUO, W.; YANG, S.F.; WANG, Z.C.; WANG, Y.; AHUJA, R.; JOHANSSON, B.; LIU, J.; ZOU, G.T. Structural phase transitions in brookite-type TiO_2 under high pressure. *Solid State Communications*, v.133, n.1, p.49-53, 2005.

MA, R.; BANDO, Y.; SASAKI, T. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letters*, v.380, p.577-82, 2003.

MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO_2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.11, p.3-18, 2007.

MARINKOVIC, B.A.; JARDIM, P.M.; MORGADO JR., E.; ABREU, M.A.S.; MOURE, G.T.; RIZZO, F. Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal stability of Ba-titanate nanotubes with layered crystal structure. *Materials Research Bulletin*, v.43, p.1562-72, 2008.

MAYERS, B.; XIA, Y. Formation of Tellurium Nanotubes Through Concentration Depletion at the Surfaces of Seeds. *Adv Mater*, v.14, p.279, 2002.

MOGILEVS, G.; CHEN, Q.; KLEINHAMMES, A.; WU, Y. The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase. *Chemical Physics Letters*, v.460, p.517-2, 2008.

MOR, G.K.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C.A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.90, p.2011-75, 2006.

MORENO-GOBBI, A.; PAOLINI, G.; PÉREZ, M.; NEGREIRA, C. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A. Caracterização ultra-sônica de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita e tungstênio-bronze. *Cerâmica*, v.48, n.305, 2002.

MORGADO JR, E. Estudos de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotermicos de óxidos de titânio em meio alcalino. 2007. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MORGADO JR., E.; ABREU, M.A.S.; PRAVIA, O.R.C.; MARINKOVIC, B.A.; JARDIM, P.M.; RIZZO, F.C.; ARAÚJO, A.S. A study on the structure and thermal stability of titanate anotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, v.8, p. 888-900, 2006.

NAKAHIRA, A.; KATO, W.; TAMAI, M.; ISSHIKI, T.; NISHIO, K.; ARITANI, H. Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources. *Journal of Materials Science*, v.39, n.13, p.4239-45, 2004.

NATH, M.; RAO, C.N.R. Nanotubes of Group 4 Metal Disulfides. *Angew Chem Intl Ed*, v.41, p.3451-4, 2002.

NATH, M.; RAO, C.N.R.; POPOVITZ-BIRO, R.; ALBU-YARON, A.; TENNE R. Nanoparticles Produced by Laser Ablation of HfS_3 in Liquid Medium: Inorganic Fullerene-Like Structures of Hf_2S . *Chem Mater*, v.16, p.2238, 2004.

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

Nogueira, R., F., P.; Trovó, A., G.; Silva, M., R., A.; Villa, R., D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e foto-fenton. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.

PAGE, K.; PALGRAVE, R., G.; PARKIN, I., P. ; WILSON, M. ; SAVIN, S., L., P.; CHADWICK, A., V. Titania and silver–titania composite films on glass—potent antimicrobial coatings

PAL, A.; PEHKONEN, O. S.; YU, E. L.; RAY, B. M. Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *J Photochem Photobiol A Chem*, v.186, p.335-41, 2007.

PATZKE, G.R.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Oxidic nanotubes and nanorods—anisotropic modules for a future nanotechnology. *Angew Chem Int Edn*, v.41, 2446-1, 2002.

PENG, L.; ELTGROTH, M.L.; LaTEMPA, T.J.; GRIMES, C.A.; DESAI, T.A. The effect of TiO₂ nanotubes on endothelial function and smooth muscle proliferation. *Biomaterials*, v.30, p.1268-72, 2009.

QILIN, L.; MAHENDRA, S.; LYON, D.Y.; BRUNET, L.; LIGA, M.V.; LI, D.; ALVAREZ, P.J.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water research*, v.14, n.18, p.1-12, 2008.

ROSZEK, B.; JONG, W.H.; GEERTSMA R.E. Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices. RIVM report 265001001/ p.123, 2005.

SALGADO, B., C., B.; NOGUEIRA, M., I., C.; RODRIGUES, K., A.; SAMPAIO, G., M., M., S.; BUARQUE, H., L., B.; ARAÚJO, R., S.; Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Eng Sanit Ambient*, v.14, N.1, P.1-8, 2009.

SASAKI, T.; KOMATSU, Y.; FUJIKI, Y. Formation and characterization of layered lithium titanate hydrate. *Materials Research Bulletin*, v.22, n.10, p.1321-8, 1987.

SASAKI, T.; WATANABE, M.; KOMATSU, Y.; FUJIKI, Y. Layered Hydrated Titanium Dioxide: Potassium Ion Exchange and structural Characterization. *Inorganic Chemistry*, v.24, p.2265-71, 1985.

SAUER, T. *Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil*. 2002. 108 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SMART, S.K.; CASSADY, G.Q.; LU, D.J.; MARTIN, A. The Biocompatibility of Carbon Nanotubes. *Carbon*, v.44, n.6, p.1034-47, 2006.

SOMNATH, C.R.; PAULOSEC, M.; GRIMESA, C.A. The effect of TiO₂ nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage. *Biomaterials*, v.28, p.4667-72, 2007.

SOUZA FILHO, A.G.; FAGAN, S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Quim Nova*, v.30, p.1695-703, 2007.

SU, Y.; HAN, S.; ZHANG, X.; CHEN, X.; LEI, L. Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, v.110, p.239-46, 2008.

TENNE, R. Materials physics Doping control for nanotubes. *Nature*, v.431, p.640-1, 2004.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, v. 360, p.444-5, 1992.

THORNE, A.; KRUTH, A.; TUNSTALL, D.; IRVINE, J.T.S.; ZHOU, W. Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity. *J Phys Chem B*, v.109, p.5439-44, 2005.

TRANQUADA, J.M.; STERNLIEB, B.J.; AXE, J.D.; NAKAMURA, Y.; UCHIDA, S. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, v.375, p.561-3, 1995.

TSAI, C.C.; TENG, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. *Chem Mater*, v.18, p.367-73, 2006.

VARGAS, R.A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E.S.M. Síntese e Caracterização dos Pós de Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. *Revista Matéria*, v.12, n.1, p.8-21, 2007.

VARGHESE, O.K.; GONG, D.; PAULOSE, M.; ONG, K.G.; GRIMES, C.A. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B*, v.93, p.338-44, 2003.

WANG, W.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C.A.; WANG, Q.; DICKEY, E.C.J. A study on the growth and structure of titania nanotubes. *Mater Res*, v.19, p.417, 2004.

WANG, Y.Q.; HU, G.Q.; DUAN, X.F.; SUN, H.L.; XUE, Q.K. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide de nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.365, p.427-31, 2002.

WEN, B.; LIU, Y.; ZHANG, Z. Synthesis of titanate nanofibers and nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v.4, n.8, p.1062-6, 2004.

WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; CHEN, Y.; MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts. *Chem Mater*, v.18, p.547-53, 2006.

- XU, J.Z.; ZHAO, W.B.; ZHU, J.J.; LI, G.X.; CHEN, H.Y. Fabricating gold nanoparticle–oxide nanotube composite materials by a self-assembly method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.290, p.450-4, 2005.
- YAN, Y.; QIU, X.; WANG, H.; LI, L.; FU, X.; WU, L.; LI, G. Synthesis of titanate/anatase composites with highly photocatalytic decolorization of dye under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, v.460, p.491, 2007.
- YANG, B.; LI, C.; HU, H.; YANG, X.; LI, Q.; QIAN Y. A Room-Temperature Route to Bismuth Nanotube Arrays. *Eur J Inorg Chem*, v.20, p.3699, 2003a.
- YANG, J.; JIN, Z.; WANG, X.; LI, W.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; ZHANG, G.X. Study on composition structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Dalton Transaction*, v.20, p.3898-901, 2003b.
- YAO, B.D.; CHAN, Y.F.; ZHANG, X.Y.; ZHANG, W.F.; YANG, Z.Y.; WANG, N. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Applied Physics Letters*, v.82, n.2, p.281-3, 2003.
- YATES, M. H.; BROOK, A. L.; DITTA, I. B.; EVANS, P.; FOSTER, A.H.; SHEEL, W. D.; STEELE. A. Photo-induced Self-cleaning and Biocidal Behaviour of Titania and Copper Oxide Multilayers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry*. v.197, p.197-205, 2008.
- YE, C.; MENG, G.; JIANG, Z.; WANG, Y.; WANG, G.; ZHANG, L. sonoelectrochemical synthesis of CdSe nanotubes. *J Am Chem Soc*, v.124, p.15180, 2002.
- YEUNG, L. K.; LEUNG, K. W.; Yao, N.; Cao, S.; Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. *Catalysis Today*, v.132, p.183-99, 2008.
- YOSHIDA, R.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, v.91, p.409-16, 2005.
- YU, C. J.; TANG, Y. T.; YU, J.; CHAN, C. H.; ZHANG, L.; XIE, Y.; WANG. H.; WONG, P. S. Bactericidal and photocatalytic activities of TiO_2 thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods. *J Photochem Photobiol A Chem*, v.153, p.211-9, 2002.
- YU, Y.; XU, D., Single-crystalline TiO_2 nanorods: Highly active and easily recycled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.73, p 160-71, 2007.
- YUAN, Z.Y.; SU, B.L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A*, v.241, p.173-83, 2004.
- ZHANG, M.; JIN, Z.; ZHANG, J.; GUO, X.; YANG, J.; LI, W.; WANG, X.; ZHANG, Z. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.217, p. 203-10, 2004.

ZHANG, Q.; GAO, L.; SUN, J.; CHEM, S.Z. Preparation of Long TiO_2 Nanotube from Ultrafine Rutile Nanocrystals. *Chem Lett*, v.31, p.226-7, 2002.

ZHANG, S.; PENG, L.M.; CHEN, Q.; DU, G.H.; DAWSON, G.; ZHOU, W.Z. Formation Mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanotubes. *Physica L Review Letters*, v.91, n.25, p.256103, 2003.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . *Química Nova*, v.21, n.3, 1998.

ZWILLING, V.E.; DARQUE-CERETTI, A.; BOUTRY-FORVEILLE, D.; DAVID, M.Y.; PERRIN, M. Ancouturier, Surf. *Interface Anal*, v.27, p.629-37, 1999.

ANEXO A

Relatório de Ensaio – Laboratório de Radiometria



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zühl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

1. CLIENTE

Nome ou Razão Social: CENTRO UNIVERSITÁRIO FRANCISCANO

Nome Fantasia: UNIFRA

Endereço: RUA DOS ANDRADAS, 1614

Cidade/Estado: Santa Maria – RS

CEP 97.010-032

2. EQUIPAMENTO EMISSOR:

-Câmara de ULTRAVIOLETA tipo 2

Marca: SEM MARCA

Tensão nominal: 220V

Tensão medida: 219V

Informações fornecidas pelo cliente.

3. ENSAIO

Procedimento Técnico 0100/09, foi realizado com o espectrorradiômetro RPS 900-R de largura de banda 1nm, com Certificado de Calibração nº 710107406 atendendo o item 32.101, nota 2 da NBR-IEC 60335-2-27, e registro na RECEITA FEDERAL sob número 070028249, e aferido pelo radiômetro ILT 1400 com Certificado de calibração nº 807010411E. O instrumento de medição utilizado mede a irradiação média sobre uma área circular com um diâmetro de 20mm. A resposta do instrumento é proporcional ao coseno do ângulo entre a radiação incidente e a perpendicular à área circular. A distribuição espectral é medida em intervalos de 1 nm.

O ensaio foi realizado com o aparelho alimentado na tensão nominal e operado durante aproximadamente 20 minutos, e medida na distância de 20 cm, com o sensor do instrumento de medição posicionado nas três posições de irradiação das amostras.

Denominação das posições de detecção da radiação no equipamento emissor e a distância da medida constam na tabela a seguir:

Posição	Descrição	
Posição - P1	Emissores cilíndricos – tipo fluorescente 15 W	20 cm $\pm$ 0,2cm
Posição - P2	Emissores cilíndricos – tipo fluorescente 15 W	20 cm $\pm$ 0,2cm
Posição - P3	Emissores cilíndricos – tipo fluorescente 15 W	20 cm $\pm$ 0,2cm

4. RESULTADOS

Os resultados foram obtidos através de ensaio realizado no laboratório da UNIFRA.

4.1. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES EMISSORAS DE RADIAÇÃO

A câmara possui três lâmpadas da marca Sylvania, Luz negra F15WT12 de potência 15 W na superfície refletora superior, todas em boas condições apresentando irradiação dentro dos níveis permitidos.

As lâmpadas foram identificadas com uma etiqueta cujo código consta na tabela que segue:

Nº	Superfície Radiante Inferior	Marca	Modelo	Potência (W)
01	Fluorescente	Sylvania	F15WT12	15 W
02	Fluorescente	Sylvania	F15WT12	15 W
03	Fluorescente	Sylvania	F15WT12	15 W

4.2. DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA IRRADIÂNCIA UV-B E UV-A

A tabela mostra os resultados da distribuição percentual da irradiância absoluta medida em cada uma das quatro posições que apresentam maior irradiação.



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zöhl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

POSICAO	251 a 320nm(%)	UV-A(%)	POSICAO	251 a 320nm(%)	UV-A(%)
P1	0,36	99,64	P3	0,38	99,62
P2	0,44	99,56			

Faixas espectrais: UV-C: 250nm a 280nm; UV-B: 281nm a 320nm; UV-A: 321 a 400nm.

4.3. IRRADIÂNCIA ABSOLUTA

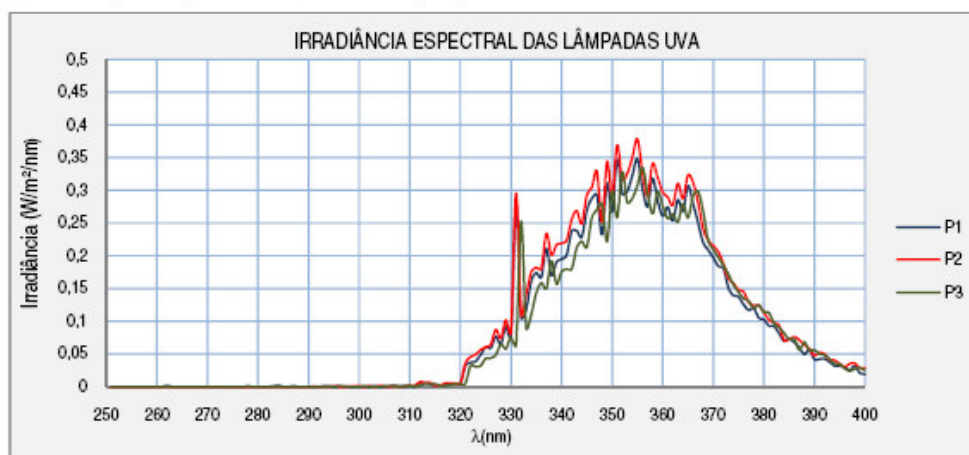
A tabela a seguir mostra a irradiação absoluta total de cada uma das posições medidas. Os dados foram obtidos através da coleta de vinte amostras de cada posição dos quais se obteve a média para cada comprimento de onda. Os valores apresentados são o somatório das irradiações nas faixas de comprimento de onda indicados.

POSICAO	251 a 320nm(W/m²)	UV-A(W/m²)	POSICAO	251 a 320nm(W/m²)	UV-A(W/m²)
P1	0,04697	12,87097	P3	0,04675	12,39869
P2	0,06194	14,14136			

Observa-se que a maior irradiação absoluta, tanto na faixa de 250nm a 320nm com na faixa de 321 a 400nm, é da posição P2 localizada no centro da câmara de irradiação, e a menor é da posição P3 que se localiza no fundo da câmara.

4.4. GRÁFICO DA IRRADIÂNCIA (W/m²) x COMPRIMENTO DE ONDA (nm)

O gráfico a seguir mostra que existe uma boa uniformidade nas curvas de irradiação, porém uma ligeira diferença na intensidade entre as curvas, sendo que a maior intensidade é da posição P2.



4.5. IRRADIÂNCIA EFETIVA

A tabela abaixo apresenta valores que indicam sensibilidade biológica da radiação medida em termos banda integrada em W/m², e considerados fatores de ponderação da figura 101 da NBR IEC 60335-2-27:2000.

POSICÃO	250nm < λ ≤ 320nm	320nm < λ ≤ 400nm	POSICÃO	250nm < λ ≤ 320nm	320nm < λ ≤ 400nm
P1	0,0085 ± 0,0002	0,0092 ± 0,0001	P3	0,0063 ± 0,0001	0,0086 ± 0,0001
P2	0,0086 ± 0,0002	0,0102 ± 0,0001			



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zöhl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

Os resultados das medidas foram obtidos a partir dos três emissores na posição em que são colocadas as amostras. Todos os valores de irradiância efetiva estão abaixo do valor máximo permitido (0,15 W/m²) para a exposição da pele humana.

A irradiância efetiva total é dada por:

$$E = \sum_{251\text{nm}}^{400\text{nm}} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda$$

Onde: E é a irradiância efetiva; E_{λ} é a irradiância espectral, em W/m²nm; S_{λ} é o fator de ponderação de acordo com a tabela abaixo; e $\Delta\lambda$ é a largura da banda do equipamento de medida (1 nm).

A irradiância efetiva para cada comprimento de onda é calculado pelo espectro de ação UV mostrada na figura 101 da NBR IEC 60335-2-27:2000 item 32.102.

NOTA: O espectro de ação UV é definida como segue

Comprimento de onda (λ) em nm	Fator de ponderação
$\lambda < 298$	1
$298 < \lambda \leq 328$	$10^{0,094(298-\lambda)}$
$328 < \lambda \leq 400$	$10^{0,015(140-\lambda)}$

4.6. ÍNDICE ULTRAVIOLETA (IUV)

Conforme as orientações do INPE, o índice ultravioleta é definido como segue:

O Índice Ultravioleta (IUV) é uma medida da intensidade da radiação UV, relevante aos efeitos sobre a pele humana, incidente sobre a superfície da Terra. O IUV é apresentado como um número inteiro. De acordo com recomendações da Organização Mundial da Saúde, esses valores são agrupados em categorias de intensidades, conforme mostra a tabela abaixo:

CATEGORIA	ÍNDICE ULTRAVIOLETA
BAIXO	< 2
MODERADO	3 a 5
ALTO	6 a 7
MUITO ALTO	8 a 10
EXTREMO	> 11

Calculando o IUV

Para calcular o IUV da irradiação solar, são levados em consideração fatores como, concentração de ozônio, posição Geográfica da localidade, altitude da superfície, hora do dia, estação do ano, condições atmosféricas (como presença de nuvens e aerossóis), tipo de superfície. Todas essas características são levadas em consideração como parâmetros de entrada no modelo computacional utilizado para os cálculos. As irradiâncias espectrais (quantidade de energia por unidade de área e por comprimento de onda - W/m²nm) são calculadas a partir dos parâmetros de entrada: quantidade de ozônio (avaliada de acordo com o nível da superfície em relação ao nível do mar), posição do Sol, tipo de superfície e cobertura de nuvens e aerossóis.

Essa irradiância espectral é ponderada pela resposta da pele humana à radiação ultravioleta, formulada segunda norma da CIE (*Commission on Illumination*), denominada Espectro de Ação Eritêmica. Esse espectro corresponde à "resposta" biológica de pele humana a este tipo de radiação. Uma vez ponderada, a irradiância - agora chamada de Irradiância Eritêmica - é integrada no intervalo espectral entre 280 e 400nm (UVB e UVA).

Matematicamente tem-se que:

$$IUV = C \int_{280\text{nm}}^{400\text{nm}} E_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot d\lambda$$

RELATÓRIO DE ENSAIO

Onde E_λ é a irradiância espectral em superfície [W/m^2nm], E_λ é o espectro de ação eritêmica e C é a constante de conversão equivalente a $40 W/m^2$. Desse modo, o IUV nada mais é do que um formato simplificado para a apresentação da Irradiância Eritêmica. Cada unidade de IUV corresponde a $25 mW/m^2$ de energia.
Texto obtido no endereço: http://satellite.cptec.inpe.br/tw/O_que_e_IUV.html

Para obtermos o IUV das lâmpadas não utilizamos os parâmetros citados acima, pois não se trata de irradiação solar, e sim irradiação de lâmpadas ultravioleta colocada numa câmara fechada. Para tal, foi obtido o valor ponderado para a pele humana de cada comprimento de onda, entre 280nm a 400nm. Em seguida simplesmente integramos a irradiância efetiva obtendo os valores apresentados na tabela que segue:

	ÍNDICE ULTRAVIOLETA
POSIÇÃO 1	0,65
POSIÇÃO 2	0,75
POSIÇÃO 3	0,56

Os valores indicam índices que podem ser classificados na categoria IUV baixo, com o maior valor na posição 2. Este resultado pode ser explicado pelo fato que esta posição sofre influência das três lâmpadas.

4.7. PARECER

O equipamento emissor de radiação ultravioleta tipo 2, especificada no item 2 do presente Relatório de Ensaio, apresenta valores de Irradiância Efetiva medida em W/m^2 , entre $250nm < \lambda \leq 400nm$, de acordo com os limites indicados na Tabela 101 da norma da ABNT-NBR IEC 60335-2-27:2000. Os resultados obtidos no ensaio apresentados na tabela do item 4.5 deste relatório, mostram que os irradiadores do equipamento estão abaixo de $0,15 W/m^2$, logo estão de acordo com os limites estipulados pela norma.

Observações

Este relatório de ensaio atende o item VI, inciso 2 do artigo 1 estabelecido na Resolução RDC n 308 de 05 de dezembro de 2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Os resultados deste relatório de ensaio referem-se exclusivamente e unicamente aos componentes descritos no item 4.1, não sendo extensivo a quaisquer outros lotes, mesmo que sejam similares.

A Exata Radiometria isenta-se de responsabilidade em situações de uso incorreto do equipamento, e não garante a validade do laudo após a substituição dos emissores, ou o manuseio sem os devidos cuidados com a saúde.

Data do Ensaio: 20/01/2009

Data da Emissão: 30/01/2009

Ivo Mai – Físico Responsável
Registro "L" P_Nº 78166 MEC/RS
Processo Nº 23030.001277/87
Sócio na Sociedade Brasileira de Física (SBF)
Mestre em Ensino de Física pela UFRGS

RELATÓRIO DE ENSAIO

ANEXO 1 – TABELA DE DADOS OBTIDOS

	Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 1	Posição 2	Posição 3
	IRRADIÂNCIA ESPECTRAL para cada comprimento de onda			IRRADIÂNCIA EFETIVA para cada comprimento de onda		
$\lambda(\text{nm})$	$E_{\lambda_1}(\text{W/m}^2.\text{nm})$	$E_{\lambda_2}(\text{W/m}^2.\text{nm})$	$E_{\lambda_3}(\text{W/m}^2.\text{nm})$	$E_1(\text{W/m}^2)$	$E_2(\text{W/m}^2)$	$E_3(\text{W/m}^2)$
251	0	0	0	0	0	0
252	0	0	0	0	0	0
253	0	0	0	0	0	0
254	0	0	0	0	0	0
255	0	0	0	0	0	0
256	0	0	0	0	0	0
257	0	0	0	0	0	0
258	0	0	0	0	0	0
259	0	0	0	0	0	0
260	0	0	0	0	0	0
261	0	0	0	0	0	0
262	0,001521421	0	0	0,001521421	0	0
263	0	0	0	0	0	0
264	0	0	0	0	0	0
265	0	0	0	0	0	0
266	0	0	0	0	0	0
267	0	0	0	0	0	0
268	0	0	0	0	0	0
269	0	0	0	0	0	0
270	0	0	0	0	0	0
271	0	0	0	0	0	0
272	0	0	0	0	0	0
273	0	0	0	0	0	0
274	0	0	0	0	0	0
275	0	0	0	0	0	0
276	0	0	0	0	0	0
277	0	0	0,000827069	0	0	0,000827069
278	0	0	0	0	0	0
279	0	0	0	0	0	0
280	0	0	0	0	0	0
281	0	0	0	0	0	0
282	0	0	0	0	0	0
283	0,001013919	0	0	0,001013919	0	0
284	0,001835418	0	0	0,001835418	0	0
285	0	0	0	0	0	0
286	0	0	0	0	0	0
287	0,000863584	0	0	0,000863584	0	0



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zöhl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

288	0	0	0	0	0	0
289	0	0	0	0	0	0
290	0	0	0	0	0	0
291	0	0,000798379	0	0	0,000798379	0
292	0	0	0	0	0	0
293	0,000815195	0,000749657	0	0,000815195	0,000749657	0
294	0,00094873	0	0	0,00094873	0	0
295	0	0,001457394	0,001784156	0	0,001457394	0,001784156
296	0	0	0,000881663	0	0	0,000881663
297	0	0	0	0	0	0
298	0	0,000747019	0	0	0,000747019	0
299	0	0,001390879	0	0	0,001120184	0
300	0	0,001178174	0,001027648	0	0,000764204	0,000666568
301	0	0	0	0	0	0
302	0	0,001590113	0	0	0,000669003	0
303	0,000870898	0	0	0,000295099	0	0
304	0	0,001641141	0,001049783	0	0,000447864	0,000286483
305	0	0,000933277	0,001722696	0	0,000205121	0,000378624
306	0	0	0,001242572	0	0	0,000219949
307	0,001091367	0,001244692	0	0,000155586	0,000177444	0
308	0,001054942	0	0,001572754	0,000121124	0	0,000180576
309	0	0,000961321	0,001164521	0	8,88932E-05	0,000107683
310	0,000915573	0,000872448	0,001300589	6,81857E-05	6,4974E-05	9,6859E-05
311	0	0,00198978	0,001794285	0	0,000119345	0,00010762
312	0,005254419	0,007498943	0,004310354	0,000253819	0,000362243	0,000208215
313	0,005882976	0,005916673	0,004060711	0,000228874	0,000230185	0,00015798
314	0,003906135	0,006692482	0,00442296	0,00012239	0,000209695	0,000138584
315	0,001327072	0,001879054	0,001548171	3,34884E-05	4,74176E-05	3,90678E-05
316	0,002054115	0,00256476	0,001601097	4,17469E-05	5,21251E-05	3,254E-05
317	0,00297624	0,005268013	0,002990399	4,87156E-05	8,62277E-05	4,89473E-05
318	0,004562109	0,005940677	0,004373024	6,01403E-05	7,83134E-05	5,76477E-05
319	0,005272967	0,005483118	0,003983699	5,59818E-05	5,8214E-05	4,22948E-05
320	0,004806569	0,005146397	0,005090958	4,10994E-05	4,40051E-05	4,35311E-05
321	0,03171524	0,036304954	0,03174026	0,000218408	0,000250015	0,00021858
322	0,037124577	0,045536373	0,030848874	0,000205902	0,000252556	0,000171096
323	0,038767486	0,049132661	0,032143679	0,000173168	0,000219468	0,000143581
324	0,048734609	0,056157683	0,042966719	0,000175322	0,000202027	0,000154572
325	0,060126775	0,060970395	0,043719127	0,000174208	0,000176652	0,000126669
326	0,058903964	0,064552626	0,048734707	0,00013745	0,000150631	0,00011372
327	0,076713195	0,087137808	0,064522617	0,000144168	0,00016376	0,000121258
328	0,064788487	0,074338712	0,058077232	9,80613E-05	0,000112516	8,79034E-05
329	0,092577148	0,10240491	0,075763024	0,000135364	0,000149734	0,000110779
330	0,075034777	0,083162025	0,062936699	0,000105989	0,000117469	8,89004E-05
331	0,277224287	0,29544687	0,252828094	0,000378296	0,000403162	0,000345005
332	0,105325182	0,111267393	0,090004903	0,000138846	0,000146679	0,00011865
333	0,117295964	0,140688206	0,110215137	0,000149377	0,000179167	0,000140359

Rua Osvaldo Cruz, 475 – Três de Maio/RS – CEP: 98910-000 Fone: 55 3535 2965

Home-page: www.exataradiometria.com.br e-mail: exataradiometria@gmail.com



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zühl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

334	0,161004455	0,175056749	0,143019306	0,000198079	0,000215367	0,000175952
335	0,173792537	0,181929713	0,158395028	0,000206553	0,000216224	0,000188253
336	0,16691184	0,180525017	0,150193518	0,00019164	0,00020727	0,000172445
337	0,211349156	0,233879376	0,1918826	0,000234423	0,000259413	0,000212831
338	0,169939016	0,201286593	0,157135889	0,000182093	0,000215682	0,000168374
339	0,190245071	0,216752327	0,175209383	0,000196931	0,000224369	0,000181367
340	0,194715848	0,218801625	0,179852829	0,000194716	0,000218802	0,000179853
341	0,200597643	0,223780993	0,179800725	0,000193788	0,000216184	0,000173697
342	0,237375769	0,255070116	0,212328373	0,000221532	0,000238045	0,000198156
343	0,238183576	0,268762114	0,221997309	0,000214739	0,000242308	0,000200146
344	0,228718573	0,249346966	0,213460482	0,000199206	0,000217172	0,000185916
345	0,268899465	0,292315245	0,258308621	0,000226251	0,000245953	0,00021734
346	0,287409872	0,304829223	0,270394664	0,000233616	0,000247774	0,000219785
347	0,293019766	0,328534836	0,279202597	0,00023009	0,000257977	0,00021924
348	0,232400317	0,251829194	0,221505001	0,000176294	0,000191032	0,000168029
349	0,310536524	0,34410097	0,298320081	0,000227569	0,000252166	0,000218616
350	0,267062655	0,293112856	0,258445479	0,000189066	0,000207508	0,000182965
351	0,346755233	0,369000234	0,327752386	0,00023715	0,000252364	0,000224154
352	0,294711685	0,3165852	0,28168479	0,000194714	0,000209166	0,000186107
353	0,298472955	0,325958189	0,287696413	0,000190504	0,000208047	0,000183626
354	0,322133143	0,349924516	0,30777286	0,000198626	0,000215762	0,000189771
355	0,347823884	0,37867331	0,334969524	0,000207186	0,000225561	0,000199529
356	0,302787866	0,327183662	0,296269652	0,000174236	0,000188275	0,000170485
357	0,275014435	0,291529381	0,264537992	0,000152882	0,000162062	0,000147058
358	0,318017426	0,340634318	0,298298873	0,000170785	0,000182931	0,000160196
359	0,284394416	0,319863995	0,276456304	0,000147544	0,000165945	0,000143426
360	0,260668877	0,297336926	0,256947442	0,000130644	0,000149021	0,000128779
361	0,274294549	0,28963373	0,26334811	0,000132806	0,000140233	0,000127506
362	0,253426219	0,277690621	0,251711583	0,000118536	0,000129886	0,000117734
363	0,28534469	0,310604683	0,279284161	0,000128935	0,000140349	0,000126196
364	0,267975117	0,28745703	0,2581947	0,000116975	0,00012548	0,000112706
365	0,306753129	0,323141055	0,291337667	0,000129357	0,000136267	0,000122856
366	0,280210232	0,31229317	0,29838965	0,000114152	0,000127222	0,000121558
367	0,250257413	0,281586786	0,267887286	9,84888E-05	0,000110819	0,000105427
368	0,220240596	0,241380036	0,22329991	8,37331E-05	9,17701E-05	8,48963E-05
369	0,20870997	0,224088523	0,209420894	7,66555E-05	8,23037E-05	7,69166E-05
370	0,197038501	0,215198068	0,197646798	6,99119E-05	7,63552E-05	7,01277E-05
371	0,183961683	0,20590112	0,18552347	6,30561E-05	7,05763E-05	6,35915E-05
372	0,180623345	0,188168691	0,171603996	5,981E-05	6,23085E-05	5,68234E-05
373	0,15079554	0,165564275	0,155751254	4,82379E-05	5,29623E-05	4,98232E-05
374	0,13936213	0,158013013	0,144446032	4,3067E-05	4,88307E-05	4,46381E-05
375	0,137088225	0,14775445	0,135039269	4,09261E-05	4,41104E-05	4,03144E-05
376	0,125519328	0,145227604	0,130789423	3,62002E-05	4,18841E-05	3,77201E-05
377	0,116815389	0,128787346	0,119989373	3,25462E-05	3,58817E-05	3,34305E-05
378	0,119995501	0,12451326	0,124972239	3,22972E-05	3,35132E-05	3,36367E-05
379	0,10518821	0,123770351	0,114069568	2,73506E-05	3,21823E-05	2,96599E-05



Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zühl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009

RELATÓRIO DE ENSAIO

380	0,102620018	0,113537835	0,112964945	2,5777E-05	2,85194E-05	2,83755E-05
381	0,093136385	0,102298558	0,097282522	2,26006E-05	2,48239E-05	2,36067E-05
382	0,092312209	0,097791912	0,090342873	2,16401E-05	2,29247E-05	2,11784E-05
383	0,081462935	0,093741984	0,082009501	1,84485E-05	2,12292E-05	1,85722E-05
384	0,069265199	0,071727362	0,072934307	1,51536E-05	1,56922E-05	1,59563E-05
385	0,073231172	0,071974926	0,072876232	1,54773E-05	1,52118E-05	1,54023E-05
386	0,067792247	0,076193177	0,056526045	1,38414E-05	1,55567E-05	1,15411E-05
387	0,059839834	0,071594104	0,068167826	1,18029E-05	1,41214E-05	1,34456E-05
388	0,049449831	0,063958903	0,055470073	9,42247E-06	1,21871E-05	1,05696E-05
389	0,056211251	0,058051812	0,055994688	1,03472E-05	1,0686E-05	1,03073E-05
390	0,041512145	0,047847878	0,050050371	7,38202E-06	8,50869E-06	8,90035E-06
391	0,042172806	0,05247883	0,048168669	7,2449E-06	9,01538E-06	8,27494E-06
392	0,042471846	0,049976009	0,042590956	7,04857E-06	8,29395E-06	7,06834E-06
393	0,037562697	0,041450011	0,035006136	6,02222E-06	6,64545E-06	5,61234E-06
394	0,031836239	0,040469347	0,034314697	4,93085E-06	6,26796E-06	5,31472E-06
395	0,031709655	0,035264325	0,02779951	4,74451E-06	5,27637E-06	4,15946E-06
396	0,030073094	0,030445136	0,02409933	4,34688E-06	4,40066E-06	3,48341E-06
397	0,025295369	0,035295724	0,027319623	3,53217E-06	4,92858E-06	3,81483E-06
398	0,032021186	0,035591352	0,029223917	4,31954E-06	4,80114E-06	3,9422E-06
399	0,020838605	0,02877375	0,024511528	2,71562E-06	3,7497E-06	3,19426E-06
400	0,019286442	0,028417181	0,021994959	2,42802E-06	3,57751E-06	2,769E-06

A irradiação efetiva foi obtida aplicando a seguinte operação: para a radiação UVC + UVB
$$E_{UVC+UVB} = \sum_{251nm}^{320nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda$$

PARA A RADIAÇÃO UVA:
$$E_{UVA} = \sum_{321nm}^{400nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \Delta\lambda$$

RELATÓRIO DE ENSAIO

GRÁFICOS DA IRRADIAÇÃO ESPECTRAL DE CADA UMA DAS POSIÇÕES MEDIDAS.





Radiometria
Uma medida de segurança.

Mai & Zühl – Comércio e Serviços de Aparelhos Eletro Eletrônicos Ltda
CNPJ 09274884/0001-47
Laboratório de Radiometria

RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº Relatório
0100/09
Data de Emissão:
28/01/2009



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)